

Защитное биополимерное покрытие на основе карбоксиметилцеллюлозы, армированное цинком, для металлических поверхностей

Н.М. Антонова, В.В. Василевич

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им.
М.И. Платова, Новочеркасск*

Аннотация: Разработано защитное покрытие на основе карбоксиметилцеллюлозы и порошка цинка. Установлено, что добавление цинка и пластификатора глицерина в полимерную матрицу приводит к повышению адгезии и механической прочности покрытий: от 5,1 МПа до 15,5 МПа, 4 до 0 баллов, соответственно. Методами оптической микроскопии исследована морфология покрытия. Показано, что частицы цинка сравнительно однородно распределяются в полимерной матрице, агрегация частиц при добавлении глицерина снижается. По цифровым изображениям покрытий проведен численный расчет доли частиц цинка, распределенных на контактной границе покрытия. В результате седиментации частиц, доля их на контактной границе превышает количество частиц на поверхности на 10-20 %, что способствует улучшению сцепления покрытия с подложкой. Установлено, что покрытие устойчиво к кислым, щелочным средам, органическим растворителям, спирту.

Ключевые слова: карбоксиметилцеллюлоза, порошок цинка, покрытие, механическая прочность, адгезия, химическая стойкость.

Введение

Одной из важнейших задач современного материаловедения является защита металлов от коррозии. Полимерные покрытия с порошковыми наполнителями позволяют обеспечить необходимый комплекс функциональных свойств и физико-механических характеристик. Одним из важных направлений в материаловедении является создание функциональных биокomпозитов с порошковыми металлическими наполнителями. Большой интерес представляют защитные покрытия на основе гидрофильных эфиров целлюлозы, как имеющие относительно невысокую стоимость и способность к биodeградации [1, 2]. Такие покрытия экологически чисты, инертны к кислотам, щелочам, маслам, органическим растворителям, могут успешно защищать металлические изделия от коррозии, снижать износ поверхностей [2, 3]. Однако эффективность их

снижается из-за растрескивания, охрупчивания полимера, и как следствия - ухудшения механической прочности и барьерных функций покрытия. Упрочнение полимерной матрицы возможно при наполнении ее порошковыми металлическими наполнителями. Подтверждено положительное влияние оксида цинка и цинкового порошка на антикоррозионные и механические свойства покрытий [4]. В настоящей работе для формирования полимерной матрицы использована карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), наполнителем служил порошок цинка. Биополимер КМЦ обладает хорошей пленкообразующей способностью и низкой токсичностью [5].

Цель исследования. Выявить морфологические особенности покрытия Zn-КМЦ и оценить его механические характеристики и химическую устойчивость к агрессивным средам.

Материалы и методы

Покрытия формировали на подложках из фторопласта Ф 32 путем налива жидких водных суспензий КМЦ, наполненных порошком цинка (марка ПЦ 1, с размером частиц менее 60 мкм). Использовали порошок очищенной низковязкой КМЦ марки 85 Н. Согласно литературным данным [6], хорошей совместимостью с такими растворами обладают пластификаторы – глицерин, касторовое масло. Для придания покрытиям эластичности в суспензию добавляли глицерин. Покрытия высушивали до постоянной массы при температуре $(30 \pm 1)^\circ \text{C}$. Предварительные исследования показали, что для низковязких марок КМЦ реологически стабильны суспензии КМЦ с концентрацией 2,5-3,5 % при добавлении к 100 граммам водного раствора полимера порошка цинка и глицерина (не более 5 и 2 грамм, соответственно). Для изготовления покрытий использовали 3 % водный раствор КМЦ. Исследовали структуру полимерных покрытий без добавок, полимерных - пластифицированных глицерином, и

композиционных покрытий с цинком. Используемые в работе соотношения приведены в таблице № 1.

