

САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕСЯ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ

© М. Ю. Квасников¹, А. В. Макаров¹, А. А. Силаева¹,
Н. В. Федякова¹, Т. М. Квасников²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

² Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
E-mail: kvasnikovm@mail.ru

Поступила в Редакцию 16 октября 2018 г.

После доработки 1 марта 2019 г.

Принята к публикации 7 марта 2019 г.

Приведен обзор литературы и патентных источников, а также авторские исследования, посвященные различным методам получения самовосстанавливающихся и самозалечивающихся полимерных лакокрасочных покрытий. Подробно проанализированы «внешние» и «внутренние» направления получения таких покрытий, в частности технологии микрокапсулирования и использования особых реологических свойств полимеров. Делаются выводы о невысокой эффективности использования метода инкапсулирования для создания покрытий, показана перспективность применения полиуретановых и термопластичных пленкообразователей для создания самовосстанавливающихся полимерных лакокрасочных покрытий.

Ключевые слова: самовосстанавливающиеся лакокрасочные покрытия; самозалечивающиеся полимерные покрытия; микрокапсулирование

DOI: 10.1134/S0044461819050165

Развитие интеллектуальных систем, способных реагировать на влияние внешних воздействий и противостоять им, является одним из инновационных направлений технологий XXI века [1]. Разновидностью таких систем являются самовосстанавливающиеся или самозалечивающиеся лакокрасочные покрытия (ЛКП), способные частично или полностью восстанавливать полученные во время эксплуатации повреждения, например трещины и царапины, а также декоративные и защитные показатели, например блеск, твердость и антикоррозионные свойства. Принципиального различия в терминологии самовосстанавливающиеся и самозалечивающиеся материалы не существует. Все подобные материалы и покрытия называются одним словом — self-healing, которое лучше всего переводится как «самозаживление или самозалечивание».

Адгезия, физико-механическая прочность, химическая и коррозионная стойкость считаются важнейшими свойствами лакокрасочных покрытий.

Механические повреждения (царапины, сколы, трещины), усталость (внутренние напряжения) влияют на срок службы ЛКП. В общем случае повреждения начинаются с наномасштаба, который увеличивается до микро, а затем и до макроуровня. Трудно обнаружить и особенно отремонтировать эти образовавшиеся в покрытии микротрещины. Введение функции самовосстановления в защитные ЛКП является перспективным способом увеличения их срока службы и соответственно окрашенного изделия. Отсутствие необходимости перекраски (во многих случаях ежегодной) создаст существенную финансовую экономию. Следовательно, перспективно разрабатывать самовосстанавливающиеся покрытия, которые могут самостоятельно залечивать повреждения без какого-либо внешнего вмешательства.

Имеется достаточный объем информации, касающийся методов и способов получения самовосстанавливающихся полимерных композиционных материалов — пластмасс и изделий из них [2–6]. При

этом сведения о применении разработанных методов создания самозалечивающихся полимеров к лакокрасочным покрытиям немногочисленны.

В настоящее время технологии получения самовосстанавливающихся полимерных покрытий можно разделить на два направления: внешнее восстановление и внутреннее восстановление [7].

Внешнее восстановление — наиболее описанный механизм создания самовосстанавливающихся полимеров и покрытий, основанный на технологии микрокапсулирования. Под микрокапсулированием или инкапсулированием понимают создание шарообразных частиц маленького размера, имеющих твердую, но одновременно тонкую пленку из пленкообразующего вокруг жидкого восстанавливающего агента. При этом капсулы имеют четкую границу раздела фаз и содержат внутри активное вещество внутри полых или сплошных частиц гетерогенного носителя [8].

Суть внешнего восстановления заключается в том, что в состав лакокрасочной композиции вводятся микрокапсулы с различными материалами. При механическом воздействии капсулы разрушаются и восстанавливающий материал выделяется из капсулы и заполняет трещину [9]. Такое направление обладает рядом преимуществ: позволяет залечивать макроскопические трещины и может быть применено для самовосстановления практически любых покрытий.

Состав микрокапсул определяет механизм и особые свойства самовосстановления. В качестве субстанций для заполнения микрокапсул может использоваться широкий круг соединений, а именно: мономер или катализатор; два реакционноспособных мономера, находящиеся в разных микрокапсулах; низкомолекулярный олигомер или активный мономер, который реагирует с кислородом или влагой воздуха; компонент, предотвращающий разрушение подложки под покрытием.

Первые исследования самозалечивающихся композиционных полимерных материалов с использованием микрокапсул начали проводиться в 2001 г. Уайтом и его группой [9–11]. Предложенный механизм заживления основан на восстанавливающем агенте, которым являлись производные дициклопентадиена, способные к полимеризации с раскрытием цикла, заключенные в микрокапсулах из мочевиноформальдегидного полимера. При механическом повреждении капсулы разрушаются, восстанавливающий агент освобождается и реагирует с диспергированным в эпоксидной матрице катализатором Граббса на основе рутения.

В 2006 г. эти же авторы представили новую систему залечивающих агентов — смесь мономеров

гидроксиполиметилсилоксана и полиэтоксисилоксана, сшивающихся в присутствии катализатора — дилаурата ди-*n*-бутиллолова. При этом смесь силоксанов распределена в матрице, в то время как катализатор инкапсулирован в полиуретановых капсулах [12]. Перспективной заявлена система, включающая микрокапсулы, наполненные низкомолекулярной эпоксидной смолой и диспергированным в матрице катализатором трифлатом скандия(III) [13]. При разрушении микрокапсулы в этой системе за счет катализируемой реакции концевых глицидилловых групп друг с другом образуется полимер.

Проводились исследования инкапсулирования изоцианатов в полиуретановой оболочке: гексаметилендиизоцианата [14] и изофорондиизоцианата [15]. Коррозионные испытания полученных покрытий показали значительное замедление коррозии в сравнении с контрольными образцами.

Есть сведения о наполнении микрокапсул хлорбензолом, который должен заживлять эпоксидное покрытие за счет набухания полимерной матрицы [16]. Возможность самовосстановления системы на основе этого растворителя была дополнительно улучшена за счет использования эпоксидного мономера, инкапсулированного совместно с растворителем [17]. В этом случае механизм заживления включал две стадии: местное набухание (подрстворение) полимера под действием растворителя и реакцию между остаточными аминами в полимерной матрице и функциональными группами эпоксидного мономера. Для инкапсулирования были использованы также более экологичные растворители, такие как фенилацетат и этилфенилацетат [18, 19].

