

Р. Р. Катнова, П. В. Гришин, В. Е. Катнов,
С. Н. Степин

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ИМИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Ключевые слова: диоксид кремния, наноразмерные наполнители, эксплуатационные характеристики.

Исследовано влияние наноразмерного диоксида кремния, полученного двумя разными методами на эксплуатационные и оптические характеристики водных полиуретановых покрытий. Показано превосходство плазменного метода получения наноразмерного наполнителя перед химическим.

Keywords: silicon dioxide, nanoscale fillers, performance.

The influence of nano-sized silicon dioxide obtained by two different methods on the operational and optical characteristics of aqueous polyurethane coatings is investigated. The superiority of the plasma method of producing nano-sized filler before chemical is shown.

Для финишной отделки различных изделий часто применяют лаки, представляющие собой растворы натуральных или синтетических смол с функциональными добавками в среде органических растворителей. Однако их использование сопряжено с безвозвратной утерей растворителей в процессе сушки и сильным загрязнением атмосферы. Поэтому в последние годы с ужесточением требований экологической безопасности широкое применение получили лакокрасочные материалы на водной основе, в которых в качестве связующего и пленкообразующего веществ используются водные дисперсии органических полимеров. Естественно, преимущества в экологической полноценности подобных материалов негативно сказываются на их эксплуатационных характеристиках, в частности на барьерных, прочностных и декоративных свойствах. Поэтому работы по совершенствованию таких материалов весьма актуальны.

Одним из путей улучшения лаковых материалов на водной основе является применение в составе наноразмерных наполнителей, содержание которых, как показано в ряде работ [1-4], до определенных значений позволяет повысить стойкость покрытий (Пк) на их основе к физико-механическим воздействиям без потери прозрачности. Таким образом введение дисперсной фазы в состав прозрачной среды не способствует ее помутнению, что основано на способности видимого света огибать частицы с размером меньше длины его полуволны [5]. Наличие же в составе Пкмикро-размерных наполнителей, также приводит к улучшению физико-механических характеристик, однако снижает их прозрачность.

Для получения наноразмерных наполнителей используют различные методы, при этом, часто, продукты одной химической природы, полученные разными методами, имеют различающиеся свойства.

В данной работе исследовано влияние нанодисперсного наполнителя на основе диоксида кремния (SiO_2), полученного двумя разными методами, на эксплуатационные и оптические свойства полимерных покрытий. В качестве

пленкообразующей основы Пк была использована водная полиуретановая дисперсия «Аквапол 24» производства ООО НПП «Макромер» (г. Владимир). Наполнителем служили наночастицы SiO_2 , полученные плазменным (КП) [2,6] и золь-гель (КЗ) [7,8] методами, представляющие собой водные наносuspensions.

Средний размер частиц в использованных золях, определенный спектрофотометрическим методом [5] (спектрофотометр Proscan MC 122), составил при КП получения наночастиц SiO_2 - 25 нм, а при КЗ - 27 нм. При этом дисперсный состав наносuspensionей SiO_2 , полученный при помощи лазерного дифракционного анализатора Malvern Zetasizer Nano ZS, фотонного корреляционного спектрофотометра Photocor Complex, а также анализатора частиц ZetaPALS/BI-MAS, практически совпадает (КП: 19,3-35,1 нм, КЗ 15,2-31,7 нм).

Композиции для получения Пк готовили смешением расчетных количеств пленкообразующей дисперсии и наносuspensionей при помощи лабораторного перемешивающего устройства. Пк наносили на стеклянные подложки различных размеров при помощи краскораспылительного пистолета (с технологией HVLP) в несколько слоев с промежуточной сушкой в течение 1 ч и окончательной в течение 4 часов. Толщина сформированных Пк составляла 50 ± 5 мкм (150 ± 5 мкм, для определения износостойкости). Блеск Пк оценивали с помощью спектрофотометра Proscan MC 122 под углом падения света 45° , а для определения коэффициента диффузного отражения Пк использовали ручной спектрофотометр X-Rite Color Digital Swatchbook®.

Оценку сопротивления вдавливанию Пк проводили по глубине отпечатка сферического наконечника с диаметром наконечника 1 мм, твердость по Персозу – на маятниковом приборе ТМЛ типа А (ГОСТ 5233-89). Стойкость к абразивному износу определяли при помощи прибора Taber 5155. Критерием износостойкости служило значение потери массы Пк от числа оборотов, соответствующее усредненному значению

количества оборотов, необходимого для износа (потери) 1 мг Пк (I).