Определяли механические характеристики пленок, снятых с фторопластовых подложек – прочность при осевом растяжении (σ_B), относительную деформацию (ε) по ГОСТ14236-81. Адгезию покрытий к стальной поверхности (40X) рассчитывали по ГОСТ 31149-2014, по шестибалльной шкале, где «0 баллов» – лучшая адгезия. Морфологию покрытий исследовали на металлографическом микроскопе ADFU300 в просвечивающем режиме. Химическую стойкость покрытий к реагентам оценивали по методике [7], после выдержки стальных образцов с покрытиями в агрессивных средах в течение 3 месяцев, при температуре внешней среды 20 - 25 °С. Проверляли устойчивость к растворителям (толуол, этилацетат, ацетон, спирт этиловый, стирол); кислотам – серной и уксусной; щелочам – едкому натру.

Таблица № 1

Соотношения компонентов в составе покрытия с цинком на основе КМЦ

Состав, №	Раствор КМЦ, г	Zn, г	Глицерин, г
1	100,00	-	-
2	100,00	-	1,00
3	100,00	2,50	-
4	100,00	2,50	1,00
5	100,00	5,0	-
6	100,00	5,0	1,00

Результаты и обсуждение

Экспериментальные значения механических характеристик для составов 1-6 приведены в таблице № 2. Толщина сформированных пленок составила 60 ± 10 мкм. Пленка на основе КМЦ (состав 1) отличается хрупкостью, плохой эластичностью, ее механическая прочность низка (5,1

МПа), как и адгезия к стальной подложке (3-4 балла). При добавлении пластификатора (состав 2) механические характеристики улучшаются, однако адгезия остается на том же уровне – 3 балла. При наполнении полимерных матриц металлом (составы 3-6) возрастает прочность покрытий, она составляет 14-16 МПа. Адгезия покрытий повышается до 0-1 баллов. Наилучшими показателями обладают покрытия составов 4 и 6: добавление пластификатора позволяет сформировать полимерную пленку со сравнительно однородно распределенными частицами цинка. Аналогичные результаты исследователями получены при армировании пленок КМЦ частицами ZnO: наивысшее значение прочности пленки на разрыв, согласно сведениям, приведенным в работе [8], составляет 14,029 МПа. Из полученных данных следует, что наполнение полимерных матриц частицами цинка значительно повышает адгезию покрытий к стальной поверхности, и в совокупности с пластификатором глицерином стабилизирует и улучшает механические характеристики.

Таблица № 2

Механические характеристики покрытий

Состав, №	σ_b , МПа	ε , %	Адгезия, баллы
1	5,1	1,1	3-4
2	15,1	7,0	3
3	16,2	1,2	0-1
4	14,3	7,0	0
5	16,6	1,1	0-1
6	15,5	6,5	0

Это подтверждается результатами микроскопических исследований. На рисунке 1 показаны изображения сформированных покрытий.

Пленки без добавок деформированы, в процессе сушки образуются вспучивания, ступеньки, механические характеристики низки (рис. 1 а). При

добавлении пластификатора внутренние напряжения, обусловленные сильными межмолекулярными взаимодействиями в полимере, снижаются, пленка однородна по толщине, локальных дефектов не наблюдается (рис. 1 б). Однако глицерин, повышая эластичность образца, способствует его отслаиванию, поэтому адгезия низкая (3 балла).

