УДК 667.633.263.3

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

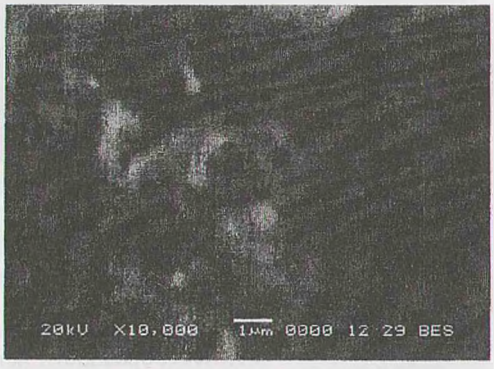
НАНОУГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – ЭФФЕКТИВНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

The study was basically concerned with paint coatings based on epoxy diane resin E-41 and curing agent E-45, modified with a nanomaterials. The modifier concentrations, temperature and time conditions for hardening the new compositions have been optimised. The thermal properties of the modifiers have been studied with the object of establishing their possible transformations in the epoxy material in film forming conditions, and this has made it possible to propose a mechanism for the effect of the additives on coating structure formation. The effect of the chemical nature and content of the modifiers on the physico-chemical properties of the coatings has been established. A mechanism and possible schemes of the main reactions occurring in the conditions of film formation of the modified resins are proposed.

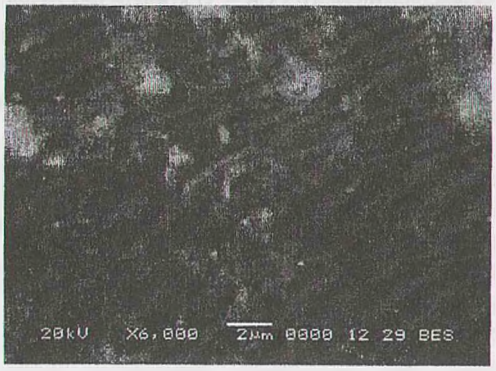
Введение. Покрытия на основе пленкообразователей поликонденсационного типа обладают ценными эксплуатационными свойствами, поэтому работы в области их модификации и отверждения по-прежнему продолжают привлекать внимание многих исследователей. Вместе с тем имеется ряд нерешенных вопросов по улучшению механических, адгезионных и защитных свойств лакокрасочных покрытий на основе этих полимеров, которые ограничивают их более широкое использование в авиационной технике, машино- и судостроении. С целью устранения указанных недостатков представляло интерес исследовать возможности модификации поликонденсационных пленкообразующих систем нанодисперсными материалами, что позволило бы придать покрытиям на их основе новый комплекс ценных технических свойств.

Основная часть. В качестве объектов исследования были выбраны полуфабрикатные эпоксидные и меламиналкидные лаки, промышленно производимые в Республике Беларусь и использующиеся на предприятиях лакокрасочной промышленности в качестве пленкообразующих систем для получения как органорастворимых, так и лакокрасочных материалов на водной основе.

В качестве модифицирующих добавок к вышеуказанным пленкообразующим системам исследованы углеродные наноразмерные материалы (УНМ), в частности ультрадисперсный алмаз (УДА) и углеродные нанотрубки (УНТ), электронные снимки которых приведены на рис. 1. Выполненные электронные микрофотографии подтверждают наличие в используемом наноматериале УНТ определенного количества углеродных нанотрубок.



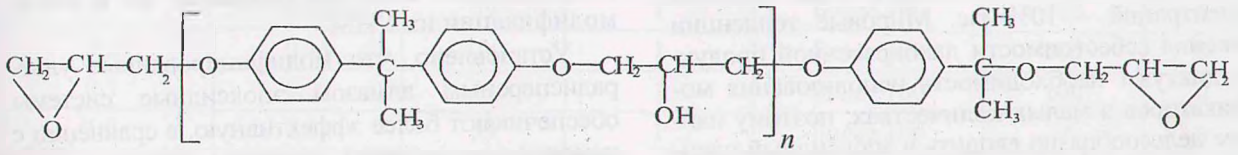
а



б

Рис. 1. Электронные снимки углеродных наномодификаторов

Основной объект данного исследования – эпоксидная пленкообразующая система смола – отвердитель состоит из среднемолекулярной (мол. масса 900–2000) эпоксидной диановой смолы Э-41р формулы



и отвердителя Э № 4, представляющего раствор полиамидной смолы в смеси органических растворителей.

