

# Влияние наноразмерного порошка диоксида кремния на физико-механические, прочностные характеристики лакокрасочного покрытия из эмали ХВ-16

В.Ц. Лыгденов<sup>1</sup>, А.В. Номоев<sup>1,2,\*</sup>, С.П. Бардаханов<sup>3</sup>, Т.В. Ларина<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Бурятский государственный университет, Россия, 67000, Улан-Удэ

<sup>2</sup>Институт физического материаловедения СО РАН, 670031, Улан-Удэ

<sup>3</sup>Институт теоретической и прикладной механики СО РАН им. С.А. Христиановича, 630090, Новосибирск

<sup>4</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск

В данной статье установлено влияние наноразмерного диоксида кремния марки на Таркосил на физико-механические, прочностные свойства, структуру полимерного лакокрасочного покрытия из эмали на основе перхлорвиниловой и глифталевого смол ХВ-16. Обнаружено увеличение прочности на истирание, твердости, модуля упругости лакокрасочного покрытия по сравнению с исходным. Методами атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии, ИК спектроскопии проведен качественный и количественный анализ структуры полученных образцов лакокрасочных покрытий. Выявлено, что изменение структуры и повышение механических свойств покрытий обусловлено появлением новых структурообразующих центров в композиционном покрытии при введении наноразмерного диоксида кремния.

## ВВЕДЕНИЕ

С развитием наноиндустрии в модификации существующих и создании новых материалов широко используются наноразмерные порошки разной природы и морфологии. В настоящее время в производстве лакокрасочных материалов (ЛКМ) применяются добавки из нанопорошков, при этом их функции многообразны. Нанопорошки используются для интенсификации процесса получения ЛКМ (эмульгаторы, диспергаторы, пеногасители), для оптимизации процесса нанесения (реологические добавки-загустители, ПАВ, агенты розлива и т.д.), а также они выступают как модификаторы покрытий из ЛКМ, улучшающие их физико-механические и прочностные свойства. В качестве добавок могут использоваться кальцит, мел, кварц, тальк, сульфид цинка, диоксид титана (рутил), доломит и т.д. В состав эмали серебристого (серого) цвета вводят алюминиевую пудру. Известно, что введение добавки нанопорошков приводит к изменению физико-механических свойств полимеров, например, значительно увеличивается твердость исходных полимеров в результате добавления (менее 0,1%) наноразмерного оксида алюминия [1].

Объектом исследования в настоящей работе является лакокрасочное полимерное покрытие на основе эмали ХВ-16, используемой в том числе для нанесения на поверхность корпуса и рулевых винтов вертолета Ми-8. В условиях эксплуатации окрашенных деталей, связанных с их интенсивным абразивным износом актуальной является задача повышения износостойкости покрытий. Поскольку наноразмерные добавки в эмали ХВ-16 отсутствуют, то представляется целесообразным изучить влияние добавок нанопорошка диоксида кремния марки Таркосил [2], полученного на ускорителе электронов, на механические свойства, текстуру создаваемого лакокрасочного покрытия (ЛКП).

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали лакокрасочные покрытия (ЛКП) из эмали на основе перхлорвиниловой и глифталевого смол ХВ-16 (цвет серый 842, ТУ 6-10-1301-83) и нанопорошка диоксида кремния. Образцы ЛКП для измерений размером 5x10 см<sup>2</sup> изготавливали нанесением краски краскораспылителем SATA 2000 (Китай) на грунтовое покрытие на основе кристаллического оксида цинка, которое предварительно было

