
СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS

Известия вузов. Строительство. 2022 № 11. С. 38–52.

ISSN 0536-1052

News of Higher Educational Institutions. Construction. 2022; (11): 38–52.

ISSN 0536-1052

Научная статья

УДК 691.17:620.197

DOI: 10.32683/0536-1052-2022-767-11-38-52

КОНЦЕПЦИЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА

Александр Владимирович Пчельников

Новосибирский государственный аграрный университет, Новосибирск, Россия

Аннотация. Проведены исследования защитных лакокрасочных покрытий с различными нанодобавками по ряду важнейших эксплуатационных характеристик металлических конструкций агропромышленного комплекса: адгезионная прочность, износостойкость, химическая стойкость, огнестойкость, тепловая защита, радиационная защита. Отмечено, что наилучшие результаты по указанным характеристикам достигаются при бинарном введении нанодобавок. Представлена модель формирования полимерных цепей лакокрасочных покрытий при их наномодификации, отражающая переход макромолекул в удлиненное состояние, за счет образования свободных радикалов, что вызывает протекание радикального катализа гетерогенного типа и инициацию полимеризации лакокрасочного материала.

Ключевые слова: лакокрасочные материалы, наноразмерные добавки, адгезионная прочность, огнестойкость, тепловая защита, радиационная защита, химическая стойкость, износостойкость

Благодарности: выражается признательность за консультацию и поддержку при проведении данного исследования заслуженному работнику высшей школы РФ, доктору технических наук, профессору Анатолию Петровичу Пичугину.

Для цитирования: Пчельников А.В. Концепция повышения качества защитных покрытий металлических конструкций агропромышленного комплекса // Известия вузов. Строительство. 2022. № 11. С. 38–52. DOI: 10.32683/0536-1052-2022-767-11-38-52.

Original article

THE CONCEPT OF INCREASING THE QUALITY OF PROTECTIVE COATINGS METAL STRUCTURES OF THE AGRO-INDUSTRIAL COMPLEX

Alexander V. Pchelnikov

Novosibirsk State Agrarian University, Novosibirsk, Russia

Abstract. Researches of protective paint and varnish coatings with various nano-additives were carried out for a number of the most important operational characteristics metal structures of the agro-industrial complex: adhesion strength, wear resistance, chemical resistance, fire resistance, thermal protection, radiation protection. It is noted that the best results in terms of these characteristics are achieved with the binary introduction of nanoadditives. A model is presented for the formation of polymer chains of paint coatings during their nanomodification, which reflects the transition of macromolecules to an elongated state due to the formation of free radicals, which causes the occurrence of heterogeneous radical catalysis and the initiation of polymerization of the paint material.

Keywords: paints and varnishes, nanoscale additives, adhesive strength, fire resistance, thermal protection, radiation protection, chemical resistance, wear resistance

Acknowledgments: gratitude is expressed for the advice and support during the conduct of this study to the Honored Worker of the Higher School of the Russian Federation, Doctor of Technical Sciences, Professor Pichugin Anatoly Petrovich.

For citation: Pchelnikov A.V. The concept of increasing the quality of protective coatings metal structures of the agro-industrial complex. *News of Higher Educational Institutions. Construction*. 2022; (11): 38–52. (In Russ.). DOI: 10.32683/0536-1052-2022-767-11-38-52.

Введение. В зависимости от условий эксплуатации защитные покрытия должны обладать определенным набором эксплуатационных качеств для обеспечения сохранности защищаемых объектов, в отдельных случаях здоровья и жизни людей.

Один из основных факторов, сокращающий срок эксплуатации металлоконструкций и их покрытий при умеренно холодном и холодном климате, характерном для большей части России, – суровые погодные условия.

Большинство металлических конструкций и их защитных покрытий сталкиваются с воздействием химических агрессивных сред (животноводческие помещения, очистные сооружения и др.). В отдельных случаях защитные покрытия испытывают технологические воздействия (удары, истирание, царапание и др.) при уборке и переработке сельскохозяйственной продукции (зерноперерабатывающие предприятия, предприятия по производству кормов, металлические поверхности сельскохозяйственной техники и др.) [1]. Сельскохозяйственное производство также связано с большим количеством горючих материалов (сено, солома, лес, древесина, топливно-смазочные материалы и др.), что приводит нередко к значительным материальным потерям (ущерб от пожаров в Российской Федерации за последние несколько лет составил сотни миллиардов рублей).

Для металлических конструкций агропромышленного комплекса актуален вопрос противорадиационной защиты, что для условий южной части Сибири весьма важно из-за широкого распространения ионизирующих излучений природного и техногенного характера. Уровень радиационного загрязнения в этой местности оценивается как высокий и крайне высокий (концентрация природного газа радона до трех раз выше, чем в среднем по стране) (Радиация: невидимый убийца и его дочери или немного о радоне. Наука–Селдон. Новости. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://news.myseldon.com/ru/news/index/207384729>) [2].

В настоящее время защитные покрытия, применяемые в агропромышленном комплексе, во многих случаях не обладают требуемым набором эксплуатационных качеств, что выражается в больших материальных потерях. В связи с этим уместно нахождение путей повышения эксплуатационной стойкости защитных покрытий и обеспечения их комплексом необходимых качеств для различных условий.

