

А. В. Николайчик, ассистент;
Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ОРГАНОРАСТВОРИМЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Research is devoted to development of ways of introduction carbon nanodopants in paint and varnish materials and an estimation of influence of ways of introduction nanotubes and nanocarbon in enamel on properties of paint and varnish materials and coverings. Optimum ways of reception of the enamels containing nanoparticles for achievement of the best parameters of materials and coverings have been chosen. Results of the given research allow to prolong durability of surfaces protected by paint and varnish coverings and can be applied with success in mechanical engineering, civil and industrial construction.

Введение. В настоящее время существенный научный интерес вызывают исследования по инкорпорированию в органическую полимерную матрицу неорганических наночастиц, что, в основном, приводит к существенному изменению свойств модифицируемой полимерной матрицы и используется в ряде практических приложений, в частности в области создания новых лакокрасочных материалов (ЛКМ).

Однако, поскольку введение тонкодисперсных частиц углеродных нанодобавок неорганической природы в ЛКМ представляет сложность, возникла необходимость провести исследования по разработке и подбору наиболее оптимального способа внедрения углеродных наноматериалов в полимерную матрицу ЛКМ.

Основная часть. Опираясь на полученные результаты предыдущих исследований в данной области, были выбраны объекты исследования – меламиналкидные и алкидные системы с концентрациями углеродных наноматериалов (УНМ), оптимальными для достижения наилучшего сочетания свойств и стоимости покрытий:

- 1) МЛ-12 + 0,5 мас. % АШ-А;
- 2) МЛ-12 + 0,5 мас. % УДА;
- 3) ПФ-115 + 0,05 мас. % УНТ;
- 4) ПФ-115 + 0,05 мас. % АШ-А.

Все дальнейшие испытания по выбору способов введения наночастиц в ЛКМ проводились с этими эмалями.

В качестве углеродных наноматериалов были применены углеродные нанотрубки (УНТ), алмазосодержащая шихта (АШ-А) и ультрадисперсный алмаз (УДА) отечественного производства.

Для обеспечения дисперсности, агрегативной устойчивости и равномерного распределения наночастиц в ЛКМ использовали обработку поверхности частиц углеродных наноматериалов в сочетании с применением современной диспергирующей техники (микродиспергатор фирмы ИКА марки «Ultra Turrax Tube Drive»; диссольвер «Dispermat»).

Подбор химических агентов для обработки поверхности наночастиц с целью их лучшего совмещения с органической матрицей был основан на совместимости этих веществ с лакокрасочной системой и в то же время учитывался мировой опыт введения углеродных наноматериалов в пластические массы, более обширный, нежели чем опыт применения нанотехнологий в лакокрасочной промышленности.

Разработанные способы введения УНМ в меламиналкидные и алкидные эмали отечественного производства заключались во внедрении в ЛКМ не углеродных добавок, а композиций на основе углеродных наноразмерных материалов, растворителей и смачивающих веществ, обладающих улучшенной совместимостью с эмалями. В итоге были разработаны четыре способа введения УНМ в эмали, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Способы введения УНМ в эмали

Способ	Технология способа введения УНМ в ЛКМ
Смешение	Обычное смешение
Паста	Введение УНМ в виде пасты в эмали
Растворитель	Введение УНМ в виде суспензии в растворителе
ПАВ	Введение УНМ в виде композиции, содержащей ПАВ

Из эмалей, содержащих наночастицы, отливали пленки на стальные (сталь листовая холоднокатаная марки 08кп) и жестяные (черная полированная жесь) подложки, предварительно очищенные от загрязнений и обезжиренные. Покрытия формировали или в естественных условиях (алкидные эмали), или при повышенной температуре (135–140°C) в термошкафу (меламиноалкидные эмали). Разработанные ЛКМ и сформированные из них покрытия были подвергнуты комплексу испытаний в соответствии с действующими на территории Республики Беларусь стандартами для ЛКМ и покрытий, основные результаты которых приведены в табл. 2 и 3.

При модификации эмали МЛ-12 наноалмазами (УДА) обычным смешением наблюдается некоторое увеличение твердости покрытия, что имеет значимость, поскольку меламиноалкидные покрытия обладают твердостью, которую необходимо повышать. Еще меньшей твердостью характеризуются пентафталевые покрытия, поэтому модификация их углеродными нанотрубками и наноалмазами целесообразна с целью ее повышения.

Эластичность модифицированных всеми способами и немодифицированных материалов, как меламиноалкидных, так и алкидных, сравнить не представляется возможным, так как все покрытия имеют максимальные значения прочности при ударе и изгибе (соответственно 100 см и 1 мм).

Введение УНМ в пигментированные ЛКМ приводит к закономерному снижению яркости покрытия, которое объясняется интенсивной черной окраской УНМ.

