

УДК 667.6

**РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КОМПОЗИТА
НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛСИЛОКСАНОВОЙ СМОЛЫ И
НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

Раббаниева Екатерина Сергеевна, магистрант 2 курса
Салихова Светлана Робертовна, магистрант 1 курса
Дедешин Владислав Максимович, магистрант 1 курса
Казанский национальный исследовательский технологический
университет
г. Казань

В настоящее время наблюдается устойчивый тренд развития и увеличения количества исследовательских работ в области нанотехнологии. Непосредственное применение доступных промышленных образцов наноструктурных веществ в составе материалов различного назначения предусматривает небольшое содержание этих добавок в рецептурном составе.

Примером таких составов могут служить современные лакокрасочные материалы (ЛКМ), содержащие нанофазу, вводимую в виде функциональных добавок (ФД) [1-3]. Их применение предусматривает ускорение синтеза ЛКМ (эмульгаторы, диспергаторы), а также оптимизирует процесс нанесения (загустители, ПАВ, агенты розлива и т. д.) [4-6]. ФД способны повышать износостойкие, физико-механические и противокоррозионные свойства.

Сами ЛКМ имеют различные виды классификации, например, одна из них предусматривает подразделение по условиям эксплуатации. Одновременно с этим современные тенденции развития лакокрасочной отрасли направлены на размытие традиционного представления деления ЛКМ по классам и предусматривают разработку и создание материалов смешанного или многофункционального назначения [7-9].

В качестве примера такого пленкообразующего выступает полифенилсилоксановая смола (ПФС), обладающая высокими физико-механическими и термостойкими свойствами [10, 11]. Модифицирование этого материала нанодобавками на основе диоксида кремния (SiO_2) позволяет расширить спектр его применения, придавая специфичность применения в качестве финишного покрытия. В ряде работ [12, 13] описана возможность улучшения эксплуатационных свойств покрытий без потери их внешнего вида.

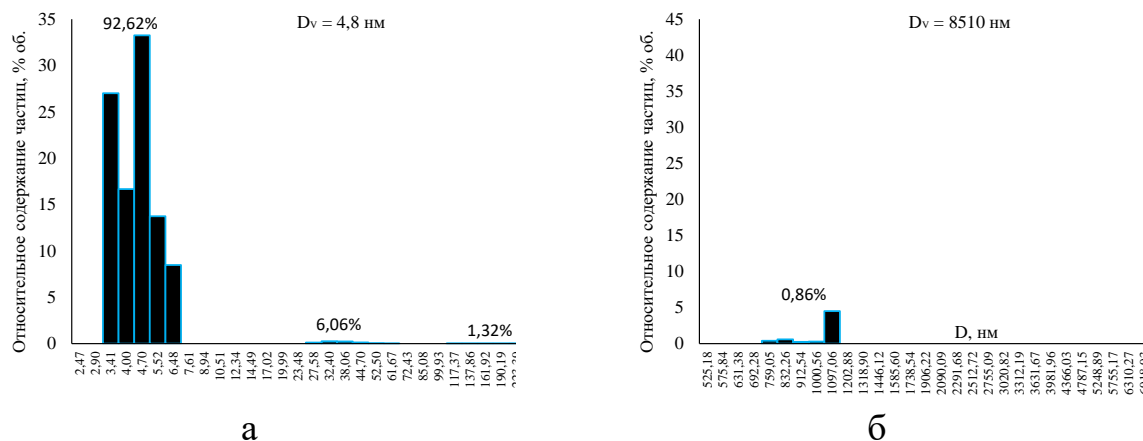
В настоящей работе в качестве наноструктурирующей добавки использован ацетоновый золь диоксида кремния производства ООО НТЦ «Компас». Исследования, описанные в работе [14] показали несовместимость данных компонентов, вызванную различием электростатических свойств растворителей в добавке и в растворе полимера.

Цель исследования, приведенного в рассматриваемой работе, заключается в решении проблемы несовместимости исходных компонентов при сохранении высокой доли наночастиц в составе добавки.

Для исследования влияния наноструктурирования на свойства покрытий были приготовлены композиции на основе раствора полифенилсилоксановой смолы с различным содержанием SiO₂. Приготовление композиций осуществлялось смешением расчетных количеств исходных компонентов на лабораторной магнитной мешалке до гомогенности смеси. Приготовленные образцы были нанесены на предметные стекла (размером 25×75 ±0,5мм, толщина 1,05 ±0,05мм) при помощи автоматического аппликатора с насадкой щелевого типа для получения покрытий одинаковой толщины. Отверждение покрытий производилось в течение 30 минут в естественных условиях.

При смешении компонентов визуально наблюдалось увеличение мутности смеси, которая, очевидно, была вызвана процессом агломерации частиц вследствие несовместимости компонентов, обусловленной невозможностью реализации электростатического механизма стабилизации наночастиц в растворе неполярного полимера.

Эти предположения подтверждаются данными ДРС и результатами спектрофотометрических исследований, представленными на рис. 1-2. На рис. 1 (а) приведено размерное распределение частиц в исследуемом ацетоновом золе SiO₂, а на рис. 1 (б) – после его введения в ПФС.