Один из самых эффективных способов повышения эксплуатационной стойкости защитных покрытий – наномодификация. Использование наноразмерных добавок позволяет улучшить технологические и эксплуатационные свойства изделий на их основе и является перспективным направлением в области создания новой конкурентоспособной продукции [3–9].

Материалы и методы. Сырьем для исследования служили лакокрасочные материалы АС-182, ПФ-115, ЭП-1236, АК-1301, широко практикуемые в металлических конструкциях АПК. В качестве наномодификаторов были задействованы оксид висмута Bi_2O_3 , диоксид кремния SiO_2 и другие добавки отечественного производства, паста с содержанием углеродных нанотрубок Matrix 204 фирмы OcSiAl (Россия). Оценка свойств и характеристик проводили на поверенном оборудовании в соответствии с российскими и международными стандартами на запатентованных и разработанных устройствах. Адгезионную прочность покрытий определяли гидравлическим адгезиметром DeFelsko AT-A. Микроскопическое исследование покрытий выполняли на электронном микроскопе Tescan Mira 3LMU и на атомно-силовом NTEGRA Aura. Определение диэлектрических характеристик проводило с помощью измерителя добротности E4-11. Толщину покрытий измеряли магнитным толщиномером МТ-201. Контроль шероховатости металлических образцов перед нанесением материалов осуществляли измерителем шероховатости поверхности TR-200. Пропорции материалов и модификаторов получали взвешиванием на прецизионных весах OHAUS Pioneer PR223M. Высушивали образцы в сушильном шкафу SNOL 67/350. Устойчивость к радиационным загрязнениям покрытий фиксировали дозиметром-радиометром ДКС-96. Огнестойкость, интервал задержки температуры покрытий и прочность покрытий к истиранию находили благодаря разработанным в Новосибирском ГАУ устройствам для определения показателей горючести защитных покрытий, интервала задержки температуры лакокрасочных покрытий и их прочности к истиранию соответственно.

Результаты и обсуждение. Испытания физико-механических характеристик (адгезионная прочность и истираемость), принятых для исследования

лакокрасочных материалов, показали, что покрытия на основе эмалей АК-1301 и ЭП-1236 обладают в 1,5–2 раза лучшими значениями по исследуемым параметрам, однако стоимость получения покрытия на основе эмали АК-1301 практически в 1,5 раза ниже. При введении наномодификаторов в различные эмали установлено, что добавление углеродных нанотрубок, оксида висмута, диоксида кремния в эмаль АК-1301 оказывает значительное воздействие на характеристики покрытия (адгезия повышается до 3,5–5 МПа, истираемость снижается до 0,03–0,022 г) по сравнению с другими исследуемыми эмалями (адгезия повышается до 3,3–3,7 МПа, истираемость снижается до 0,033–0,029 г). Учитывая вышесказанное, проведение дальнейших исследований сосредоточено на лакокрасочном материале АК-1301.

Наиболее существенное влияние на улучшение адгезионной прочности защитных покрытий на основе эмали АК-1301 наблюдается при модификации наночастицами оксида висмута и углеродными нанотрубками.

При достижении 1 % концентрации оксида висмута в составе лакокрасочного материала адгезия возрастает до 3,5 МПа при характере отрыва преимущественно когезионном (А10–К90), что говорит об истинном значении адгезии, намного превышающем 3,5 МПа.

При введении в лакокрасочный материал состава с углеродными нанотрубками изменение адгезионной прочности наблюдается уже при самых незначительных концентрациях (0,01 %). Дальнейшее применение такого состава приводит к еще более стремительному повышению адгезионной прочности и при концентрации 0,5 % достигает 4,8–5,1 МПа при преимущественном когезионном характере отрыва (А15–К85). При этом истинное значение адгезии существенно превышает 5 МПа.

Проведенные испытания лакокрасочных покрытий, модифицированных бинарными составами, показали, что наилучшие результаты были у покрытий, модифицированных оксидом висмута и углеродными нанотрубками. К тому же они схожи по диамагнетическим и другим параметрам, что дает основание предполагать их совместимость.

Результаты испытаний при совместном введении добавок оксида висмута и углеродных нанотрубок представлены в табл. 1. Наилучшее сочетание при бинарном введении добавок наблюдается при концентрациях Bi_2O_3 1 % и УНТ 0,1 %, что позволяет получать покрытие наравне и даже превышающее по адгезии покрытие с УНТ 0,25 %: 4,1–4,4 МПа при характере отрыва А30–К70 против 4,3–4,5 МПа при характере отрыва А30–К70. При совместном введении Bi_2O_3 1 % и УНТ 0,1 % возможен синергетический эффект, поэтому необходимо исследовать данное сочетание добавок по другим свойствам получаемого лакокрасочного покрытия.