Пленкообразующие композиции получали путем введения в смолу Э-41р расчетного количества модификатора с последующим перемешиванием до однородной массы на бисерной мельнице. Установлено, что наноуглеродные материалы хорошо совмещаются с эпоксидной матрицей, при продолжительном хранении не расслаиваются и хорошо формуются в пленки.

Из растворов отливали пленки на различные подложки. Отверждали композиции в термошкафу при 100°С. Время отверждения до степени 3 для каждой пленкообразующей системы приведено на рис. 2.

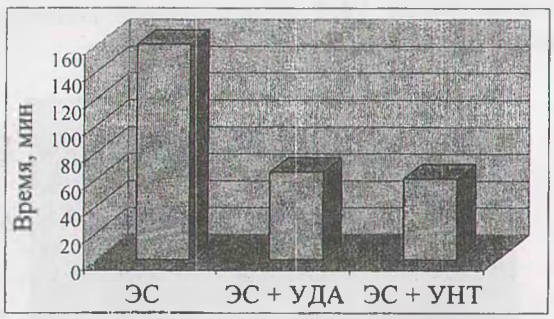


Рис. 2. Продолжительность отверждения эпоксидных покрытий

Результаты определения продолжительности высыхания указывают на целесообразность использования исследованных углеродных наноматериалов в качестве модификаторов – ускорителей отверждения эпоксидных пленкообразующих систем. Введение малых количеств добавок УДА и УНТ приводит к сокращению времени высыхания эпоксидных лакокрасочных материалов примерно в 2,5 раза. Повышение скорости отверждения лакокрасочных материалов, несомненно, представляет большой практический интерес из-за возможности снижения энергозатрат на производство окрашенных изделий.

Качество лакокрасочного материала обусловливается комплексом эксплуатационных свойств формируемого из него покрытия, важнейшими из которых являются физико-механические (табл. 1). Для изучения влияния наночастиц на свойства лакокрасочных материалов и покрытий были использованы стандартные методики для испытания лакокрасочных материалов и покрытий в соответствии с существующими стандартами ISO и ГОСТ.

Анализ прочности при ударе показывает наличие двух оптимумов концентраций добавки УДА в системе Э-41р-Э № 4: в области микродобавок – 0,25% мас. и в области более высоких концентраций – 10% мас. Мировые тенденции снижения себестоимости лакокрасочной продукции диктуют необходимость использования модификаторов в малых количествах, поэтому наиболее целесообразно вводить в эпоксидный пленкообразователь УДА в количестве 0,25% мас.

Таблица 1

Механические свойства лакокрасочных покрытий на основе Э-41р, модифицированной УДА

Содержание модификатора, %	Твердость по ТМЛ, усл. ед.	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе*, см
0	0,66	74	2,5
0,25	0,23	20	50
0,5	0,55	16	50
1	0,50	20	50
1,5	0,60	25	30
5	0,62	30	20
10	0,64	1	100
15	0,67	20	40

* Чем ниже значение прочности при изгибе, тем выше этот показатель.

Не менее важным фактором, определяющим качество покрытия, является адгезия, не только обусловливающая сцепление пленки с субстратом, но и препятствующая возникновению новой фазы на границе субстрат – пленка [1, 2]. Результаты определения адгезии и прочностных характеристик приведены на рис. 3.

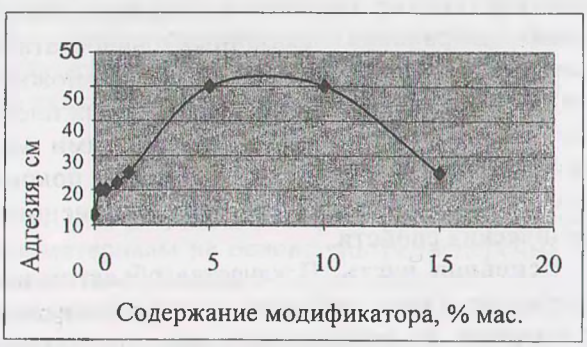


Рис. 3. Влияние количественного содержания ультрадисперсного алмаза на адгезию эпоксидного материала

Экстремальную зависимость адгезии эпоксидного покрытия от концентрации ультрадисперсного алмаза, вероятно, можно объяснить достижением предела наполнения, характеризующегося появлением дефектов во фрагментах структуры эпоксидного материала.

