

УДК 667.657.233

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛКИДНЫХ ГРУНТОВОК

Егорова А.Л., Прокопчук Н.Р., Потопчик А.Н.,

Белорусский государственный технологический университет

АННОТАЦИЯ

Изучено влияние углеродных наноматериалов, полученных путем каталитического синтеза в псевдооживленном слое, и активированных и неактивированных углеродных наноматериалов, образованных в плазме высоковольтного разряда, на физико-механические и защитные свойства покрытий на основе модифицированных алкидных грунтовок. Углеродные наноматериалы вводили в виде суспензии в ацетоне на стадии изготовления алкидной грунтовки или непосредственно перед нанесением, т.е. в виде одно- и двухупаковочных композиций.

Ключевые слова: грунтовка, наноматериалы, растворитель, лакокрасочное покрытие, твердость, солестойкость.

EFFECT OF CARBON NANOMATERIALS ADDITION ON MODIFIED ALKYD-BASED COATINGS ON ITS PROPERTIES

Egorova A.L., Prokopchuk N.R., Potapchik A.N.

Belarusian State Technological University

ABSTRACT

The effect of usage of carbon nanomaterials obtained by catalytic synthesis in a fluidized bed and activated and non-activated carbon nanomaterials formed in high-voltage discharge plasma on the physical, mechanical and protective properties of coatings based on modified alkyd primers has been studied. Carbon nanomaterials were put inside in the form of an acetone suspension at the stage of production of alkyd primer or right before application.

Keywords: primer, nanomaterials, solvent, paint coating, hardness, salt resistance.

Лакокрасочные материалы представляют многокомпонентные гетерогенные системы, поэтому введение в них даже небольших количеств

углеродных наноматериалов (УНМ), обладающих высокой удельной поверхностью, существенно меняет конформацию макромолекул пленкообразователя за счет адсорбции на поверхности наночастиц и приводит к увеличению степени наполнения покрытий. УНМ также могут заполнять пустоты между частицами пигментов и наполнителей. Все это влияет на степень отверждения лакокрасочных покрытий, что проявляется в изменении показателей их физико-механических и защитных свойств [1].

В работе изучено влияние углеродных наноматериалов УНМ1, полученных путем каталитического синтеза в псевдооживленном слое (ИТМО НАН Б), активированных и неактивированных углеродных наноматериалов (УНМ2_{акт.}, УНМ2_{неакт.}), образованных в плазме высоковольтного разряда (ЧНПУП «Перспективные исследования и технологии»), и способа их введения на время высыхания, физико-механические (твердость, адгезия, прочность при ударе) и защитные свойства (стойкость к статическому воздействию воды и растворов хлористого натрия) алкидной грунтовки. Количество УНМ различной природы (0,01%) рассчитывали от массы грунтовки с учетом сухого остатка. Определена удельная поверхность исследуемых наноматериалов: УНМ1 – 234 г/м², УНМ2_{акт.} – 174 г/м², УНМ2_{неакт.} – 121 г/м²,

Алкидная грунтовка представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в алкидно-стирольной смоле с добавлением растворителей и сиккативов в следующем соотношении (масс. %): микробарит – 8,7, железоксидный красный – 4,7, фосфат хрома – 4,9, тетраоксихромат цинка – 3,2, микротальк – 10,6, смола «Хим-Алкид 40/60» – 37,2, ксилол, ацетон – 28,1, бентонитовая паста 38 (актив. 10%) – 1,6, октоат кобальта – 0,3, октоат циркония – 0,4, метилэтилкетоксим – 0,4.

Для оценки влияния способа введения УНМ на свойства грунтовочных покрытий их вводили двумя способами:

– способ 1: суспензия УНМ в растворителе ацетоне предварительно диспергируется с помощью ультразвука (40 кГц, 15 мин) и вводится в пигментную пасту грунтовки непосредственно на стадии диспергирования на лабораторном диссольвере (одноупаковочная композиция);

– способ 2: суспензия УНМ в растворителе ацетоне предварительно диспергируется с помощью ультразвука (40 кГц, 15 мин) и вводится в готовый лакокрасочный состав непосредственно перед его нанесением (двухупаковочная композиция) [3, 4].

Модифицированные лакокрасочные композиции наносили пневмораспылением на стандартные подложки: стеклянные пластины (ГОСТ 683); пластины из стали марок 08 кп или 08 пс (ГОСТ 16523). Формирование покрытий осуществляли в естественных условиях при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Через 2 суток после нанесения определяли физико-механические свойства покрытий (твердость по маятниковому прибору типа ТМЛ маятник А (ГОСТ 5233), прочность при ударе (ГОСТ 4765), адгезия методом решетчатых надрезов (ГОСТ 15140, 4-балльная шкала)), через 10 суток – стойкость к статическому воздействию агрессивных сред при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ по ГОСТ 9.403.

В таблице 1 представлены результаты исследования свойств покрытий на основе алкидной грунтовки, модифицированной суспензиями УНМ различной природы в ацетоне по способу 1.

