

Разработка защитного полимерного покрытия с высокими гидрофобными и адгезионными свойствами

Е.А. Павлычева

*Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых,
Владимир*

Аннотация: Представлены результаты разработки полимерного защитного покрытия на основе олигопипериленистирольного связующего для защиты бетонных и металлических поверхностей конструкций зданий и сооружений от воздействия неблагоприятных природных и техногенных факторов. Модификация данного связующего тетраэтоксисиланом в количестве 3-20 мас. ч. позволяет получить защитное покрытие с хорошими гидрофобными свойствами. Введение в состав композиции 1-12 мас. ч. тетраизопропилтитаната значительно улучшает адгезионные и прочностные свойства защитного покрытия, что связано с образованием связей между олигопипериленистиролом и тетраизопропилтитанатом, вследствие химического взаимодействия между реакционноспособными группами данных соединений. Разработанное защитное полимерное покрытие обеспечивает хорошее сцепление с рабочей поверхностью, технологически легко наносится, отверждение покрытия происходит при комнатной температуре, а улучшение прочностных и гидрофобных характеристик покрытия позволит значительно расширить область его применения.

Ключевые слова: защитное покрытие, олигопипериленистирольное связующее, тетраэтоксисилан, тетраизопропилтитанат, адгезия, гидрофобность, краевой угол смачивания

Введение

Для повышения эксплуатационных характеристик и улучшения внешнего вида изделий и конструкций их нередко выпускают с покрытиями из различных материалов (металлы, стекло, полимеры и т.д.) или проводят их отделку облицовочными материалами и изделиями, например:

- нанесение защитного металлического покрытия на основе никеля и карбидов металлов на поверхности стальных труб способствует их поверхностному упрочнению и повышает сопротивление поверхностному износу [1];

- получение эффекта самоглазурования на поверхности керамических изделий для облицовки фасадов повышает их прочность и снижает водопоглощение [2];

- нанесение полимерного покрытия на керамический кирпич улучшает внешний вид, повышает атмосферно - и морозостойкость [3].

Одними из наиболее перспективных материалов для получения защитных покрытий, как и во многих других областях применения, являются полимерные композиционные материалы [4-6]. Это обусловлено тем, что современные технологии получения данных материалов позволяют комбинировать свойства связующих и наполнителей с получением высоких эксплуатационных характеристик и сочетанием таких показателей, как легкость, прочность, водостойкость, биостойкость, устойчивость к воздействию агрессивных сред и т.д. [7-9].

В связи с этим, большой интерес представляет использование полимерных композиционных материалов в качестве покрытий для защиты бетонных и металлических поверхностей строительных конструкций и сооружений, промышленного оборудования в условиях воздействия неблагоприятных природных и техногенных факторов. В зависимости от того, какой комплекс технических и эксплуатационных характеристик хотят придать конкретному защитному полимерному покрытию, где и в каких условиях оно будет использоваться, в качестве связующего применяют различные полимерные связующие, в т.ч. реакционноспособные олигомеры и сополимеры [10-12]. Для усиления конкретных защитных физико-механических свойств защитных полимерных покрытий в состав рецептур для их получения вводят различного вида наполнители, пигменты и другие функциональные добавки [13-15].

В то же время, существенными недостатками большинства защитных полимерных покрытий являются их сравнительно невысокие адгезионные и прочностные свойства. В связи с этим, значительный интерес представляет введение в полимерные связующие элементарноорганических соединений, которые в процессе получения защитного покрытия образуют наноразмерные

частицы соответствующих элементов или их оксидов [16, 17], которые, выступая в роли активных наполнителей, вызывают значительные изменения свойств покрытия и, в частности, его прочностных характеристик.

Целью представленной работы является разработка и исследование защитного композиционного покрытия с высокими гидрофобными и адгезионными свойствами на основе пипериленстирольного сополимера, модифицированного тетраэтоксисиланом и содержащим тетраизопропилтитанат.

Материалы и методы исследования

В данном исследовании для разработки защитного покрытия в качестве связующего был использован олигопипериленстирол (ОПС) марки ПС-70М (ТУ 38303-01-30-01), представляющий собой концентрированный раствор сополимера стирола и пиперилена (соотношение 70:30) в органическом растворителе уайт-спирите (ГОСТ 3134-78). Для придания гидрофобных свойств покрытию использовался модификатор тетраэтоксисилан (ТЭС) (ТУ 2435-419-05763441-2003).

