



ИЗБЫТОЧНЫЕ КЛАСТЕРЫ. УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ МНОГОСЛОЙНЫХ ЗАЩИТНО- ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ

Б.Балданов¹, С.Бардаханов², д.ф.-м.н., С.Батороев¹, В.Говердовский³, д.ф.-м.н.,
А.Лавизин³, Б.Раднаев¹

Защитно-декоративные лакокрасочные покрытия (ЛКП) широко применяются в ряде отраслей. Их основу составляют жидкие или высокопластичные полимеры-пленкообразователи, в которые вводятся различные компоненты для усиления эксплуатационных свойств покрытий. В статье обсуждается возможность управления структурными свойствами ЛКП при введении нанодисперсных компонентов, образующих избыточные кластеры. Рассмотрены модели взаимодействия таких кластеров с элементами многослойного ЛКП. Эффективность подхода демонстрируется результатами, полученными при эксплуатации модифицированных ЛКП на различных транспортных средствах.

Свойства и сроки эксплуатации (не менее 3–4 лет) "традиционных" ЛКП, декларированные нормативной документацией, как правило, не подтверждаются. Например, из-за низкого качества ЛКП более 50% подвижного состава и объектов железнодорожной инфраструктуры приходится ежегодно перекрашивать. В результате материальный ущерб составляет сотни миллионов рублей, причем более 30% вредных компонентов попадает в воздушную среду.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗБЫТОЧНЫХ КЛАСТЕРОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ ЛКП

К числу важнейших компонентов ЛКП относятся высокодисперсные неорганические наполнители, вводимые, как правило, в материал в виде сухих нанопорошков или их коллоидных растворов. В качестве модифицирующих компонентов использовался диоксида кремния "Таркосил" [1, 2], имеющий удельную поверхность 20–220 м²/г (метод БЭТ). Это соответствует размеру частиц в 12–140 нм. Частицы – сферические,

рентгеноаморфные. Их химическая чистота достигает 99,5%. Порошки гидрофильные, однако могут быть преобразованы в гидрофобные при использовании различных функциональных групп.

Выбор таких групп может приводить к радикальным структурным изменениям ЛКП. Наноконпоненты имеют адаптивные межфазные границы и избыточную энергию взаимодействия (по сравнению с другими компонентами с размерами, на 2–3 порядка большими). В результате наночастицы и их кластеры способны существенно изменять структуру объекта модифицирования. Например, повышение прочности ЛКП может происходить вследствие "сшивания" смежных полимерных цепей наночастицами наполнителя (рис.1).

Фрактальные разрывы полимерного слоя ЛКП (рис.1а) составляют 2,5 мкм и более. Из рис.1б видно, что скопления наноразмерных кластеров, образующих новые связи смежных полимерных цепей, уменьшают такие разрывы до 1 мкм.

По-видимому, адгезионное сцепление слоев ЛКП и обработанной поверхности происходит за счет химической активности макромолекул пленкообразователя и благодаря наличию множества

¹Бурятский государственный университет (Улан-Удэ).

²Институт теоретической и прикладной механики им. С.А.Христиановича СО РАН.

³Сибирский государственный университет путей сообщения (Новосибирск).

