

## CVD FORMATION METHOD OF DLC FILMS AND COATINGS FOR THE DIFFERENT FUNCTIONS

CVD method for forming DLC films and coatings is relatively simple to implement, cost-effective to use and can be used to create cheap, reproducible by standard vacuum installations coating processes for various products to significantly improve their service life and give them new properties.

УДК 544.778.3+678.7

Э. Т. КРУТЬКО<sup>1</sup>, А. А. АРДЫНОВИЧ<sup>1</sup>, В. В. КОМАРЬ<sup>2</sup>

### ВЛИЯНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ЭПОКСИДНЫХ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК

<sup>1</sup>УО «Белорусский государственный технологический университет»,  
Беларусь, [ela\\_krutko@mail.ru](mailto:ela_krutko@mail.ru),

<sup>2</sup>ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»,  
Беларусь, [kvv@igic.bas-net.by](mailto:kvv@igic.bas-net.by)

*В данной статье был выявлен характер влияния концентрации функциональных добавок на основе модифицированной мочевины и натриевой соли поликарбонатовой кислоты на реологические свойства водных суспензий эпоксидных порошковых красок и физико-механических показателей покрытий на их основе. Получение водных суспензий для формирования покрытий с высокими прочностными свойствами было реализовано на практике.*

**Введение.** Как известно, лидером экологически чистых материалов являются лакокрасочные материалы (ЛКМ) на водной основе, для которых характерна малая токсичность, пожаробезопасность, простота и доступность методов нанесения покрытий. Разработка порошковых терморезистивных красок (ПК) способствовала созданию нового типа жидких ЛКМ – водных суспензий порошков (ВСП; за рубежом они получили название aqueous powder suspension (APS)). Водные суспензии порошковых ЛКМ представляют собой либо готовые порошковые краски, диспергированные в воде, либо (что наиболее предпочтительно по стоимости) водные суспензии смеси твердого пленкообразователя, наполнителей, модификаторов и целевых добавок. В водных суспензиях порошков сочетаются положительные свойства жидких водных красок (отсутствие пыления, пожаровзрывобезопасность, возможность нанесения разнообразными высокопроизводительными традиционными способами – пневмо- и электрораспылением, электроосаждением) и достоинства порошковых красок (ВСП образуют примерно равнозначные по защитным свойствам, хотя и более тонкие покрытия). Водные суспензии порошковых красок являются типичными дисперсными системами. От латексных красок они отличаются значительно более крупным размером частиц. Высокие значения

межфазного поверхностного натяжения – до 10 МДж/м<sup>2</sup> и более, твердое состояние пленкообразователей, относительно большой размер частиц делают ВСП агрегативно и кинетически неустойчивыми [1].

В связи с этим вопросы диспергирования и стабилизации компонентов ВСП в водной среде, а также связанные с ними процессы смачивания, агрегативная и кинетическая устойчивость систем, требуют специального исследования, поскольку от выбора диспергирующих и реологических добавок существенно зависит не только качество и стабильность ВСП, но и защитные свойства покрытий.

Цель работы – изучить влияние диспергирующих и реологических добавок на эксплуатационные свойства водных суспензий эпоксидных порошковых красок.

