

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 14800

(13) С1

(46) 2011.10.30

(51) МПК

C 09D 7/14 (2006.01)

C 09D 161/28 (2006.01)

(54)

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАКОКРАСОЧНОГО НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

(21) Номер заявки: а 20091448

(22) 2009.10.14

(43) 2011.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Прокопчук Николай Рома-
нович; Николайчик Анна Владими-
ровна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государствен-
ный технологический университет"
(ВУ)

(56) НИКОЛАЙЧИК А.В. и др. Труды Бе-
лорусского государственного техноло-
гического университета: Серия IV.
Химия и технология органических
веществ, 2008. - Вып. XVI. - С. 85-89.
RU 2312874 С1, 2007.
RU 2008102114 А, 2009.
RU 2223988 С2, 2004.
WO 2006/132254 А1.

(57)

Способ получения лакокрасочного нанокomпозиционного материала, при котором готовят суспензию углеродных нанотрубок в 4 %-ном растворе неонола в ацетоне при массовом соотношении компонентов 1:20 путем перемешивания на микродиспергаторе в течение 10 мин, полученную суспензию вводят в меламиноалкидный лак в количестве, обеспечивающем содержание в лаке 0,05 мас. % углеродных нанотрубок, и перемешивают на диссольтвере в течение 15 мин.

Изобретение относится к способу получения лаковых меламиноалкидных лакокрасочных материалов, содержащих углеродные наночастицы, предназначенных для производства меламиноалкидных эмалей, грунтовок и шпатлевок, применяемых в машине- и станкостроении.

В последние годы научный и практический интерес вызывают исследования по инкорпорированию в органическую полимерную матрицу лакокрасочного материала неорганических наночастиц, что, в основном, приводит к существенному изменению свойств модифицируемой матрицы и используется в области создания новых лакокрасочных материалов. Однако введение тонкодисперсных частиц углеродных нанодобавок неорганической природы в лакокрасочные материалы представляет сложность и требует выполнения дополнительных технологических мер для обеспечения лучшей совместимости указанных материалов.

Одним из распространенных способов введения углеродных нанодобавок в лакокрасочные материалы является формирование нанокomпозиции смешением базового лакокрасочного материала с суспензией углеродных наноматериалов в подходящем

ВУ 14800 С1 2011.10.30

растворителе. Предварительное смешение углеродных наноматериалов с органическим растворителем позволяет обеспечить дисперсность нанодобавок и улучшить совместимость неорганических нанодобавок с полимерной матрицей.

Так, известен способ введения углеродных нанотрубок, предварительно обработанных этанолом, в гибридный эпоксидно-силиконовый пленкообразователь [1]. Суспензия углеродного наноматериала в растворителе (15-45 % мас.) смешивается с эпоксидной и силиконовой смолой (55-85 % мас.). Полученный таким образом лакокрасочный материал обладает огнестойкостью, способностью к радиопоглощению и влагостойкостью. Вместе с тем, лакокрасочные покрытия, формируемые на основе композиции, полученной вышеуказанным способом, обладают недостаточно высоким уровнем адгезионных свойств и эластичности.

Известен способ внедрения углеродных нанодобавок, предварительно модифицированных химическим агентом. Предварительная подготовка углеродных нанотрубок заключается в химической модификации ее поверхности, а именно в окислении углеродных нанотрубок кислотой. Окисленные наноматериалы подвергают взаимодействию с ацилирующим агентом, чтобы в дальнейшем приготовить активные нанотрубки, содержащие ацилгалоидные группы. Активные нанодобавки вводят в полимер, содержащий концевые гидроксильные или концевые амино-группы. Таким способом получают разветвленный полимер, который можно использовать в качестве основы для лакокрасочных материалов с целью создания высокопрочных и радиопоглощающих покрытий [2]. Вместе с тем, данный способ имеет недостатки, заключающиеся в многостадийности, сложной технологической схеме и дороговизне его использования для получения нанокomпозиционных лакокрасочных материалов.

Известно изобретение, посвященное разработке нанокomпозиционного лакокрасочного материала, содержащего углеродные наночастицы, для формирования защитного покрытия [3] (прототип). Получение эпоксидной композиции для создания защитного покрытия с повышенными прочностными, адгезионными и водозащитными свойствами приготавливают путем введения необработанного химическими агентами углеродного наноматериала с использованием диспергирующей техники.