Повышение адгезионной прочности покрытия при совместном введении оксида висмута и углеродных нанотрубок можно обосновать способностью углеродных нанотрубок соединяться с другими веществами. К самым аномальным диамагнетическим веществам относятся оксид висмута и углеродные нанотрубки, они легко взаимодействуют между собой, создавая эффект усиления. Этот факт сопоставим с электрической теорией адгезии академика Б.В. Дерягина, где утверждается, что повышения адгезии можно добиться за счет изменения электрических сил покрытия путем его модификации и изме-

Таблица 1. Результаты испытаний при совместном введении оксида висмута и состава с углеродными нанотрубками

Table 1. Test results for the combined introduction of bismuth oxide and composition with carbon nanotubes

Содержание в ЛКМ, %	Средняя толщина, мкм	Твердость по Шору	Истираемость, г	Адгезионная прочность, МПа	Характер отрыва (адгезионный–когезионный (А–К)), %
Без добавок					
0	50–52	63–65	0,036–0,039	2,2–2,4	100–0
С добавками					
Bi ₂ O ₃ 0,5 % УНТ 0,05 %	53–55	65–68	0,030–0,033	3,6–3,8	30–70
Bi ₂ O ₃ 0,5 % УНТ 0,1 %	52–55	60–63	0,038–0,042	1–1,2	100–0
Bi ₂ O ₃ 0,5 % УНТ 0,25 %	51–54	70–74	0,027–0,030	3,3–3,6	80–20
Bi ₂ O ₃ 1 % УНТ 0,05 %	57–61	80–85	0,028–0,032	3,4–3,7	40–60
Bi ₂ O ₃ 1 % УНТ 0,1 %	55–59	87–90	0,021–0,025	4,1–4,4	30–70
Bi ₂ O ₃ 1 % УНТ 0,25 %	55–60	64–67	0,033–0,038	1,8–2,1	20–80

нения донорно-акцепторных свойств. Данного эффекта позволяют достичь и модификаторы-диамагнетики.

Для подтверждения предположений в соответствии с электрической теорией адгезии проведено электронно-микроскопическое исследование микрошлифов с нанесенными образцами покрытий и при дальнейшем анализе полученных электронных изображений установлено следующее (рис. 1):

– у образцов покрытий обнаружен тонкий приповерхностный слой (на электронных изображениях – темный участок между металлом и яркой

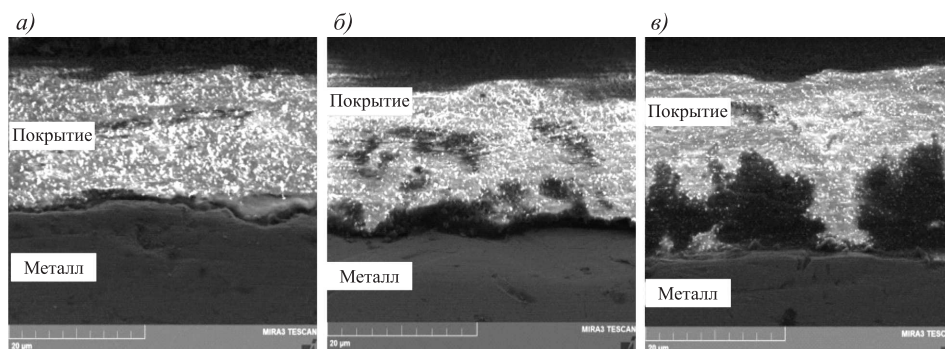


Рис. 1. Микроструктура контактной зоны защитного покрытия без нанодобавок (а) и с наноразмерными добавками (б – УНТ 0,05 %, в – УНТ 0,1 %)

Fig. 1. Microstructure of the contact zone of the protective coating without nano-additives (a) and with nanoscale additives (b – CNT 0.05 %, c – CNT 0.1 %)

областью покрытия), составляющий от 1–3 до 18–20 мкм, толщина которого характеризует способность материала покрытия отдавать скопившиеся на поверхности электроны материалу, обладающему наиболее выраженными электропроводными свойствами – чем выше величина приповерхностного слоя, тем сильнее проводящее покрытие (рис. 1, а–в);

– у некоторых образцов, помимо поверхностного слоя в материале покрытия также формируются участки с меньшим накоплением электронов (на электронных изображениях имеют вид затемненных областей), т.е. характеризующие прохождение электронов (проводимость) через покрытие (рис. 1, б, в);

– различное значение величины приповерхностного слоя, размеров затемненных областей и времени накопления и прохождения зарядов свидетельствует об изменении параметров накопления и прохождения зарядов при модификации покрытия, к которым относятся напряженность (E , В/см), плотность заряда (q , э/см) и диэлектрическая проницаемость (ξ). В связи с этим целесообразно говорить об увеличении адгезионного взаимодействия за счет электрических сил, в соответствии с электрической теорией адгезии академика Б.В. Дерягина [10].

Таким образом, в результате исследования выявлено повышенное донорно-акцепторное взаимодействие между металлом и покрытием при добавлении в лакокрасочный материал наночастиц оксида висмута и углеродных нанотрубок, что характеризует высокую проводимость покрытия при проведении растровой электронной микроскопии.

При определении огнестойкости покрытий определялись показатели горючести в соответствии с принятой методикой [11]. Наибольший интерес при введении нанодобавок вызвало применение оксида висмута, которое позволяет достичь существенных результатов по всем показателям огнестойкости, среди исследуемых добавок: температура воспламенения поднимается с 110–120 до 225–240 °С; время до воспламенения увеличивается с 12–15 до 57–65 с; продолжительность горения сокращается с 9,5–10 до 2,3–2,8 с; потеря массы образца снижается с 0,030–0,035 до 0,027–0,024 г.

