

УДК 667.657.233

А. Л. Шутова, Е. Н. Сабадаха, Н. Р. Прокопчук, Е. И. Хованская
Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛКИДНЫХ И ЭПОКСИДНЫХ ГРУНТОВОК

Изучено влияние углеродных нанотрубок, полученных путем каталитического синтеза в псевдооживленном слое, и активированных и неактивированных углеродных нанотрубок, образованных в плазме высоковольтного разряда на физико-механические. Исследованы защитные свойства покрытий на основе модифицированных алкидных и эпоксидных грунтовок.

Рассмотрены способы введения углеродных нанотрубок в виде суспензии в полярных (ацетон, циклогексанон, бутанол-1, этилцеллозоль) и неполярных (*o*-ксилол) растворителях для алкидных грунтовок и в виде суспензии в растворителе Р-5А и отвердителе для эпоксидной грунтовки. Во всех случаях суспензию нанотрубок в отвердителе или растворителе получали путем предварительного диспергирования в ячейке ультразвуковой ванны в течение 15 мин с последующим смешением в течение 20 мин на лабораторном диссольтвере с помощью фрезерной мешалки.

Исследования показали, что модификация алкидной грунтовки Belakor суспензиями углеродных нанотрубок в полярных растворителях приводит к более значительному улучшению свойств грунтовочных покрытий, чем при модификации суспензиями в неполярных растворителях. Для эпоксидной грунтовки установлено, что модификация суспензий углеродных нанотрубок в растворителе более эффективна, чем в отвердителе. Модификация эпоксидной грунтовки ЭП-045 суспензией углеродных нанотрубок в отвердителе во многих случаях привела к ухудшению свойств лакокрасочных покрытий, вероятно, за счет адсорбции функциональных групп отвердителя на поверхности углеродных нанотрубок, что приводит к недоотверждению покрытий, что видно по снижению их твердости, а следовательно и защитных свойств.

Ключевые слова: грунтовка, нанотрубки, растворитель, лакокрасочное покрытие, твердость, солестойкость.

A. L. Shutova, E. N. Sabadakh, N. R. Prokopcuk, E. I. Khovanskaya
Belarusian State Technological University

INFLUENCE OF INJECTION METHOD OF NANODIMENSIONAL ADDITIVES ON THE COATING PROPERTIES ON THE BASE OF MODIFIED ALKYD AND EPOXY PRIMERS

For the first time influence of the carbon nanotubes obtained by catalyst synthesis in pseudoliquid layer and activated and unactivated carbon nanotubes obtained in high-tension discharge plasma on the mechanical-and-physical and protective properties of coating on the base of modified alkyd and epoxy primers was investigated.

Carbon nanotubes injection methods in the form of suspension in polar (acetone, cyclohexanone, butanol-1, ethyl cellosolve) and non-polar (*o*-dimethylbenzene) solvents for alkyd primers and in the form of suspension in P-5A solvent and curing agent for epoxy primer were examined.

In all cases the carbon nanotubes suspension in curing agent and solvent was produced by previous dispersing in cell ultrasonic bath during 15 minutes with further mixture during 20 minutes on laboratory dissolver with milling mixer.

The investigation showed that modification of the alkyd primer Belakor with carbon nanotubes suspension in polar solvents increases primer properties to a greater degree than carbon nanotubes suspension in non-polar solvents. For epoxy primers it was determined that modification with carbon nanotubes suspension in solvents is more effective than in curing agent. The modification of epoxy primer with carbon nanotubes suspension in curing agent decreases coating properties in many cases, probably because of functional groups adsorption on the surface of carbon nanotubes which leads to undercured coatings; it can be seen on reduction of the hardness, and consequently, protection properties.

Key words: primer, nanotubes, solvent, coating, hardness, salt resistance.

Введение. Лакокрасочные материалы представлены многокомпонентными гетерогенными системами, поэтому введение в них даже небольших количеств углеродных нанотрубок

(УНТ), обладающих высокой удельной поверхностью, существенно меняет конформацию макромолекул пленкообразователя за счет адсорбции на поверхности наночастиц и приводит

к увеличению степени наполнения покрытий. УНТ также могут заполнять пустоты между частицами пигментов и наполнителей. Все это влияет на степень отверждения лакокрасочных покрытий, что проявляется в изменении показателей их физико-механических и защитных свойств [1].