Были также предложены двухкомпонентные системы заживления, состоящие из капсул с эпоксидной смолой размерами 30–70 мкм и заблокированного отвердителя, растворенного в эпоксидной смоле [20]. Когда трещины появлялись в композитах, поврежденная микрокапсула высвобождала эпоксидную смолу. При нагревании до 150–180°C отвердитель разблокировался и взаимодействовал с высвобожденной эпоксидной смолой из разрушенных капсул.

Была разработана самовосстанавливающаяся эпоксидная система, включающая два вида микрокапсул — с эпоксидной смолой и меркаптаном [21, 22]. По мере распространения трещины в матрице разрушались оба типа микрокапсул с последовательным высвобождением содержимого. Эпоксидные группы быстро реагировали с меркаптаном в присутствии катализатора бензилдиметиламина при комнатной температуре. Высокая текучесть, быстрое сшивание и хорошая совместимость эпоксидной

смолы и меркаптана способствовали быстрому заживлению.

Была разработана двухкомпонентная самовосстанавливающаяся эпоксидная система, основанная на использовании эпоксиамины [23]. Капсулы с эпоксидной смолой, полученные эмульсионным методом, и капсулы с амином, полученные вакуумной инфльтрацией, в оптимальном соотношении были включены в эпоксидную матрицу. Реакция эпоксида и амина, высвобождаемых из соответствующих капсул, заживляла поврежденную область. В последующих исследованиях в качестве оболочки капсулы был выбран полиметилметакрилат, поскольку он обладает лучшей стабильностью и совместимостью с эпоксидной смолой. Были исследованы как однокомпонентные микрокапсулы с оболочкой из полиметилметакрилата [24], так и двухкомпонентные [25]. Однокомпонентная система была сделана таким образом, что высвобождаемый отверждающий агент (полиэфирамин) при разрыве оболочки сформировывал отдельную фазу в исходной матрице. Было показано, что эффективность заживления двухкомпонентной системы выше, чем однокомпонентной, из-за быстрой реакции между эпоксидной смолой и отвердителем [26, 27].

Концепция самовосстановления также применялась для лакокрасочных покрытий на основе других пленкообразователей. Были получены [28] различные типы противокоррозионных самовосстанавливающихся покрытий. Самым очевидным было использование для инкапсулирования высыхающих масел, широко используемых для получения алкидных пленкообразователей. Подобные масла включают льняное, тунговое, ойтисиковое и дегидратированное касторовое. Масла при высвобождении из микрокапсул образуют полимерную сетку под действием кислорода воздуха по механизму окислительной полимеризации и за счет этого залечивают поврежденную область [29–31]. Аналогичный результат получается при использовании для наполнения микрокапсул низкомолекулярными алкидными пленкообразователями.

Известны также работы по наполнению микрокапсул ингибиторами коррозии. Например, в [32] разработаны микрокапсулы с нитритом и хроматом гуанидина, что позволяет повысить степень антикоррозионной защиты покрываемой металлической поверхности за счет длительного дозированного высвобождения ингибитора в процессе эксплуатации покрытия.

Альтернативным подходом к созданию самозалечивающихся покрытий является метод внутреннего восстановления, при котором система может

повторно устранять возникающие микротрещины, не расходуясь при этом. Такое направление самовосстановления предполагает создание таких покрытий, которые были бы способны заново образовывать физико-химические связи между поверхностями трещины за счет особого строения полимера или за счет изменения реологических свойств полимеров затекать в микротрещины [7]. В качестве пленкообразователя может использоваться полимер с длинными боковыми сегментами по отношению к основной цепи макромолекулы, которые имеют возможность к ограниченному перемещению. При увеличении температуры в соответствии с физическими законами увеличивается и подвижность длинных боковых сегментов [33]. При нагревании, которое способствует изменению реологических свойств полимеров, или за счет длительного времени экспонирования может происходить внутренняя перестройка макромолекул в полимерной матрице, приводящая к заживлению покрытий с восстановлением ряда свойств — уменьшение шероховатости после повреждения, блеск и др.

Одними из наиболее перспективных по своим эксплуатационным характеристикам являются полиуретановые покрытия, обладающие высокой твердостью и при этом высокой эластичностью. Увеличение плотности сшивки и введение в структуру материала эластичных сегментов позволяют добиться способности к самозалечиванию покрытий и устойчивости к потере блеска, причем восстановление может проходить как при повышенной температуре, так и при комнатной [34]. Для получения эффективных самозалечивающихся лакокрасочных покрытий, обладающих пластической деформацией и способностью к регенерации пленки, составляющие полиуретановых композиций — полиол и полиизоцианат — должны обладать высокой функциональностью и эластичностью [35]. Применение полиуретановых пленкообразователей [36–38], а также полимерных систем, использующих обратимую реакцию Дильса–Альдера, является перспективным способом получения самовосстанавливающихся покрытий. В настоящий момент существуют только сложности финансового характера для активного внедрения данных разработок.

Экспериментальная часть

Нами был проведен ряд экспериментов по получению самозалечивающихся покрытий как за счет внешнего, так и за счет внутреннего восстановления. В качестве заживляющего агента были выбраны пленкообразующие вещества, способные к окислительной полимеризации под действием кислорода

воздуха и образующие стабильную эмульсию типа «масло в воде», такие как высыхающее льняное масло, олифа без добавления сиккатива и алкидные смолы типа ПФ-060 и ПФ-053, широко применяемые в России. В качестве оболочек микрокапсул были выбраны карбамидоформальдегидные и фенолформальдегидные пленкообразователи.

В исследованиях были применены широко применяемые в России алкидный и эпоксидный лакокрасочные материалы типа ПФ-115 и ВД-ЭП-270; термопластичные перхлорвиниловые смолы ПСХ-ЛС (ОСТ 6-01-37-88) (Россия) и смола CPVC HG 63 фирмы Wuxi Honghui Chemical (Китай), представляющие собой термопластичные продукты хлорирования ПВХ с молекулярной массой 31 000–57 000, содержащие 62–65% (мас.) химически связанного хлора; диановые эпоксидные смолы с низкой или средней молекулярной массой (800–1100 г·моль⁻¹) — смола Э-41 (ГОСТ 10587–84) и ее аналоги — смола YD-901H фирмы NanYa Plastics Corp., (Тайвань), смола Epicot 1001 фирмы Hexion Inc., (США), смола DER 671 фирмы DOW Chemical Company (Германия), а также битумные пленкообразователи — битум БН 90/10 и битум строительный БН 70/30. В качестве растворителей для лакокрасочных материалов использовался растворитель марки Р-4, представляющий собой смесь кетонов, ароматических углеводородов и эфиров.