Усиление огнестойкости при введении нанодобавок объясняется их особенностями. В основном улучшение показателей огнестойкости при введении в состав лакокрасочного материала нанодобавок обусловлено их высокой теплопоглощающей способностью (оксиды цинка, церия, висмута, гидроксиды алюминия и магния).

Значительное повышение огнестойкости при введении оксида висмута связано с его устойчивостью к воздействиям высоких температур по сравнению с другими добавками, что способствует изменению характера термоокислительной деструкции, замедлению реакций в зоне пиролиза (падение скорости газификации и уменьшение концентрации горючих продуктов разложения); снижению тепло- и массообмена между пламенем и конденсированной фазой.

При добавлении углеродных нанотрубок в состав лакокрасочного материала повышение огнестойкости вызвано образованием плотных сетчатых структур в полимерной матрице, покрывающих всю защищаемую поверх-

ность с минимумом микроотверстий и трещин. Это один из ключевых факторов при повышении огнестойкости.

Эффективный способ увеличения огнестойкости – сочетание углеродных нанотрубок с антипиренами и другими добавками. При этом в некоторых случаях наблюдается синергетический эффект, что является потенциальной возможностью формирования плотного слоя обугливания во время горения в полимерной матрице.

В табл. 2 представлены результаты испытаний на огнестойкость лакокрасочных покрытий при совместном введении углеродных нанотрубок и наночастиц оксида висмута. Наилучшее соединение среди добавок – оксид висмута 1 % и состав с углеродными нанотрубками 0,1 %, показавший хорошие результаты при испытании на адгезионную прочность и другие характеристики.

Синергетический эффект повышения огнестойкости лакокрасочного покрытия при совместном введении состава с углеродными нанотрубками и оксида висмута обосновывается следующим образом: сначала при горении разлагается оксид висмута, взаимодействующий с углеродными нанотрубками. С одной стороны, он выделяет инертный газ для разбавления концентрации кислорода вблизи поверхности материала и образует углеродный слой. С другой – оксид висмута оставляет много остаточного обугливания, содержащего свои структуры, прикрепленные к поверхности углеродных нанотрубок, что защищает их и заполняет часть пространства между ними, улучшая качество обугливания. Следовательно, равномерный защитный слой, состоящий из углеродных нанотрубок и остаточного угля от оксида висмута,

Таблица 2. Результаты испытаний на огнестойкость при совместном введении оксида висмута и состава с углеродными нанотрубками

Table 2. Results of fire resistance tests with the combined introduction of bismuth oxide and composition with carbon nanotubes

Содержание в ЛКМ, %	Температура воспламенения, °С	Время до воспламенения, с	Продолжительность горения, с	Потеря массы образца, г
Без добавок				
0	110–120	12–15	9,5–10	0,030–0,035
С добавками				
Bi ₂ O ₃ 0,5 % УНТ 0,05 %	135–142	20–25	8,5–9,1	0,028–0,033
Bi ₂ O ₃ 0,5 % УНТ 0,1 %	107–113	12–16	9,3–9,8	0,032–0,037
Bi ₂ O ₃ 0,5 % УНТ 0,25 %	132–138	21–26	8,7–9,3	0,025–0,030
Bi ₂ O ₃ 1 % УНТ 0,05 %	150–157	23–27	8,4–8,9	0,028–0,034
Bi ₂ O ₃ 1 % УНТ 0,1 %	179–185	36–41	5,5–6,1	0,023–0,027
Bi ₂ O ₃ 1 % УНТ 0,25 %	111–120	10–14	8,9–9,5	0,030–0,035

действует как барьер для ограничения теплопередачи, диффузии летучих продуктов термического окисления, а также кислорода из газовой фазы.

Помимо огнестойкости важными параметрами для лакокрасочных покрытий, работающих в условиях повышенных температур, являются теплофизические характеристики. В связи с этим были опробованы различные модификаторы для разработки покрытий, способных обеспечить задержку тепла.

Модификация лакокрасочных покрытий различными видами наноразмерных добавок (углеродные нанотрубки, гидроксид магния, диоксиды кремния и титана, оксид церия и др.) показала, что оксид висмута и диоксид кремния при определенном содержании влияют на повышение задержки температуры. К сожалению, остальные нанодобавки в рассматриваемых покрытиях были неэффективны и в дальнейших исследованиях не применялись.

С учетом этого проведено изучение бинарных сочетаний для проявления возможного синергетического эффекта. Высокие результаты получены при использовании в качестве бинарных добавок оксида висмута и углеродных нанотрубок, представленных на рис. 2, а в виде кривых нагревания образцов с защитным акриловым покрытием, модифицированным совместно наночастицами оксида висмута 1 % и составом с углеродными нанотрубками 0,1 %. В данном случае отмечаются значения интервала задержки темпера-

