

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 667.621.633+667.622.51
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-105-113>

Поступила в редакцию 12.03.2019
Received 12.03.2019

В. В. Комарь, Т. А. Походина, Н. В. Кулинич, Н. П. Крутько, Л. В. Овсенко

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

МОДИФИКАЦИЯ ВОДНО-СУСПЕНЗИОННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ ОКСИДОМ МАГНИЯ

Аннотация. Изучен процесс модификации водно-суспензионных лакокрасочных материалов (ВСП) на основе твердых эпоксидных пленкообразователей высокодисперсными порошками оксида магния производства компании ChemPur (n-MgO – первичный размер частиц 36 нм) и оксида магния, синтезированного темплатным методом из концентрированного раствора бишофита (MgO-лаб – первичный размер частиц 102,8 нм). Показано, что наличие активных функциональных поверхностных OH-групп в высокодисперсных образцах MgO приводит к образованию вторичных структур: агрегатов и агломератов. Установлен характер влияния размера агрегатов частиц MgO и условий диспергирования на свойства защитных покрытий. Оптимальные свойства покрытий на основе ВСП, седиментационная и агрегативная стабильность суспензий реализуются только при условии эффективного механического диспергирования на бисерной мельнице, когда происходит наиболее интенсивное разрушение крупных агрегатов n-MgO до 50–60 нм. Распределение агломератов наночастиц в ВСП на микроуровне (700–800 нм) при использовании MgO-лаб не приводит к существенному изменению свойств ВСП и покрытий на их основе. Показано, что введение n-MgO в состав ВСП позволяет снизить температуру отверждения покрытий от 110 до 90–100 °С, что обусловлено увеличением плотности шивки сетчатой структуры полимера. Прочность модифицированных покрытий при ударе и растяжении возрастает в 2 раза в сравнении с базовым составом, не содержащим наномодификатора, при отверждении покрытий при 100 °С. По сравнению с известными водоразбавляемыми эпоксидными лакокрасочными материалами составы ВСП – одноупаковочные более технологичны в применении, имеют длительное время жизни (до 12 месяцев, а двухупаковочные эпоксидные материалы – 1–8 ч). Материалы могут быть использованы в промышленности для защиты изделий из металла, в качестве грунтов, а также самостоятельных покрытий.

Ключевые слова: водно-суспензионные эпоксидные лакокрасочные материалы, наночастицы, оксид магния, структура, свойства

Для цитирования. Модификация водно-суспензионных эпоксидных лакокрасочных материалов наноструктурированным оксидом магния / В. В. Комарь [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 105–113. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-105-113>

Valentina V. Komar, Tatsiana A. Pochodina, Natallia V. Kulnich, Nikolai P. Krutko, Ludmila V. Ovseenko

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

MODIFICATION OF WATER-SUSPENSION EPOXY VARNISH AND PAINT MATERIALS BY NANOSTRUCTURED MAGNESIUM OXIDE

Abstract. The process of modifying aqueous powder suspension materials (APS) based on solid epoxy film-forming agents with highly dispersed powders of magnesium oxide was studied: production by ChemPur (n-MgO – primary size of particles is 36 nm), and magnesium oxide synthesized by a template method from the concentrated bischofite solution (MgO-lab – primary size of particles is 102.8 nm). It was shown that presence of active functional surface OH- groups in both samples of magnesium oxide leads to the formation of secondary structures: aggregates and agglomerates. The nature of the influence of the size of aggregates of MgO particles and the conditions of dispersion on the properties of protective coatings is established. The nature of the influence of particle size and dispersion conditions on the properties of protective coatings is established. Optimal properties of coatings based on APS, sedimentation and aggregative stability of suspensions are implemented only under the condition of effective mechanical dispersion in a bead mill, when the most intensive destruction of large aggregates of n-MgO up to 50–60 nm occurs. The distribution of nanoparticle agglomerates in APS at the micro level (700–800 nm) using the MgO-lab does not lead to a significant change in the properties of APS and coatings based on them.

It is shown that the introduction of n-MgO into APS allows reduces the curing temperature of the coatings from 110 to 90–100 °C. It is caused by the increase in the density of cross-linking of the spatial structure of polymer. The strength of modified coatings upon impact and tension increases by 2 times in comparison with the base composition, which does not contain nanomodifier, during curing of coatings at 100 °C. In comparison with the known water-borne epoxy paints and varnishes, APS compositions are one-pack, they are more technological in use, have a long lifetime (up to 12 months in comparison with the viability of known two-pack epoxies, 1-8 hours). Materials can be used in industry for the protection of metal products, both as primers and as independent coatings.

Keywords: water-suspension epoxy paints and varnishes, nanoparticles, magnesium oxide, structure, properties.

For citation. Komar V. V., Pochodina T. A., Kulinich N. V., Krutko N. P., Ovseenko L. V. Modification of water-suspension epoxy varnish and paint materials by nanostructured magnesium oxide // *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 105–124 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-105-113>

Введение. Развитие промышленности неизбежно требует создания новых лакокрасочных материалов с повышенным комплексом эксплуатационных свойств. Создание конкурентоспособной лакокрасочной продукции целесообразно реализовывать на основе экологически безопасных и ресурсосберегающих технологий. Как известно, лидеры экологически чистых материалов – лакокрасочные материалы (ЛКМ) на водной основе, преимуществом которых является малая токсичность, пожаробезопасность, простота и доступность методов нанесения покрытий. В связи с этим особый интерес представляют водно-суспензионные материалы на основе порошковых красок.