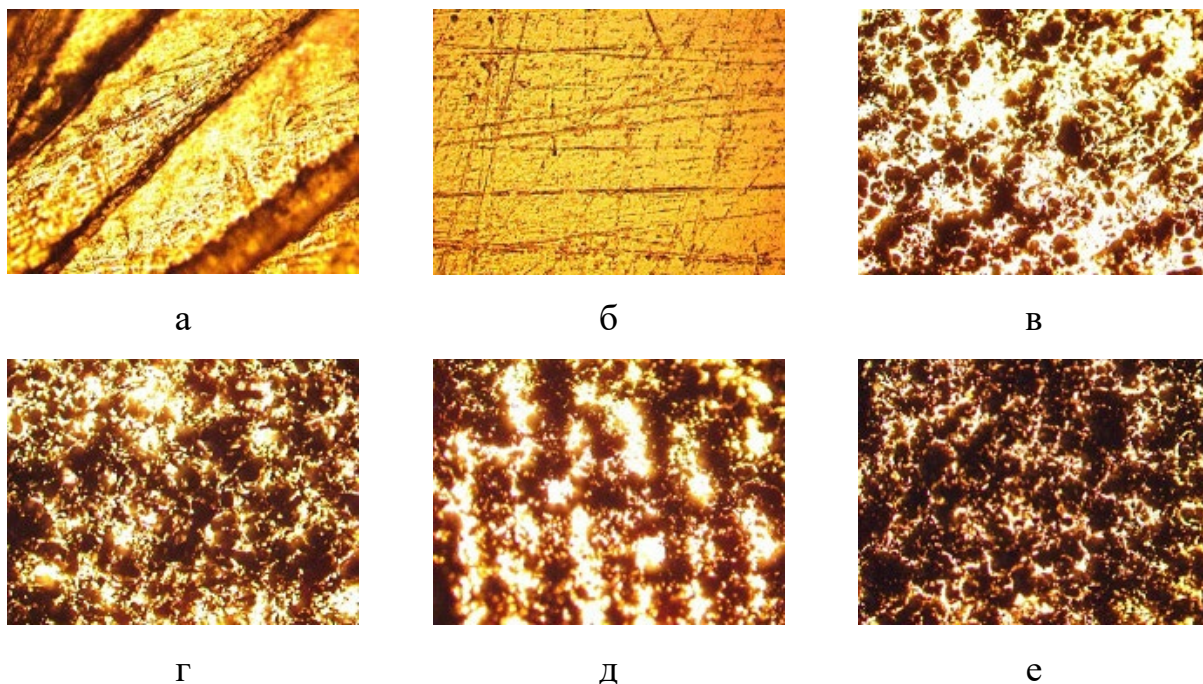


Рис. 1. – Изображения поверхности покрытий (x5): составы 1 – а, 2 – б, 3 – в, 4 – г, 5 – д, 6 – е

В составах с металлическими порошками, частицы цинка равномерно упакованы в объеме пленки (рис. 1, в–е). Поверхность пленок с частицами отличается однородной морфологией, без заметных дефектов. Данные о хорошей смешиваемости КМЦ с частицами цинка в смеси с хитозаном подтверждаются в работе [9]. Наиболее однородно микрочастицы цинка распределяются в полимерной матрице при наличии глицерина (рис. 1 г, е), агломерация их значительно снижается. Это не противоречит механизму взаимодействия низкомолекулярного вещества – глицерина с макромолекулами полимера и металлическими частицами: образуя мономолекулярные слои смазки на частицах цинка и полимерных

макромолекулах, глицерин снижает интенсивность взаимодействия компонентов, формируются пленки с аморфной, но сравнительно упорядоченной структурой. Наиболее высокими механическими свойствами обладает покрытие состава 6: частицы цинка коагулируют в растворе, однако образующиеся агломераты, в конечном счете, распределены по поверхности сравнительно однородно и набор механических характеристик для состава 6 оптимален.

Для выявления особенностей седиментации частиц цинка в процессе формирования покрытия исследовали поверхности пленок составов 4 и 6, сформированных на фторопласте. Этот вид подложки, в отличие от стальной, позволяет снять пленку с гидрофобной подложки без разрушений композита. Исследовались поверхности пленок, сформированные на воздухе («верх») и на контактной границе с подложкой («низ»). Доля частиц цинка на поверхности пленок оценивалась с помощью программного модуля «ADID», путем отрисовки объекта. Методика работы модуля изложена ранее в работе [10]. Использованные в расчете изображения приведены на рис. 2, результаты расчета на рис. 3. Цветное изображение – исходное, монохромное изображение – полученное с помощью модуля. По мере отверждения покрытия происходит седиментация микрочастиц цинка на подложке, доля их на контактной границе «подложка-покрытие» возрастает: для состава 4 на 11,9 %, состава 6 на 20,9 %. Такие частицы образуют на неровностях подложки агломераты, выступающие в роли своеобразных анкерных элементов, усиливающих адгезию покрытий к защищаемым поверхностям.

