

УДК 667.633.263.3

А. В. Николайчик, ассистент (БГТУ); Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ); Т. А. Шпигель, студентка (БГТУ); И. В. Николайчик, студентка (БГТУ)

### НОВЫЕ ГРУНТОВОЧНЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Настоящее исследование посвящено вопросам расширения ассортимента грунтовочных лакокрасочных материалов с улучшенными технологическими свойствами для создания покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками. Цель работы достигалась путем модификации промышленно производимых алкидных грунтовок синтетической добавкой – углеродными нанотрубками марки «Суспензия». Подобраны оптимальные концентрации модификатора для достижения наилучших свойств материалов и покрытий и установлено влияние содержания нанодобавки и способа ее введения в грунтовки на их свойства.

The given research is directed on expansion of assortment of priming paint and varnish materials with the improved technological properties for creation of coverings with the increased operational characteristics. The purpose of work was reached achieved by updating alkyd first coats of industrial production by the synthetic additive – carbon nanotubes marks «Suspension». Optimum concentration of the modifier are picked up and dependence technological and characteristics of materials and coverings from the contents of the modifier and a way of its introduction in first coats is established.

**Введение.** Введение углеродных нанотрубок интенсивной черной окраски в пигментированные лакокрасочные материалы приводит к некоторому изменению цвета и снижению яркости покрытия. Наиболее остро данная проблема стоит при создании покрывных материалов, а именно эмалей. В связи с этим разработка грунтовочных лакокрасочных материалов, содержащих наночастицы, выгодно отличается от получения наноконпозиционных материалов на основе эмалей по причине того, что незначительное изменение цвета грунтовок при модификации их углеродными нанодобавками не требует необходимости дополнительной колеровки лакокрасочного материала.

Цель работы – создание грунтовочных лакокрасочных композиций, содержащих углеродные нанотрубки, с улучшенными технологическими свойствами для формирования покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками и изучение влияния количественного содержания модификатора и способа его введения на свойства грунтовок и грунтов.

**Основная часть.** Цель данного исследования достигалась путем модификации алкидных грунтовочных материалов синтетической добавкой отечественного производства с повышенной поверхностной активностью и структурообразующими свойствами – углеродными нанотрубками (УНТ) марки «Суспензия».

Совмещение тонкодисперсных наночастиц неорганической природы с органополимерной матрицей грунтовочного материала и составление наноконпозиции представляет определенную сложность, поэтому создание грунтовочных лакокрасочных материалов потребовало выполнения особых технологических мер для

обеспечения дисперсности, агрегативной устойчивости и равномерного распределения наночастиц в ЛКМ.

На основании разработанных в ходе предыдущих исследований способов введения углеродных нанодобавок в лакокрасочные композиции были выбраны два наиболее оптимальных способа введения углеродных наноматериалов в ЛКМ, по которым осуществлялось составление грунтовочных систем, содержащих нанотрубки. Первый способ получения грунтовок основывался на введении углеродных нанодобавок обычным смешением в диссольтвер. Второй способ составления грунтовок, содержащих наночастицы, включал дополнительную стадию предварительного диспергирования углеродных наночастиц в подходящем растворителе с использованием ультразвуковой техники. Технология получения наногрунтовок различными способами приведена в табл. 1.

Составленные грунтовочные лакокрасочные композиции наносили на стальные (сталь листовая холоднокатаная марки 08кп) и жестяные (черная полированная жечь) подложки, предварительно очищенные от загрязнений и обезжиренные. Нанесение материалов на окрашиваемую поверхность осуществлялось методом облива. Отверждали композиции либо в естественных условиях (грунтовочные композиции на основе алкидной импортной грунтовки Agrohel фирмы Helios, Словения), либо в термощкафу при температуре  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$  (грунтовочные композиции на основе алкидной глифталевой отечественной грунтовки ГФ-0119 ОАО «Лакокраска», г. Лида). Толщина сформированных покрытий составляла 25–35 мкм.

Сформированные грунты были подвергнуты испытаниям на определение ряда

эксплуатационных характеристик в соответствии со стандартами, действующими на территории Республики Беларусь.

Результаты определения адгезионных и физико-механических показателей покрытий, содержащих наночастицы, на основе грунтовки горячей сушки ГФ-0119 и немодифицированного грунта приведены в табл. 2.

