

На правах рукописи



Домниченко Раиса Григорьевна

**РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
ЭПОКСИДНО-АКРИЛАТНОГО ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЯ
С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ
ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Воронеж 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ФГБОУ ВО «ВГУИТ»)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Карманова Ольга Викторовна
(ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»)

Официальные оппоненты: **Меньшиков Владимир Викторович**
доктор технических наук, профессор
(ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» кафедра инновационных материалов и защиты от коррозии, профессор)

Папков Валерий Николаевич
кандидат технических наук
(Воронежский филиал Федерального государственного унитарного предприятия «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева», заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией эмульсионной полимеризации)

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов

Защита состоится 19 июня 2024 г. в 13 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.2.287.03 при ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в ресурсном центре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «ВГУИТ» по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19 и на Интернет-сайте <https://www.vsuet.ru>.

Автореферат диссертации размещен на официальном сайте ФГБОУ ВО «ВГУИТ» <https://www.vsuet.ru> и на интернет-сайте ВАК РФ <https://vak3.minobrnauki.gov.ru>.

Автореферат диссертации разослан «15» мая 2024 г.

Отзывы об автореферате (в двух экземплярах), заверенные гербовой печатью учреждения, просим направлять в адрес диссертационного совета университета.

Ученый секретарь диссертационного совета,
к.т.н.



Власова Л.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Создание новых полимерных композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками и усовершенствование уже существующих является одним из приоритетных направлений развития науки, технологий и техники Российской Федерации, что особенно актуально в условиях замещения импортных аналогов и переориентации производства лакокрасочных материалов (ЛКМ) на отечественную сырьевую базу.

Тонкослойные покрытия на основе эпоксидных смол характеризуются рядом уникальных эксплуатационных свойств: высокая стойкость к действию растворителей и повышенных температур, чем у пленок на основе термопластичных полимеров, увеличенный срок эксплуатации в условиях действия агрессивных сред: ультрафиолета, аэрозолей, содержащих электролиты и др.

Уникальной особенностью использования эпоксидных олигомеров при производстве ЛКМ является возможность получения водных эмульсий на их основе, что позволяет создавать материалы без органических растворителей, и как следствие, минимизировать негативное воздействие от применения этих материалов для окружающей среды и снизить себестоимость покрытий. При этом открытым остается вопрос обеспечения стабильности таких эмульсий в течение нормативного срока хранения защитных лакокрасочных материалов.

Актуальной задачей является также использование в составе защитных и декоративных покрытий отечественных минеральных наполнителей, введение которых не требует разработки специальных технологических приемов по сравнению с применяемыми в настоящее время импортными аналогами, например, наиболее инертным наполнителем – турецким кальцитом.

Основные принципы создания водоэмульсионных ЛКМ разработаны в 70-80-х годах XX века. Дальнейшее их развитие позволило сформулировать подходы к созданию водно-дисперсионных ЛКМ, что отражено в работах отечественных и зарубежных ученых, в частности Е.Е. Казаковой, О.Н. Скороходовой, В.В. Верхоланцева, Н.А. Петренко, Б. Мюллер, Р. Зомборна, В. Хайлена и других. В то же время в научно-технической литературе недостаточно освещены вопросы формирования структуры и свойств водно-дисперсионных лакокрасочных материалов (ВД ЛКМ) при одновременном использовании пленкообразующих разных классов.

Таким образом, создание новых эпоксидно-акриловых лакокрасочных материалов с улучшенным комплексом реологических и эксплуатационных свойств и разработка подходов к прогнозированию и контролю с учетом функциональных свойств пленкообразователей и наполнителей является актуальной задачей.

Цель работы. Получение новых водно-дисперсионных лакокрасочных материалов на эпоксидной основе с улучшенными реологическими и эксплуатационными параметрами с использованием отечественного минерального сырья.

Для достижения этих целей поставлены и решены следующие задачи:

1. Обоснование выбора эффективных пленкообразователей и природных наполнителей различного химического состава и структуры для получения ВД ЛКМ.

2. Определение критерия стабильности и технологических режимов производства долговечных водных эмульсий эпоксидных смол, а также их смесей с дисперсиями других полимеров, таких как акриловый латекс, с требуемой вязкостью.

3. Установление закономерностей пленкообразования эпоксидиановых и эпоксидно-акриловых эмульсий и их отверждения аминами.

4. Выявление характера физико-химического взаимодействия пленкообразователя с поверхностью минеральных наполнителей в процессе получения механической смеси, при отверждении и эксплуатации.

5. Системный анализ процессов воздействия агрессивных факторов на полученные покрытия в зависимости от их состава, межфазного взаимодействия и технологии отверждения.

6. Разработка технологии получения лакокрасочных материалов с учетом установленных закономерностей.

Научная новизна диссертационной работы.

1. Предложено использование смешанных эпоксидно-акрилатных пленкообразующих в соотношении 70 к 30 при наполнении 33 % масс. карбонатами и/или силикатами для регулирования физико-механических свойств полимерных покрытий (пункт 2 паспорта научной специальности 2.6.11).

