

Russian Coatings Journal

Входит в перечень ВАК

ISSN 0130-9013

# ЛКМ



## ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

№ 1–2/2016 ♦ WWW.PAINT-MEDIA.COM, WWW.ЛАКИКРАСКИ.РФ ♦ ИЗДАЕТСЯ С 1960 ГОДА



### оцените преимущества, отказавшись от свинца

Чистота, интенсивность, атмосферостойкость и, что немаловажно, цена — вот причины, по которым применяли крона. Важные ограничения, которым соответствуют наши бессвинцовые пигменты — Paliotan® Yellow, привели к тому, что сейчас применять хроматы свинца не нужно. Теперь мы можем соединить качество, цену и экологичность — потому что в BASF мы создаем химию!

[www.basf.com/pigment](http://www.basf.com/pigment)

 **BASF**

We create chemistry



УДК 667.648.6:678.743.41

# НАНОДИСПЕРСНЫЙ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН ФОРУМ™ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

к.х.н. А. К. Цветников<sup>1</sup>, Л. А. Матвеев<sup>1</sup>, к.х.н. А. В. Пузь<sup>1</sup>, к.х.н. В. С. Егоркин<sup>1</sup>, к.х.н. А. В. Голуб<sup>1</sup>,  
к.б.н. С. И. Масленников<sup>2</sup>, А. Д. Павлов<sup>1</sup>, д.х.н. С. В. Гнеденков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток; <sup>2</sup>Институт биологии моря, г. Владивосток

