

УДК 667.629

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКАПСУЛ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. В. Макаров, П. В. Скивко, к.т.н. А. А. Силаева, д.т.н. М. Ю. Квасников
 Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
 115432, г. Москва, Миусская площадь, 9
 Makarovalexey16@gmail.com

В последнее время активно развиваются технологии по созданию так называемых «умных», или «smart-материалов». Их отличительная черта — способность изменять свои свойства в зависимости от воздействия внешних факторов: температуры, изменения pH и свойств среды, электрического тока, светового излучение и механических нагрузок.

Обширную область «умных» материалов занимают полимерные композиционные материалы, наполненные микрокапсулами, которые обеспечивают восстановление или изменение характеристик при воздействии какого-либо фактора [1, 2].

Под микрокапсулированием понимают создание частиц небольшого размера, имеющих твердую тонкую пленку из пленкообразующего материала вокруг капель жидкости или твердого вещества. При этом частицы (или капсулы) имеют четкую границу раздела фаз и содержат активное вещество внутри полых или сплошных частиц гетерогенного носителя [3].

Результаты множества исследовательских работ в этом направлении сообщают о разнообразии

типов контейнеров, которые можно использовать как микрокапсулы для помещения внутрь функционального агента [4–7]. На рис. 1 показаны капсулы (контейнеры) различного происхождения для использования в полимерных композиционных smart-материалах.

В качестве составов для заполнения микрокапсул можно использовать широкий круг соединений: например, мономер или катализатор; два реакционноспособных мономера, находящихся в разных микрокапсулах; низкомолекулярный олигомер или активный мономер, который реагирует с кислородом или влагой воздуха; компонент, предотвращающий разрушение подложки под покрытием [8–10].

Диапазон размеров созданных микрокапсул и контейнеров для использования в полимерных композиционных «smart-материалах» варьируется от десятков нанометров до нескольких микрон, при этом сведения о применении разработанных микрокапсул в лакокрасочных материалах (ЛКМ) немногочисленны. Это связано с тем, что идеальная для лакокрасочных систем микрокапсула должна иметь размеры не более



Рис. 1. Капсулы (контейнеры) различного происхождения для использования в полимерных композиционных smart-материалах

100 мкм, быть устойчива к растворителям, температурным и механическим нагрузкам во время производственного процесса, особенно высокоскоростного диспергирования. В то же время она должна разрушаться при определенных внешних условиях и способствовать восстановлению или приданию лакокрасочному покрытию (ЛКП) необходимых антикоррозионных, декоративных или специальных свойств.

Настоящая работа посвящена проведенным исследованиям и экспериментам по разработке технологий получения микрокапсул, применимых для ЛКП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были проведены эксперименты по получению микрокапсул эмульсионной поликонденсацией на границе раздела фаз, методом суспензионной полимеризации и методом испарения растворителя.

Выбор конкретного материала для оболочек микрокапсул зависел от того, под действием каких факторов оболочка капсулы должна разрушаться. Мы использовали карбамидоформальдегидный олигомер (КФО) для эмульсионной поликонденсации и метилметакрилат (ММА) для суспензионной полимеризации и метода испарения.

Для микрокапсул из КФО в качестве вещества для заполнения были выбраны пленкообразующие вещества, способные к окислительной полимеризации, которые могут образовывать стабильную эмульсию типа «масло в воде», а именно: высыхающие масла, олифа с сиккативами и без них.

На технологический процесс эмульсионной поликонденсации на границе разделов фаз существенно влияют параметры приготовления эмульсии, скорость перемешивания, температура, концентрация. Варьируя эти параметры, можно изменять морфологию и толщину стенки микрокапсулы, гранулометрическое распределение, стабильность при хранении и т.д.

Эмульсионную поликонденсацию на границе разделов проводили в 2 стадии. Первая стадия — получение преполимера КФО. Для этого мочевины смешивали с формалином при соотношении 1:2 и при перемешивании с помощью магнитной мешалки добивались полного растворения. Затем с помощью триэтаноламина доводили pH среды до 8–9. Это связано с тем, что реакция образования растворимого в воде олигомера протекает только при основном

катализе. Затем смесь при перемешивании нагревали до 70–80 °С и вели синтез в течение 1–1,5 ч. В качестве поверхностно-активного вещества использовали додецилсульфат натрия.

