

М. Р. Зиганшина, А. В. Вахин

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ,
НАПОЛНЕННЫХ МАРГАНЕСОДЕРЖАЩИМИ ПИГМЕНТАМИ***Ключевые слова: манганиты, смола эпоксидная, температура стеклования, адгезия.**В работе исследовано влияние марганецсодержащих пигментов на физико-механические параметры эпоксидных покрытий в зависимости от степени окисления марганца и содержания пигмента.**Keywords: magnates, epoxy resin, glass- transition temperature, adhesion.**In this study investigated the influence of manganese pigments on the physico-mechanical properties of epoxy coatings, depending on the degree of oxidation of manganese and pigment content.*

Свойства композиционных материалов являются функцией различных факторов, определяемых особенностями строения и состава несущей фазы, дисперсных компонентов и закономерностями межфазного взаимодействия. Широкие возможности достижения заданных эксплуатационных характеристик наполненных полимерных материалов предоставляет регулирование состава и структуры включённого компонента – неорганических пигментов.

Дисперсные – твердые растворы со своеобразной взаимосвязью электро-физических, магнитных и структурных свойств, которые можно регулировать посредством изменения химического состава, легирования и управления технологическими процессами синтеза. Недостаточно изучены замещённые и незамещённые манганиты со значительной нестехиометрией как по кислороду, так и по катионам, связь кислородной и катионной нестехиометрии и её влияние на физические свойства манганитов.

Одним из путей регулирования межфазных характеристик наполненных покрытий представляется направленное изменение состава переходного слоя полимерной матрицы посредством применения пигментов различного состава и поверхностных свойств. Различие в характере сорбции различных плёнокообразователей на поверхности пигментных частиц, составляющих дисперсную фазу должно в значительной мере определять состав переходного слоя. Это в значительной степени определяет эксплуатационные свойства пигментированных покрытий. В качестве объектов исследования в данной работе выбраны новые марганецсодержащие пигменты МСБХ, где Х – формальная степень окисления марганца [1-3]. В качестве связующего использована эпоксидная смола Э-40 (ТУ 2225-154-05011907-97) (отвердитель – полиэтиленполиамин).

Исследована возможность регулирования указанными манганитами интенсивности межфазного взаимодействия и характеристик переходного слоя для достижения необходимого комплекса свойств наполненных покрытий различного назначения. Для эпоксидных полимеров особенность взаимодействия полимер-пигмент

осложняется с одной стороны тем, что покрытие формируется в результате отверждения низкомолекулярных олигомеров в присутствии пигмента, что может повлиять не только на надмолекулярную, но и на молекулярную структуру полимерной фазы вследствие реагирования реакционноспособных групп эпоксидных олигомеров с поверхностью пигментов и наполнителей. По этой же причине затруднительно разделить влияние поверхностных эффектов и технологических факторов процесса формирования покрытия.

Различие в строение поверхностного слоя частиц пигментов проявляется в различающихся значениях температуры стеклования, полученных методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Также установлено, что температура стеклования экстремально зависит от степени наполнения полимерной системы.

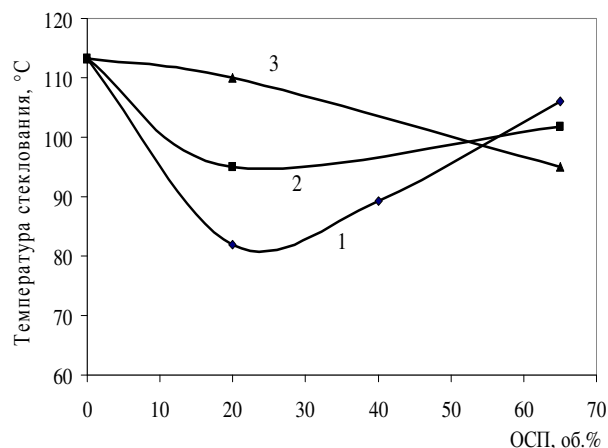


Рис. 1 - Зависимость температуры стеклования от наполнения для различных пигментов: 1 – МСБ3; 2 – МСБ4; 3 – МСБ5

Введение пигментов приводит к понижению температуры стеклования (рис. 1), обеспечивая, таким образом, пластифицирующее действие, обусловленное определённым соотношением функциональных групп на поверхности пигментных частиц. Для дисперсных манганитов, содержащих марганец в степени окисления +3 и +4 после достижения наполнении 20 об.% рассматриваемый

параметр возрастает вследствие повышения плотности сшивки эпоксидного пленкообразующего. Возрастает твердость покрытия. При достижении критического уровня наполнения картина влияния пигментов с различными степенями окисления меняется на обратную (при высоком содержании пигментов более значительную роль играет расструктурирующее влияние пигментов вне зависимости от различия в свойствах их поверхности).