Основная часть. Нами было изучено влияние углеродных нанотрубок, полученных путем каталитического синтеза в псевдооживленном слое (УНТ1), активированных и неактивированных углеродных нанотрубок (УНТ2), образованных в плазме высоковольтного разряда, и способа их введения на время высыхания, физико-механические (твердость, адгезия, прочность при ударе), а также защитные свойства (стойкость к статическому воздействию воды и растворов хлористого натрия) лакокрасочных материалов.

Исследованы свойства немодифицированных и модифицированных алкидных и эпоксидных грунтовок различных марок и производителей: Ecol ГФ-021 (MAV), Metalgrund (Alpina), Belakor (MAV) ЭП-045 (ОАО «Лакокраска» г. Лида) производства Республики Беларусь, Urekor S (Sniezka, Республика Польша).

В ходе исследований разработана методика введения углеродных нанотрубок в пигментированные лакокрасочные материалы, заключающаяся в предварительном диспергировании их в растворителе или отвердителе в ячейке ультразвуковой ванны Bandeline Sonogex (рабочая частота 40 кГц) в течение 15 мин с последующим смешением в течение 20 мин на лабораторном диссольвере DISPERMAT®CA с по-

мощью фрезерной мешалки при скорости 2000 об/мин [2].

УНТ в грунтовки добавляли в количестве 0,005, 0,010 и 0,100% массы лакокрасочного материала с учетом сухого остатка в виде суспензий в растворителе или отвердителе.

Модифицированные лакокрасочные композиции наносили пневмораспылением на стандартные подложки: стеклянные пластины специального назначения размером 90×120 мм и толщиной 1,2 мм (ГОСТ 683); пластины из стали марок 08 кп или 08 пс (ГОСТ 16523) размером 70×150 мм и толщиной 0,8–1,0 мм. Формирование покрытий осуществляли в естественных условиях при температуре (20 ± 2)°С. Через двое суток после нанесения определяли физико-механические свойства покрытий (твердость по маятниковому прибору типа ТМЛ маятник А (ГОСТ 5233), прочность при ударе (ГОСТ 4765), адгезия методом решетчатых надрезов по 4-балльной шкале (ГОСТ 15140)), через 10 суток – стойкость к статическому воздействию агрессивных сред при температуре (20 ± 2)°С по ГОСТ 9.403.

Исследование влияния УНТ на свойства покрытий на основе алкидных грунтовок. В табл. 1 представлены результаты исследования свойств алкидных грунтовок и физико-механических и защитных свойств лакокрасочных покрытий на их основе. Грунтовка Belakor характеризуется лучшим комплексом физико-механических и защитных свойств. Поэтому дальнейшие исследования влияния УНТ и способа их введения изучали именно на этом лакокрасочном материале (табл. 2).

Таблица 1

Свойства алкидных грунтовок и покрытий на их основе

Наименование показателя	Марка грунтовки			
	Ecol ГФ-021	Metalgrund	Belakor	Urekor S
Цвет покрытия	Коричневый	Белый	Серый	Белый
Степень перетира, мкм, не более	40	30	30	30
Условная вязкость по ВЗ-4 при температуре (20 ± 0,5)°С, с, не менее	147	160	91	129
Укрывистость высушенной пленки, г/м ² , не более	56,7	59,7	66,1	76,9
Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	61,7	73,6	53,0	67,0
Твердость по маятнику ТМЛ (А), отн. ед., не менее	0,32	0,26	0,38	0,13
Адгезия методом решетчатых надрезов, балл, не более	1	3	1	3
Адгезия методом решетчатых надрезов с обратным ударом, см, не менее	5	5	10	5
Прочность при ударе, см, не менее	100	10	60	50
Стойкость к статическому воздействию, сут, не менее:				
– воды	1	8	4	2
– 0,5% раствора NaCl	1	4	4	2
– 3% раствора NaCl	1	4	4	2

Таблица 2

Свойства покрытий на основе грунтовки Belakor, модифицированной суспензией УНТ1 в *o*-ксилоле