2. Определены условия получения водной эмульсии эпоксидиановой смолы в воде в три стадии с высокой стабильностью – более 240 суток: ступенчатое изменение температуры 60:80:60 (°C) и нарастающей продолжительностью по времени 1:10:20 (мин). Для оценки действия стабилизатора предложен критерий оценки ста-

бильности эмульсии К₂, основанный на времени расслоения эмульсии. (пункт 1 паспорта научной специальности 2.6.11).

3. Впервые исследован механизм отверждения эпоксидно-акрилатного пленкообразователя, полученного совмещением эмульсии эпоксидиановой смолы и акрилового полимера. Показана взаимосвязь между степенью сшивания эпоксидного компонента и физико-химическими свойствами тонкопленочного покрытия (пункт 3 паспорта научной специальности 2.6.11).

4. Установлено, что модификация поверхности наполнителей функциональными соединениями, протекающая в реакции *in situ* в процессе получения ВД ЛКМ улучшает взаимодействие между поверхностью наполнителя и полимерной компонентой, что обуславливает повышение атмосферостойкости, влагостойкости, износостойкости и механической прочности покрытий (пункт 4 паспорта научной специальности 2.6.11).

Практическая значимость работы. Разработана технология получения ВД ЛКМ на основе комбинации эпоксидиановых и эпоксидно-акрилатных пленкообразователей и наполнителей карбонатного и силикатного типа и их комбинаций.

Разработаны рецептуры для производства водно-дисперсионных ЛКМ на основе минеральных наполнителей, физико-механическая модификация которых протекает в *in situ*, с улучшенными физико-механическими свойствами (устойчивостью к истиранию, твердостью, эластичностью, водостойкостью и др.) для различных условий эксплуатации.

Разработанные ЛКМ прошли промышленную апробацию на ООО «НПК Декор» (г. Воронеж), ООО «ФерроПолимер» (г. Старый Оскол).

Методология и методы исследования. Научная методология исследований основана на базовых знаниях закономерностей влияния параметров водных эмульсий полимеров, содержания и типа наполнителей, функциональности их поверхности на физико-химические и эксплуатационные свойства лакокрасочных покрытий на их основе. В работе использованы современные инструментальные методы исследований: инфракрасная спектроскопия (спектроскоп Specord 75-IR), вискозиметрия (вискозиметр Brookfield VR 3000), электронная микроскопия (REM Selmi 106-R), термогравиметрия (Derivatograph 1500) и стандартные физико-химические и механические методы анализа технических и эксплуатационных свойств покрытий.

Достоверность и обоснованность результатов работы. Научные положения и выводы, изложенные в диссертационной работе базируются на анализе большого объема экспериментальных данных, которые согласуются с современными научными трактовками зарубежных и отечественных исследователей. Достоверность полученных результатов обеспечена применением апробированных методик и современного испытательного оборудования с высоким уровнем точности измерений.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты стабилизации водных эмульсий эпоксидиановой смолы ЭД-20 и её смесей со стирол-акрилатным латексом Ucar D 450, обеспечивающих формирование полимерной матрицы пленкообразователей и улучшение эксплуатационных свойств ЛКМ на их основе;
- результаты исследования взаимодействия пленкообразующих полимеров с поверхностью карбонатных и алюмосиликатных минеральных наполнителей;
- результаты исследования влияния состава смешанных плёнокообразователей ЭД-20 и Ucar D 450 и дисперсных наполнителей на реологические показатели тонкопленочных полимерных композитов;
- взаимосвязь между компонентным составом тонкоплёночных полимерных композитов и их техническими характеристиками, эксплуатационными свойствами.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует пунктам 1, 2, 3 и 4 паспорта специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на 13 российских и международных научно-практических конференциях в период с 2012 по 2023 год.

Личный вклад автора состоит в участии в постановке задач, поиске и анализе литературно-патентных данных, проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе полученных данных, систематизации и интерпретации результатов, формулировке научных положений и выводов, написании статей и материалов докладов по теме исследования.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 16 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, 13 – в сборниках материалов конференций.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав (литературный обзор, описание объектов и методов исследования, экспериментальная часть и обсуждение результатов), выводов, списка цитируемой литературы из 122 наименования, приложений. Работа изложена на 142 страницах, содержит 39 таблиц, 29 рисунков и 5 приложений.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен анализ литературных данных по проблеме создания и применения ВД ЛКМ материалов и подходов к улучшению их потребительских свойств. Рассмотрены структура и физико-химические свойства лакокрасочных материалов на основе акриловых и эпоксидных систем; особенности диспергационного получения эмульсий и их стабилизации. На основании изложенного материала сформулированы цель и основные задачи работы.

Во второй главе представлены характеристики исходных материалов, приведены экспериментальные методы испытаний и методики расчетов.

Объектами исследования являлись ВД ЛКМ на основе смешанных эпоксидно-акрилатных пленкообразователей с использованием наполнителей с химически модифицированной поверхностью. В качестве исходных материалов использованы -диановая смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), стирол-акрилатная дисперсия Ucar D 450 (производитель Dow Chemicals), диспергатор полиакрилат аммония со значением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) в диапазоне 14-16 и ряд минеральных наполнителей: марки МТД (ТУ 5743-008-05120542-96), мел ММС-1 и ММС-1 (ГОСТ 12085-88), ХОМ, обогащённый каолин КС-1.

