

# КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОТВЕРЖДЕННОЙ КОМПОЗИЦИИ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНОГО ПОКРЫТИЯ

В. Н. Богданов<sup>1,2</sup>, О. А. Воронцова<sup>1,2</sup>, А. И. Везенцев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Белгородский государственный национальный исследовательский университет (НИУ БелГУ), кафедра общей химии

<sup>2</sup> ООО «Научно-технологический центр «Строительные технологии»

## ВВЕДЕНИЕ

В лакокрасочные материалы (ЛКМ) входят два основных компонента — жидкая фаза, представленная пленкообразующими или пленкосвязующими веществами (идентичные понятия в отечественной терминологии), и твердая фаза, которая представлена пигментами, наполнителями и др. Пленкообразующие вещества ЛКМ предназначены для связывания частиц пигмента и создания на окрашиваемой подложке материала хорошо сцепляющегося с поверхностью покрытия, которое должно быть достаточно твердым и прочным.

Законодательные ограничения использования органических растворителей вынуждают производителей ЛКМ пересматривать рецептуры материалов в сторону увеличения содержания нелетучих веществ.

Результаты исследований, проведенных агентством Symbol-Marketing [1], показывают, что строительные и торговые организации чаще всего закупают такие виды ЛКМ, как грунтовки, водно-дисперсионные краски и эмали. Их используют более 90% организаций, занимающихся ремонтно-строительными работами. Российские производители ориентированы в основном на производство алкидных и масляных красок и эмалей и не способны полностью удовлетворить спрос на этот вид ЛКМ. В итоге почти треть от объема потреблений водно-дисперсионных ЛКМ — продукция импортного производства. Рынок водно-дисперсионных ЛКМ имеет большой потенциал развития, на текущий момент доля этого вида продукции в российской структуре рынка ЛКМ значительно уступает аналогичному мировому показателю. Водно-дисперсионные ЛКМ уже в 2005 г. занимали порядка 60–70% от общемирового рынка ЛКМ.

Общий объем рынка ЛКМ в России, по данным межрегиональной ассоциации «Система межрегиональных маркетинговых центров», составляет 700–750 тыс. тонн, по данным Госкомстата, — около 1000 тыс. тонн [2]. При этом объем рынка продолжает расти.

Органические компоненты (пленкообразователи и растворители) оказывают токсическое воздействие на организм человека, как при синтезе пленко-

образователей, так и при производстве материалов и даже при окрашивании. Органические покрытия, например, эпоксидные, имеют низкую стойкость к микробиологическим воздействиям [3], они горючи и взрывоопасны. Сравнительно недолговечны: в случае применения, наиболее часто встречаемого, механического ручного способа очистки поверхности при эксплуатации в атмосферных условиях срок службы покрытия на органическом пленкообразователе составляет 1–2 года [4].

Что касается водно-дисперсионных красок, связующими в которых является полимер, в первую очередь латексных и силикатных красок, они имеют невысокую устойчивость к истиранию, их не рекомендуют применять для металлических поверхностей. Еще один существенный недостаток чисто силикатных красок — его двухупаковочность, то есть пигменты необходимо смешивать со связующим непосредственно перед нанесением. Краска после смешения должна быть использована в течение небольшого промежутка времени, указанного производителем. Компоненты краски смешивают в течение 30–40 мин в шаровой мельнице вместе с требуемым количеством жидкого стекла. Готовую краску процеживают через сито, разливают в металлические бидоны и доставляют на объекты, где используют в течение 12–24 ч [5].

Предпосылкой данного исследования является создание нетоксичной негорючей взрывобезопасной водоразбавимой одноупаковочной краски.

В данной работе исследовано влияние состава неотвержденной композиции пленкообразователя защитного покрытия на основе нанодисперсных гидросиликатов калия на поверхностное натяжение, адгезию, смачивание и растекаемость.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Качество пленкообразователя характеризуется такими основными показателями, как вязкость, поверхностное натяжение, содержание летучих и нелетучих веществ, наличие гелей и микрогелей, размер частиц, коллоидная стабильность, адгезионная прочность. От вида и состава этих показателей зависит консистенция краски, прочность, твердость и долговечность образующегося покрытия.

Величина поверхностного натяжения неотвержденных пленкообразователей лаков и красок во многом зависит от природы растворителей. В настоящее время наиболее употребительными растворителями являются органические (ароматические и алифатические углеводороды, сложные эфиры, спирты, кетоны), для которых поверхностное натяжение колеблется в пределах  $\sigma = 22\text{--}36$  мДж/м<sup>2</sup>. С увеличением концентрации растворителей поверхностное натяжение неотвержденных ЛКМ снижается, причем тем значительно, чем меньше поверхностное натяжение взятых растворителей. Наиболее высокие значения поверхностного натяжения имеют краски, в которых растворителем или дисперсионной средой служит вода, так как поверхностное натяжение воды значительно выше, чем для органических растворителей:  $\sigma = 72,7$  мДж/м<sup>2</sup>. Водоразбавимые краски неудовлетворительно смачивают гидрофобные и плохо обезжиренные поверхности. Соотношение значений поверхностного натяжения пленкообразователя и растворителя имеет большое значение в процессах формирования покрытий из растворов. Для уменьшения поверхностного натяжения в состав водоразбавляемых красок вводят спирты, а водно-дисперсионных — поверхностно-активные вещества (ПАВ). Присутствие неионогенных ПАВ благоприятно сказывается и на поверхностной активности неводных красок. ПАВ позволяют одновременно регулировать и другие свойства красок: реологические, электрические (способность заряжаться в электрополе), стабильность (отсутствие расслоения) при хранении.