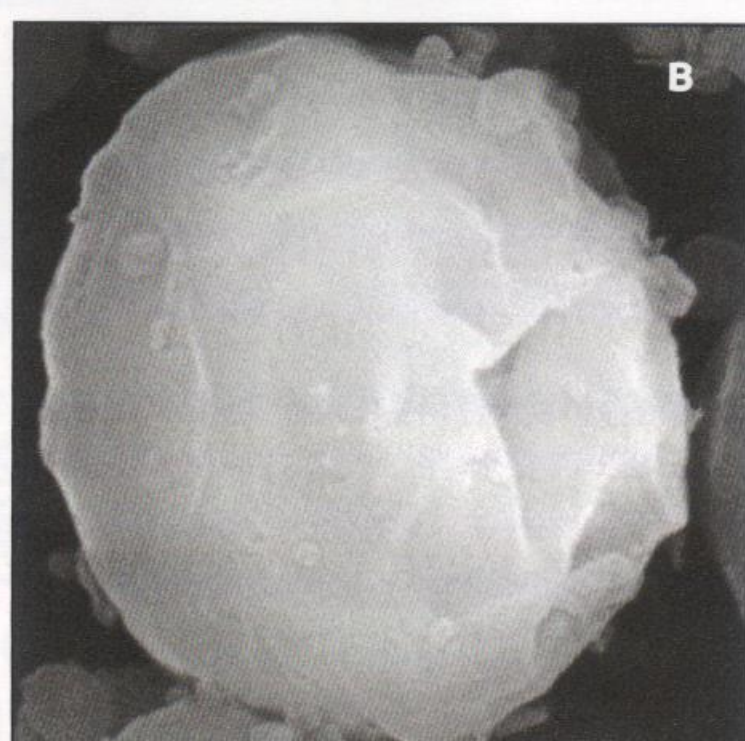
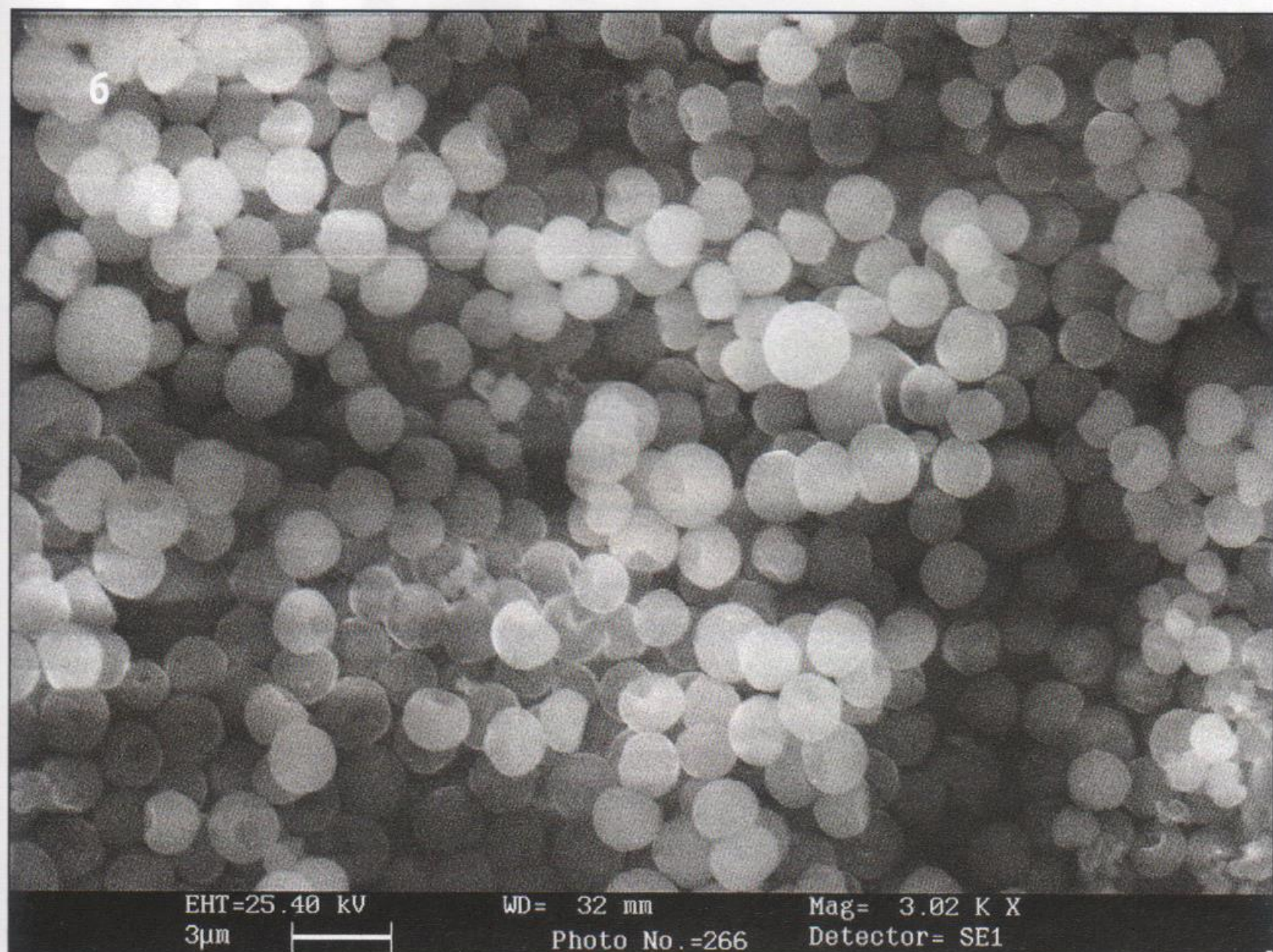
