

На правах рукописи

Нгуен Ван Нган

**Разработка композиционных материалов на основе
эпоксисодержащих олигомеров с повышенной
химической и биологической стойкостью**

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластмасс Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: Доктор технических наук, профессор
Осипчик Владимир Семенович
профессор кафедры технологии переработки
пластмасс, Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: Доктор химических наук
Калугина Елена Владимировна
начальник управления исследования материалов,
заместитель директора НИИ «Группа Полипластик»

Кандидат технических наук
Подорожко Елена Анатольевна
старший научный сотрудник лаборатории
криохимии биополимеров, Институт
элементоорганических соединений имени
А.Н. Несмеянова РАН

Ведущая организация: АО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова»

Защита состоится «28» августа 2019 г. В 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., Д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева или на сайте <http://diss.muctr.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01

Биличенко Ю.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние десятилетия достигнут огромный прогресс в борьбе с коррозией за счет применения различных технологий нанесения покрытий. Тем не менее, существует много проблем в долгосрочной защите металлов от коррозии. Для эффективного и действенного функционирования покрытия должны обладать достаточной прочностью, хорошей адгезией к субстрату, гибкостью и ударной вязкостью, трещиностойкостью, устойчивостью к появлению царапин, а также сохранять свою целостность при воздействии ударной нагрузки, растворителей, механического воздействия и суровых погодных условий.

В исследовании показано, что полимерные гибридные покрытия обеспечивают хорошую защиту металлических подложек, таких как алюминий и сталь. Показано, что химическая модификация эпоксидных систем позволяет получить химически и биологически стойкие гибридные покрытия на основе фосфорсодержащей эпоксидной смолы с высоким содержанием полиуретановых групп, модифицированной полисилоксаном и нанодобавками.

Цель работы: Разработка эпоксисодержащих композиций с повышенной химической и биологической стойкостью и создание покрытий на их основе.

Научная новизна заключается в следующем:

–Синтезированы эпоксиуретановые олигомеры, содержащие кремнийорганический каучук, обладающие высокой прочностью, улучшенными физико-химическими свойствами и повышенной температурой стеклования.

–Установлено, что в процессе отверждения полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров возможно, за счет ускорения процесса отверждения, управлять структурой образующихся продуктов, их физико-механическими характеристиками, а также ускорить процесс образования сетчатых полимеров.

–Определено оптимальное количество наночастиц ZnO, позволившее улучшить эксплуатационные характеристики полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров: снизить остаточные напряжения, ускорить процесс релаксации и получить покрытия с высокой химической и коррозионной стойкостью.

–Установлено, что разработанные составы имеют улучшенные адгезионные и эксплуатационные характеристики, обладают высокой химической и биологической

стойкостью и устойчивостью к ультрафиолетовому излучению и могут использоваться в качестве антикоррозионного покрытия.

Теоретическая и практическая значимость. Проведены исследования влияния различных модификаторов на физико-механические, гидрофобные и термомеханические свойства, морфологию, химическую и биологическую стойкость эпоксидных композиций.

Разработаны безопасные антикоррозионные и противообрастающие покрытия, прошедшие лабораторные испытания, а также натурные испытания в Южном Вьетнаме.

Достоверность и апробация полученных результатов. Достоверность экспериментальных результатов, полученных в работе, обеспечивается применением общепринятых современных методов исследования, таких как, ротационная вискозиметрия, динамический механический анализ, инфракрасная спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, термогравиметрический анализ, сканирующая электронная микроскопия.

Основные результаты диссертационной работы представлены на XII, XIII и XIV Международных Конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», «МКХТ-2017» и «МКХТ-2018», г. Москва.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 6 статей, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 151 странице машинописного текста, иллюстрирована 44 рисунками и 6 таблицами. Работа состоит из введения, литературного обзора, объектов и методов исследования, результатов и их обсуждения, выводов и списка использованной литературы из 131 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и практическая значимость работы.

В первой главе приведен обзор научных публикаций и патентов, посвященных гибридным эпоксидно-силиконовым материалам, используемым в качестве защитных покрытий для различных металлических или архитектурных поверхностей. Силиконовые компоненты повышают устойчивость к атмосферным воздействиям, так

как эпоксид-силоксановые покрытия проявляют улучшенную долговечность и хорошую адгезию к стали, обладают надежной защитой от коррозии. Модификатор, в качестве которого выбраны наночастицы ZnO, может быть использован как эффективный биоцидный агент против обрастания в покрытиях.

Во второй главе приведены объекты и методы исследований. В работе использовали эпоксидиановый олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), для модификации которого применяли трис(п-изоцианатофенил)тиофосфат (ТИТФ) производства компании BAYER, диметилсилоксановый каучук СКТН-А, 3-триэтоксисилилпропиламин (АГМ-9) и наночастицы ZnO (Bochemie, Чехия). В качестве отвердителя применяли циклический амин – изофторондиамин производства компании Evonik Industries AG (Германия).

ИК-спектры мономеров и полимеров регистрировали инфракрасным спектрометром Nicolet-380. ^1H , ^{13}C , ^{31}P ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker 200 МГц NMR с $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ и CDCl_3 в качестве растворителей. Динамический механический анализ проводили на приборе Perkin Elmer DMA8000. Термическую стабильность оценивали методом термогравиметрического анализа (ТГА) (NETZSCH STA 449 F5 Jupiter). Морфологию и структуру поверхности материалов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL 1610LV. Испытание на химическую стойкость проводили в соответствии со стандартом по ГОСТ 12020-72. Методы ускоренных коррозионных испытаний проводили по ГОСТ 9.308-85. Испытания на устойчивость к воздействию плесневых грибов проводили по ГОСТ 9.050-75.

В третьей главе приводится обсуждение полученных результатов.

3.1 Синтез полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров.

Данная глава настоящего исследования посвящена синтезу полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров. Процесс проводили в 2 этапа. Первый этап заключался в следующем. Синтез фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы (EU) осуществляли по схеме 1. Строение полученного продукта определялись ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопией. Взаимодействие между -NCO в ТИТФ и вторичной -ОН в ЭД-20 было подтверждено исчезновением пика,

характерного для группы -NCO (2270 см^{-1}) и появлением пиков связи -NH , -CO и -CN , наблюдаемых при $3300 - 3500$, 1734 и 1409 см^{-1} (рис.1).

По спектру ^1H -ЯМР, как показано на рисунке 2, химический сдвиг (з) -NH появляется при 7,2 м.д., а химический сдвиг (ж) CH-O- появляется на уровне 2,9 м.д., что подтверждает образование уретановых связей. Кроме того, химические сдвиги на уровне 2,69-3,28; 4,0 и 6,8-7,2 м.д. подтверждают наличие оксиранового кольца, метиленовой группы и ароматического кольца в эпоксидном олигомере, то есть уретановых групп в модифицированной ЭД-20.