Для отверждения защитного покрытия использовался тетраизопропилтитанат (ТИПТ) (ТУ 2423-008-50284764-2006) – продукт взаимодействия четыреххлористого титана с изопропиловым спиртом.

Композиция для получения образцов покрытия готовилась путем смешения компонентов в смесителе с мешалкой в течение 15 мин и затем наносилась при помощи фильеры на металлическую подложку. Перед проведением исследований свойства образцы защитного покрытия выдерживались при температуре 25⁰С в течение 30 дней.

Исследование основных эксплуатационных свойств покрытия проводилось по стандартным методикам. Определение краевого угла смачивания проведено с применением инструментального микроскопа ММИ-2 по ГОСТ 7934.2-74, адгезия определена с использованием

адгезиметра ПСО-МГ4 по ГОСТ 28574-2014, твердость защитного покрытия определена при помощи маятникового прибора ТМЛ 2124 с использованием маятника А (маятника Кёнига) по ГОСТ 5233-89.

Результаты и их обсуждение

В результате проведения экспериментальных исследований были разработаны составы композиций для получения образцов защитного покрытия и определены их физико-механические характеристики. В таблице 1 представлены составы композиций и физико-механические свойства защитных покрытий, полученных на их основе.

Таблица № 1

Составы композиций и их физико-механические характеристики

№ состава	Составы композиций*, мас. ч.			Физико-механические свойства защитного покрытия		
	ОПС	ТЭС	ТИПТ	Твердость покрытия, по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А), усл. ед.	Прочность при отрыве, МПа	Краевой угол смачивания, град.
1	100	10	6	0,37	3,4	110
2	100	3	12	0,40	4,1	108
3	100	20	1	0,35	3,6	117
4	100	25	8	0,27	3,2	120
5	100	15	16	0,43	3,0	107

* - во всех составах композиций количество растворителя уайт-спирита составляло 40 мас.ч.

Из представленных в таблице 1 данных следует, что с увеличением содержания ТЭС в составе полимерной композиции величина краевого угла смачивания увеличивается и гидрофобные свойства защитного покрытия возрастают, однако при добавлении больше 25 мас.ч. ТЭС в состав композиции наблюдается эффект пластификации, твердость и прочность покрытия снижаются.

Достаточно большой гидрофобный эффект от введения в полимерное связующее, в данном случае ОПС, кремнийорганической добавки ТЭС объясняется наличием большого числа химически активных функциональных групп у атомов кремния в составе ТЭС, которые в процессе отверждения покрытия ориентируются в пространстве таким образом, что полярные углеводородные фрагменты вступают во взаимодействие с поверхностью, на которую наносится покрытие, а неполярные углеводородные фрагменты оказываются направлены в стороны от поверхности подложки. В результате образуется гидрофобная поверхность покрытия, которая не смачивается водой и обеспечивает защиту обрабатываемой поверхности от контакта с влагой.

Введение ТЭС в состав композиции также способствует повышению адгезии пленкообразующего полимера ОПС к рабочей поверхности. Этот эффект объясняется не только химическим взаимодействием между ТЭС и гидроксильными группами на поверхности подложки, рассмотренным выше и приводящем к ориентации макромолекул ТЭС, но и физическим взаимодействием между ними, которое заключается в том, что часть образующегося покрытия, которая непосредственно контактирует с поверхностью подложки, сорбируется на ней, повышая прочность связи между покрытием и подложкой [18].

Использование ТИПТ в качестве отвердителя пленкообразующей композиции на основе олигопипериленистирола приводит к повышению прочностных и дополнительному увеличению адгезионных свойств защитного покрытия, что связано с образованием химических связей между ОПС и ТИПТ вследствие наличия у данных веществ реакционноспособных групп. Кроме того, разложение ТИПТ под действием атмосферной влаги может привести к тому, что образующиеся наночастицы оксида титана, выступая в качестве активного наполнителя, будут встраиваться в структуру полимерных макромолекул и формировать пространственно-сшитую структуру получаемого покрытия, увеличивая его прочность. В тоже время добавление свыше 16 мас.ч. ТИПТ в состав композиции приводит к образованию очень жесткого покрытия с большими внутренними напряжениями, обладающего низкой адгезией к подложке.

