

Исследование состава гибридных полиуретан-полимочевинных покрытий, модифицированных наноразмерными углеродными наполнителями

Investigation of the composition of hybrid polyurethane-polyurea coatings modified with nanoscale carbon fillers

A.B. ЛАТЫШЕВ¹, Н.А. БРАТАСЬЮК², В.В. ЗУЕВ²

A. V. LATYSHEV¹, N. A. BRATASYUK², V. V. ZUEV²

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Санкт-Петербург, Россия

² Лакокрасочный завод АО «Кронос СПб», Санкт-Петербург, Россия

¹ Gazprom VNIIGAZ LLC, Saint Petersburg, Russia

² Kronos SPb JSC paint factory, Saint Petersburg, Russia

zuev@hq.macro.ru

В данной работе исследованы гибридные полиуретан-полимочевинные покрытия, рекомендованные в качестве антикоррозионных материалов для применения в ООО «ГАЗПРОМ», с целью их модификации углеродными наноразмерными наполнителями. В качестве модификаторов использованы фуллерен C₆₀, фуллереновая сажа и шихта детонационных наноалмазов. Изучены кинетика отверждения модифицированных покрытий, их механические и антикоррозионные характеристики, а также водопоглощение. Экспериментально показано, что добавление углеродных наноматериалов способствует значительному улучшению эксплуатационных свойств покрытий. Показано, что введение углеродных наноразмерных наполнителей значительно повышает эксплуатационные характеристики гибридных полиуретан-полимочевинных антикоррозионных покрытий, что открывает новые перспективы для использования модифицированных покрытий в агрессивных промышленных условиях.

Ключевые слова: антикоррозионные покрытия, гибридные полиуретан-полимочевинные покрытия, фуллерен C₆₀, наноалмазная шихта, кинетика отверждения, механические свойства, антикоррозионная стойкость

The industrial polyurethane/polyurea coatings recommended as anticorrosive materials for application in Gazprom were modified with carbon nanofillers, including fullerene C₆₀, fullerene soot, and a batch of detonation nanodiamond. The kinetics of curing of the modified coatings, their mechanical and anticorrosive characteristics, as well as water absorption, were studied. It was shown that the incorporation of carbon nanosized fillers significantly improves the performance characteristics of polyurethane/polyurea anticorrosive coatings.

Keywords: anticorrosive coatings, polyurethane/polyurea, fullerene C₆₀, nanodiamond mixture, curing kinetics, mechanical properties, anticorrosive resistance

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-02-36-41

Введение

Гибридные полиуретан-полимочевинные покрытия широко используются как защитные антикоррозионные покрытия металлических конструкций и трубопроводов [1]. Преимуществом этих материалов является технологическая простота нанесения, исключая необходимость последующей тепловой обработки, что делает возможным нанесение данных покрытий на изделия сложной геометрии и произвольных размеров, в том числе в трассовых условиях. Кроме того, такие покрытия обеспечивают высокую адгезию к различным типам поверхностей. Однако существенными недостатками этих материалов остаются ограниченный температурный диапазон эксплуатации по сравнению с эпоксидными покрытиями и их сравнительно высокое водопоглощение [2]. Это может приводить к снижению срока службы покрытия в условиях высоких температур, повышенной влажности и воздействия агрессивных факторов внешней среды. Поэтому улучшение этих характеристик наряду с механическими свойствами является актуальной задачей для создания инновационных высокотехнологичных антикоррозионных покрытий.

Одним из современных направлений повышения эксплуатационных характеристик полимерных материалов является разработка композитов, модифицированных наноразмерными наполнителями [3]. Введение таких наполнителей в гибридные полиуретан-полимочевинные системы широко освещается в научной литературе, что обусловлено значительным улучшением свойств получаемых покрытий [4]. Среди наиболее перспективных нано-

размерных наполнителей выделяются аллотропные модификации углерода, фуллерены и детонационные наноалмазы. Введение этих углеродных наноматериалов в полимерную матрицу улучшает механические и электрические свойства, что делает такие композитные материалы востребованными для широкого спектра промышленных и технологических применений [5]. В частности, добавление фуллеренов C₆₀ и детонационных наноалмазов приводит к значительному повышению механических характеристик, таких как предельная прочность, относительное удлинение, гибкость и ударная вязкость. Эти наполнители уменьшают хрупкость полимерных материалов, повышая их устойчивость к деформациям и механическим повреждениям [6]. Благодаря прочным углерод-углеродным связям и малым размерам частиц фуллерены и наноалмазы эффективно выполняют роль упрочняющего нанонаполнителя. Они образуют не только физическую сетку в полимерной матрице, взаимодействуя с уретановыми группами, но также участвуют в химическом сшивании полимера через реакцию функциональных групп на своей поверхности с аминогруппами отвердителей. Это повышает прочность и долговечность получаемых композитов.