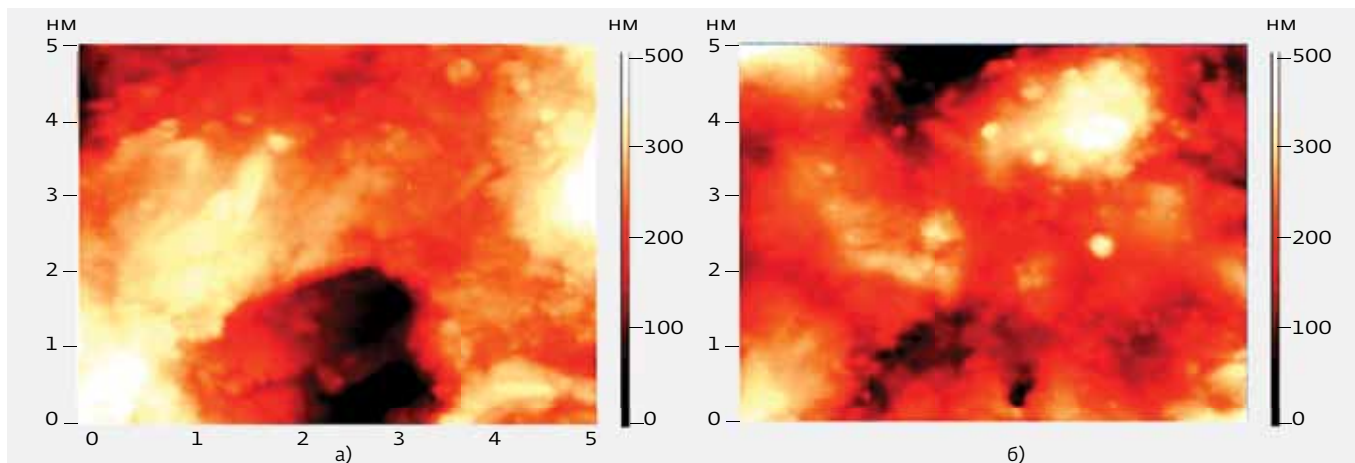


Рис.1. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) слоев ЛКП: а – до модифицирования; б – образование избыточных связей после введения наночастиц

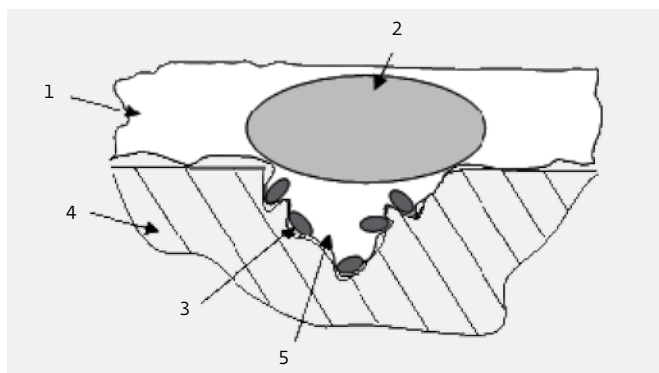


Рис.2. Модель управления межслойной адгезии ЛКП с помощью избыточных нанокластеров: 1 – полимерный слой ЛКП; 2 – элемент основного компонента; 3 – избыточный кластер; 4 – защищаемая поверхность; 5 – микротрещина

микродефектов. Если размеры твердых элементов компонентов ЛКП (2) малы (рис.2) по сравнению с микротрещинами (5), полимерная пленка (1) сцепляется с поверхностью, удерживая на ней частицы наполнителей и пигментов. В противном случае, под воздействием нагрузок, слои пленки фрактально разрушаются, постепенно "теряя" элементы. Происходит утонение слоев, выгорание цвета, другие проявления деградации и снижения ресурса ЛКП. Избыточные нанодисперсные элементы (3), размеры которых меньше микродефектов на защищаемой поверхности, усиливают

сцепление пленки, выполняя роль пространственно распределенных связей.

Возможность управления свойствами ЛКП с помощью избыточных нанодисперсных кластеров подтверждается экспериментами с использованием индентометрии и оптической микроскопии. Рис.3 демонстрирует значительное увеличение микротвердости и износостойкости многослойного ЛКП с наночастицами. В ЛКП без наночастиц видны небольшие скопления компонентов, удерживаемых на защищаемой поверхности полимерной пленкой (рис.3а). В то же время наномодифицированное ЛКП содержит много более крупных фрактальных скоплений компонентов (рис.3б).

Изменение адгезии многослойного ЛКП после введения избыточных нанокластеров показано на рис.4. Образец (рис.4а) изготовлен по "традиционной" технологии, образец (рис.4б) модифицирован нанодисперсными порошками диоксида кремния. Исследование

