

Влияние углеродных наномодификаторов на свойства лакокрасочных материалов и покрытий

А.В. Николайчик*, П.Г. Становой**,

Н.Р. Прокопчук*, А.А. Мартинкевич*

**Учреждение образования «Белорусский государственный
технологический университет»*

***Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси*

Развитие промышленности неизбежно требует создания новых лакокрасочных материалов (ЛКМ) для получения покрытий с заданным комплексом свойств. Наиболее простой и эффективный путь регулирования свойств ЛКМ – введение различных наполнителей. Наполнителями для полимерных композиционных материалов могут служить практически все существующие и созданные материалы. Особый интерес представляют углеродные нанодисперсные модификаторы, имеющие перспективность использования в качестве высокоэффективных добавок к полимерным материалам.

Цель работы – модифицировать свойства промышленно производимых водно-дисперсионных и органорастворимых лакокрасочных материалов углеродными нанодобавками отечественного производства, а также установить влияние углеродных наномодификаторов на структуру и свойства модифицируемых материалов и покрытий.

Материал и методы. В качестве объектов исследования были выбраны современные алкидные, меламиноалкидные, акриловые эмали и грунтовки на водной и органической основе, использующиеся на предприятиях по окраске автомобильных деталей, а также в гражданском и промышленном строительстве. В качестве модифицирующих добавок использовались углеродные наноматериалы (УНМ) отечественного производства с повышенной поверхностной активностью и структурообразующими свойствами: углеродные нанотрубки (УНТ) и ультрадисперсный алмаз (УДА).

Исходя из литературных данных и собственного опыта, предварительно были выбраны концентрации используемых модифицирующих нанодобавок для одновременного повышения технических свойств лакокрасочных материалов и покрытий и минимизации затрат на их производство.

Лакокрасочные композиции получали путем введения в промышленно производимые лакокрасочные материалы отечественного и импортного производства расчетного количества модификатора с последующим перемешиванием до однородной массы на бисерной мельнице. Установлено, что наноуглеродные материалы хорошо совмещаются с акриловыми дисперсиями, а также с алкидными и акриловыми органорастворимыми материалами; при продолжительном хранении не расслаиваются и сохраняют свои вязкостные характеристики. Из полученных композиций отливали пленки на различные подложки и формировали покрытия в естественных или искусственных условиях (в термошкафу) в зависимости от марки базового лакокрасочного материала.

Методология проведенного исследования заключалась в изучении влияния модификаторов на структуру покрытий, а также в выяснении механизма и закономерностей изменения их основных эксплуатационных свойств с помощью современных методов исследования. В процессе экспериментальных исследований были использованы электронная микроскопия, методика

определения способности пленок к набуханию, а также следующие действующие на территории Республики Беларусь стандарты:

- определение адгезии покрытий (ГОСТ 15140-78);
- определение условной вязкости (ГОСТ 8420-74);
- определение эластичности пленки при изгибе (ГОСТ 6806-73);
- определение твердости покрытий по маятниковому прибору (ГОСТ 5233-89);
- определение твердости покрытий по Бухгольцу (ГОСТ 4765-73);
- определение прочности покрытий при ударе (ГОСТ 4765-73);
- определение стойкости покрытий к истиранию (ГОСТ 20811-75);
- определение яркости покрытий (ГОСТ 896-69).

Результаты и их обсуждение. *Модификация водно-дисперсионных лакокрасочных материалов углеродными наноматериалами.*

В последнее время водно-дисперсионные (ВД) лакокрасочные материалы получили большое применение не только в строительстве и в быту, но и в промышленности, так как по многим показателям успешно конкурируют с органорастворимыми ЛКМ. Вместе с тем при разработке лакокрасочных композиций на водной основе следует учитывать ряд особенностей водных дисперсий как пленкообразователей. В частности, значительное содержание гидрофильных компонентов осложняет задачу достижения необходимого уровня защитных свойств покрытий на основе водных ЛКМ.

С целью устранения указанных недостатков представляло интерес исследовать возможности модификации акриловых дисперсных систем наноуглеродными материалами, что позволило бы придать покрытиям на их основе новый комплекс технических свойств.

Основными водно-дисперсионными ЛКМ являлись акриловые грунтовки германского (фирма Remers) и отечественного (фирма МАВ) производства.