Разработка порошковых красок (ПК) способствовала созданию нового типа жидких ЛКМ – водных суспензий порошков (ВСП), за рубежом они получили название *aqueous powder suspension (APS)* [1]. Первые подобные ЛКМ были разработаны при использовании в качестве пленкообразователей термопластов: полиолефинов, полифторолефинов. Позднее были разработаны аналогичные суспензии на основе твердых термореактивных олигомеров: эпоксидных, полиакрилатных, эпоксиполиэфирных. Сочетание положительных свойств жидких водных красок (отсутствие пыления, пожаровзрывобезопасность, способность нанесения разнообразными высокопроизводительными традиционными способами – пневмо- и электрораспылением, электроосаждением) и достоинств порошковых красок (ВСП образуют примерно равнозначные по защитным свойствам, хотя и более тонкие покрытия) указывает на перспективность использования ВСП. Водные суспензии порошков могут быть получены практически всеми известными методами изготовления водно-дисперсионных красок. Однако наибольшее практическое применение нашел метод диспергирования порошков полимеров и олигомеров в воде в присутствии диспергирующих добавок [1].

ВСП являются типичными дисперсными системами. От латексных красок они отличаются значительно более крупным размером частиц твердой фазы, от порошковых красок – агрегатным состоянием. Наличие в качестве дисперсионной среды воды вместо воздуха позволяет легче осуществить стабилизацию частиц, уменьшить их агрегацию и тем самым повысить дисперсность и степень гомогенизации компонентов красок. В ВСП не происходит коалесценции частиц при комнатной температуре вследствие того, что пленкообразователями в них являются твердые (застеклованные аморфные или кристаллические) полимеры и олигомеры. Пленкообразование осуществляется лишь при нагревании, аналогично тому, как это имеет место в случае порошковых красок. Причем в ряде случаев температуры формирования покрытий достаточно высоки и составляют 155–180 °C [2, 3]. По механическим показателям, химической стойкости покрытия из ВСП на основе термореактивных пленкообразователей не уступают покрытиям из порошковых красок и выгодно отличаются от них меньшей толщиной и соответственно меньшим расходом материала. Выявлены эффективные области их использования: машиностроение, окраска рулонного материала, металлической консервной тары и др. В зависимости от способа получения ВСП этого типа условно подразделяют на две группы: гомогенные и гетерогенные [1]. «Гомогенные» ВСП получают путем диспергирования в воде готовых порошковых красок, «гетерогенные» – диспергированием смеси исходных компонентов порошковых красок. В первом случае дисперсная фаза представляет однородные по составу частицы, во втором – разнородные, образованные твердым пленкообразователем, пигментом, отвердителем и другими компонентами системы.

Применение гомогенных ВСП наиболее экономически целесообразно в случае использования для получения ВСП мелкой фракции отходов порошковой краски. Гетерогенные ВСП наиболее предпочтительны: они ниже по стоимости, а также позволяют широко варьировать компоненты суспензии, в частности применять более реакционно-способные компоненты. Ранее [4] нами показана возможность получения ВСП на основе разработанных порошковых эпоксидных красок (ТУ РБ 100029049.026-2004, изв. № 2 об изм. от 1.12.2015), обеспечивающих высокие прочностные свойства. Однако температура отверждения покрытий на их основе составляла 130 °С, что ограничивает сферы применения данных ВСП.

Одним из путей снижения температуры отверждения покрытий на основе термореактивных пленкообразователей, а также повышения эксплуатационных свойств является модификация ЛКМ добавками наночастиц [5–8]. Материалы, включающие или состоящие из сверхмалых морфологических элементов, могут обладать уникальными свойствами, недостижимыми традиционными методами. Уменьшенный размер частиц приводит к фундаментальным изменениям в физико-химических свойствах. В сравнении с более крупными частицами того же химического состава наночастицы обладают более высокой химической реакционной способностью. Пороговой размер частиц, при котором скачкообразно начинает действовать размерный эффект для большинства известных к настоящему времени материалов, варьируется от 1 до 100 нм. Благодаря специфическому строению наночастиц и наноматериалов, использование их может приводить к значительному улучшению как технологических свойств полимерных композитов, так и покрытий на их основе. Введение наночастиц в эпоксидные композиционные материалы сопровождается образованием дополнительных узлов сшивки, ограничением подвижности сегментов макромолекул, что обеспечивает повышение механических, прочностных, барьерных и других свойств.