Наименование показателя	Количество УНТ1, %			
	–	0,005	0,010	0,100
Твердость по маятнику ТМЛ (А), отн. ед., не менее	0,38	0,39	0,31	0,36
Адгезия методом решетчатых надрезов, балл, не более	1	1	1	1
Адгезия методом решетчатых надрезов с обратным ударом, см, не менее	10	10	10	40
Прочность при ударе, см, не менее	60	60	90	100
Стойкость к статическому воздействию, сут, не менее:				
– воды	4	1	1	1
– 0,5% раствора NaCl	4	1	1	1
– 3% раствора NaCl	4	1	1	1

Добавление УНТ1 в ксилоле в количестве 0,01 и 0,10% к грунтовке Belakor привело к увеличению прочности покрытий при ударе до 90 и 100 см соответственно, по сравнению с немодифицированными – 60 см. При этом модифицированные покрытия характеризуются более низкими защитными свойствами.

Модифицирование активированными и неактивированными УНТ2 (0,01%), продиспергированными в ксилоле, грунтовки Belakor не привело к существенным изменениям физико-механических и защитных свойств покрытий.

В результате проведенных исследований можно заключить, что модификация УНТ различной природы в виде суспензий в неполярных растворителях приводит к отдельным незначительным улучшениям физико-механических и защитных свойств грунтовочных покрытий.

Для грунтовки Belakor, которая обладает наилучшим комплексом физико-механических свойств, нами дополнительно исследовано влияние наноразмерных трубок при предвари-

тельном диспергировании их в полярных растворителях, таких как ацетон, циклогексанон, бутанол-1, этилцеллозоль (табл. 3). Выбор последних осуществляли из наиболее распространенных в лакокрасочной промышленности с учетом их совместимости с алкидными пленкообразователями (параметры растворимости растворителей по значению должны быть близки к параметру растворимости алкидного олигомера) [3].

Исследования показали, что при модифицировании грунтовки Belakor УНТ1 (0,01%), диспергированных в полярных растворителях (ацетон, циклогексанон, бутанол-1, этилцеллозоль) во всех случаях зафиксировано увеличение твердости покрытий: на 3–7% для ацетона и бутанола-1 и на 35% для циклогексанона. Добавление суспензии УНТ1 во всех исследуемых полярных растворителях позволило улучшить адгезию грунтовочных лакокрасочных покрытий методом решетчатых надрезов с обратным ударом в 1,5–4,0 раза.

Таблица 3

Влияние полярности растворителя и УНТ1 на свойства покрытий грунтовки Belakor

Наименование показателя	Растворитель / концентрация УНТ1, %									
	<i>o</i> -ксилол		ацетон		цикло-гексанон		бутанол		этилцеллозоль	
	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01	0	0,01
Время высыхания до степени 3 при температуре (20 ± 2)°С, мин, не более	60	60	20	30	55	60	30	41	40	30
Твердость по маятнику ТМЛ (А), отн. ед., не менее	0,38	0,31	0,40	0,41	0,35	0,47	0,23	0,25	0,20	0,19
Адгезия методом решетчатых надрезов, балл, не более	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1
Адгезия методом решетчатых надрезов с обратным ударом, см, не менее	10	10	20	90	40	60	5	5	20	30
Прочность при ударе, см, не менее	60	90	100	100	100	100	100	100	100	100
Стойкость к статическому воздействию, сут, не менее:										
– воды	4	1	1	6	1	1	1	1	1	1
– 0,5% раствора NaCl	4	1	1	17	1	1	1	1	1	1
– 3% раствора NaCl	4	1	3	12	1	2	3	3	1	1

Установлено улучшение водостойкости в 6 раз при добавлении УНТ1 в ацетоне и увеличение солейстойкости в 2–3 раза при добавлении УНТ1 в циклогексаноне и бутаноле.

Модифицирование активированными и неактивированными УНТ2 (0,01%), продиспергированными в полярных растворителях, в некоторых случаях привело к увеличению твердости покрытий на 10–70%, но улучшения защитных свойств при этом не было отмечено.

