

УДК 691.175, 667.6

**ИЛЬИНЫХ Игорь Алексеевич**, НИТУ «МИСиС», Москва, Россия; аспирант;  
117403, г. Москва, Востряковский пр-д, 9, кв. 35; e-mail: ilinyh.igor@gmail.com

**ЮДИНЦЕВА Тамара Игоревна**, НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия; аспирант; 140730, Московская обл.,  
г. Рошаль, ул. Советская, 17А, кв. 57; e-mail: yudintsevatoma@gmail.com

**БУРМИСТРОВ Игорь Николаевич**, НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия; научный сотрудник;  
канд. техн. наук; 413125, г. Энгельс, ул. Колотилова, 36, кв. 99; e-mail: glas100@yandex.ru

**МАЗОВ Илья Николаевич**, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия;  
научный сотрудник; канд. хим. наук; 630090, Новосибирск, Морской пр-т, 19, кв. 30;  
e-mail: ilya.mazov@gmail.com

**КУЗНЕЦОВ Денис Валерьевич**, НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия; зав. каф.; канд. техн. наук;  
117624, Москва, ул. Скобелевская, 1, к. 7, кв. 69; e-mail: dk@misis.ru

**КУСКОВ Кирилл Васильевич**, НИТУ «МИСиС», г. Москва, Россия; лаборант; Московская обл.,  
Луховицкий р-н, дер. Головачево, ул. Мира, д. 134, кв. 12; e-mail: kkuskov@gmail.com

**ЮСУПОВ Хабиб Умаралиевич**, НИТУ «МИСиС», Москва, Россия; лаборант; 115419, г. Москва,  
2-й Донской пр-д, 9, комн. 731-2; e-mail: xabib.yusupov@yandex.ru

---

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ЭМАЛЕЙ ДЛЯ ДОРОЖНОЙ РАЗМЕТКИ

---

Статья посвящена модификации эмалей для дорожной разметки на основе пленкообразующего компонента Акрокам-23 многослойными углеродными нанотрубками (УНТ) с немодифицированной и окисленной поверхностью. Нанотрубки вводились в дорожную эмаль 2 способами: непосредственно в раствор связующего с интенсивным ультразвуковым диспергированием или путем предварительного получения порошкообразного сухого модификатора (концентрат нанотрубок в нефтеполимерной смоле), растворимого в дорожной эмали. В работе исследовано влияние метода введения нанотрубок в эмаль на износостойкость. С применением метода термогравиметрического анализа исследованы свойства концентратов УНТ в нефтеполимерной смоле. Испытания полученных эмалей на износостойкость показали, что непосредственное введение УНТ в эмаль для дорожной разметки дает заметно больший упрочняющий эффект, чем введение через концентрат в нефтеполимерной смоле, однако непосредственное введение осложнено технологическими затруднениями. Поверхностно модифицированные УНТ, введенные через концентрат в нефтеполимерной смоле, не влияют на величину износостойкости, а исходные – увеличивают ее на 20%. В представленном исследовании показано, что зависимость абразивного износа от концентрации УНТ имеет заметный минимум. При содержании многослойных УНТ 0,001% можно добиться максимального (на 40%) повышения износостойкости.

**Ключевые слова:** эмаль для дорожной разметки, полимерное связующее, углеродные нанотрубки, нефтеполимерная смола, износостойкость.

## Введение

Среди широкого многообразия материалов, применяемых для изготовления дорожной разметки, наиболее универсальным продуктом является краска (эмаль) для дорожной разметки. В современных условиях приоритетным направлением повышения срока службы дорожной разметки на российских дорогах является решение проблемы создания более качественных красок с увеличенным сроком службы и повышенной устойчивостью к абразивным воздействиям. К основным критическим показателям, требующим повышения, относятся износостойкость, адгезия к асфальтобетону и световозвращающие характеристики. В связи с этим в данной работе рассматривается одно из возможных направлений улучшения механических свойств дорожной разметки – повышение устойчивости к абразивному износу. В качестве полимерного пленкообразующего компонента для исследуемых эмалей дорожной разметки выбран раствор термопластичного полимерного связующего Акрокам-23.

Благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств углеродные нанотрубки (УНТ) эффективно используются для армирования полимерных композитов на микро- и наноуровне. Эффективность наполнителей на основе УНТ обусловлена очень высокими показателями их механических свойств, сверхмалыми (нано-) размерами и высококоразвитой удельной поверхностью. Однако в области применения УНТ существует ряд проблем, вызванных сложностью их диспергирования, плохой смачиваемостью поверхности УНТ большинством полимерных связующих и склонностью к агломерации и «спутыванию» [1–3]. Поэтому проблема создания технологий эффективной гомогенизации и функционализации УНТ для обеспечения высоких механических свойств композитов является важной научно-технической задачей.

Целью данной работы является исследование влияния концентрации и поверхностной модификации УНТ на устойчивость к абразивному износу эмали для дорожной разметки на основе пленкообразующего связующего Акрокам-23.

## Экспериментальная часть

В качестве пленкообразующего компонента для изготовления эмали для дорожной разметки использован раствор термопластичного полимерного связующего на основе сополимеров стирола и акрилатов – Акрокам-23 (ТУ 2216-197-07507802-2003), в качестве наполнителя выбран белый микрокальцит фракции 5 мкм (ТУ 5743-002-63925093-2009). Для модификации эмали использованы многослойные УНТ (МУНТ) диаметром  $30 \pm 10$  нм, средней длиной  $\geq 10$  мкм и удельной поверхностью  $\geq 120$  м<sup>2</sup>/г (производство Nanocyl, Бельгия. Торговая марка NC7000). В качестве полимерной матрицы порошкового модификатора использовали нефтеполимерную смолу (НПС) Пиропласт-2К.

Приготовление модифицированной эмали для дорожной разметки осуществляли по 2 методикам:

- 1) ультразвуковым диспергированием МУНТ в Акрокам-23;
- 2) изготавливали порошковый модификатор на основе МУНТ и НПС, который впоследствии вводили в дорожную эмаль.

По 1-му методу навеска МУНТ добавляется в заданный объем Акрокам-23, перемешивается, обрабатывается ультразвуком (УЗ) (мощность – 200 Вт на 100 мл суспензии) с помощью погруженного ультразвукового гомогенизатора UP200S в течение 10 мин (обработка велась циклически: 2 мин – озвучивание, 2 мин – пауза). В полученную суспензию вводили микрокальцит в количестве 50 мас.%. Упрощенный состав эмали использован в данной работе для уменьшения количества факторов, влияющих на полученные результаты и повышения их воспроизводимости.

По 2-му методу диспергирование МУНТ осуществляли в НПС (МУНТ вводили в количестве 1 мас.%) в 2 стадии: сначала помол с помощью механической мельницы-ступки Pulverisette 2 (Fritsch, Германия) в течение 10 мин, потом расплавление полученного порошка и обработка УЗ в течение 5 мин при тех же условиях, что и для Акрокам-23. Полученный гомогенизированный расплав охлаждали, измельчали с помощью механической мельницы-ступки в течение 3 мин. Порошок модификатора вводили в заданном количестве по той же технологии, что и МУНТ.

Испытания на определение абразивного износа проводили на лабораторной установке, изготовленной в соответствии с эскизом (рис. 1).

