

УДК 678.06:544.72

Н. Р. Прокопчук, проф., д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси;
А. Ю. Ключев, проф., д-р техн. наук; И. О. Лаптик, инж.
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПО СТАЛИ

Несмотря на то, что композиты на основе эпоксидных смол давно и широко применяются на практике, их исследования до сих пор продолжаются. Они, в частности, направлены на совершенствование процесса отверждения различными отвердителями [1].

Наличие в эпоксидных смолах двух типов функциональных групп (эпоксидных и гидроксильных) позволяет их отверждать многими отвердителями – соединениями с аминогруппами, карбоксильными, ангидридными и другими функциональными группами. Наибольшее распространение получило отверждение ЭС соединениями аминного типа (алифатические, ароматические, гетероциклические амины и их производные). Такие покрытия отличаются хорошими механическими свойствами, химической стойкостью. Однако отверждение аминами имеет недостатки: токсичность аминов, большой экзотермический эффект, приводящий к местным перегревам и образованию внутренних напряжений в покрытиях.

Делаются обобщения в виде обзора основ и стратегии антикоррозионных покрытий на базе эпоксидных смол. Однако исследования системы эпоксидная смола – наночастицы на сегодняшний день единичные [2]. Это предопределило цель данной работы: улучшение механических и антикоррозионных свойств эпоксидных покрытий по стали наночастицами разной природы; развитие гипотезы о механизме улучшения наночастицами свойств полимерных антикоррозионных покрытий.

Для получения нетоксичных эпоксидных композиций нами использован новый отвердитель – канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт (КТСМА), получаемый из возобновляемого растительного сырья.

Аддукт КТСМА в своем составе имеет функциональные ангидридные и карбоксильные группы, необходимые для взаимодействия с эпоксидными и гидроксильными группами эпоксидной смолы для образования пространственной химически сшитой структуры покрытия [3]. Наночастицы добавляли в количестве 0,005 масс. %; 0,01 масс. %; 0,02 масс.%. Композиции были модифицированы наночастицами

УДА СП, TiO_2 , ZnO (ультрадисперсный алмаз производства НПЗ АО «Синта» и нанопорошки ZnO и TiO_2 производства ООО «Томские нанопорошки»).

Все составы наносили на предварительно подготовленные металлические подложки с помощью аппликатора с толщиной мокрого слоя 100 мкм. В состав лакокрасочных композиций входили эпоксидная смола ЭД-20, КТСМА и пластификатор, в качестве которого выступил ДЭГ-1. Было установлено, что оптимальное количество пластификатора ДЭГ-1 в композиции составило 7% от массы смолы. Для обеспечения стехиометрического соотношения между функциональными группами смолы и отвердителя их массовое соотношение составило 3:2.

Формирование покрытия протекало в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 45 мин. Так как в качестве растворителя использовался ацетон, то все покрытия подвергались предварительной сушке в естественных условиях (20±2)°C.

Твердость антикоррозионных покрытий определяли с помощью маятникового прибора в соответствии со стандартами ISO 1522–73 и ГОСТ 5233–89. Прочность антикоррозионных покрытий при ударе проводили согласно ГОСТ 4765–73. Адгезию методом решетчатых надрезов антикоррозионных покрытий осуществляли согласно ГОСТ 15140–78. Динамическую вязкость антикоррозионных покрытий определяли на ротационном вискозиметре Brookfield RVDV- II+Pro.

В таблице 1 представлены физико-механические свойства антикоррозионных покрытий с наноматериалами.

Таблица 1 – Физико-механические свойства защитных покрытий, модифицированных наночастицами

Физико-механические свойства	0 %	ZnO, %			TiO ₂ , %			УДА СП, %		
		0,005	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02
Твердость, отн. ед.	0,1	0,50	0,30	0,80	0,80	0,61	0,57	0,30	0,66	0,71
Адгезия, балл	4	2	1	1	1	1	1	4	3	3
Прочность при ударе, см	30	50	70	90	90	70	30	35	90	50

Влияние наночастиц на свойства покрытий из эпоксидной смолы, отвержденной новым отвердителем КТСМА, очень сильное.

Прочность при ударе возрастает с 30 до 90 см (0,02 масс. % УДА СП); до 90 см (0,02 масс. % ZnO); до 90 см (0,005 масс. % TiO_2).

Твердость покрытий возрастает с 0,1 отн. ед. до 0,71 отн. ед. (0,02 масс. % УДА СП); до 0,80 отн. ед. (0,02 масс. % ZnO и 0,005 масс. % TiO_2). Адгезия улучшается с 4 до 3 баллов (0,01 масс. % УДА СП); до 1 балла (0,01 масс. % ZnO); до 1 балла (0,005 масс. % TiO_2).

Таким образом, наиболее эффективными наномодификаторами являются наночастицы оксидов цветных металлов TiO_2 и ZnO .

Для доказательства образования физических связей между функциональными группами ЭС и наночастицами была оценена динамическая вязкость смеси смолы с пластификатором без отвердителя. В эту смесь добавляли оптимальные количества изученных наночастиц. Установлен практически двукратный рост динамической вязкости при наномодификации этой смеси.

При этом наибольший рост динамической вязкости, а, следовательно, и межмолекулярных взаимодействий достигается наночастицами оксидов цветных металлов TiO_2 и ZnO . Установленный рост энергии межмолекулярных взаимодействий (через рост вязкости) в ЭС, содержащей ДЭГ-1, согласуется с гипотезой.