Сформированные в естественных условиях грунты были подвергнуты ряду испытаний, основные результаты которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Эксплуатационные характеристики ВД грунтов, содержащих нанотрубки, на основе акриловой грунтовки фирмы Remers

Наименование ЛКМ	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
Remers	0,37	49	50	1	1
Remers+0,05% мас.	0,40	53	55	1	1
Remers+0,1% мас.	0,43	95	60	1	1
Remers+0,25% мас.	0,43	100	65	1	0

Примечание: чем ниже значения прочности при изгибе и адгезии, тем лучше эти показатели.

Результаты модификации акриловой ВД грунтовки германского производства углеродными нанотрубками позволяют считать эту нанодобавку эффективной к данной лакокрасочной системе. Введение модификатора повышает твердость, прочность при ударе и адгезию по методу решетчатых надрезов. Твердость покрытия повышается незначительно – на 16%, прочность при ударе – в несколько большей степени – на 30%, тогда как адгезию полиакрилового покрытия удается увеличить с 1 до 0 баллов (0 балл – наивысшая адгезия по методу решетчатых надрезов). Для более точной оценки адгезионной прочности было проведено испытание модифицированных покрытий и немодифицированного образца методом решетчатых надрезов с обратным ударом. Результаты этого эксперимента приведены на рис. 1.

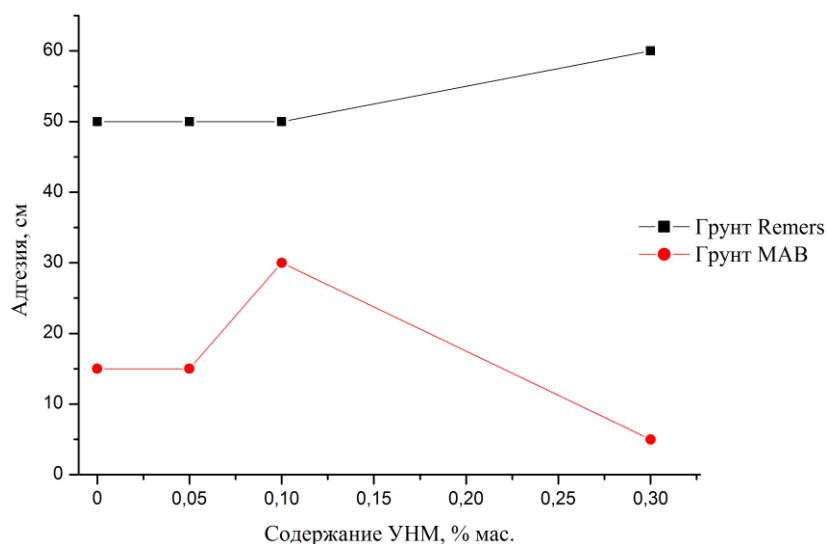


Рис. 1. Влияние количественного содержания углеродных нанодобавок на адгезию ВД грунтовочных покрытий.

Данные рис. 1 показывают, что адгезия грунта Remers закономерно повышается с увеличением содержания наномодификатора УНТ, а зависимость адгезии грунта МАВ от содержания модификатора имеет экстремальный характер с оптимумом, соответствующим концентрации наноалмазов 0,1% мас.

Таким образом, можно заключить, что нанокomпозиционные лакокрасочные покрытия на основе ВД грунтовки германского производства обладают необходимым комплексом ценных технических характеристик. Однако с целью снижения себестоимости лакокрасочной продукции, а также с вероятностью дальнейшего использования научных результатов в отечественном производстве, представляло интерес исследовать подобную модификацию ВД грунтовочных материалов производства Республики Беларусь (табл. 2).

Таблица 2

Эксплуатационные характеристики ВД грунтов, содержащих наноалмазы, на основе акриловой грунтовки фирмы МАВ

Наименование	Показатели
--------------	------------

ЛКМ	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
МAB	0,40	53	50	1	1
МAB+0,05% мас.	0,45	65	50	1	1
МAB+0,1% мас.	0,59	87	50	1	1
МAB+0,25% масс.	0,59	95	10	1	2

Установлено, что введение УНМ в водно-дисперсионную акриловую грунтовку отечественного производства также является целесообразным, хотя и в меньшей степени, чем в аналогичную грунтовку фирмы Remers. Так, при введении 0,1–0,25% мас. углеродных нанотрубок наблюдается увеличение твердости покрытия почти на 50%, тогда как прочность при изгибе остается неизменной, а адгезия и прочность к ударным воздействиям несколько снижаются. Более точное влияние наномодификаторов на адгезионные свойства акриловых ВД грунтов приведено на рис. 1, представляющем графические зависимости адгезии акриловых грунтов по методу решетчатых надрезов с обратным ударом от концентрации модификатора.