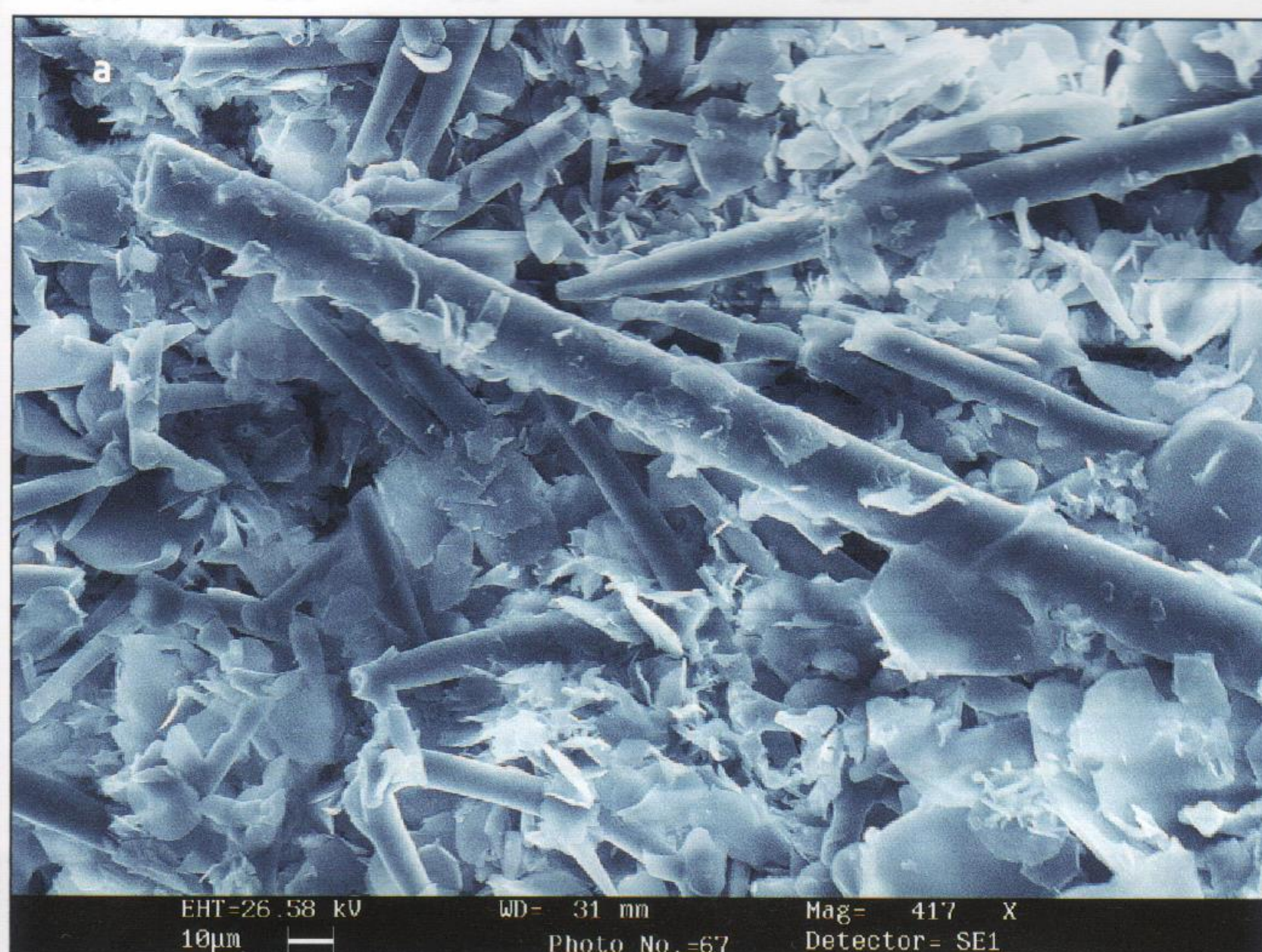