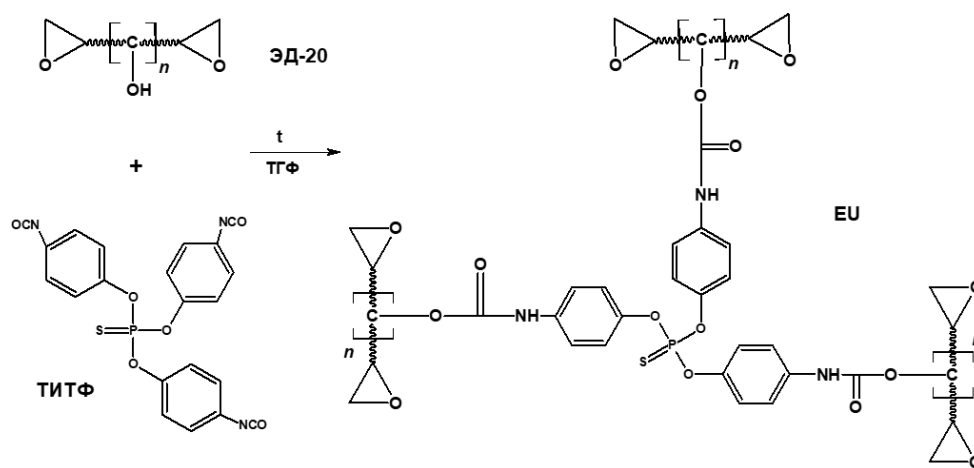


Схема 1. Синтез фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы (EU)

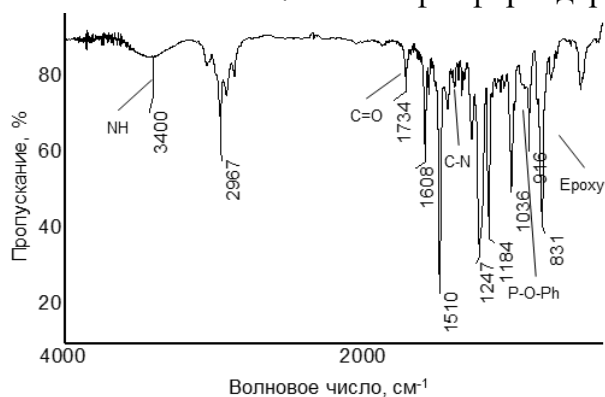


Рис.1. ИК спектр продукта EU

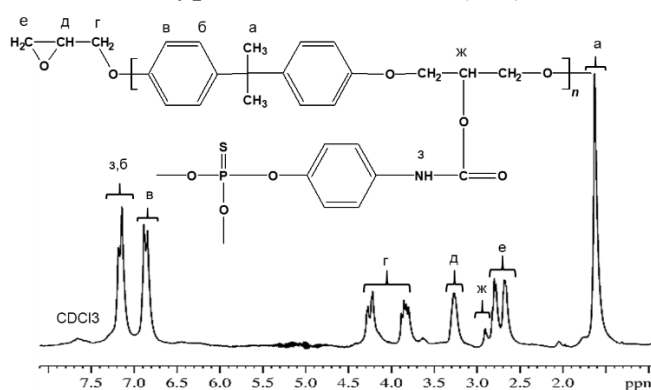


Рис.2. Спектр ^1H ЯМР продукта EU

Второй этап. Модификация фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы диметилсилоксановым каучуком СКТН-А. Полученные продукты определялись ИК- и ^1H ЯМР спектроскопией. Взаимодействие эпоксиуретана (EU) с аминогруппой и этоксигруппой в АГМ-9 с гидроксильной группой в СКНТ-А подтверждено ИК-спектром, в котором показано снижение интенсивности пика, характерного для эпоксигруппы (916 см^{-1}), повышение интенсивности пиков гидроксильной группы в

эпоксидной смоле (3400 см^{-1}) и первичной аминогруппы в АГМ-9 (1495 см^{-1}), а также снижение интенсивности пика $-\text{Si}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (2850 см^{-1}) и образование связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (1133 см^{-1}). Другой характерный пик наблюдается при 800 см^{-1} , что представляет собой асимметричный пик $\text{Si}-\text{CH}_3$ (рис.3).

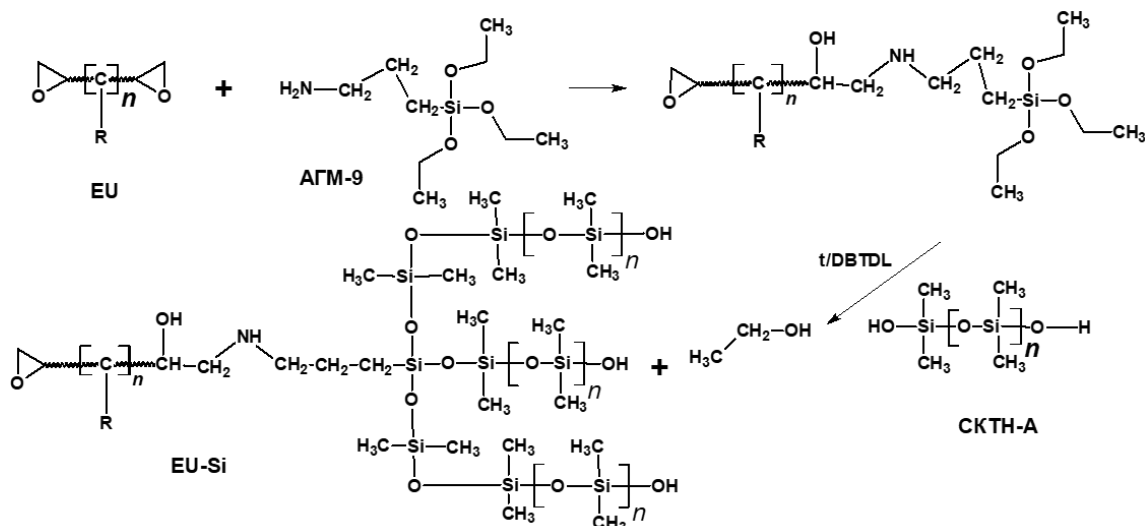


Схема 2. Получение связующего EU-Si

В спектрах ^1H ЯМР EU-Si (рис.4) показано, что большой химический сдвиг (1) наблюдается при 0,1-0,22 м.д., что соответствует метильным группам связи $\text{Si}-\text{CH}_3$. Химические сдвиги $-\text{CH}_2-$, происходящие из $-\text{Si}-^2\text{CH}_2-^3\text{CH}_2-^4\text{CH}_2-$, были обнаружены в 2 - 2,9; 3- 1,2 и 4- 2,6 м.д., соответственно, что свидетельствует об образовании связи между силоксаном и эпоксидными олигомерами.