Модификация органорастворимых лакокрасочных материалов углеродными наноматериалами

Несмотря на увеличение темпов использования новых перспективных видов лакокрасочных материалов, по-прежнему большую долю рынка ЛКМ занимают традиционные (на органических растворителях) эмали и грунтовки. В связи с этим были проведены исследования по изучению поведения углеродных наноматериалов в органорастворимых лакокрасочных составах.

Ниже приведены основные физико-механические, адгезионные и оптические свойства сформированных нанопокрытий и грунтов (табл. 3–5).

Меламиноалкидная эмаль МЛ-12 красного цвета (ОАО «Лакокраска», г. Лида) – эмаль горячей сушки, предназначенная для окраски предваритель-но загрунтованных металлических поверхностей – сельхозтехники и автотранспорта.

При модификации эмали МЛ-12 наблюдается некоторое повышение твердости покрытия, возрастающее с увеличением концентрации модификатора. Выявленная зависимость позволяет считать УНТ добавкой, повышающей твердость полимерного материала при остальных неизменных показателях покрытия. Данное наблюдение имеет значимость, поскольку меламиноалкидные покрытия обладают твердостью, которую необходимо повышать.

Таблица 3

**Технические свойства покрытий на основе
меламиналкидной эмали МЛ-12, модифицированной УНТ**

Наименование ЛКМ	Условия отверждения покрытий	Толщина покрытия, мкм	Твердость по Бухгольцу, В	Твердость по маятниковому прибору, отн. ед.
МЛ-12	Сушка при 80°C в течение 60 мин до степени 3	30	90,9	0,15
МЛ-12	Сушка при 80°C в течение 60 мин и дополнительно при 120°C в течение 30 мин до степени 6	30	111,1	0,29
МЛ-12 +0,1% мас.	Сушка при 80°C в течение 60 мин до степени 3	30	117,6	0,19
МЛ-12 +0,1% мас.	Сушка при 80°C в течение 60 мин и дополнительно при 120°C в течение 30 мин до степени 6	30	117,6	0,31
МЛ-12 +0,25% мас.	Сушка при 80°C в течение 60 мин до степени 3	30	125	0,23
МЛ-12 +0,25% мас.	Сушка при 80°C в течение 60 мин и дополнительно при 120°C в течение 30 мин до степени 6	30	133,3	0,32

Грунтовка ГФ-021 (ОАО «Лакокраска», г. Лида) – грунтовка горячей сушки, предназначенная для грунтования металлических и деревянных поверхностей под покрытия различными эмалями. Температура сушки – (105±5)°C.

Таблица 4

**Технические свойства покрытий на основе
глифталевой грунтовки ГФ-021, модифицированной УНТ**

Наименование ЛКМ	Толщина покрытия, мкм	Адгезия, балл, не более	Твердость по Бухгольцу, В	Твердость по маятниковому прибору, отн. ед.	Прочность при изгибе, мм, не более	Яркость, усл. ед.
ГФ-021 красно-	60	4	40	0,53	12	89,1

коричневая						
ГФ-021 красно-коричневая +0,25% мас.	60	3	40	0,58	16	48,0
ГФ-021 серая	60	1	33,3	0,38	12	11,3
ГФ-021 серая +0,25% мас.	60	1	40	0,39	16	5,7

Приведенные данные свидетельствуют об увеличении наиболее ценного свойства лакокрасочного покрытия – адгезии (чем ниже балл, тем лучше этот показатель) и незначительном увеличении твердости покрытия. Вместе с тем введение УНТ в алкидную грунтовку приводит к некоторому снижению эластичности материала, которая косвенно характеризуется прочностью покрытия при изгибе (чем ниже значение прочности при изгибе, тем лучше этот показатель). Кроме того, снижается яркость ЛКП, что обусловлено интенсивной черной окраской вводимого модификатора.

Фасадная краска акриловая АК-124 (ОАО «Лакокраска», г. Лида) – ЛКМ естественной сушки, предназначенный для защитно-декоративной окраски стен гражданских, промышленных и общественно-бытовых зданий и сооружений во всех климатических зонах.

