

А. В. Николайчик, ассистент; Н. Р. Прокопчук, профессор; И. К. Лещинская, инженер

МОДИФИКАЦИЯ ПИГМЕНТИРОВАННЫХ ПРОМЫШЛЕННО ПРОИЗВОДИМЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ СИСТЕМ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

The present research is devoted to updating industrially made in Belarus alkyd and melaminalkyd paints with nanocarbon modifiers of a domestic production. Have been developed alkyd and melaminalkyd paint and varnish materials for creation of high-quality coverings with improved physicomechanical, adhesive and protective properties. Nanocarbon material laws of influence of the qualitative and quantitative contents are established on characteristics paint and varnish materials and coverings. 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. Развитие промышленности неизбежно требует создания новых лакокрасочных материалов с заданным комплексом свойств. Наиболее простой и эффективный путь регулирования свойств лакокрасочных материалов (ЛКМ) и покрытий – введение различных модификаторов. Модификаторами для полимерных композиционных материалов могут служить практически все существующие и созданные материалы. Особый интерес в настоящее время представляют нанодисперсные материалы, имеющие перспективность использования в качестве высокоэффективных добавок к лакокрасочным материалам.

Ранее нами было проведено исследование влияния углеродных наночастиц на структуру и свойства непигментированных лакокрасочных материалов, производимых в Республике Беларусь, результаты которого указывают на возможность и целесообразность такой модификации. С учетом собственного и мирового опыта в области нанотехнологий в лакокрасочных материалах нами была предпринята попытка модификации пигментированных лакокрасочных материалов отечественного производства углеродными наноматериалами (УНМ).

В связи с этим цель работы – исследовать возможность и определить целесообразность модификации наиболее перспективных промышленно производимых в Республике Беларусь пигментированных ЛКМ поликонденсационного типа – алкидных и меламиноалкидных эмалей – углеродными наноматериалами, которые являются побочными продуктами отечественного производства, а также изучить влияние количественного и качественного содержания наномодификаторов на структуру и свойства модифицируемых материалов и покрытий.

Основная часть. В качестве объектов исследования были выбраны меламиноалкидные и алкидные эмали производства ОАО «Лакокраска» (г. Лида), использующиеся на предприятиях по окраске автомобильных деталей, а также в гражданском и промышленном строительстве.

В качестве углеродных наноматериалов были использованы углеродные нанотрубки (УНТ), алмазосодержащая шихта (АШ-А) и ультрадисперсный алмаз (УДА), основные характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики использованных в работе УНМ

Наименование УНМ	Технология изготовления	Размер частиц, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Изготовитель
Углеродные нанотрубки (УНТ)	Реакция смеси Н ₂ , СО и N ₂ в плазме высоковольтного разряда при атмосферном давлении	40–200 (диаметр), 1500–5000 (длина)	100–150	Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, г. Минск
Алмазосодержащая шихта (АШ-А)	Детонационный синтез энергией взрыва смесевых зарядов тротил-гексогена в вакуумных камерах	4–6	350–450	НП ЗАО «Синта», г. Минск
Ультрадисперсный алмаз синтетический (УДА)	Детонационный синтез энергией взрыва смесевых зарядов тротил-гексогена в вакуумных камерах	3–10	350–500	ЗАО «Астим», г. Гродно

При проведении данного исследования мы учитывали сложность введения тонкодисперсных частиц в полимерную матрицу и для обеспечения их дисперсности, агрегативной устойчивости и равномерного распределения в ЛКМ использовали обработку поверхности частиц в сочетании с применением современной диспергирующей техники.

Лакокрасочные композиции, содержащие наночастицы, получали путем введения в лакокрасочный материал расчетного количества наномодификатора с последующим перемешиванием до однородной массы на бисерной мельнице. Установлено, что нанокремниевые материалы хорошо совмещаются с исследованными пигментированными материалами, при продолжительном хранении не расслаиваются и хорошо формируются в пленки.