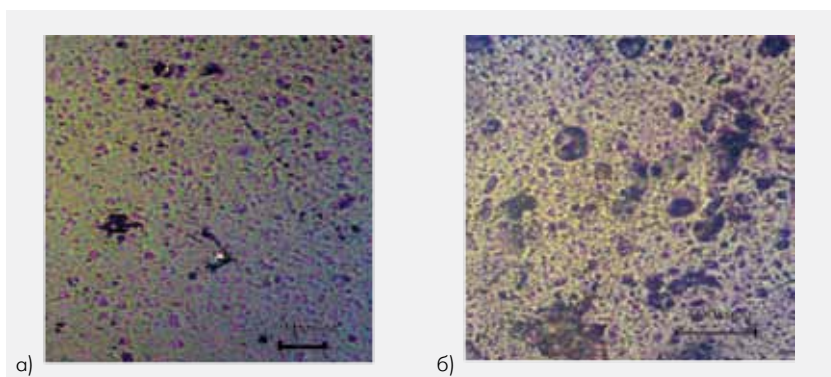


Рис.3. Управление микротвердостью ЛКП с помощью избыточных нанодисперсных кластеров: а – ЛКП до и б – после модифицирования

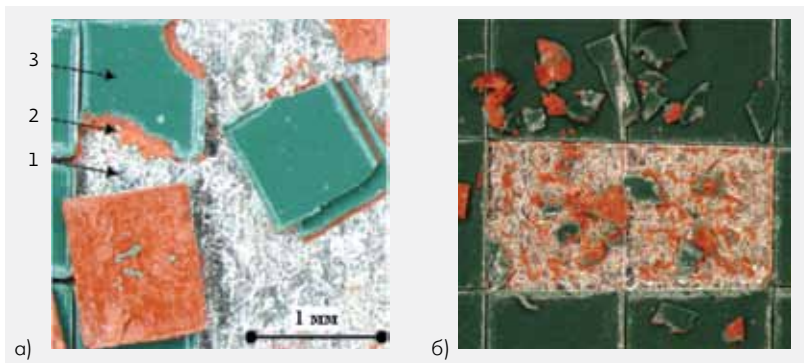


Рис.4. Управление адгезией ЛКП с помощью избыточных нанодисперсных кластеров. Показатели до модифицирования ЛКП (а) и после модифицирования (б): 1 – защищаемая поверхность; 2 – грунтовка; 3 – эмаль

адгезии проводилось методом сетчатых надрезов по обратной 4-бальной шкале. При отсутствии нанопорошка слои ЛКП легко отделяются друг от друга и металлической поверхности (адгезия 4 балла). После введения в грунт и эмаль нанопорошка ЛКП прочно сцеплено с металлом (адгезия 1 балл).

НАНОДИСПЕРСНЫЕ ИЗБЫТОЧНЫЕ КЛАСТЕРЫ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Перспективные сегменты рынка нанотехнологий – транспортное машиностроение и строительство. Накоплен значительный опыт по модифицированию ЛКП для железнодорожного, авиационного и автомобильного транспорта, конструкций сооружений, систем автоматики, эксплуатируемых в экстремальных условиях [3-5].

На рис.5-6 приведены характеристики обычного и модифицированного нанопорошком "Таркосил" ЛКП после первого года эксплуатации. Покрытия эксплуатировались в идентичных условиях. Данные, полученные в ходе контрольного замера, показывают отличия

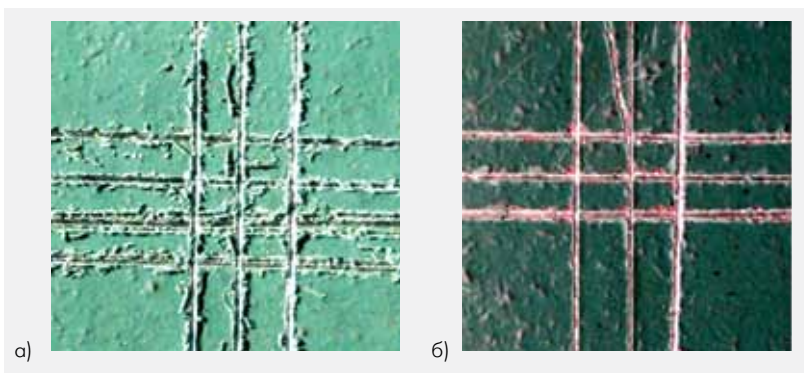


Рис.5. Адгезия ЛКП кузовом пассажирского вагона (сетка надрезов 2×2 мм): а – борт с обычным ЛКП; б – борт с модифицированным ЛКП

традиционного и наномодифицированного ЛКП. В частности, адгезия обычного ЛКП имеет наихудший уровень (4 балла, ГОСТ 15140-78), восстановление ЛКП требуется уже после года эксплуатации. Адгезия модифицированного ЛКП сохранилась на уровне в 1 балл. В целом о деградации обычного и модифицированного ЛКП можно судить по рис.6.