Рис. 1. Электронные микрофотографии НПТФЭ ФОРУМ™: а) микротрубки; б) микропорошок; в) микрочастица

Широкое практическое применение политетрафторэтилена (ПТФЭ) определяется его уникальными для полимерных материалов свойствами [1]. Химическая стойкость ПТФЭ делает его идеальным инертным материалом, стойким к различным химически агрессивным воздействиям, по этим причинам его иногда именуют «органической платиной», следует отметить также влаго- и атмосферостойкость. Полимер обладает высокими температурами плавления и разложения (+320 и +425 °С соответственно) и широким температурным диапазоном эксплуатации (более 500 °С). Полимер имеет рекордно низкие триботехнические характеристики — коэффициент трения по стали 0,02. К эксплуатационным недостаткам ПТФЭ следует отнести низкую адгезию к любым материалам, необходимость спекания для получения блочного полимера или сплошных покрытий и невозможность получения порошков с размером частицы менее 50 мкм механическим измельчением. В Институте химии ДВО РАН в 1982 г. в процессе разработки термоградиентных методов синтеза фторидов элементов, в том числе углерода [2], нами впервые было обнаружено явление переноса тяжелых молекул полимера в газовую фазу в процессе термодеструкции ПТФЭ с последующей гомофазной нуклеацией и конденсацией в виде нанопленок толщиной 2–10 нм. В зависимости от условий конденсации нанопленки могут вырастать до размеров 100×100 мкм и сворачиваться в микротрубки длиной до 150 мкм (рис. 1а) или размером около 2×2 мкм с последующим образованием порошка (рис. 1б), состоящего из пакетов нанопленок в виде микросфер диаметром около 1 мкм (рис. 1в). Изучение процесса термодеструкции ПТФЭ (фторопласта-4) привело к созданию термогазодинамического (ТГД) метода [3] и технологии получения нанодисперсного низкомолекулярного ПТФЭ — (НПТФЭ) [4]. При небольшом механическом усилии частицы порошка НПТФЭ легко распадаются на нанопленки, которые благодаря наноэффекту легко налипают и прочно удерживаются на любой твердой поверхности и распределяются в объеме полимера, в том числе лакокрасочного материала (ЛКМ). Ранее нами было показано положительное влияние НПТФЭ на химическую стойкость и антиадгезионные свойства ЛКМ [5].

С целью расширения областей возможного приме-



нения НПТФЭ и улучшения характеристик ЛКМ нами было проведено изучение влияния добавки порошка НПТФЭ и его фракций в чистом виде для создания сплошного покрытия на поверхности металла, на лакокрасочных покрытиях из железного сурика МА-15 и противообрастающей краски SeaForce 30 для подводной части морских судов. Одновременно изучалось влияние частиц НПТФЭ на свойства ЛКМ при их введении в состав лакокрасочной композиции.

## МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для исследования возможности повышения противоизносных, гидрофобных, антифрикционных, противообрастающих и антиобледенительных свойств НПТФЭ наносили на отвержденные лакокрасочные покрытия из железного сурика МА-15 и противообрастающей краски SeaForce 30 на металле механическим натиранием хлопчатобумажной тканью сухого порошка НПТФЭ и на предварительно обезжиренные и зачищенные от ржавчины пластины из стали Ст3. Параллельно проводили изучение лакокрасочных покрытий на основе железного сурика МА-15 и противообрастающей краски SeaForce 30 с добавлением 10% по сухому остатку порошка НПТФЭ ФОРУМ™. Для достижения максимальной дисперсности частиц НПТФЭ в ЛКМ порошок НПТФЭ предварительно диспергировался в уайт-спирите или ксилоле в специальном кавитаторе-диспергаторе. Перед применением полученную суспензию диспергировали в ЛКМ в необходимом соотношении.

С целью определения влияния молекулярного веса ПТФЭ в составе НПТФЭ на свойства чистых ПТФЭ-покрытий на металле и на лакокрасочных покрытиях, а также в составе ЛКМ изучались низко- и высокомолекулярные фракции ФОРУМ-3, ФОРУМ-4. Фракции выделялись из исходного НПТФЭ методом возгонки при различных температурах. Анализ смесей проводили на хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010, оснащенный пиролизером PY-2020iD. Образцы ПТФЭ массой ~0,1 мкг вводили в камеру пиролизера в специальных одноразовых капсулах, в течение 30 с выдерживали при 50 °С, затем нагревали до 500 °С со скоростью 100 °С/мин, выдерживали 3 мин. Разделение продуктов возгонки ПТФЭ проводили на капиллярной колонке Ultra ALLOY-5 (длина — 30 м, внутренний диаметр — 0,25 мм, толщина пленки фазы — 0,25 мкм) при программировании температуры от 40 (3 мин) до 320 °С, скорость подъема температуры — 20 °С/мин, газ-носитель — гелий, 1 мл/мин. Температура инжектора — 300 °С, делитель потока — 1:100. Температура интерфейса и ионного источника — 250 °С, напряжение на детекторе — 1,1 кВ. Для идентификации компонентов образцов использовались библиотеки масс-спектров Wiley 8 и NIST 08/08s. Результаты хроматографического анализа фракций ФОРУМ-3 и ФОРУМ-4 приведены на (рис. 2). Из данных анализа следует, что в легкой фракции НПТФЭ ФОРУМ-3 наибольшее количество молекул имеют химическую формулу  $CF_3(CF_2)_{13}CF_3$ , а в тяжелой фракции ФОРУМ-4 преобладают молекулы состава

