

Е. Н. Жданук, аспирант; Ж. Н. Галева, начальник отдела НИИ «Радиоматериалы»;
Т. А. Жарская, доцент; Э. Т. Крутько, профессор

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ «ПОЛИРИТА» ДЛЯ СОЗДАНИЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

As objects of research have been chosen paint-and-varnish materials based on melamine-formaldehyde and nanomaterial "Polirit". Inorganic particles of "Polirit" are waste products of sanding-polishing manufacture at making optical glasses for microelectronics. Optimum values of concentration of nanofiller, temperature and curing conditions of films have been picked up. During research influence of "Polirit" on physicomechanical properties of coatings, such as hardness, strength at a bend, strength at impact, adhesion has been investigated. Studying of stability of the developed film-forming composites to action of water and excited environments (a sulfuric acid, caustic sodium, petrol) has been also made.

Введение. Среди большого разнообразия наноконпозиционных материалов особое место занимают композиты на основе полимерных матриц, в состав которых введены неорганические частицы. Однако в материаловедении в настоящее время не существует единых подходов к созданию полимерных наноконпозиционных, в том числе и в лакокрасочных системах. Это свидетельствует о целесообразности проведения комплексных исследований по подбору новых наноразмерных модификаторов полимерных и олигомерных пленкообразующих веществ – связующих лакокрасочных материалов, установлению физико-химических и технологических аспектов получения наночастиц, а также использованию нанополлилеров, часто являющихся отходами различных современных технологических производств.

В этой связи настоящее исследование посвящено физико-химическим, материаловедческим и технологическим аспектам получения лакокрасочных пленкообразующих композитов.

Основная часть. В качестве объектов исследования были выбраны полуфабрикатный лак МЛ-0136, эмаль МЛ-12 черная – лакокрасочные материалы горячей сушки, предназначенные для окраски металлических поверхностей сельскохозяйственной техники и автотранспорта, производимые ОАО «Лакокраска», и неорганические частицы «Полирита» – отхода шлифовально-полировального производства при изготовлении оптических стекол для микроэлектроники Рогачевского завода «Диапроектор». «Полирит» представляет собой смесь оксидов различных металлов. По результатам элементного анализа этот продукт содержит следующие химические элементы, %: Cl – 0,19; Al – 0,6594; Ca – 0,8706; Cd – 0,0001; Cr – 0,0183; Fe – 0,0756; Pb – 4,4725; Si – 7,4214; Ti – 0,0018.

Пленкообразующие композиции получали путем введения в лак МЛ-0136 и эмаль МЛ-12 расчетного количества нанополлилера «Полирита», дополнительно измельченного в шаровой мельнице с мелющими телами из легированной

стали диаметром 5 мм, с последующим перемешиванием до однородной массы. Для предотвращения процессов агломерации наночастиц их обрабатывают низкомолекулярными и олигомерными компонентами, подвергают механохимическому активированию, высокоэнергетическому воздействию. Из растворов отливали пленки на различные подложки, изготовленные из стали (сталь листовая холоднокатаная марки 08КП), жести (черная полированная жесь) и силикатного стекла, предварительно очищенные от загрязнений и обезжиренные. Полученные композиции отверждали в термощкафу при повышенных температурах (130–140°C) в течение 30 мин до степени высыхания 3. Для изучения эксплуатационных свойств лакокрасочных материалов и покрытий на их основе использовали стандартные методики проведения испытаний, действующие в Республике Беларусь. Основные физико-химические характеристики полученных материалов приведены в табл. 1 [1].

Таблица 1

Адгезионные и механические свойства покрытий,
модифицированных «Полиригом»
(на основе лака МЛ-0136)

Содержание модификатора, %	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см	Адгезия, балл
0	1	>100	0
0,25	1	>100	0
0,5	1	>100	0
1	1	>100	0
1,5	1	>100	0
3,5	2	>100	1

Из анализа физико-механических и адгезионных характеристик меламиноформальдегидных покрытий (табл. 1), формируемых из композиций, содержащих нанонаполнители и не содержащих их, следует, что нанодобавки не изменяют прочность при изгибе, при ударе и адгезию покрытий образцов

плотью до 1,5 мас. % содержания «Полирита» в промышленно-производимом лаке МЛ-0136.