Непосредственное образование микрокапсул происходит на второй стадии синтеза. Оно заключается в образовании полимерной оболочки на каплях масла или олифы, выбранной в качестве вещества для заполнения микрокапсул, за счет реакции поликонденсации метилольных групп. Для проведения синтеза была получена стабильная водная эмульсия за счет высокоскоростного перемешивания компонентов (льняного масла или олифы) при добавлении эмульгатора (додецилсульфата натрия). Процесс эмульгирования происходил в течение 20–30 мин при комнатной температуре при высоких скоростях оборотов мешалки, что является определяющим для образования стабильной эмульсии. Затем к смеси добавляли полученный ранее преполимер в соотношении олифа : преполимер 2:1, перемешивали в течение 5 мин, после чего корректировали pH до значения 2–3 с помощью раствора соляной кислоты (0,1 н). Потом полученную смесь при перемешивании нагревали до 60 °С и вели поликонденсацию на поверхности распределенных в водном растворе капель пленкообразующего агента в течение 2 ч. По окончании синтеза полученные микрокапсулы отделяли фильтрованием и промывали дистиллированной водой. При необходимости микрокапсулы сушили в печи при температуре ~50 °С. После сушки микрокапсулы еще раз промывали органическим растворителем для удаления масла с поверхности микрокапсул.

Полученные микрокапсулы методом поликонденсации на границе раздела фаз имеют размер не более 30 мкм — необходимое требование для их использования в ЛКМ. Это подтверждено с помощью оптического микроскопа ×40 (рис. 2а) и растрового электронного микроскопа SUPRA 55VP (рис. 2б).

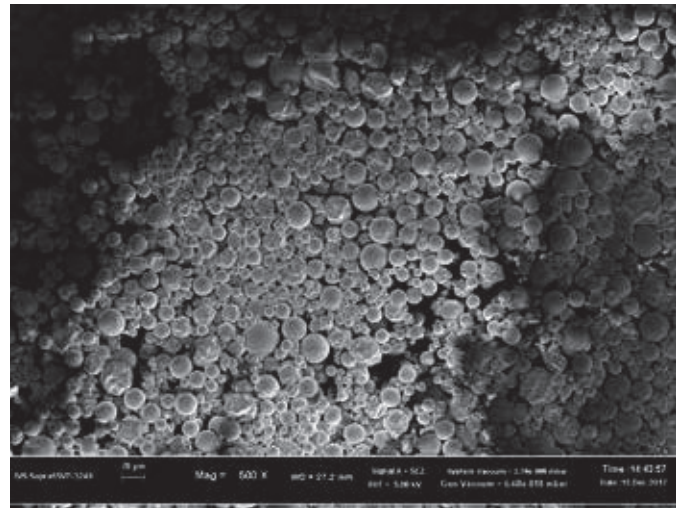
Подтверждение наличия внутри микрокапсул залечивающего агента, в частности олифы, было проведено с помощью ИК-спектроскопии. Спектры представлены на рис. 3.

Характерный пик при 721 см⁻¹ говорит о наличии сопряженных двойных связей структуры (CH₂)_n, причем n ≥ 4, т.е. олифа находится внутри оболочки КФО.

Данный вид микрокапсул можно использовать в ЛКП для придания им функции «самовосстановления». Микрокапсулы с восстанавливающим

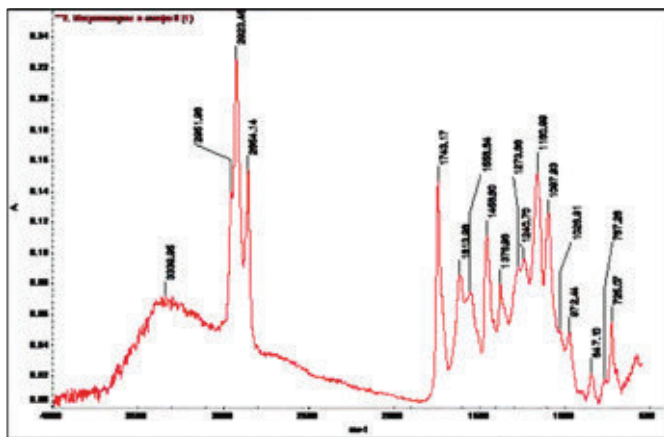


а)