Целью настоящей работы является исследование влияния фуллерена C₆₀ и детонационных наноалмазов на свойства гибридных полиуретан-полимочевинных покрытий. В частности, изучено их воздействие на технологические параметры (скорость отверждения) и эксплуатационные характеристики, включая механические и антикоррозионные свойства модифицированных покрытий.

Экспериментальная часть

В качестве первоначальной рецептуры была выбрана гибридная полиуретан-полимочевинная композиция, соответствующая требованиям СТО Газпром 9.1-018-2012. Композиция является двух-компонентной, состоящей из изоцианатного форполимера и полиольно-аминного отвердителя. Состав компонентов приведен в таблице 1.

Таблица 1. Стартовая рецептура отвердителя и форполимера.

Наименование компонентов	Содержание компонентов, масс. %
Форполимер	
ПИЦ PM-200	65,00
VORANOL CP 4711	29,00
Desmodur N 3900	5,00
Отвердитель	
ПДА-800	53,70
МОСА	40,20
Триэтаноламин	2,00
VORANOL RA-640	4,00
Спирт октиловый	0,10
Соотношение по массе – Форполимер:Отвердитель = 1,15:1,0	
Время жизни – 114 сек	

При синтезе композиций были использованы:

- олигомерный ароматический изоцианат на базе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) с молекулярной массой $M_n = 340$ г/моль и содержанием –NCO групп 30,2–32% (PM-200, производства Yantai Wanhua Co., Китай);
- тример гексаметилендиизоцианата с содержанием –NCO групп 23–24% (Desmodur N 3900, производства Covestro, Германия);
- метилен-бис-(2-хлоранилин) с молекулярной массой $M_n = 267$ г/моль (МОСА, Cuamine M, производства Ihara Chemical Ind., Япония);
- глицерин-пропоксильированный этоксилированный полиол с молекулярной массой $M_n = 4711$ г/моль и плотностью 1,021 г/см³ (VORANOL 4711 производства Dow Chemical Co., США);
- полифункциональный полиол с молекулярной массой $M_n = 350$ г/моль и плотностью 1,011 г/см³ (VORANOL RA-640 производства Dow Chemical Co., США);
- полиэфир, синтезированный на основе ДЭГА и адипиновой кислоты (ПДА-800 производства Казанского завода синтетического каучука, Россия);
- октиловый спирт (ООО «Реахим», Россия);
- фуллерен C₆₀ (ЗАО «ИЛИП», Россия) с размером частиц 7,8 Å;
- фуллереновая сажа с фуллеренами (смесь фуллеренов C₆₀ (70 масс.%), фуллеренов C₇₀ (29 масс.%) с высшими фуллеренами (около 1 масс.%) с размером частиц 0,5–2,0 мкм (ЗАО «ИЛИП», Россия);
- наноалмазная шихта детонационного синтеза в виде порошка (марка УДД-СТП по ТУ 05121441-275-95 производства ЗАО «Алмазный Центр», Россия) с размером частиц 4–5 нм. Среда подрыва заряда (сплав тротила с гексогеном примерно 50/50) – водная, очистка HNO₃ (p – около 80 атм., t – около 240°C). Структура наноалмазной шихты достаточно подробно исследована в работе [7].

Все реактивы использовались без очистки.

Синтез покрытий осуществляли прямым смешением рассчитанных количеств форполимера и отвердителя с выбранным наполнителем. Для наиболее равномерного распределения наночастиц перед синтезом покрытия их диспергировали в отвердителе при помощи ультразвуковой установки.

ИК Фурье-спектроскопию проводили на приборе Vertex компании Bruker (Германия) с разрешением в 2 см⁻¹, для снижения шума на каждое измерение приходилось 32 сканирования. Спектры снимали через каждую минуту в интервале 1–10 мин.

Механические испытания проводили на разрывной машине Shimadzu AGS-X 5000 (Shimadzu, Япония) с максимальной нагрузкой до 5000 Н и экстензометром в соответствии с ГОСТ 11262-2017. Образцы вырезали из свободно отлитых пленок покрытия. Для испытаний применяли образцы типа 1 (длина 115,0±0,5 мм, толщина 2,0±0,2 мм и ширина рабочей части 6,0±0,2 мм). Скорость раздвижения зажимов разрывной машины составляла 5 мм/мин.

Параллельно испытывали минимум 5 образцов для каждого типа композиций.

Для изучения водопоглощения по ГОСТ 4650-2014 использовали образцы в виде дисков диаметром 50±1 мм и толщиной 3,0±0,2 мм, вырезанных из отлитых пленок. Диски взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, после чего помещали в химические стаканы, наполненные дистиллированной водой, нагретой до заданной температуры. Образцы погружали полностью в воду. Через каждые 10 суток образцы извлекали из воды, просушивали фильтровальной бумагой до удаления избыточной влаги и немедленно взвешивали. После взвешивания образцы вновь помещали в воду для продолжения эксперимента. За результат испытания принимали среднее арифметическое значение водопоглощения не менее трех образцов. При этом разница между индивидуальными результатами и средним арифметическим не должна превышать 10%. Такой подход обеспечивает достоверность и воспроизводимость данных о водопоглощении материала.