Для исследования микрокапсул использовали стандартный оптический микроскоп х50 и растровый электронный микроскоп SUPRA 55VP. Подтверждение наличия залечивающего агента внутри микрокапсул было проведено с помощью ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 380.

Оценку качества и измерения физико-механических свойств покрытий проводили с помощью стандартных методов, принятых для лакокрасочных покрытий.

Обсуждение результатов

Были получены микрокапсулы, разработана технология их введения в различные лакокрасочные системы и исследованы свойства сформированных покрытий.

Стандартная толщина лакокрасочного покрытия, получаемого методом пневматического распыления, составляет 20–25 мкм. Таким образом, чтобы сохранить декоративный вид покрытия отдельные микрокапсулы или их ассоциаты должны иметь размер в пределах 5–15 мкм. Возможный нижний предел диаметра капсулы из карбамидоформальдегидной смолы, полученной эмульсионной поликонденсацией,

составляет 10 мкм [39]. Следует отметить, что существует достаточно большой объем литературных и патентных данных, касающихся именно разработки способа получения микрокапсул [40–45].

Предложенная нами технология инкапсулирования включала следующие операции. Гомогенную гидрофобную фазу, содержащую предварительно синтезированный низкомолекулярный форполимер и инкапсулируемое залечивающее вещество (масло/олифа) в общем растворителе, подвергали эмульгированию в водном растворе гидроксиметилцеллюлозы (ПАВ) для получения стабильных капель эмульсии. Для получения капсул малых размеров использовали форполимер или преконденсат мочевиноформальдегидного олигомера, полученного реакцией мочевины и формальдегида в воде при щелочном катализе. Предпочтительными условиями получения этих форполимеров являются значения рН в интервале 7.5–11, температура около 50–65°C. При этом время реакции составляет от 15 мин до 3 ч. Поскольку формальдегид обычно доступен в качестве формалина, который представляет собой 37%-ный раствор формальдегида в воде, стабилизированный небольшим количеством метанола, при получении водорастворимого конденсата удобно добавлять мочевины к формалину.

Для формирования микрокапсул в полученную на первой стадии эмульсию вводили 5%-ный раствор соляной кислоты до достижения значения рН среды приблизительно 3 и 0.5%-ный раствор резорцина. Реакцию проводили при температуре 50–65°C в течение 2.5 ч и скорости перемешивания не менее 2500 об·мин⁻¹. Замечено, что чем выше температура реакции, тем требуется меньше времени для получения микрокапсул.

После окончания процесса реакцию смесь охлаждали до температуры охлаждающей среды, в полученную взвесь вводили значительное количество дистиллированной воды и оставляли в таком состоянии в течение 1 сут. Полученные капсулы имели желеобразную оболочку, которая разрывается при механическом повреждении.

На рис. 1 приведена фотография системы, полученная с помощью оптического микроскопа.

На рис. 2 приведены СЭМ-микрофотографии полученных микрокапсул, содержащих натуральную олифу, диаметром от 5–20 мкм.

На рис. 3 приведены ИК-спектры микрокапсул с залечивающим агентом — олифой. Из них видно, что широкий пик 3330 см⁻¹ обозначает суперпозицию N–H и O–H. Характерный пик 1630 см⁻¹ соответствует колебанию связи C–N. Пики, упомянутые выше, подтверждают, что оболочка микрокапсул состоит из

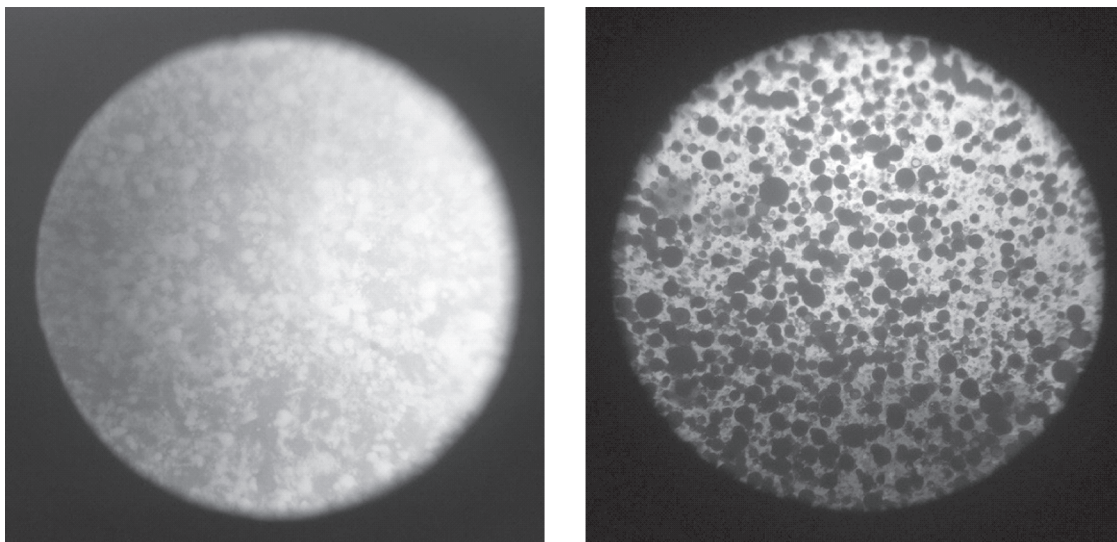


Рис. 1. Микрокапсулы с натуральной олифой в оболочке из карбамидоформальдегидного олигомера при увеличении в 50 раз.

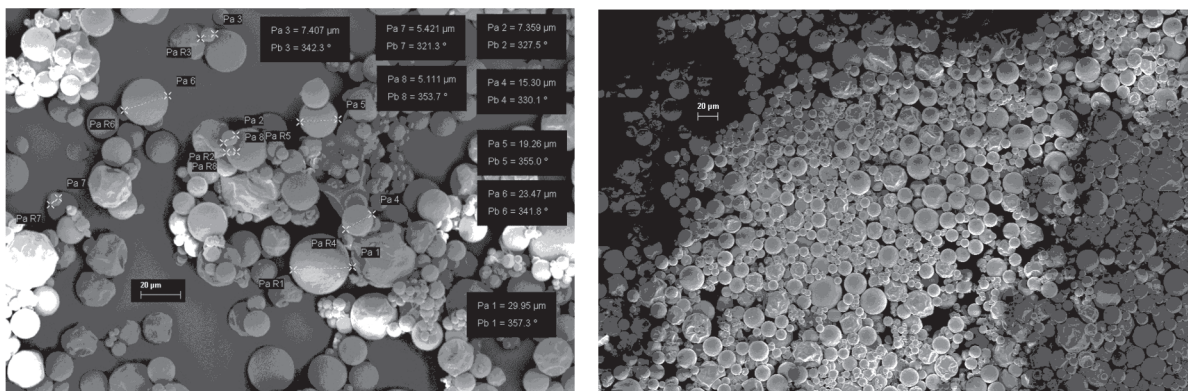


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии полученных микрокапсул при увеличении в 1000 и 500 раз.