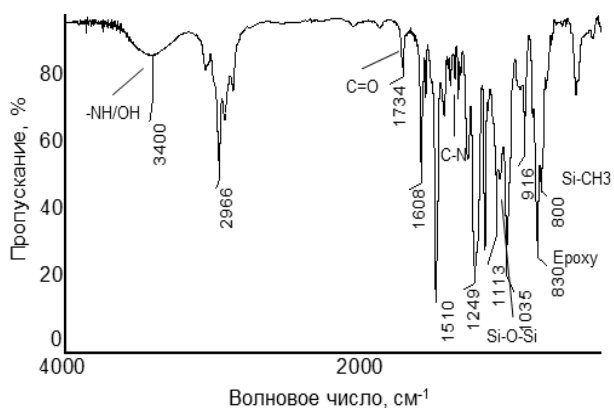


Рис.3. ИК спектр продукта EU-Si

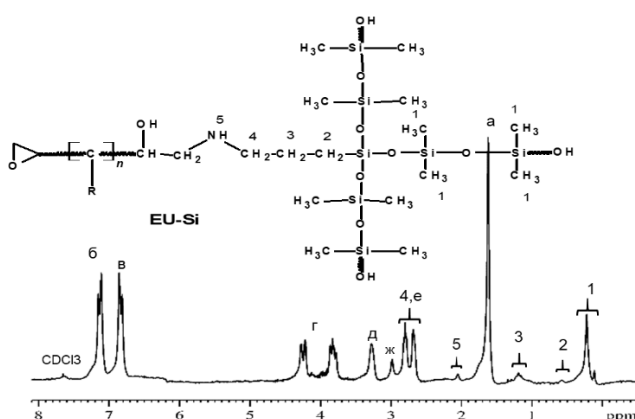


Рис.4. Спектр ^1H ЯМР продукта EU-Si

Таким образом, с помощью метода ИК, ЯМР спектроскопии подтверждено образование силицированных эпоксиуретановых олигомеров.

Для поиска оптимального соотношения ЭД-20: ТИТФ: СКТН-А проведен синтез полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров при различных

массовых отношениях, приведенных в таблице 1. Исследовали физико-механические и термомеханические характеристики каждого состава.

Таблица 1. Составы модификаторов и композиций на основе ЭД-20

Марки композ.	Состав модификатора (м.ч.)				Кол-во отвер. (м.ч.)	$\sigma_{\text{разрыв}}$ (МПа)	Относ. удлиня. (%)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)
	ЭД-20	ТИТФ	АГМ-9	СКТН-А				
E-0	100				27.5	48	6	143
E-5Si	100		3	5	26	73	10	138
E-10Si	100		3	10	26	49	10	134
E-15Si	100		3	15	26	44	11	124
EU3-0	100	3			27.5	77	11	118
EU3-5Si	100	3	3	5	26	57	8	112
EU3-10Si	100	3	3	10	26	70	11	115
EU3-15Si	100	3	3	15	26	42	8	112
EU5-0	100	5			27.5	78	11	106
EU5-5Si	100	5	3	5	26	72	14	107
EU5-10Si	100	5	3	10	26	69	12	122
EU5-15Si	100	5	3	15	26	49	10	116
EU7-0	100	7			27.5	89	14	108
EU7-5Si	100	7	3	5	26	59	10	102
EU7-10Si	100	7	3	10	26	68	13	106
EU7-15Si	100	7	3	15	26	55	9	112

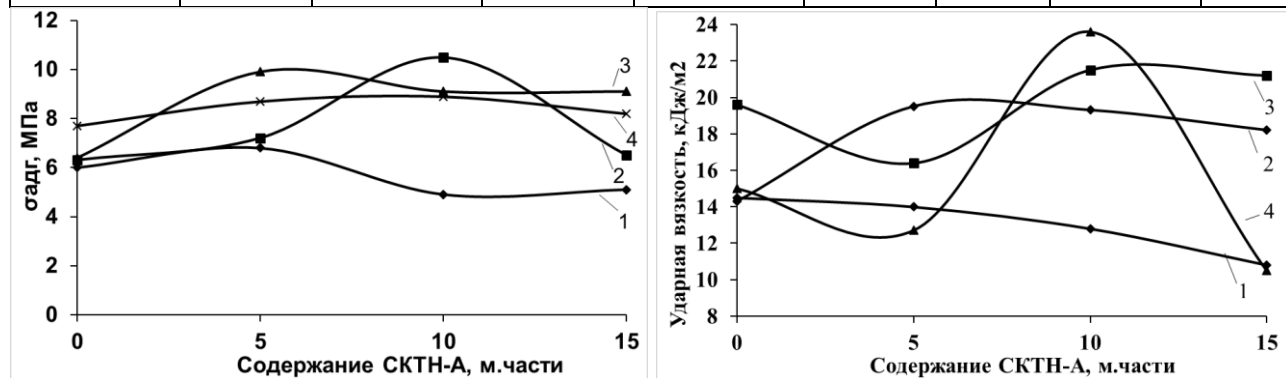


Рис.5. Зависимость адгезионной прочности и ударной вязкости эпоксиуретановой смолы: 1- E; 2- EU3; 3-EU5; 4- EU7 от содержания СКТН-А

На основании анализа полученных результатов установлено, что модификация фосфорсодержащей эпоксиуретановой смолы диметилсилоксановым каучуком СКТН-А приводит к увеличению значений физико-механических характеристик и температуры стеклования связующих. На основании этого был выбран состав EU5-10Si, обладающий максимальной адгезионной прочностью, повышенными прочностью при разрыве, ударной вязкостью, температурой стеклования, а также

лучшими технологическими свойствами. Применение этого состава открывает возможности для создания композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

3.2 Исследование свойств полисилоксансодержащих эпоксиуретановых полимеров.

В данной части работы проведено обширное исследование структуры, термомеханических свойств и морфологии полисилоксансодержащих эпоксиуретановых композиций, а также оценка их стойкости к действию химических сред. Для отработки технологии получения материалов на основе эпоксидных олигомеров важным является изучение процесса отверждения, который исследовался методом вискозиметрии и ИК- спектроскопии.

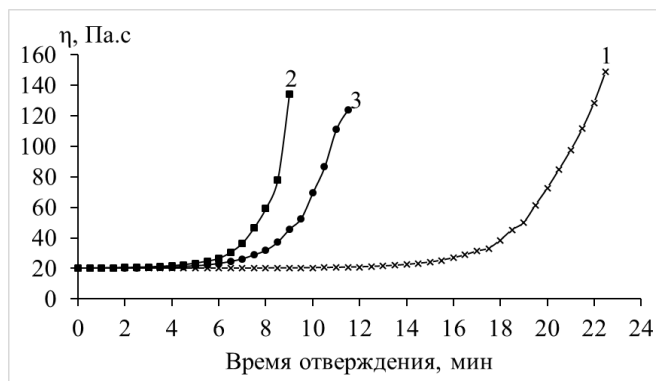


Рис.6. Зависимость динам. вязкости композитов от $t_{\text{отвер.}}$ при температурах 80 °C: 1 – E; 2 – EU5; 3 – EU5-10Si

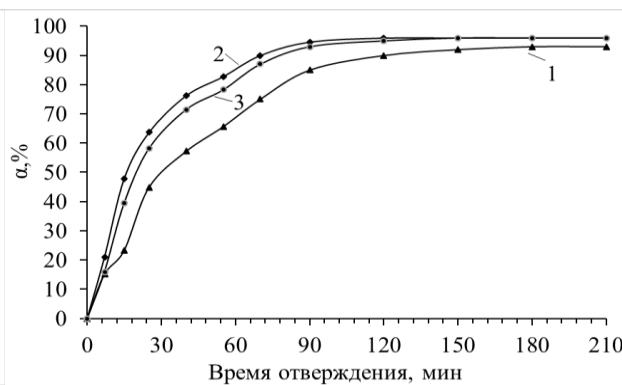


Рис.7. Изменение конверсии эпоксидных групп в процессе отверждения: 1- E; 2- EU5; 3- EU5-10Si

Из полученных результатов видно, что нарастание динамической вязкости композитов и конверсия эпоксидных групп α существенно зависит от присутствия как ТИТФ, так и СКНТ-А (рис.6,7). Так, в эпоксиуретановых композициях EU конверсии эпоксидных групп выше, чем в немодифицированной смоле ЭД-20 (E), а введение СКНТ-А приводит к некоторому уменьшению степени превращения по сравнению с EU-олигомером, вероятно, вследствие того, что каучук препятствует взаимодействию изофорондиаминa с ЭД-20. Было отмечено, что введение ТИТФ и СКНТ-А ускоряет процесс отверждения.