Таблица 5

Технические свойства покрытий на основе акриловой краски АК-124, модифицированной УНТ

Наименование ЛКМ	Толщина покрытия, мкм	Адгезия, балл, не более	Твердость по Бухгольцу, В	Твердость по маятнику, отн. ед.	Прочность при изгибе, мм, не более	Яркость, усл. ед.
АК-124 синяя	80	1	47,6	0,09	1	7,5
АК-124 синяя +0,25% мас.	80	1	50,0	0,12	1	5,8
АК-124 зеленая	80	1	41,7	0,13	1	36,0
АК-124 зеленая+0,25% мас.	80	1	43,5	0,14	1	14,4

Введение УНТ в пигментированный лакокрасочный материал на основе акрилового сополимера также способствует увеличению твердости и снижению яркости покрытия, которое объясняется некоторым потемнением лакокрасочного материала вследствие введения углеродных нанотрубок черного цвета.

Было интересно проверить влияние нанодобавок на свойства универсальных лакокрасочных материалов, широко используемых в быту. Поэтому была проведена модификация алкидной эмали ПФ-266, предназначенной для покрытия полов. Результаты этой модификации приведены в табл. 6.

Таблица 6

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

Наименование ЛКМ	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 +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

Результаты введения УНТ в универсальную алкидную эмаль ПФ-266 следующие: при введении всего лишь 0,05% мас. добавки прочность при ударе повышается в 2,5 раза. Однако твердость и адгезия модифицированных покрытий ниже, чем немодифицированного образца. Адгезия по методу решетчатых надрезов с обратным ударом с увеличением количества модификатора закономерно уменьшается (рис. 2).

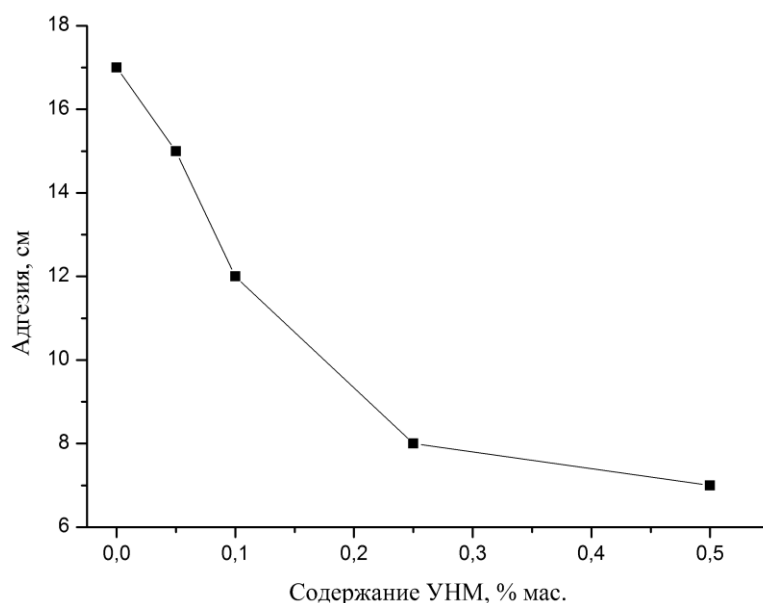


Рис. 2. Влияние количественного содержания углеродных нанотрубок на адгезию покрытия, сформированного из ПФ-266.

Результаты модификации пентафталевой эмали ПФ-266 свидетельствуют о целесообразности использования УНТ в качестве добавки, повышающей эластичность полимерного материала. Поскольку эмаль ПФ-266 предназначена для покрытия полов, то основным предъявляемым к ней требованием является способность к формированию покрытий с высокими значениями устойчивости к истиранию, которая в свою очередь прямо пропорциональна эластичности покрытия.

Из анализа мировой литературы известно, что нанодобавки могут значительно увеличивать стойкость к истиранию лакокрасочных покрытий [1]. В связи с этим было проведено исследование абразивостойкости, результаты которого не противоречат мировому опыту (табл. 7).

Таблица 7

Абразивостойкость алкидных и меламиноалкидных покрытий

Наименование системы	МЛ-12	МЛ-12 +0,5% мас. УНТ	ПФ-266	ПФ-266 +0,5% мас. УНТ
Абразивостойкость, мг	32	32	32	25

Примечание: чем ниже значение абразивостойкости, тем лучше этот показатель.