Исследования показали, что модифицирование алкидной грунтовки Belakog суспензиями УНТ1 в полярных растворителях приводит к более значительному улучшению свойств грунтовочных покрытий, чем при использовании суспензий в неполярных растворителях. При этом следует учитывать, что наличие полярного растворителя в лакокрасочной композиции может привести к повышению водопоглощения полимерной пленки, поскольку в сформированном лакокрасочном покрытии присутствует незначительное количество остаточных растворителей. Значительное улучшение защитных свойств отмечено при модифицировании суспензией УНТ1 в ацетоне. Возможно, это связано с тем, что данный растворитель является более летучим, что снижает вероятность наличия его остатков в сформированном покрытии.

Улучшение физико-механических свойств большинства покрытий на основе модифицированной суспензии УНТ в полярном растворителе грунтовки Belakog обусловлено изменением конформации макромолекул непосредственно в лакокрасочном материале, что привело к более высокой степени отверждения покрытий.

Вместе с тем наличие остаточных полярных растворителей (исключение составляют композиции с ацетоном), несмотря на улучшение показателей адгезии и твердости, не позволило повысить защитные свойства модифицированных грунтовочных покрытий.

Исследование влияния УНТ на свойства покрытий на основе эпоксидной грунтовки. Эпоксидная грунтовка ЭП-045 – двухупаковочная композиция естественной сушки, состоящая из полуфабриката грунтовки и отвердителя Э-45, представляющего раствор полиамидной смолы в ксилоле. Покрытия на основе этого пленкообразователя характеризуются более высокими защитными свойствами, чем алкидные.

Нами также исследовано влияние УНТ на физико-механические и защитные свойства покрытий на основе модифицированной эпоксидной грунтовки при введении их двумя способами:

1) в виде суспензии в растворителе Р-5А (табл. 4);

2) и в виде суспензии в отвердителе Э-45 (табл. 5).

Влияние суспензий УНТ в растворителе на свойства грунтовочных покрытий. В табл. 4 представлены результаты исследования физико-механических и защитных свойств грунтовочных покрытий на основе эпоксидной грунтовки ЭП-045, модифицированной суспензией УНТ различной природы в растворителе Р-5А.

Водостойкость всех покрытий на основе эпоксидной грунтовки ЭП-045 как модифицированной УНТ, так и немодифицированной, высокая и составляет более 40 суток.

Таблица 4

Свойства покрытий на основе грунтовки ЭП-045, модифицированной суспензией УНТ в растворителе

Наименование показателя	Количество УНТ, %									
	–	УНТ1			УНТ2 неакт.			УНТ2 акт.		
		0,005	0,010	0,100	0,005	0,010	0,100	0,005	0,010	0,100
Твердость по маятнику ТМЛ (А), отн. ед., не менее	0,35	0,41	0,30	0,42	0,36	0,36	0,36	0,41	0,30	0,42
Адгезия методом решетчатых надрезов, балл, не более	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Адгезия методом решетчатых надрезов с обратным ударом, см, не менее	5	5	5	5	5	5	5	30	30	30
Прочность при ударе, см, не менее	90	45	50	70	90	50	35	90	90	90
Стойкость к статическому воздействию, сут, не менее:										
– воды	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
– 0,5% раствора NaCl	7	12	20	20	8	18	14	7	7	8
– 3% раствора NaCl	3	2	7	17	18	18	18	8	3	7

Таблица 5

Свойства покрытий на основе грунтовки ЭП-045, модифицированной суспензией УНТ в отвердителе

Наименование показателя	Количество УНТ, %									
	–	УНТ1			УНТ2 неакт.			УНТ2 акт.		
		0,005	0,010	0,100	0,005	0,010	0,100	0,005	0,010	0,100
Твердость по маятнику ТМЛ (А), отн. ед., не менее	0,47	0,34	0,31	0,31	0,43	0,37	0,43	0,47	0,27	0,30
Адгезия методом решетчатых надрезов, балл, не более	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Прочность при ударе, см, не менее	90	90	90	90	80	80	80	90	80	90
Стойкость к статическому воздействию, сут, не менее:										
– воды	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
– 0,5% раствора NaCl	7	9	9	2	2	3	9	7	5	5
– 3% раствора NaCl	3	4	3	6	3	3	3	3	3	7

Модифицирование по первому способу практически для любой концентрации УНТ, особенно для УНТ1 и неактивированных УНТ2 (0,01, 0,10%) привело к значительному увеличению солестойкости покрытий – в 2–3 раза. При модифицировании грунтовки ЭП-045 суспензией активированных УНТ2 (0,005 и 0,100%) в растворителе зафиксировано увеличение твердости покрытий на 15–20%, при этом также улучшилась адгезия методом решетчатых надрезов с обратным ударом в 6 раз, а прочность при ударе осталась на том же высоком уровне – 90 см.