Исследование релаксационных процессов показало (рис.8), что наименьшая величина модуля упругости соответствует эпоксиуретановым композициям, модифицированным кремнийорганическим каучуком (EU-Si), подтверждая тем

самым пластификационный эффект связей Si–O–Si. Эпоксиретановые системы имеют максимальное значение модуля упругости, которое объясняется увеличением плотности сшивки в этих композициях.

Из рисунка 8 также видно, что температура стеклования (T_g) для немодифицированной композиции (смола ЭД-20) является 152°C. Эпоксиретановая композиция имеет гибкую цепь и более низкую температуру стеклования (141°C). В случае систем EU-Si, содержащих кремнийорганический каучук, сдвиг T_g происходит в сторону более высоких значений по сравнению с эпоксиретановыми системами EU, что обусловлено, вероятно, образованием более плотной сети силоксановых связей в матрице. Кроме того, для тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) систем EU-Si наблюдается широкий и высокий пик, который подтверждает это предположение.

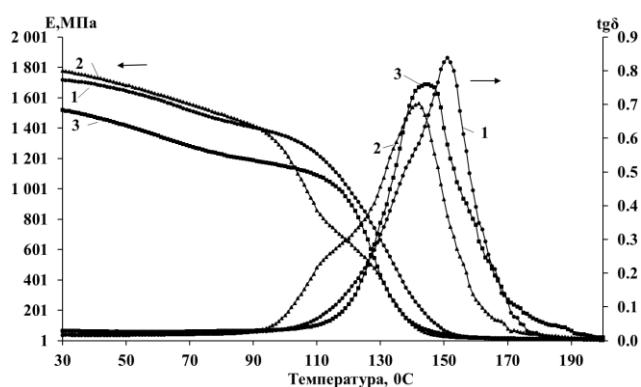


Рис.8. Температурная зависимость модуля упругости и тангенса угла мех. потерь композиций: 1- E; 2- EU; 3- EU-Si

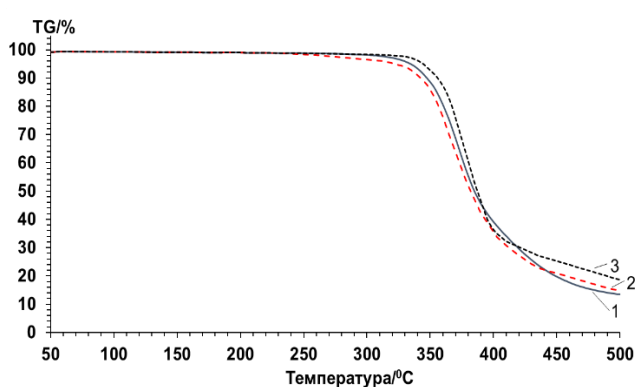


Рис.9. Термограммы ТГА:
1- E; 2- EU и 3- EU-Si

Термическая стабильность исследуемых модифицированных эпоксиретановых композиций представлена на рисунке 9, из которого видно, что включение полиуретановых звеньев в эпоксидную смолу несколько снижает термическую стабильность систем. Однако, введение кремнийорганического каучука в EU-олигомер в количествах от 10 мас. ч. приводит к повышению термической стабильности системы, что можно объяснить образованием термически стабильных силоксановых связей. Наблюдается снижение массы на 10 % для композиции EU-Si при 355 °C и для композиции EU — при 342 °C. Морфология модифицированных эпоксидных систем представлена на рисунке 10.

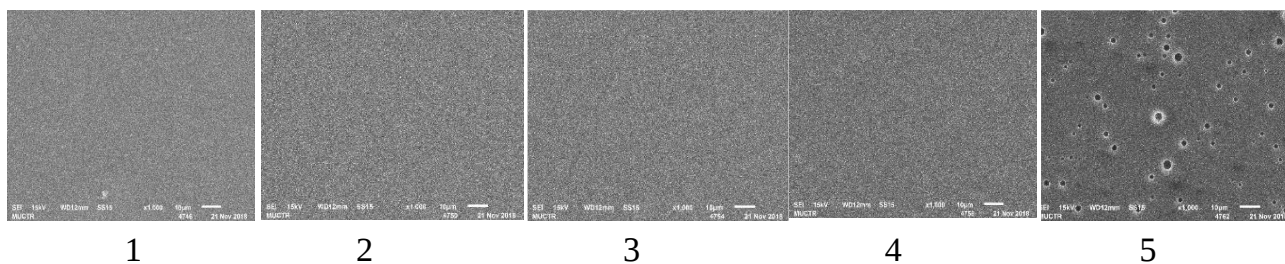


Рис.10. Микрофотографии поверхностей образцов композитов: 1- E; 2- EU; 3- EU5-5Si; 4- EU5-10Si; 5- EU5-15Si

Поверхности полисилоксансодержащих эпоксиуретановых матриц EU5-5Si и EU5-10Si имеют однородную микроструктуру (рис. 10,3-4). Примечательно, что не наблюдалась агломерация частиц каучука даже при содержании СКНТ-А в количестве до 10 м.ч. Происходит равномерное распределение частиц каучука в матрице, так как СКНТ-А ковалентно связан с эпоксидной цепью уретановыми этоксисилановыми связями.