Результаты микроскопических исследований и оценка механических характеристик покрытий свидетельствуют, что распределение микрочастиц цинка в полимерной матрице сравнительно однородно и способствует повышению прочности и эластичности (15,5 МПа и 6,5 %) в совокупности с глицерином. Оседание частиц цинка на неровностях подложки увеличивает

сцепление покрытия с подложкой на контактной границе – адгезия резко возрастает от 3-4 баллов до 0.

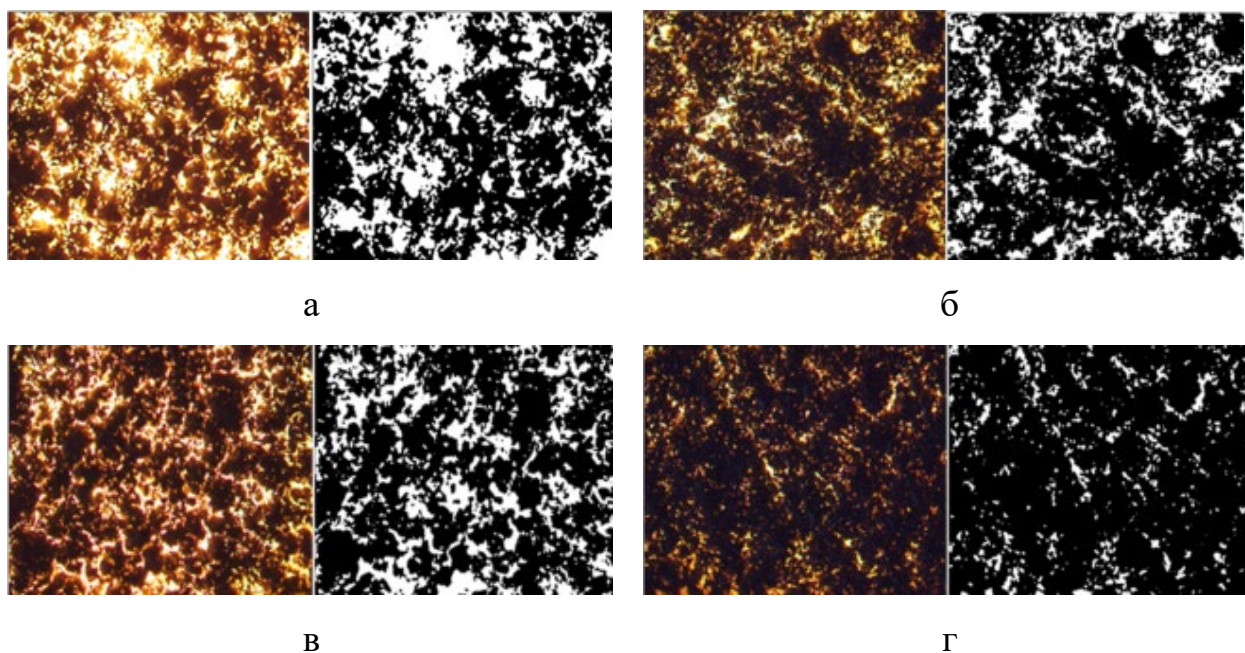


Рис. 2. – Изображения поверхности покрытий, граничащих с воздухом и фторопластовой подложкой (x5): состав 4 – а, б, состав 6 – в, г