Твердость по Шору D определяли по ГОСТ 24621-2015. Методика измерения заключается в использовании дюрометра. Образец покрытия помещается на ровную поверхность, и измерительная игла дюрометра плавно прижимается к покрытию с фиксированным усилием. Показания снимаются через 15 секунд. Измерение проводится в пяти различных точках на поверхности образца, за результат принимается среднее арифметическое значение твердости.

Исходную адгезию покрытия к стали определяли методом нормального отрыва по ГОСТ 32299-2013. Испытания проводили на образцах размером 150×100 мм толщиной 3,0±0,2 мм. На каждую пластину клеили по три алюминиевых цилиндрических заготовки диаметром 20 мм, высчитывали среднее значение по шести результатам в величинах МПа.

Измерение катодного отслаивания по ГОСТ Р 51164-98 проводится для оценки устойчивости покрытия к катодному отслаиванию в 3%-ном растворе хлорида натрия при температуре (80±3)°C на образцах размером 150×150 мм. Для испытания подготавливают не менее трех образцов, которые должны соответствовать требованиям по внешнему виду, толщине и диэлектрической сплошности. В центре каждого образца сверлят отверстие диаметром 6 мм, создавая коническое углубление в металле. Образцы подготавливаются аналогично процессу измерения переходного сопротивления. После этого они выдерживаются в растворе электролита под действием наложенного катодного тока в течение 30 дней при температуре испытания. Результатом испытания является среднее арифметическое значение площади катодного отслаивания, измеренной в квадратных сантиметрах, для трех образцов.

Методика измерения переходного сопротивления покрытия по ГОСТ Р 51164-98 заключается в определении переходного сопротивления покрытия в 3%-ном растворе NaCl на образцах размером 100×100 мм после 100 суток испытания при температуре эксплуатации (80±3)°C. Для проведения испытания к образцам с помощью герметика прикрепляют полиэтиленовые цилиндры. В прикреплённый цилиндр заливается 3%-ный раствор NaCl до уровня не ниже 50 мм от поверхности покрытия. Переходное сопротивление покрытия измеряется с использованием тереометра, при этом графитовый электрод погружается в раствор, обеспечивая необходимое электрическое соединение для измерений.

Изучение кинетики полимеризации в присутствии фуллерена C₆₀, фуллереновой сажи, наноалмазной шихты

Для оценки влияния наноразмерных углеродных наполнителей на свойства полимеров важно подробно изучить кинетику отверждения. Это позволяет оптимизировать технологический процесс их нанесения и отверждения, а также варьировать физико-механические характеристики, обеспечивающие эксплуатацию покрытий в максимально широкой области применений.

Механические свойства гибридных полиуретан-полимочевинных защитных покрытий в значительной степени определяются размером и структурой жестких доменов, которые формируются в ходе реакции. Этот процесс тесно связан с фазовым разделением, происходящим во время синтеза, а его кинетика играет решающую роль в определении свойств конечного материала. Введение нано-

размерных наполнителей (таких как фуллерен, фуллереновая сажа и детонационные наноалмазы) в количестве 0,1, 0,3 и 0,6 масс.% может существенно повлиять на кинетику реакции, усложняя её за счет возможного взаимодействия наполнителей с реакционноспособными группами.

Для изучения кинетики процесса полимеризации была исследована динамика изменения интенсивности полосы валентных колебаний –NCO группы при 2275 см⁻¹. Интегрирование сигнала выполнялось с использованием программного обеспечения Opus Software (Bruker, Германия), а интенсивность нормировалась относительно полосы валентных колебаний –CH при 2930 см⁻¹, неизменной в ходе полимеризации. На рис. 1 приведен пример ИК спектра, снятого в процессе полимеризации.

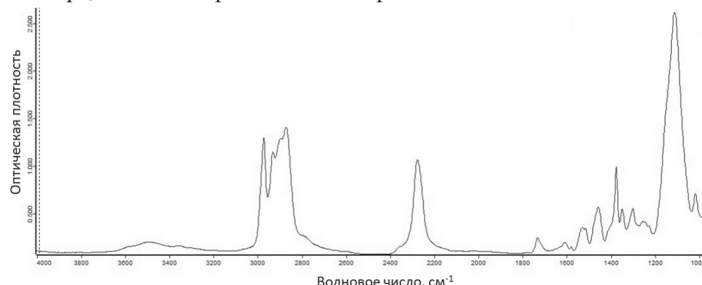


Рис. 1. ИК спектр покрытия в процессе полимеризации.

Интенсивность полосы 2275 см⁻¹, характерной для валентных колебаний изоцианатной группы NCO, значительно уменьшается в процессе реакции и полностью исчезает, что свидетельствует о полном прохождении реакции и расходовании всех свободных изоцианатных групп. В результате реакции происходит образование уретановых групп, что подтверждается увеличением интенсивности полосы в диапазоне 1740–1700 см⁻¹, характерной для их валентных колебаний.