карбамидоформальдегидного олигомера. Что касается спектра олифы, то пик при 3010 см^{-1} объясняется валентными колебаниями связи $=\text{C}-\text{H}$. Появление пиков при 2923 и 2853 см^{-1} относится к колебанию связи $\text{C}-\text{H}$. Характерный пик при 1745 см^{-1} связан с колебаниями связи $\text{C}=\text{O}$, а наличие пика 721 см^{-1} говорит о присутствии группы атомов $(\text{CH}_2)_n$, $n \geq 4$. Все характерные пики, упомянутые выше, отражены в спектре микрокапсул, что четко подтверждает наличие натуральной олифы в составе микрокапсул с оболочкой из карбамидоформальдегидного олигомера.

Покрyтия, полученные из композиций алкидного лакокрасочного материала типа ПФ-115 и эпоксидного лакокрасочного материала типа ВД-ЭП-270 с микрокапсулами, были исследованы на способность к самозалечиванию.

Для диспергирования микрокапсул в системах на основе эпоксидного ЛКМ использовали магнитную

мешалку. Диспергирование происходило в течение 30 мин. Скорость вращения магнитной мешалки составляла $1000\text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$. Для диспергирования микрокапсул в алкидных системах было необходимо использование добавки диспергатора ЕФКА-5071 или ВУК-322 в количестве 5% от массы микрокапсул для разрушения агломератов. Это можно объяснить тем, что в эпоксидных материалах преимущественно используются полярные растворители, а в алкидных — неполярные. Так как оболочка микрокапсул состоит из карбамидоформальдегидной смолы, имеющей полярные группы, то высокое сродство с растворителями эпоксидных материалов дало легкое разрушение агломератов. В алкидных системах абсолютно противоположная ситуация. Поэтому для равномерного диспергирования необходимо дополнительно использовать помимо диспергаторов и ультразвуковые ванны.

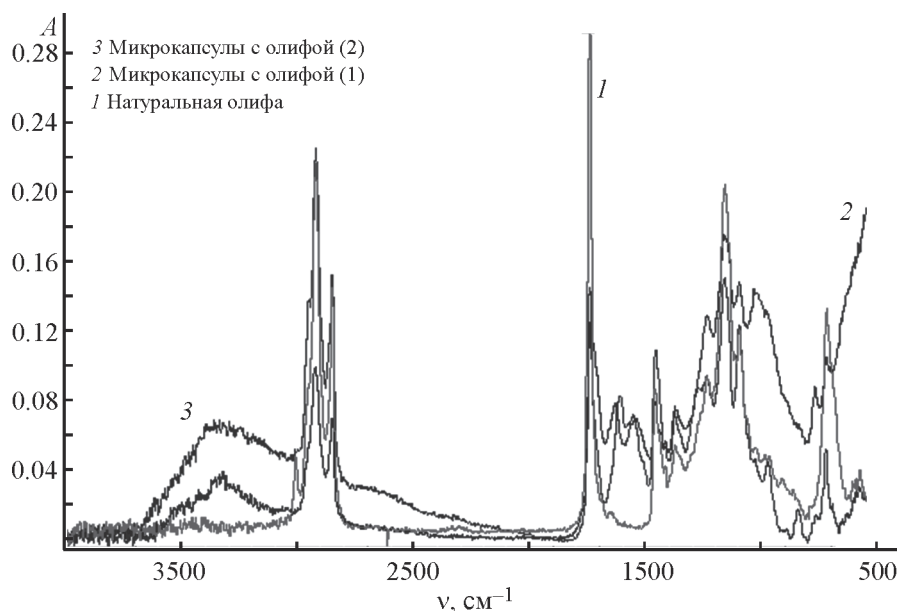


Рис. 3. ИК-спектры содержимого микрокапсулы и ее оболочки.

Было выявлено, что при введении микрокапсул более 5 мас% в лакокрасочную систему нарушается внешний вид сформированных покрытий. Пример показан на рис. 4.

Понятно, что увеличение содержания микрокапсул в покрытии способствует более быстрому залечиванию трещин. Однако такое увеличение приводит к изменению физико-механических свойств исходной полимерной системы. Литературные данные подтверждают [36], что уже концентрация капсул 5 мас% обеспечивает удовлетворительное заживление.

Результаты измерения физико-механических свойств покрытий представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что уже добавление небольших количеств микрокапсул отрицательно сказывается на адгезионных и физико-механических свойствах покрытий, при этом небольшое увеличение защитных показателей, возможно, при длительной эксплуатации не компенсирует уменьшение адгезионной прочности.

Хотя в обзоре литературы и патентов присутствует большое число работ, посвященных созданию самовосстанавливающихся систем для полимерных материалов за счет введения микрокапсул с заживляющим агентом, нам представляется, что данный способ придания самозалечивания найдет ограни-

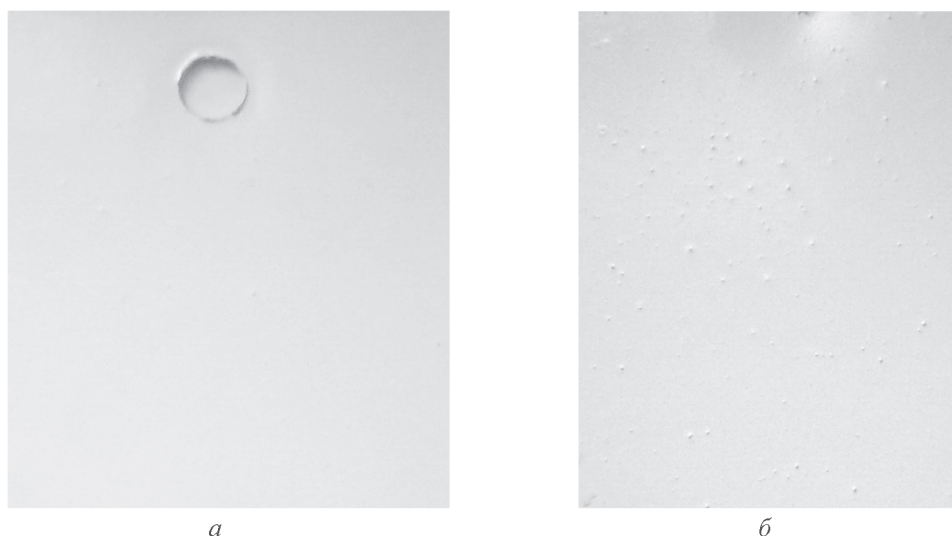


Рис. 4. Фотографии алкидных покрытий с наполнением 5 (а) и 7% (б) микрокапсул без увеличения.