\* Electronic address: nomoevav@mail.ru

нанесено на алюминиевую подложку. Толщина полимеризованных образцов ЛКП варьировалась в пределах от 20 до 30 мкм и определялась ультразвуковым толщиномером ET-110 (Германия). В качестве модификатора эмали ХВ-16 использовали наноразмерный порошок диоксида кремния марки Таркосил Т-20 производства ООО «Бардаханов», полученный на ускорителе электронов, с удельной поверхностью 123 м<sup>2</sup>/г (методом БЭТ на приборе «Sorbi-M») и средним размером первичных частиц 22 нм [2]. Ускоряющее напряжение 1,4 МэВ, ток пучка 42 мА, мощность в пучке электронов, 60кВт. Модификацию проводили путем введения в эмаль ХВ-16 нанопорошка Таркосил Т-20 с использованием ультразвукового диспергатора [3]. Прочность на истирание определяли на пескоструйной установке по времени схода единицы толщины лакокрасочного покрытия под действием дозированной струи из кварцевого песка. Измерения твердости ЛКП проводили методом Виккерса на микротвердомере марки HV-1000 при нагрузке 10 г. Модуль Юнга и свойства поверхности ЛКП определяли с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Solver Next (Россия). Топографию поверхности образцов ЛКП проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JCM-6510 LV JEOL с энергией ускоряющих электронов – 10 кэВ. Во избежание накопления заряда на непроводящих исходных и композиционных образцах ЛКП проводили осаждение слоя платины толщиной в несколько нанометров на поверхность образцов на напылительной установке JEC-3000FC (JEOL, Япония).

ИК спектры образцов регистрировали на ИК спектрометре ALPHA (Bruker, Германия) в диапазоне 400-4000 см<sup>-1</sup> методом нарушенного полного внутреннего отражения. Отнесение наблюдаемых полос сделано на основании известных литературных данных [4,5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из анализа данных (рис.1) следует, что прочность к истиранию покрытия с нанопорошком диоксида кремния (оптимальное содержание порошка составляло 0,025-

0,05 мас.%) увеличивается более чем в 2 раза – с 1 мин./мкм до 2 и более мин./мкм.

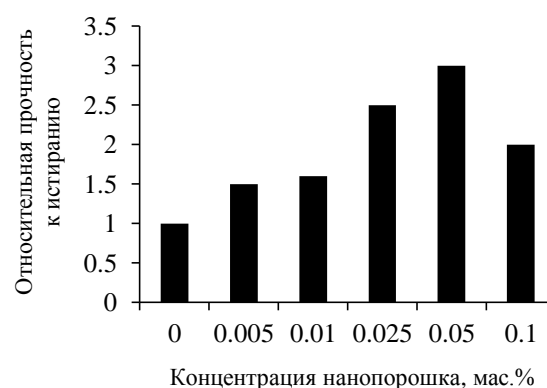


Рис. 1. Гистограмма зависимости относительной прочности к истиранию ЛКП эмали ХВ-16 от концентрации нанопорошка диоксида кремния Таркосил Т-20.

Существование максимума на гистограмме (рис.1) можно объяснить конкуренцией двух взаимоисключающих процессов. Во-первых, снижением трещинообразования по всей толщине покрытия при увеличении содержания нанопорошка в эмали в результате локализации микротрещин на наночастицах диоксида кремния, что приводит повышению микротвердости ЛКП. Во-вторых, повышением микронапряжений на границе фаз «наночастица – молекулы полимера», что снижает микротвердость. Как известно, чем меньше размер частиц наполнителя, тем больше внутренние напряжения.

На рис. 2 представлены данные по микротвердости покрытия с изменением концентрации нанопорошка диоксида кремния.

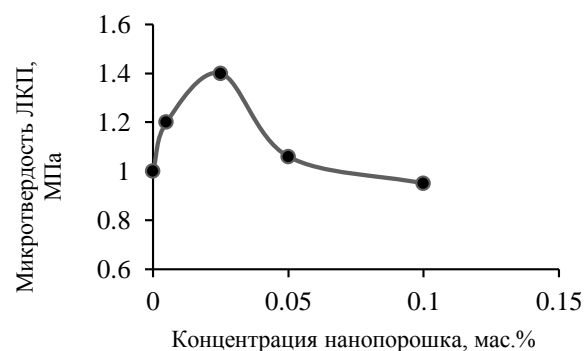


Рис. 2. Микротвердость ЛКП эмали ХВ-16 в зависимости от концентрации нанопорошка Таркосил Т-20 в полимерной краске.

Видно, что максимальное значение твердости достигается при концентрации порошка 0,025 мас.% и её значение составляет 1,4 МПа, что на

40% выше по сравнению с исходным образцом. На изменение механических свойств ЛКП, в частности прочности к истиранию, влияют несколько факторов, к наиболее важному из которых, по-видимому, следует отнести процесс «сшивания» макромолекул полимера между собой путем встраивания наночастиц диоксида кремния между ними. Возникновение мостиков из частиц диоксида кремния между молекулярными цепями, возможно, происходит за счет химической активности свободных боковых радикалов макромолекул пленкообразователя. Вследствие этого, за счет когезии молекул пленкообразователя увеличивается твердость покрытия [6]. Из сравнения РЭМ изображений ЛКП образцов эмали (рис.3) отвержденных на воздухе при комнатной температуре, с толщиной полимеризованных образцов ЛКМ от 1 мм до 1,5 мм следует, пленки ЛКП имеют каверны разного размера и глубины.