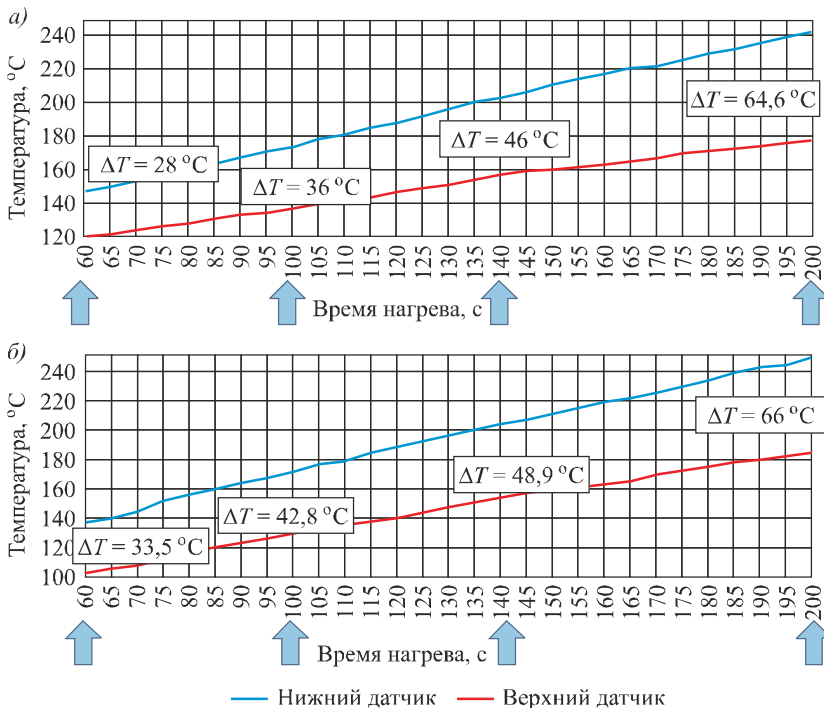


Рис. 2. Влияние совместного введения Bi_2O_3 1% + УНТ 0,1% (а) и SiO_2 1,0% + УНТ 0,1% (б) на изменение интервала задержки температуры покрытием

Fig. 2. The effect of co-administration of Bi_2O_3 1% + CNT 0.1% (a) and SiO_2 1.0% + CNT 0.1% (b) for changing the temperature delay interval by coating

туры, достигающие 64,6 °С. Таким образом, варьируя соотношением нанодобавок, можно получить композицию, обладающую высокими теплофизическими характеристиками.

Варьирование различных сочетаний наноразмерных добавок в составе лакокрасочного материала позволило установить еще один положительный эффект, дающий эффективную защиту при малых дозах дефицитных компонентов. Для покрытий при совместном введении диоксида кремния и углеродных нанотрубок при увеличении диоксида кремния с 0,5 до 1,0 % интервал задержки температуры между термодатчиками достигает 66 °С (рис. 2, б). Изменяя соотношения нанодобавок, можно получить композицию, обладающую высокими теплофизическими характеристиками и не уступающую традиционным краскам.

В соответствии с определенной методикой проведены испытания разных покрытий с различными добавками. Радиационная защита определялась степенью загрязненности поверхности покрытий ионизирующими частицами.

Углеродные нанотрубки и оксид висмута являются наилучшими нанодобавками из исследуемых, так как снижают степень загрязнения на 12–18 %. Классические добавки для защиты от радиации ПВХ и полиэтилен – наилучшие среди всех выбранных полимерных модификаторов, однако их применение сопряжено с высокой степенью горючести, что неприемлемо для использования в большинстве случаев на многих объектах и оборудовании АПК из-за несоответствия противопожарным требованиям.

Также одной из лучших добавок, обеспечивающих устойчивость к радиационным загрязнениям защитных покрытий, оказался цеолит. Введение цеолита в количестве 1 % приводит к уменьшению степени радиационной загрязненности на 25–35 % по сравнению с контрольными образцами без добавок. Увеличение процентного содержания цеолита более 1 % в лакокрасочной композиции практически не изменяет степень загрязненности.

Несмотря на это выявлено, что за счет монодобавок практически невозможно обеспечить требуемый уровень радиационной защиты, в связи с чем проведены испытания при бинарном введении добавок. Это позволило определить, что сочетание добавок цеолита и диоксида кремния вызывает самое яркое положительное воздействие из всех исследуемых сочетаний. Таким образом, степень альфа-загрязненности снижается в 2,5–3 (с 0,72 до 0,26 альфа-част./см²·мин). Для измерений значения радиационной бета-загрязненности данное сочетание добавок также позволяет получать минимальные значения – 0,43 против 0,85 бета-част./см²·мин для контрольных покрытий.

На рис. 3 приведена диаграмма влияния различных добавок в лакокрасочном покрытии в сочетании с диоксидом кремния 0,5 %, иллюстрирующая снижение степени загрязнения при воздействии альфа- и бета-излучений.

Стоит отметить, что диоксид кремния и цеолит обладают высокой адсорбционной и ионообменной способностью, так называемые ионообменные сорбенты. При нахождении в радиоактивной среде модифицированное покрытие цеолитом или диоксидом кремния ввиду своей высокой ионообмен-