Высокая износостойкость модифицированного ЛКП обеспечивает долговечность эксплуатационных свойств покрытий, в частности, свето- и цветостойкости (модифицированное ЛКП не выгорает), устойчивость к налипанию грязи (самоочистление, возможна промывка водой без моющих средств).

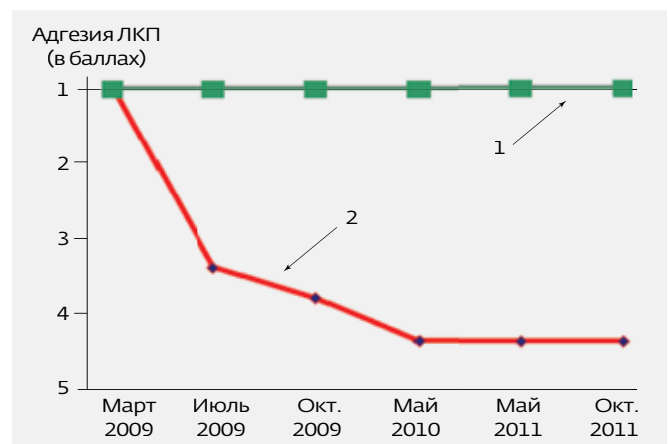


Рис.6. Адгезия ЛКП противоположных бортов кузова контрольного вагона: 1 – модифицированное ЛКП (1 балл в течение всего срока эксплуатации); 2 – обычное ЛКП (деградация до 4 баллов)

Модифицирование ЛКП нанодисперсными порошками повышает качество собственно покрытий и способствует совершенствованию окрашивания, которое может выполняться с полным, частичным снятием старых слоев или без него; механизированными способами или вручную; в специальных окрасочных камерах или на открытых площадках; при влажности, близкой к 100%. Существует также возможность управления толщиной слоев комплексного ЛКП. Сокращаются энергоемкость и время сушки ЛКП.

Сроки хранения лакокрасочных материалов, в которые введены порошки "Таркосил",



практически неограниченны. После 15 лет хранения алкидных эмалей и акриловых красок образовавшиеся осадки легко разрыхляются; материалы перемешиваются до прежнего состояния и могут использоваться по назначению, а ЛКП сохраняют свои свойства.

В заключение можно отметить:

- максимальные показатели ЛКП могут достигаться при концентрациях модификатора (нанопорошков "Таркосил") от тысячных долей до нескольких процентов от массы модифицируемого материала;
- для некоторых композиций максимальное значение микротвердости ЛКП составляет ~370 МПа, что в несколько раз больше, чем для обычного ЛКП;
- в зависимости от природы полимерной основы гидрофильный и гидрофобный диоксид кремния при отверждении ЛКП может играть роль пеногасителя. Со временем эффект "сшивания" смежных полимерных цепей наночастицами наполнителя усиливается, что приводит к повышению влагуостойчивости ЛКП;
- нанопорошки "Таркосил" обладают оригинальным строением и свойствами, являющимися следствием особенностей способа производства, о чем можно судить по изменению вязкости коллоидных растворов в зависимости от концентрации. Дальнейшие исследования применения нанопорошков и полупродуктов из них могут существенно расширить диапазон практического использования таких материалов.

Работа поддержана грантами Министерства образования и науки РФ (№ 8885) и Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН (№ 27).

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ 2067077. Способ получения ультрадисперсной двуокиси кремния, устройство для его осуществления и ультрадисперсная двуокись кремния. / Лукашов В.П., Бардаханов С.П., Салимов Р.А., Корчагин А.И., Фадеев С.Н., Лаврухин А.В. – Приор. от 26.01.1994 г. Бюл. №27, 1996.
2. **Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К., Лаврухин А.В., Салимов Р.А., Фадеев С.Н., Черепков В.В.** Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении. – Доклады РАН, 2006, т.409, №3, с.320–323.
3. **Бардаханов С.П., Говердовский В.Н., Лысенко В.И., Номоев А.В., Труфанов Д.Ю., Лыгденов В.Ц.** Исследование влияния добавки нанопорошка "Таркосил" на механические свойства эмалей. – Лакокрасочные материалы и их применение, 2009, №7, с.32.
4. **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.
5. Патент РФ 2465293. Способ получения покрытия из краски на основе перхлорвиниловой и глифталевой смол. / Номоев А.В., Лыгденов В.Ц., Николаев Ц.Н., Пнёв А.Г., Бардаханов С.П., Говердовский В.Н. – Приоритет от 26.05.2010 г. Бюлл. №30, 2012.