В последнее время в материаловедении интенсивно развивается новое направление, связанное с получением ультрадисперсных порошков неорганических оксидов металлов и исследованием их свойств. Среди нанопорошков основное место занимают оксиды следующих металлов: оксид кремния, диоксид титана, оксид алюминия. Наряду с вышеназванными, производятся также нанопорошки оксидов железа, цинка, церия, циркония, иттрия, меди и магния. Область применения ультрадисперсных порошков чрезвычайно широка. Их используют в качестве функциональных добавок и активаторов спекания в порошковой металлургии, активаторов в реакциях полимеризации, модификаторов в композитах, полимерах и эластомерах и т. д. Оксид магния находит широкое применение в различных областях промышленности, сельском хозяйстве, медицине. Учитывая вышеизложенное, а также тот факт, что оксид магния в ряде случаев повышает коррозионную стойкость защитных покрытий [9], в данной работе исследована модификация гетерогенных ВСП высокодисперсными порошками оксида магния (MgO).

Экспериментальная часть. Суспензии получали диспергированием порошкообразной смеси, включающей пленкообразователь, пигментную часть и функциональные добавки, в водной среде, содержащей диспергатор и пеногаситель на лабораторном диссольвере Dispermat CN F2 с размольной системой APS, оборудованной охлаждающим устройством (мельющие тела – керамический бисер с диаметром 1,2 мм). Температура диспергирования – 20 °С. Лакокрасочные композиции, содержащие MgO, получали путем введения оксида магния в состав ВСП в виде порошка с последующим диспергированием всех компонентов до среднего размера частиц с диаметром $d_{50} = 8\text{--}12$ мкм. В качестве пленкообразователя использовали твердый эпоксидный олигомер CHS 121 (эпоксидный эквивалентный вес 800–900 г/экв), в качестве наполнителя – смесь неорганических оксидов. В качестве диспергирующей добавки использовали сополимер на основе полиакрилата, имеющий якорные группы и ПАВ-образную структуру (гидрофильно/гидрофобная) в одном полимере (Disperbyk-191), в качестве реологической добавки – мочевины, модифицированную полиуретаном – ВУК-420, обеспечивающую тиксотропный характер течения. Для модификации ВСП использовали ультрадисперсный оксид магния производства компании ChemPur – n-MgO (первичный размер частиц 36 нм, форма частиц сферическая, удельная поверхность – 46 м²/г) и лабораторный образец порошкообразного оксида магния MgO-лаб (первичный размер частиц 102,8 нм, удельная поверхность – 10,8 м²/г), полученного темплатным методом из концентриро-

ванного раствора бишофита, являющегося промежуточным продуктом процесса переработки полиминеральной руды.

Гранулометрический состав порошков оксида магния и лакокрасочных композиций в диапазоне 0,3–100 мкм определяли на лазерном микроанализаторе «Анализетте 22 компакт» (компании Fritsch, Германия) и в диапазоне 3–10000 нм (0,003–10 мкм) на лазерном анализаторе Zetasizer NS (компании Malvern Instruments, Великобритания). Гранулометрический состав MgO находили в спиртовых суспензиях порошка, предварительно обработанных в ультразвуковой ванне «Лаборетте 17» (компании Fritsch) в течение 2 мин (мощность ультразвука 2×240 Вт/период, частота 35 кГц). Измерение вязкости суспензий проводили на реометре Physica MCR 101 (Anton Paar, Германия) с программным обеспечением Rheoplus (измерительная система пластина–пластина, зазор 0,05 мм). Покрытия на основе суспензий получали на металле (сталь 3) методом пневматического распыления с последующим отверждением при температуре 100–110 °С. Адгезию определяли методом решетчатых надрезов по ГОСТу 15140, прочность на удар – по ГОСТу 4765 (диаметр бойка – 8 мм, вес груза – 2000 г), твердость по Бухгольцу – по ГОСТу 22233, твердость по маятниковому прибору ТМЛ – по ГОСТу 5233, прочность покрытий при растяжении – по ГОСТу 29309.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам оксида магния для спиртовой суспензии оксида магния, измеренные в диапазоне 0,4–1,4 мкм (*a*) и 0,5–50 мкм (*b*). Следует отметить, что данные по гранулометрическому составу получены на приборах, основанных на светорассеянии. Общепринятой терминологией для методов на светорассеянии является описание гидродинамического диаметра частиц, которые могут представлять как первичные частицы, так и их агрегаты и агломераты [10].

Как следует из данных рис. 1, спиртовые суспензии MgO, полученные путем ультразвукового диспергирования, не содержат отдельных наноразмерных частиц. Наличие активных функциональных поверхностных OH-групп в образцах оксида магния приводит к образованию вторичных структур: агрегатов и агломератов. Распределение частиц MgO в спиртовых суспензиях имеет бимодальный характер с максимумами при 800 нм и 2,3 мкм для н-MgO и 1,3–1,4 и 3 мкм для MgO-лаб. При этом образец MgO-лаб имеет более высокую полидисперсность, чем н-MgO.