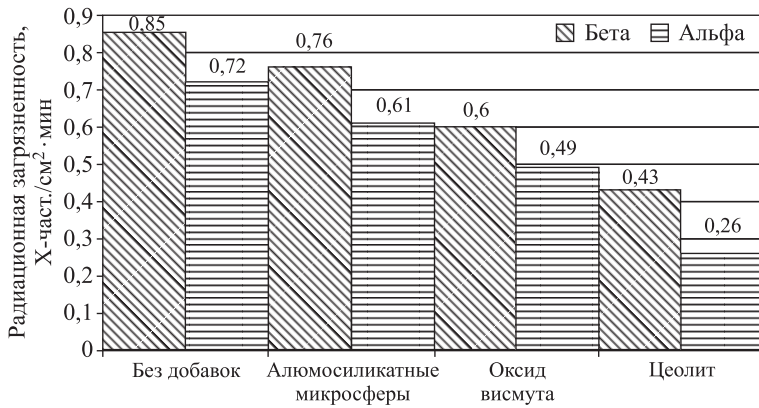


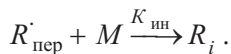
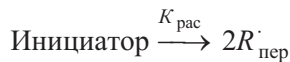
Рис. 3. Влияние различных добавок в сочетании с диоксидом кремния 0,5 % на радиационную загрязненность акриловых лакокрасочных покрытий по альфа- и бета-замерам

Fig. 3. The effect of various additives in combination with 0.5 % silicon dioxide on the radiation contamination of acrylic paint coatings by alpha and beta measurements

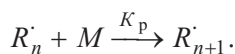
ной способности поглощает ионизирующие частицы и замещает их элементами из своей кристаллической решетки.

Происходящие процессы в лакокрасочном материале при их наномодификации и образовании сетчатых структур целесообразно обосновывать каталитическим механизмом, а именно процессом гетерогенного катализа на поверхности твердого тела (наночастиц), в связи с этим активность катализатора зависит от величины и свойств его поверхности [12–14]. Для акрилатов и метакрилатов свойственны радикальный и анионный типы катализа. При этом, поскольку в рамках данной работы в акриловую эмаль добавляли химически нейтральные нанодобавки, на свойства которых не влияли какие-либо из компонентов самой системы эмали, представляется, что взаимодействие нанодобавок с данными компонентами с формированием структурообразующих центров происходит преимущественно по механизму гетерогенного катализа радикальной полимеризации – цепной реакции, протекающей через образование свободных радикалов. Согласно Х.С. Багдасарьяну, схема радикальной полимеризации включает три стадии, которым соответствуют следующие реакции [14, 15]: инициирование (катализ), рост цепи и обрыв цепи. Таким образом, для акрилатов в случае химического катализа эта схема может быть представлена следующим образом:

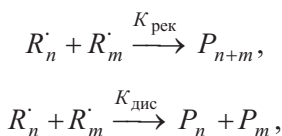
Инициирование (катализ):



Рост цепи:



Обрыв цепи:



где $K_{\text{рек}}$, $K_{\text{дис}}$ – константы скорости обрыва путем рекомбинации и диспропорционирования соответственно.

Степень полимеризации вещества характеризуется длиной цепи полимера (чем длиннее цепи (длина молекул), тем больше у них точек соприкосновения между соседними молекулами и тем большая требуется сила, чтобы разорвать образовавшиеся между цепями связи) и наряду с его структурными особенностями оказывает значительное влияние на физические свойства полимерных соединений.

Кроме межмолекулярного взаимодействия значительную роль в когезионной прочности полимера играет электровалентное взаимодействие. Усиление межмолекулярных связей в полимере приводит к упрочнению системы. Таким образом, еще лучший результат достигается при сшивании цепей полимера за счет химического взаимодействия, т.е. образования между цепями электровалентных связей, благодаря чему вся система начинает работать как единое целое.

На рис. 4 представлена модель формирования полимерных цепей лакокрасочных покрытий при их наномодификации добавками, обеспечивающими улучшение эксплуатационных характеристик, что и было определено в результате экспериментальных исследований. При введении нанодобавок макромолекулы полимера переходят в растянутое (напряженное) состояние

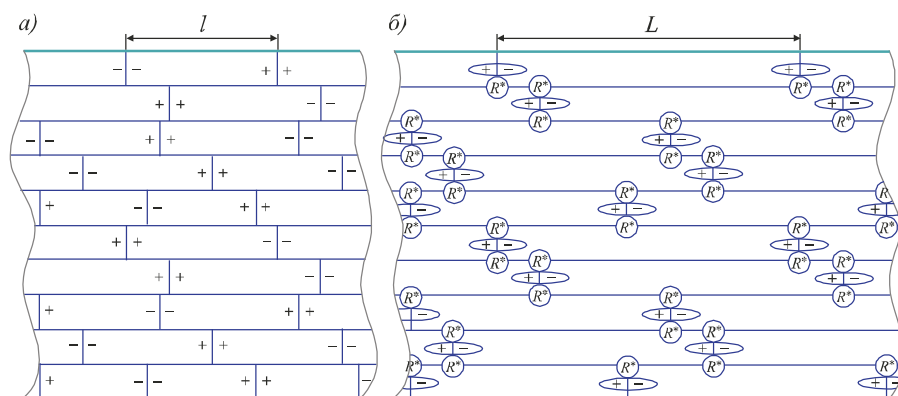


Рис. 4. Схема формирования полимерных цепей лакокрасочных покрытий до введения (а) и после введения нанодобавок (б)

R^* – образовавшиеся свободные радикалы, участвующие в роли центров кристаллизации; $\oplus\ominus$ – электровалентная связь между анионами и катионами молекул полимера; l – длина молекул полимера до введения и L – в результате введения нанодобавок

Fig. 4. Scheme of formation of polymer chains of paint coatings before the introduction (a) and after the introduction of nanoadditives (b)

R^* – formed free radicals involved in the role of crystallization centers; $\oplus\ominus$ – electrovalent bond between anions and cations of polymer molecules; l – length of polymer molecules before the introduction and L – as a result of the introduction of nanoadditives

и их длина увеличивается со значения l до значения L , так как нанодобавки способствуют образованию свободных радикалов. А это вызывает протекание радикального катализа гетерогенного типа и инициацию полимеризации лакокрасочного материала. Другими словами, нанодобавки выступают в качестве «зародышеобразователей» (структурообразующих центров), провоцируя удлинение полимерных цепей, что содействует образованию большего количества молекулярных связей.