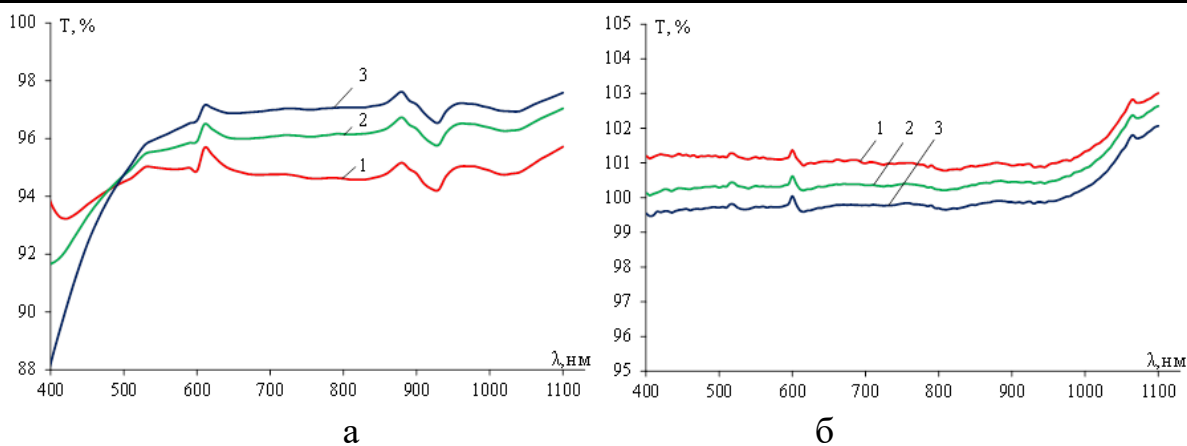


а – ацетоновый золь SiO₂; б – ПФС с добавлением ацетонового золя.

Рис.1 – Гистограммы размерных распределений частиц.

Из гистограмм видно, что исходный золь диоксида кремния имеет средний размер частиц 4,8 нм и состоит преимущественно из изолированных частиц с размерами 3 – 7 нм и небольшого количества агломератов с размерами 25 – 70 нм и 110 – 300 нм. После добавления золя наночастиц в раствор полимера (рис.1б) происходит многократное укрупнение частиц, а преобладающая фракция частиц имеет размер более 8 мкм.

Для определения оптических свойств исследованных образцов построена зависимость спектров пропускания смесевых композиций и покрытий на их основе в интервале волн $\lambda = 350 - 1100$ нм (рис.2).

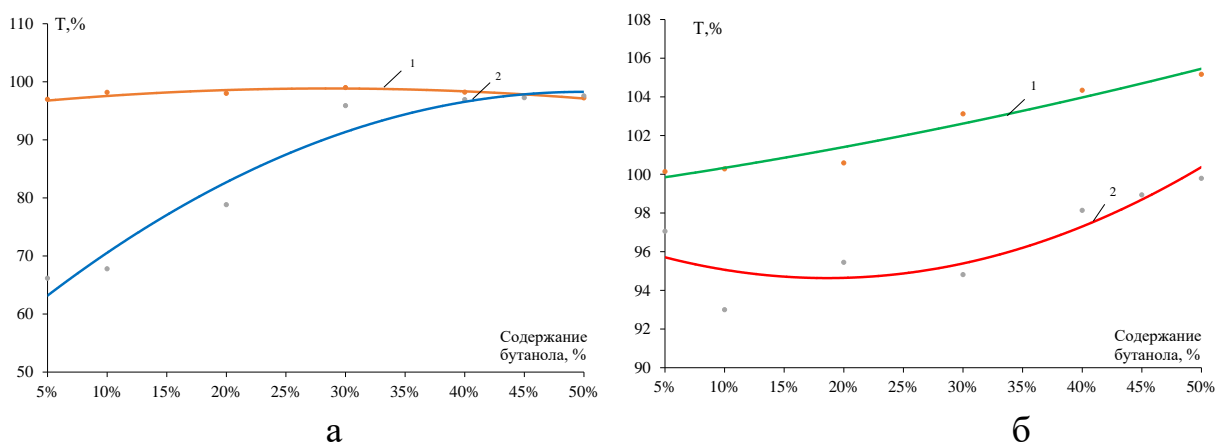


1 – 3%; 2 – 4%; 3 – 5%.

Рис. 3 – Спектры светопропускания композиций (а) и светопропускания покрытий (б) с различным содержанием нанодобавки с бутанолом.

Анализ литературы показал, что для стабилизации частиц в процессе пленкообразования применяют различные вещества. Например, в работе [19,20] для этой цели применялись силаны. В случае рассматриваемой смолы наиболее целесообразно применение аминпропилтриэтоксисилана (АПТЭОС).

После приготовления композиций на основе ПФС, SiO₂ и АПТЭОС снимались спектры пропускания растворов и светопропускания покрытий. Визуально покрытия более прозрачные, чем без добавки АПТЭОС, однако для стабилизации частиц, то есть полного устранения их коагуляции в процессе пленкообразования, в добавку был введен БМК-5б (сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой), обеспечивающий стерическую стабилизацию частиц. Данные представлены на рис.4, снимались спектры пропускания растворов и покрытий.