Таблица 1
Свойства покрытий

Показатель	Алкидное покрытие полностью на основе ПФ-115	Алкидное покрытие на основе ПФ-115 + 5% микрокапсул	Эпоксидное покрытие на основе ВДЭП-270	Эпоксидное покрытие на основе ВДЭП-270 + 5% микрокапсул
Толщина, мкм	20–25	20–30	30–35	30–35
Адгезия, балл, ГОСТ 31149–2014 (ISO 2409)	0	1	0	1
Прочность при ударе, см, ГОСТ Р 53007–2008 (ISO 6272)	100	100	100	100
Твердость, усл. ед., ГОСТ Р 54586–2011 (ISO 15184)	2Н	2Н	3Н	3Н
Прочность при изгибе, мм, ГОСТ Р 52740–2007 (ISO 1519)	1	2	1	2
Стойкость к статическому действию 3%-ного раствора NaCl, ч, после надреза, ГОСТ Р 52740–2007 (ISO 1519)	240	280	300	360

ченное применение в лакокрасочных системах по следующим причинам:

- технологическая сложность и дополнительные финансовые затраты на получение микрокапсул в достаточных объемах;

- малый срок хранения полученных микрокапсул из-за проницаемости для кислорода полимерных оболочек микрокапсул;

- однократность залечивания покрытия;

- сложность прогнозирования залечивающих свойств — не представляется возможным знать наверняка, потрачен ли заживляющий агент;

- невозможность введения микрокапсул в лакокрасочные материалы традиционными методами, а именно высокоскоростным диспергированием, так как при этом происходит разрушение оболочек микрокапсул уже в процессе изготовления лакокрасочного материала;

- ухудшение физико-механических характеристик лакокрасочного покрытия, которое наблюдается уже при введении небольших количеств микрокапсул, что связано как с частичной несовместимостью пленкообразователя полимерной матрицы и полимерных оболочек микрокапсул, так и с формированием внутренних напряжений на границе полимер|микрокапсула.

Стоит отметить, что, несмотря на все указанные недостатки применения микрокапсул с заживляющим агентом для создания самозалечивающихся лакокрасочных покрытий, данный подход имеет право на существование в других сферах, например, в медицинских или специальных. Также в этой работе не были описаны исследования, связанные с использованием в качестве оболочек микрокапсул неорганических и углеродных сфер и трубок, которые могут быть весьма перспективными.

Для реального промышленного применения возможно создание самовосстанавливающихся покрытий с использованием композиции реактопластичного и термопластичного пленкообразователей. При этом молекулы термопластичного полимера могут располагаться в пространстве между узлами сшивки реактопластичного полимера. При воздействии тепла, которое изменяет реологию термопластичного полимера, или при температуре выше температуры стеклования термопласта будет происходить самозаживление покрытий.

Хорошими объектами для такого способа получения эффекта самовосстановления представляются пленкообразователи на основе поливинилхлорида и его сополимеров и высокомолекулярных углеводов — битумов. Их дешевизна и доступность по-

звolyет предположить, что подобный метод создания самовосстанавливающихся покрытий является самым технологически приемлемым.

Нами были проведены исследования с целью создания лакокрасочных композиций, способных за счет термопластичности обеспечивать однослойному покрытию при нагревании способность к самовосстановлению при образовании небольших трещин или царапин и обладающих достаточным комплексом защитных и физико-механических свойств при хорошей адгезии к различным подложкам.

В работе использовались широко распространенные термопластичные поливинилхлоридные (ПВХ) смолы и их сополимеры с винилацетатом, которые находят очень широкое применение в качестве пленкообразователей лакокрасочных материалов, применяемых в различных отраслях, особенно в строительстве [46]. Особенно часто ПВХ-смолы используются для получения химически стойких, атмосферостойких и специальных покрытий. Получаемые на их основе покрытия не подвержены окислительной деструкции, химически инертны, отличаются полным отсутствием токсичности, обладают невоспламеняемостью и высокой твердостью. Часто они используются в сочетании с другими реактопластичными пленкообразователями, которые увеличивают их адгезию и эластичность, однако при отверждении покрытия они формируют трехмерную сетку, что не позволяет таким покрытиям быть самовосстанавливающимися.

Покрытия на основе ПВХ-смол отличаются хорошими антикоррозионными и электроизоляционными свойствами, химической стойкостью. Но образуемые покрытия обладают недостаточной адгезией к некоторым подложкам. Для улучшения этих функций ПВХ-смолы комбинируют с другими пленкообразующими веществами. Мы обратили внимание на то, что диановые эпоксидные смолы с низкой или средней молекулярной массой ($800\text{--}1100\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$) оказывают легкое пластифицирующее действие по отношению к ПВХ-смоле. Это дает основание предполагать, что можно создать композицию на основе смолы ПСХ-ЛС (или аналогов) и эпоксидной диановой смолы (Э-41 или аналогов) при оптимальном соотношении без введения отвердителя, сохранив ее способность к самовосстановлению под действием тепла. Данный подход является оригинальным и ранее не использовался. Для создания редкосшитой трехмерной полимерной сетки в композицию добавлялся алкидный пленкообразователь — глифталевая смола ГФ-188А. Перхлорвиниловая смола (ПСХ-ЛС) растворялась в Р-4 в соотношении 20:80, глифталевая смола № 188 А растворялась в Р-4 в соотношении

65:35, эпоксидная диановая смола Э-41 растворялась в смеси растворителей бутилацетат:этилцеллозольв (2:1) в соотношении 65:35. Процесс растворения происходил в течение 0.5 ч при комнатной температуре.

Для получения пигментированных композиций смешивали раствор эпоксидной диановой смолы Э-41 (или аналогов), пластификатор дибутилфталат, наполнитель микротальк марки МТ-ГШМ, диоксид титана Р, железоксидные пигменты, бутилацетат и этилцеллозольв и растворитель Р-4. Полученную суспензию диспергировали в бисерной мельнице в течение 60–90 мин до степени перетира не более 30 мкм (по ГОСТ 31973–2013). Далее в полученную пасту добавляли растворы смолы ПСХ-ЛС (или аналог), глифталевую смолу № 188 А и перемешивали при небольшой скорости в течение 15–20 мин.