Проблема защиты от коррозии металлоконструкций и изделий из металлов остается актуальной как в промышленности, так и в быту. В связи с этим представляло интерес исследовать водозащитные свойства покрытий до и после модификации их УНМ.

Установлено, что модифицированные ультрадисперсным алмазом эпоксидные системы обеспечивают более эффективную, в сравнении с немодифицированным образцом, противокоррозионную защиту металлоконструкций (табл. 2).

Таблица 2

Устойчивость к действию воды лакокрасочных покрытий на основе эпоксидных смол

Содержание модификатора, %	Водостойкость при (20 ± 2)°С		
	Количественная оценка, отн. ед.	Качественная оценка	Категория качества покрытия
0	0,76	Удовлетворительное	II
5	1,0	Хорошее	I
10	1,0	Хорошее	I
15	1,0	Хорошее	I

Повышение водостойкости с введением наполнителя можно объяснить тем, что частицы наполнителя удлиняют путь воды, движущейся в пленке через связующее, что, в свою очередь, эквивалентно увеличению толщины ненаполненной пленки [1, 2].

Положительные результаты, полученные при введении ультрадисперсного алмаза в эпоксидную пленкообразующую систему, сделали целесообразным проведение исследования по модификации ее другой нанодисперсной добавкой – углеродными нанотрубками. Результаты исследования приведены в табл. 3.

Таблица 3

Механические и адгезионные характеристики эпоксидных покрытий, модифицированных УНТ

Содержание модификатора, %	Адгезия, см	Твердость по ТМЛ, усл. ед.	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе*, см
0	3	0,66	74	2,5
0,1	10	0,96	20	20
0,25	10	0,89	20	10
0,5	10	0,83	20	10

* Чем ниже значение прочности при изгибе, тем выше этот показатель.

Проведенные исследования показали, что нанодобавка УНТ также весьма эффективна в качестве модификатора эпоксидных диановых смол, хотя и в несколько меньшей степени, чем УДА. Введение оптимальной концентрации данной добавки (0,1% мас.) позволяет существенно повысить адгезию и прочность при изгибе – примерно в 3 раза, прочность при ударе повышается при этом в 8 раз. Некоторое снижение деформационно-прочностных свойств объясняется проявлением «допингового» эффекта: выявлено, что наиболее эффективное модифицирующее влияние наночастиц проявляется при введении малого («допингового») количественного содержания добавок. Существует некоторая пороговая концентрация наполнителя (0,1% мас.), обеспечивающая максимальное увеличение эксплуатационных свойств покрытия.

Вторым объектом настоящего исследования являлся меламиналкидный лак марки МЛ-92 и системы на основе данного пленкообразователя, модифицированные нанодисперсными добавками: ультрадисперсным алмазом и углеродными нанотрубками. Введение наномодификаторов в меламиналкидный лак осуществляли таким же образом, как и в эпоксидную систему. Полученные композиции отверждали при температурах 105–110°С. Основные физико-химические характеристики полученных материалов приведены в табл. 4, 5.

Из анализа физико-химических характеристик модифицированных меламиналкидных покрытий и немодифицированного материала следует, что нанодобавки УДА и УНТ эффективны в качестве модификаторов, повышающих твердость покрытия. Остальные исследованные и приведенные в табл. 4, 5 характеристики покрытий при введении модификаторов почти не изменяются.

Поскольку меламиналкидные покрытия обладают сравнительно невысокой твердостью, модификация их ультрадисперсным алмазом и углеродными нанотрубками целесообразна. Наибольшую эффективность данные модификаторы приобретают при введении их небольших количеств (0,25% мас.), поскольку при этом не только улучшаются твердость и стойкость к истиранию меламиналкидных покрытий, но и существенно снижается время их высыхания (примерно в 1,5 раза), что в настоящее время является весьма важным критерием выбора лакокрасочных материалов.