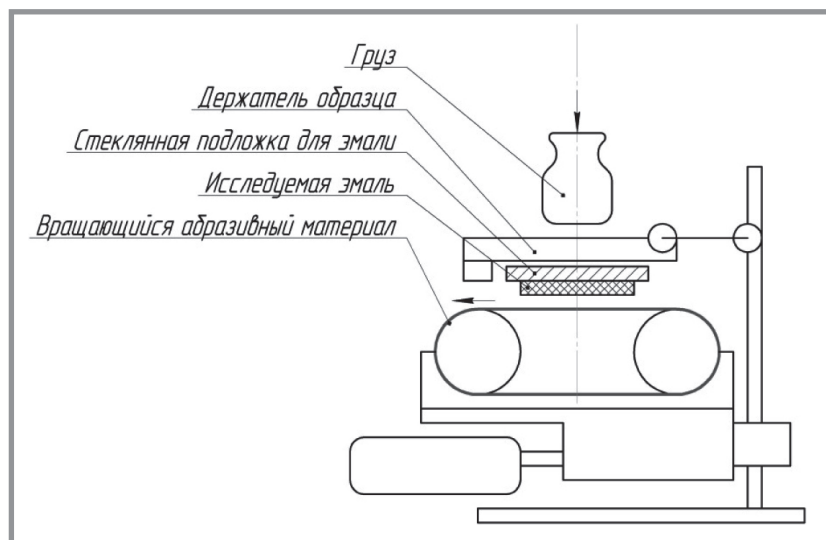


Рис. 1. Лабораторная установка для исследования лакокрасочных материалов на абразивный износ

Испытательные образцы для исследования на абразивный износ изготавливали поливом: 10 мл исследуемого состава эмали наливали на стеклянную подложку фиксированного размера 110x110x4 мм и высушивали в течение 1 суток под вытяжкой. Фиксировали массу исходного стекла ( $m_{\text{ст}}$ ) и массу стекла с эмалью после сушки ( $m_{\text{ст+э}}$ ). Толщина слоя высушенной эмали должна быть  $\geq 300$  мкм. Исследуемый образец размещали в держателе (см. рис. 1). Устанавливали заданную нагрузку ( $500 \pm 1$  г) и включали привод. Линейная скорость наждачной бумаги – 1 м/с, размер абразивного зерна наждачной бумаги – 63 мкм. После выдерживания образца в течение заданного времени ( $5 \text{ мин} \pm 2 \text{ с}$ ) определяется его остаточная масса ( $m_{\text{ост}}$ ). Износ по массе определяли по формуле:

$$W = [(m_{\text{ст+э}} - m_{\text{ст}}) / (m_{\text{ост}} - m_{\text{ст}})] \times 100\% .$$

## Результаты и обсуждение

Основу материала Акрокам-23 составляют акриловые сополимеры (ТУ 2216-197-07507802-2003). Данные спектроскопии сухого остатка Акрокам-23, полученные при помощи инфракрасного Фурье-спектрометра, подтверждают наличие сложноэфирных функциональных групп в макромолекулах.

В качестве растворителей, на основе которых изготовлен исследуемый раствор акрилатов (Акрокам-23), использовали смесь уайт-спирита (жидкие алифатические и ароматические углеводороды, кипящие в пределах 155–200°C) и толуола. Массовое содержание сополимеров в исследуемом материале Акрокам-23, согласно результатам анализа, – 51%, вязкость состава – 130 Па·с.

В связи с наличием в матрице Акрокам-23 полярных функциональных групп для модификации были использованы как исходные МУНТ, так и окисленные азотной кислотой (МУНТ<sub>ок</sub>) по методике, представленной в работе [3].

Введение МУНТ непосредственно в Акрокам-23, вероятнее всего, обеспечит более равномерное распределение, но с технологической точки зрения удобнее вводить порошкообразный модификатор, содержащий предварительно диспергированные МУНТ, так как введение модификатора возможно на любой стадии производства или перед нанесением и для различных видов материалов, в том числе термопластиков без применения специального диспергирующего оборудования. На эффективность работы модификатора влияет много различных факторов, в том числе – растворимость его в полимерной основе дорожной краски и адгезия к поверхности нанотрубок, содержание в модификаторе МУНТ и равномерность их распределения.

Фактическая концентрация МУНТ и МУНТ<sub>ок</sub> в составе после его изготовления была исследована методом термогравиметрического анализа (ТГА) в среде азота, результаты которого отражены на рис. 2. Кривые 1 и 2, соответствующие разрушению исходных и окисленных УНТ, показывают, что в диапазоне температур 30–500°C потери массы практически не происходит. В то же время для исходной НПС (кривая 3) при температурах порядка 500°C остаточная масса НПС составляет около 6,5%. Потери массы образцов с нанотрубками несколько меньше (кривые 4 и 5).