Дополнительно анализ временной зависимости полосы –NCO позволяет сделать вывод о высокой реакционной способности исходных компонентов, что обеспечивает полное преобразование изоцианатных групп и образование полимерной сетки. Это подтверждает возможность использования данных наполнителей для улучшения эксплуатационных свойств покрытий без негативного влияния на процесс полимеризации.

На первом этапе исследования кинетики реакции было выполнено определение её порядка. Зависимость оптической плотности полосы –NCO от времени, представленная на рис. 2, демонстрирует линейный характер, что указывает на независимость порядка реакции от типа используемого наполнителя. Такой результат позволяет предположить, что введение фуллеренов, фуллереновой сажи и детонационных наноалмазов в исследуемых концентрациях не оказывает существенного влияния на общую кинетику химических преобразований, хотя и может изменять микрохарактеристики системы.

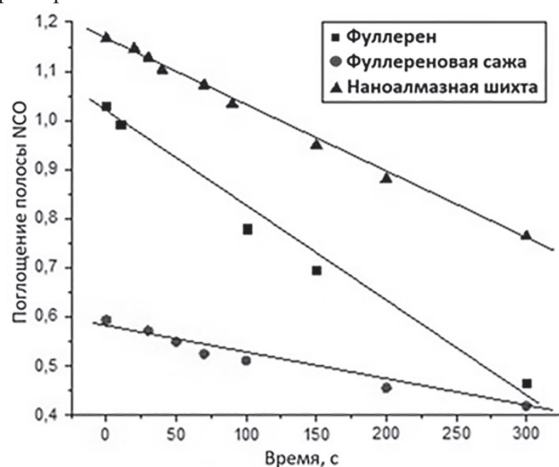


Рис. 2. Зависимость интенсивности полосы –NCO от времени при синтезе гибридных покрытий в присутствии 0,1 вес.% фуллерена C₆₀ (■), фуллереновой сажи (●) и наноалмазной шихты (▲).

Так как зависимость поглощения полосы –NCO группы от времени является линейной, реакция протекает в нулевом порядке вне зависимости от вида наноразмерного углеродного наполни-

теля. Константы скорости реакции были определены по наклону кинетической кривой, результаты приведены в таблице 2. Следует отметить, что увеличение концентрации наполнителей приводит к уменьшению константы скорости реакции. Это замедление, вероятно, связано с изменением структуры системы, вызванным присутствием наночастиц, которые могут изменять активность молекул в процессе реакции.

Как известно, жесткие и мягкие блоки в полиуретанах являются термодинамически несовместимыми, что приводит к микрофазному разделению. Степень микрофазного разделения может быть определена с использованием ИК спектроскопии, используя полосу валентных колебаний карбонильной группы в области 1750–1600 см⁻¹ (рис. 3). Оценка степени фазового разделения (ФР) проводится по соотношению интенсивностей водородно-связанной (1711 см⁻¹) и свободной (1730 см⁻¹) карбонильных групп по следующей формуле:

$$\text{ФР} = \frac{A_b}{A_f + A_b}, \quad (1)$$

где A_b и A_f – это интенсивности для водородно-связанной и свободной карбонильных групп, соответственно.

Таблица 2. Кинетические параметры образцов с фуллереном, фуллереновой сажой и наноалмазной шихтой.

Тип наполнителя	Содержание, масс. %	Скорость реакции, K , моль·л ⁻¹ ·мин ⁻¹	Параметр Аврами, n	Фазовое разделение
Фуллерен	0,1	0,023	0,87	0,413
	0,3	0,016	0,91	0,443
	0,6	0,011	0,89	0,457
Фуллереновая сажа	0,1	0,011	1,23	0,392
	0,3	0,006	1,07	0,386
	0,6	0,005	1,11	0,379
Наноалмазная шихта	0,1	0,014	0,85	0,365
	0,3	0,008	0,89	0,348
	0,6	0,005	0,93	0,342

Полученные значения для степени фазового разделения приведены в таблице 2. В ходе исследования было установлено, что фуллереновая сажа и наноалмазная шихта уменьшают степень микрофазного разделения по сравнению с фуллереном. Это, вероятно, связано с большим размером частиц наполнителей по сравнению с фуллереном (для фуллереновой сажи ее частицы достигают размеров до 2 микрон), а также с их способностью образовывать водородные связи с полимерной матрицей. Такие взаимодействия препятствуют формированию жестких сегментов, что, в свою очередь, сказывается на степени микрофазного разделения. В то же время фуллерен C₆₀ с размером частиц 0,78 нм с увеличением концентрации, наоборот, способствует увеличению степени микрофазного разделения.

Таким образом, можно сделать вывод, что размер наноразмерных наполнителей и образующиеся агрегации оказывают значительное влияние на степень микрофазного разделения. Эти результаты подтверждают важность выбора типа и размеров наполнителей для контроля фазовой структуры гибридных полиуретан-полиимидных композитов, что, в свою очередь, сказывается на их механических и термодинамических свойствах.