Установлено, что модификация алкидной глифталевой грунтовки ГФ-0119 (ОАО «Лакокраска», г. Лида) способствует значительному увеличению адгезии (в 2–5 раз). Сравнение свойств модифицированных различными способами грунтов показало, что при наличии воз-

можности удорожания процесса производства грунтовочных ЛКМ наиболее эффективной агрегации наночастиц и, как следствие, получения грунтовочных покрытий с более высокими адгезионными свойствами можно добиться путем ультразвуковой обработки суспензии УНТ в ацетоне.

Так, если сравнить адгезию глифталевых покрытий с концентрацией добавки УНТ 0,2 мас. %, полученной с использованием ультразвуковой обработки и без нее, то в первом случае значение данного показателя по методу решетчатых надрезов с обратным ударом выше в 2 раза (70 и 35 см соответственно).

Таблица 1

### Способы введения УНМ в грунтовки

Наименование способа	Технология способа введения УНМ в ЛКМ
Обычное смешение («Смешение»)	Грунтовочные композиции, содержащие нанотрубки, получали путем введения в промышленно производимые грунтовки расчетного количества модификатора с последующим перемешиванием в течение 15 мин на диссольвере Dispermat при скорости вращения фрезерной мешалки 2000 об/мин при комнатной температуре
Введение УНМ в виде суспензии в ацетоне с использованием ультразвука («Ультразвук»)	Углеродные нанотрубки вводили в промышленно производимые грунтовки в виде суспензии УНМ в ацетоне. Расчетное количество углеродных нанотрубок помещали в ячейку ультразвуковой ванны Bandeline Sonogex, туда же приливали необходимое количество ацетона (10% от массы ЛКМ). Полученную смесь подвергали диспергированию в ультразвуковой ванне в течение 15 мин при комнатной температуре. Суспензию УНТ в ацетоне добавляли к необходимому количеству базовой грунтовки и перемешивали в диссольвере Dispermat в течение 15 мин при комнатной температуре при скорости вращения фрезерной мешалки 2000 об/мин

Таблица 2

### Технические свойства грунтов, содержащих нанотрубки, на основе грунтовки ГФ-0119

Содержание УНТ, мас. %	Твердость по маятниковому прибору, отн. ед.	Прочность при ударе, см, не менее	Прочность при изгибе, мм, не более	Адгезия, балл	Адгезия, см
0	0,12	100	1	2	15
«Смешение»					
0,025	0,11	100	1	2	15
0,05	0,11	100	1	2	15
0,1	0,07	100	1	1	35
0,2	0,06	100	1	1	35
0,3	0,06	100	1	2	15
«Ультразвук»					
0,025	0,13	100	1	1	30
0,05	0,07	100	1	1	45
0,1	0,07	100	1	1	45
0,2	0,08	100	1	0	70
0,3	0,09	100	1	0	80

Наиболее эффективное модифицирующее влияние наночастиц проявляется при введении малого («допингового») количественного содержания нанодобавки (0,1–0,2 мас. %). По всей видимости, содержание нанотрубок в количестве 0,2 мас. % является своеобразным порогом, превышение которого приводит к тому, что наноразмерный модификатор перестает функционировать как наночастица и приобретает поведение классического наполнителя.

Влияние количественного содержания наномодификатора на адгезионные и другие свойства грунтов, изготовленных по способу «Ультразвук», имеет несколько иной характер, нежели экстремальные зависимости свойств покрытий, полученных по способу «Смешение». Увеличение дозировки УНТ приводит к закономерному повышению адгезионной прочности покрытий, изготовленных с применением ультразвуковой техники. В связи с этим определение оптимальной концентрации нанодобавки затруднено и ограничивается лишь себестоимостью процесса изготовления наногрунтовок.

Как известно, режим отверждения покрытий оказывает существенное влияние на структуру и свойства лакокрасочных покрытий, в том числе и грунтов. В связи с этим представляло интерес исследовать поведение углеродных нанотрубок в алкидных грунтовочных системах холодной сушки.

Сформированные в естественных условиях наногрунты на основе алкидной грунтовки Agrohel фирмы Helios (Словения) были подвергнуты ряду испытаний, основные из которых – физико-механические и адгезионные характеристики – приведены в табл. 3.