Если предположить, что МУНТ и МУНТ<sub>ок</sub> не влияют на процесс коксообразования НПС, то фактическую концентрацию нанотрубок можно рассчитать как разницу остаточной массы модификатора и остаточной массы НПС. Потерей массы нанотрубок можно пренебречь, т.к. она имеет небольшое значение и при их концентрации порядка 1% будет весьма мала. Таким образом, фактическая концентрация МУНТ составляет 4,0 мас.%, а МУНТ<sub>ок</sub> – 5,5 мас.%. Заметное увеличение концентрации

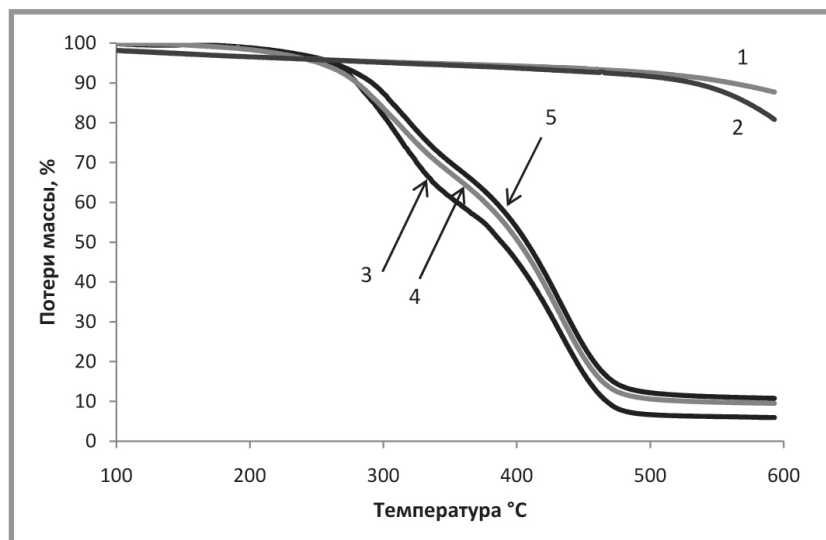


Рис. 2. Результаты ТГА модификаторов на основе НПС:

1 – УНТ окисленные; 2 – УНТ исходные; 3 – НПС; 4 – НПС + УНТ исходные (1%);  
5 – НПС + УНТ окисленные (1%)

нанотрубок объясняется частичным разрушением связующего (НПС) на стадии производства модификатора. Это разрушение обусловлено наличием в НПС низкомолекулярных летучих, которые удаляются при плавлении и обработке УЗ и вероятной деструкцией НПС при нагреве и УЗ-воздействии.

По данным дифференциального термического анализа (ДТА) (рис. 3), деструкция НПС в среде азота протекает в 2 стадии: 1-я, экзотермическая, при температурах 250–350°C соответствует термодеструкции и карбонизации (потеря массы около 40–45%, см. рис. 2, кривые 3–5); 2-я, также экзотермическая, при 350–500°C соответствующая деструкции и процессам возгонки графитизированных остатков.

Модификаторы на основе НПС вводили в исследуемую модельную эмаль в количестве, соответствующем содержанию нанотрубок, равном 0,001 мас.% от количества полимерной основы связующего. В том же количестве исходные МУНТ вводили в Акрокам-23. Исследование абразивного износа полученных образцов показало, что введение МУНТ непосредственно в Акрокам-23 намного эффективнее, чем введение через концентрат в НПС (рис. 4).

МУНТ, введенные через концентрат, обеспечивают повышение износостойкости на 20%. При этом окисленные МУНТОК, обладающие

И.А. ИЛЬНИХ и др. Исследование влияния многослойных углеродных нанотрубок...