Влияние суспензий УНТ в отвердителе Э-45 на свойства грунтовочных покрытий. Модифицирование эпоксидной грунтовки ЭП-045 вторым способом во многих случаях привело к ухудшению свойств лакокрасочных покрытий: твердость покрытий снизилась на 10–40%. Вероятно, это связано с адсорбцией функциональных групп отвердителя на поверхности УНТ и приводит к недоотверждению покрытий, что видно по снижению их твердости, а, следовательно, и их защитных свойств.

Исследования показали, что модифицирование эпоксидной грунтовки ЭП-045 целесообразно лишь в случае введения УНТ1 и неактивированных УНТ2 в количестве 0,01 и 0,10% (от массы лакокрасочного материала с учетом

сухого остатка) в виде суспензии в растворителе, что приводит к значительному улучшению солестойкости грунтовочных покрытий.

Заключение. Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что на модифицирующие свойства УНТ оказывает влияние не только метод их синтеза и концентрация, но и способ введения, состав суспензий, в частности полярность используемых растворителей и наличие или отсутствие отвердителя.

Модифицирование алкидной грунтовки суспензиями УНТ в полярных растворителях приводит к более значительному улучшению как физико-механических, так и защитных свойств грунтовочных покрытий, чем при использовании неполярных растворителей. При выборе полярных растворителей необходимо учитывать сродство к алкидным олигомерам и летучесть, для того чтобы предотвратить снижение срока хранения лакокрасочных композиций и увеличение водопоглощения покрытий на их основе.

При модифицировании двухупаковочных лакокрасочных материалов, в частности эпоксидных, УНТ необходимо вводить в композиции в виде суспензии в растворителе, а не отвердителя, поскольку функциональные группы последнего адсорбируются на поверхности УНТ.

Литература

1. Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях. Минск: БГТУ, 2014. 232 с.
2. Влияние способа введения наноразмерных добавок на свойства покрытий на основе модифицированной алкидной грунтовки / А. Л. Шутова [и др.] Технология органических веществ: тезисы 79-й науч.-техн. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 2–6 февр. 2015 г. Минск: БГТУ, 2015. С. 62.
3. Дринберг С. А. Растворители для лакокрасочных материалов: справочник. Спб: ХИМИЗДАТ, 2003. 216 с.

References

1. Shashok Zh. S, Prokopchuk N. R. *Primeneniye ugleodnykh nanomaterialov v polimernykh kompozitsiyakh* [The application of carbon nanomaterials in polymer compositions]. Minsk: BGTU Publ., 2014. 232 p.
2. Shutova A. L., Sabadakh E. N., Prokopchuk N. R., Khovanskaya E. I. [Influence of injection method of nanoadditive on the properties of coating on the base of modified alkyd primer]. *Tezisy 79-y nauch.-tekhn. konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov (Tekhnologiya organicheskikh veshchestv)* [Thesis of 79th Scientific and Technical Conference of Teaching Staff (The Technology of organic compounds)]. Minsk, 2015. pp. 62 (in Russian).
3. Drinberg S. A. *Rastvoriteli dlya lakokrasochnykh materialov* [Solvents in paint industry]. St. Petersburg, KHIMIZDAT Publ., 2003. 240 p.

Информация об авторах

Шутова Анна Леонидовна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a.l.shutova@mail.ru

Сабадаха Елена Николаевна – кандидат технических наук, ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: elenasabadaha@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: prok_nr@mail.by

Хованская Елена Игоревна – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alenahowanskaya@mail.ru

Information about the authors

Shutova Anna Leonidovna – Ph. D. Engineering, associate professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.l.shutova@mail.ru

Sabadakha Elena Nikolaevna – Ph. D. Engineering, assistant, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elenasabadaha@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. Chemistry, professor, Head of the the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: prok_nr@mail.by

Khovanskaya Elena Igorevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alenahowanskaya@mail.ru

Поступила 23.02.2015