Полученные композиции доводили растворителем до вязкости 20–30 с по ВЗ-4 (ГОСТ 8420–74) и наносили на подготовленную в соответствии с ГОСТ 9.402.2004 металлическую поверхность (сухие, чистые, обезжиренные пластинки из стали 08КП) методом пневматического распыления в два слоя «мокрый по мокрому» с получением лакокрасочного покрытия толщиной 50–60 мкм.

Отверждение покрытий происходило при комнатной температуре в течение 1 сут до степени 3 (ГОСТ 19007–73). Для проверки способности образцов к восстановлению на поверхности пластинок наносили надрезы длиной 20 мм однолезвиевым инструментом в соответствии с ГОСТ 311149–2014. О возможности восстановления судили по способности покрытия с помощью механического затира фторопластовым шпателем ликвидировать дефект и возвращаться в первоначальное состояние. Процесс восстановления полученного ЛКП представлен на рис. 5.

Видно, что разработанное покрытие может восстанавливаться под влиянием внешнего механического воздействия, устраняя полученные в процессе эксплуатации разрезy, по аналогии с пластилином.

Физико-механические и защитные свойства восстанавливающейся композиции представлены в табл. 2.

Как следует из данных, представленных в табл. 3, композиция образует покрытие с хорошими защитными, адгезионными и прочностными свойствами, что позволяет применять ее в качестве декоративных и защитных покрытий на металлических изделиях, эксплуатируемых в атмосферных условиях, и обладает эффектом восстановления или саморемонта при механическом воздействии.

Также проводились работы по созданию самовосстанавливающегося покрытия с использовани-

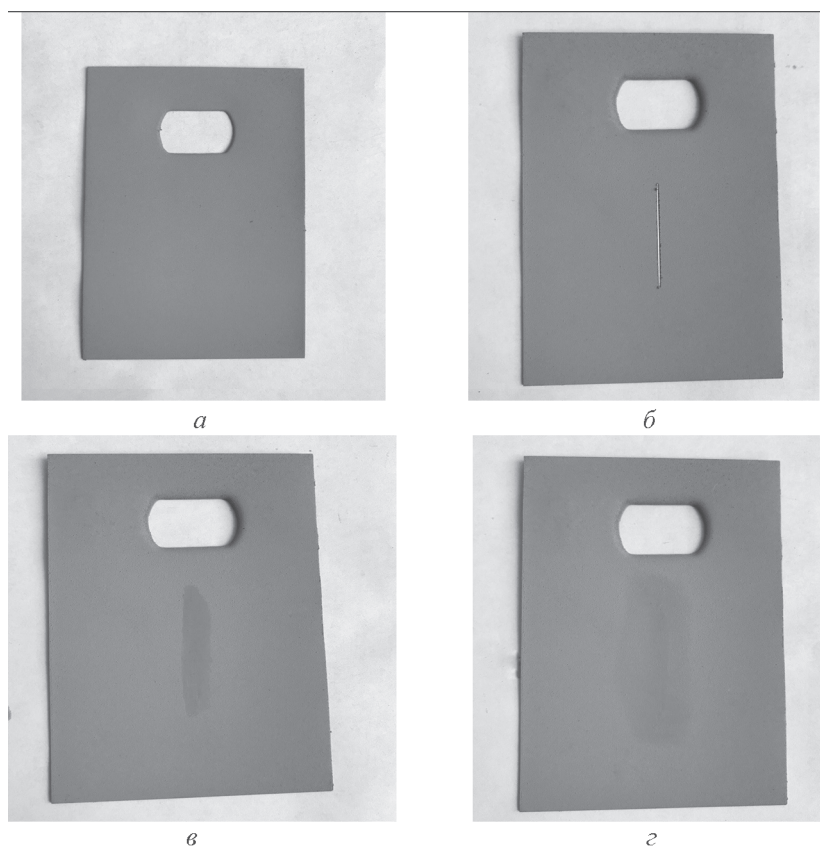


Рис. 5. Процесс восстановления полученного ЛКП: *а* — исходное ЛКП, *б* — после надреза, *в* — после механического затира, *г* — после матирования.

ем широко распространенных и дешевых битумных пленкообразователей, которые в пределах положительных температур обладают устойчивостью к трещинообразованию и пластичностью [46]. Для получения восстанавливающегося покрытия были приготовлены композиции битумных пленкообразователей с перхлорвиниловой смолой ПСХ-ЛС/CPVC HG 63 и эпоксидной диановой смолой ЭД-20 (ее аналогов) с отвердителем. Было предположено, что за счет термопластичности перхлорвиниловой смолы и битумных пленкообразователей покрытие при нагревании будет обладать способностью к самовосстановлению небольших трещин или царапин. При этом физико-механические свойства покрытий будут удовлетворительными за счет создания трехмерной полимерной сетки при отверждении эпоксидного олигомера.

В ходе экспериментальных исследований было выявлено оптимальное соотношение между БН 90/10 и ПСХ-ЛС, которое составило 80 мас. ч. БН 90/10 и 20 мас. ч. ПСХ-ЛС. Критерием оптимальности являлись такие физико-механические свойства лакокрасочных материалов, как адгезия на металлической подложке и твердость лакокрасочного покрытия [47].

Композицию готовили следующим образом: расчетное количество эпоксидной диановой смолы добавляли после тщательного перемешивания в систему БН 90/10 и ПСХ-ЛС и затем уже трехкомпонентную систему подвергали перемешиванию в течение 2 ч при скорости вращения мешалки до 200 об·мин⁻¹. Непосредственно перед добавлением отвердителя, в качестве которого использовался полиэтиленполиамин, систему доводили до рабочей вязкости 20–30 с по ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ (ГОСТ 8420–74). Для доведения до рабочей вязкости использовался растворитель Р-4.

На подготовленную в соответствии с ГОСТ 9.402–2004 металлическую поверхность наносили полученную композицию методом пневматического распыления при давлении 3.5 атм в два слоя «мокрый по мокрому». Толщина слоя 50–60 мкм. Сушку композиции проводили при комнатной температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 1 сут. Затем на покрытие наносили повреждения в виде надрезов. Окрашенные пластинки с надрезом помещали в сушильный шкаф с фиксированной температурой и временем. На рис. 6 представлены результаты нескольких испытаний.