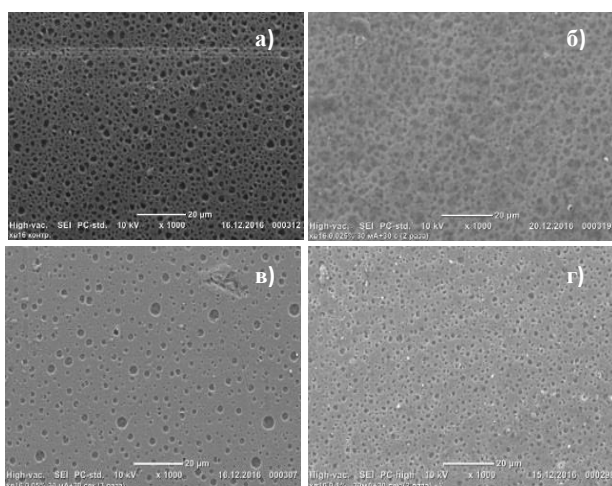


Рис. 3. РЭМ изображения образцов ЛКП эмали ХВ-16 отвержденных на воздухе при комнатной температуре при разной концентрации нанопорошка диоксида кремния: а- 0%; б- 0,025%; в- 0,05%; г- 0,1%.

С увеличением концентрации порошка эти каверны уменьшаются в размере и исчезают, поверхность становится более ровной для образца 0,05 мас.%. Из приведенных данных следует, что присутствие наноразмерного порошка в эмали влияет на формирование поверхности покрытия.

Количественная оценка шероховатости ЛКП ХВ-16 была проведена методом сканирующей атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для получения изображений использовали

полуcontactный метод, при осуществлении которого острие зонда не находится в полном соприкосновении с поверхностью образца, что позволяет минимизировать механическое воздействие со стороны зонда на объект исследования при работе с недостаточно жесткими материалами. Результаты АСМ топографии ЛКП представлены на рис.4.

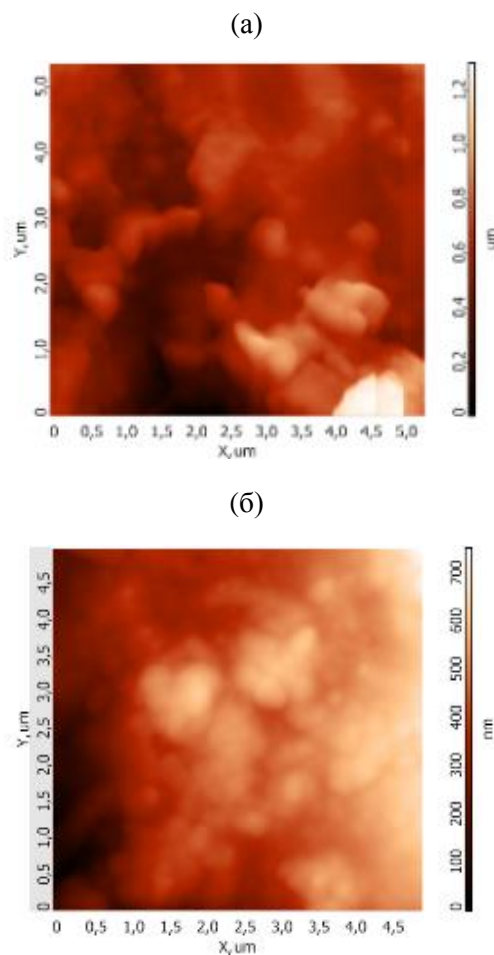


Рис. 4. АСМ изображение ЛКП ХВ-16: а) в исходном состоянии; б) с добавлением 0,05% мас. Нанопорошка Таркосил Т-20

Из рис.4 следует, что поверхность ХВ-16 с содержанием 0,05% Таркосила более гладкая (размах выступов менее 0,7 мкм) по сравнению с исходным образцом (1,2 мкм), без глубоких впадин, как показали многократные сканирования различных участков поверхности обоих образцов. Для количественного описания изменения микроструктуры поверхности использовался метод обработки изображений Image Analysis. Шероховатость по площади поверхности  $S_q$  (рис.5) имеет минимальные значения, когда содержание нанопорошка составляет 0,025-0,05 масс.%.