Адгезия в соответствии с адсорбционной теорией рассматривается как результат проявления сил межмолекулярного взаимодействия между контактирующими молекулами адгезива и субстрата. По этой причине важно, чтобы адгезив и субстрат обладали полярными функциональными группами, способными к взаимодействию, как это следует из правила полярности. Существует взаимосвязь между количеством функциональных групп в адгезиве и величиной адгезионной прочности. Определено, что зависимость адгезионной прочности от содержания функциональных групп в адгезиве имеет ярко выраженный максимум. Достижение высокой адгезии между полимерной фазой и неорганическим наполнителем обеспечивается образованием прочной негидролизующей химической связи. Рост адгезионной прочности покрытия к стальной подложке наблюдается до некоторого содержания пигмента (рис. 2).

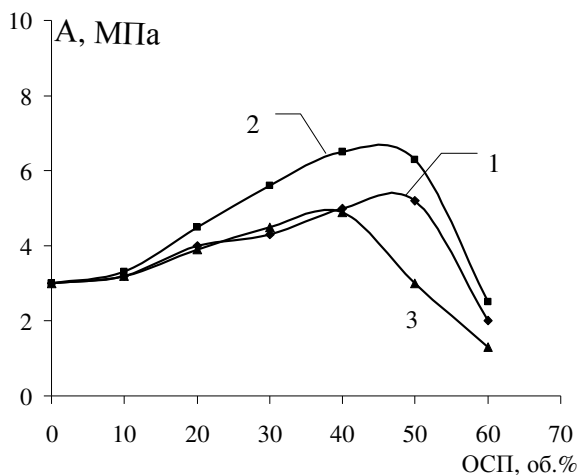


Рис. 2 - Зависимость адгезионной прочности (А) эпоксидных покрытий наполненных различными пигментами от содержания их в покрытии. 1 – МСБЗ; 2 – МСБ4; 3 – МСБ5

Характеристики переходного слоя и энергетика межфазного взаимодействия имеют определяющее значение для всего комплекса свойств наполненных полимерных материалов.

Изменение характера гетерогенных взаимодействий и состава переходной области полимерной матрицы, формируемой под воздействием поверхности пигментов, может явиться эффективным способом оптимизации эксплуатационных характеристик пигментированных покрытий.

Свойства поверхности оказывает значительное влияние на эксплуатационные свойства покрытия. Подтверждением служат результаты исследования деформационно-прочностных покрытий. На рис. 3 показаны результаты определения разрывной прочности упрочнённых эпоксидных плёнок.

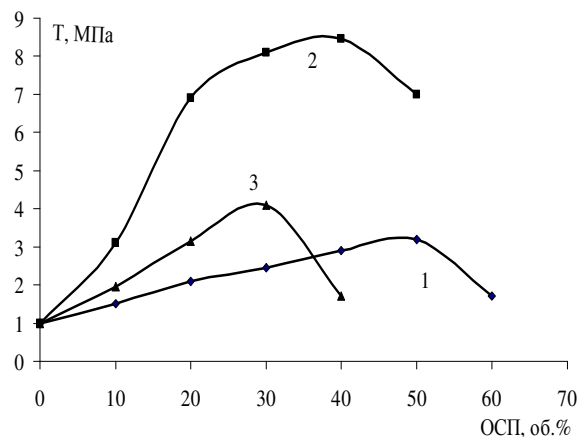


Рис. 3 - Зависимость относительной прочности при растяжении (Т) пигментированных эпоксидных плёнок. 1 – МСБЗ; 2 – МСБ4; 3 – МСБ5

Для всех рассматриваемых марганецсодержащих пигментов наблюдается усиливающий эффект. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что степень окисления марганца в значительной степени сказывается на относительной прочности покрытий. Как по адгезионной прочности, так и по прочности при растяжении наибольшим положительным влиянием отличается пигмент на основе марганца +4.

Литература

1. Зиганшина М.Р. Влияние условий синтеза осажденных марганецсодержащих пигментов на их свойства / М.Р. Зиганшина, С.Н. Степин, М.С. Пешкова, В.Е. Катнов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. – №10. – С. 34-36.
2. Зиганшина М.Р. Определение формальной степени окисления марганца в пигментах для полимерных покрытий // Вестник КГТУ – 2010. – №11. – С 529 – 532.
3. Зиганшина М.Р. Марганцевые пигменты для полимерных композиций декоративного назначения / М.Р. Зиганшина, Э.Д. Усманова // Вестник КГТУ – 2013. – №10. – С. 138 – 140.