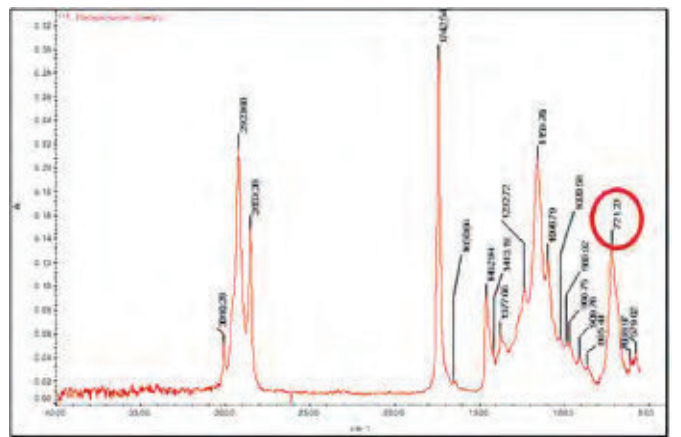


б)

Рис. 2. Фото микрокапсул в оптическом микроскопе с увеличением $\times 40$ (а) и СЭМ-фотография микрокапсул (б)



а)



б)

Рис. 3. ИК-спектр микрокапсул (а), натуральной олифы (б)

агентом, равномерно распределенные в покрытии, разрушаются при механическом воздействии. После высвобождения из микрокапсул олифа или льняное масло с сиккативом полимеризуются при контакте с кислородом воздуха и восстанавливают поврежденную область, увеличивая жизненный цикл покрытия.

Для получения микрокапсул из полиметилметакрилата использовали метод суспензионной полимеризации. В качестве наполнителя капсул был использован ингибитор коррозии бензотриазол (БТА). БТА — отличный вариант ингибитора, встроенного в «smart-покрытия». К тому же его производные являются наиболее эффективными и широко используемыми ингибиторами для защиты стали, а также меди и ее сплавов [11].

В основе синтеза лежит реакция радикальной полимеризации метилметакрилата за счет разрыва двойной связи. В качестве инициатора использовали перекись бензоила, разлагающуюся при нагревании на активные радикалы.

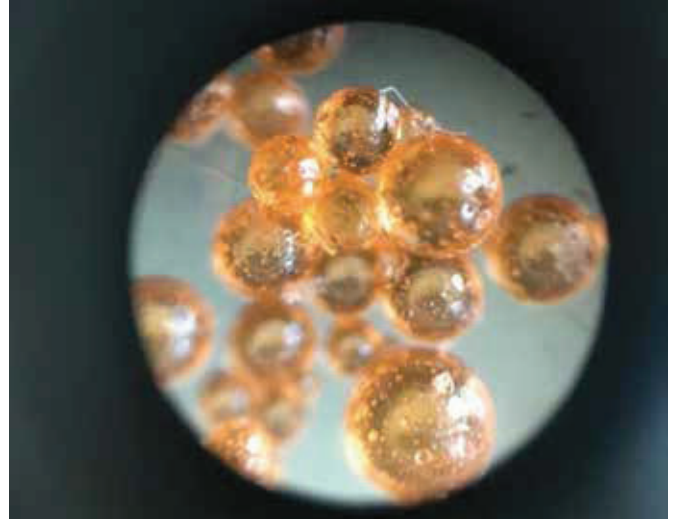
Суспензионная полимеризация по своей сути является полимеризацией в массе, однако она протекает в отдельных микрореакторах, образующихся из-за нерастворимости веществ в дисперсионной фазе. Для протекания процесса мономер не должен растворяться в дисперсионной среде, как и готовый полимер, инициатор должен растворяться не в воде, а в мономере, как и наполнитель для микрокапсул. Так как бензотриазол не растворим в воде, но растворим в метилметакрилате, он будет находиться внутри образующейся гранулы полимера. Для стабилизации системы также необходимо вводить стабилизатор.

Модельные эксперименты без бензотриазола показали, что оптимальное соотношение MMA : вода — 1:6, так как при этом образуются гранулы наименьшего размера. При меньшем количестве MMA формирующиеся гранулы слипаются в агломераты.