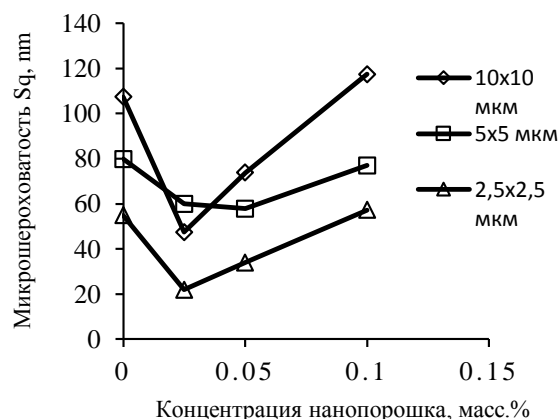


Рис. 5. Микршероховатость поверхности Sq ХВ-16 от концентрации нанопорошка Таркосил при разной площади сканирования АСМ.

Известно, что у твердых веществ шероховатость поверхности уменьшается с уменьшением размера зерна, поэтому можно сделать вывод о том, что средний размер зерна в модифицированном ХВ-16 уменьшается в результате ее модификации по сравнению с исходным образцом. В соответствии с законом Холла-Петча, мелкозернистое состояние твердого вещества приводит к повышению твердости и прочности, что наблюдается в настоящих исследованиях.

На основании этих данных можно предположить, что наночастицы диоксида кремния играют роль пеногасителя при затвердевании лакокрасочного покрытия и создают упрочнение покрытия за счет уменьшения размеров углублений и пор. В долговременном плане уменьшение размеров пор должно приводить к повышению влагоустойчивости покрытия.

Методом атомно-силовой микроскопии АСМ было определено значение модуля Юнга на микроуровне для исходного и модифицированных образцов ХВ-16 (рис.6).

Как следует из графика, модуль Юнга принимает максимальные значения наполнения в области концентраций нанопорошка 0,025-0,03 мас.%, что коррелирует с данными по твердости и прочности на истирание образцов композиционных полимерных ЛКП ХВ-16.

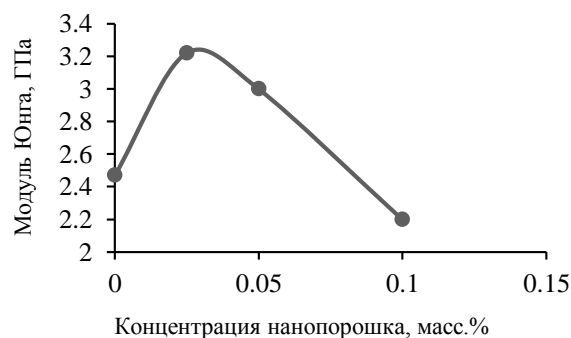


Рис. 6. Зависимость модуля Юнга ЛКП эмали ХВ-16 от концентрации нанопорошка Таркосил.

Таким образом, результаты по определению износостойкости, твердости и модуля Юнга хорошо согласуются между собой. Повышение перечисленных характеристик обусловлено уменьшением размера зерен и увеличением сил взаимодействия между молекулами полимера. Образование более совершенной структуры полимеров можно объяснить тем, что наноразмерные и нерастворимые в полимере вещества могут выступать в качестве искусственных зародышеобразователей (структурообразующих центров), большая концентрация которых приводит к уменьшению размеров зерен полимера вследствие того, что они ограничивают рост друг друга. При большей степени наполнения (1 масс.%) происходит опять укрупнение зерен полимера вследствие того, что при увеличении количества модификаторов происходит сближение наноразмерных частиц и образование их агрегатов. В результате увеличиваются размеры структурообразующих центров при одновременном уменьшении их количества. Соответственно прочностные характеристики этих композиционных полимеров уменьшаются.

В спектрах ИК всех образцов до и после их модифицирования частицами диоксида кремния (рис.7) не обнаружено появления новых пиков, что означает отсутствие новых функциональных групп, химических связей с введением наноразмерного диоксида кремния.