В связи с этим было принято решение на 100 мас.ч. ОПС вводить в состав полимерной композиции для получения защитного покрытия 3-25 мас.ч. ТЭС, 1-16 мас.ч. ТИПТ и 40 мас.ч. уайт-спирита.

Для оценки свойств полученного покрытия было проведено сравнение его основных физико-механических характеристик с аналогичными характеристиками известного защитного покрытия на основе связующего ОПС, модифицированного ТЭС и содержащего гальванический шлам в качестве наполнителя [19].

Результаты сравнительной характеристики представлены в таблице 2.

Таблица № 2

Сравнительная характеристика известного и разработанного полимерных покрытий

Наименование показателя	Значение показателя	
	Известное защитное	Разработанное защитное

	покрытие	покрытие
Твердость пленки покрытия, по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А), усл. ед.	0,3	0,35-0,40
Прочность при отрыве, МПа	3,2	3,4- 4,1
Краевой угол смачивания, град	107	110-117

Из таблицы 2 видно, что разработанное защитное покрытие по своим эксплуатационным характеристикам превосходит известное защитное покрытие. Кроме того, разработанное покрытие технологически легко наносится на поверхности с различной геометрией и отверждается без нагревания, что является его дополнительными преимуществами перед большинством защитных полимерных покрытий.

Выводы

Получено защитное покрытие на основе олигопипиреленстирольного связующего, обладающее повышенными прочностными и гидрофобными свойствами. Повышение гидрофобных и адгезионных свойств покрытия достигается введением тетраэтоксисилана в количестве 3-25 мас. ч. Введение в состав композиции 1-16 мас. ч. тетраизопропилтитаната значительно улучшает прочностные и дополнительно повышает адгезионные свойства полученного покрытия. В качестве растворителя для полимерного связующего для получения защитного покрытия применяется 40 мас.ч. уайт-спирита. Все добавки вводятся в состав композиции на 100 мас.ч. полимерного связующего.

Разработанный полимерный состав технологически легко наносится на поверхности со сложной геометрией, в т.ч. криволинейные, его отверждение происходит при комнатной температуре, а высокие прочностные и гидрофобные характеристики позволяют успешно

применять получаемое покрытие для защиты металлических поверхностей от внешних механических воздействий и от контакта с влагой.

Литература

1. Литвинова Т.А., Могилевский Д.В., Подрезов Н.Н., Егоров С.Н., Пирожков Р.В. Металлографические исследования структуры защитных покрытий, выполненных методом газопорошковой наплавки // Инженерный вестник Дона. 2014. №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2454

2. Шахова В.Н., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Получение облицовочной керамики с использованием несортированного боя тарных стекол // Экология и промышленность России. 2019. № 2. С. 36-41.

3. Котляр В.Д., Новикова А.С., Терёхина Ю.В. Технология и дизайн керамического кирпича с декоративным полимерным покрытием с эффектом деграде // Инженерный вестник Дона. 2013. №4. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4y2013/2091

4. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Утилизация керамических и полимерных отходов в производстве облицовочных композиционных материалов // Экология и промышленность России. 2019. №7. С. 36-41.

5. Arteiro A., Furtado C., Catalanotti G., Linde P., Camanho P.P. Thin-ply polymer composite materials: A review // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2020. Vol. 132. Article 105777.

6. Ющенко Д.А., Кузнецова Е.М. Перспективы применения полимерных композиционных материалов // Механики XXI века. 2015. № 14. С. 194-198.

7. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные полимерные композиционные материалы и их

применение // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. № 5. С. 245-256.

8. Сокольская М.К., Колосова А.С., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Связующие для получения современных полимерных композиционных материалов // Фундаментальные исследования. 2017. №10-2. С. 290-295.

9. Ершова О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 4-1. С. 14-18.

10. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г., Чухланова Н.В. Свойства пипериленистирольного сополимера наноструктурированного тетраэтоксисиланом // Бутлеровские сообщения. 2017. №9. С.139-143.

11. Демидчук Л.Б., Гивлюд Н.Н., Лобаев И.А. Огнестойкие защитные покрытия металлических поверхностей // Технологии техносферной безопасности. 2012. № 4 (44). С. 2.

12. Сухарева К.В., Андриясян Ю.О., Михайлов И.А., Попов А.А. Защитные покрытия на основе синтетических каучуков // Пластические массы. 2015. № 11-12. С. 57-63.