Таблица 2
Свойства лакокрасочного покрытия

Показатель	Заявляемая композиция
Внешний вид покрытия, ГОСТ 9.032–74	Однородная гладкая без расслаивания, оспин, потеков, морщин и посторонних включений поверхность III класса
Адгезия, балл, ГОСТ 31149–2014	0
Твердость покрытия по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А), отн. ед., ГОСТ 5233–89	0.1
Сопротивление удару, кг·с·см ⁻¹ , ГОСТ 4765–73 (ISO 6272)	50
Прочность при изгибе, мм, ГОСТ 31974–2012	1
Время высыхания до степени 3 при температуре 20 ± 2°C, ч, ГОСТ 19007–73	24
Стойкость покрытия при температуре 20 ± 2°C к статическому воздействию воды, ч, ГОСТ 9.403–80, разд. 2	100
Стойкость покрытия к статическому воздействию 0.5%-ного раствора моющего средства, мин, ГОСТ 9.403–80, разд. 2	30
Стойкость покрытия при температуре 20 ± 2°C к статическому воздействию трансформаторного масла, ч, ГОСТ 9.403–80, разд. 2	50

Проведенные эксперименты установили, что покрытия, полученные из описанной композиции, при тепловом воздействии в интервале 50–150°C способны полностью залечивать надрезы в течение от 3 сут до 30 с соответственно. Подобные температуры достигаются в реальных промышленных условиях при экспликации на солнце или использовании строительного фена и (или) горелки.

В табл. 3 приведены физико-механические и защитные свойства самовосстанавливающихся покрытий на основе разработанной композиции.

Видно, что композиция образует покрытие с хорошими защитными, адгезионными и прочностными свойствами и способна под влиянием нагрева (от солнца, строительного фена или горелки) полностью ликвидировать дефекты поверхности без перекраски

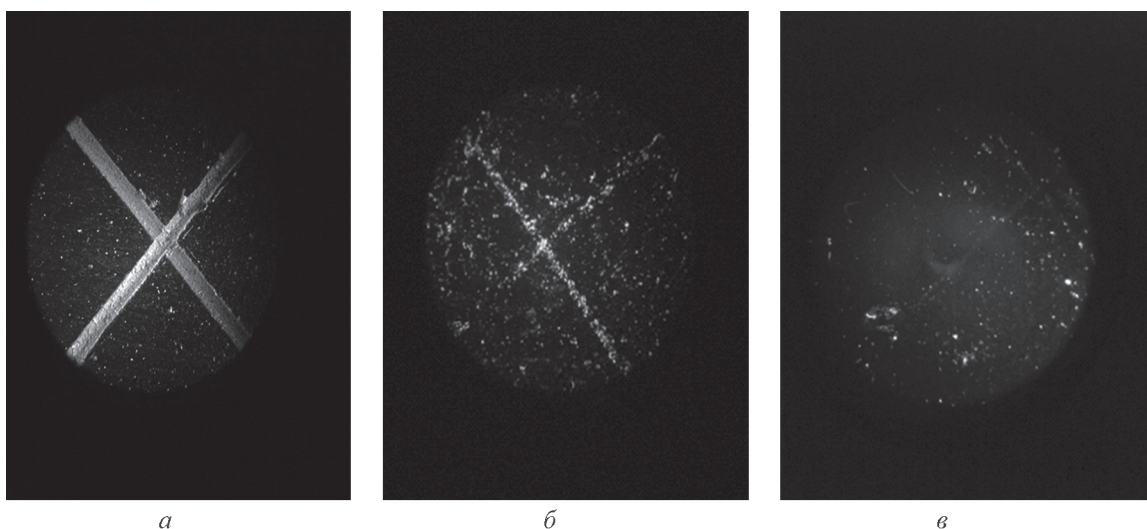


Рис. 6. Результаты восстановления композиции: *а* — исходное покрытие с надрезами, *б* — после выдержки в течение 3 мин при $T = 90\text{--}100^\circ\text{C}$, *в* — после выдержки в течение 30 с мин при $T = 145\text{--}150^\circ\text{C}$.

Таблица 3
Свойства полученных лакокрасочных покрытий

Показатель	Покрытие из разработанной композиции
Внешний вид покрытия, ГОСТ 9.032–74	Однородная гладкая без расслаивания поверхность V класса
Адгезия, балл, ГОСТ 31149–2014	0
Прочность при изгибе, мм, ГОСТ 31974–2012	1
Твердость покрытия, усл. ед., ГОСТ Р 52166–2003	0.1
Стойкость к статическому воздействию при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ следующих сред, ч, не менее:	
дистиллированной воды	24
3%-ного водного раствора NaCl	8
бензина, ГОСТ 9.403–80, разд. 3	2
Шероховатость R_z , мм, после надреза и выдержки при $T = 90^\circ\text{C}$ в течение 3 мин, ГОСТ 2789–73, базовая длина 0.8 мм	6.5–7

за определенный промежуток времени. Этим она отличается от других известных перхлорвиниловых композиций. Достоинством композиции по сравнению с другими перхлорвиниловыми композициями является то, что она способна образовывать хорошо адгезированные покрытия непосредственно на обезжиренной поверхности без использования дополнительных грунтовочных слоев.

Выводы

Проанализированы различные методы и способы получения самовосстанавливающихся полимерных систем применительно к лакокрасочным покрытиям. Высказано предположение, что получение самозалечивающихся лакокрасочных покрытий с помощью внешнего восстановления за счет введения в них микрокапсул с заживляющим агентом вряд ли найдет широкое применение по технологическим и финансовым сложностям. Показана перспективность использования технологии внутреннего самозаживления за счет создания композиций комбинированием реактопластичного и термопластичного пленкообразователей, которые под воздействием нагрева за счет реологических свойств термопластичного полимера восстанавливают трещины.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (идентификатор проекта RFMEFI57417X0133).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Квасников Михаил Юрьевич, д.т.н., профессор Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1476-3442>

Макаров Алексей Викторович, аспирант Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1733-3392>

Силаева Анна Александровна, аспирант Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5381-0566>

Федякова Наталья Владимировна, к.т.н., старший преподаватель Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9932-4117>

Квасников Тимофей Михайлович, студент Национального исследовательского Московского государственного строительного университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7836-4918>

Список литературы

- [1] *Mumio Каку*. Физика будущего. М.: Альпина нон-фикшн, 2013. 584 с.
- [2] *Hager M. D., Vanoer Zwing, Shubert S.* Self-healing Materials. Springer, 2016. 418 p.