SURPLUS CLUSTERS. CONTROL OF THE PROPERTIES OF THE MULTILAYERED PROTECTIVE-DECORATIVE COATINGS

B.Baldanov¹, S.Bardakhanov², D.Sc., S.Batoroyev¹, V.Goverdovsky³, D.Sc., A.Lavizin³, B.RadnayeV¹

Protective-decorative paint and varnish coatings (PVC) are widely applied in a number of branches. Their basis is made of liquid or high-plastic polymers – film-forming materials with various components added for strengthening of the operational properties of the coatings. The subject of the article is feasibility of control of the structural properties of PVC after introduction of nano-dispersed components forming the surplus clusters. Here models of interaction of such clusters with the elements of multilayered PVC are considered. The efficiency of the approach is demonstrated by the results obtained during operation of the modified PVC in various vehicles.

Properties and operation lives (not less than 3-4 years) of the traditional PVC declared in standard documentation, as a rule, do not prove to be true. For example because of a poor quality of PVC over 50 % of the rolling

stock and objects of the railway infrastructure have to be repainted every year. The resulting damage equals to hundreds of millions of rubles, at that, over 30 % of the harmful components pollute the air environment.

¹Buryat State University (Ulan-Ude).

²Institute of Theoretical and Applied Mechanics named after S.A. Khristianovich, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

³Siberian State University of Railways.(Novosibirsk).

INTERACTION OF THE SURPLUS CLUSTERS WITH PVC ELEMENTS

Among major PVC elements are high-dispersive non-organic fillers which, as a rule, are introduced in the materials in the



form of dry nanopowders or their colloidal solutions. In the capacity of the modification elements Tarkosil [1, 2] silicon dioxide is used, which has the specific surface of 20-220 m²/g (BET method). This corresponds to the size of particles of 12-140 nanometers. The particles are spherical and X-ray amorphous. Their chemical cleanliness achieves 99.5%. The powders are hydrophilic, but can be transformed into hydrophobic ones when various functional groups are used.

Selection of such groups can lead to radical structural changes in PVC. Nanocomponents have adaptive interphase borders and superfluous energy of interaction (in comparison with the other components which are bigger in size by 2 or 3 orders). As a result nanoparticles and their clusters can change essentially the structure of an object of modification. For example, increase of PVC's durability can be achieved due to "sewing together" of the adjacent chains of a filler's nanoparticles (Fig. 1).

The fractal ruptures of the polymeric layer of PVC (Fig. 1a) are equal to 2.5 microns and more. From Fig. 1b it is visible, that the aggregations of the nano-sized clusters, forming new connections of the adjacent polymeric chains, reduce such ruptures up to 1 micron.

Fig.1. Atomic-force microscopy (AFM) of PVC layers: a – before modification; b – formation of surplus connections after introduction of nanoparticles

Apparently, adhesion of PVC layers with the processed surface occurs due to the chemical activity of the macromolecules of the film-forming material and thanks to the presence of numerous microdefects. If the sizes of the solid components of PVC (2) are small (Fig. 2) in comparison with the microcracks (5), the polymeric film (1) is linked to a surface, keeping particles of the fillers and pigments on it. Otherwise, under the influence of loadings the film layers collapse in fractals, gradually "losing" their elements. The layers become thinner, the colors fade, and other displays of degradation and decrease of PVC resource become more evident. The surplus nanodispersed elements (3), the sizes of which are smaller than the microdefects on the protected surface, strengthen the film's adhering, carrying out the role of spatially distributed connections.