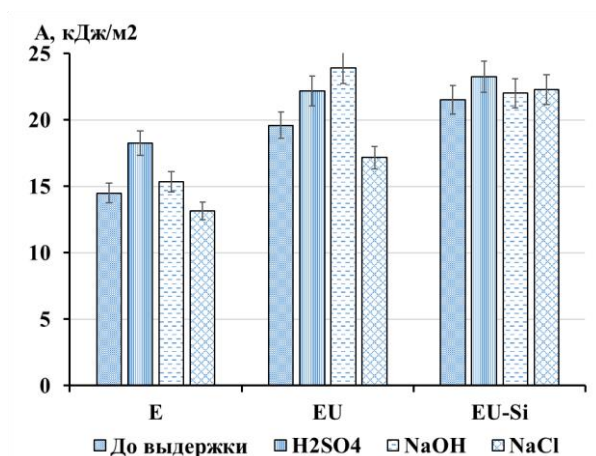


Рис.11. Изменение ударной вязкости композиций после погружения в химические среды (7 дней)

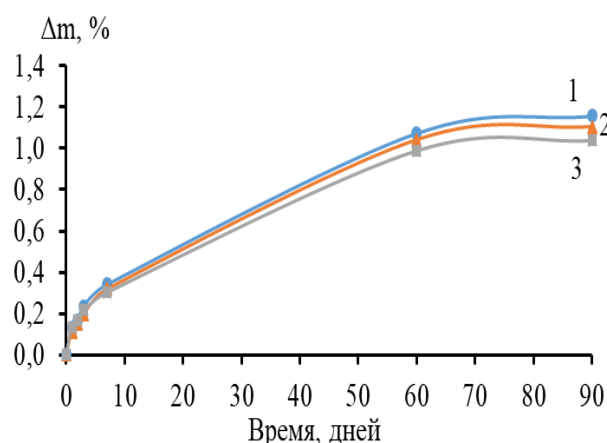


Рис.12. Кривые набухания композитов (1- E; 2- EU; 3- EU-Si) в растворе 10% H_2SO_4

Испытание на стойкость к действию химических сред проводили в соответствии с ГОСТ 12020-72, а также измеряли ударную вязкость отвержденных образцов после погружения в течение 7 дней в химические среды. Из рисунков 11-14 видно, что композиты E, EU и EU-Si устойчивы к действию химических растворов, а наибольшей устойчивостью обладает композиция EU-Si, что связано с сетчатой структурой и гидрофобным характером данной композиции.

Модификация полимеров кремнийорганическими соединениями позволяет существенно расширить области их применения и удовлетворить увеличивающиеся потребности народного хозяйства в новых материалах с ценными свойствами.

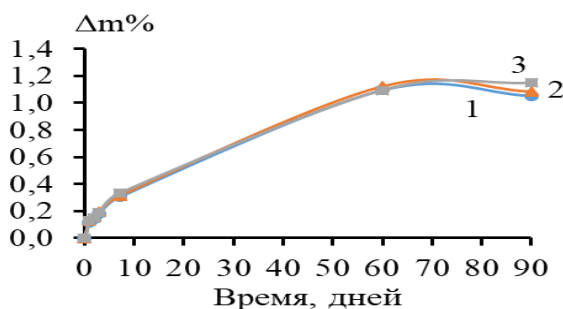


Рис.13. Кривые набухания композитов (1- E; 2- EU; 3- EU-Si) в р-ре 10% NaOH

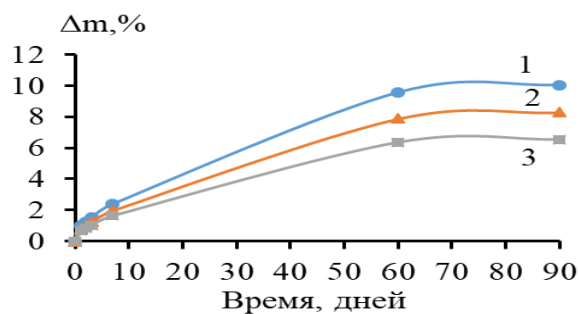


Рис.14. Кривые набухания композитов (1- E; 2- EU; 3- EU-Si) в растворе 10% NaCl

3.3 Модификация полисилоксаносодержащих эпоксипротоиановых олигомеров наночастицами ZnO.

Проведено изучение влияния наночастиц ZnO на механические свойства, смачиваемость, антикоррозионные свойства, структуру и морфологию поверхности разработанных полисилоксаносодержащих эпоксипротоиановых покрытий.

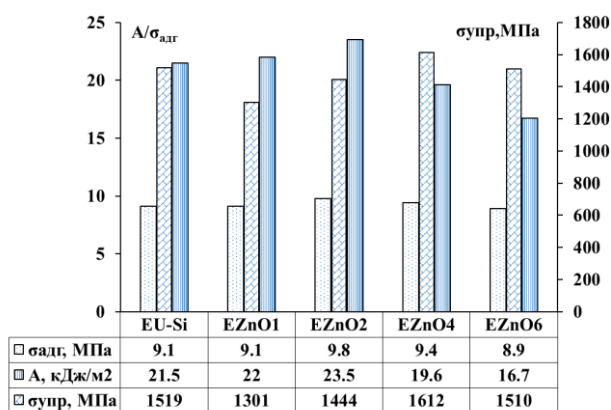


Рис.15. Физико-механические свойства эпоксидных нанокомпозиций

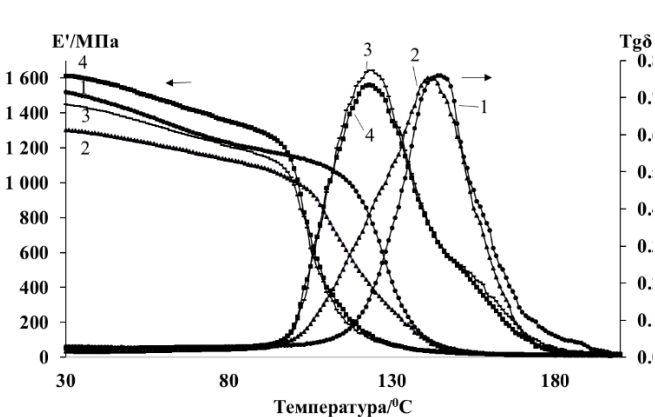


Рис.16. Темп. зависимости E' и $Tg\delta$ комп.: 1- EU-Si; 2- EZnO1; 3- EZnO2; 4- EZnO4

Введение наночастиц ZnO в EU5-10Si матрицу осуществляли методом интеркаляции в количестве 1 м.ч., 2 м.ч., 4 м.ч. и 6 м.ч. соответственно композициям EZnO₁, EZnO₂, EZnO₄ и EZnO₆. Результаты влияния наночастиц ZnO на термомеханические свойства композиций показано на рисунках 15-16. Видно, что введение наночастиц повышает адгезионную прочность, ударную вязкость при содержании наночастиц ZnO в композиции в количестве 1-2 м.ч., а модуль упругости при содержании наночастиц ZnO в количестве 4-6 м.ч.

Динамический механический анализ подтвердил увеличение ширины кривой механических потерь и модуля упругости в стеклообразной и эластичной области наномодифицированной EU-Si композиции с увеличением содержания наночастиц

ZnO. Это указывает на то, что влияние частиц минерального нано-ZnO на улучшение механических свойств нанокомпозита является более важным, чем уменьшение сшивания связующего при снижении температуры стеклования. Более высокий и широкий пик кривой механических потерь подтверждает гомогенное распределение наночастиц и высокие демпфирующие свойства эпоксидного покрытия, включающего наночастицы ZnO в количестве 2 м.ч.