Из растворов отливали пленки на стальные (сталь листовая холоднокатаная марки 08кп), жестяные (черная полированная жесь) и стеклянные подложки, предварительно очищенные от загрязнений и обезжиренные. Отверждали композиции или в естественных условиях (алкидные эмали), или при повышенной температуре в термощкафу (меламиноалкидные эмали). Для изучения свойств материалов до и после модификации использовали действующие на территории Республики Беларусь стандартные методики для испытания лакокрасочных материалов и покрытий.

Общеизвестно, что наноматериалы широко используются в качестве функциональных до-

бавок, существенно повышающих механические свойства полимерных материалов и покрытий, особенно необходимых для авиационных и автомобильных ЛКМ [1].

Именно поэтому представляло интерес исследовать влияние УНМ на свойства меламиноалкидных пигментированных материалов, в частности эмаль МЛ-12.

Меламиноалкидная эмаль МЛ-12 белого цвета – эмаль горячей сушки, предназначенная для окраски предварительно загрунтованных металлических поверхностей сельхозтехники и автотранспорта. Результаты испытания основных эксплуатационных свойств модифицированных и немодифицированного меламиноалкидных покрытий приведены в табл. 2.

Результаты испытания основных эксплуатационных свойств модифицированных меламиноалкидных покрытий и немодифицированного образца позволяют выделить наиболее эффективную нанодобавку – алмазосодержащую шихту, введение которой увеличивает наиболее ценное свойство лакокрасочного материала – адгезию с 1 до 0 баллов (наивысшая адгезия по методу решетчатых надрезов). Ультрадисперсный алмаз также можно считать эффективной добавкой к эмали МЛ-12, поскольку с ее введением в меламиноалкидную лакокрасочную систему увеличиваются твердость покрытия и адгезия, хотя и в менее значительной степени по сравнению с АШ.

Таблица 2

Технические свойства покрытий на основе меламиноалкидной эмали МЛ-12, модифицированной УНМ

Наименование системы	Твердость по маятниковому прибору, отн. ед.	Твердость по Бухгольцу, В	Прочность при ударе, см, не менее	Прочность при изгибе, мм, не более	Адгезия, балл, не более
МЛ-12	0,17	50	Более 100	1	1
МЛ-12 + АШ-А					
МЛ-12 + 0,05% мас.	0,12	42	Более 100	1	1
МЛ-12 + 0,1% мас.	0,15	48	Более 100	1	1
МЛ-12 + 0,25% мас.	0,16	50	Более 100	1	0
МЛ-12 + 0,5% мас.	0,18	52	Более 100	1	0
МЛ-12 + УДА					
МЛ-12 + 0,05% мас.	0,19	54	45	1	1
МЛ-12 + 0,1% мас.	0,20	55	45	1	1
МЛ-12 + 0,25% мас.	0,22	56	50	1	1
МЛ-12 + 0,5% мас.	0,23	60	85	1	0
МЛ-12 + УНТ					
МЛ-12 + 0,05% мас.	0,16	48	45	1	1
МЛ-12 + 0,1% мас.	0,15	48	50	1	1
МЛ-12 + 0,25% мас.	0,14	45	55	1	1
МЛ-12 + 0,5% мас.	0,13	42	80	2	1

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

Однако следует отметить некоторое снижение эластичности покрытия, которая для лакокрасочных покрытий оценивается прочностью при ударе и изгибе. Введение в меламиноалкидную систему углеродных нанотрубок не представляется целесообразным, поскольку это приводит к неизменяемости, а в большинстве случаев и к падению свойств получаемых покрытий. Для систем МЛ – УДА и МЛ – АШ оптимальной концентрацией нанодобавки является 0,5% мас.

Представляло интерес проверить действие наночастиц на свойства универсальных лакокрасочных материалов, используемых не только в автомобиле- и станкостроении, но и в строительстве. Поэтому была проведена модификация алкидной пентафталевой эмали ПФ-266, предназначенной для покрытия полов, углеродными нанотрубками и алмазосодержащей шихтой. Результаты проведенной модификации приведены в табл. 3.

