

УДК 667.633.263.3

А. В. Николайчик, ассистент (БГТУ); Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ); О. И. Овчинников, студент (БГТУ)

### ВЫБОР СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОДОБАВОК В НЕПИГМЕНТИРОВАННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Настоящее исследование посвящено вопросам разработки способов введения углеродных нанотрубок в лакокрасочные материалы и выбору оптимального способа наномодификации. Для облегчения проникновения и достижения равномерного распределения дисперсных наночастиц в лакокрасочных материалах и покрытиях были использованы процессы поверхностной обработки нанотрубок в сочетании с современной диспергирующей техникой.

The given research is devoted to questions of development of ways of introduction carbon nanotubes in varnish paint and varnish materials of industrial production and a choice optimum. For maintenance of dispersiveness and uniform distribution nanoparticles in paint and varnish materials used processing a surface nanotubes in a combination to application modern ultrasonic technics.

**Введение.** Создание лакокрасочных материалов (ЛКМ), содержащих углеродные наночастицы, требует выполнения особых технологических мер для обеспечения дисперсности, агрегативной устойчивости и равномерного распределения наночастиц в ЛКМ.

Введение нанодобавок в лаковые лакокрасочные материалы, не содержащие пигменты, наполнители и другие вспомогательные добавки, позволяет установить наиболее точное влияние способа внедрения наночастиц в ЛКМ на их структуру и свойства.

В связи с этим цель работы – разработать способы введения углеродных нанотрубок марки «Суспензия» в непигментированные ЛКМ и выбрать оптимальный для достижения наилучших свойств модифицируемых материалов и покрытий.

**Основная часть.** В качестве основных объектов исследования – непигментированных лакокрасочных систем – были выбраны современные алкидные лаки, широко используемые в настоящее время в лакокрасочной промышленности (табл. 1).

Разработанные в ходе исследований способы введения углеродных нанодобавок направ-

лены на максимально возможное исключение агрегации наночастиц и реализацию более равномерного распределения нанодобавок неорганической природы в полимерной матрице лакокрасочного материала.

Важным фактором, определяющим эффективность взаимодействия пленкообразующего с углеродными нанотрубками, является использование современной диспергирующей техники и режим приготовления наноконпозиции в диссольтвере. В связи с этим было проведено исследование по оптимизации условий составления наноконпозиций в диссольтвере Dispermat: времени смешения и частоте вращения фрезерной мешалки.

В результате варьирования времени составления композиции на диссольтвере (15–60 мин) было замечено, что, независимо от рода пленкообразующего, с увеличением продолжительности составления наноконпозиции повышается вязкость системы, что отрицательно сказывается на условиях формирования тонкого слоя, приводит к ухудшению розлива и увеличению толщины покрытия (рис. 1).

Таблица 1

#### Непигментированные алкидные ЛКМ

Обозначение ЛКМ	Тип	Стандарт	Предприятие-изготовитель
ПФ-060	Алкидный пентафтале- вый лак холодной сушки	ТУ 6-10-612-76 с изм. № 9	ОАО «Лакокраска», г. Лида
Алкидаль	Уралкидный лак холод- ной сушки	–	Фирма Bayer, Германия
МЛ-0159	Меламиноалкидный лак горячей сушки ( $T = 120^{\circ}\text{C}$ , 30 мин)	СТП 10-98	ОАО «Лакокраска», г. Лида

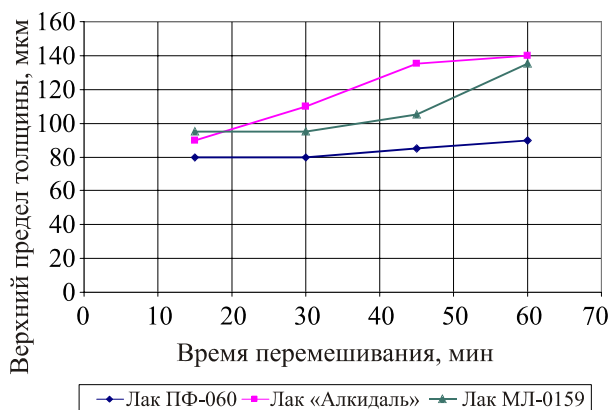


Рис. 1. Влияние времени диспергирования на толщину лаковых покрытий, содержащих 0,05 мас. % УНТ «Суспензия»