Распределение частиц в водно-суспензионной лакокрасочной композиции также имеет бимодальный характер (рис. 2). Как следует из данных рис. 2, *a*, при высокой интенсивности механического диспергирования в бисерной мельнице в присутствии диспергатора, предотвращающего агрегирование образующихся при измельчении частиц, происходит разрушение агрегатов н-MgO

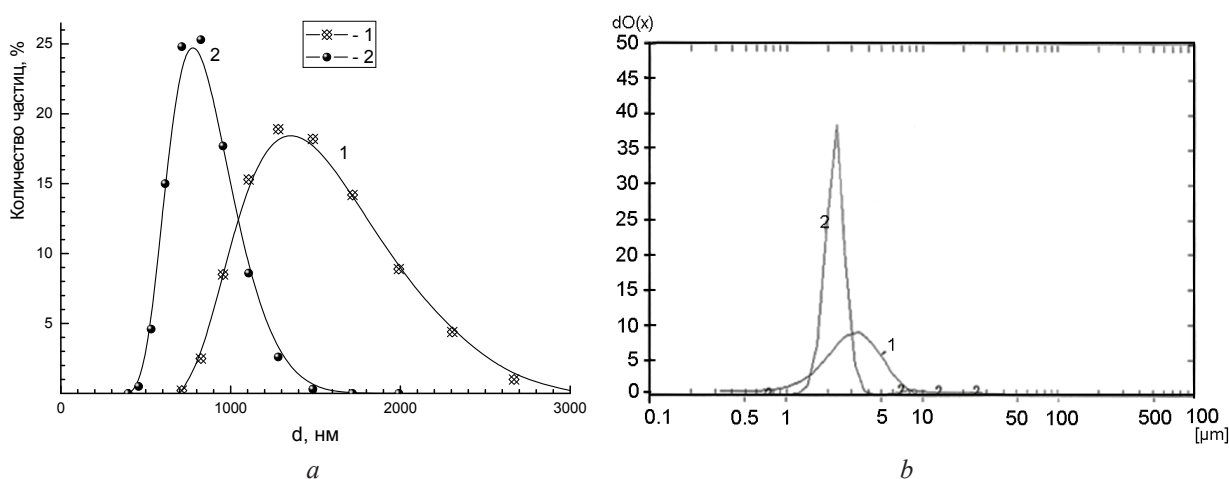


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для спиртовых суспензий оксида магния: *a* – в диапазоне измерений 3–3000 нм; *b* – в диапазоне измерений 0,3–100 мкм. 1 – порошок MgO-лаб; 2 – порошок н-MgO(ChemPur)

Fig. 1. Differential particle size distribution curves for magnesium oxide alcohol suspensions: *a* – in the measurement range 3–3000nm; *b* – in the range of measurements 0.3–100 microns: 1 – powder MgO-lab; 2 – n-MgO powder (ChemPur)

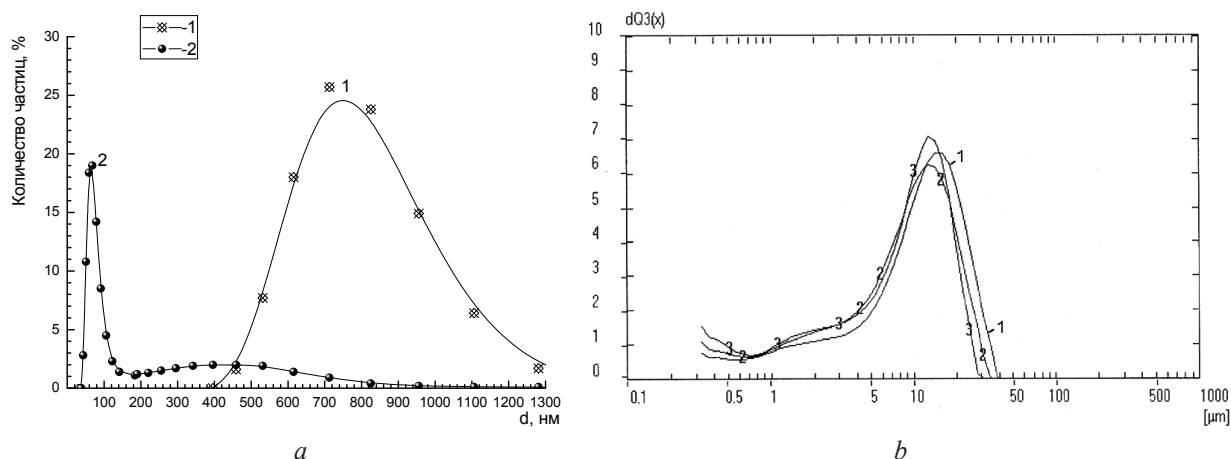


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц в водно-суспензионной (ВСП) лакокрасочной композиции: *a* – в диапазоне измерений 30–1300 нм; *b* – в диапазоне измерений 0,3–50 мкм. *a* – 1 – ВСП, модифицированная MgO-лаб; 2 – ВСП, модифицированная n-MgO; *b* – 1 – базовый состав ВСП, не содержащий оксида магния; 2 – ВСП, модифицированная MgO-лаб; 3 – ВСП, модифицированная n-MgO

Fig. 2. Differential particle distribution curves in a water-suspension (APS) paint composition: *a* – in the measurement range 30–1300 nm; *b* – in the range of measurements 0,3–50 microns. *a* – 1 – APS modified with MgO-lab; 2 – APS modified with n-MgO; *b* – 1 – basic composition of APS not containing magnesium oxide; 2 – APS modified with MgO-lab; 3 – APS modified with n-MgO