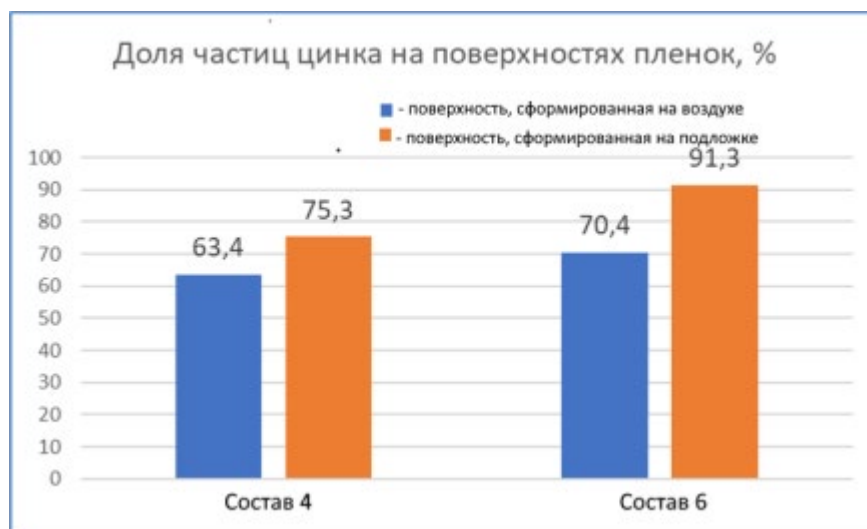


Рис. 3. – Доля частиц цинка на поверхностях покрытий, граничащих с воздухом и фторопластовой подложкой (составы 4, 6)

Проверяли химическую стойкость покрытий, наполненных порошком цинка и пластифицированных глицерином (таблица 3, составы 4 и 6).

Таблица № 3

Химическая стойкость покрытий к реагентам

Агрессивная среда	Состав 4	Состав 6
Толуол	+	+
Этилацетат	+	+
Ацетон	+	+
Спирт этиловый	+	+
Стирол	+	+
Уксусная кислота, 9 %	+	+
Серная кислота, 21 %	+	+
Серная кислота, 10,5 %	+	+
Серная кислота, концентрированная	-	-
NaOH, 25%	+	+
NaOH, 3 %	+	+

Примечание: «+» -покрытие устойчиво; «-» -разрушение покрытия.

Руководствовались следующим соображением: покрытия указанных составов обладают наилучшими механическими характеристиками. Внешний вид оценивали визуально. Внешний вид покрытий после воздействия агрессивных сред не изменился, покрытия устойчивы к указанным средам. Исключение составили образцы, помещенные в концентрированную серную кислоту: покрытие полностью растворилось, образовался темный осадок. Исследование механизма химических реакций целью данной работы не являлось и будет продолжено в дальнейших исследованиях.

Покрытие, сформированное на основе водорастворимого полимера КМЦ легко удаляется с поверхности защищаемых металлических изделий и отличается простотой нанесения – с помощью кисти (ручной), распыления.

Заключение

Изучены структурно-морфологические особенности композиционных покрытий на основе биополимера карбоксиметилцеллюлозы с микрочастицами цинка и пластификатором глицерином. Показано, что добавление частиц цинка в растворы полимера, пластифицированного глицерином, повышает механические характеристики покрытий: механическую прочность и адгезию покрытий. Установлена химическая стойкость композитов к растворителям (толуол, этилацетат, ацетон, спирт этиловый, стирол), кислотам – серной и уксусной, щелочам – едкому натру.

Предложенное покрытие отличается простотой изготовления и может использоваться для защиты металлических поверхностей от агрессивных сред.

Покрытие разработано в рамках научно-исследовательской деятельности СНО «Композит» Каменского технологического института (филиала) ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

Литература

1. Zhou L., Thanh T. Le., Gong J., Kim J., Chang Y. Carboxymethyl cellulose coating decreases toxicity and oxidizing capacity of nanoscale zerovalent iron //Chemosphere, 2014, V. 104. pp. 155-161.
2. Антонова Н. М., Березовский В.С., Лисниченко И.А., Сибирка И.А., Болдырев Ф.М. Влияние порошка Fe на электрические свойства функциональных покрытий на основе полимера Na-КМЦ // Инженерный вестник Дона, 2016, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3935.
3. Ahangari M., Johar M. H., Saremi M. Hydroxyapatite-carboxymethyl cellulose-graphene composite coating development on AZ31 magnesium alloy: Corrosion behavior and mechanical properties //Ceramics International, 2021, V. 47. № 3. pp. 3529-3539.

