

УДК 667.621.6

Э. Т. Крутько, профессор (БГТУ); Е. Н. Жданук, аспирант (БГТУ)

**МЕЛАМИНАЛКИДНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ КОМПОЗИТЫ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

В качестве объектов исследования использованы меламинформальдегидный лак МЛ-0136 и меламиналкидная эмаль МЛ-12, промышленно производимые в Республике Беларусь. В качестве модифицирующей добавки в вышеуказанных пленкообразующих системах применяли углеродный наноматериал. Изучены физико-механические свойства модифицированных покрытий, влияние адгезии покрытий к субстратам, а также бензо-, водо- и солестойкость покрытий.

As objects of research have been chosen melaminalkyd varnish МЛ-0136 and melaminalkyd enamel МЛ-12, industrially made in the Republic of Belarus. As the modifying additive to the above-stated film-forming systems it was investigated carbon nanomaterial. Physicomechanical properties of the modified coverings, influence of the modifier on adhesion of coverings to a substrate have been investigated in the work. Also stability of coverings influence of gasoline, water and a salt fog has been investigated.

**Введение.** Современные лакокрасочные материалы должны удовлетворять многим требованиям, предъявляемым к ним и к покрытиям на их основе. Новые технологии и производства требуют больших финансовых затрат, вот почему в настоящее время большое внимание уделяется получению пленкообразующих композитов с улучшенными свойствами. Производство универсальных лакокрасочных материалов, которые могут использоваться сразу во многих отраслях, – сложный и энергоемкий процесс, в то время как в мировой промышленности намечена тенденция к созданию ресурсо- и энергосберегающих технологий.

Лакокрасочные составы на основе меламиналкидных пленкообразователей обеспечивают получение свето- и атмосферостойких, глянцевых, твердых покрытий с хорошей адгезией к металлам, к тому же содержащиеся в их молекулах циануровые кольца придают пленкообразователю термостойкость. В промышленном масштабе выпускается более 15 марок эмалей, применяемых для окраски автомобилей, мотоциклов, велосипедов, станков и других изделий. Вместе с тем имеется ряд нерешенных вопросов по улучшению механических, адгезионных и защитных свойств лакокрасочных покрытий на основе этих полимеров, которые ограничивают их более широкое использование в ответственных областях: авиационной технике, машино- и судостроении. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние углеродного наноматериала (УНМ) на свойства меламиналкидных покрытий.

**Основная часть.** В качестве объектов исследования были выбраны меламиналкидный

лак МЛ-0136 и меламиналкидная эмаль МЛ-12, промышленно производимые в Республике Беларусь.

В качестве модифицирующей добавки к вышеуказанным пленкообразующим системам исследовался углеродный наноразмерный материал (УНМ).

Для обеспечения дисперсности, агрегативной устойчивости и равномерного распределения наночастиц в ЛКМ использовали обработку поверхности частиц УНМ с применением современной диспергирующей техники.

Пленкообразующие композиции получали путем введения в лак расчетного количества модификатора с последующим перемешиванием до однородной массы. Из растворов отливали пленки на различные подложки, изготовленные из стали (сталь листовая холоднокатанная марки 08КП), жести (черная полированная жечь) и силикатного стекла, предварительно очищенные от загрязнений и обезжиренные. Полученные композиции отверждали в термошкафу при температуре 130°C в течение 30 мин до степени высыхания 3. Для изучения влияния наночастиц на свойства лакокрасочных материалов и покрытий были использованы стандартные методики для испытания лакокрасочных материалов и покрытий в соответствии с действующими ГОСТами [1, 2]. Качество лакокрасочного материала определяется комплексом физико-механических свойств покрытия.

Физико-механические свойства оценивали по адгезии пленки (ГОСТ 15140) и прочности при ударе (ГОСТ 4765).

Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1–2.

Таблица 1  
Адгезионные и механические свойства  
меламиналкидных покрытий на основе  
лака МЛ-0136, модифицированных УНМ

Содержание модификатора, %	Твердость по ТМЛ, усл. ед.	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см	Адгезия, балл
0	0,38	1	Более 100	0
0,5	0,54	1	Более 100	0
1,0	0,38	1	Более 100	0
2,0	0,34	1	Более 100	0
3,0	0,29	1	Более 100	0

Из данных, приведенных в табл. 1–2, можно сделать вывод, что покрытия, модифицированные УНМ, обладают повышенной твердостью [3, 4]. Оптимальным является содержание модификатора 0,5% в композициях на основе лака МЛ-0136 и 0,25% в композициях на основе эмали МЛ-12.

Таблица 2  
Адгезионные и механические свойства  
меламиналкидных покрытий на основе МЛ-12,  
модифицированных УНМ

Содержание модификатора, %	Твердость по ТМЛ, усл. ед.	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см	Адгезия, балл
0	0,30	1	50	0
0,25	0,41	1	50	0
0,5	0,32	1	45	0
1,0	0,28	1	45	0
1,5	0,25	1	45	0

Адгезия является важным фактором, определяющим качество покрытия. Она обуславливает сцепление пленки с субстратом и препятствует образованию коррозии. Адгезия покрытий, полученных из композитов с содержанием УНМ более 0,25 мас. %, ухудшается по мере увеличения содержания модификатора. Это можно объяснить тем, что эмаль является сильно наполненной системой и дальнейшее наполнение модификатором приводит к появлению дефектов во фрагментах структуры меламиналкидного покрытия.