Кроме того, введение алмазных наночастиц имеет влияние на адгезию меламиноалкидных и алкидных покрытий, и если в первом случае это воздействие положительно (адгезия увеличивается с 1 до наивысшего 0 балла при всех способах введения наночастиц), то в случае с пентафталевой эмалью имеет место обратное влияние введения наноалмазов на это свойство. Так, наименьшей адгезией в 3 балла обладают покрытия, сформированные из эмали ПФ-115, которая модифицирована способом «Растворитель». Более предпочтительными, хотя и в недостаточной степени, являются способы «Паста» и «Смешение». И только один способ введения АШ в ПФ-115, а именно предварительная обработка поверхности наноалмазов неонолом, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к данной эмали по адгезии, – достижению наивысшего 0 балла. Модификация эмали ПФ-115 углеродными нанотрубками не приводит к снижению значения адгезии по методу решетчатых надрезов. Исключение составляет способ «Паста», реализация которого в рассматриваемой системе вызывает некоторое ухудшение этого показателя: адгезия уменьшается с 0 до 1 балла.

Таблица 2

Влияние способа введения АШ на технические свойства меламиноалкидных покрытий

Способы введения нанодобавок	Твердость по маятниковому прибору, отн. ед.	Твердость по Бухгольцу, В	Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл	Прочность при ударе, см, не менее	Прочность при изгибе, мм, не более	Яркость, усл. ед.
Без добавки	0,17	50	1	100	1	85,2
МЛ-12 + 0,5 мас. % АШ-А						
Смешение	0,11	33	0	100	1	45,7
Паста	0,13	50	0	100	1	44,2
Растворитель	0,13	58	0	100	1	48,1
ПАВ	0,13	67	0	100	1	45,8
МЛ-12 + 0,5 мас. % УДА						
Смешение	0,18	91	0	100	1	44,4
Паста	0,17	83	0	100	1	54,5
Растворитель	0,17	83	0	100	1	50,5
ПАВ	0,16	77	0	100	1	60,7

Таблица 3

Влияние способа введения УНТ на технические свойства пентафталевых покрытий

Способы введения нанодобавок	Твердость по маятниковому прибору, отн. ед.	Твердость по Бухгольцу, В	Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл	Прочность при ударе, см, не менее	Прочность при изгибе, мм, не более	Яркость, усл. ед.
Без добавки	0,03	63	0	100	1	85,2
ПФ-115 + 0,05 мас. % УНТ						
Смешение	0,05	50	0	100	1	63,9
Паста	0,05	53	1	100	1	65,7
Растворитель	0,05	63	0	100	1	61,4
ПАВ	0,05	67	0	100	1	75,0
ПФ-115 + 0,05 мас. % АШ-А						
Смешение	0,06	71	1	100	1	50,9
Паста	0,06	67	2	100	1	54,3
Растворитель	0,06	100	3	100	1	69,0
ПАВ	0,06	83	0	100	1	51,1

Примечание. Чем ниже значения прочности при изгибе и адгезии, тем выше показатели.

Были оценены реологические свойства пигментированных систем до и после модификации их наноматериалами в зависимости от способа введения наночастиц (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что модификация ПФ-115 углеродными наночастицами приводит к нетрадиционным результатам, а именно к снижению условной вязкости эмали. Способ введения неорганических наночастиц в органическую полимерную систему также имеет заметное влияние на данный показатель. Наибольшее изменение реологических свойств характерно для эмали, модифицированной углеродными нанотрубками, обработанными диспергирующим веществом (ПАВ). Так, введение всего лишь 0,15 мас. % модификатора этим способом снижает условную вязкость пентафталевой эмали почти в 3 раза.

Похожий эффект наблюдали при модификации некоторых других полимерных материалов нанотрубками и наноалмазами при производстве пластических масс. Авторы этих исследований объяснили данное явление образованием абсорбированных слоев отдельными макромолекулами и проявлением ориентационных эффектов на уровне частиц и абсорбированных слоев, а также специфическим механизмом слоевого течения, при котором слои образуются вращающимися наночастицами [1].

Вероятно, данные явления имеют место и в рассматриваемых нами лакокрасочных системах, поскольку иным способом полученные результаты обосновать не представляется возможным. Например, если снижение вязкости в случае внедрения наночастиц в лакокрасочную систему способом «ПАВ» можно было бы объяснить введением небольшого количества ацетона, используемого в качестве растворителя для неонала, то применение способов «Смешение» и «Паста» не требует добавления вспомогательных компонентов, которые могли бы привести к снижению условной вязкости эмали. Интересно заметить, что при способе «Растворитель», несмотря на введение некоторого дополнительного количества уайт-спирита в исследуемую алкидную систему, ее вязкость максимальна.