Приготовление эмульсии и лакокрасочных композиций осуществлялось в лабораторном дисольвере мощностью 0,8 кВт, диаметр фрезы – 80 мм, объем загрузки – 0,6 л. Диспергирование выполняли до получения степени перетира не более 20 мкм, которую измеряли с помощью прибора типа «Клин» в соответствии с ГОСТ 31973-2013 (ISO 1524:2000, MOD).

Реологические свойства композиции определяли с помощью прибора Rheotest II, номер шпинделя – S3, и Viscotech Mvr VR 3000, номер шпинделя – R3 – R7, поскольку все используемые в работе жидкости, имели неньютоновский характер течения.

Показатели физико-химической модификации полученных образцов оценивали по ИК-спектрам. Для анализа дисперсных наполнителей получали таблетированные образцы прессованием (4 мг материала на 500 мг KBr), для пленкообразователей и композиционных материалов - свободных пленки толщиной 40-50 мкм.

Физико-химические и эксплуатационные свойства покрытий определяли в соответствии с требованиями стандартов.

В третьей главе представлены результаты исследования водных дисперсий эпоксидно-акрилатных пленкообразователей в зависимости от их состава и технологических режимов их получения.

В качестве эпоксидного плёнкообразователя выбрана смола марки ЭД-20. Улучшение комплекса эксплуатационных свойств эпоксидных покрытий можно обеспечить их совмещением с плёнкообразователями другой природы (акриловым латексом), а также применением пластификаторов и модификаторов.

Эффективность стабилизатора оценивали исходя из удельного количества эпоксидно-диановой смолы, которую модификатор способен перевести в состояние эмульсии (табл. 1.). Диспергирование осуществлялось при температуре 60°C, при содержании модификатора – 1 % об. и объемном соотношении эмульсии «вода:смола» = 1:1. В качестве критерия эффективности (K_3) принимали количество стабильной эмульсии в указанной системе (% об.) после отстаивания в течение 48 часов.

Таблица 1. Эффективность применения стабилизаторов в системе ЭД-20 – вода

Тип стабилизатора	Торговая марка	ГЛБ	K_3 , % об.
Полиакрилат натрия	ВУК-155	12	78
Полиакрилат аммония	ВУК-154	11	89
Алкилбензолсульфокислота	LABSA	10	48
Олеат натрия	LIGAPHOV N 90	10	52
Метилсиликонат натрия	ГКЖ-11 Н	8	65
Этокселированные жирные спирты	Синтанол ДС-10	8	34
	Синтанол ДС-8	5	20
	Синтанол ДС-6	2	15

Из исследованных анионоактивных веществ наиболее эффективен полиакрилат аммония ($K_3 = 89$ % об.), который и был выбран в качестве стабилизатора в дальнейших исследованиях.

В работе предложено использовать трехстадийный температурный режим приготовления композиций при разном времени τ и температуре t (табл. 2).

Таблица 2. Режимы приготовления эмульсий системы «ЭД-20-вода»

Шифр композиции	Стадия 1		Стадия 2		Стадия 3	
	τ , мин	t , °C	τ , мин	t , °C	τ , мин	t , °C
1	10	60	10	80	10	60
2	20	60	10	80	10	60
3	20	60	20	80	10	60
4	20	60	20	80	20	60
5	10	60	20	80	20	60
6	10	60	10	80	20	60
7	10	60	20	80	10	60
8	20	60	10	80	20	60

Исходное содержание воды – 52 % об., эмульгатора – 3 % об. Для образования стабильной двухфазной системы типа «эпоксидная смола в воде» концентрация эпоксидианового олигомера составила 45 % об.

На первом этапе работы получены 8 образцов по трехстадийному режиму: 1 стадия – 60 °C; 2 стадия – 80 °; 3 стадия – 60 °C, продолжительность каждой стадии 10 или 20 мин.

Качество эмульсий оценивали по седиментационной стабильности, которую определяли как время, за которое наблюдалось расслоение материала в стеклянном цилиндре высотой 15 см. В течение отстаивания определялось содержание воды в пробе из нижней части цилиндра. Отмечено, что седиментационная стабильность эмульсий зависит от содержания воды (рис 1.) и увеличивается асимптотически до её концентрации 52 % масс. (композиция № 5).

Оптимизация составов по параметру стабильности проведена с помощью полного факторного эксперимента – реализован ПФЭ 2². Оптимальная эмульсия соответствует следующим временным режимам обработки: 5 мин на первой стадии, 20 – на второй и 25 на третьей. Стабильность данной эмульсии составила 240 суток, количество воды после отстаивания – 52 % об.

Основным недостатком покрытий на основе индивидуальных эпоксидных смол является хрупкость и невысокая стойкость к удару получаемого покрытия, поэтому в работе осуществлено совмещение эпоксидно-диановой эмульсии со стирол-акрилатной дисперсией (Ucar DL 450).