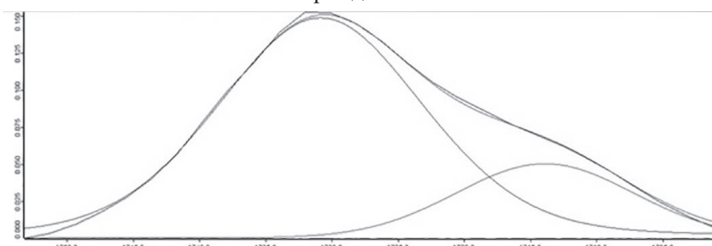


Рис. 3. Область валентных колебаний карбонильной группы гибридных покрытий в ИК спектре с выделением полос свободных и водородно-связанных колебаний.

На следующем этапе ИК-спектроскопия была использована для определения кинетики фазового разделения в процессе синтеза гибридных покрытий. На рис. 4 представлена зависимость роста полосы водородно-связанной карбонильной группы от времени.

Форма этих зависимостей является сигмоидальной и похожа на форму кривых кристаллизации, что позволяет обработать их с использованием уравнения Аврами:

$$\theta(t) = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \quad (2)$$

где $\theta(t)$ – степень конверсии, n – экспоненциальный коэффициент Аврами, k – константа кристаллизации. Первый параметр отвечает за форму растущего кристалла, а также за тип механизма нуклеации и количество образованных центров нуклеации. В свою очередь, второй параметр n отражает геометрию роста и тип механизма нуклеации, но не влияет на количество центров нуклеации.

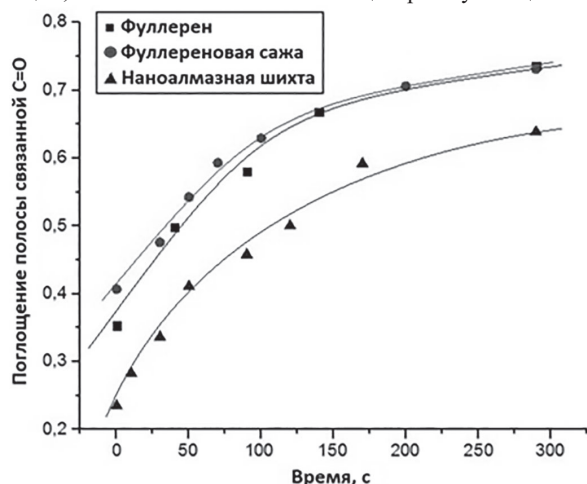


Рис. 4. Рост интенсивности полосы водородосвязанной карбонильной группы при синтезе гибридных покрытий в присутствии 0,1 вес.% фуллерена C_{60} (■), фуллереновой сажи (●) и наноалмазной шихты (▲).

Так как константа k связана с объемными факторами, то кинетику роста жестких доменов удобнее анализировать с помощью следующего уравнения:

$$\frac{I(t) - I(\infty)}{I(0) - I(\infty)} = e^{-kt^n} \quad (3)$$

где $I(t)$, $I(0)$ и $I(\infty)$ – это интенсивности в момент времени t , в начале и в конце реакции, соответственно. Это уравнение можно также преобразовать в логарифмическую форму:

$$\ln \left[-\ln \frac{I(t) - I(\infty)}{I(0) - I(\infty)} \right] = \ln k + n \cdot \ln t \quad (4)$$

На рис. 5 представлены полученные зависимости Аврами, которые являются типовыми для роста жестких доменов. Это свидетельствует о том, что процесс роста жестких доменов в начальной стадии подчиняется изотермическому поведению, где кинетика определяется в основном начальной скоростью реакции.

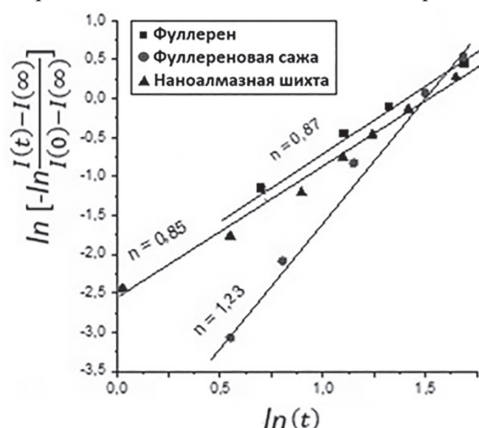


Рис. 5. Зависимости Аврами для роста жестких доменов при синтезе в присутствии 0,1 масс.% фуллерена C_{60} (■), фуллереновой сажи (●) и наноалмазной шихты (▲).

Значения параметра Аврами, близкие к 1, указывают на процесс атермической нуклеации и рост доменов цилиндрической формы. Это важно, поскольку предполагает, что в ходе фазового разделения происходит образование структур, которые не требуют термического стимулирования для их формирования. Также стоит отметить, что присутствие наночастиц (фуллеренов, фуллереновой сажи или наноалмазной шихты) не оказывает значительного влияния

на процесс роста жестких доменов, что подтверждается схожестью кривых.