Результаты модификации импортной грунтовки Agrohel показывают, что углеродные

нанотрубки оказывают различное влияние на свойства алкидного грунта холодной сушки в зависимости от способа изготовления грунтовки. Применение лишь диссольвера для составления наноконпозиции обеспечивает максимальное увеличение адгезии на 53% и ударной прочности в 2 раза. В то же время использование оптимальной концентрации углеродных нанотрубок в рецептуре Agrohel, изготовленной с использованием ультразвуковой техники, приводит к повышению прочности покрытия при ударе в 2,5 раза при неизменном показателе адгезии.

Обладая ценными техническими характеристиками, алкидные грунтовочные материалы имеют недостаток, который заключается в значительном времени их высыхания. В связи с этим возникла необходимость проверить возможность углеродных нанодобавок ускорять процесс пленкообразования грунтовок.

Продолжительность высыхания грунтовочных материалов на основе ГФ-0119 при температуре  $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$  и импортной грунтовки Agrohel в естественных условиях в зависимости от концентрации модификатора и способа изготовления грунтовок приведена в табл. 4–5.

Независимо от марки грунтовки и способа составления наноконпозиции введение углеродных нанотрубок в исследованном количестве снижает время отверждения покрытия. Необходимо отметить значительность эффекта ускорения формирования грунтов на базе Agrohel. Так, введение лишь 0,05 мас. % УНТ, предварительно обработанных ультразвуком, способствует снижению времени высыхания более чем в 2 раза.

Таблица 3

Технические свойства грунтов, содержащих нанотрубки, на основе грунтовки Agrohel

Содержание УНТ, мас. %	Твердость по маятниковому прибору, отн. ед.	Прочность при ударе, см	Прочность при изгибе, мм, не более	Адгезия, балл	Адгезия, см
0	0,22	4	1	2	13
«Смешение»					
0,025	0,20	5	1	1	17
0,05	0,21	8	1	1	17
0,1	0,21	6	1	1	17
0,2	0,16	7	1	1	20
0,3	0,21	5	1	1	18
«Ультразвук»					
0,025	0,28	7	1	4	13
0,05	0,21	10	1	2	13
0,1	0,21	10	1	2	13
0,2	0,14	10	1	2	13
0,3	0,14	10	1	2	13

Таблица 4

**Продолжительность высыхания грунтовок на основе промышленной ГФ-0119 до степени 3**

Способ «Смешение»		Способ «Ультразвук»	
Содержание УНТ, мас. %	Продолжительность высыхания, мин	Содержание УНТ, мас. %	Продолжительность высыхания, мин
0	35	0	35
0,025	25	0,025	31
0,05	25	0,05	31
0,1	25	0,1	31
0,2	25	0,2	27
0,3	25	0,3	25

Таблица 5

**Продолжительность высыхания грунтовок на основе промышленной Agrohel до степени 2**

Способ «Смешение»		Способ «Ультразвук»	
Содержание УНТ, мас. %	Продолжительность высыхания	Содержание УНТ, мас. %	Продолжительность высыхания
0	3 ч 10 мин	0	3 ч 10 мин
0,025	1 ч 45 мин	0,025	1 ч 20 мин
0,05	1 ч 45 мин	0,05	1 ч 20 мин
0,1	1 ч 45 мин	0,1	1 ч 20 мин
0,2	1 ч 45 мин	0,2	1 ч 20 мин
0,3	1 ч 45 мин	0,3	1 ч 20 мин

Известно, что для некоторых химических реакций углеродные нанотрубки являются катализаторами [1]. Поэтому каталитическое действие УНТ на процесс формирования алкидных грунтов не вызывает удивления. По всей видимости, наблюдается ускорение пространственного сшивания в результате катализирующего действия металлов (кобальта, железа и никеля), присутствующих в небольших количествах в составе нанотрубок, на реакции межмолекулярного взаимодействия.

**Заключение.** Таким образом, модификация промышленных грунтовок алкидной природы малыми количествами (0,025–0,1 мас. %) угле-

родных нанотрубок позволяет получать грунтовочные материалы и покрытия с улучшенными технологическими, адгезионными и физико-механическими характеристиками. Путем варьирования количественного содержания углеродных нанотрубок и способа их введения в грунтовку можно регулировать технические свойства системы покрытий с применением одних и тех же покрывных материалов.

**Литература**

1. Пул, Ч. П. Нанотехнологии / Ч. П. Пул. – М.: Техносфера, 2005. – 335 с.

*Поступила 26.03.2010*