Замеченный эффект позволяет считать УНТ модификатором реологии, что является положительным моментом при формировании по-

крытия: использование нанодобавки улучшает розлив и условия нанесения эмали на покрываемую поверхность.

Исследования показали, что нанокпозиционные покрытия на основе МЛ-12 имеют превосходные барьерные свойства по отношению к воде, тогда как модификация ПФ-115 наночастицами приводит к обратному эффекту: водостойкость уменьшается. Наименее качественные покрытия формируются при введении УНМ в пентафталевый ЛКМ в виде суспензии в растворителе. Так, при внесении в состав ПФ-115 0,05 мас. % УНТ способом «Растворитель» водопоглощение алкидного покрытия увеличивается в 8 раз. Модификация меламиналкидного покрытия алмазосодержащей шихтой приводит к усилению адгезионной прочности и, как следствие, снижению водопоглощающей способности материала в 3 раза. Кроме того, введение в объем полимерной системы шихты с высокой поверхностной активностью, возможно, позволяет осуществить активное адсорбционное взаимодействие между ними и молекулами водной среды, что в итоге уменьшает проницаемость покрытий. Таким образом, внедрение углеродных наночастиц в меламиналкидную матрицу способами «Паста», «ПАВ» и «Растворитель» снижает водопроницаемость покрытия и позволяет получать материал с высокими защитными свойствами.

Механизм воздействия наноразмерных углеродных модификаторов на свойства алкидных и меламиналкидных покрытий заключается, по всей видимости, в изменении характера структурообразования покрытий за счет взаимодействия пленкообразующего с нанодобавками.

Вероятно, меламиналкидные олигомеры характеризуются способностью адсорбироваться на поверхности УНМ, где имеется большое количество активных центров: ребра и углы микрокристаллитов, повышенная электронная плотность и даже некоторое содержание гидроксильных и карбоксильных групп. Процессы физического и, возможно, химического взаимодействия макромолекул с активной поверхностью наночастиц приводят к дополнительному сшиванию, что подтверждают результаты исследования способности к набуханию меламиналкидных покрытий.

Таблица 4

Влияние способа введения УНТ на вязкость пентафталевой эмали ПФ-115

Эмаль	Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4, с
ПФ-115 немодифицированная	162
ПФ-115 + 0,15 мас. % (смешение)	119
ПФ-115 + 0,15 мас. % (паста)	108
ПФ-115 + 0,15 мас. % (растворитель)	125
ПФ-115 + 0,15 мас. % (ПАВ)	58

Химическое взаимодействие реализуется, по всей видимости, лишь при повышенной температуре, поскольку результаты способности к набуханию модифицированных покрытий на основе эмали естественной сушки ПФ-115 указывают на снижение густоты сетчатой структуры материала при модификации углеродными нанотрубками. Вероятно, предполагаемые процессы взаимодействия пленкообразующего с активной поверхностью нанодобавок при комнатной температуре не протекают, а вводимые наночастицы являются центрами избыточного внутреннего напряжения в пентафталевых лакокрасочных системах, вызывающими появление дефектности в покрытиях.

Заключение. Наилучшие свойства материалов и покрытий реализуются для систем, в которых наночастицы распределены наиболее равномерно. В связи с этим было установлено, что дезагрегации и, как следствие, достижению наилучших показателей лакокрасочных покрытий способствует предварительная обработка углеродных наноматериалов диспергирующим агентом – неионогенным ПАВ, содержащим одновременно оксиэтиленовые гидрофильные сегменты и углеводородные гидрофобные сегменты радикалов. Вероятно, ПАВ взаимодейст-

вует с углеродом посредством гидрофобных сегментов, в то же время гидрофильные сегменты могут взаимодействовать с пленкообразующим через водородную связь.

Кроме обработки поверхности наночастиц, хорошо зарекомендовали себя способы обычного смешения и введения паст нанотрубок и наноалмазов в ЛКМ.

Наихудшим методом внедрения неорганических наночастиц в органическую полимерную матрицу является способ введения наночастиц, «распускаемых» в растворителе. Данный выбор основывается на рецептурах промышленно производимых эмалей.

Результаты исследования позволяют выбрать необходимый способ введения углеродных наночастиц в лакокрасочные системы, уменьшить энергоемкость процесса окраски и продлить долговечность защищаемых разработанными покрытиями поверхностей, поэтому могут с успехом применяться в машиностроении, гражданском и промышленном строительстве.

Литература

1. Попов, В. А. Нанопорошки в производстве композитов / В. А. Попов, А. Г. Кобелев, В. Н. Чернышев. – М.: Интермет Инжиниринг, 2007. – 336 с.