и средний размер частиц уменьшается на порядок: до 50–60 нм (рис. 2, *a*, кривая 2). Для ВСП, модифицированных оксидом магния с более крупным размером частиц (MgO-лаб), при диспергировании в аналогичных условиях не наблюдается значительного разрушения агломератов: средний размер частиц снижается вдвое: до 700–800 нм (рис. 2, *a*, кривая 1). Таким образом, в зависимости от размера частиц модификатора (MgO) распределение частиц MgO и их агрегатов или агломератов в ВСП происходит на разных уровнях: наноуровень (до 100 нм) – при использовании n-MgO и микроуровень (до 700–800 нм) – при использовании MgO-лаб. В силу присутствия в составе композиции других (более грубодисперсных) компонентов наполнителя на кривых распределения частиц по размеру в ВСП наблюдается второй максимум, соответствующий медианному размеру частиц 12 мкм (рис. 2, *b*).

На рис. 3. представлены кривые динамической вязкости водных суспензий от скорости сдвига $\eta = f(D_r)$ и реологические кривые течения $D_r = f(P_r)$, где D_r – скорость деформации, c^{-1} ; P_r – напряжение сдвига, Па; η – эффективная вязкость, Па·с. Из данных рис. 3, *a* следует, что исследуемые суспензии являются структурированными неньютоновскими твердообразными системами с относительно невысокой прочностью. Структурно-реологические характеристики таких систем связаны с образованием пространственной сетчатой структуры за счет межмолекулярного взаимодействия между частицами дисперсной фазы, диспергатором и реологической добавкой. Течение в суспензиях начинается после преодоления граничного предела текучести. Зависимости $\eta = f(D_r)$ имеют два участка: первый, где при увеличении нагрузки происходит уменьшение эффективной вязкости и разрушение коагуляционной структуры, которое описывается моделью вязкопластического тела Шведова–Бингама [11], и второй – после полного разрушения структуры, где суспензии ведут себя как ньютоновская жидкость, вязкость которой не зависит от напряжения сдвига.

На реологических кривых течения ВСП (рис. 3, *b*) наблюдается наличие двух пределов текучести: $P_{к1}$ (условный статистический предел текучести, соответствующий статистическому предельному напряжению сдвига), свидетельствующий о наличии твердообразных структур, и $P_{к2}$ – условный динамический предел текучести, соответствующий динамическому предельному напряжению сдвига и указывающий на коагуляционное структурообразование в системе. Из реологических кривых течения $D_r = f(P_r)$ (рис. 3, *b*) определены структурно-реологические характеристики суспензий: условный динамический предел текучести ($P_{к2}$) и граничное напряжение сдвига, соответствующее предельному разрушению структуры, P_m (табл. 1).

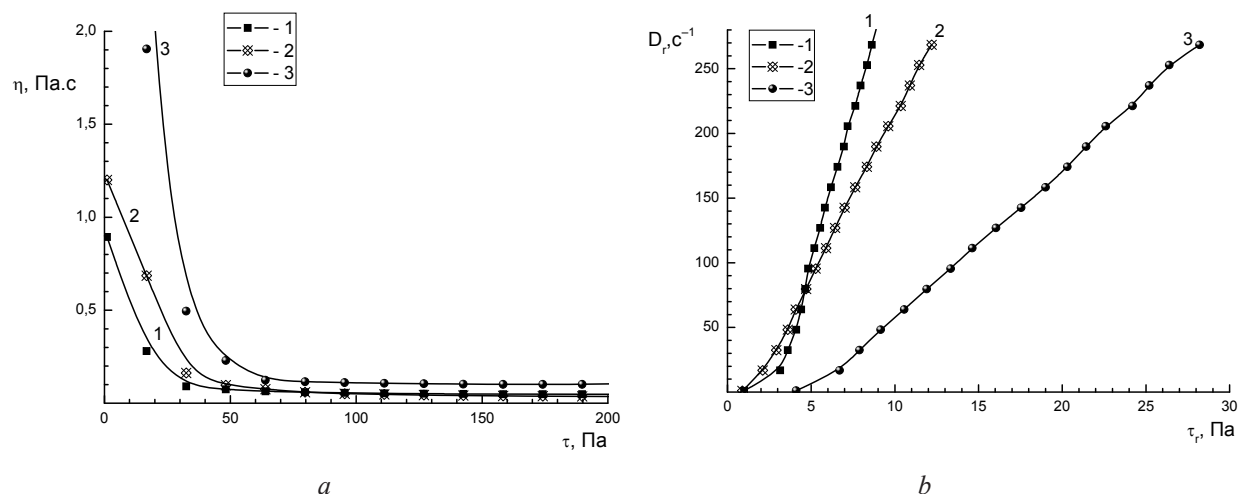


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига (а) и реологические кривые течения (б) водных суспензий при 20 °С: 1 – базовый состав ВСП; 2 – ВСП, модифицированная лабораторным образцом – MgO-лаб; 3 – ВСП, модифицированная наноструктурированным оксидом магния n-MgO (ChemPur)