1- с АПТЭОС; 2- с БМК-5б и АПТЭОС.

Рис. 4 – Зависимость светопропускания композиций с содержанием НЧ SiO₂ 3% (а) и покрытий от содержания бутанола в добавке при длине волны λ=550 нм.

Линейная зависимость светопропускания покрытий возрастает, что свидетельствует о решении проблемы несовместимости компонентов даже при минимальном содержании бутанола.

Из графиков видно, что оптические свойства композиции, содержащей разработанную нанодобавку, не уступают, а прозрачность покрытий во всём диапазоне длин волн превосходит прозрачность немодифицированного полимера. При этом средний размер частиц в композиции составил 5,1 нм, что свидетельствует о полном отсутствии процессов агломерации.

В настоящей работе показана актуальность использования наноструктурных добавок в технологии лакокрасочных материалов для производства лаков специфического назначения. Определено оптимальное содержание наноразмерного диоксида кремния SiO_2 в композиции – 3%, что обеспечивает внедрение наночастиц без потерь оптических свойств. Таким образом, в ходе исследования были разработаны рецептуры, позволяющие решить проблему введения органосоля нанокремнезема в гидрофобную полимерную матрицу с сохранением исходных размеров частиц наносuspension и прозрачности покрытия.

Список литературы:

1. Gadomsky O. N. et al. Near-field effect in composite nanomaterials with a quasi-zero refractive index //Optics Communications. – 2014. – Т. 315. – С. 286-294.
2. 3. Каюмов А. А., Ибатуллин И. И. Исследование свойств лакокрасочных покрытий, содержащих силикатные наночастицы //Современные тенденции развития науки и технологий. – 2016. – С. 47.
4. Катнов В. Е., Катнова Р. Р., Степин С. Н. Синтез и исследование оптических свойств наночастиц серебра //Материалы Научной школы «Технические решения и инновации в технологиях переработки полимеров и композиционных материалов»/Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – 2012. – С. 176.
5. Катнова Р. Р. и др. Влияние метода получения наночастиц на эксплуатационные характеристики структурированных ими полимерных покрытий //Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – №. 14.
6. Ибатуллин И. Ф., Катнов В. Е. Влияние природы пленкообразователя на свойства наноструктурных полимерных покрытий, содержащих кремнезем //Actualscience. – 2016. – Т. 2. – №. 8. – С. 57-58.
7. Катнова Р.Р. и др. Влияние метода получения наночастиц на эксплуатационные характеристики структурированных ими полимерных покрытий. Вестник Казанского технологического ун-та.–2014.–Т.17.–№. 14.
8. Гришин П. В. Поверхностная модификация и применение наночастиц диоксида кремния в лакокрасочных покрытиях //Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – №. 19.

9. Катнов В. Е. Антиотражающие покрытия на основе композитного материала, содержащего наночастицы серебра //Лакокрасочные материалы и их применение. – 2015. – №. 10. – С. 37-39.

10. Петровнина М. С. и др. Изучение влияния способа получения зольей нанодисперсного оксида кремния и нанокompозитов на его свойства оптико-функциональных покрытий //Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – №. 6. – С. 67-69.

11. Катнов В. Е. и др. Исследование оптических свойств стекловидных покрытий на основе диоксида кремния //Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – №. 3.

12. Игнатович Л. В., Утгоф С. С. Повышение износостойкости паркетных покрытий //Актуальные проблемы лесного комплекса. – 2011. – №. 30.

13. Кузьмина В.П. Нанотехнологии в строительстве //Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2009. – №. 1. – С. 87-94.

14. Раббаниева Е. С., Усманов И. В. Исследование влияния совместимости полиметилфенилсилоксановой смолы и кремнезема на оптические свойства покрытий //Интеграция наук. – 2017. – №. 4. – С. 150-151.

15. Петровнина М.С., Гришин П.В., Катнов В.Е., Степин С.Н. Просветляющие покрытия на основе наноразмерного диоксида кремния // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 6. С. 67-69.

16. Степин С.Н. и др. Получение и свойства наноразмерных дисперсных материалов и композитов на их основе //Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – №. 14.

17. Андруцкая О. М. «Интерлакокраска–2012» демонстрирует рост //Лакокрасочные материалы и их применение. – 2012. – Т. 2. – С. 5.

18. Криушенко С. С., Чухланов В. Ю. Пенополиуретаны для строительной отрасли, модифицированные полиметилфенилсилоксановой смолой //Научные труды SWorld. – 2011. – Т. 8. – №. 4. – С. 44-46.

19. Киреева Ю. Г., Железнякова А. А. Теплоизоляционные материалы с повышенными эксплуатационными свойствами //Современные тенденции развития науки и технологий. – 2015. – С. 38.

20. Криушенко С. С., Чухланов В. Ю. Пенополиуретаны для строительной отрасли, модифицированные полиметилфенилсилоксановой смолой //Научные труды SWorld. – 2011. – Т. 8. – №. 4. – С. 44-46.