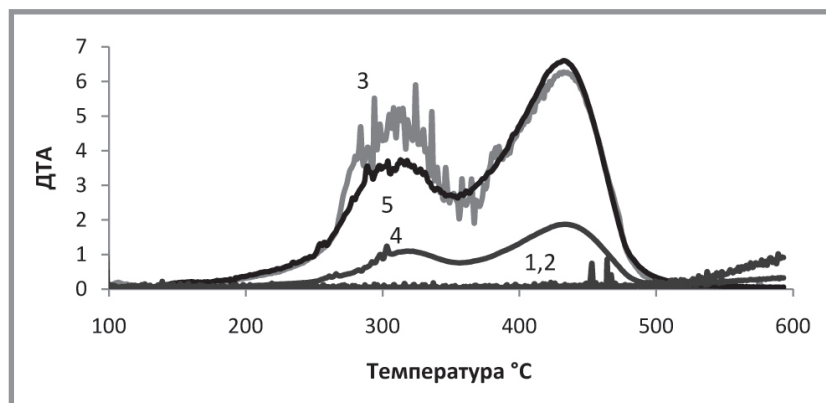


Рис. 3. Результаты ДТА модификаторов на основе НПС:  
1 – УНТ окисленные; 2 – УНТ исходные; 3 – НПС; 4 – НПС + УНТ исходные (1%);  
5 – НПС + УНТ окисленные (1%)

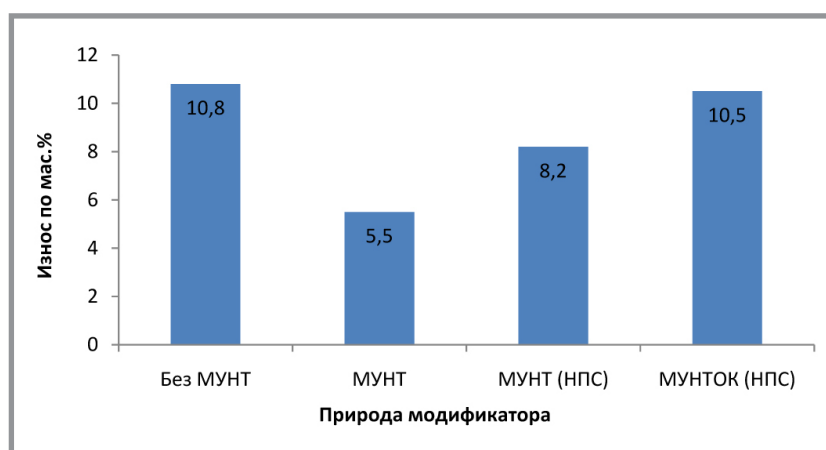


Рис. 4. Абразивный износ образцов эмалей с добавками 0,001 мас.% МУНТ, введенными различными способами

некоторым количеством полярных карбоксильных, карбонильных и гидроксильных групп, практически не влияют на износостойкость эмали. Это, вероятно, связано с тем, что в матрице Акрокам-23 преобладают неполярные участки макромолекул, а растворитель – неполярные толуол и уайт-спирит. Поэтому наличие полярных групп ухудшает адгезию связующего к нанотрубкам, несмотря на наличие в Акрокам-23 небольшого количества полярных сложноэфирных групп.

Введение МУНТ непосредственно в Акрокам-23 производили при варьировании концентраций в диапазоне от 0,0005 до 0,010 мас.% от количества полимерной основы связующего.

Зависимость величины абразивного износа образцов эмалей, модифицированных путем непосредственного введения МУНТ в Акрокам-23, представлены на рис. 5.

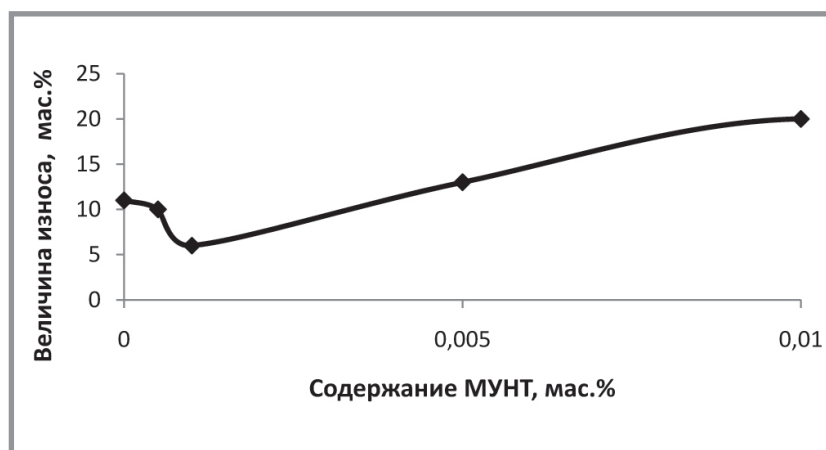


Рис. 5. Зависимость величины абразивного износа образцов модифицированных эмалей от содержания МУНТ