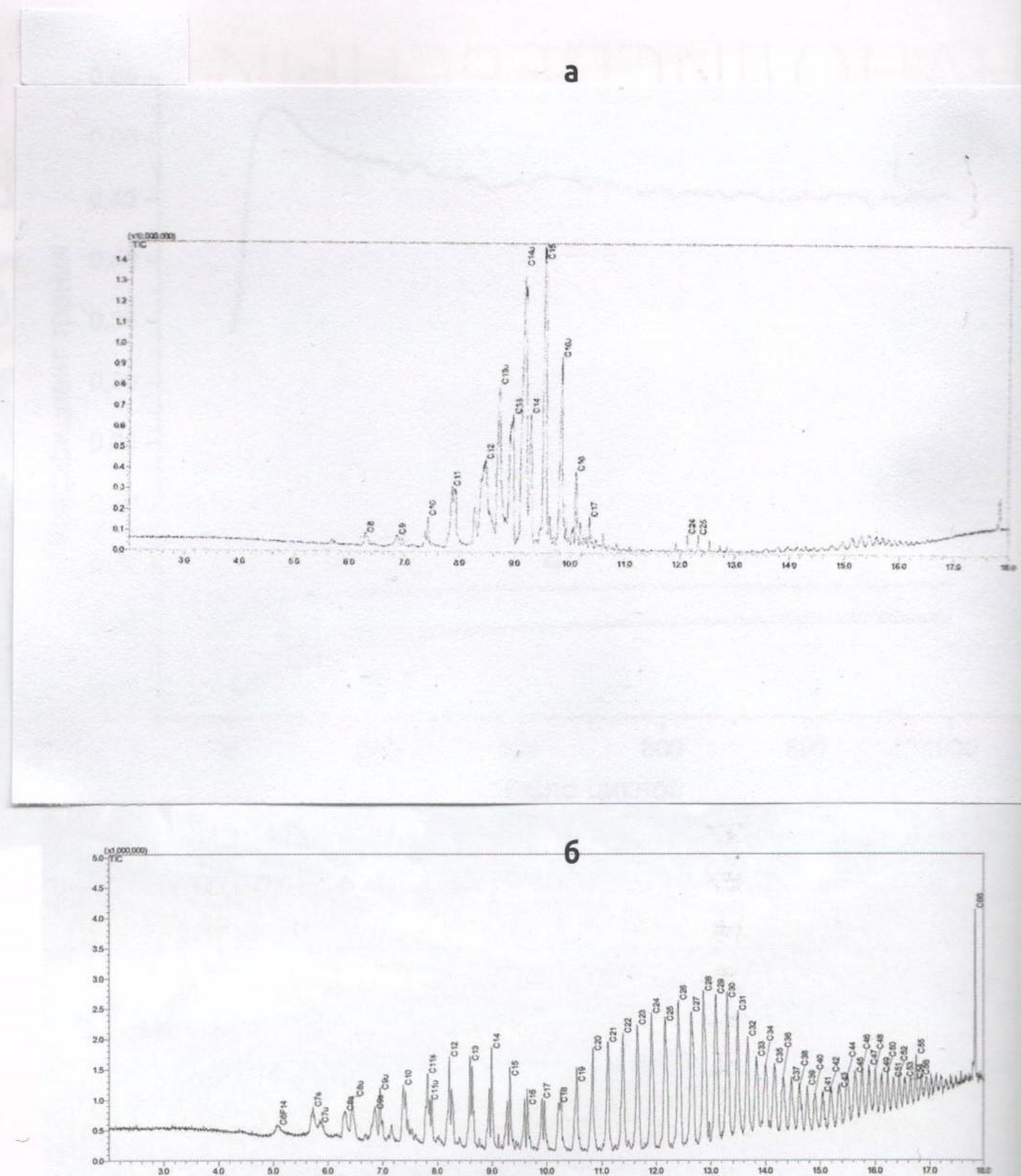


Рис. 2. Хроматограммы температурных фракций НПТФЭ ФОРУМ™: а) ФОРУМ-3; б) ФОРУМ-4

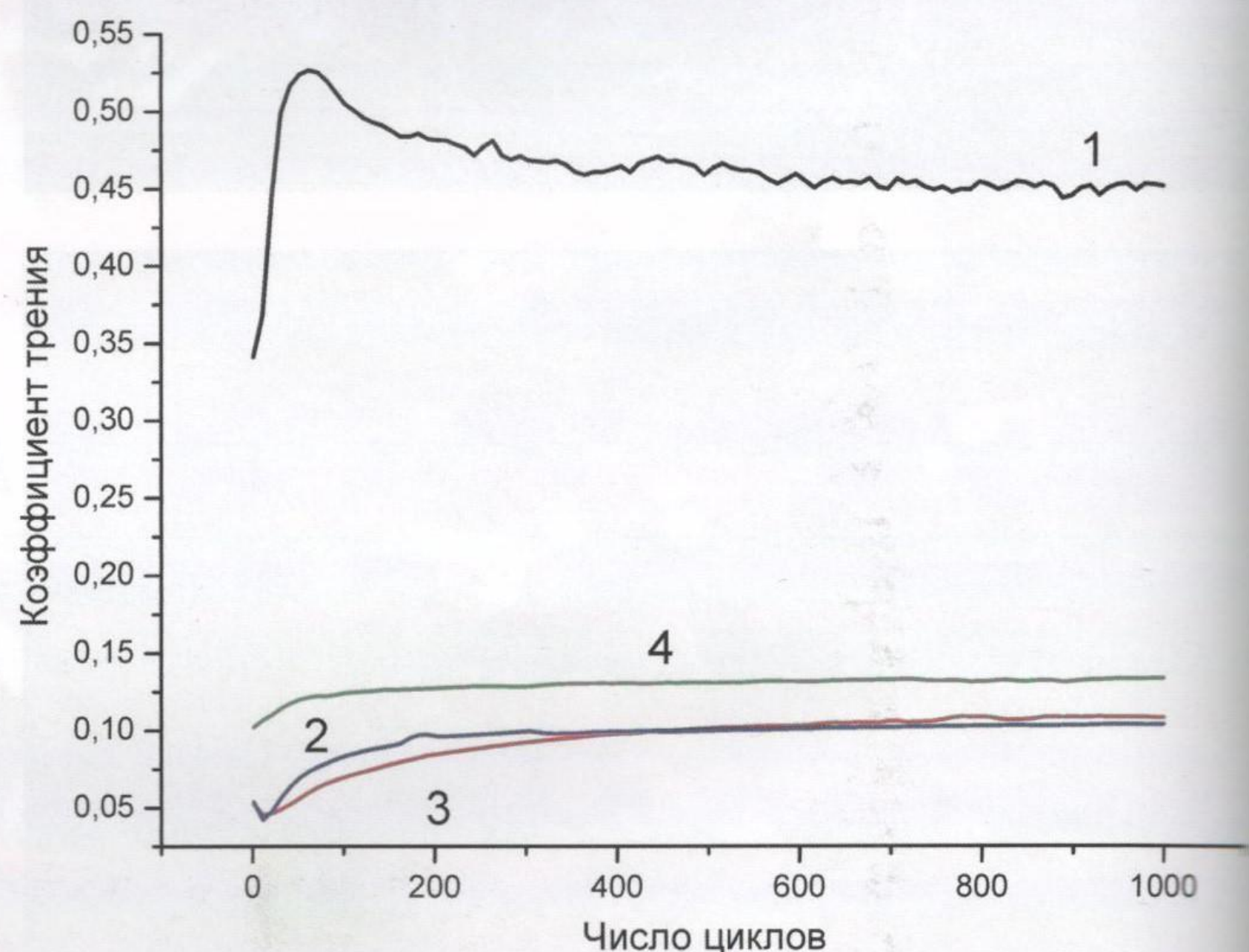
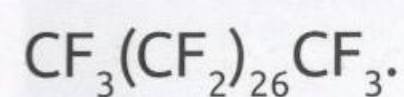


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения пары «стальной шарик-металл»: 1 — металл без покрытия; 2 — металл с покрытием ФОРУМ-3; 3 — металл с покрытием ФОРУМ-4; 4 — металл с покрытием ФОРУМ™



Трибологические испытания (рис. 3) проводились на автоматизированной машине трения Revetest (CSM Instruments, Швейцария) по схеме испытания «шарик-диск». В качестве контртела был выбран стальной шарик (100Cr6) диаметром 10 мм. Все исследования проводились в режиме сухого трения на воздухе при температуре 25 °С и нагрузке 1 Н. Линейная скорость вращения была равна 50 мм/с, диаметр трека составлял 10 мм. Количество циклов вращения составило 1000 оборотов для каждого образца.



Износ статического партнера (контртела) в данном исследовании не обнаружен и при расчете не учитывался.