Технология получения микрокапсул методом суспензионной полимеризации включает



1)



2)

Рис. 4. Изображение капсул с БТА (1), изображение капсул с БТА, полученное с помощью микроскопа с увеличением $\times 40$ (2)

несколько последовательных операций. Вначале отдельно готовят водную и органическую фазы. В водную фазу входит раствор поливинилового спирта в количестве 1%, в органическую — ММА и перекись бензоила (инициатор полимеризации) в количестве 1,5%. На стадии приготовления органической фазы добавляют бензотриазол при соотношении ММА : БТА 2:1, который растворяется в ММА при нагревании. Затем органическую фазу постепенно, по каплям, добавляют к водной и механически перемешивают при больших оборотах мешалки (3000 об/мин) в течение 5 мин. После получения стабильной эмульсии скорость перемешивания снижают до ~ 300 об/мин и ведут синтез при температуре 70–80 °С в течение 1–2 ч. Определяющим фактором для данной методики является форма мешалки и сосуда, в котором протекает синтез. Контроль синтеза осуществляют путем отбора проб. Синтез останавливают, когда полученные гранулы становятся стабильными и не слипаются на стекле. Полученные гранулы (рис. 4) сначала промывают дистиллированной водой, а затем сушат в печи при 50 °С в течение суток.

Многочисленные эксперименты с варьированием технологических параметров показали, что методом суспензионной полимеризации невозможно получить микрокапсулы маленького размера, необходимые для введения в лакокрасочную систему — медианное значение размера составило ~ 1000 мкм. Поэтому было принято решение в дальнейших исследованиях применить другой метод получения микрокапсул — метод испарения растворителя. Данный способ получения микрокапсул наиболее простой с точки зрения технологии и оборудования.

Особенность метода получения микрокапсул путем испарения легколетучего растворителя состоит в том, что в данном процессе не протекают химические реакции. Синтез микрокапсул происходит за счет потери растворимости полимера, который осаждается по мере испарения растворителя на частицы наполнителя. Для данного метода был использован готовый полиметилметакрилат марки ACRYREX CM-205, а в качестве легколетучего растворителя — дихлорметан.

Технология получения микрокапсул методом испарения легколетучего растворителя состоит из следующих операций: приготовление раствора поливинилового спирта (ПВС) концентрации 1% при нагревании; растворение полиметилметакрилата и БТА в дихлорметане при соотношении 1:1. Добавление водного раствора ПВС разделено на 2 стадии. Сначала полученный раствор постепенно, по каплям, вводят в водный раствор ПВС и перемешивают лопастной или магнитной мешалкой до получения стабильной эмульсии в течение 30 мин. Потом добавляют вторую порцию и ведут процесс до полного испарения растворителя. Контроль ведут путем анализа пробы на стекле. Процесс останавливают, когда отдельные капсулы перестают слипаться, и на стекле не образуется пленка полимера. В некоторых опытах для ускорения испарения растворителя смесь подогревали до 35 °С. В ходе исследования было изучено влияние температуры на ход процесса. С ростом температуры скорость испарения дихлорметана увеличивается, вследствие чего уменьшается и время процесса. Но при слишком большой скорости испарения микрокапсулы не образуются.

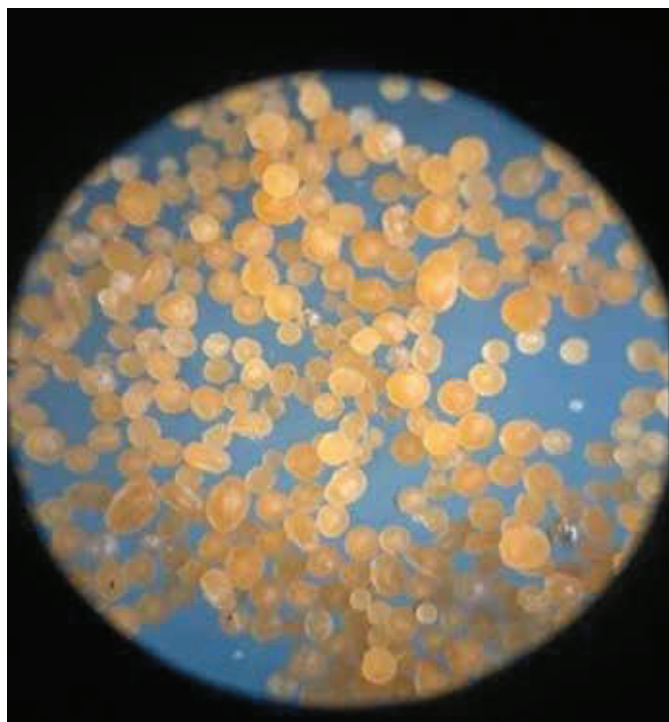


Рис. 5. Изображение капсул с БТА, полученное с помощью микроскопа с увеличением $\times 40$