4. Noshirvani N., Ghanbarzaden B., Mokarram R., Hashemi M., Cama V. Preparation and characterization of active emulsified films based on chitosan-carboxymethyl cellulose containing zinc oxide nano particles //International Journal of Biological Macromolecules, 2017, V. 99. pp. 530-538.
5. Wang X., Li S.,Huang J., Mao J., Cheng Y., Teng L., Chen Z., Lai Y. A multifunctional and environmentally-friendly method to fabricate superhydrophilic and self-healing coatings for sustainable antifogging // Chemical Engineering Journal, 2021, V. 409. p. 128228.
6. Yu H., Wang J., Zeng L., Cai Z. A comprehensive, environmentally friendly, transparent cellulose hydrophilic anti-fog coating with excellent water resistance, coordinated multifunctionality and outstanding durability //Progress in Organic Coatings, 2025, V. 206. pp. 109369.
7. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1988. 272 с.
8. Vyas A., Sun-pui N., Fu T., Anum I. A facile preparation and characterization of a sustainable and superhydrophobic carboxymethyl cellulose/ZnO composite film //Cellulose, 2025, V. 32 (6). pp. 3833-3853.
9. Bui H. T. T, Dang L. T. T., Ngu Yen H., Le L. T., Tran H. Q., Ngu Yen T. Synergic effect and biosafety of chitosan/zinc complex nanoparticle-based carboxymethyl cellulose coatings for postharvest strawberry preservation //RSC advances, 2025, V. 15. №. 20. pp. 15539-15549.
10. Антонова Н. М., Зиновьев И. А., Хаустова Е. Ю., Болдырев Ф.М., Лисниченко И.А. Определение адгезии путем цифровой обработки изображений поверхности покрытий // Инженерный вестник Дона, 2019, № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2019/5549.

References

1. Zhou L., Thanh T. Le., Gong J., Kim J., Chang Y. Chemosphere, 2014, V. 104. pp. 155-161.
-

2. Antonova N. M., Berezovskiy V.S., Lisnichenko I.A., Sibirka I.A., Boldyrev F.M. Inzhenernyj vestnik Dona, 2016, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2016/3935.
3. Ahangari M., Johar M. H., Saremi M. Ceramics International, 2021, V. 47. № 3. pp. 3529-3539.
4. Noshirvani N., Ghanbarzaden B., Mokarram R., Hashemi M., Cama V. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, V. 99. pp. 530-538.
5. Wang X., Li S., Huang J., Mao J., Cheng Y., Teng L., Chen Z., Lai Y. Chemical Engineering Journal, 2021, V. 409. p. 128228.
6. Yu H., Wang J., Zeng L., Cai Z. Progress in Organic Coatings, 2025, V. 206. pp. 109369.
7. Karyakina M.I. Ispytaniye lakokrasochnykh materialov i pokrytiy. [Testing of paints and coatings] M.: Chemistry, 1988. 272 p
8. Vyas A., Sun-pui N., Fu T., Anum I. Cellulose, 2025, V. 32 (6). pp. 3833-3853.
9. Bui H. T. T, Dang L. T. T., Ngu Yen H., Le L. T., Tran H. Q., Ngu Yen T. RSC advances, 2025, V. 15. №. 20. pp. 15539-15549.
10. Antonova N. M., Zinov'yev I. A., Khaustova YE. YU, Boldyrev F.M., Lisnichenko I.A. Inzhenernyj vestnik Dona, 2017, № 4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4541.

Авторы согласны на обработку и хранение персональных данных.

Дата поступления: 9.11.2025

Дата публикации: 26.12.2025