Анализ приведенной зависимости показывает, что при малых количествах УНТ наблюдается заметное снижение износа. Сложная зависимость величины износа от концентрации МУНТ может объясняться двухсторонним влиянием нанотрубок на структуру композита: с одной стороны, МУНТ оказывают армирующий эффект, а с другой – при плохом диспергировании могут формироваться дефекты вследствие наличия агрегатов. При больших концентрациях МУНТ, вероятнее всего, не распределяются равномерно, и поэтому износ возрастает.

## Выводы

В данной работе получены образцы эмалей для дорожной разметки на основе пленкообразующего компонента Акрокам-23 и МУНТ с немодифицированной и окисленной поверхностью. Нанотрубки вводились в полимерное связующее как в исходном виде, так и через предварительно приготовленный концентрат в НПС.

С применением метода ТГА установлено, что для обеспечения заданной концентрации МУНТ в модификаторе необходимо учитывать протекающее в процессе его изготовления увеличение концентрации



*И.А. ИЛЬИНЫХ и др. Исследование влияния многослойных углеродных нанотрубок...*

нанотрубок вследствие удаления из матрицы (НПС) летучих и частичной деструкции.

Установлено, что непосредственное введение МУНТ в эмаль для дорожной разметки дает больший эффект упрочнения, чем введение через концентрат в НПС.

Поверхностно модифицированные МУНТ, введенные через концентрат в НПС, не влияют на величину износостойкости, а исходные увеличивают её на 20% .

Зависимость абразивного износа от концентрации МУНТ имеет заметный минимум, соответствующий концентрации исходных нанотрубок, равной 0,001% . При таком содержании МУНТ износ по массе снижается более чем на 40% .

---

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (государственный контракт №14.513.11.0108).*

**Библиографический список:**

1. *Andrews R. Weisenberger M.C.* Carbon nanotube polymer composites. *Curr. Opin. Solid State Mater Sci.*, 2004, Vol. 8, pp. 31–7.
2. *Mazov I.N., Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Romanenko A.I., Anikeeva O.B., Buryakov T.I., Korovin E.Yu., Zhuravlev V.A., Suslyayev V.I.* Electro-physical and Electromagnetic Properties of Pure MWNTs and MWNT/PMMA Composite Materials Depending on Their Structure. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 2010. Vol. 18, pp. 505–515.
3. *Mazov I.N., Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Rudina N.A., Romanenko, T.I. Buryakov, Anikeeva O.B., Macutkevic J., Seliuta D., Valusis G., Bannys J.* Structure and Electrophysical Properties of Multiwalled Carbon Nanotube/Polymethylmethacrylate Composites Prepared Via Coagulation Technique. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2011. Vol. 3, pp. 18–23.

**Уважаемые коллеги!**

**При использовании материала данной статьи просим делать библиографическую ссылку на неё:**

*Ильиных И.А., Юдинцева Т.И., Бурмистров И.Н. и др.* Исследование влияния многослойных углеродных нанотрубок на износостойкость полимерных эмалей для дорожной разметки // *Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал*. – М.: ЦНТ «НаноСтроительство». 2013. – Том 5, № 5. – С. 27–38. URL: [http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild\\_5\\_2013.pdf](http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_5_2013.pdf) (дата обращения: \_\_ \_\_ \_\_ \_\_ \_\_).