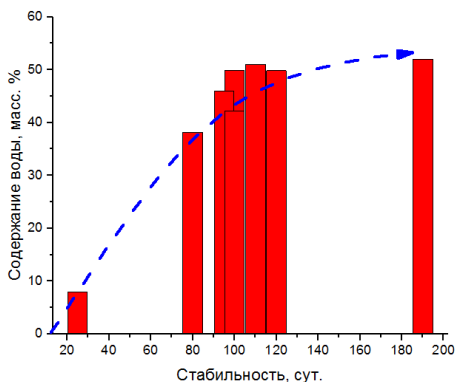


Рис.1. Седиментационная стабильность эмульсий системы ЭД-20 – вода

Методом ИК-спектроскопии показано, что при физическом совмещении происходит формирование микрогетерогенных акрил-эпоксидных систем, взаимодействующих по ван-дер-ваальсовскому типу. В частности, максимум поглощения полосы $C=O$ смещался на 13 см^{-1} в более низкочастотную часть спектра, уменьшалась её полуширина, что свидетельствует об ориентации сложноэфирных групп. Отмечено, что состав плёнкообразователей оказывает существенное влияние и на реологические свойства их дисперсий (табл. 3). Установлено, что применение стирол-акрилатной дисперсии обеспечивает снижение динамической вязкости эпоксидных эмульсий, однако при этом повышается статический предел текучести, что является положительным эффектом для седиментационной стабильности.

Таблица 3. Реологические свойства водных дисперсий плёнкообразователей

Плёнкообразователь	Статический предел текучести P_{k1} , Па	Динамический предел текучести P_{k2} , Па	Статическая вязкость η_0 , Па·с	Динамическая вязкость η^* , Па·с
UCAR DL 450	3,00	7,70	13,71	0,92
Эмульсия ЭД-20	0,35	4,13	8,08	1,21
Эмульсия ЭД-20 + UCAR DL 450	1,63	8,10	19,95	0,94

В качестве отвердителя для эпоксидных плёнкообразователей в работе использован полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Установлено, что максимальную прочность в интервале концентраций ПЭПА от 4 до 16 % масс. имеют плёнки на основе эмульсии ЭД-20 (до 27 МПа). При добавлении UCAR DL 450 прочность снижается до 22,7 МПа.

На основе анализа ИК-спектров отверждённых систем ЭД-20 + ПЭПА и водной эмульсии ЭД-20 + ПЭПА выявлено, что при отверждении происходит раскрытие оксиранового цикла с образованием межмолекулярных сшивок (формирование связей типа С-Н) и гидроксильных групп.

Установлено, что при увеличении содержания стирол-акрилатной дисперсии UCAR DL 450 (табл. 4) происходит повышение пористости композиции.

Таблица 4. Показатели взаимодействия отверждённых совмещенных композиций с влагой

Показатели	Содержание латексной дисперсии в системе, % об.					
	0	20	40	60	80	100
Угол смачивания, град.	67	64	62	60	58	56
Водопоглощение, % масс.	1,18	1,25	1,37	1,45	1,56	1,43
Влагопоглощение, % об.	0,58	0,63	0,72	0,94	1,16	1,15
Пористость, % об.	1,30	1,35	1,40	1,55	1,80	1,70

Введение латекса оказывает влияние и на физико-механические показатели пленки: повышаются прочность при ударе и эластичность (табл. 5).

Таблица 5. Физико-механические свойства покрытий

Показатели	Содержание латексной дисперсии в системе, % об.					
	0	20	40	60	80	100
Твердость, у. е.	80	70	64	59	55	50
Износостойкость, кг/мкм	28	23	21	18	16	12
Эластичность, мм	6	3	2	2	1	1
Прочность при ударе, кг/см	60	80	95	110	140	180

Методом ПФЭ 2³ определено оптимальное содержание эпоксидно-диановой эмульсии для создания ее композиций с акриловым латексом. При содержании последнего до 70 % об. водопоглощение не превышает 1,5 % об., влагопоглощение – не более 1,0 %. При

этом сохраняются высокие эксплуатационные характеристики покрытий: износостойкость (16 кг/мкм), твердость (до 55 ед.) и прочность при ударе (до 140 кг/см).

Четвертая глава посвящена исследованию наполненных систем на основе эпоксидно-акрилатных водных дисперсий. Проведено обоснование выбора минеральных наполнителей в зависимости от их состава и физико-химических свойств. Рассмотрена возможность использования поверхностно-активных веществ для увеличения межфазного контакта.

В качестве наполнителей выбраны карбонаты кальция (ММС-1, ММС-2, ХОМ) и каолин (КС-1), в качестве эталона использован кальцит Normcal-20 (Турция).

Рентгенофлуоресцентный анализ показал незначительные отличия в составе исследуемых наполнителей. Так, содержание кальция для Normcal-20 составляет 99,1 % масс. по сравнению с 98,0 у мела ММС-2 и 98,8 % масс. у ХОМ; количество кремния – 0,8 % масс. против 1,2 – 0,9 % масс, соответственно.

В ИК-спектрах исследуемых карбонатов определены отличия в параметрах полос поглощения, ответственных за колебания основных структурообразующих связей карбонат-аниона: заметное смещение максимума полосы при 1425 см^{-1} у Normcal-20 до 1495 см^{-1} у ХОМ. Отношение их интенсивностей (I_0/I) уменьшается с 45,33 до 35,25. Гидроксильные группы на поверхности зафиксированы только в случае химически осаждённого мела (полоса поглощения при 3643 см^{-1} с соотношением интенсивностей $I_0/I = 0,23$) (рис. 2).