Таким образом, кинетика полимеризации доминирует над процессом роста жестких доменов, что говорит о важности этого этапа реакции для формирования конечной структуры материала.

Исследование механических свойств наполненных композитов

Для исследуемых наполненных композитов были получены значения жизнеспособности, твердости по Шору Д, прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве. После чего на основе полученных данных были выбраны композиции, подходящие для проведения более полного комплекса испытаний, направленных на проверку соответствия покрытий требованиям СТО Газпром 9.1-018-2012.

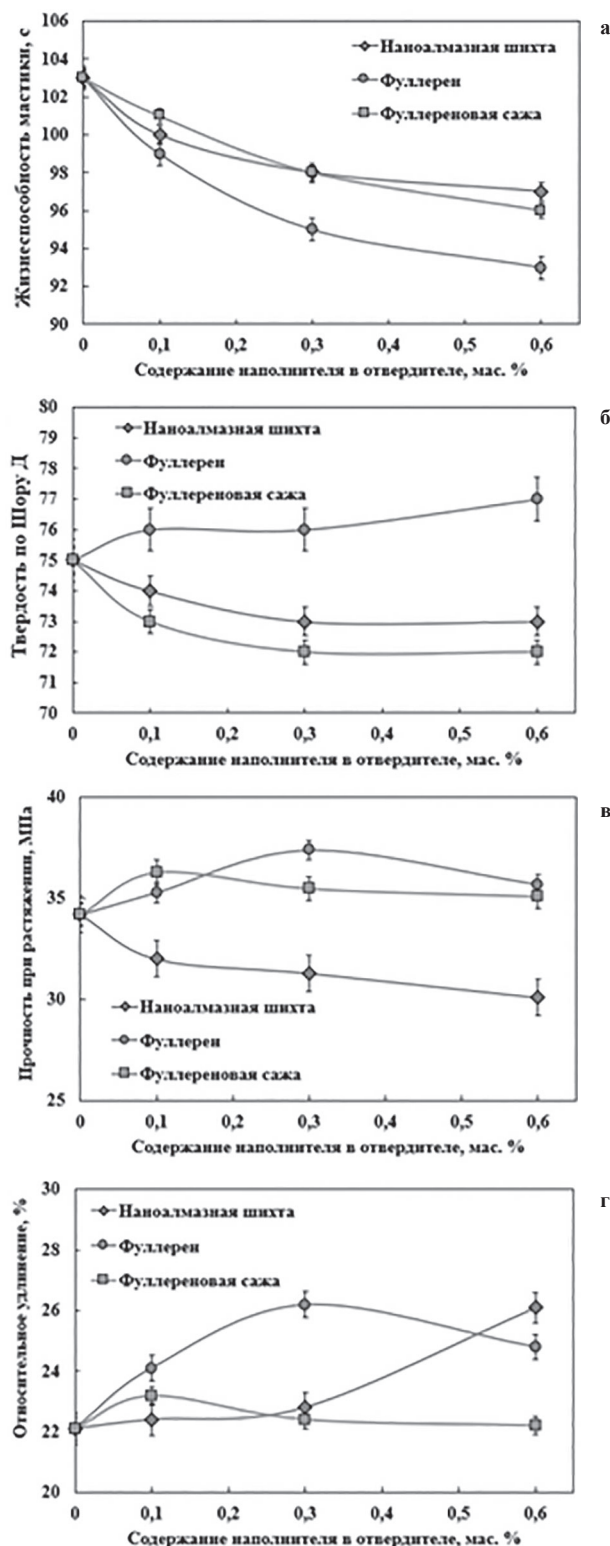


Рис. 6. Зависимости времени жизни композиций (а), твердости по Шору Д (б), прочности при растяжении (в) и относительного удлинения при разрыве (г) от содержания наполнителя в отвердителе.

Таблица 3. Показатели свойств нанокомпозитов.

Тип наполнителя	Исходная адгезия, МПа	Катодное отслаивание после 30 суток (80°C), см ²	Сопротивление пенетрации (80°C), %	Переходное сопротивление покрытия, Ом·м ²	
				исходное	после 100 суток при 80°C
Фуллерен (0,3 масс. %)	16,02	13,26	28,3	9,6·10 ⁹	9,6·10 ⁶
Фуллереновая сажа (0,1 масс. %)	13,21	14,88	32,9	9,5·10 ⁹	6,8·10 ⁶
Норма по <i>СТО Газпром 9.1-018-2012</i>	не менее 7	не более 15	не более 30%	не менее 10 ⁸	не менее 10 ⁷

Как показано на рис. 6, после добавления наноалмазной шихты и фуллереновой сажи показатели твердости по Шору Д снизились незначительно – всего на 1–3 единицы. Это может свидетельствовать о незначительном изменении микроструктуры материала, что не оказывает существенного влияния на его эксплуатационные характеристики. Также наблюдалось небольшое снижение времени жизнеспособности мастики на 3–7 секунд, что также не является критическим отклонением. Однако по мере увеличения концентрации фуллерена в композиции произошло более выраженное снижение времени жизни, которое составило 5–10 секунд, что и обусловило повышение твердости материала. Это явление связано с изменениями в морфологии образующегося полимера, а также с увеличением содержания жестких сегментов в его структуре, как показано в таблице 2.