В свою очередь, указанные явления влияют на характер структурообразования материала, способствуя формированию менее совершенной недоотвержденной сетчатой структуры полимера, о чем свидетельствует снижение твердости покрытия при увеличении продолжительности перемешивания (рис. 2). Другие физико-механические и адгезионные характеристики покрытий не зависят от продолжительности совмещения нанодобавки с ЛКМ.

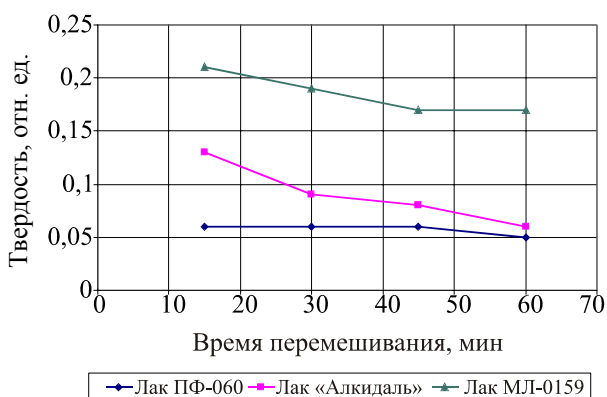


Рис. 2. Влияние времени диспергирования на твердость лаковых покрытий, содержащих 0,05 мас. % УНТ «Суспензия»

В связи с установленным эффектом, а также с целью экономии энерго-временных затрат на составление нанокomпозиционных материалов рекомендуется проводить перемешивание в диссольтвере в течение 15 мин.

Кроме времени перемешивания, представляло интерес оптимизировать частоту вращения фрезерной мешалки диссольтвера. Предположительно, опираясь на условную вязкость испытуемых материалов, был определен диапазон варьирования частоты вращения мешалки, составляющий от 1000 до 3000 об/мин при постоянном времени перемешивания 15 мин, результаты которого приведены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 показывает, что зависимости твердости, адгезии и ударной прочности адгезированных меламиноалкидных пленок от частоты вращения мешалки имеют ярко выраженный экстремальный характер с оптимумом показателей, соответствующем скорости перемешивания 2000 об/мин.

Таким образом, совмещение тонкодисперсных частиц углеродных нанотрубок с лакокрасочным материалом достигает наивысшей эффективности при проведении процесса перемешивания при частоте вращения фрезерной мешалки 2000 об/мин в течение 15 мин. Дисперсность углеродных добавок нанометрического диапазона оказывает существенное влияние на проявление уникальных свойств у лакокрасочных материалов и покрытий. В связи с этим для разрушения агрегатов частиц углеродных нанотрубок представляло интерес исследовать возможность и определить целесообразность использования современной ультразвуковой техники при составлении лакокрасочных нанокomпозиций.

Немаловажным фактором в данном исследовании являлся выбор растворителя, который основывался на способности совмещаться с пленкообразующим лакокрасочного материала и другими растворителями, входящими в состав каждой из рассматриваемых промышленно производимых лакокрасочных систем.