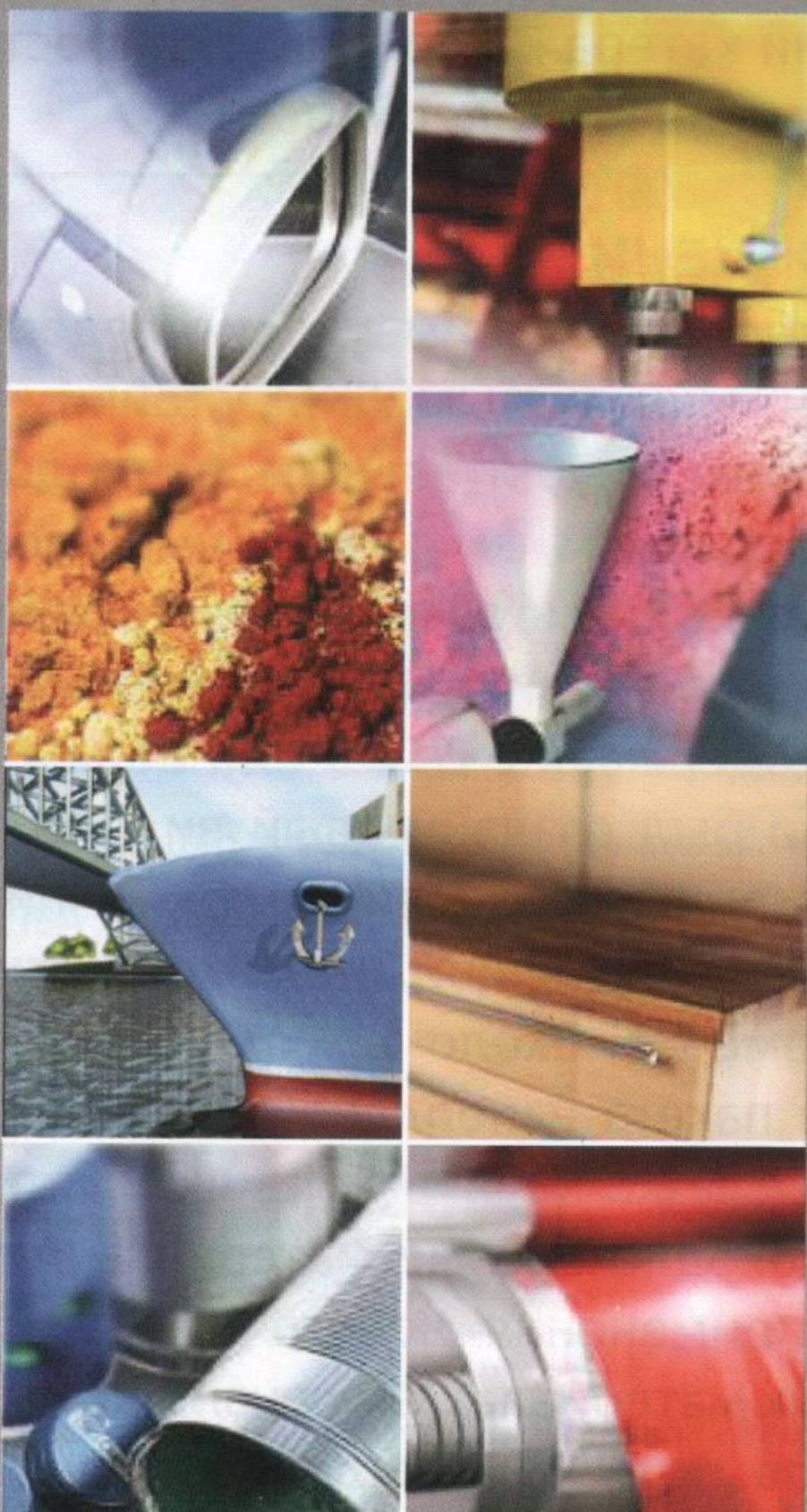
Для измерения углов смачивания был использован метод цифровой обработки видеоизображения сидящей капли тестовой жидкости на исследуемой поверхности с использованием уравнения Юнга–Лапласа. Для получения оптических изображений сидящей капли и их обработки использовали установку Kruss DSA100 с программным обеспечением Advance. Объем капель тестовой жидкости составлял 4 мкл. В качестве тестовой жидкости использовали деионизированную воду с удельным сопротивлением 18 МОм·см. Начальные краевые углы измерялись в 9 различных точках на поверхности каждого образца с как минимум пятью последовательными изображениями капли, сделанными в каждой точке. Воспроизводимость измерений краевых углов, определяемая как среднеквадратичное отклонение для 5 изображений одной и той же капли, не превышала 0,5° для всех образцов. В то же время дисперсия значений краевых углов, измеренных на различных точках одного и того же образца, может достигать нескольких градусов и отражает гетерогенность поверхности образца как по химическому составу, так и по значениям параметра шероховатости.

Прочность сцепления льда с покрытием связана с поверхностной энергией материала и, соответственно, с критическим поверхностным натяжением. Наи-

меньшим поверхностным натяжением обладает ПТФЭ, при котором  $A_{кр} = 18,5 \text{ мДж/м}^2$ , поэтому основное внимание уделяли максимальной концентрации ПТФЭ-нанопленок в поверхностном слое ЛКМ, что достигалось либо концентрацией микропакетов нанопленок в объеме покрытия, либо натиранием поверхности сухим порошком ПТФЭ, что приводит к образованию сплошной прозрачной пленки толщиной в несколько микрон. Для проведения испытаний на прочность сцепления льда с исследуемой поверхностью использовали стальной конус, погруженный в воду с последующей заморозкой, находящуюся в стальном цилиндре, футерованном резиной. На поверхность конуса наносили покрытие, после отверждения покрытия конус опускали в цилиндр с деионизированной водой и замораживали до  $-15^\circ\text{C}$  в термошкафу Shimadzu thermostatic chamber TCE-N300-CE + 125 mm, установленном на разрывную машину Shimadzu autograpf AG-X plus 50 kN. Цилиндр замораживали в течение часа, после чего проводили эксперимент по установлению усилия, необходимого для отрыва конуса от льда. Усредненные данные приведены в таблице 1.