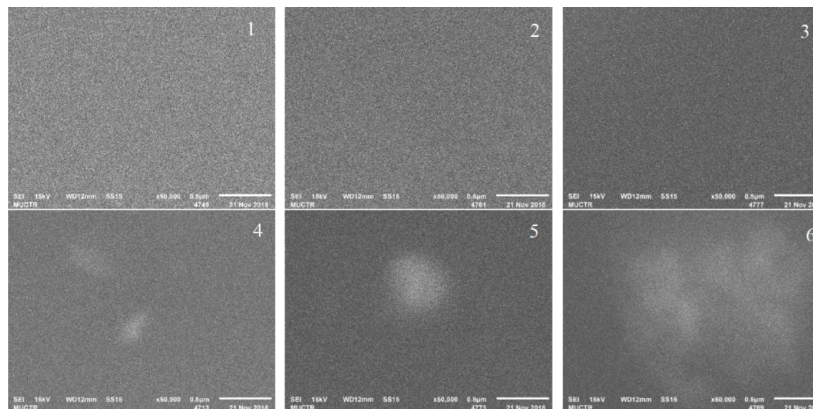


Рис.17. Изображения сканирующего электронного микроскопа поверхностей композитов 1- E; 2- EU-Si; 3- EZnO₁; 4- EZnO₂; 5-EZnO₄ и 6 – EZnO₆

Показано улучшение гидрофобности покрытий, что может быть связано с увеличением краевого угла смачивания при введении наночастиц ZnO за счет увеличения шероховатости поверхности при их введении в EU-Si матрицу.

Микрофотографии СЭМ поверхности

образцов с наночастицами ZnO в количестве 1, 2 м.ч. (рис.17,3-4) показывают, что наночастицы ZnO равномерно диспергированы в полимерной матрице, а при их большем содержании видны небольшие количества агломератов (рис.17, 4-6).

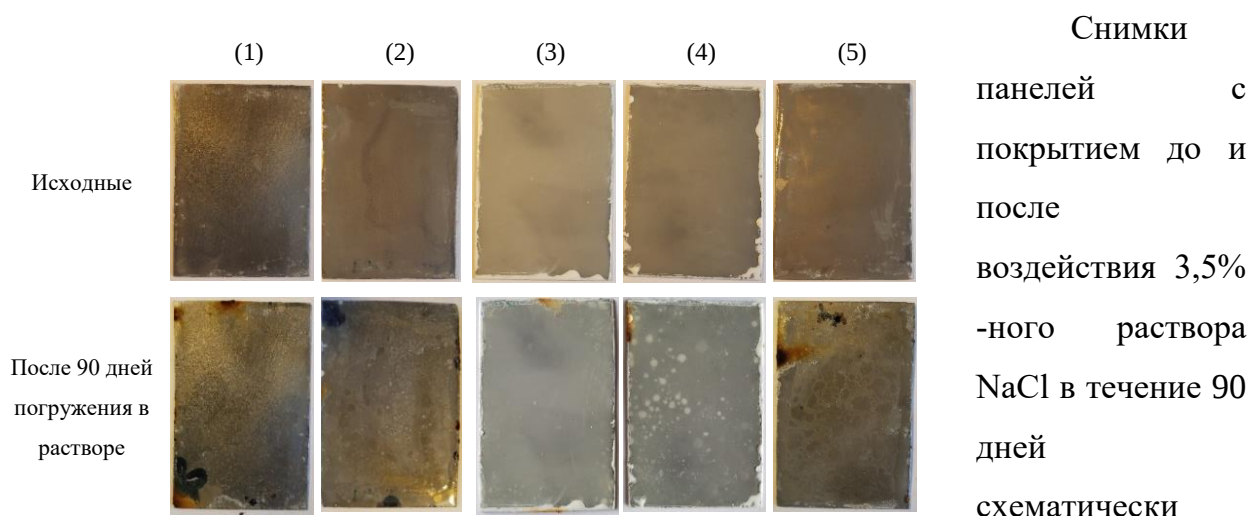


Рис.18. Внешний вид покрытия после 90 дней испытаний на коррозионную стойкость в 3.5% растворе NaCl: 1- EU-Si; 2- EZnO₁; 3- EZnO₂; 4-EZnO₄ и 5- EZnO₆

Снимки панелей с покрытием до и после воздействия 3,5%-ного раствора NaCl в течение 90 дней схематически представлены на рисунке 18, на

котором отчетливо видно, что покрытие 1, не содержащее наночастицы ZnO, показало плохую коррозионную стойкость по сравнению с покрытиями 2, 3, 4 и 5, выбранные для исследования. Коррозионную стойкость всех покрытий можно расположить в следующей последовательности $3 > 4 > 5 > 2 > 1$ (рис.18).

Таким образом, защита от коррозии органических покрытий на основе эпоксидной смолы при введении наночастиц ZnO может быть интерпретирована следующими основными механизмами. Во-первых, процесс равномерного диспергирования наночастиц ZnO в полимерной матрице приводит к повышению качества покрывающих пленок за счет уменьшения пористости и диффузии, что, в свою очередь, приводит к улучшению барьерных свойств покрытий. Во-вторых, применение наночастиц ZnO увеличивает адгезию отвержденной эпоксидной смолы к поверхности субстрата. Кроме того, физическая природа взаимодействий между наноразмерными ZnO-частицами и полимерной матрицей по сравнению с химическим взаимодействием более эффективна для улучшения устойчивости к гидролитической деградации.

Эффект введения наночастиц ZnO возрастает по мере увеличения его содержания до 2 м.ч. (3), что является оптимальным содержанием, при котором коррозионная стойкость эпоксидного покрытия возрастает, а при содержании более 2 м.ч., наблюдается агломерация наночастиц, и эффект введения наночастиц ZnO не проявляется (рис.18, 4-5).

3.4. Создание и изучение свойств покрытий, полученных на основе разработанных полимеров.

Разработанные полимеры были использованы в качестве связующих при создании покрытий, предназначенных для защиты металлических изделий от агрессивных сред. Состав покрытий для различных связующих и физико-механические свойства покрытий приведены в таблице 2. Из представленных данных видно, что добавление кремнийорганического каучука и наночастиц приводит к увеличению прочности при изгибе и твердости, а также к улучшению релаксационных процессов в отвержденных композициях.

Таблица 2. Состав компонентов и физико-механические свойства покрытия на основе эпоксидных смол ЭД-20

Компонент	Е (м.ч.)	EU-Si (м.ч.)	EZnO (м.ч.)
ЭД-20	100		
EU5-10Si -связующее		100	
EZnO ₂ - связующее			100
Пигмент TiO ₂	25	25	25
ВУК 530	2,5	2,5	2,5
ВУК 2155	1,5	1,5	1,5
Отвердитель- Изофорондиамин	27,5	25	22
Смесь растворителей (% массовых) (40% ксилол+ 30% ацетон+ 30% бутилацетат)	50	50	50
Свойства			
Толщина (мкм)	15-25	15-25	15-25
Прочность при изгибе (мм)	16	8	6
Адгезия	1 балл	1 балл	1 балл
Твердость	4Н	6Н	7Н
Остаточное напряжение (Мпа)	4,8	3,8	3,2