Помимо увеличения межмолекулярного взаимодействия в полимерной системе лакокрасочного материала, ее упрочнение происходит и за счет образования между цепями усиленного электровалентного взаимодействия. В данном случае углеродные нанотрубки и наночастицы оксида висмута в силу своих индивидуализирующих особенностей (повышенные свойства диамагнетизма, высокие проводящие качества и др.) провоцируют поверхностную ориентацию полярных групп молекул полимера. В результате происходит поверхностная ориентация диполей полярных групп, т.е. молекулы становятся относительно более ориентированными друг другу. Данный вывод выполнен по результатам испытаний растровой электронной микроскопии и в результате оценки электрических характеристик на аппарате добротности. Таким образом, когезионная прочность наномодифицированного покрытия увеличивается за счет межмолекулярного и электровалентного взаимодействия.

Электровалентный обмен способствует увеличению и адгезионного взаимодействия. Образование двойного электрического слоя, а также повышенная электрическая проводимость на границе раздела металл–покрытие (выявленного при растровой электронной микроскопии) свидетельствуют об увеличении адгезионного взаимодействия покрытия с металлом за счет электрических сил, что вызвано поверхностной ориентацией нейтральных молекул полимера, содержащих полярные группы. Вводимые нанодобавки провоцируют поверхностную ориентацию полярных групп, ввиду чего повышенное электровалентное взаимодействие наблюдается не только между молекулами полимера, но и между покрытием и металлом [12, 13]. Таким образом, при контакте покрытия с металлом происходит ориентация поверхностных диполей, и поверхность приобретает заряд определенной величины и знака.

По совокупности результатов исследований установлено, что вводимые в лакокрасочный материал в малых количествах нанодобавки неорганической природы не изменяют групповые связи в основе связующего вещества (не растворимы в полимере) и соответственно не разрушают основу связующего. При этом нанодобавки способствуют переходу макромолекул полимера в растянутое (напряженное) состояние вследствие протекания радикального катализа гетерогенного типа, что инициирует полимеризацию лакокрасочного материала, т.е. нанодобавки выступают в качестве «зародышеобразователей» (структурообразующих центров), провоцируя удлинение полимерных цепей. Это приводит к образованию большего количества молекулярных связей.

При соединении с нанодобавками повышение когезионных и адгезионных связей осуществляется посредством образования усиленного электровалентного взаимодействия. Применяемые нанодобавки провоцируют поверх-

ностную ориентацию полярных групп молекул полимера (молекулы становятся относительно более ориентированными друг другу). Таким образом, происходит упрочнение системы (повышение когезии) за счет образования между полимерными цепями усиленного электровалентного взаимодействия, а также повышение адгезионного взаимодействия, в связи с увеличением донорно-акцепторных связей между покрытием и металлом.

Заключение. Полученные данные свидетельствуют о проявлении неизученного ранее синергетического эффекта при введении наночастиц оксида висмута/диоксида кремния совместно с углеродными нанотрубками, способствующих переходу макромолекул полимера в растянутое состояние за счет протекания радикального катализа гетерогенного типа, что инициирует полимеризацию лакокрасочного материала, т.е. нанодобавки выступают в качестве структурообразующих центров, провоцируя удлинение полимерных цепей, что приводит к образованию большего количества молекулярных связей. Таким образом, изменяется молекулярное строение лакокрасочного материала, из состояния изолированных макромолекул материал переходит в состояние единой пространственной сетчатой структуры, способствующей получению защитного покрытия, обладающего повышенной эксплуатационной стойкостью по важнейшим характеристикам агропромышленного комплекса: адгезионная прочность, износостойкость, химическая стойкость, огнестойкость, тепловая и радиационная защита.