Адгезия, смачивание и растекание относятся к межфазным взаимодействиям, которые происходят между конденсированными фазами. Явления смачивания и растекания тесно связаны с действием сил адгезии и когезии. Адгезия (прилипание) — это молекулярное притяжение между поверхностями двух соприкасающихся разнородных твердых или жидких фаз. Адгезия является причиной склеивания двух разных веществ за счет действия физических или химических межмолекулярных сил. Работу адгезии  $W_A$  рассчитывают на основании экспериментальных значений поверхностного натяжения на границе жидкость–газ ( $\sigma$ ) и краевого угла смачивания ( $\theta$ ) по уравнению Дюпре–Юнга [6]:

$$W_A = \sigma \times (1 + \cos \theta). \quad (1)$$

Известно, что адгезионная прочность покрытия коррелирует с работой адгезии [7].

Когезия — сцепление частей одного и того же однородного тела (жидкого или твердого). Когезия обусловлена химической связью между составляющими тело частицами (атомами, ионами) и межмолекулярным взаимодействием. Работа когезии определяется затратой энергии на обратимый изотермический разрыв тела по сечению, равному

единице площади, так как при разрыве образуется поверхность в две единицы площади, то работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения на границе с газом [6]:

$$W_K = 2\sigma. \quad (2)$$

Смачивание неотвержденной композицией подложки, на которую она наносится, и растекание по ней, имеют большое значение. Краевой угол смачивания характеризует контактное взаимодействие неотвержденной композиции пленкообразователя с твердой поверхностью. Работа смачивания рассчитывается по формуле [8]:

$$W_{CM} = \sigma \times \cos \theta. \quad (3)$$

Смачивание (коэффициент смачивания  $S$ ) количественно характеризуется косинусом краевого угла смачивания и определяется отношением работы адгезии к работе когезии для смачивающей жидкости (относительная адгезия):

$$S = W_A / W_K = (1 + \cos \theta) / 2. \quad (4)$$

Растекаемость является важным технологическим параметром, так как от этого параметра зависят блеск, ровность поверхности покрытия, наличие или отсутствие кратеров, шагрени. Этот параметр характеризуется коэффициентом растекания:

$$f = W_A - W_K = \sigma \times (\cos \theta - 1). \quad (5)$$

Для случая растекания жидкости по твердой подложке коэффициент растекания не может быть положительным, так как  $\cos \theta - 1 < 0$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленкообразователь представлен неорганической и органической составляющей.

В качестве неорганической части пленкообразователя использовали водный раствор нанодисперсного гидросиликата калия (МОНОСИЛ К, производства ООО «ЭКОХИМ СПб»), с концентрацией 33,3 масс.% и силикатным модулем 3,48. Согласно работам [9–13] жидкое стекло относится к типичным нанодисперсным системам.

Табл. 1. Технические характеристики дисперсии НОВОПОЛ 004А

Содержание нелетучих веществ, масс. %	44–46
Плотность, г/см <sup>3</sup>	~1,04
pH	7–9
Минимальная температура пленкообразования (МТП), °С	22–25
Вязкость по Брукфильду при 20 °С, RVТ/2/20, мПа·с	150–600
Условная вязкость по ВЗ-4 при 20 °С, с	14–30
Размер частиц, мкм	0,1–0,15

Табл. 2. Состав пленкообразователя

№ состава	Содержание ГСК, масс. %	Содержание дисперсии НОВОПОЛ 004А, масс. %	Обозначение состава	Примечания
1	0	100	Л	
2	10	90	1-9Л	Густой творожистый гель
3	25	75	1-3Л	Гомогенный раствор
4	50	50	1-1Л	
5	75	25	3-1Л	Расслаивается в течении 2-3 ч
6	90	10	9-1Л	
7	100		ГСК	

Табл. 3. Косинус краевого угла смачивания ( $\cos \theta$ ), поверхностное натяжение ( $\sigma$ ), работа адгезии ( $W_A$ ), когезии ( $W_K$ ) и смачивания ( $W_{CM}$ ), коэффициент смачивания ( $S$ ) и растекания ( $f$ ) для разных составов пленкообразователей