Как видно из табл. 7, абразивостойкость меламиноалкидного покрытия при его модификации наночастицами не изменяется, тогда как введение 0,5% мас. УНТ в алкидную пентафталевую 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 модификаторов на свойства лакокрасочных систем состоит из двух аспектов. С одной стороны, взаимодействие полимера с поверхностью модификатора приводит, по всей видимости, к ограничению подвижности полимерных цепей, которое эквивалентно образованию дополнительных физических узлов полимерной сетки. Повышение густоты трехмерной сетки меламиноалкидного материала при его модификации наночастицами доказано результатами исследования способности модифицированных и немодифицированного образцов к набуханию в ацетоне (рис. 3).

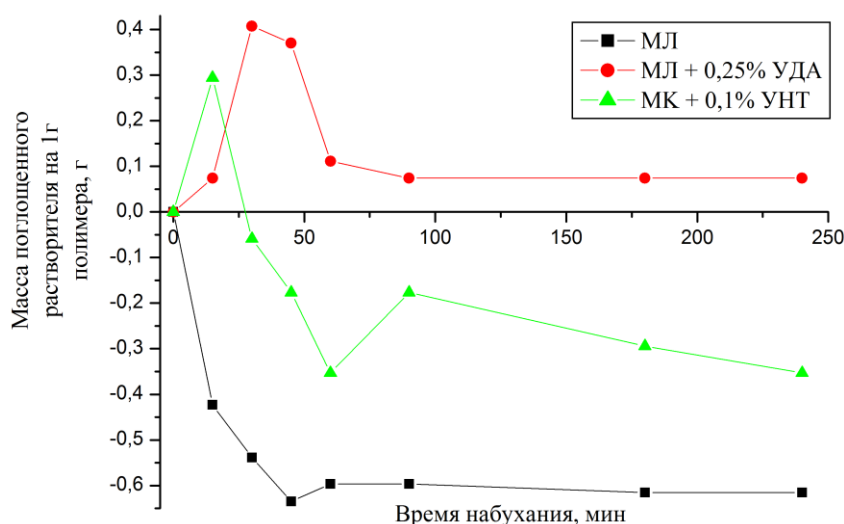


Рис. 3. Зависимость степени набухания от времени нахождения меламиноалкидных пленок в ацетоне.

С другой стороны, нанодобавки могут оказывать влияние на надмолекулярную структуру полимера, являясь зародышеобразователями кристаллизации [2]. Механизм их действия заключается, скорее всего, в образовании упорядоченных областей полимера на поверхности твердых частиц, играющих роль центров кристаллизации. Выполненные электронные микрофотографии меламиноалкидных покрытий подтверждают данное предположение и объясняют существенное изменение комплекса свойств покрытий при модификации их наноразмерными частицами.

С помощью электронной микроскопии установлено, что введение в меламиноалкидный лакокрасочный материал углеродных нанодобавок приводит к изменению надмолекулярной структуры полимера, а именно, способствует формированию мелкодендритной структуры, что повышает прочность лакокрасочного покрытия и его стабильность при химических и разрушающих воздействиях.

Закключение. В ходе выполненных исследований установлено, что введение УНМ в лакокрасочные материалы целесообразно и рекомендуется к практическому исполнению, так как положительно влияет на адгезию покрытий, прочность при ударных воздействиях, прочность при изгибе, твердость и защитные характеристики. Результаты данного исследования позволяют продлить долговечность защищаемых лакокрасочными покрытиями поверхностей и могут с успехом применяться в машиностроении, гражданском и промышленном строительстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Стокозенко, В.Н.** Нанотехнологии сегодня и завтра / В.Н. Стокозенко // Пром. окраска. – 2006. – № 3. – С. 22–24.
2. **Tongxiang, L.** Synthesis and properties of copper conductive adhesives modified by SiO₂ nanoparticles / L. Tongxiang, L. Bing // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2007. – Vol. 27, № 6. – P. 429–433.

S U M M A R Y

Here is given a short review about the influence of carbon nanoadditions on the characteristics of varnish-dye materials. During the researches it was been established that introduction of nanomodifications into organo-soluble and water dispersion materials promotes the formation of the cantings with an improved set of operational characteristics such as a heightened adhesion, solidity, safe factor under percussion forces, resistance to the abrasion. Here is proposed a mechanism of the influence of nanoadditions on the structure and characteristics of modified varnish-dye materials and coatings.

Поступила в редакцию 8.04.2010