Влияние НПТФЭ на противообрастающий эффект различных ЛКМ при окраске подводной части морских судов определяли в естественных условиях, для чего экспериментальные пластины из стали Ст3 размерами 20×20 см помещали на экспозицию в морскую среду 27.09.15 на акватории б. Тихая заводь, залив Восток

## СЫРЬЁ для производства лакокрасочных материалов



настоящая  
**ХИМИЯ**  
будущего

ЕвроХим-1



### ■ Связующие

- дисперсии и смолы

### ■ Загустители

- целлюлозные и ассоциативные

### ■ Пигменты

- диоксид титана
- цветные пигменты и пигментные пасты

### ■ Добавки

- антивспениватели и деаэраторы
- диспергаторы и смачиватели поверхности пигментов
- растекатели и смачиватели подложки
- скользящие добавки
- реологические
- тиксотропные добавки
- структурирующие добавки
- матирующие добавки
- гидрофобизаторы
- добавки предотвращающие появления пленки на поверхности эмали
- коалесценты
- консерванты внутритарные и пленочные

Телефон (495) 781-66-36, факс (495) 781-66-46  
www.chem.eurohim.ru  
еврохим1.рф



Таблица 1. Значения начальных контактных углов, измеренных для капли деионизированной воды объемом 4 мкл, сидящей на поверхности образца из стали, из стали с нанесенным на поверхность слоем НПТФЭ, лакокрасочным покрытием, НПТФЭ на лакокрасочном покрытии и удельной нагрузки отрыва испытываемых образцов от льда

Образец (№ и характер покрытия)	Начальный контактный угол, °	Давление отрыва льда, Н
1. ФОРУМ™ на Ст3	122,43±3,45	2±0,2
2. Сурик МА-15	87,31±2,63	182±17
3. Противообрастающая краска SeaForce 30	87,93±4,27	132±15
4. ФОРУМ™, нанесенный на покрытие сурик МА-15	117,65±1,32	3±0,3
5. ФОРУМ™, нанесенный на противообрастающее покрытие SeaForce 30	118,89±2,25	2±0,2
6. Сурик МА-15 + ФОРУМ™	95,03±2,98	71±6
7. Противообрастающая краска SeaForce 30 + ФОРУМ™	81,51±5,69	64±5
8. ФОРУМ 3 на поверхности Ст3	118,67±1,41	2±0,2
9. ФОРУМ 4 на поверхности Ст3	122,29±5,37	1,5±0,1
10. Сталь Ст3	32±5,92	312±35

Таблица 2. Результаты макрообрастания экспериментальных пластин в морской среде

№	Вид покрытия	Состав макрообрастания	Количество организмов на 1 дм²
1	ФОРУМ™ на Ст3	Очень редкие известковые домики <i>Polychaeta</i>	65±5
2	Сурик МА-15	Очень частое покрытие поверхности домиками <i>Polychaeta</i> и, возможно, <i>Balanus</i>	650±15
3	Противообрастающая краска SeaForce 30	Очень редкие известковые домики, возможно, <i>Polychaeta</i> и <i>Balanus</i>	60±5
4	ФОРУМ™ на сурике МА-15	Частое покрытие поверхности домиками <i>Polychaeta</i> и, возможно, <i>Balanus</i>	360±10
5	ФОРУМ™ на противообрастающей краске SeaForce 30	Крайне редкие известковые домики, возможно, <i>Polychaeta</i> и <i>Balanus</i>	40±5
6	Сурик МА-15 + ФОРУМ™	Очень частое покрытие поверхности домиками <i>Polychaeta</i> и, возможно, <i>Balanus</i>	550±10
7	Противообрастающая краска SeaForce 30 + ФОРУМ™	Крайне редкие известковые домики, возможно, <i>Polychaeta</i> и <i>Balanus</i>	40±5

залива Петра Великого, Японское море. Пластины экспонировались с пирса МБС «Запад» ИБМ ДВО РАН на глубине 0,5–1 м. Для предварительного исследования обрастания пластины вынимали на 5–15 мин на пирс ИБМ ДВО РАН (МБС «Запад») для визуального осмотра, после чего проводили макросъемку камерой Sony Alpha A5100. В дальнейшем фото пластин просматривали на экране персонального компьютера с максимальным цифровым увеличением.

После 1 месяца экспозиции на пластинах отмечен процесс формирования макрообрастания. С разной плотностью на всех пластинах прошло оседание двумя макроформами: усонегими раками рода *Balanus* и многочетинковыми червями *Polychaeta* рода *Spirirbis* либо *Hydroides* (табл. 2). Более точную идентификацию при предварительном осмотре и с помощью макрофотоидентификации провести не удалось.

Ранее испытания НПТФЭ в составе ЛКМ для подводной части судна проводились на МПСК «Генерал Улыбин» ЗФ ГОСАКВАСПАС МЧС России в Балтийском море. После обработки 4 м² подводной части катера в районе днища и кормы судно было спущено на воду и в результате ходовых испытаний при равных условиях до и после докования показало устойчивое увеличение скорости с 48 до 50,5 узлов. Через 5 месяцев

при осмотре водолазами обрастания водорослями не отмечено. Прикрепившиеся ракушки при касании перчаткой водолаза легко отходят от лакокрасочного покрытия. При движении катера на большой скорости ракушки смываются с днищевой поверхности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Последние годы наибольшее внимание исследователей уделяется экологически чистым ЛКМ, стойким к атмосферному воздействию, с длительным периодом эксплуатации, пожаробезопасным, с минимальным удержанием грязи и пыли, а также с ярко выраженным эффектом защиты от коррозии и обрастания. Всем этим требованиям отвечают ЛКМ, содержащие ПТФЭ или целиком из него состоящие. Нами был создан новый вид ПТФЭ (ФОРУМ™) и его фракционные разновидности — низкомолекулярный порошок, состоящий из микрочастиц сферической формы размером около 1 мкм и морфологически состоящих из пакета нанопленок. Благодаря наноэффекту нанопленки легко налипают на любую поверхность, включая высокодисперсные материалы, что способствует легкости применения нового материала в любых композиционных материалах, включая ЛКМ.