**Материалы и методы исследования.** Водные суспензии получали на основе эпоксидной порошковой краски, разработанной в ИОНХ НАН Беларуси (ТУ РБ 100029049.026–2004, изв. № 1 об изм. от 3.08.2010). Для исследования использовали фракцию краски, отсеянную через сито 0,63 мкм. В данном случае дисперсная фаза представляла однородные по составу частицы, в которых эпоксидный олигомер находится на поверхности частиц (или агрегатов) пигментов и наполнителей, капсулируя последние. В качестве диспергирующей добавки (ДД) использовали натриевую соль поликарбоновой кислоты (Metolat 514), в качестве реологической добавки (РД) – модифицированную мочевины (ВУК-420). Концентрации технологических и технических функциональных добавок (смачиватель, пеногаситель, коалесцент, антикоррозионная добавка) были выбраны предварительно, и в данном исследовании не варьировались. Приготовление водных суспензий осуществляли при помощи лабораторного диссольвера «DISPERMAT CN F2» (VMA–GETZMANN GmbH, Германия). Измерение вязкости суспензий проводили на реометре Physica MCR 101 (Anton Paar, Германия) с программным обеспечением Rheoplus (измерительная система пластина-пластина, зазор 0,05 мм). Гранулометрический состав суспензий определяли методом лазерной дифракции на лазерном микроанализаторе размеров частиц «Analysette 22» версии Compact (Fritsch GmbH, Германия). Покрытия на основе суспензий получали на металле (сталь 3) методом пневматического распыления. Отверждение покрытий проводили при 160 °С в течение 15 мин. Толщина покрытий при измерении физико-механических показателей составляла 60–65 мкм. Адгезию определяли методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140, прочность на удар измеряли по ГОСТ 4765 на приборе «Константа У-2М» (диаметр бойка 8 мм, вес 2000 г), твердость по Бухгольцу по ГОСТ 22233 на приборе для измерения твердости покрытий Elcometer 3095, прочность покрытий при растяжении по ГОСТ 29309 на приборе Elcometer 1620/5.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 приведен гранулометрический состав водной суспензии, содержащей 0,8% ДД и 1% РД. Аналогичный ход кривых наблюдается и для других составов.

Interpolation Values...		C:\Program Files\va22		32Mitsch\стандарт1.FPS.FPV	
5.0 %	<=	3.585 $\mu\text{m}$	10.0 %	<=	7.626 $\mu\text{m}$
20.0 %	<=	14.529 $\mu\text{m}$	25.0 %	<=	17.503 $\mu\text{m}$
35.0 %	<=	22.494 $\mu\text{m}$	40.0 %	<=	24.663 $\mu\text{m}$
50.0 %	<=	28.694 $\mu\text{m}$	55.0 %	<=	30.657 $\mu\text{m}$
65.0 %	<=	34.677 $\mu\text{m}$	70.0 %	<=	36.761 $\mu\text{m}$
80.0 %	<=	41.697 $\mu\text{m}$	85.0 %	<=	44.750 $\mu\text{m}$
95.0 %	<=	54.339 $\mu\text{m}$	99.0 %	<=	63.101 $\mu\text{m}$
			100.0 %	<=	71.373 $\mu\text{m}$