Поскольку меламинаформальдегидные покрытия обладают сравнительно невысокой твердостью, модификация их нанодобавками целесообразна (рис. 1). Как показали результаты исследований, наибольшую эффективность изученный нанополлитель проявляет при введении его в небольших количествах (0,5 мас. % от массы сухого остатка), так как при этом наблюдаются оптимальные значения твердости формируемых лаковых покрытий.

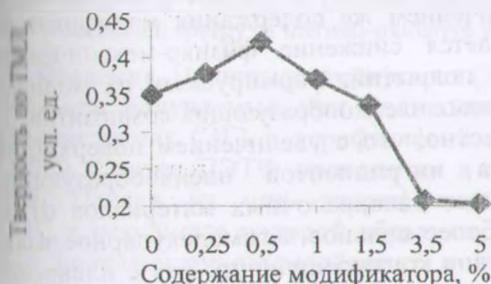


Рис. 1. Влияние концентрации «Полирита» на твердость покрытия

Аналогичным образом получали композиции на основе промышленно-производимой в ОАО «Лакокраска» эмали МЛ-12 черного цвета. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 2 и на рис. 2, 3.

Таблица 2

Прочность при ударе и адгезия меламинаформальдегидных покрытий, модифицированных наноразмерным материалом (на основе эмали МЛ-12)

Содержание модификатора, %	Прочность при ударе, см	Адгезия, балл
0	50	0
0,25	45	0
0,5	45	0
1	45	0
1,5	45	1
3,5	45	1
5	45	1

Исследования показали, что наноразмерные частицы «Полирита» влияют на свойства покрытий на основе эмали МЛ-12. При введении 0,25 мас. % модификатора снижается прочность покрытия при ударе с 50 до 45 см, но адгезия сохраняется на уровне исходной эмали МЛ-12.

На рис. 2 показана зависимость твердости покрытий на основе эмали МЛ-12 от концентрации «Полирита». Как видно из графика, наиболее существенное увеличение твердости покрытий наблюдается при введении 0,5 мас. % «Полирита» в пленкообразующие эмалевые композиты.

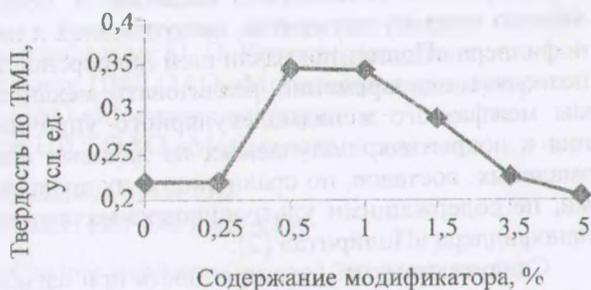


Рис. 2. Влияние концентрации наноразмерных дисперсных частиц «Полирита» на твердость покрытия

На рис. 3 представлена зависимость прочности при изгибе формируемых металлосодержащих эмалевых покрытий от количества нанодобавки в пленкообразующих композитах. Из графика видно, что при содержании модификатора более чем 0,5 мас. % эластические свойства покрытия ухудшаются. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что наноразмерные частицы «Полирита» положительно влияют на свойства покрытий на основе эмали при содержании их в оптимальном количестве (0,5 мас. %).



Рис. 3. Влияние концентрации «Полирита» на прочность при изгибе

Термогравиметрические исследования лакокрасочных пленок, модифицированных частицами «Полирита», показали, что полученные композиты обладают повышенной устойчивостью к действию термоокислительных сред по сравнению с немодифицированными образцами. Наблюдаемые эффекты, вероятно, обусловлены структурным упорядочением олигомерных матриц формируемого трехмерного полимера на субстрате из низкосортной стали. Такое упорядочение имеет место преимущественно в аморфных частях макромолекул олигомеров на частицах «Полирита».