Таблица 2

**Влияние частоты вращения фрезерной мешалки на физико-химические свойства меламиноалкидных пленок МЛ-0159, модифицированных 0,05 мас. % УНТ «Суспензия»**

Частота вращения мешалки диссольтвера, об/мин	Твердость по маятниковому прибору, отн. ед.	Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл	Адгезия по методу решетчатых надрезов с обратным ударом, см	Прочность при ударе, см, не менее	Прочность при изгибе, мм, не более
1000	0,19	0	15	85	1
2000	0,21	0	20	100	1
2500	0,19	0	17	75	1
3000	0,18	0	13	70	1

Известно, что растворители играют большую роль в процессе пленкообразования и, если они подобраны неправильно, лакокрасочная пленка получается с различными дефектами, и оптимальные свойства системы не достигаются [1].

С одной стороны, было интересно проверить влияние диспергирования нанотрубок в ацетоне, одном из наиболее легколетучих растворителей, и обладающем, вместе с тем, высокой растворяющей способностью по отношению к алкидным полимерам. С другой стороны, представляла интерес реализация введения углеродных наноматериалов, предварительно диспергированных ультразвуковыми волнами в базовом растворителе, количественно преобладающем в промышленной рецептуре лакокрасочного материала. Так, для алкидного лака марки ПФ-060 и уралкидного лака «Алкидаль» этим растворителем являлся уайт-спирит, а для меламиноалкидного лака марки МЛ-0159 – сольвент.

Разработанные в ходе исследований способы введения УНТ с использованием и без применения ультразвуковой диспергирующей техники приведены в табл. 3.

Полученные нанокомпозиции, содержащие 0,05 мас. % углеродных нанотрубок марки «Суспензия», наносили на металлические поверхности (стальные и жестяные) методом облива и формировали покрытия либо в естественных условиях (для лаков ПФ-060 и «Алкидаль»), либо при температуре  $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$  (для

лака МЛ-0159). Полученные таким образом покрытия были подвергнуты ряду испытаний, основные результаты которых приведены в табл. 4.

Результаты исследования показывают, что так называемое «распускание» наночастиц в «правильном» растворителе путем обработки смеси ультразвуком способствует формированию покрытий с повышенными адгезионными и прочностными свойствами.

Следует отметить, что тип пленкообразующего вещества оказывает существенное влияние на выбор растворителя. Например, диспергирование углеродных нанотрубок в ацетоне целесообразно при модификации алкидных и уралкидных лакокрасочных материалов и в то же время противопоказано для меламиноалкидных. Введение УНТ данным способом повышает адгезию пентафталевого покрытия более чем в 2,5 раза, что примерно в 1,5 раза превышает адгезию покрытия, полученного из ПФ-060 обычным смешением. Подобная модификация алкидно-уретанового материала позволяет добиться увеличения не только адгезионных свойств (в 2 раза), но и прочности при ударе с 50 до 100 см. Вместе с тем диспергирование углеродных нанотрубок в ацетоне при модификации меламиноалкидного лака снижает ударную прочность покрытия (в 2 раза). Это обусловлено сложной многокомпонентной рецептурой промышленного лака МЛ-0159.

Таблица 3

Способы введения УНТ

Наименование способа введения нанодобавок	Технология способа введения нанодобавок
Обычное смешение («Смешение»)	Лакокрасочные композиции, содержащие нанотрубки, получают путем введения в промышленно производимые ЛКМ расчетного количества модификатора с последующим перемешиванием суспензии в течение 15 мин на диссольвере Dispermat при скорости вращения фрезерной мешалки 2000 об/мин при комнатной температуре
Введение УНМ в виде суспензии в растворителе с использованием ультразвука («Ультразвук»)	Углеродные нанотрубки вводят в промышленно производимый лакокрасочный материал в виде суспензии УНМ в растворителе. Расчетное количество углеродных нанотрубок помещают в ячейку ультразвуковой ванны Bandeline Sonorex, туда же приливают необходимое количество растворителя (10% от массы ЛКМ). Полученную смесь подвергают диспергированию в ультразвуковой ванне в течение 15 мин при комнатной температуре. Суспензию УНТ в растворителе добавляют к необходимому количеству базового ЛКМ и перемешивают в диссольвере Dispermat в течение 15 мин при скорости вращения фрезерной мешалки 2000 об/мин при комнатной температуре

