

О СТРУКТУРООБРАЗОВАНИИ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НАНОЧАСТИЦАМИ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

В состав лакокрасочных композиций входили эпоксидная смола ЭД-20, КТСМА [1] 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.

Наномодификация пленкообразователя осуществлялась наночастицами TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 , АШ-А, УДА СП (ультрадисперсный алмаз УДА СП и алмазосодержащая шихта АШ-А производства НПЗ АО «Синта» (Республика Беларусь); нанопорошок оксида цинка ZnO и нанопорошок диоксида титана TiO_2 производства ООО «Томские нанопорошки»; нанопорошок Al_2O_3 и нанопорошок SiO_2 производства «NanoFormula» фабрика уникальных нано защитных покрытий (Estonia) в количествах 0,005; 0,01; 0,02 мас. %. Наночастицы имели средний размер 20–80 нм. Их равномерное распределение в композициях достигалось за счет диспергирования в ультразвуковой ванне на протяжении 30 мин.

Все составы наносили на предварительно подготовленные металлические подложки с помощью аппликатора с толщиной мокрого слоя 100 мкм (толщина после отверждения покрытия составляла 60–80 мкм). Так как в качестве растворителя использовался ацетон, то все покрытия подвергались предварительной сушке в естественных условиях $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Наномодификация приводит к существенному улучшению свойств антикоррозионных эпоксидных покрытий: твердости, прочности при ударе, адгезии.

В таблице 1 представлены физико-механические свойства антикоррозионных защитных покрытий, модифицированных наночастицами разной природы.

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

Физико-механические свойства	0 %	ZnO, %			TiO ₂ , %		
		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
Адгезия, балл	4	2	1	1	1	1	1
Прочность при ударе, см	30	50	70	90	90	70	30
		Al ₂ O ₃ , %			УДА СП, %		
		0,005	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02
Твердость, отн. ед.	0,1	0,27	0,24	0,28	0,30	0,66	0,71
Адгезия, балл	4	3	3	3	4	3	3
Прочность при ударе, см	30	30	35	30	35	90	50
		Al ₂ O ₃ , %			SiO ₂ , %		
		0,005	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02
Твердость, отн. ед.	0,1	0,59	0,67	0,20	0,30	0,18	0,18
Адгезия, балл	4	1	2	3	2	3	3
Прочность при ударе, см	30	35	35	15	15	10	10

Нами ранее [1] была выдвинута гипотеза: наночастицы, имея на своей поверхности нескомпенсированный электрический заряд, активно взаимодействуют с олигомерными молекулами эпоксидной смолы по ее функциональным, эпоксидным и гидроксильным группам, образуя пространственную систему физических связей, дополнительных к химическим связям отвердителя и молекул ЭС [2]. Исходя из этого 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.

Для доказательства образования физических связей между функциональными группами ЭС и наночастицами была оценена динамическая вязкость смеси смолы с пластификатором без отвердителя. Динамическую вязкость антикоррозионных покрытий определяли на ротационном вискозиметре Brookfield RVDV- II+Pro.

В эту смесь добавляли оптимальные количества изученных наночастиц [3]. Установлен практически двукратный рост динамической вязкости при наномодификации этой смеси (рисунок).