Это приводит к дополнительному изменению подвижности молекулярных сегментов полимера и, как следствие, к повышению твердости, а также комплекса других физико-механических

характеристик. Совместное введение в полимерную матрицу пигментов, наполнителей и нанополлнера «Полирита» различной дисперсности позволяет одновременно реализовать механизмы межфазного и надмолекулярного упрочнения в покрытиях, получаемых из лаковых или эмалевых составов, по сравнению с их аналогами, не содержащими ультрадисперсных частиц нанополлнера «Полирита» [2].

Следует отметить, что прочность при изгибе для лакокрасочных покрытий более чувствительна к структурным дефектам и морфологическим неоднородностям как в целом в пленке композита, так и в межфазных слоях. Это является одним из определяющих факторов снижения прочности при изгибе при введении в состав композитов минеральных частиц «Полирита» выше оптимального количества. В процессе испытаний на изгиб значительная часть внешнего механического поля воспринимается областями пленкообразующего композита, прилегающего к границе раздела фаз. К тому же приложенное напряжение «суммируется» с остаточными внутренними напряжениями в граничных областях композита. Все это в совокупности в конечном итоге приводит к его разрушению.

Также было проведено изучение стойкости разработанных пленкообразующих композитов к действию воды и агрессивных сред (5%-ный раствор серной кислоты, 30%-ный раствор едкого натра, бензина). Полученные данные свидетельствуют о том, что введение в пленкообразующие композиты на основе МЛ-0136 и МЛ-12 «Полирита» способствует некоторому повышению стойкости формируемых покрытий к действию агрессивных сред [2, 3].

Заключение. В результате исследований установлены закономерности влияния содержания ультрадисперсного наполнителя на ударную и адгезионную прочность изученных пленкообразующих металлсодержащих композитов на основе меламинаформальдегидных олигомеров. Определены оптимальные концентрации частиц «Полирита», при которых достигается максимальная прочность при ударе (более 100 см) и адгезионная прочность (0 баллов) покрытий к стали.

Результаты испытаний основных эксплуатационных свойств модифицированных лаковых и эмалевых меламинаформальдегидных покрытий представлены в табл. 1–2 и на рис. 1–3.

Следует отметить, что наибольший положительный эффект достигается при содержа-

нии «Полирита» в композиции лакокрасочного состава в количестве 0,5 мас. %, а в композиции эмали – 1,0 мас. % от массы сухого остатка пленкообразующего вещества. Дальнейшее повышение содержания «Полирита» в пленкообразующих композитах приводит к снижению адгезионной прочности защитного покрытия, формируемого на стальных подложках. Вероятно, что при использовании «Полирита» имеет место допинговый эффект. Смысл его заключается в том, что наиболее существенное влияние модификатора проявляется при введении «допингового» (малого) количества нанодобавки. С увеличением же содержания модификатора наблюдается снижение физико-механических свойств покрытий, формируемых из модифицированных пленкообразующих композитов.

Известно, что с увеличением поверхности контакта ингредиентов пленкообразующих композитов лакокрасочных материалов отмечается более сильное межмолекулярное взаимодействие контактирующих фаз с пленкообразователем, а следовательно, и более существенное влияние модификатора на свойства полимерной составляющей лакокрасочного материала. По-видимому, этим можно объяснить улучшения эксплуатационных свойств лакокрасочных покрытий исследуемых меламинаформальдегидных композиций при увеличении удельной поверхности «Полирита» путем дополнительного диспергирования его в шаровой мельнице.

Исследованные меламинаформальдегидные пленкообразующие металлсодержащие композиты представляют собой гетерогенные системы, у которых дисперсной фазой является «Полирит», а дисперсионной средой – раствор олигомеров. В этой связи одной из важнейших задач при дальнейших исследованиях в процессе доработки лакокрасочных материалов является обеспечение устойчивости таких систем.

Литература

1. Карякина, М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 277 с.
2. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
3. Влияние нанопорошков на свойства эпоксидных полимеров / Ю. С. Кочергин [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 5. – С. 48–53.