Таблица 4

Адгезионные и механические свойства меламиналкидных покрытий, модифицированных УДА

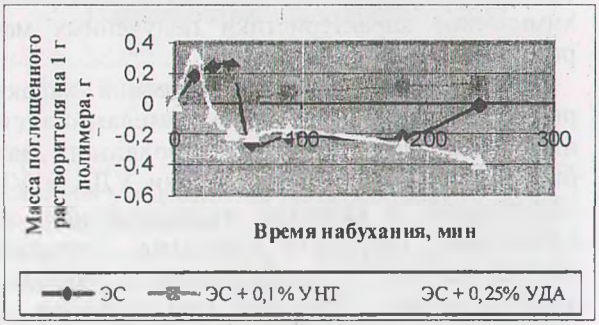
Тип и содержание модификатора, %	Твердость по ТМЛ, усл. ед.	Твердость по Бухгольцу	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см	Адгезия, см	Адгезия, балл
0	0,08	59	1	Более 100	100	0
0,25	0,14	100	1	Более 100	100	0
0,5	0,09	63	1	Более 100	100	0
1,0	0,07	59	1	Более 100	70	0
1,5	0,06	59	1	Более 100	70	1

Таблица 5

Адгезионные и механические свойства меламиналкидных покрытий, модифицированных УНТ

Тип и содержание модификатора, %	Твердость по ТМЛ, усл. ед.	Твердость по Бухгольцу	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см	Адгезия, см	Адгезия, балл
0	0,08	59	1	Более 100	100	0
0,1	0,08	59	1	Более 100	80	0
0,25	0,10	81	1	Более 100	60	0
0,5	0,11	100	1	Более 100	60	0

Механизм воздействия наноразмерных модификаторов на свойства эпоксидных и меламиналкидных пленкообразующих систем состоит из двух аспектов. С одной стороны, взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя приводит, по всей видимости, к ограничению подвижности полимерных цепей, которое эквивалентно образованию дополнительных физических узлов полимерной сетки.



а

б

Рис. 4. Зависимость степени набухания от времени нахождения пленок в ацетоне: *а* – эпоксидных; *б* – меламиналкидных

С другой стороны, нанодобавки могут оказывать влияние на надмолекулярную структуру полимера, являясь зародышеобразователями кристаллизации [3]. Механизм их действия заключается, скорее всего, в образовании упорядоченных областей полимера на поверхности твердых частиц, играющих роль центров кристаллизации. Выполненные электронные микрофотографии покрытий подтверждают данное предположение и объясняют существенное изменение комплекса свойств эпоксидного и меламиналкидного покрытий при модификации их наноразмерными частицами.

Повышение густоты трехмерной сетки эпоксидного и меламиналкидного материала при его модификации наночастицами доказано результатами исследования способности модифицированных покрытий и немодифицированных образцов к набуханию (рис. 4).

Заключение. Таким образом, ультрадисперсный алмаз и углеродные наготрубки являются весьма эффективными модификаторами эпоксидных и меламиналкидных пленкообразующих систем, поскольку при этом не только улучшаются адгезионные, механические и защитные свойства этих покрытий, но и существенно снижается время их высыхания (в 1,5–2,5 раза). Наибольшую эффективность наномодификаторы приобретают при введении их небольших количеств (0,1–0,25% мас.).

Модифицированные наноматериалами эпоксидные и меламиналкидные ЛКМ могут быть использованы как в различных отраслях промышленности и в строительстве, так и для создания покрытий в системах антикоррозионной защиты инженерных и гидротехнических установок, нефтепромысловых сооружений и морской техники.

Разработанные лакокрасочные композиции имеют важное практическое значение, так как незначительное возрастание их стоимости многократно компенсируется увеличением важнейших эксплутационных показателей покрытий.

Литература

1. Сухарева, Л. А. Эпоксидные лакокрасочные материалы для антикоррозионных покрытий, применяемые в пищевой промышленности / Л. А. Сухарева, Е. И. Мжачих, В. С. Яковлев // Лакокрасочные материалы и их применение. – № 10. – С. 14–17.

2. Карякина, М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1977. – 230 с.

3. Липатов, Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1991. – 96 с.