Fig. 3. Dependence of dynamic viscosity on shear rate (a) and rheological flow curves (b) of aqueous suspensions at 20 °C: 1 – basic composition of APS; 2 – APS modified with laboratory sample MgO-lab; 3 – APS modified with nanostructures magnesium oxide n-MgO

Т а б л и ц а 1. Структурно-реологические характеристики суспензий

Table 1. Structural and rheological characteristics of suspensions

Показатель	Базовый состав ВСП	ВСП, модифицированная MgO-лаб	ВСП, модифицированная n-MgO (ChemPur)
P_{k2}	2,8	1,6	5,3
P_m	8,3	11,0	27,3

Из данных табл. 1 следует, что введение наночастиц оксида магния (n-MgO) в состав ВСП повышает прочность структуры суспензии в сравнении с базовым составом: наблюдается увеличение критического напряжения сдвига (P_m). При введении в состав ВСП лабораторного образца (MgO-лаб), имеющего значительно более крупный размер частиц, наблюдается лишь незначительное увеличение P_m в сравнении с базовым составом.

Необходимо отметить, что седиментационная и агрегативная стабильность ВСП составляет не менее 12 мес. С течением времени происходит образование рыхлого осадка, который легко перемешивается.

Структуру отвержденных покрытий исследовали методом измерения тангенса угла диэлектрических потерь, который, как известно [12], является чувствительным параметром, характеризующим процесс отверждения полимерных композиционных материалов. Сдвиг кривых $\text{tg} \delta = f(T)$ в сторону больших температур свидетельствует более высокой термостойкости покрытий и соответственно о более высокой плотности сшивки сетчатой структуры полимера. На рис. 4 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь покрытий, полученных на основе базового состава ВСП и ВСП, модифицированной наноструктурированным оксидом магния (n-MgO).

Характеристикой термостойкости материала служила температура начала стеклования ($T_{н.ст.}$), которую определяли в точке пересечения касательных, проведенных к кривой температурной зависимости на участке подъема величины $\text{tg} \delta$ на кривых $\text{tg} \delta = f(T)$. Из сопоставления температур $T_{н.ст.}$ определенных по данным рис. 4, следует, что введение наночастиц n-MgO в ВСП увеличивает плотность сшивки сетчатой структуры полимера: для ВСП, модифицированной наноструктурированным оксидом магния, термостойкость покрытий, отвержденных при 110 °С, выше, чем для базового состава на 10 °С. Таким образом, введение n-MgO влияет на скорость и глубину

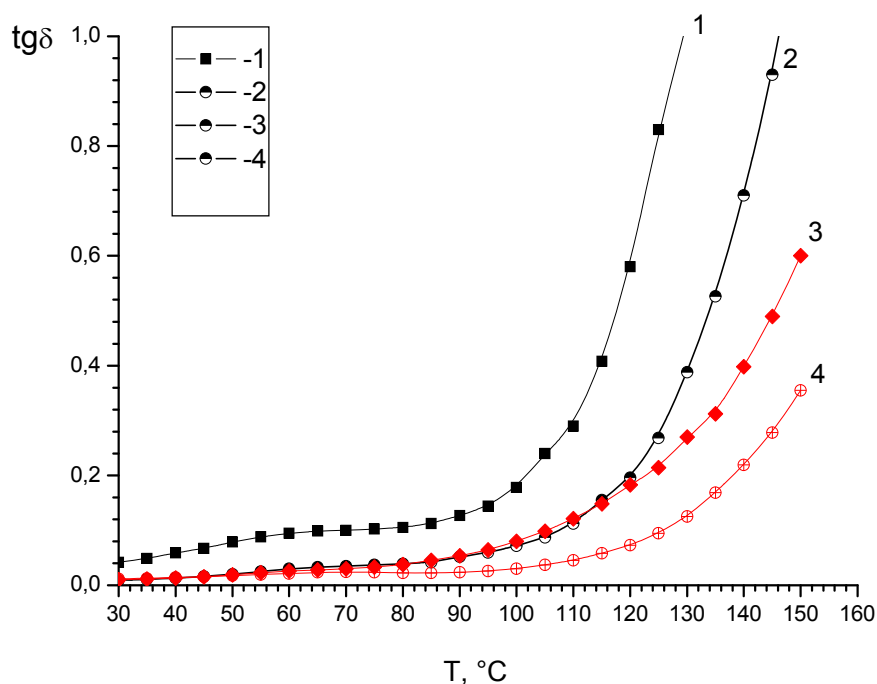


Рис. 4. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь отвержденных покрытий на основе базового состава ВСП (1, 2) и ВСП, модифицированной наноструктурированным оксидом магния (3, 4). Термовременные режимы отверждения, °С/мин: 1, 3 – 100, 2 – 110

Fig. 4. Temperature dependences of the dielectric loss tangent of hardened coatings based on the basic composition of APS (1, 2) and APS modified with nanostructures magnesium oxide (3, 4). Thermo-time modes of curing, °C/min: 1, 3 – 100, 2 – 110

формирования сетчатой структуры полимерного материала. Модифицирующее действие н-MgO может быть связано с образованием водородных связей между эпоксидными группами и поверхностными кислотно-основными центрами оксида магния. Можно полагать, что ультрадисперсные частицы оксида магния выступают как дополнительные узлы шивки дефектных областей полимерной сетки, а агрегаты частиц размером от 40 до 60 нм, формируют особые свойства полимера, прилегающего к их поверхности. Отметим, что для повышения эффективности процесса отверждения при введении наночастиц MgO в состав ВСП необходимо не только хорошее диспергирование их в полимерной матрице, но и взаимодействие полимера с поверхностью наночастиц.