В сравнении с меламиноалкидными модификация алкидных ЛКМ углеродными наноматериалами позволяет более существенным образом изменять (улучшать) комплекс физико-химических свойств формируемых покрытий. Это вполне объяснимо, поскольку известно, что один и тот же наполнитель или модификатор может по-разному влиять на структуру и свойства различных пленкообразующих веществ. Вероятно, проявление большей эффективности УНМ в случае внедрения их в алкидную матрицу можно объяснить более сильным межмолекулярным взаимодействием в меламиноалкидном полимерном материале. Наиболее эффективно применение наполнителей в полимерах с гибкими макромо-

лекулами, т. е. с низким уровнем межмолекулярного взаимодействия [2].

Так, даже углеродные нанотрубки, которые не улучшали, а еще и снижали некоторые свойства в меламиноалкиде, при добавлении их в универсальную алкидную эмаль ПФ-266 улучшают прочность при ударе.

Модификация эмали ПФ-266 алмазосодержащей шихтой носит подобный характер. Введение оптимальных концентраций обеих добавок приводит к увеличению прочности при изгибе, косвенно характеризующего величину эластичности покрытия, в 2,5 раза.

При использовании в качестве модификатора алкидного покрытия углеродных нанотрубок имеет место допинговый эффект, заключающийся в том, что наиболее эффективное модифицирующее влияние наночастиц проявляется при введении малого («допингового») количественного содержания нанодобавки (до 0,05 % мас.). Вероятно, это связано с размерами и формой наночастиц углеродных нанотрубок, представленных на рис. 1, которые позволяют макромолекулам проникать внутрь этих трубок и не участвовать в процессах отверждения. И если в небольшом количестве это явление положительно сказывается на формировании оптимальной сетчатой структуры, то при увеличении концентрации углеродного наноматериала блокируется слишком большое количество групп, которые должны участвовать в процессах отверждения, что приводит к образованию дефектных участков в отвержденном материале и, следовательно, к некоторому падению эксплуатационных свойств модифицированного покрытия.

Таблица 3

Технические свойства покрытий на основе пентафталевой эмали ПФ-266, модифицированной УНМ

Наименование системы	Показатели				
	Твердость по маятниковому прибору, отн. ед.	Твердость по Бухгольцу, В	Прочность при ударе, см, не менее	Прочность при изгибе, мм, не более	Адгезия, балл, не более
ПФ-266	0,21	189	25	1	1
ПФ-266 + УНТ					
ПФ-266 + 0,05% мас.	0,16	100	60	1	1
ПФ-266 + 0,1% мас.	0,10	71	35	1	2
ПФ-266 + 0,25% мас.	0,14	71	35	1	2
ПФ-266 + 0,5% мас.	0,13	71	30	1	3
ПФ-266 + АШ-А					
ПФ-266 + 0,05% мас.	0,04	38	35	1	1
ПФ-266 + 0,1% мас.	0,05	35	40	1	0
ПФ-266 + 0,25% мас.	0,06	34	50	1	0
ПФ-266 + 0,5% мас.	0,07	30	60	1	0

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

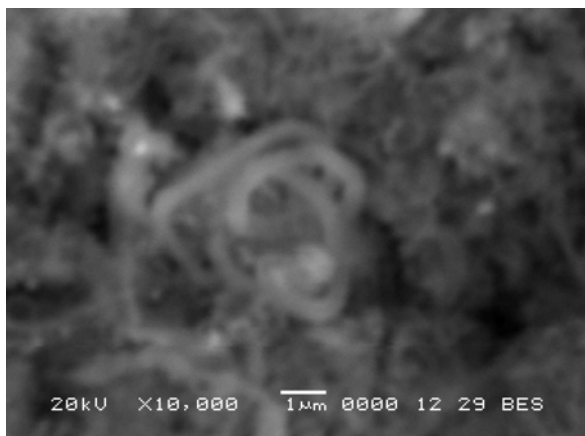


Рис. 1. Электронные снимки углеродных нанотрубок

Установлено, что увеличению адгезионных свойств как алкидных, так и меламиналкидных ЛКМ способствуют алмазные дисперсные материалы АШ и УДА, тогда как введение УНТ приводит к некоторому снижению адгезии в обоих случаях.