13. Яковлева А.А., Анциферов Е.А., Гусева Е.А., Садловский С.В. Влияние защитного покрытия на основе органического связующего на коррозионную устойчивость стали // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. № 4 (31). С. 600-611.

14. Markin V.S., Zaikov G.E. Concerning the diffusion model of the protective action of additives in polymeric coatings // Polymer Degradation and Stability. 1993. Vol. 40. Iss. 3. P. 389-394.

15. Pulikkalparambil H., Siengchin S., Parameswaranpillai J. Corrosion protective self-healing epoxy resin coatings based on inhibitor and polymeric

healing agents encapsulated in organic and inorganic micro and nanocontainers // Nano-Structures & Nano-Objects. 2018. Vol. 16. pp. 381-395.

16. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Связующие для радиопрозрачных композиционных материалов на основе эпоксидной смолы, модифицированной алкоксисиланами // Материаловедение. 2015. № 6. С. 31-36.

17. Усманова Э.Д., Парсанов А.С., Галимов Д.З., Мансурова А.А., Габидуллина Л.Р. Композиционные материалы на основе кремнийорганических соединений // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20. № 14. С. 62-65.

18. Долوماتов М. Ю., Тимофеева М. Ю. Особенности процессов адгезии растворов к металлическим субстратам // Пластические массы. 2003. №8. С. 19-22.

19. Чухланов В.Ю., Усачева Ю.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.А. / Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пипериленистирольных связующих с использованием гальваношлама в качестве наполнителя // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №12. С. 52-55.

References

1. Litvinova T.A., Mogilevskij D.V., Podrezov N.N., Egorov S.N., Pirozhkov R.V. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus). 2014. №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2454

2. Shakhova V.N., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S., Selivanov O.G. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2019. № 2. pp. 36-41.

3. Kotlyar V.D., Novikova A.S., Teryohina Yu.V. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus). 2013. №4. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4y2013/2091

4. Torlova A.S., Vitkalova I.A., Pikalov E.S., Selivanov O.G. Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2019. №7. pp. 36-41.



5. Arteiro A., Furtado C., Catalanotti G., Linde P., Camanho P.P. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2020. Vol. 132. Article 105777.
 6. Yushchenko D.A., Kuznecova E.M. Mekhaniki XXI veku. 2015. № 14. pp. 194-198.
 7. Kolosova A.S., Sokolskaya M.K., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S. Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij. 2018. № 5. pp. 245-256.
 8. Sokolskaya M.K., Kolosova A.S., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S. Fundamental'nye issledovaniya. 2017. №10-2. pp. 290-295.
 9. Ershova O.V., Ivanovskij S.K., Chuprova L.V., Bahaeva A.N. Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij. 2015. № 4-1. pp. 14-18.
 10. Chuhlanov V.Yu., Selivanov O.G., Chuhlanova N.V. Butlerovskie soobshcheniya. 2017. №9. pp.139-143.
 11. Demidchuk L.B., Givlyud N.N., Lobaev I.A. Tekhnologii tekhnosfernoj bezopasnosti. 2012. № 4 (44). P. 2.
 12. Suhareva K.V., Andriasyan Yu.O., Mihajlov I.A., Popov A.A. Plasticheskie massy. 2015. № 11-12. pp. 57-63.
 13. Yakovleva A.A., Anciferov E.A., Guseva E.A., Sadlovskij S.V. Izvestiya vuzov. Prikladnaya himiya i biotekhnologiya. 2019. T. 9. № 4 (31). pp. 600-611.
 14. Markin V.S., Zaikov G.E. Polymer Degradation and Stability. 1993. Vol. 40. Iss. 3. pp. 389-394.
 15. Pulikkalparambil H., Siengchin S., Parameswaranpillai J. Nano-Structures & Nano-Objects. 2018. Vol. 16. pp. 381-395.
 16. Chuhlanov V.Yu., Selivanov O.G. Materialovedenie. 2015. № 6. pp. 31-36.
-



17. Usmanova E.D., Parsanov A.S., Galimov D.Z., Mansurova A.A., Gabidullina L.R. Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta. 2017. T. 20. № 14. pp. 62-65.
18. Dolomatov M. Yu., Timofeeva M. Yu. Plasticheskie massy. 2003. №8. pp. 19-22.
19. Chuhlanov V.Yu., Usacheva Yu.V., Selivanov O.G., Shirkin L.A. Lakokrasochnye materialy i ih primeneniye. 2012. №12. pp. 52-55.