Наночастицы размером до 100 нм, имея на своей поверхности функциональные полярные группы и некомпенсированный электрический заряд, активно взаимодействуют с олигомерными молекулами ЭС по ее функциональным эпоксидным и гидроксильным группам, образуя пространственную систему физических связей, дополнительно к химическим связям отвердителя и молекул ЭС. Можно предположить, что межмолекулярные взаимодействия усиливаются, плотность покрытия возрастает, а, следовательно, растет и его твердость. Дополнительная эластичная физическая сетка выступает демпфером, принимает на себя механическую кинетическую энергию падающего бойка, и прочность покрытия при ударе сильно возрастает, что имеет важное практическое значение. Исходные металлические подложки содержали на поверхности естественный оксид железа, с которым могут взаимодействовать функциональные группы наносимой эпоксидной смолы ЭД-20 и активные поверхности наночастиц. Это важный фактор для усиления адгезии в системе металл – покрытие при обработке металла модифицированными (TiO_2 и ZnO) смолами, что подтверждается экспериментально (таблица 1).

Определение стойкости эпоксидных покрытий к статическому воздействию жидкостей проводили по ГОСТ 9.403–80 «Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей». Метод 1 – погружение, при котором образцы выдерживают в жидкости в течение заданного времени.

Испытания защитного покрытия на стойкость к воздействию агрессивных сред выполнялись в следующих жидкостях: дистиллированная вода; 3 %-ный водный раствор хлорида натрия.

В таблице 2 представлены результаты химической стойкости покрытий из смолы ЭД-20, модифицированной наночастицами.

Таблица 2 – Химическая стойкость покрытий смолы, модифицированная наночастицами

Наночастицы	Стойкость к статическому воздействию при (20±2)°С, сут., не менее		Адгезия, баллы
	вода	3%-ный водный раствор NaCl	
–	5	4	4
УДА, %			
0,005	5	4	4
0,01	8	5	3
0,02	7	5	3
TiO ₂ , %			
0,005	9	7	1
0,01	8	9	1
0,02	8	6	1
ZnO, %			
0,005	6	5	2
0,01	7	5	1
0,02	8	7	1

Из таблицы 2 следует, что стойкость к действию воды возрастает при введении 0,005 масс. % наночастиц TiO₂ с 5 до 9 сут. (на 80%), а в 3%-ном водном растворе хлорида натрия с 4 до 9 сут. (на 125% при концентрации TiO₂ 0,01 масс. %). При введении 0,02 масс. % TiO₂ стойкость снижается из-за частичной агломерации наночастиц. Адгезия при этом возрастает с 4 до 1 балла. Наномодификация покрытий частицами ZnO менее эффективна: водостойкость возрастает с 5 до 8 сут. (на 60%) при содержании ZnO 0,02 масс. %, а в 3%-ном водном растворе хлорида натрия с 4 до 7 сут. (на 75%) при содержании ZnO 0,02 масс. %. Большую эффективность TiO₂ по сравнению с ZnO можно объяснить большим поверхностным зарядом частиц TiO₂.

Наночастицы УДА также повышают антикоррозионные свойства эпоксидных покрытий, но в меньшей мере, чем частицы оксидов цветных металлов. Водостойкость находится на уровне покрытий с 0,02 мас. % ZnO. Стойкость к 3%-ному водному раствору хлорида натрия возрастает всего лишь с 4 до 5 сут. (на 25%), а адгезия улучшается всего лишь на 1 балл: с 4 до 3. Это можно связать с меньшей поверхностной энергией частиц УДА.

Таким образом, наночастицы TiO₂ и ZnO наиболее эффективно повышают антикоррозионные свойства эпоксидных покрытий по стали. Надмолекулярная структура по типу взаимопроникающих сеток препятствует диффузии агрессивной среды через пленку к поверхности металла, замедляет его коррозию. Кроме того, полярные группы на поверхности наночастиц взаимодействуют с оксидными группами металлов MeO, образовавшимися механической или химической под-

готовкой поверхности металла перед нанесением на него защитного покрытия. Так, наночастицы притягивают молекулы ЭС к поверхности металла. Поэтому наномодификация покрытий одновременно улучшает их адгезию к металлу, препятствуя развитию подпленочной коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бормотов А. Н. Оптимизация полимерной матрицы эпоксидных композитов // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – № 1. – 115 с.
2. Улучшение механических свойств эпоксидных покрытий по металлу наночастицами разной природы / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Цветные металлы. – 2023. – № 8. – С. 25–29.
3. Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р. Новые направления переработки и использования сосновой живицы. – Минск: БГТУ, 2020. – 412 с.

УДК 676.085.4

Н. Р. Прокопчук, проф., д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси;
А. Ю. Клюев, проф., д-р техн. наук; И. О. Лаптик, инж.
(БГТУ, г. Минск)

МОДИФИЦИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНОГО СОСТАВА ЗГВ-101 НАНОЧАСТИЦАМИ TiO_2 И ZnO

Метод литья по выплавляемым моделям, благодаря преимуществу по сравнению с другими способами изготовления отливок, получил значительное распространение. Он позволяет максимально приблизить отливки к готовой детали, а иногда получить литую деталь без дополнительной обработки перед сборкой.

Базовым вариантом нескольких типов модельных составов, выпускаемых на ОАО «Завод горного воска» (г.п. Свислочь, Республика Беларусь), является ЗГВ-101 [1]. Он уступает зарубежным аналогам по теплостойкости, но отличается от них меньшей стоимостью из-за использования в его составе доступных, недорогих компонентов. Недавно [2] нами установлено повышение теплостойкости модельного состава ЗГВ-101 наночастицами ультрадисперсного алмаза и алмазсодержащей шихты в сверхмалых количествах: 0,005–0,010 масс. %.

Целью исследования является создание модельного состава для точного литья по выплавляемым моделям пониженной усадки и повышенной теплостойкости путем связывания компонентов состава ЗГВ-101 дополнительными физическими взаимодействиями, создаваемыми наночастицами TiO_2 и ZnO , основываясь на их высокой