Повышение адгезионной прочности в случае использования УДА и АШ прогнозируемо и, скорее всего, определяется высокоразвитой поверхностью вводимых наноматериалов и одновременно адсорбцией их на активных центрах твердой поверхности, что в конечном итоге приводит к усилению полимера в адгезионном слое. Исключение составляют углеродные нанотрубки, которые имеют противоположный характер влияния на это свойство. Объяснение заключается, вероятно, в определенной форме данного наноматериала, обуславливающей блокирование реакционных групп макромолекул, и в сравнительно невысокой удельной поверхности данного наномодификатора. Как правило, чем более высокоразвитой поверхностью обладают твердые добавки, тем сильнее межмолекулярное взаимодействие на поверхности контакта и эффективнее воздействие модификатора на свойства полимерного материала. Именно этим можно объяснить более высокий уровень свойств покрытий при модификации их алмазными нанодобавками с высокой удельной поверхностью порядка $350\text{--}500\text{ м}^2/\text{г}$, нежели УНТ, $S_{\text{уд}}$ которого равняется $100\text{--}150\text{ м}^2/\text{г}$.

Малая величина адгезии, обусловленная применением в качестве модификатора углеродных нанотрубок с определенной формой и размерами наночастиц и недостаточно высокой удельной поверхностью, приводит к некоторому ухудшению защитных свойств пентафталевых покрытий (табл. 4).

Так, при введении в состав ПФ-266 0,5% мас. УНТ водопоглощение увеличивается с 8 до 15,7% в сутки (почти в 2 раза), что соответствует снижению адгезии с 17 до 8 см, также примерно вдвое. Аналогичная корреляция

наблюдается и для МЛ-12: чем выше адгезия, тем выше водозащитные свойства и ниже водопоглощение. Модификация меламиналкидного покрытия алмазосодержащей шихтой приводит к усилению адгезионной прочности и, как следствие, снижению водопоглощающей способности материала. Кроме того, повышение водозащитных свойств в этом случае объясняется тем, что вода движется в лакокрасочной системе через пленкообразующее, частицы твердого модификатора удлиняют ее путь, что, в свою очередь, эквивалентно увеличению толщины немодифицированной пленки.

Таблица 4

Водозащитные свойства пентафталевых и меламиналкидных покрытий, модифицированных УНМ

Содержание модификатора, % мас.	Водопоглощение покрытия за 1 сут, %	
	ПФ-266 + УНТ	МЛ-12 + АШ-А
0	8,0	8,8
0,05	8,9	6,7
0,1	11,6	4,5
0,25	14,3	2,6
0,5	15,7	2,5

Из анализа мировой литературы известно, что нанодобавки могут значительно увеличивать стойкость к истиранию лакокрасочных покрытий. В связи с этим было проведено исследование абразивостойкости разработанных материалов, результаты которого приведены на рис. 2.

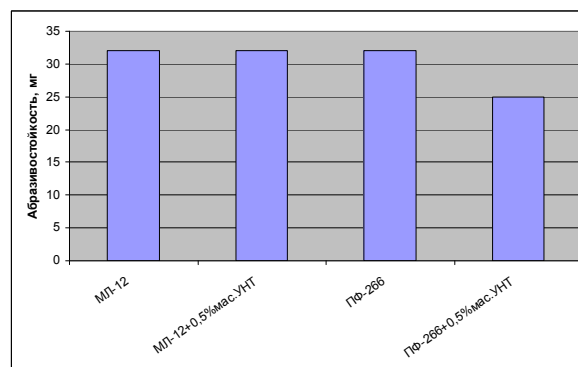


Рис. 2. Абразивостойкость алкидных и меламиналкидных покрытий

Как видно из рис. 2, абразивостойкость меламиналкидного покрытия при его модификации наночастицами не изменяется, тогда как введение 0,5% мас. УНТ в алкидную эмаль повышает стойкость к истиранию покрытия на 22%, что представляет большой практический интерес по причине использования эмали ПФ-266 для покрытия полов.