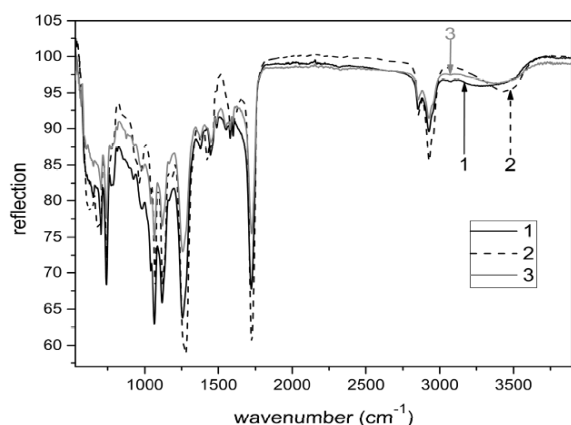


Рис. 7. Спектры ИКС ЛКП эмали ХВ-16 при различной концентрации нанопорошка ( $d_{ср} \sim 20$  нм): (1 – 0 масс.%, 2 – 0,025 масс.%, 3 – 0,1 масс.%).

Но при этом наблюдается повышение интенсивности ИК отражения ЛКП при содержании 0,025 масс.% нанопорошка диоксида кремния (рис.7), а это указывает на увеличение количества существующих функциональных групп в полимере за счет новых связей данной группы, сформированных наночастицами диоксида кремния и макромолекулами полимера.

Таким образом, введение нанопорошков диоксида кремния в ЛКМ приводит к росту интенсивности пиков колебаний молекул полимерной матрицы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Включение в эмаль ХВ-16 в качестве модифицирующей добавки наноразмерного диоксида кремния приводит к изменению механических свойств ЛКП. При добавке в эмаль ХВ-16 наноразмерного порошка марки Таркосил Т-20 повышаются механические свойства лакокрасочного покрытия (твердость, прочность на истирание и модуль Юнга). Максимальное значение твердости ЛК покрытия из эмали ХВ-16, модифицированного нанопорошком, достигается при концентрации Таркосила Т-20 равной 0,025 масс.% и составляет  $HV=1,4$  МПа, что в 1,4 раза выше, чем для исходного образца. Поверхность полимерного ЛКП становится менее шероховатой при концентрациях диоксида кремния 0,025-0,05 масс.%, что очевидно связано с уменьшением размера зерна надмолекулярной структуры. Это изменение структуры обусловлено повышением интенсивности

взаимодействия молекул полимерной матрицы с молекулами наполнителей – пигментов за счет образования дополнительных структурообразующих центров, вследствие введения нерастворимых в полимере наноразмерных частиц диоксида кремния.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Байкина, Л. К. Исследование свойств диацетатцеллюлозных пленок, модифицированных нанодисперсными керамическими частицами / Л. К. Байкина, В. А. Полубояров // Известия высших учебных заведений: технология легкой промышленности. – 2011. – Т.13. – № 3. – С. 11-14.
- [2] Патент РФ №2067077, МПК7 С 01 В 33/18. Способ получения ультрадисперсной двуокиси кремния, устройство для его осуществления и ультрадисперсная двуокись кремния опубликован 27.09.1996, Бюллетень №27.
- [3] Номоев А.В., Лыгденов В.Ц., Бардаханов С.П. Влияние нанопорошка диоксида кремния на износостойкость лакокрасочного покрытия. Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2010. №3. С.19-24.
- [4] Ю.А.Пентин, Г.М.Курамшина, Основы молекулярной спектроскопии, М.: Мир. 2008, 398 с.
- [5] Ч.П.Пулмл., Мир материалов и технологий. Киев. Изд. техносфера, 2009, 336.
- [6] Розельфенд И. Л., Рубинштейн Ф. И., Жигалова К. А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987. 224 с.
- [7] Lever, A.V.P. Inorganic Electronic Spectroscopy, 2nd ed.; Elsevier: Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo, 1987.
- [8] S. Karamat, R.S. Rawat, P. Lee, T.L. Tan, R.V. Ramanujan. Structural, elemental, optical and magnetic study of Fe doped ZnO and impurity phase formation // Progress in Natural Science: Materials International – 2014. – V 24. – P. 142–149.