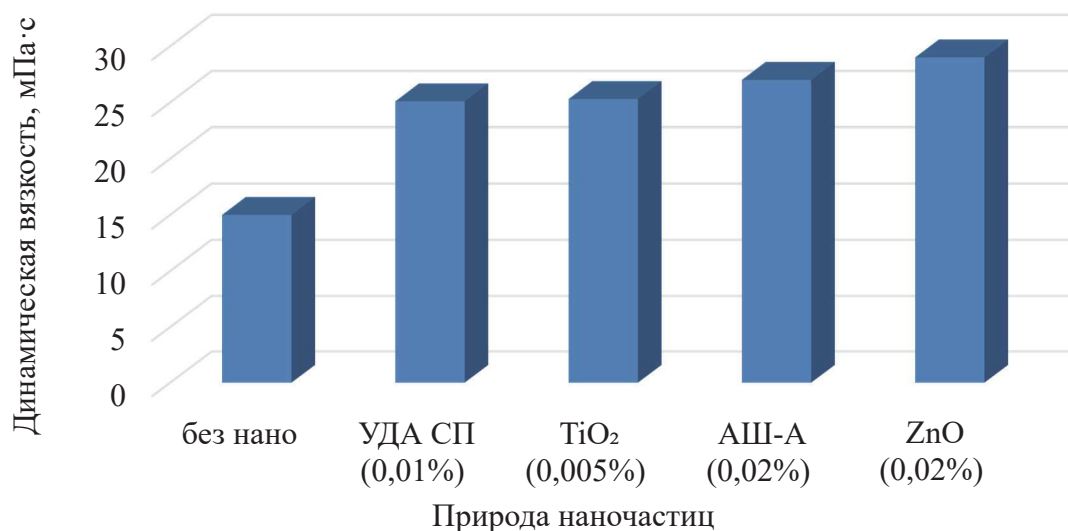


Рисунок – Зависимость динамической вязкости от природы частиц

Для оценки влияния наночастиц на структуру отвержденных пленок произведена оценка содержания в них гель-фракции методом экстракции при нагревании 56–65 °С. Значения гель-фракции G в % приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Гель-фракции G, %

Название наночастиц	Концентрация наночастиц			
	0 %	0,005 %	0,01 %	0,02 %
		гель-фракции G, %		
TiO ₂	6,5	33,5	22,4	15,3
ZnO		27,3	17,5	14,5
Al ₂ O ₃		18,4	12,3	11,8
SiO ₂		15,7	12,2	10,6
УДА СП		19,6	19,0	12,2
АШ-А		18,4	15,7	9,7

Наблюдается четкая корреляция между значением G и свойствами покрытия.

Исследование энергетических характеристик поверхности наноразмерных частиц TiO₂, ZnO, Al₂O₃, SiO₂ проведено методом термостимулированных топов (ТСТ анализом) на приборе ST-1.

Величина значения ТСТ свидетельствует о количестве зарядов на поверхности наночастиц (о величине нескомпенсированного заряда с большим временем релаксации).

Значения ТСТ в пА:

$$\text{TiO}_2 = -4; \text{ZnO} = -3,5; \text{Al}_2\text{O}_3 = -2,0; \text{SiO}_2 = -1,0.$$

Заряд стабилен в интервале температур 20 °С – 200 °С.

Анализируя экспериментальные данные, можно сделать вывод: чем выше заряд на поверхности наночастиц, тем выше динамическая вязкость композиций, гель-фракция отвержденных пленок и механические свойства покрытий.

Таким образом, рост динамической вязкости неотвержденных композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20, содержащих наночастицы, свидетельствует об образовании физических связей между наночастицами и полярными группами (эпоксидными и гидроксильными) в макромолекулах эпоксидной смолы. Образующаяся физическая сетка наночастицы – макромолекулы эпоксидной смолы, связывает макромолекулы, требует дополнительной механической энергии для их перемещения друг относительно друга (течения), что проявляется в повышении динамической вязкости композиции.

Образующаяся физическая сетка сохраняется и при химическом отверждении композиции (пространственной сшивкой макромолекул молекулами отвердителя). Это подтверждается экспериментально увеличением гель-фракции у наномодифицированных отвержденных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Улучшение механических свойств эпоксидных покрытий по металлу наночастицами разной природы / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Цветные металлы. 2023. № 8. С. 25–29.
2. А.Н. Бормотов Оптимизация полимерной матрицы эпоксидных композитов // Международный научно-исследовательский журнал. 2022. № 1. 115 с.
3. Улучшение свойств покрытий по металлу наноалмазными частицами / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Цветные металлы. 2021. № 6. С. 50–54.

УДК 691.175

Белов Д.А.

(ФГБОУ ВО Тюменский индустриальный университет)

ПРОМЫШЛЕННЫЙ КЛАСТЕР ПОЛИМЕРОВ В РОССИИ: ФОРМИРОВАНИЕ, РАЗВИТИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Промышленный кластер полимеров в России представляет собой важный элемент химической промышленности, который сильно влияет на экономическое развитие страны и её технологическую независимость. В условиях глобализации и постоянного изменения рыночной