Механизм воздействия наноразмерных углеродных модификаторов на свойства алкидных и меламиналкидных покрытий состоит, по видимому, из двух аспектов. С одной стороны, введение нанодобавок в рецептуру ЛКМ приводит к изменению характера структурообразования покрытий за счет взаимодействия пленкообразующего с нанодобавками. Вероятно, алкидные и меламиналкидные олигомеры имеют способность адсорбироваться на поверхности УНМ, где имеется большое количество активных центров: ребра и углы микрокристаллитов, а также повышенная электронная плотность. Такое взаимодействие блокирует часть групп, которые в отсутствие нанодобавок должны участвовать в процессах отверждения олигомеров. Это приводит к снижению густоты химической сетки и формированию новой наиболее эффективной сетчатой структуры, фрагменты которой обладают некоторой гибкостью. Для таких покрытий характерно оптимальное соотношение между плотностью химической сетки и содержанием нереализованных функциональных групп, способных к взаимодействиям с наноматериалами с образованием сетки физических связей. В такой системе образовавшиеся связи полимер – наноматериал при деформации разрушаются и вновь восстанавливаются в новом положении, в результате чего наблюдается повышение прочности при ударе покрытий, косвенно характеризующей эластичность.

Сильное химическое взаимодействие в меламиналкидном материале препятствует более полному физическому взаимодействию с нанодобавками, приводит к образованию более рыхлой упаковки макромолекул в полимерной матрице и, соответственно, не позволяет увеличивать физико-механические свойства покрытий в такой значительной степени, как в случае модификации алкидных пентафталевых покрытий.

Некоторое снижение густоты химической сетки алкидного и меламиналкидного материала при их модификации наночастицами доказано результатами исследования способности модифицированных покрытий и немодифицированных образцов к набуханию в ксилоле. Выявлено, что модифицированные алкидные и меламиналкидные системы обладают более высокой равновесной степенью набухания, что обусловлено,

по всей видимости, образованием несколько более редкой трехмерной сетки в рассмотренных покрытиях при их модификации, причем с увеличением концентрации наномодификатора, степень набухания закономерно повышается.

С другой стороны, введение в полимерный материал малых добавок веществ, химически с ним не взаимодействующих, может оказывать влияние на морфологию надмолекулярной структуры, которая для редкосшитых полимеров мало отличается от таковой для линейных полимеров. В редкосшитых сетчатых полимерах могут быть реализованы все морфологические структуры (глобулы, сферолиты, кристаллиты, фибриллы), характерные для линейных полимеров [1]. Выполненные электронные микрофотографии покрытий показывают, что, являясь зародышеобразователями кристаллизации, наночастицы способствуют формированию мелкодендритной структуры, обнаруженной в модифицированном меламиналкидном материале, и, тем самым, повышают деформационно-прочностные показатели покрытия.

Заключение. В результате проведенных исследований была определена принципиальная возможность и целесообразность модификации поликонденсационных промышленно производимых пигментированных в Республике Беларусь ЛКМ углеродными наноматериалами.

Разработаны алкидные и меламиналкидные пигментированные лакокрасочные материалы для создания высококачественных покрытий с улучшенными деформационно-прочностными, физико-механическими, адгезионными и защитными свойствами.

Результаты данного исследования позволяют продлить долговечность защищаемых лакокрасочными покрытиями поверхностей и могут с успехом применяться в гражданском и промышленном строительстве.

Литература

1. Верхованцев, В. В. Наноматериалы в технологии ЛКП / В. В. Верхованцев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 10. – С. 20–23.
2. Карякина, М. И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1980. – 216 с.