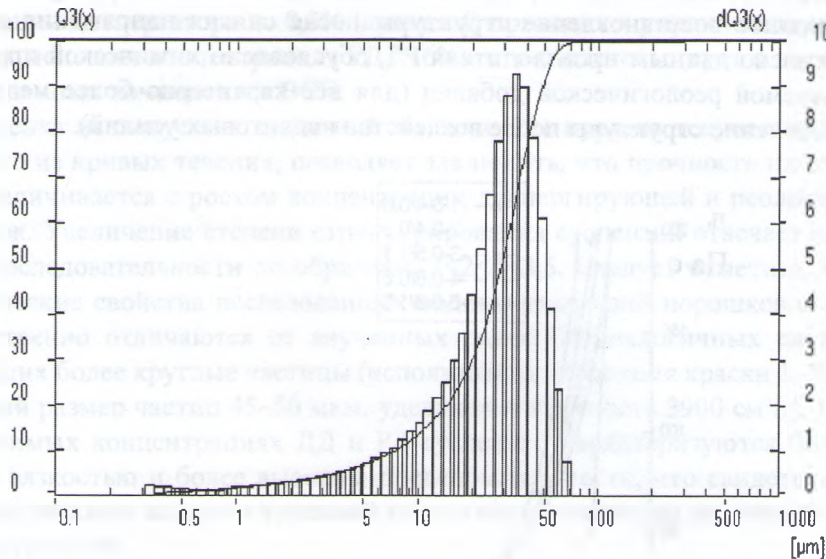


Рис. 1. Гранулометрический состав суспензии, содержащей 0,8% ДД и 1% РД

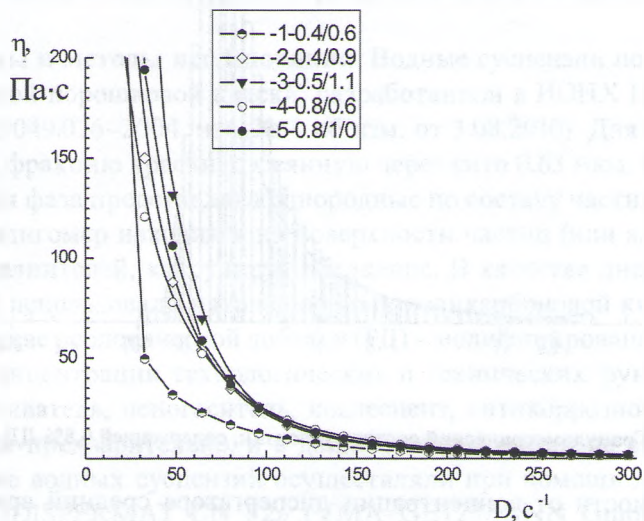
В зависимости от концентрации диспергатора средний арифметический размер частиц суспензии составляет 28,7–33 мкм, удельная поверхность – 5520–5760 см<sup>2</sup>/г соответственно. Следует отметить, что в случае использования отходов, образующихся при производстве порошковых красок, размер частиц водных суспензий может быть значительно уменьшен (до 7–10 мкм без энергетических затрат на измельчение).

Как известно, реологическая добавка на основе модифицированной мочевины (ВУК-420) обеспечивает формирование тиксотропной структуры материалов дисперсного типа. Образование пространственной сетчатой структуры происходит за счет возникновения мостиковых водородных связей между мочевиными группами отдельных молекул.

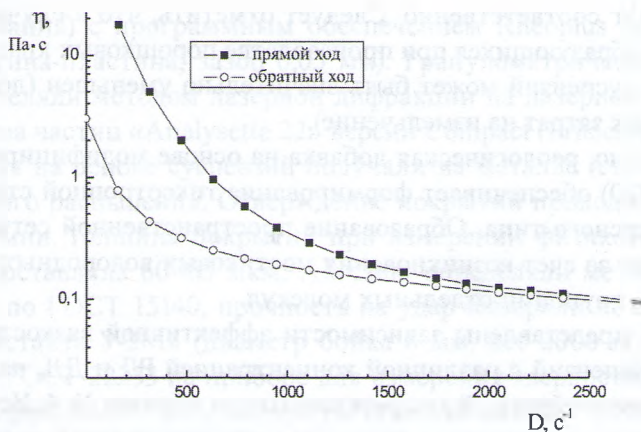
На рис. 2 представлены зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига для суспензий с различной концентрацией РД и ДД, на вставке к рисунку – прямой и обратный ход реограммы для образца № 4. Исследуемые суспензии являются структурированными неньютоновскими жидкообразными системами с тиксотропной структурой. В условиях сдвигового деформирования суспензии подчиняются общим закономерностям, характерным для таких систем: с увеличением скорости сдвига их вязкость уменьшается в результате



разрушения коагуляционной структуры. При измерении кривой течения образца № 4 сначала при возрастании скорости сдвига, а затем при снижении (вставка к рис. 2) наблюдается несовпадение хода кривых и образование «петли гистерезиса», которая вызвана уменьшением вязкости жидкости при длительных деформациях и наличие которой также указывает на тиксотропную структуру суспензий. При этом для данной кривой наблюдается неполное тиксотропное восстановление структуры после снятия напряжения сдвига, что, согласно данным производителя РД, обусловлено химической природой используемой реологической добавки (для нее характерно более медленное восстановление структуры после воздействия сдвиговых усилий).