Список источников

1. *Гайдар С.М.* Защита сельскохозяйственной техники от коррозии и износа с применением нанотехнологий: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.20.03 / Гайдар Сергей Михайлович. М., 2011. 36 с.
2. *Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Пчельников А.В., Ромашев Д.В.* Защитные свойства композиций с наноразмерными и специальными добавками от радиационного воздействия // Изв. вузов. Строительство. 2021. № 12(756). С. 24–33.
3. *Пчельников А.В., Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Смирнова О.Е.* Роль нанодобавок в формировании прочного контактного слоя защитных покрытий // Строит. материалы. 2022. № 7. С. 24–30.
4. *Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Низамов Р.К.* Наномодификация эпоксидных связующих // Нанотехнологии в строительстве: науч. интернет-журн. 2019. Т. 11, № 6. С. 686–695.
5. *Низина Т., Балыков А., Коровкин Д., Володин В.* Оптимизация составов цементных дисперсно-армированных мелкозернистых бетонов, содержащих углеродные наномодификаторы // Наноиндустрия. 2017. № 7(78). С. 82–91.
6. *Shekhovtsova S., Korolev E.* Nanomodified rejuvenators and protective materials for asphalt concrete // Magazine of Civil Engineering. 2021. No. 6(106). P. 10607.
7. *Гинчицкая Ю.Н., Яковлев Г.И., Дрохитка Р. и др.* Исследование структуры и свойств наномодифицированной строительной керамики // Строит. материалы. 2018. № 1-2. С. 27–32.
8. *Лесовик В.С., Федюк Р.С., Гридчин А.М., Мурали Г.* Повышение эксплуатационных характеристик защитных композитов // Строит. материалы. 2021. № 9. С. 32–40.
9. *Нелюбова В.В., Усиков С.А., Строкова В.В., Нецвет Д.Д.* Состав и свойства самоуплотняющегося бетона с использованием комплекса модификаторов // Строит. материалы. 2021. № 12. С. 48–54.

10. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973. 279 с.
11. Пат. № 2753261 С1 Российская Федерация, МПК G01N 25/50. Способ определения огнестойкости защитных покрытий / А.П. Пичугин, А.В. Пчельников, О.Е. Смирнова и др.; № 2020125786; заявл. 28.07.2020; опубл. 12.08.2021; заявитель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ.
12. Москвитин Н.И. Склеивание полимеров. М.: Лесн. пром-сть, 1968. 304 с.
13. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия, 1977. 352 с.
14. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 300 с.
15. Федтке М. Химические реакции полимеров. М.: Химия, 1990. 152 с.

References

1. Gaydar S.M. Protection of agricultural machinery from corrosion and wear with the use of nanotechnology: Autoref. diss. ... DSc: 05.20.03 / Gaydar Sergey Mikhaylovich. Moscow, 2011. 36 p. (In Russ.).
2. Pichugin A.P., Khritankov V.F., Pchel'nikov A.V., Romashev D.V. Protective properties of composites with nanosized and special additives from radiation exposure. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo = News of Higher Educational Institutions. Construction*. 2021; (12): 24–33. (In Russ.).
3. Pchel'nikov A.V., Pichugin A.P., Khritankov V.F., Smirnova O.E. The role of nano-additives in the formation of a durable contact layer of protective coatings. *Stroitel'nyye materialy = Building Materials*. 2022; (7): 24–30. (In Russ.).
4. Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G., Nizamov R.K. Nanomodification of epoxy binders. *Nanotekhnologii v stroitel'stve: nauchnyy internet-zhurnal = Nanotechnologies in construction: a scientific online journal*. 2019; 11(6): 686–695. (In Russ.).
5. Nizina T., Balykov A., Korovkin D., Volodin V. Optimization of the compositions of cement dispersion-reinforced fine-grained concretes containing carbon nanomodifiers. *Nanoindustriya = Nanoindustry*. 2017; (7): 82–91. (In Russ.).
6. Shekhovtsova S., Korolev E. Nanomodified rejuvenators and protective materials for asphalt concrete. *Magazine of Civil Engineering*. 2021; (6): 10607.
7. Ginchitskaya Yu.N., Yakovlev G.I., Drokhitka R. et al. Study of the structure and properties of nanomodified building ceramics. *Stroitel'nyye materialy = Building Materials*. 2018; (1-2): 27–32. (In Russ.).
8. Lesovik V.S., Fedjuk R.S., Gridchin A.M., Murali G. Improving the performance of protective composites. *Stroitel'nyye materialy = Building Materials*. 2021; (9): 32–40. (In Russ.).
9. Nelyubova V.V., Usikov S.A., Strokova V.V., Netsvet D.D. Composition and properties of self-compacting concrete using a complex of modifiers. *Stroitel'nyye materialy = Building Materials*. 2021; (12): 48–54. (In Russ.).
10. Deryagin B.V., Krotova N.A., Smilga V.P. Adhesion of solids. Moscow: Nauka, 1973. 279 p. (In Russ.).
11. Pat. No. 2753261 C1 Russian Federation, IPC G01N 25/50. Method for determining the fire resistance of protective coatings. A.P. Pichugin, A.V. Pchel'nikov, O.E. Smirnova et al.; No. 2020125786; Appl. 07.28.2020; publ. 08.12.2021; applicant FGBOU VO Novosibirsk State Agrarian University.
12. Moskvitin N.I. Bonding of polymers. Moscow: Publishing house "Forest Industry", 1968. 304 p. (In Russ.).
13. Zimon A.D. Adhesion of films and coatings. Moscow: Chemistry, 1977. 352 p. (In Russ.).

14. *Bagdasaryan Kh.S.* Theory of radical polymerization. Moscow: Nauka, 1966. 300 p. (In Russ.).
15. *Fedtke M.* Chemical reactions of polymers. Moscow: Chemistry, 1990. 152 p. (In Russ.).

Информации об авторе

А.В. Пчельников – кандидат технических наук, доцент

Information about the author

A.V. Pchelnikov – PhD, Ass. Professor

Статья поступила в редакцию 21.10.2022
Одобрена после рецензирования 22.11.2022
Принята к публикации 29.11.2022

The article was submitted 21.10.2022
Approved after reviewing 22.11.2022
Accepted for publication 29.11.2022