Приготавливают композицию, состоящую из эпоксидной смолы марки Э-41р, ультрадисперсного алмаза с размерами единичных частиц от 3 до 10 нм и удельной поверхностью 350-500 м²/г и отвердителя марки Э № 5 - раствора полиамидной смолы в ксилоле. Композицию перемешивают в течение 15 минут при 20 °С в бисерной мельнице при скорости вращения дисковой мешалки 9000 об/мин и наносят на подложку методом облива. Отверждают композицию в термошкафу при температуре 100 °С в течение 65 мин. Данный способ характеризуется простой технологической схемой и позволяет получать защитные нанокomпозиционные покрытия с высоким уровнем водозащитных свойств, но недостаточно высокими адгезией и прочностными свойствами.

Технической задачей изобретения является разработка способа введения углеродного наноматериала в лакокрасочный материал на основе органического пленкообразующего вещества с целью повышения адгезионных и физико-механических показателей покрытия.

Поставленная задача достигается использованием способа получения лакокрасочного нанокomпозиционного материала, при котором готовят суспензию углеродных нанотрубок в 4 %-ном растворе неонола в ацетоне при массовом соотношении компонентов 1:20 путем перемешивания на микродиспергаторе в течение 10 мин, полученную суспензию вводят в меламиноалкидный лак в количестве, обеспечивающем содержание в лаке 0,05 мас. % углеродных нанотрубок, и перемешивают на диссольвере в течение 15 мин.

Для получения нанокomпозиционного лакокрасочного материала используют углеродные нанотрубки (УНТ) отечественного производства (Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси) - синтетический материал с повышенной поверхностной активностью и структурообразующими свойствами.

BY 14800 C1 2011.10.30

В качестве меламиналкидного лака наноконпозиция содержит меламиналкидный лак марки МЛ-0159 (СТП 10-98).

В качестве диспергирующего агента используется добавка Неонол АФ 9-10 (ТУ 2483-077-05766801-98)- α -(Изононилфенил)- ω -гидрокси-полиокси-1,2-этанндиол формулы $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$. Оксиэтилированный нонилфенол на основе тримеров пропилена является высокоэффективным неионогенным поверхностно-активным веществом.

Для получения раствора Неонола в органическом растворителе используется ацетон химически чистый (ТУ 2633-018-44493179-98 с изм. № 1, 2).

Сравнение предлагаемого способа получения лакокрасочной композиции, содержащей углеродные наночастицы, со способом прототипа показывает, что отличием предлагаемого способа от известного является предварительная обработка поверхности наночастиц раствором поверхностно-активного вещества неионогенного типа Неонола в ацетоне.

Использование предварительной обработки поверхности нанотрубок α -(Изононилфенил)- ω -гидрокси-полиокси-1,2-этанндиолом способствует дезагрегации и, как следствие, достижению наилучших показателей лакокрасочных покрытий. Данная добавка является диспергирующим агентом, облегчающим совмещение углеродных нанодобавок с пленкообразующим веществом. Вероятно, Неонол взаимодействует с углеродом посредством углеводородных гидрофобных сегментов, в то же время оксиэтиленовые гидрофильные сегменты могут взаимодействовать с пленкообразующим через водородную связь.

Анализ источников информации показал, что использования способа введения углеродных нанотрубок в поликонденсационные органорастворимые лакокрасочные материалы путем предварительной обработки поверхности наночастиц Неонолом не обнаружено.

Неонол АФ 9-10 предварительно растворяют в ацетоне для приготовления 4 %-го раствора. Затем расчетное количество УНТ добавляют к раствору диспергирующего агента в ацетоне в соотношении 1:20 по массе. Суспензию перемешивают при комнатной температуре в течение 10 мин на микродиспергаторе фирмы ИКА марки Ultra Turrax Tube Drive. После этого добавляют необходимое количество меламиналкидного лака МЛ-0159 и помещают смесь в диссольвер Dispermat. Составление наноконпозиционного лакокрасочного материала происходит в диссольвере в течение 15 мин при скорости вращения фрезерной мешалки 1000-3000 об/мин.

Лакокрасочная композиция, содержащая наночастицы, наносится на стальные (сталь листовая холоднокатаная марки 08 кп) и жестяные (черная полированная жесть) подложки, предварительно очищенные от загрязнений и обезжиренные. Нанесение материала на окрашиваемую поверхность осуществляется методом облива. Покрытия формируются при температуре $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 30 мин в термощкафу.

Установлено, что оптимальной концентрацией УНТ для достижения наилучших эксплуатационных свойств наноконпозиционного меламиналкидного покрытия и себестоимости изготовления наноконпозиционного материала является 0,05 % от массы лака.