а



б

Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига для суспензий с различной концентрацией диспергатора (ДД) и реологической добавки (РД). Концентрация ДД/РД указана у обозначения кривых (а). Прямой и обратный ход реограммы для суспензии № 4 (б)

Из анализа приведенных реограмм следует, что уменьшение концентрации РД до 0,6% (рис. 2, кривая 1) приводит к снижению прочности структуры суспензии. С ростом концентрации реологической добавки наблюдается упрочнение структурной сетки. Из сопоставления кривых 1–3 и 4–5 рис. 2 видно, что используемый диспергатор также оказывает влияние на формирование пространственной сетки межмолекулярных связей. Увеличение концентрации диспергатора до 0,8% (кривая 4) приводит к упрочнению структуры при меньших концентрациях РД (0,6%), что свидетельствует о взаимодействии данных компонентов ВСП.

Оценка исследуемых суспензий по величине предела текучести, определенного из кривых течения, позволяет заключить, что прочность их структуры увеличивается с ростом концентрации диспергирующей и реологической добавок. Увеличение степени структурирования суспензий отвечает следующей последовательности по образцам:  $1 < 2 < 4 < 3,5$ . Следует отметить, что реологические свойства исследованных водных суспензий порошковой краски существенно отличаются от изученных ранее [2] аналогичных систем, но имеющих более круглые частицы (использовалась фракция краски 1–100 мкм, средний размер частиц 45–50 мкм, удельная поверхность 3900 см<sup>2</sup>/г). При сопоставимых концентрациях ДД и РД суспензии характеризуются более высокой вязкостью и более высоким пределом текучести, что свидетельствует о существенном влиянии удельной поверхности частиц на прочность структуры суспензии.

В таблице приведены физико-механические показатели покрытий на основе ВСП. Как следует из данных таблицы, покрытия на основе ВСП имеют высокие прочностные показатели, сопоставимые с показателями порошковых красок.

#### Физико-механические показатели покрытий на основе ВСП

№	Концентрация диспергатора/ загустителя/ дисперсной фазы, мас.%	Прочность на растяжение по Эриксену*, мм	Прочность на удар*, см	Твердость по Бухгольцу, усл. ед.	Адгезия*, метод решетчатых надрезов, баллы
1	0,4 / 0,6 / 50	5,2 / 2,7	160 / 30	118	1/3
2	0,4 / 0,9 / 50	8,0 / 8,0	180 / 180	118	1/1
3	0,5 / 1,1 / 60	7,7 / 7,6	180 / 160	118	1/1
4	0,8 / 0,6 / 60	7,3 / 4,0	180 / 40	111	1/2
5	0,8 / 1 / 60	7,2 / 2,5	160 / 30	111	1/3

\* в числителе приведены величины показателей, измеренные через сутки, в знаменателе – через 20 сут.

Однако концентрации используемых функциональных добавок существенно влияют на стабильность важнейшего свойства лакокрасочных материалов – адгезионную прочность покрытий и соответственно на их долговечность и защитную способность в условиях эксплуатации. В результате

эксперимента было установлено, что при прочих равных условиях увеличение концентрации диспергатора до 0,8 мас.% либо уменьшение концентрации реологической добавки до 0,6 мас.% приводит к снижению адгезионной прочности покрытий и соответственно прочностных показателей во времени. Уменьшение адгезионной прочности происходит в течение 2–4 сут после получения покрытий и далее остается без изменений. Следует отметить, что увеличение концентрации диспергатора до 0,8 мас.% уменьшает водостойкость покрытий. Величина водопоглощения для образцов № 4–5 за 24 ч увеличивается на 20% по сравнению с образцом № 1. Приведенные данные свидетельствуют о необходимости сбалансированного выбора концентраций функциональных добавок для получения покрытий с оптимальными физико-механическими показателями.

Для образцов ВСП с концентрацией диспергатора 0,4–0,5 мас.% и реологической добавки 0,9–1,1 не наблюдается снижения адгезионной прочности во времени. Данные образцы имеют высокие прочностные свойства: ударопрочность (динамическая прочность) покрытия составляет 160–180 см, прочность при вытяжке (статическая прочность) покрытия на штампе Эриксона – 7,7–8,0, твердость по Бухгольцу – 118 усл. ед., твердость по маятниковому прибору (маятник А, ГОСТ 5233) – 0,76.