В результате анализа полученных данных трибологических испытаний установлено, что коэффициент



трения для незащищенного металла достаточно высок и равен 0,45 (рис. 2а, кривая 1). На начальном этапе происходит увеличение коэффициента трения, а затем наблюдается выход на стабильное плато. Обработка образцов НПТФЭ приводит к снижению коэффициента трения в 4,5 раза (рис. 2а, кривые 2, 3, 4). Коэффициент трения в этом случае остается достаточно низким (0,1), что позволяет сделать вывод о высоких антифрикционных свойствах формируемых покрытий и перспективности применяемой технологии.

Гидрофобные и антиобледенительные свойства ЛКМ взаимосвязаны и потому наблюдается обратная корреляция между прочностью удержания намерзшего льда и ростом краевого угла смачивания капли на поверхности испытуемого материала. При этом гидрофобность ЛКМ максимально возрастает при полном закрытии поверхности нанопленками ПТФЭ, т.е. при простом механическом натирании сухим порошком НПТФЭ (табл. 1).

Последние годы противообрастающие краски стараются делать без биоцидных добавок и с минимальным количеством растворителя. Исследования показали, что введение 10% НПТФЭ по сухому остатку в состав ЛКМ оказывает противообрастающее действие при добавлении как в обычный железный сурик, так и в специальную противообрастающую краску с биоцидным компонентом SeaForce 30. Самый заметный противообрастающий эффект наблюдается при механическом нанесении натиранием сухого НПТФЭ на поверхность ЛКМ или на зачищенную и обезжиренную сухую поверхность металла (табл. 2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанодисперсный низкомолекулярный политетрафторэтилен НПТФЭ был впервые создан в СССР и основное применение получил в области создания антифрикционных противоизносных добавок к маслам и

смазкам. В качестве добавки с целью защиты от химического воздействия НПТФЭ ФОРУМ™ был испытан в составе различных ЛКМ и показал высокую эффективность [5]. В настоящей работе продолжены исследования и испытания НПТФЭ ФОРУМ™ и двух его фракций в составе ЛКМ, а также в качестве сухой краски для защиты металлов от трения, износа, биообрастания и повышения гидрофобности покрытий. Результаты испытаний подтверждают высокую эффективность НПТФЭ ФОРУМ™ и двух его фракций по указанным параметрам и определяют направление дальнейшей работы по совершенствованию материала и технологии применения в различных областях хозяйственной деятельности.

Разработка фракционной модификации и физико-химические исследования НПТФЭ, метода формирования лакокрасочных и ПТФЭ покрытий, исследование антиобледенительных и противообрастающих свойств ЛКМ выполнены при финансовой поддержке по программе фундаментальных исследований «Дальний Восток» грант № 0265-2015-0039. Исследования трибологических свойств лакокрасочных покрытий осуществлены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-33-00009) и Правительства России (Федерального агентства для научных организаций).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. — Л.: Химия, 1978. — 230 с.
2. Цветников А.К. Термоградиентный метод синтеза нано- и микродисперсных фторуглеродных материалов. Свойства и применение // Вестник ДВО РАН. — 2009. — № 2. — С. 18–22.
3. Способ получения полифторуглерода: пат. 1 808 194 Рос. Федерация: МКИ5 C08F 8/50, C08J 11/18/ Цветников А.К., Уминский А.А. — № 48743044/05; заявл. 10.09.1990; опубл. 10.08.2000, Бюл. № 22. — 3 с.
4. Установка для переработки политетрафторэтилена: пат. 2 035 308 Рос. Федерация: МКИ5 B29B 17/00/ Цветников А.К. — № 5034501/05; заявл. 12.03.1992; опубл. 20.05.1995, Бюл. №14. — 4 с.
5. Цветников А.К., Калачева Т.А., Бузник В.М. Влияние ультрадисперсного политетрафторэтилена ФОРУМ™ на химическую стойкость лакокрасочных покрытий // ЛКМ. — 2001. — № 1. — С. 20–21.

## Сырье для органо- и водоразбавляемых ЛКМ

Эмульгаторы для эмульсионной полимеризации  
Компоненты для УФ-отверждаемых систем  
Силикаты натрия и калия, стабилизаторы  
Специальные мономеры ряда акрилатов и метакрилатов  
ПВА дисперсии

Пеногасители и деаэраторы  
Диспергаторы и смачиватели  
Загустители  
Антикоррозионные добавки



Конструкционные и строительные материалы  
сухие строительные смеси



Москва, Киевское шоссе, бизнес-парк «Румянцево», 6 этаж, офис 610 Б



+7 (495) 775-46-95

www.hegi.ru