Внешний вид сформированных нанопокровтий характеризуется высоким качеством исполнения: гладкой поверхностью, без оспин, посторонних включений и других дефектов.

Способ получения наноконпозиционного лакокрасочного материала на основе меламиналкидного пленкообразующего вещества иллюстрируется примерами конкретного исполнения:

Пример 1.

Растворяют 0,015 г Неонола АФ 9-10 (ТУ 2483-077-05766801-98) в 0,4 г ацетона при комнатной температуре. К полученному раствору добавляют 0,02 г УНТ и переносят данную смесь в микродиспергатор фирмы ИКА марки Ultra Turrax Tube Drive, где в течение 10 мин при помощи циркониевых шариков диаметром 5 мм происходит диспергирование углеродного наноматериала в растворе Неонола в ацетоне химически чистом (ТУ 2633-

ВУ 14800 С1 2011.10.30

018-44493179-98 с изм. № 1, 2) при комнатной температуре. Приготовленная таким образом суспензия УНТ вводится в 40 г меламиналкидного лака марки МЛ-0159. Распределение суспензии УНТ в меламиналкидном лаке осуществляется при помощи диссольвера Dispermat, снабженного фрезерной мешалкой (1000 об/мин), в течение 15 мин. Составленную лакокрасочную композицию наносят на подложку методом облива. Отверждают композицию в термошкафу при температуре $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Толщина формируемого покрытия - 70-80 мкм.

Остальные примеры выполнены аналогично примеру 1, отличаются частотой вращения фрезерной мешалки диссольвера при составлении нанокomпозиционного лакокрасочного материала. Так, примеру 2 соответствует частота вращения мешалки 2000 об/мин, примеру 3-2500 об/мин, примеру 4 - 3000 об/мин.

Полученные вышеуказанным способом покрытия были подвергнуты комплексу испытаний в соответствии с действующими на территории Республики Беларусь стандартами для лакокрасочных покрытий, основные результаты которых приведены в таблице.

| Показатель | Предлагаемый способ | | | | Способ-прототип[3] |
|---|---------------------|----------|----------|----------|--------------------|
| | Пример 1 | Пример 2 | Пример 3 | Пример 4 | |
| Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл, не менее | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| Адгезия по методу решетчатых надрезов с обратным ударом, см, не менее | 15 | 20 | 17 | 13 | 10 |
| Прочность при ударе, см, не менее | 85 | 85 | 75 | 70 | 50 |
| Прочность при изгибе*, мм, не более | 2 | 2 | 2 | 2 | 20 |
| Твердость по маятниковому прибору, отн. ед. | 0,19 | 0,21 | 0,19 | 0,18 | |

* - чем ниже значение прочности при изгибе, тем лучше этот показатель.

Сравнение со способом прототипа показывает, что предлагаемый способ получения нанокomпозиции позволяет получать лакокрасочные материалы, способные к формированию покрытий с повышенными адгезионными и прочностными характеристиками. Так, адгезия по методу решетчатых надрезов возрастает с 1 до наивысшего 0 балла, в то время как адгезия по методу решетчатых надрезов с обратным ударом повышается в 2 раза. Кроме того, изготовление лакокрасочной нанокomпозиции по предлагаемому способу обеспечивает формирование покрытия с улучшенными физико-механическими характеристиками: прочность при ударе повышается примерно на 30 %, тогда как прочность при изгибе увеличивается в более значительной степени по сравнению с композицией прототипа (в 10 раз).

Таким образом, использование предлагаемого способа изготовления нанокomпозиционного лакокрасочного материала позволит получать покрытия с более высоким уровнем адгезионных и прочностных характеристик, что, в свою очередь, эквивалентно созданию покрытий, обеспечивающих более эффективную защиту покрываемых поверхностей.

Применение предлагаемого изобретения обеспечивает возможность создания высококачественных лакокрасочных материалов и покрытий на основе меламиналкидного лака МЛ-0159 с улучшенными технологическими, адгезионными, механическими и защитными свойствами, что, в свою очередь, позволяет продлить долговечность защищаемых металлических поверхностей и может с успехом применяться в машино- и станкостроении.

ВУ 14800 С1 2011.10.30

Источники информации:

1. Патент CN 101368065, МПК С 09D 183/04; С 09D 5/18; С 09D 163/00; С 09D 183/04; С 09D 5/18; С 09D 163/00, 2009.
2. Патент CN 1486927, МПК С 01В 31/02; С 01В 31/00; С 01В 31/02, 2004.
3. Патент РБ 11214, МПК⁷ С 09D 163/00, 2008 (прототип).