Полученные микрокапсулы методом испарения легколетучего растворителя (рис. 5) имеют большую дисперсию по размерам, составляющую от 10 до 150 мкм. Варьируя технологические

параметры, можно добиться увеличения выхода определенной фракции. В зависимости от дальнейшего использования микрокапсулы можно разделить на нужные по размерам фракции с помощью вибросит.

Была исследована стабильность полученных последним методом микрокапсул ПММА с БТА, которую определяли путем анализа показателя преломления жидкостей после выдержки в них микрокапсулы с БТА течение 7 суток. Результаты измерения в соответствии с ГОСТ 18995.2-73 представлены в таблице.

Из представленных данных можно сделать вывод о том, что полученные микрокапсулы с оболочкой из ПММА с БТА стабильны в исследованных средах. При этом ингибитор не вымывается из капсул в нейтральной, щелочной и кислотной средах, а также в среде этилового спирта.

Мы предполагаем, что высвобождение ингибитора коррозии из микрокапсул с термопластичной оболочкой из полиметилметакрилата будет происходить при воздействии высокой температуры во время отверждения покрытия.

Необходимое условие их применения в ЛКП следующее: температура термоотверждения покрытия должна быть выше температуры перехода в высокоэластичное состояние

Сырье для производства ЛКМ

Наполнители

Omya, Mondo Minerals, VB Technochemicals, Burgess Pigments, 3M

Связующие

Celanese, Galstaff, Thomas Swan

Пигменты

Orion Engineered Carbons, Clariant

Реологические добавки

Tolsa, Evonik Industries, Coatex

Матирующие добавки

Evonik Industries

Сиккативы

Venator

Отвердители

Thomas Swan, Evonik Industries

Фтористые ПАВ

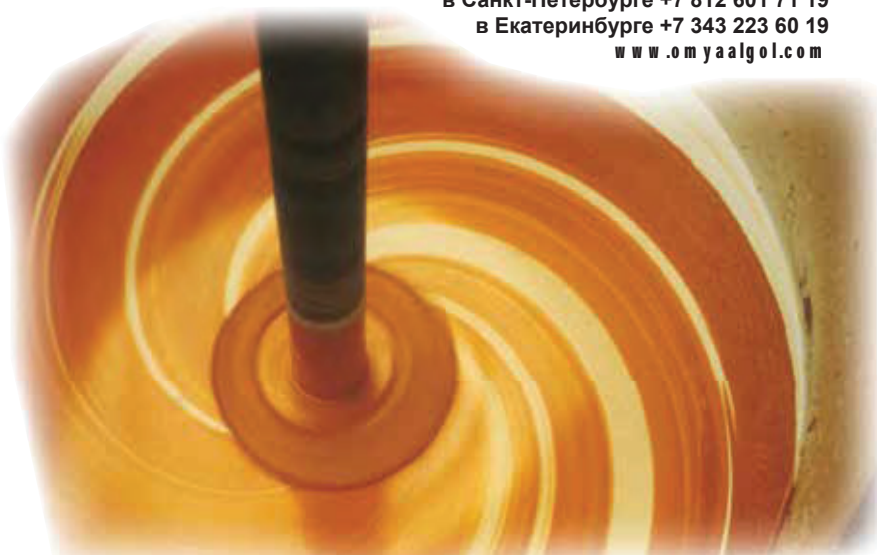
3M



ALGOL

Предлагаем со складов
в Москве, Санкт-Петербурге,
Екатеринбурге, Новосибирске
и Ростове-на-Дону

Телефоны:
в Москве +7 495 786 63 30
в Санкт-Петербурге +7 812 601 71 19
в Екатеринбурге +7 343 223 60 19
www.omyaalgol.com