На первом этапе работы исследовали оптические свойства покрытий. Из представленных на рис. 1а концентрационных зависимостей блеска (Б) видно, что данный параметр уменьшается при увеличении концентрации оксида кремния, полученного КЗ, и остается практически неизменным при наполнении полимерного Пк оксидом кремния, полученным КП. Наблюдаемая для Пк, наполненных SiO_2 (КЗ), зависимость, а именно снижение блеска при $C_{\text{SiO}_2} > 3\%$, может быть вызвана увеличением шероховатости поверхности за счет увеличения доли наполнителя, особенно в приповерхностном слое покрытия.

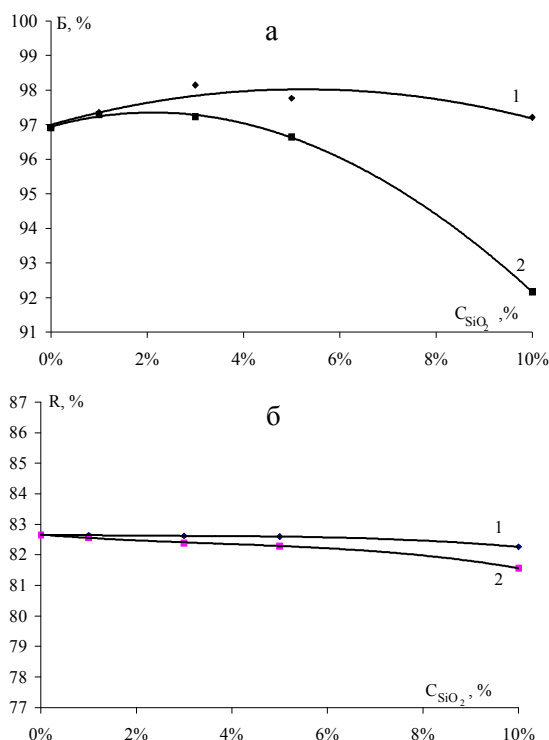


Рис. 1 – Зависимость блеска (а) и коэффициента диффузного отражения (б) полиуретановых Пк от содержания наноразмерного SiO_2 , полученного КП (1) и КЗ (2)

Однако при этом не наблюдается увеличение диффузного отражения этих Пк (рис. 1б), что, как правило, нехарактерно при увеличении шероховатости данных систем. В случае же полиуретановых Пк, наполненных оксидом кремния, полученным КП, существенное изменение их оптических характеристик не наблюдается.

На следующем этапе работы исследовали физико-механические свойства покрытий. Анализ данных, приведенных на рис. 2а, показывает, что с увеличением содержания оксида кремния, полученного КЗ, в составе Пк снижается их твердость по Персозу и увеличивается сопротивление вдавливанию. Такое различие, казалось бы, схожих параметров, по-видимому, связано с увеличением шероховатости поверхности

и особенностями методик измерения. Однако данные, представленные на рис. 2б и характеризующие Пк, наполненные SiO_2 (КП), показывают экстремальную концентрационную зависимость сопротивления вдавливанию и плавное снижение твердости по Персозу, причем максимальное значение сопротивления вдавливанию наблюдается для Пк, содержащих 3-4% наноразмерного оксида кремния. Данное обстоятельство может быть интерпретировано различным влиянием наноразмерного SiO_2 на структуру Пк в момент его формирования.

Исследование стойкости сформированных покрытий к износу (рис. 3) показало наличие экстремальной зависимости данного параметра при использовании в качестве наполнителя наноразмерного оксида кремния, полученного плазменным методом.

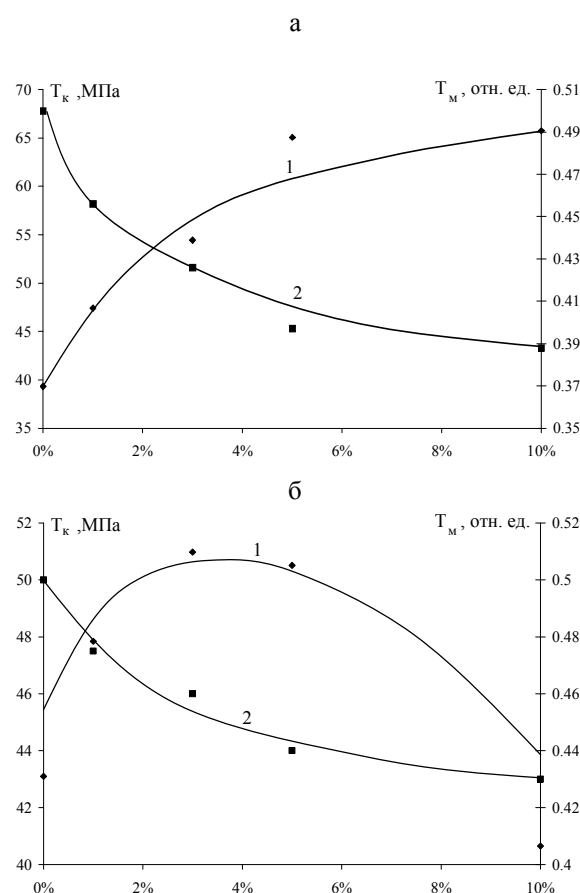


Рис. 2 – Зависимость сопротивления вдавливанию (1) и твердости по Персозу (2) полиуретановых Пк от содержания наноразмерного SiO_2 , полученного КЗ (а) и КП (б)