Максимальное значение относительного удлинения при разрыве 23,2% наблюдается для композиции, содержащей 0,1 масс.% фуллереновой сажи, в то время как для фуллерена максимум 26,2% проявляется при концентрации 0,3 масс. %.

Прочность при растяжении также проявляет максимальные значения при тех же концентрациях фуллереновой сажи и фуллерена — 36,3 МПа и 37,4 МПа, соответственно, что подтверждает их положительное влияние на механические свойства материала.

При увеличении содержания наноалмазной шихты наблюдается рост относительного удлинения при разрыве. Минимальное значение этого показателя зафиксировано при концентрации 0,1 масс.% наноалмазной шихты, после чего параметр начинает возрастать. Состав с концентрацией 0,6 масс.% наноалмазной шихты показал наибольшее относительное удлинение при разрыве. В то же время прочность материала линейно снижается с увеличением содержания наноалмазной шихты, что свидетельствует о снижении упорядоченности полимерной структуры. Этот эффект подтверждается ранее выявленными данными о межфазовом расслоении, что указывает на ухудшение сцепления между компонентами композиции при высоких концентрациях наноалмазной шихты.

На основании этих данных наиболее оптимальными для использования в отвердителе являются составы с содержанием фуллереновой сажи 0,1 масс.% и фуллерена 0,3 масс. %. Именно эти рецептуры были отобраны для дальнейшей оценки свойств отвержденных композиций с целью проверки их соответствия требованиям к наружным покрытиям трубопроводов, эксплуатируемых при температуре до плюс 80°C. Эти результаты будут использованы для разработки и оптимизации составов, предназначенных для применения в реальных условиях эксплуатации. Полученные данные представлены в таблице 3.

Исследование показало, что добавление фуллерена в концентрации 0,3 масс.% в гибридное полиуретан-полиимидное покрытие существенно улучшает его эксплуатационные характеристики по сравнению с фуллереновой сажой (0,1 масс. %). Покрытие, содержащее фуллерен, демонстрирует значительно более высокую адгезионную прочность, улучшенные показатели отслаивания при поляризации, а также повышенное сопротивление пенетрации при температуре 80°C.

Особое внимание следует уделить переходному сопротивлению покрытия с фуллереном. Через 100 суток при температуре 80°C оно остаётся близким к нормальным значениям, однако немного ниже рекомендуемой нормы (9,6·10⁶ Ом·м²). В то время как покрытие с фуллереновой сажой показало снижение переходного сопротивления ниже допустимых значений, что свидетельствует о его меньшей устойчивости к воздействию агрессивной среды, например, высокой температуры и химических веществ.

Как уже было упомянуто ранее, такое поведение материала связано с уникальными свойствами фуллерена, его наноразмерностью, а также морфологией образующегося полимера. Введение фуллерена в композицию способствует увеличению степени микрофазного разделения в отвержденной композиции, что, в свою очередь, улучшает её физико-химические характеристики и повышает стойкость к внешним воздействиям.

Таким образом, даже малая добавка фуллерена значительно улучшает защитные свойства отвержденного покрытия, что делает его более предпочтительным для применения в условиях суровой эксплуатации, таких как на нефте- и газопроводах. Эти улучшения делают покрытия с фуллереном более долговечными и эффективными при длительном воздействии экстремальных температур и агрессивных химических сред, что расширяет возможности их использования в различных областях промышленности.

Водопоглощение наполненных композитов

Водопоглощение является важным параметром для наружных антикоррозионных покрытий нефте- и газопроводов, поскольку проникновение молекул воды через покрытие к металлической поверхности трубопровода может привести к коррозионным повреждениям металла. Поэтому снижение водопоглощения является одним из основных факторов, обеспечивающих более эффективную защиту от коррозионного разрушения.

Кроме того, поглощенная влага значительно снижает механические свойства покрытия, такие как прочность, адгезия и эластичность. Это ускоряет износ покрытия и может привести к его преждевременному разрушению. Влага также влияет на электроизоляционные свойства покрытия, снижая его электрическое сопротивление. Это особенно важно для материалов, использующихся в качестве изоляторов, так как повышенная влажность может ускорить процессы электрохимической коррозии, что, в свою очередь, негативно сказывается на долговечности покрытия.