Таблица 4

**Физико-химические свойства лакокрасочных покрытий, содержащих углеродные нанотрубки марки «Суспензия»**

Наименование способа введения УНТ	Твердость по маятниковому прибору, отн. ед.	Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл	Адгезия по методу решетчатых надрезов с обратным ударом, см	Прочность при ударе, см, не менее	Прочность при изгибе, мм, не более
Лак ПФ-060					
Без УЗ	0,06	0	40	100	1
В ацетоне	0,04	0	65	100	1
В уайт-спирите	0,06	0	30	100	1
Лак «Алкидаль»					
Без УЗ	0,13	0	15	85	1
В ацетоне	0,06	0	33	100	1
В уайт-спирите	0,12	0	40	100	1
Лак МЛ-0159					
Без УЗ	0,21	0	20	100	1
В ацетоне	0,12	0	23	50	1
В сольвенте	0,10	0	25	100	1

По всей видимости, ацетон в смеси с базовыми растворителями и разбавителями для данной марки лака образует предельно сложную смесь, действие которой вызывает появление дефектов в пленке – «оспин». В связи с этим для получения нанокомпозиций на основе меламиноалкидного лака рекомендуется использовать внедрение углеродных нанотрубок, «распускаемых» в сольвенте. Данный способ модификации МЛ-0159 углеродными наночастицами позволяет увеличивать адгезию меламиноалкидного покрытия на 20% в сравнении со способом без использования ультразвуковой обработки нанотрубок.

**Заключение.** Таким образом, применение УЗ-техники при получении лаковых нанокомпозиционных материалов приводит к более интенсивному диспергированию УНТ, облегчению проникновения их в матрицу ЛКМ, образованию более сильной адгезионной связи нанодобавки с пленкообразователем и, как следствие, формированию покрытий с повышенными адгезионными и прочностными свойствами.

Однако диспергирование частиц нанотрубок в растворителе при помощи ультразвука является сравнительно длительной и дорогой операцией, поэтому в случае, если основополагающей целью процесса производства нанокомпозиций является максимально возможное снижение его продолжительности и себестоимости, рекомендуется вводить нанотрубки без предварительного измельчения их ультразвуком в среде растворителя.

Таким образом, установлено, что при наличии возможности некоторого удорожания процесса производства ЛКМ наиболее эффективной дезагрегации наночастиц можно добиться

путем ультразвуковой обработки суспензии углеродного наноматериала.

Осуществлен подбор «правильных» растворителей для составления суспензий углеродных нанотрубок. Выявлено, что для модификации алкидных и уралкидных ЛКМ при помощи ультразвука целесообразно «распускать» УНТ марки «Суспензия», обладающие определенной гидрофильностью, в полярном ацетоне. Для меламиноалкидных лака МЛ-0159, рецептура которого состоит из большого количества растворителей и разбавителей, введение нового компонента – ацетона – приводит к появлению дефектов пленки («оспин») и снижению эксплуатационных характеристик формируемых покрытий. Поэтому для модификации меламиноалкидных лаков рекомендуется способ «распускания» УНТ в базовом, согласно рецептуре, растворителе – сольвенте.

Оптимизированы технологические процессы получения лакокрасочных материалов, содержащих наночастицы, для достижения наилучшего сочетания свойств лакокрасочных материалов и покрытий и стоимости процесса их изготовления.

Результаты настоящего исследования позволяют выбрать наиболее подходящий способ и условия введения углеродных нанотрубок для конкретной рассматриваемой лакокрасочной системы, ориентируясь на род пленкообразующего вещества и других компонентов, входящих в рецептуру ЛКМ.

#### Литература

1. Четфилд, Х. В. Лакокрасочные покрытия / Х. В. Четфилд. – М.: Химия, 1968. – 640 с.

*Поступила 26.03.2010*