Fig.2. Model of inter-layer adhesion of PVC with the help of surplus nanoclusters: 1 – polymeric layer of PVC; 2 – element of the major component; 3 – surplus cluster; 4 – protected surface; 5 – microcrack

Feasibility of control of PVC properties by means of surplus nanodispersed clusters is proved by the experiments with the use of indentometrics and optical microscopy. Fig.3 shows a substantial increase of microhardness and wear resistance of a multi-layered PVC with nanoparticles. In a PVC without nanoparticles we see small aggregations of components kept on the surface by the polymeric film (Fig.3a). At the same time the nano-modified PVC contains many bigger fractal aggregations of components (Fig.3b).

Fig.3. Control of microhardness of PVC by means of surplus nanodispersed clusters: a – and b – PVC before and after modification

The changes in adhesion of a multilayered PVC after introduction of surplus nanoclusters is shown in Fig. 4. One sample (Fig. 4a) is made by a traditional technology, another sample (Fig.4b) was modified by nanodispersed powders of silicon dioxide. The adhesion was studied by the method of reticulate cuts by a reversed 4-point scale. When nanopowder is absent, the PVC layers are separated easily from each other and the metal surface (adhesion of 4 points). After introduction of nanopowder in the prime coating and enamel PVC is strongly linked to the metal (adhesion of 1 point).

Fig.4. Control of PVC adhesion with the help of surplus nanodispersed clusters: indicators before – a) and after – b) modification of PVC. 1 – protected surface; 2 – prime coating; 3 – enamel

NANODISPERSED SURPLUS CLUSTERS IN INDUSTRY

Promising segments of the nanotechnologies' market are transport machine-building and construction. Considerable experience was accumulated in modification of PVC for the purposes of the railway, aviation and motor transport, designs and constructions, and automatic systems operating in extreme conditions [3-5].

Fig.5 and Fig.6 demonstrate characteristics of the ordinary PVC and PVC modified by Tarkosil nanopowder after the first year of operation. The coatings were operated in similar conditions. The data obtained during a check measurement show the difference between the traditional and nano-modified PVC. In particular, adhesion of the ordinary PVC had the worst level (4 points) (GOST 15140-78), a restoration of PVC was necessary after a year of exploitation. At the same time adhesion of a modified PVC remained at the level of 1 point. In general the degradation of the ordinary and modified PVC is shown in Fig.6.

Fig.5. PVC adhesion of a carbody (lattice of cuts 2x2 mm): a – Board with ordinary PVC; b – Board with modified PVC

Fig.6. PVC adhesion of the opposite boards of the body of a control car: 1 – modified PVC (1 point, during all the period of operation); 2 – ordinary PVC (degradation up to 4 points)

High wear-resistance of the modified PVC ensures long service life of the coatings, in particular, light fastness and color fastness (modified PVC do not fade), resistance to mud-sticking (self-cleaning, washing is possible without any detergents).

Modification of PVC with nanodispersed powders raises the quality of the coatings proper and improves the coloring, which can be carried out with a complete or partial removal of the old layers or without it; by mechanical ways or manually; in special painting chambers or in the open areas; and in the conditions of humidity close to 100 %. It is also possible to control the thickness of the layers of a complex PVC. The power consumption and period of drying of PVC are reduced.

The storage time of the paint and varnish materials, into which Tarkosil powders are introduced, is practically unlimited. After 15 years of storage of alkyd enamels and acrylic colors the deposits formed can be fluffed up easily; the materials can be mixed up to the former condition and used for the designated purpose, while PVC preserve their properties.

In conclusion we can say the following:

- Maximal indices of PVC can be achieved with concentrations of the modifier (Tarkosil powders) from thousandth shares up to several per cent of the modified mass.
- For certain compositions the maximal index of microhardness of PVC is equal to ~370 MPa, which is several times more, than for an ordinary PVC.
- Depending on the nature of a polymeric basis during hardening of PVC the hydrophilic and hydrophobic silicon dioxide can play the role of a defoaming agent. With the lapse of time the effect of "sewing together" of the adjacent polymeric chains by the nanoparticles of the filler becomes stronger, which results in an increase of the moisture resistance of PVC.
- Tarkosil powders have an original structure and properties resulting from the specific way of their manufacture which is testified by the viscosity change of the colloidal solutions depending on their concentration. The further study of application of nanopowders and semiproducts from them can essentially expand the range of the practical use of such materials.

The work was supported by the grants of the Ministries of Education and Science of the Russian Federation (№ 8885) and of the Interdisciplinary Integration Project of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (№ 27).

Literature