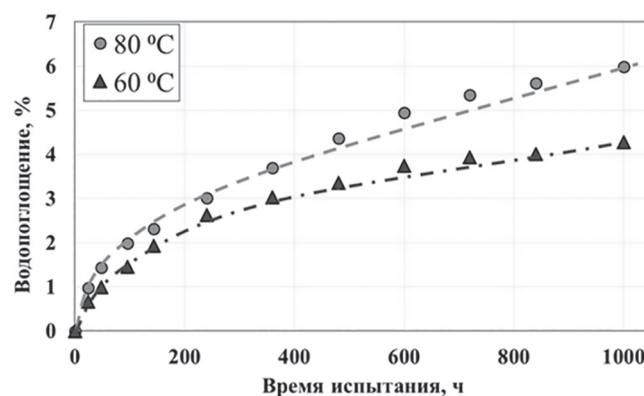


Рис. 7. Водопоглощение образца с 0,3 масс.% фуллерена в течение 1000 ч при 60 (▲) и 80°C (●).

При воздействии низких температур поглощенная вода может замерзать и расширяться, что приводит к растрескиванию покрытия. Это особенно критично в условиях эксплуатации трубопроводов, расположенных в районах Крайнего Севера, где температурные колебания могут быть экстремальными. В таких условиях способность покрытия эффективно сопротивляться разрушению от замерзающей воды становится решающим фактором в его долговечности. Таким образом, контроль водопоглощения является ключевым аспектом обеспечения долговечности и защитной эффективности покрытия в условиях агрессивных эксплуатационных сред.

Для оценки водопоглощения образца с содержанием 0,3 масс.% фуллерена были проведены испытания при температурах 60°C и 80°C. Как показано на рис. 7, при температуре 80°C покрытие поглощает больше воды в каждый момент времени на протяжении всего испытания, чем при температуре 60°C. Это свидетельствует о том, что повышение температуры увеличивает скорость поглощения воды. При высоких температурах сегментальная подвижность в полимерной сетке растет, что облегчает диффузию молекул воды в матрицу покрытия.

При температуре 80°C покрытие поглощает примерно 6,05% воды через 1000 часов, в то время как при температуре 60°C поглощение достигает примерно 4,27%. Как и ожидалось, с увеличением температуры увеличивается как скорость диффузии воды, так и общее водопоглощение материала.

Такие результаты подчеркивают важность оптимизации состава и структуры покрытия для минимизации водопоглощения, особенно при высоких температурах, что является необходимым условием повышения его устойчивости к коррозионному разрушению и улучшения общей надежности в условиях длительного воздействия агрессивных факторов внешней среды.

Выводы

Кинетика отверждения гибридных полиуретан-полимочевинных покрытий в отсутствие катализатора имеет нулевой порядок.

Введение в композицию углеродных наноразмерных наполнителей не приводит к изменению порядка реакции.

Формирование жестких доменов в гибридной полиуретан-полимочевинной матрице происходит по атермическому механизму и описывается уравнением Аврами с параметром 1. Присутствие углеродных наноразмерных наполнителей не сказывается существенно на механизме формирования жестких доменов.

Введение углеродных наноразмерных наполнителей в состав композиций гибридных полиуретан-полимочевинных покрытий приводит к росту механических характеристик и снижает водопоглощение, тем самым повышая их эксплуатационные характеристики.

Литература

1. Зоненшайн М.Ф. Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение. СПб: Профессия, 2018. 576 с.
2. Павлов А.В., Федякова Н.В., Зеленская А.Д. Система антикоррозионного антиобledenительного лакокрасочного покрытия для защиты металлических поверхностей // Успехи в химии и химической технологии. Сборник научн. тр. Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева. 2022. Т. 36, №6. С. 74–76.
3. Zuev V.V. Polymer Nanocomposites Containing Fullerene C₆₀ Nanofillers // Macromolecular Symposia. 2011. Vol. 301, No. 1. P. 157–161. DOI: 10.1002/masy.201150320.
4. Гусева Е.Н., Пихуров Д.В., Зуев В.В. Диэлектрические свойства полиуретановых нанокомпозитов, модифицированных фуллереном C₆₀ и наноалмазами // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. №6. С. 982–989. DOI: 10.17586/2226-1494-2018-18-6-982-989.
5. Pathak R., Punetha V. D., Bhatt S., Punetha M. A review on carbon nanofiller-based hyperbranched polyurethane nanocomposites: synthesis strategies, applications and challenges // J. Mater. Sci. 2024. Vol. 59. P. 16069–16111. DOI: 10.1007/s10853-024-10158-w.
6. Зуев В.В., Костромин С.В., Шлыков А.В. Влияние фуллероидных наполнителей на механические свойства полимерных нанокомпозитов // Механика композитных материалов. 2010. Т. 46, №2. С. 219–228.
7. Долматов В.Ю., Озерин А.Н., Кулакова И.И. и др. Новые аспекты теории и практики синтеза, исследования свойств и применения детонационных наноалмазов. // Успехи химии. 2020. Т. 89. №12. С. 1428–1462. DOI: 10.1070/RCR4924.