Улучшение антикоррозионных свойств покрытий является актуальным, т. к. проблема защиты от коррозии до сих пор не нашла однозначного решения. Защитные свойства полученных покрытий оценивали по влагостойкости, определяемой в соответствии с ИСО 3231-74, водостойкости (ГОСТ 9.403) и солестойкости (ГОСТ 9.401, Метод Б). Испытания на влагостойкость проводили в камере влажности при

температуре  $(40 \pm 5)^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $(97 \pm 3)\%$ , на солестойкость – в камере солевого тумана при температуре  $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$  и концентрации раствора NaCl для распыления  $(50 \pm 5)$  г/дм<sup>3</sup>. Полученные данные представлены в табл. 3 [5].

Таблица 3  
Защитные свойства покрытий на основе  
эмали МЛ-12

Показатель	Значение показателей	
	без модификатора	с модификатором
1. Стойкость к действию бензина, ч	100	100
2. Твердость пленки через 24 ч после испытаний, усл. ед.	0,30	0,34
3. Стойкость к статическому воздействию воды, ч	360	480
4. Адгезия через 24 ч после испытаний, балл	1	1
5. Стойкость к статическому воздействию солевого тумана, ч	1000	1200

Из данных табл. 3 следует, что УНМ не ухудшает защитные свойства покрытий. Покрытия имеют достаточно высокие водо- и бензостойкость, не ухудшается адгезия покрытия после 360 ч выдержки в воде, покрытие не размягчается после 100 ч воздействия бензина. Повышение стойкости к воздействию воды с введением наполнителя можно объяснить тем, что частицы наполнителя удлиняют путь воды, движущейся в пленке через связующее, что эквивалентно увеличению толщины ненаполненной пленки.

Механизм воздействия наноразмерных модификаторов на свойства меламиналкидных пленкообразующих систем носит двойственный характер. С одной стороны, взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя приводит, вероятно, к ограничению подвижности полимерных цепей, которое эквивалентно образованию дополнительных физических узлов полимерной сетки.

С другой стороны, нанодобавки могут оказывать влияние на надмолекулярную структуру полимера, являясь зародышеобразователями кристаллизации [6]. Механизм их действия заключается, скорее всего, в образовании упорядоченных областей полимера на поверхности твердых частиц, играющих роль центров кристаллизации.

**Заключение.** В результате исследований установлены закономерности влияния содержания ультрадисперсного наполнителя на ударную и адгезионную прочность изученных плен-

кообразующих композитов на основе меламинаформальдегидных олигомеров. Определены оптимальные концентрации частиц УНМ, 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.

Наибольший положительный эффект достигается при содержании УНМ в лаковой композиции 0,5 мас. %, а в композиции эмали 0,25 мас. % от массы сухого остатка пленкообразующего вещества. Дальнейшее повышение содержания УНМ в пленкообразующих композициях приводит к снижению твердости и прочности при ударе покрытия, формируемого на стальных подложках.

Также следует отметить, что покрытия, полученные из композиций, содержащих УНМ, более стойки к статическому воздействию воды (480 ч) и солевого тумана (1200 ч). Стойкость к действию бензина составила 100 ч. Твердость пленки после 24 ч испытаний составила 0,34 усл. ед. для модифицированного покрытия и 0,30 усл. ед. – для немодифицированного покрытия.

Следует отметить, что при использовании УНМ имеет место допинговый эффект. Смысл его заключается в том, что наиболее существенное влияние модификатора проявляется при введении очень 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 наблюдается более сильное межмолекулярное взаимодействие контактирующих фаз с пленкообразователем, а, следовательно, и более существенное влияние модификатора на свойства полимерной составляющей лакокрасочного материала.

Исследованные меламиналкидные пленкообразующие композиты представляют собой гетерогенные системы, у которых дисперсной

фазой является УНМ, а дисперсионной средой – раствор олигомеров.

Поэтому одной из важнейших задач при дальнейших исследованиях в процессе доработки лакокрасочных материалов является обеспечение устойчивости таких систем.

Таким образом, используемый в работе углеродный наноразмерный материал является весьма эффективным модификатором меламиналкидных покрытий, поскольку при этом улучшаются не только физико-механические свойства покрытий, но и их защитные свойства.

Модифицированные меламиналкидные пленкообразующие композиты могут быть использованы в различных областях промышленности и в строительстве, так и для создания покрытий в системах антикоррозионной защиты инженерных и гидротехнических установок, нефтепромысловых сооружений и морской техники.

### Литература

1. Карякина, М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 277 с.
2. Карякина, М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1977. – 240 с.
3. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
4. Кочергин, Ю. С. Влияние нанопорошков на свойства эпоксидных полимеров / Ю. С. Кочергин, В. В. Золотарева, Т. Е. Константинова // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 5. – С. 156–157.
5. Миронова, Г. А. Интенсификация отверждения карбамидо- и меламиналкидных лакокрасочных материалов / Г. А. Миронова, Ф. И. Ильдорханова, В. Н. Ратнков // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2003. – № 7–8. – С. 12–16.
6. Липатов, Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1991. – 96 с.

*Поступила 26.03.2010*