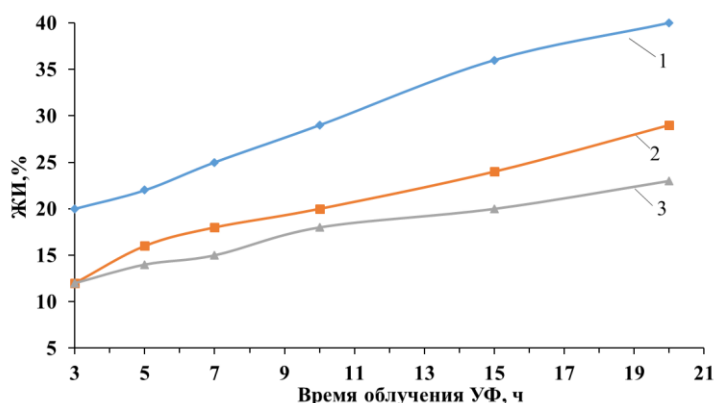


Рис.19. Изменение желтого индекса покрытий при воздействии УФ-излучения: 1- покрытие Е; 2- покрытие EU-Si; 3- покрытие EZnO

Для исследования атмосферных воздействий на модифицированные эпоксидные покрытия, проводили оценку изменения цвета и пожелтения при воздействии ультрафиолетового излучения в течение 20 часов. Степень устойчивости к атмосферным воздействиям разработанной

системы эпоксидного покрытия, модифицированной наночастицами ZnO, определялась путем оценки изменения цвета и желтого индекса. Как видно из рисунка 19, все покрытия увеличили желтый индекс (ЖИ) и изменили цвет. Наименьшее изменение цвета и ЖИ наблюдалось в наномодифицированном эпоксидном покрытии EZnO, что подтверждает его лучшую устойчивость к атмосферным воздействиям.



Рис.20. Значения краевого угла смачивания водой покрытий на основе ЭД-20: 1- покрытие Е; 2- покрытие EU-Si; 3- покрытие EZnO

На рисунке 20 показано значительное улучшение гидрофобности поверхности при введении кремнийорганического каучука и наночастиц ZnO в связующее, поскольку краевой угол смачивания водой покрытия EZnO и покрытия EU-Si составляли 109° и 102° а в покрытии Е угол смачивания составлял 75° .

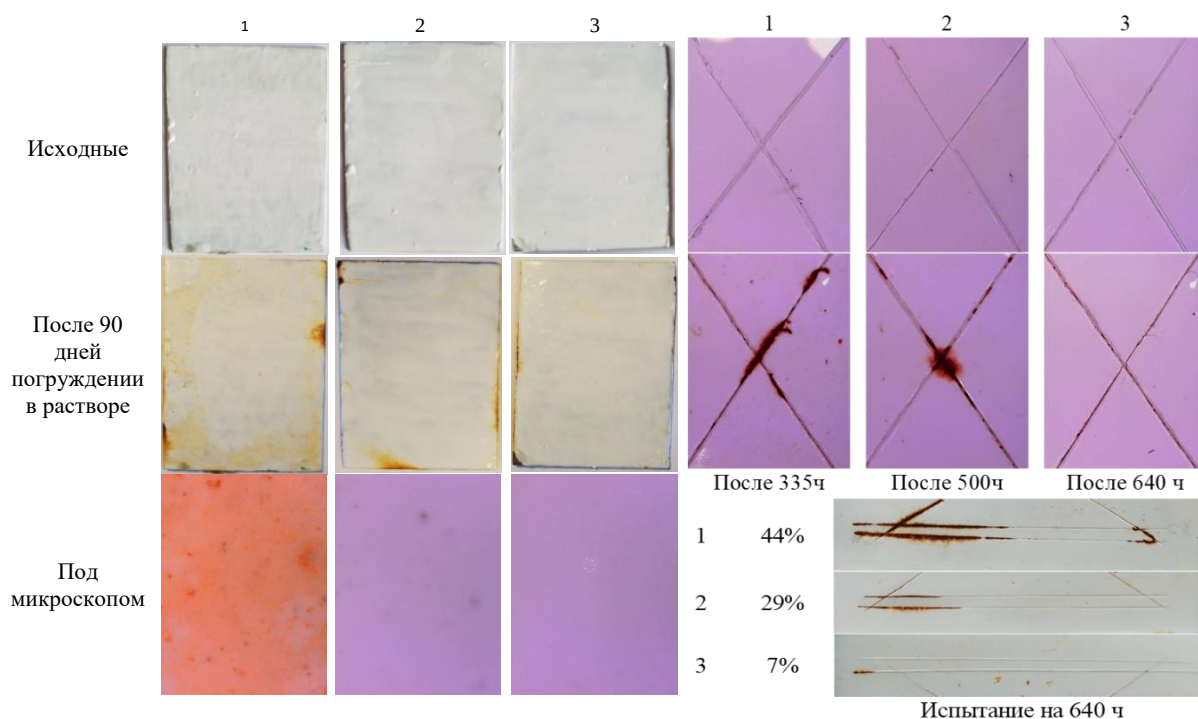


Рис.21. Внешний вид покрытия после 90 дней испытаний на коррозионную стойкость в 3.5% растворе NaCl: 1- Е покрытие; 2- EU-Si покрытие; 3- EZnO покрытие

На рисунке 21 показан внешний вид панелей, покрываемых эпоксидным Е, полисилоксансодержащим эпоксиретановым EU-Si и эпоксидсодержащим нанокompозитом EZnO после погружения в соляной раствор на срок до 90 дней и после воздействия нейтрального соляного тумана. Модификация эпоксидной смолы как наночастицами ZnO, так и кремнийорганическим каучуком может повысить коррозионную стойкость покрытия. Полимерное нанокompозитное покрытие EZnO

обеспечивает коррозионную стойкость выше, чем EU-Si и E покрытий благодаря наличию наночастиц ZnO за счет улучшения барьерных свойств покрытия и увеличения адгезии отвержденной эпоксидной смолы.

Для исследования биологической стойкости пленки, покрываемой пластину на основе эпоксидной смолы, полисилоксансодержащей эпоксиуретановой смолы и