- [3] Ghosh S. K. Self-healing materials: fundamentals, design Strategies, and applications. 1st Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 145 p.
- [4] Гребенева Т. А., Терехов И. В., Чурсова Л. В., Шленский В. А., Горбанова Т. Э., Долженкова Я. С., Дятлов В. А. // Клеи, герметики, технологии. 2016. № 10. С. 40–45.
- [5] Гребенева Т. А., Терехов И. В., Чурсова Л. В., Шленский В. А., Горбанова Т. Э., Долженкова Я. С., Дятлов В. А. // Клеи, герметики, технологии. 2016. № 11. С. 39–46.
- [6] Kessler M. R., Sottos N. R., White S. R. // Appl. Sci. Manufacturing. 2003. V. 34. N 8. P. 743–753.
- [7] Yang Y., Urban M. W. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. N 17. P. 7446–7467.
- [8] Bei Qian, Zuwei Song, Long Hao, Wei Wang, Debing Kong // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. N 2. P. 54–60.
- [9] White S. R., Sottos N. R., Geubelle P. H., Moore J. S., Kessler M. R., Sriram S. R., Brown E. N., Viswanathan S. // Nature. 2001. V. 409. P. 794–797.
- [10] Pat. USA 6858659 (publ. 2001). Multifunctional auto-nomically healing composite material.
- [11] Pat. USA 6518330 (publ. 2002). Multifunctional auto-nomically healing composite material.
- [12] Soo Hyoun Cho, Magnus Andersson, Scott R. White, Nancy R. Sottos, Paul V. Braun // Advanced Mater. 2006. N 18. P. 997–1000.
- [13] Coope T. S., Mayer U. F. J., Wass D. F., Trask R. S., Bond I. P. // Advanced Functional Mater. 2011. V. 21. P. 4624–4631.
- [14] Huang M., Yang J. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. N 30. P. 11123–11130.
- [15] Yang J., Keller M. W., Moore J. F., White S. R., Sottos N. R. // Macromolecules. 2008. V. 41. N 24. P. 9650–9655.
- [16] Caruso M. M., Delafuente D. A., Ho V., Sottos N. R., Moore J. S., White S. R. // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 8830–8832.
- [17] Blaiszik B. J., Caruso M. V., Mellroy D. A. // Polymer. 2009. V. 50. P. 990–997.
- [18] Caruso M. M., Blaiszik B. J., White S. R., Sottos N. R., Moore J. S. // Advanced Functional Mater. 2008. V. 18. P. 1898–1904.
- [19] Neuser S., Michaud V. // Experimental Mechanics. 2014. V. 54. P. 293–304.
- [20] Yin T., Rong M. Z., Zhang M. Q., Yang G. C. // Composites Sci. Technol. 2007. V. 67. P. 201–212.
- [21] Yuan Y. C., Rong M. Z., Zhang M. Q., Chen J., Yang G. C., Li X. M. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 5197–5202.
- [22] Yuan Y. C., Rong M. Z., Zhang M. Q., Yang G. C., Zhao J. Q. // Express Polym. Lett. 2011. V. 5. P. 47–59.
- [23] Liu X., Zhang H., Wang J., Wang Z., Wang S. // Surface Coatings Technol. 2012. V. 206. P. 4976–4980.
- [24] Li Q., Mishra A. K., Kim N. H., Kuila T., Lau K., Lee J. H. // Composites. Part B: Engineering. 2013. V. 49. P. 6–15.
- [25] Siddaramaiah Li Q., Kim N. H., Hui D., Lee J. H. // Composites. Part B: Engineering. 2013. V. 55. P. 79–85.
- [26] Meng L. M., Yuan Y. C., Rong M. Z., Zhang M. Q. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. N 29. P. 5969–6196.
- [27] Jin H. H., Mangun C. L., Stradley D. S., Moore J. S., Sottos N. R., White S. R. // Polymer. 2012. V. 53. N 2. P. 581–587.
- [28] Stankiewicz A., Szczygiel I., Szczygiel B. // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 8041–8051.
- [29] Suryanarayana C., Chowdoji Rao K., Kumar D. // Progress Org. Coatings. 2008. V. 63. P. 72–78.
- [30] Jadhav R. S., Hundiwale D. G., Mahulikar P. P. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 119. N 5. P. 2911–2916.
- [31] Samadzadeha M., Bouraa S. H., Peikaria M., Ashrafib A., Kasirihac M. // Progress Org. Coatings. 2011. V. 70. N 4. P. 383–387.
- [32] Пат. РФ 2358036 (опубл. 2009). Способ защиты от коррозии металлических поверхностей ингибированными полимерными композициями и микро-капсулы с ингибитором коррозии (варианты).
- [33] Baghdachi J. // Eur. Coat. J. 2010. V. 9. P. 17–23.
- [34] Фишер В., Климмаш Т., Кучевски Х., Мехтель М., Мельхиорс М., Юва Н., Техада Э., Альмато М., Вега Б., Буланов М. Н. // Лакокрасоч. пром-сть. 2011. № 9. С. 40–45.
- [35] Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. 237 с.
- [36] Soo Hyon Cho, White S., Paulv Braun // Advanced Mater. 2009. V. 21. P. 645–649.
- [37] Pat. US 5798409A (publ. 1998). Reactive two-part polyurethane compositions and optionally self-healable and scratch-resistant coatings prepared there from.
- [38] Pat. CN 104356338 (publ. 2014). Self-repairing polyurethane coating and preparation method there of.
- [39] Rule J., Brown E. N., Sottos N. R. // Advanced Mater. 2005. V. 17. P. 205–208.
- [40] Zhao Y., Fickert J., Landfester K., Crespy D. // Small. 2012. V. 8. P. 2954–2958.
- [41] Солодовник В. Д. Микрокапсулирование. М.: Химия. 1980. 216 с.
- [42] Blaiszik B. J., Sottos N. R., White S. R. // Composites Sci. Technol. 2008. V. 68. P. 978–986.
- [43] Pat. US 20110057340A1 (publ. 2008) Self-repairing composition, self-repairing materials, self-repairing methods and applications.
- [44] Noh H. H., Lee J. K. // Express Polym. Lett. 2013. V. 7. P. 88–94.
- [45] Bergman S. D., Wudl F. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 41–62.
- [46] Пахомов С. И., Трифонов И. П., Бурмистров В. А. Поливинилхлоридные композиции. ИГХЕИЦ, Иваново, 2011. 105 с.
- [47] Бадмаев М. А., Квасников М. Ю., Федякова Н. В. // Лакокрасоч. пром-сть. 2018. № 3. С. 28.