Показания рефрактометра

Растворы для выдержки микрокапсул	Показатель преломления чистых растворов	Показатель преломления растворов после выдержки с микрокапсулами
Дистиллированная вода (рН 7,8)	1,3330	1,3330
Водный раствор NaOH (0,1 н, рН 13,5)	1,3390	1,3390
Водный раствор HCl (5%, по массе, рН 1,2)	1,3340	1,3340
Этиловый спирт	1,3340	1,3340

у полиметилметакрилата. Данный метод высвобождения агента перспективен для получения покрытий методом электроосаждения [12]. Это очень интересно, так как БТА невозможно добавить в ЛКМ для катафореза, поскольку бензотриазол в воде практически нерастворим, что не позволяет использовать его как ингибитор коррозии в технологии окраски электроосаждением из водных полимерных электролитов.

Для определения возможности выделения БТА из ПММА-оболочки навеску микрокапсул помещали в печь при 200 °С на 20 мин. После чего расплавленные микрокапсулы переносили в раствор этилового спирта. При этом спиртовой раствор окрашивался в характерный для БТА цвет, и его показатель преломления изменялся. Все это говорит о высвобождении БТА из полимерной оболочки ПММА при нагревании.

Выводы

Проанализировано и разработано несколько технологий инкапсуляции различных функциональных агентов в полимерные оболочки. Выбор оболочки микрокапсулы и функциональной добавки зависит от последующего применения и назначения «smart-покрытия». Доказана успешность инкапсуляции льняного масла в КФО-оболочку и БТА в оболочку из ПММА. Высказано предположение о механизме

высвобождения ингибитора коррозии и возможности применения в покрытиях, полученных методом электроосаждения. ♦

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hager M.D., Vanoer Zwang, Shubert S. US (EDS). Self-healing Materials. 2016. — 418 p.
- Ghosh Swapan Kumar. Self-healing materials: fundamentals, design Strategies, and applications (1st ed.). — Weinheim: Wiley-VCH, 2008. — 145 p.
- Teixeira R.F.A., Hillewaere X.K.D., Billiet S., Du Prez F.E. Chemistry of crosslinking processes for self-healing polymers // Self-healing polymers / Eds. W.H. Binder. — Weinheim: Wiley-VCH, 2010. — P. 215–246.
- 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. 40–46; № 11. — С. 39–46.
- Kessler M.R., Sottos N.R., White S.R. Self-healing structural composite materials. Composites Part A // Applied Science and Manufacturing. — 2003. — Vol. 34, N 8. — P. 743–753.
- Kvasnikov M.Yu., Makarov A.V., Silaev A.A., Fedyakova N.V., Kvasnikov T.M. Self-healing polymer coatings // Journal of Applied Chemistry. — 2019. — Vol. 92, Is. 5. — P. 659–667.
- Vijayan P., Al-Maadeed M.A. «Containers», for self-healing epoxy composites and coatings: Trends and advances // eXPRESS Polymer Letters. — 2016. — Vol. 10, N 6. — P. 506–524.
- Blaiszik B.J., Caruso M.V., Mellroy D.A. et al. Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials // Polymer. — 2009. — Vol. 50. — P. 990–997.
- Brown E.N., Kessler M.R., White S.R., Sottos N.R. In situ poly(urea-formaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene // J. Microencapsulation. — 2003. — Vol. 20, N 6. — P. 719–730.
- Yuan Y.C., Rong M.Z., Zhang M.Q. et al. Self-healing polymeric materials using epoxy/mercaptan as the HEALANT // Macromolecules. — 2008. — Vol. 41. — P. 5197–5202.
- Kunyao Caoa, Zongxue Yua, Di Yina,b,c, Legang Chena, Yong Jiangd, Lijuan Zhue. Fabrication of BTA-MOF-TEOS-GO nanocomposite to endow coating systems with active inhibition and durable anticorrosion performances // Progress in Organic Coatings. 2020. Vol. 143. P. 105 629.
- Силаева А.А., Квасников М.Ю., Лукьянскова А.И., Макаров А.В., Лвин Ко Ко, Киселев М.Р. Исследование процесса соосаждения двух металлов в ходе формирования лакокрасочных покрытий методом катодного электроосаждения // Журнал прикладной химии. — 2018. — Т. 91, № 2. — С. 293–297.