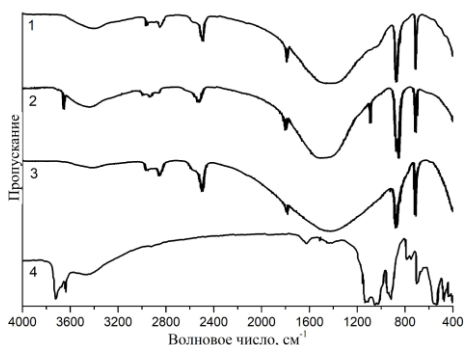


Рис. 2. ИК-спектры наполнителей: 1 – ММС-1; 2 – ХОМ; 3 – Normcal-20; 4 – каолин КС-1

Выявленные особенности в составе и структуре исследуемых карбонатов кальция и каолина, особенно в части поверхностного слоя, существенным образом сказываются на формировании комплекса их физико-химических поверхностных свойств (табл. 6).

Таблица 6. Свойства дисперсных наполнителей

Материал	Удельная поверхность Т-3 м ² /г	Удельная поверхность БЭТ, м ² /г	Угол смачивания θ , °град.	Влагопоглощение, % масс.	Маслоемкость, г/100 г
ММС-2	0,58	2,15	26	1,56	23
ХОМ	0,96	3,18	31	1,70	57
Normcal-20	0,19	1,40	30	0,90	19
Каолин КС-1	1,60	15,08	43	4,20	44

Реологические характеристики дисперсий этих наполнителей в латексе находятся в прямой зависимости от свойств их поверхности. Так, наименее активные Normcal-20 и ММС-2 обеспечивают минимальное загущение суспензий, а каолин – напротив сильно их структурирует (табл. 7).

Таблица 7. Реологические свойства системы «минеральный наполнитель – ЭД-20 + UCAR DL 450 + вода»

Минеральный наполнитель	Статические		Динамические	
	предел текучести R_{k1} , Па	вязкость η_0 , Па·с	предел текучести R_{k2} , Па	вязкость η^* , Па·с
Normcal-20	30,7	63,7	142,0	3,4
Мел ММС-2	46,8	776	240,3	3,7
Каолин КС-1	141,6	124,8	351,0	5,2
КС-1 + Normcal-20	97,3	93,8	247,0	4,2
КС-1 + ММС-2	96,0	135,4	325,0	4,2

Выявлено положительное влияние от введения комбинации наполнителей в водно-дисперсионные смеси плёнообразователей на реологические свойства ЛКМ. Так, статический предел текучести уменьшается не более чем в 1,5 раза по сравнению с КС-1 на фоне 3- 4,6 кратного снижения этого показателя для индивидуальных карбонатов.

Различия в реакционной способности исследуемых карбонатов обусловлены выявленными отличиями в адсорбционной активности и реологических свойствах наполненных ими систем. Выявлено наличие в ИК-спектрах системы «ЭД-20–UCAR DL 450–Normcal-20» полосы поглощения при 1286 см⁻¹ (деформационные колебания связи

C–N ПЭПА). Тогда как для систем с осадочным мелом такая полоса отсутствует. Аналогичная закономерность наблюдается и при использовании каолина КС-1.

В пятой главе исследованы физико-химические и эксплуатационные свойства покрытий на основе наполненных эпоксидно-акрилатных пленкообразователей и проведен системный анализ, заключающийся в установлении влияния различных внешних факторов (повышенных и пониженных температур, УФ-излучения, влаги и электролитов) на эксплуатационные характеристики получаемых ЛКМ. На основе системного анализа выявлены закономерности изменения эксплуатационных свойств ЛКМ в зависимости от природы внешних воздействий.

На примере покрытий, содержащих мел МТД-1 (30 % масс. и отвердитель (8 % масс.) при переменных соотношениях ЭД-20 : UCAR DL 450 (20:0; 15:5; 10:10; 5:15; 0:20) исследована возможность регулирования их пористости и водоотталкивающих свойств (табл. 8).

Установлена неоднозначность влияния количественного состава плёнообразователей на эксплуатационные свойства наполненных эпоксидно-акрилатных покрытий.

Таблица 8. Пористость и водоотталкивающие свойства эпоксидно-акрилатных покрытий

Характеристика	Соотношение UCAR DL 450/ЭД-20, % масс.				
	20:0	15:5	10:10	5:15	0:20
Пористость, % об.	1,7	1,8	1,5	1,3	1,3
Влагопоглощение, % масс.	1,0	0,9	0,7	0,7	0,6
Водопоглощение, % масс.	1,4	1,6	1,3	1,2	1,2
Красовой угол смачивания, град.	56	54	59	64	67

Количественный состав пленкообразователей определяет эксплуатационные свойства наполненных эпоксидно-акрилатных покрытий (табл. 9).