**Заключение.** Изучено влияние концентраций диспергирующей (ДД) и реологической (РД) добавок на реологические свойства водных суспензий эпоксидных порошковых красок и физико-механические показатели покрытий.

Показано, что исследуемые водные суспензии на основе эпоксидных порошковых красок являются структурированными неньютоновскими жидкообразными системами с тиксотропной структурой. В условиях сдвигового деформирования суспензии подчиняются общим закономерностям, характерным для структурированных тиксотропных систем: с увеличением скорости сдвига вязкость суспензий уменьшается в результате разрушения коагуляционной структуры. Установлен характер влияния ДД и РД на прочность структуры ВСП: увеличение концентрации диспергатора до 0,8% приводит к упрочнению структуры при меньших концентрациях РД (0,6%), что свидетельствует о взаимодействии данных компонентов ВСП. Уменьшение концентрации РД до 0,6% приводит к снижению прочности структуры суспензии и седиментационной устойчивости ВСП. На основе полученных данных оптимизирована рецептура ВСП. Показано, что покрытия на основе водных суспензий эпоксидных порошковых красок имеют высокие прочностные свойства: ударопрочность (динамическая прочность) покрытия составляет 160–180 см, прочность при вытяжке (статическая прочность) покрытия на штампе Эриксона – 7,7–8,0, твердость по Бухгольцу – 118 усл. ед., твердость по маятниковому прибору (маятник А, ГОСТ 5233) – 0,76. Результаты исследования могут быть использованы для получения экологически чистых ВСП, обеспечивающих формирование защитных покрытий с высокими прочностными свойствами.



## Литература

1. Яковлев, А. Д. Порошковые краски / А. Д. Яковлев. – Л.: Химия, 1987. – 216 с.
2. Островская, Е. Ф. Влияние модифицированной мочевины на реологические свойства водных суспензий эпоксидной порошковой краски / Е. Ф. Островская, А. А. Ардынович // ЛКМ. – 2012. – № 8. – С. 46–48.

### EFFECT OF RHEOLOGICAL ADDITIVES ON THE OPERATIONAL PROPERTIES OF EPOXY AQUEOUS POWDER SUSPENSIONS

This article was revealed character of influence of concentration on the basis of functional additives and modified urea sodium salt of polycarboxylic acid on the rheological properties of aqueous suspensions of epoxy powder coatings and physico-mechanical properties of coatings based on it. Preparation of an aqueous suspension to form the coating with high strength properties were realized in practice.

УДК 678.065.742.2

Р. М. ДОЛИНСКАЯ, Т. Д. СВИДЕРСКАЯ, Н. Р. ПРОКОПЧУК

### РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

УО «Белорусский государственный технологический университет»,  
Беларусь, [raisa\\_dolinskaya@mail.ru](mailto:raisa_dolinskaya@mail.ru)

*Изучен процесс изготовления эластомерной композиции с использованием регенерата в качестве отходов резинового производства. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что бутадиен-нитрильный регенерат можно успешно применять в маслостойких изделиях. Бутадиен-нитрильные регенераты могут применяться в производстве светлых и темных масло- и бензостойких формовых и шприцованных изделий и прежде всего уплотнений, а также печатных валиков.*

**Введение.** Условиями, определяющими целесообразность применения того или иного вида изношенных резиновых изделий для производства регенерата, являются: объемы производства изделия, содержание в нем каучуков и текстиля, наличие металлокорда, затраты на сбор и транспортировку изделия, возможность эффективной сортировки по типам содержащихся каучуков, качество получаемого регенерата [1, 2]. Исходя из этого, отечественная промышленность использует для производства регенерата изношенные автомобильные и тракторные покрышки, вышедшие из эксплуатации ездые и варочные камеры, а также вулканизованные отходы предприятий по изготовлению искусственной подошвы. На отечественных предприятиях по производству резинотехнических изделий имеются неиспользуемые отходы формования на основе бутадиен-нитрильных каучуков, сбор которых может