Введение в состав Пк данного наполнителя способствует увеличению износостойкости до 4,7 оборот/мг (в 2 раза) при 7%-ном содержании. Увеличение содержания наноразмерного SiO_2 , полученного КЗ, в составе Пк не приводит к изменению данного показателя.

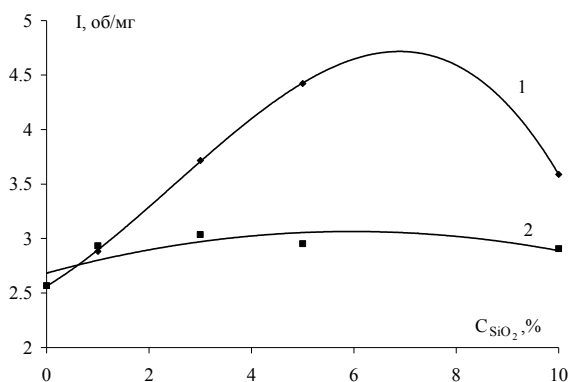


Рис. 3 – Зависимость износостойкости полиуретановых Пк от содержания наноразмерного SiO₂, полученного КП(1) и КЗ (2)

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о влиянии способа получения наноразмерного SiO₂ на свойства полиуретановых покрытий. Из результатов экспериментов видно, что использование в качестве наполнителя наноразмерного оксида кремния, полученного плазмодинамическим методом, до определенного его содержания приводит к улучшению физико-

механических характеристик полиуретановых Пк без ухудшения оптических свойств.

Литература

1. В.Е. Катнов, С.Н. Степин, Катнова, Р.Р. Мингалиева, П.В. Гришин, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 7, 95-96 (2012);
2. П.В. Гришин, В.Е. Катнов, Р.Р. Катнова, В сб. *Перспективное развитие науки, техники и технологий*. ИП Кашеев Олег Витальевич, Курск, **Т.1**, 2013. С. 342-346;
3. М.С. Петровнина, П.В. Гришин, В.Е. Катнов, В сб. *Перспективное развитие науки, техники и технологий*. ИП Кашеев Олег Витальевич, Курск, **Т.3**, 2013. С. 70-74;
4. G. Michael, ЛКМ и их применение, 6, 42-47 (2007);
5. В.Е. Катнов, С.Н. Степин, *Вестник Казанского технологического университета*, 6, 275-279 (2010);
6. В.Е. Катнов, Е.В.Петрова, С.Н.Степин, А.Ф.Дресвянников, И.Г. Гафаров, *Вестник Казанского технологического университета*, 14, 220-223 (2011);
- 7.Р.К Айлер, *Химия кремнезема*. Мир, Москва, 1982. 712с;
8. Н.А. Шабанова, *Химия и технология нанодисперсных оксидов*. ИКЦ «Академкнига», Москва, 2006. 309с.

© **Р. Р. Катнова** - асп. каф. химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий КНИТУ, rimza1988@mail.ru; **П. В. Гришин** - инж. «Управления по получению и модификации наночастиц» ЦКП «Нanomатериалы и нанотехнологии» КНИТУ, pvgrishin@live.ru; **В. Е. Катнов** – канд. хим. наук, докторант каф. химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий КНИТУ, vkatnov@yandex.ru; **С. Н. Степин** – д-р хим. наук, проф., зав. каф. химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий КНИТУ, stepin@kstu.ru.

© **R. R. Katnova** - graduate student of «Chemical Technology of paints, lacquers and coatings» Department, FSEI HPE KNRTU, rimza1988@mail.ru; **P. V. Grishin** - an engineer of the«Nanoparticles preparation and modification management» of CCU «Nanomaterials and Nanotechnology», FSEI HPE KNRTU, pvgrishin@live.ru; **V. E. Katnov** - Ph.D., doctoral candidate of «Chemical Technology of paints, lacquers and coatings» Department, FSEI HPE KNRTU, vkatnov@yandex.ru; **S. N. Stepin** - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of. «Chemical Technology of paints, lacquers and coatings» Department, FSEI HPE KNRTU, stepin@kstu.ru.