Таблица 9. Эксплуатационные свойства эпоксидно-акрилатных покрытий

Характеристика	Соотношение UCAR DL 450 : ЭД-20, % масс.				
	20:0	15:5	10:10	5:15	0:20
Твердость, у.е.	50	55	60	70	80
Адгезия в баллах к:					
- пластику	2	2	1	1	1
- керамическому кирпичу	1	1	1	1	2
- бетону	1	1	1	1	1
Эластичность, мм, не более	1	1	1	2	3
Температура размягчения, °С	65	72	80	95	105
Стойкость к истиранию, кг/мкм	12	16	20	23	28

При этом установлена возможность направленного изменения эксплуатационные свойства эпоксидно-акрилатных покрытий путём использования наполнителей различного химического состава и структуры (табл. 10).

Таблица 10. Эксплуатационные свойства водно-дисперсионных наполненных эпоксидно-акрилатных ЛКМ

Характеристика	Наполнитель		
	Normalcal 20	Мел ММС-2	Каолин КС-1
Водопоглощение, % масс.	1,2	1,4	2,1
Прочность на разрыв, мПа	7,9	8,4	10,1
Адгезия к бетону, балл	1	1	1
Стойкость к истиранию, кг/мкм	2,4	2,5	3,5

При оценке влияния концентрации отвердителя при нанесении разных ЛКМ на стальную подложку установлено, что при отверждении ПЭПА в диапазоне его концентраций 0,8-1,2 % от массы пленкообразователя обеспечивается требуемый уровень эксплуатационных свойств, что согласуется с данными проведенных исследований адсорбционных свойств ЛКМ (рис. 3).

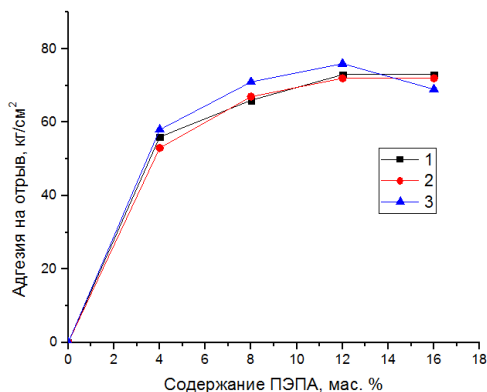


Рис. 3. Зависимости адгезии композитов к металлическим подложкам от содержания отвердителя ПЭПА: 1 – Normalcal 20; 2- ММС-2; 3 – КС-1.

По уровню показателей исследуемых свойств наполнители по мере убывания располагаются следующим образом: каолин КС-1 > смесь КС-1 + Normalcal-20 > смесь КС-1 + ММС-2 > Normalcal-20 > мел ММС-2.

Эксплуатационная надежность разработанных покрытий оценена по изменению физико-технических свойств – ФТС (краевой угол смачивания поверхности водой, водопоглощение, прочность при ударе, адгезия) при воздействии пониженных, повышенных температур и УФ-облучения на подложках из стали.

Установлено, что при пониженной температуре (экспозиция в течение 2 часов при температуре -30 °С по ГОСТ 9.401) и повышенной температуре (время экспозиции 24 часа при 100 °С) наблюдали незначительные ухудшения ФТС, более выраженные при пониженной температуре наполненных эпоксидно-акрилатных покрытий.

Изменение характера воздействия при действии УФ-излучения (интенсивности суммарной ультрафиолетовой радиации 54 Вт/м²; время экспозиция – 20 часов при 60 °С, относительная влажность воздуха – 35 %) сопровождается более выраженными изменениями эксплуатационных свойств эпоксидно-акрилатных покрытий.

Таким образом, исследования устойчивости наполненных эпоксидно-акрилатных покрытий на подложках из стали к воздействию холода, тепла и ультрафиолетового излучения, показали, что она определяется составом и видом наполнителя. Количественная оценка степени изменения последних позволяет по уровню негативного воздействия агрессивных факторов расположить их следующим образом: тепловое воздействие < действие пониженных температур < ультрафиолетовое облучение.

Принимая во внимание особенности негативного действия воды, как одного из наиболее агрессивных факторов потенциальных эксплуатационных сред, а также особенности формирования структуры покрытий на основе водных дисперсий наполненных эпоксидно-акрилатов предложено оценивать устойчивость последних по нескольким направлениям, к которым относятся статическое действие воды, коррозионная стойкость в растворе хлористого натрия и тепло-влажностное старение.

Установлено, что в процессе статического действия воды (24 часа при 20 °С по ГОСТ 9.403-80) гидрофизические и механические характеристики изменяются незначительно, особенно в присутствии карбонатов (влагопоглощение Normcal-20 составило 1,3 % масс., каолина КС-1 – 2,1 % масс.).

Усиление коррозионного действия воды посредством введения в её состав 3 % масс. хлорида натрия привело к изменению контролируемых параметров, установлена существенная гидрофилизация поверхности покрытия. Значения краевого угла смачивания θ уменьшаются на 2° у покрытий с Normcal-20, ММС-2 и на 6° – у покрытий с КС-1,

КС-1+ММС-2 при сохранении их максимальных значений в случае каолин содержащих покрытий ($\theta=77^\circ$). Наибольшая смачиваемость поверхности водой наблюдается при введении ММС-2 ($\theta=58^\circ$).