Таблица 1 – Свойства модифицированной по способу 1 алкидной грунтовки и покрытий на ее основе

Наименование показателя	–	УНМ1	УНМ2 _{акт.}	УНМ2 _{неакт.}
Цвет покрытия	красно-коричневый			
Степень перетира, мкм, не более	35			
Массовая доля нелетучих веществ, %	50–55			
Время высыхания до степени 3 при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, мин, не более	20	21	22	20
Твердость по маятнику типа ТМЛ (А), отн. ед., не менее	0,36	0,4	0,39	0,41
Адгезия методом решетчатых надрезов, балл, не более	1	1	1	1
Прочность при ударе, см, не менее	100	100	100	100
Стойкость к статич. воздействию, сут., не менее				
– воды	3	5	15	15
– 0,5% раствора NaCl	1	2	4	4
– 3% раствора NaCl	1	4	4	4

Примечание – толщина покрытий 25–30 мкм.

Модифицирование антикоррозионного состава привело к небольшому увеличению твердости (8–14%) и значительному увеличению стойкости к статическому воздействию во всех растворах, что может быть связано с высокой адсорбционной способностью углеродных наноматериалов. Причем при введении углеродных наноматериалов с меньшей удельной поверхностью (УНМ2_{акт.}, УНМ2_{неакт.}) наблюдается более существенное улучшение защитных свойств. Так, одноупаковочный состав алкидной грунтовки, модифицированный УНМ2 как активированными, так и неактивированными, по сравнению с немодифицированными составами характеризуется

значительно более высокими показателями защитных свойств: солестойкость выше в 4 раза, а водостойкость – в 5 раз.

При введении УНМ на стадии диспергирования пигментной пасты на поверхности УНМ параллельно как и на поверхности пигментов и наполнителей адсорбируются молекулы растворителя и макромолекулы алкидно-стирольного олигомера. Наличие частиц с высокой удельной поверхностью сказывается на конформации и ориентации макромолекул в лакокрасочном материале, что влияет на доступность функциональных групп и степень сшивки пленкообразователя. Непосредственно присутствие УНМ в лакокрасочных композициях сказывается также и на степени наполнения, величину объемной концентрации пигментов (ОКП) и отношения ОКП к критической ОКП. Совокупность всех этих факторов и определяет значения показателей физико-механических и защитных свойств покрытий.

В таблице 2 представлены результаты исследования физико-механических и защитных свойств покрытий на основе алкидной грунтовки, модифицированной суспензией УНМ (0,01%) в ацетоне непосредственно перед нанесением (способ 2).

Таблица 2 – Свойства модифицированной по способу 2 алкидной грунтовки и покрытий на его основе

Наименование показателя	–	УНМ1	УНМ2 _{акт.}	УНМ2 _{неакт.}
Цвет покрытия	красно-коричневый			
Массовая доля нелетучих веществ, %	50–55			
Время высыхания до степени 3 при (20±2)°С, мин, не более	20	22	17	17
Твердость по маятнику типа ТМЛ (А), отн. ед., не менее	0,36	0,40	0,40	0,42
Адгезия методом решетчатых надрезов, балл, не более	1	1	1	1
Прочность при ударе, см, не менее	100	100	100	100
Стойкость к статич. воздействию, сут., не менее				
– воды	3	12	7	6
– 0,5% раствора NaCl	1	6	4	3
– 3% раствора NaCl	1	4	4	5

Примечание – толщина покрытий 25–30 мкм.

Модифицирование по способу 2 алкидной привело к небольшому увеличению твердости и увеличению стойкости к статическому воздействию во всех растворах, но в меньшей мере, чем в одноупаковочном, это может быть связано с дополнительным и более полным диспергированием УНМ на лабораторном диссольвере в первом случае. Возможно, при введении

суспензии УНМ в ацетоне на стадии диспергирования исключается вероятность оседания УНМ, т.к. на его поверхности адсорбировались макромолекулы пленкообразователя, и наноматериалы проявляют модифицирующие свойства в полной мере.

Установлено влияние удельной поверхности углеродных наноматериалов на модифицирующие свойства их суспензий: УНМ с большей удельной поверхностью лучше проявляют модифицирующие свойства при использовании их в виде двухупаковочных композиций, а УНМ с меньшей удельной поверхностью целесообразно вводить на стадии диспергирования пигментных паст при изготовлении лакокрасочных материалов. Одноупаковочный состав алкидной грунтовки, модифицированный УНМ₂ как активированными, так и неактивированными, по сравнению с немодифицированными составами характеризуется значительно более высокими показателями защитных свойств: солестойкость выше в 4 раза, а водостойкость – в 5 раз.

Введение суспензии УНМ в ацетоне непосредственно перед нанесением лакокрасочных составов (т.е. в виде двухупаковочных композиций) также приводит к улучшению защитных свойств: водостойкость выше в 2–4 раза, солестойкость – в 3–6 раз.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шашок Ж.С. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях / Ж.С. Шашок, Н.Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2014. – 232 с.
2. Грег С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. / С. Грег, К. Синг. – 2-е изд. – М. : «Мир», 1984. – 306 с.
3. Влияние способа введения наноразмерных добавок на свойства покрытий на основе модифицированных алкидных и эпоксидных грунтовок / А.Л. Шутова [и др.] / Труды БГТУ. – 2015. – №4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. – С. 115–120.
4. Дринберг С.А. Растворители для лакокрасочных материалов: справочник. – Спб: ХИМИЗДАТ, 2003. – 216 с.