В частности, кривые $\text{tg} = f(T)$ для покрытий, модифицированных MgO-лаб, практически идентичны кривым базового состава, что обусловлено значительно более высоким размером агрегатов оксида магния, которые ведут себя как обычный наполнитель.

В табл. 2 приведены физико-механические показатели покрытий на основе исследованных ВСП. Как следует из данных табл. 2, модификация ВСП наноразмерным оксидом магния (н-MgO) увеличивает прочностные характеристики покрытий и позволяет снизить температуру отверждения до 90–100 °С, что обусловлено увеличением плотности шивки сетчатой структуры полимера. В сравнении с базовым составом, не содержащим наномодификатора, при отверждении покрытий при 100 °С практически в 2 раза возрастает прочность покрытий при ударе и растяжении. Физико-механические свойства покрытий на основе ВСП, модифицированных более крупнодисперсным оксидом магния (MgO-лаб), с распределением агломератов наночастиц оксида магния на микроуровне (700–800 нм) близки к аналогичным показателям базового состава ВСП. Таким образом, оптимальный комплекс физико-механических свойств покрытий на основе ВСП наблюдается при распределении агрегатов наночастиц MgO на наноуровне (до 100 нм).

Т а б л и ц а 2. Физико-механические показатели покрытий

Table 2. Physical and mechanical properties of coatings

Физико-механические показатели	Базовый состав ВСП		ВСП, модифицированная MgO-лаб		ВСП, модифицированная n-MgO (ChemPur)		
	термовременные режимы отверждения, °C/мин						
	100/25	110/25	100/25	110/25	90/30	100/25	110/25
Твердость по маятниковому прибору, усл.ед.	0,5	0,55	0,6	0,6	0,54	0,6	0,7
Твердость по Бухгольцу, усл.ед.	100	105	100	105	105	125	125
Прочность при растяжении, мм	2,6	4,0	2,9	5,5	3,3	5,0	7,0
Прочность при ударе, см	40	100	50	100	50	100	120
Адгезия	1	1	1	1	1	1	1

Заключение. В результате исследования установлен характер влияния размера агрегатов частиц MgO и условий диспергирования на свойства защитных покрытий. Оптимальные свойства покрытий на основе ВСП, седиментационная и агрегативная стабильность суспензий реализуются только при условии эффективного механического диспергирования на бисерной мельнице, когда происходит наиболее интенсивное разрушение крупных агрегатов n-MgO до 50–60 нм. Показано, что введение n-MgO в состав ВСП позволяет снизить температуру отверждения покрытий с 110 до 90–100 °C. Установлено, что структура отвержденных покрытий наномодифицированных ВСП характеризуется более высокой плотностью шивки сетчатой структуры полимера. Динамическая и статическая прочность модифицированных покрытий возрастает практически в 2 раза в сравнении с базовым составом, не содержащим наномодификатора, при отверждении покрытий при 100 °C. Использование для модификации ВСП более крупнодисперсного оксида магния (MgO-лаб) с распределением агломератов наночастиц оксида магния на микроуровне (700–800 нм) не приводит к увеличению физико-механических свойств покрытий при снижении температуры отверждения до 100 °C. Составы ВСП технологичны в применении, имеют длительное время жизни (до 12 мес в сравнении с жизнеспособностью известных водоразбавляемых двухупаковочных эпоксидных материалов, составляющей 1–8 ч). Материалы могут быть использованы в промышленности для защиты изделий из металла (как в качестве грунтов, так и самостоятельных покрытий).

Благодарности. Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику Института общей и неорганической химии НАН Беларуси Т. М. Уляновой за предоставление для исследований образца оксида магния – MgO-лаб.

Acknowledgements. The authors are grateful to T. M. Ulyanova, a leading researcher at the Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, for providing a magnesium oxide MgO-lab sample for the study.

Список использованных источников

1. Яковлев, А. Д. Порошковые краски / А. Д. Яковлев. – Л.: Химия, 1987. – 216 с.
2. Paint composition comprising powder paint dispersed in aqueous resin solution United States Patent US4312795 / Taguchi [et al.]. – Publ. date 26.12.1982.
3. Брицина, С. К. Взаимодействие твердых эпоксиолигомеров с водоразбавляемыми пленкообразователями на основе низкомолекулярных каучуков / С. К. Брицина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1984. – № 6. – С. 72–74.
4. Защитные покрытия на основе водных суспензий эпоксидных порошковых красок / В. В. Комарь [и др.] // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы сварка: сб. материалов докл. 9 Междунар. Симпозиума, Минск, 8-10 апреля 2015 г. – Минск: Беларуская навука, 2015. – Ч. 2. – С. 171–179.
5. Верхованцев, В. В. Наноматериалы в технологии лакокрасочных покрытий / В. В. Верхованцев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 10. – С. 20–23.
6. Исследование влияния монтмориллонита на структуру и свойства порошковых эпоксидных композиций для полимерных покрытий / Г. В. Ваганов [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2011. – Т. 84, № 8. – С. 1343–1349.
7. Лакокрасочные материалы, модифицированные наночастицами / Г. А. Миронова [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение – 2012. – № 1–2. – С. 80–82.
8. Полимерные нанокompозиты. Структура. Свойства: обзор / Ю. А. Соколова [и др.] // Пластические массы. – 2009. – № 3–4. – С. 18–23.
9. Наплавляемые эпоксидные составы покрытий, содержащие оксид магния: Патент RU №2483090 C2 / М. А. Смит. – Оpubл. 27.05.2013.