Полученные данные свидетельствуют о достаточно высокой эффективности применения каолин содержащих покрытий при эксплуатации в коррозионно-активных средах, содержащих 3 % масс. NaCl. Водопоглощение при этом увеличивается на всего на 4,8 %, прочность при ударе снижается на 2,7 %, а адгезия на 6,1 %.

Изменения агрегатного состояния воды и повышение температуры (тепловлажностное старение в течение 24 часов при температуре 100 °С и относительной влажности 100 %, ГОСТ 9.401) вызывает незначительную лиофилизацию поверхности наполненных покрытий на стали. Значения краевых углов смачивания уменьшаются от 1° у ЛКМ с КС-1 + ММС-2 до 4° у ЛКМ с Normcal-20, КС-1+Normcal-20. При этом поверхность покрытий с применением каолина и смесей на его основе остается более гидрофобной по сравнению с образцами, наполненными карбонатами (θ составляет 73-80 ° против 57-61°).

Водопоглощение не изменяется при использовании всех наполнителей под статическим действием воды, а его уменьшение на 4,8 % выявлено только у каолин содержащих покрытий после действия раствора NaCl.

Снижение прочности при ударе <5 % зафиксировано при использовании мрамора и мела при статическом воздействии воды, ММС-2 и КС-1 + Normcal-20 (раствор NaCl), а также ММС-1 и КС-1 + ММС-1 (тепловлажностное старение).

Уменьшение адгезии на 0,3 – 1,2 % наблюдается для всех разработанных покрытий только после воздействия тепловлажностной среды. Использование каолина и смеси КС-1 + Normcal-20 при этом более предпочтительно, то есть в его присутствии снижение адгезии минимально.

Наличие значительных отличий в физико-химическом характере воздействия влагосодержащих сред и независимых гидрофизических, а также механических показателей качества наполненных эпоксидно-акрилатных покрытий не позволяет однозначно оценить степень деструктивного воздействия всех факторов одновременно. В тоже время полученные данные позволяют количественно выявить степень эффективности применения каждого наполнителя в составе разработанных покрытий в конкретных условиях их использования.

Разработанные эпоксидно-акрилатные полимерные покрытия с использованием наполнителей карбонатного и алумосиликатного типа для разных условий эксплуатации прошли апробацию на предприятиях по выпуску ЛКМ.

Выводы

1. Проведено обоснование выбора плёнкообразователей и природных наполнителей на основе их совместимости и физико-химического взаимодействия с учетом поверхности раздела фаз.

2. Установлены оптимальные условия, а также сформулированы критерии получения стабильных эпоксидно-диановых дисперсий в воде на примере ЭД-20, а также их смесей со стирол-акрилатной эмульсией UCAR DL 50. Изучены реологические свойства исходных плёнкообразователей, их водных дисперсий и совмещенных композиций. Оценён вклад различных функциональных групп в развитие дифракционных процессов для систем «плёнкообразователь–вода», уровни статических и динамических пределов текучести и вязкости.

3. Определено оптимальное содержание эпоксидно-диановой дисперсии в композициях с акриловым латексом (до 70 % об.) и отвердителя полиэтиленполиамина (8 % масс. содержания эпоксида) для обеспечения водопоглощения на уровне 1,5 % масс., влагопоглощения – 10 % об., износостойкости – 16 кг/мкм, твердости до 55 ед. и прочности при ударе до 140 кг/см. Установлено, что в совмещенных плёнкообразователях происходит взаимодействие с участием различных функциональных групп и связей (ОН, СН, С=О и С-N).

4. С учетом особенностей составов водных дисперсий эпоксидно-акрилатных плёнкообразователей предложено использование наполнителей разных типов: дробленый мрамор, осадочный мел, каолин, а также их смесей. Дана развернутая характеристика энергетического состояния их поверхности при смачиваемости их водой ($\theta = 26 \div 43^\circ$, $V_n = 0,06 - 0,36$) и ксилолом ($V_n' = 0,24 \div 0,29$) а также оценка условного $\text{tg } \delta$ ($0,018 \div 0,193$).

5. Установлено, что независимо от вида минеральных наполнителей по количеству адсорбированного полимера плёнкообразователя по мере убывания располагаются следующим образом: водная дисперсия ЭД-20 > дисперсия смеси ЭД-20 + UCAR D 450 > дисперсия UCAR D 450 в диапазоне от 78 до 351 мг/г. Адсорбционная активность наполнителей уменьшается в ряду: КС-1 > ММС-2 > Normcal-20. Вязкость наполненных эпоксидно-акрилатных водных дисперсий при скоростях сдвига до $41,8 \text{ см}^{-1}$ изменяется в пределах $6,8 - 802,3 \text{ Па} \cdot \text{с}$ при напряжениях сдвига $44,0 - 568 \text{ Па}$. Методом количественной ИК-спектроскопии оценено участие функциональных групп плёнкообразователей и наполнителей в процессах отверждения композитов в присутствии ПЭПА.