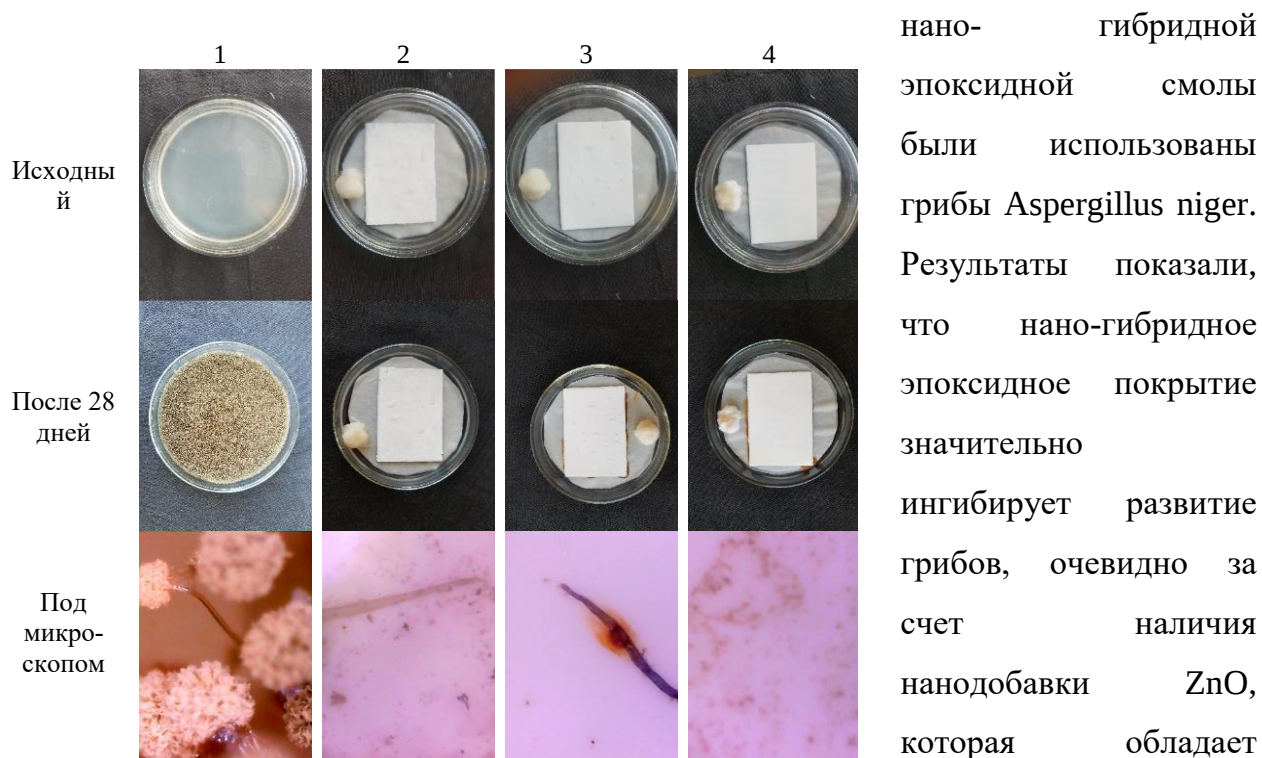


Рисунок 22. Развитие грибов *Aspergillus niger* на поверхности: 1- контрольная чашка Петри; 2- E покрытие; 3- EU-Si покрытие; 4- EZnO покрытие

свойствами. Механизм

действия нанодобавки, вызывающей гибель клеток, можно объяснить потерей целостности клеточной мембраны, вызванная разрушением фосфолипидного бислоя, генерацией активных форм кислорода (АФК), вызывающая гибель клеток путем ингибирования или изменения репликации ДНК, а также ингибированием гликолитических ферментов за счет окисления их тиольной группы, поскольку ион Zn^{+2} обладает специфическим сродством к серной группе и, следовательно, ингибированием гликолитического пути.

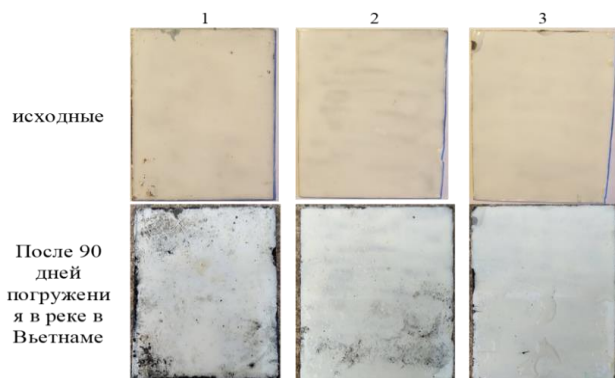


Рис.23. Внешний вид покрытия после 90 дней испытаний на коррозионную стойкость в реке Донгнай : 1- E покрытие; 2- EU-Si покрытие; 3- EZnO покрытие

Для исследования поведения биологического обрастания пластины были покрыты эпоксидной смолой, полисилоксансодержащей эпоксипуретановой смолой и нано-гибридной эпоксидной смолой и погружены в реку Донгнай тропической зоны в Южном Вьетнаме (рис.23). Как видно, поверхность панели, покрытой системой EZnO, показала наилучшую стойкость к загрязнению по сравнению с

покрытиями E и EU-Si. Причина повышенной противообрастающей активности системы EZnO состоит в наличии наночастиц ZnO в эпоксидном покрытии за счет уменьшения осаждения водорослей, плесени и тд.

Выводы

1. Показано, что введение совместно полиуретана и АГМ-9 в эпоксидный олигомер, позволило повысить совместимость между эпоксидным олигомером и кремнийорганическим каучуком.

2. Изучение физико-химических и термомеханических свойств дало возможность оптимизировать соотношение ЭД-20, ТИТФ и СКТН-А. Показано, что разработанные составы обладают высокой прочностью, улучшенными физико-химическими свойствами и повышенной температурой стеклования.

3. Установлено, что введение в состав эпоксидных олигомеров полиуретанов и полисилоксанов ускоряет процесс отверждения и повышает степень превращения олигомеров, повышает гидрофобность и химическую стойкость модифицированных эпоксидных олигомеров.

4. Исследование влияния наночастиц ZnO на свойства полисилоксансодержащих эпоксипуретановых олигомеров, показало, что введение наномодификатора в количестве до 2 м.ч. улучшает гидрофобные и антикоррозионные свойства поверхности покрытия.

5. Исследование разработанных покрытий на основе полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров, модифицированных наночастицами ZnO, показало, что они обладают высокой гидрофобностью, устойчивостью к действию окружающей среды и антикоррозионными, антиобрастающими свойствами, что дает возможность рекомендовать их для использования в качестве покрытия для защиты металлических изделий, эксплуатируемых в агрессивных средах.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы

1. Нгуен Ван Нган, Н.В. Костромина, В.С. Осипчик, Т.П. Кравченко, В.М. Аристов. Полисилоксансодержащие эпоксиуретановые олигомеры и покрытия на их основе// Пластические массы. 2019. № 3-4. С. 3-6 (Scopus).
2. В.С. Осипчик, Нгуен Ван Нган, Н.В. Костромина, Т.П. Кравченко, В.М. Аристов, Н.Ю. Николаева. Разработка герметизирующих материалов с использованием модифицированных эпоксиуретановых олигомеров// Клеи. Герметики. Технологии. 2019. №5. С.7-13 (Web of Science).
3. Костромина Н.В., Нгуен В.Н., Осипчик В.С. Регулирование процессов отверждения и свойств металлонаполненных эпоксидных материалов // Успехи в химии и химической технологии. Том 30. 2016. № 10(179). С. 37-39.
4. Нгуен Ван Нган, Костромина Н.В., Осипчик В.С., Аристов В.М. Влияние природы отверждающих систем и элементарноорганических соединений на процесс отверждения эпоксидного олигомера// Успехи в химии и химической технологии. Том 31. 2017. № 11(192). С. 76-78.
5. Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Нгуен Ван Нган. Регулирование процессов отверждения и свойств эпоксисодержащих связующих// Сборник материалов IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Инновации в здоровье нации». Санкт-Петербург, 2016. С. 65-65.
6. Нгуен Ван Нган, Малаховский С.С., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н. Влияние кремнийорганического модификатора на процесс отверждения эпоксидного олигомера. // Успехи в химии и химической технологии. Том. 32. 2018. № 6(198). С. 103-105.