10. Meyers, R. A. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation* / R. A. Meyers. – N. Y.: Wiley, 2000. – 14344 p. <https://doi.org/10.1002/9780470027318>
11. Овчинников П. Ф., Реология тиксотропных систем / П. Ф. Овчинников, Н. Н. Круглицкий, Н. В. Михайлов. – Киев : Наукова думка, 1977. – 61 с.
12. Касатонов, И. С. Метод контроля процесса отверждения полимерных композитов по диэлектрическим характеристикам / И. С. Касатонов // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. – 2012. – № 1. – С. 353–357.

References

1. Yakovlev A. D. *Powder paints*. Leningrad, Khimiya Publ., 1978. 216 p. (in Russian).
2. Taguchi [et al.]. *Paint composition comprising powder paint dispersed in aqueous resin solution*. Patent US no. 4312795 A. Publ. date 26 December 1982.
3. Britsyna S. K. The interaction of solid epoxy oligomers with water-soluble film-forming agents based on low molecular weight rubbers. *Lakokrasochnye materialy i ih primeneniye = Russian Coatings Journal*, 1984, no. 6, pp. 72–74 (in Russian).
4. Protective coatings based of water suspensions of epoxy powder paints. Komar V. V., Pohodina T. A., Ovseenko L. V., Krutko N. P., Ardynovich A. A. *Poroshkovaya metallurgiya: inzheneriya poverhnosti, novye poroshkovye kompozicionnye materialy svarka: sb. materialov dokladov 9 Mezhdunarodnogo simpoziuma. – Minsk, 8–10 aprelya 2015g. Ch. 2* [Powder metallurgy: surface engineering, new powder composite materials. Welding. Reports Collection of 9th International Symposiums. – Minsk, April 8–10. Part 2]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ, 2015, pp. 171–179 (in Russian).
5. Verholantsev V. V. Nanomaterials in paint coating technology. *Lakokrasochnye materialy i ih primeneniye = Russian Coatings Journal*, 2004, no. 10, pp. 20–23 (in Russian).
6. Vaganov G. V., Evtyukov N. Z., Mashlyakovskiy L. N., Yudin V. E., Elohovskiy V. Yu., Ivan'kova E. M., Volkov A. Y., Sukhanova T. E. Effect of montmorillonite on the structure and properties of powder epoxy compounds for polymeric coating. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, vol. 84, no. 8, pp. 1408–1413. <https://doi.org/10.1134/s1070427211080192>
7. Mironova G. A., Ildarhanova F. I., Egorova E. M., Sosenkova L. S. Copper nanoparticles-modified varnish-paint materials. *Lakokrasochnye materialy i ih primeneniye = Russian Coatings Journal*, 2012, no. 1–2, pp. 80–82 (in Russian).
8. Sokolova Yu. A., Shubanov S. M., Kandyrin L. B., Kalugina E. V. Polymer Nanocomposites and their Structure and Properties. A Review. *International Polymer Science and Technology*, 2010, vol. 37, no. 7, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1177/0307174x1003700701>
9. Smith M. A. Fused epoxy coating compositions containing magnesium oxide. Patent RU no. 2483090 C2. Publ. date 27 May 2013 (in Russian).
10. Meyers R. A. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation*. New York, Wiley, 2000. 14344 p. <https://doi.org/10.1002/9780470027318>
11. Ovchinnikov P. F., Kruglitskii N. N., Mikhaylov N. V. Rheology of thixotropic systems. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1977. 61 p (in Russian).
12. Kasatonov I. S. Method for controlling the curing process of polymer composites based on dielectric characteristics. *Voprosy sovremennoy nauki i praktiki. Universitet im. V. I. Vernadskogo = Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University*, 2012, no. 1, pp. 353–357 (in Russian).

Информация об авторах

Комарь Валентина Васильевна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kvv@igic.bas-net.by

Походина Татьяна Александровна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Кулинич Наталья Владимировна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Крутко Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, зав. отделом. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Овсенко Людмила Васильевна – канд. хим. наук, зам. директора. Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ovseenko@igic.bas-net.by

Information about the authors

Valentina V. Komar – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kvv@igic.bas-net.by

Tatsiana A. Pochodina – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Natallia V. Kulinich – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Nikolai P. Krut'ko – Academician, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Ludmila V. Ovseenko – Ph. D. (Chemistry), Deputy Director. Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ovseenko@igic.bas-net.by