УДК 691.175, 667.6

**IL'INYKH Igor Alexeyevich**, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia; Graduate Student, 117403, Moscow, Vostryakovsky proezd, 9, Apt. 35; ilinyh.igor@gmail.com

**YUDINTSEVA Tamara Igorevna**, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia; Graduate Student, 140730, Moscow region, Roshal st. Sovetskaya Str., 17A, Apt. 57; yudintsevatoma@gmail.com

**BURMISTROV Igor Nikolayevich**, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia; Researcher; PhD in Engineering, 413125, Engels, str. Kolotilova, 36, Apt. 99; glas100@yandex.ru

**MAZOV Ilya Nikolayevich**, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia; Researcher; PhD, 630090, Novosibirsk, Morskoy pr 19–30; ilya.mazov@gmail.com

**KUZNETSOV Denis Valerievich**, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia; Head of Chair; PhD in Engineering; 117624, Moscow, ul. Skobelevskaya, 1, room 7, apt. 69; dk@misis.ru

**KUSKOV Kirill Vasilievich**, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia; Laboratory Assistant; 140503, Moscow region, Lukhovitskii borough, village Golovachevo, st. Mira, 134, 12; kkuskov@gmail.com

**YUSUPOV Habib Umaralievich**, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia; Laboratory Assistant, 115419, Moscow, 2-Donskoy, proezd, 9, Room 731-2; xabib.yusupov@yandex.ru

---

## INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES ON WEAR RESISTANCE OF THE ROAD MARKING POLYMER PAINT

---

The paper is devoted to the modification of enamels for road marking on the basis of binding Akrokam-23 with multi-walled carbon nanotubes with an unmodified and oxidized surface. There are two methods to introduce nanotubes into the enamel traffic. One is to introduce nanotubes directly to the binder solution with intensive ultra-sonic dispersion. Another one is to obtain preliminarily dry powdered modifier (nanotubes concentrate in petroleum resin) which is soluble in road enamel.

The aim of the investigation was to determine how method of introduction of nanotubes into enamel affects its wear resistance. Using method of thermogravimetric analysis the properties of MWCNTs concentrates in the petroleum resin have been studied. The tests of obtained enamels on the wear resistance showed that the direct introduction of MWCNTs in enamel for road marking gives much greater strengthening effect than the introduction of petroleum resin concentrate. However the direct introduction is characterized by numerous technological difficulties. Surface modified carbon nanotubes which were introduced through the concentrate LES do not affect the value of wear resistance but the initial nanotubes increase this value by 20%. In the present study it is shown that the dependence between abrasive wear and concentration of MWCNTs possess significant minimum. When the concentration of multi-walled carbon nanotubes equals to 0.001% the maximal increase of wear resistance (by 40%) can be achieved.

**Key words:** road marking paint, polymeric binder, carbon nanotubes, petroleum resin, wear resistance

**References:**

1. *Andrews R., Weisenberger M.C.* Carbon nanotube polymer composites. *Curr. Opin. Solid State Mater Sci.*, 2004, Vol. 8, pp. 31–7.
2. *Mazov I.N., Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Romanenko A.I., Anikeeva O.B., Buryakov T.I., Korovin E.Yu., Zhuravlev V.A., Suslyayev V.I.* Electro-physical and Electromagnetic Properties of Pure MWNTs and MWNT/PMMA Composite Materials Depending on Their Structure. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2010. Vol. 18, pp. 505–515.
3. *Mazov I.N., Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Rudina N.A., Romanenko, T.I. Buryakov, Anikeeva O.B., Macutkevic J., Seliuta D., Valusis G., Bannys J.* Structure and Electrophysical Properties of Multiwalled Carbon Nanotube/Polymethylmethacrylate Composites Prepared Via Coagulation Technique. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2011. Vol. 3, pp. 18–23.

**Dear colleagues!****The reference to this paper has the following citation format:**

*Il'inykh I.A., Yudintseva T.I., Burmistrov I.N. etc.* Investigation of the influence of multi-walled carbon nanotubes on wear resistance of the road marking polymer paint. *Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal*, Moscow, CNT «NanoStroitelstvo». 2013, Vol. 5, no. 5, pp. 27–38. Available at: [http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild\\_5\\_2013.pdf](http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_5_2013.pdf) (Accessed \_\_\_\_). (In Russian).