6. Проведенный системный анализ процесса воздействия внешних факторов на полученные покрытия позволил оценить вклад состава, межфазного взаимодействия и концентрации отвердителя на эксплуатационные свойства эпоксидно-акрилатных покрытий. Показана возможность улучшения эксплуатационных свойств на 30 % путем варьирования соотношения плёнообразователь : наполнитель : отвердитель. Изучено влияние наполнителей на стабильность гидрофизических и механических свойств разработанных покрытий на стали к воздействию холода (до 30 °С), тепла (до 100 °С) и УФ облучения и определён наиболее эффективный наполнитель применительно к конкретному деструктирующему фактору.

7. Представлена сравнительная оценка степени изменения стабильности гидрофизических и механических свойств композиционных эпоксидно-акрилатных покрытий на стали после воздействия влажных сред (в т.ч. с присутствием NaCl и при повышенных температурах) в зависимости от вида наполнителя. Выявлено выборочное преимущество карбонатов (водопоглощение до 1,4 % масс. и адгезия до 67,4 кг/см²) при защите от статического действия воды. Показано, что в коррозионно-активных и тепло-влажных средах каолин содержащие покрытия имеют более высокие водоотталкивающие и механические свойства (прирост водопоглощения до 5,9 %, уменьшение прочности на удар до 1,9 % и адгезии до 0,3 %). Установлено, что для повышения стойкости разработанных покрытий на стали рекомендовано использование карбонатов, каолинов и или смесей соответственно.

8. Разработана технология получения ВД ЛКМ на основе эпоксидно-акрилатных плёнообразователей и наполнителей карбонатного и силикатного типа, а также их смесей, которые прошли промышленную апробацию.

Список основных работ по теме диссертации

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК

1. Домниченко Р.Г. Получение совмещенной эпоксидианово-акриловой дисперсии / Р.Г. Домниченко, Г.Ю. Вострикова, С.С. Никулин // Вестник ВГУИТ. – 2021. – № 1. – С. 278-283.

2. Никулин С.С. Пленкообразующие основы на эпоксидианово-акриловой композиции / С.С. Никулин, Р.Г. Домниченко, Г.Ю. Вострикова // Промышленное производство и использование эластомеров 2021. – №4. – С.14-18.

3. Domnichenko R.G. Influence of filler type on performance properties of thin-layer polymer composites / R.G. Domnichenko, O.V. Karmanova // Journal of advanced materials and technologies. – 2024. – №1. – С.37-43.

Публикации в рецензируемых журналах и сборниках трудов научных конференций

4. Влияние наполнителей на реологические свойства водно-дисперсионных лакокрасочных материалов / Р.Г. Домниченко // Инженерные технологии. 2024. – №1. – С.73-79.

5. Домниченко Р.Г. Стан ринку епоксидних смол для виробництва лакофарбових матеріалів. / Р.Г. Домниченко // Збірник наукових праць за матеріалами міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні питання сучасного товарознавства» ДонНУЕТ, Донецьк, 2012. – С. 57-59.

6. Домниченко Р.Г. Диспергаційні водні емульсії на основі епоксидної смоли. / Р.Г. Домниченко // Збірник наукових праць за матеріалами II міжнародної науково-практичної Інтернет-конференції «Актуальні питання сучасного товарознавства» ДонНУЕТ, Донецьк, 2013. – С.74-77.

7. Домниченко Р.Г. Безопасность лакокрасочных материалов / Р.Г. Домниченко // Товароведение и коммерческая деятельность: актуальные проблемы, исследования и инновации: Материалы II Международной научно-практической конференции, 23 марта 2017 года – Луганск: Книга, 2017. – С. 35-39.

8. Домниченко Р.Г. Эпоксидно-акриловые водно-дисперсионные покрытия / Р.Г. Домниченко // Товароведение и коммерческая деятельность: актуальные проблемы, исследования и инновации: Материалы VI Международной научно-практической конференции, 22 апреля 2021 года – Луганск: Изд-во ЛГУ им. В. Даля, 2021. – С.58-63.

9. Домниченко Р.Г. Проблемы безопасности лакокрасочных материалов. / Р.Г. Домниченко // Спецвыпуск по итогам конференции Молодежь и предпринимательство: проблемы теории и практики. Выпуск №3 (19)/1. Институт сферы обслуживания и предпринимательства (филиал) ДГТУ в г. Шахты, 2018. –С. 57-59.

10. Карманова О.В. Водные эмульсии на основе эпоксидной смолы дисперсионного типа. / О.В. Карманова, Р.Г. Домниченко // Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2022: материалы всероссийской конференции с международным участием / Воронеж. гос. ун-т инж. техн. – Воронеж: ВГУИТ, 2022. – С. 177-180.

11. Карманова О.В. Эксплуатационные свойства водно-дисперсионных покрытий на основе эпоксиакрилатной дисперсии. / О.В. Карманова, Р.Г. Домниченко // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. Сборник материалов IX Международной конференции «Композит-2022». 25-27 октября 2022 года. – Энгельс: Из-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2022. – С. 16-19.

Подписано в печать 22.04.2024. Формат 60×84 ¹/₁₆.

Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 120.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ФГБОУ ВО ВГУИТ)

Отдел оперативной полиграфии

Адрес университета и отдела оперативной полиграфии
394036, Воронеж, пр. Революции, 19