Состав	$\cos \theta$	$\sigma$ , мН/м	$W_A$ , мН/м	$W_K$ , мН/м	$W_{CM}$ , мН/м	$S$	$f$ , мН/м
Л	0,541	25,1	38,7	50,2	13,6	-11,5	0,771
1-3Л	0,598	30,6	48,9	61,2	18,3	-12,3	0,799
1-1Л	0,675	40,8	68,3	81,6	27,5	-13,3	0,838
3-1Л	0,746	49,9	87,0	99,8	37,1	-12,8	0,872
9-1Л	0,752	63,2	110,8	126,4	47,6	-15,6	0,877
ГСК	0,771	83,5	147,9	167,0	64,4	-19,1	0,886

В качестве органической части пленкообразователя использовали латекс марки НОВОПОЛ 004А (производства ООО «Группа «ХОМА»), который является дисперсией сополимеров эфиров акриловых и метакриловых кислот. Данная дисперсия рекомендована для производства антикоррозионных грунтовок по черным металлам, грунт-эмалей по черным металлам, покрывных ЛКМ по черным и цветным металлам [14] (табл. 1).

Были приготовлены растворы, содержащие водный раствор нанодисперсного гидросиликата калия (ГСК) и дисперсию НОВОПОЛ 004А (табл. 2).

Для определения поверхностного натяжения использовали сталагмометрический метод (метод счета капель) [8], заключающийся в измерении массы капель, образующихся при вытекании с носика сталагмометра. При медленном истечении жидкости из отверстия или вертикальной трубки образуется капля, время образования капли должно составлять от 5 до 20 секунд. Отрыв капли происходит по шейке или по перетяжке, радиус которой меньше радиуса отверстия. Предполагается, что в момент отрыва сила поверхностного натяжения равна:

$$F=2\pi \times R \times \sigma, (6)$$

где  $R$  — радиус отверстия, из которого вытекают капли,  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости.

И в то же время сила поверхностного натяжения равна силе тяжести

$$P = m \times g, (7)$$

где  $m$  — масса одной капли.  
То есть

$$2\pi \times R \times \sigma = m \times g. (8)$$

Измерить точно радиус отверстия практически не возможно, поэтому прибегают к сравнительному способу. Если известно поверхностное натяжение стандартной жидкости, например, воды, то можно записать:

$$\sigma_o/m_o = \sigma_1/m_1 = g/(2\pi \times R) = const, (9)$$

где  $\sigma_o$ ,  $\sigma_1$  — поверхностное натяжение воды и исследуемой жидкости соответственно,  $m_1$  и  $m_o$  — масса одной капли воды и исследуемой жидкости соответственно.

Погрешность метода составляет 10%.

Краевой угол смачивания определяли методом лежащей капли. Сущность метода заключается в том, что каплю неотвержденного

пленкообразователя с помощью капилляра помещают на твердую ровную подложку и измеряют высоту ( $h$ ) и ширину основания ( $d$ ) капли исследуемой жидкости.

В работе использовали проектор, с помощью которого получали увеличенное изображение капли, на котором и проводили необходимые замеры. Косинус краевого угла смачивания рассчитывали по формуле:

$$\cos \theta = ((d/2)^2 - h^2)/(d/2)^2 + h^2. (10)$$

Погрешность метода составляет 10%.

В качестве подложки выступала пластинка черного металла, очищенная от налета ржавчины.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В таблице 3 представлены полученные экспериментальные данные по определению краевого угла смачивания и поверхностного натяжения пленкообразователей, расчеты для работы адгезии пленкообразователя к подложке, работы когезии и смачивания, а также коэффициент смачивания и растекания для разных составов пленкообразователей.

Из приведенных данных видно, что с увеличением массовой доли нанодисперсного гидросиликата калия и уменьшением доли дисперсии латекса увеличиваются адгезия пленкообразователя к металлической подложке, а также смачивание и растекаемость. К сожалению, устойчивость некоторых составов (3-1Л, 9-1Л) невелика. В настоящее время

ведутся работы по подбору диспергаторов и эмульгаторов, что поможет решить данную проблему.

В настоящее время рыночная стоимость жидкого калиевого стекла в 1,5–2 раза ниже стоимости лакокрасочных материалов, поэтому считаем целесообразным введение в рецептуру водно-дисперсионных красок водного раствора нанодисперсного гидросиликата калия.

Работа выполнена коллективом кафедры общей химии НИУ БелГУ, в рамках госконтракта 10367р/18339 (СТАРТ-12), гранта НИУ БелГУ ВКГ 045-2012.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окольская Л. Расстановка сил на российском рынке лакокрасочных материалов // Технологии строительства. — 2004. — № 4. — С. 72.
2. Лаврова Е. Обзор рынка лакокрасочных материалов. Интервенция // Build Report. — 2004. — № 9.
3. Бакирова Е.В., Варагина Т.В., Пичугин Ю.Е., Корольченко И.А., Смирнов В.Ф. Особенности противокоррозионной защиты внутренних поверхностей стальных резервуаров, эксплуатирующихся с авиационным керосином // Росрезерв; <http://www.rosreserv.ru/docs/document/show/ru.893.1.htm>.
4. Миронова Г.А., Ратников В.Н. Влияние технологических факторов получения лакокрасочных покрытий на их долговечность // Промышленная окраска. — 2003. — № 2. — С. 14–16.
5. Климанова Е.А., Барщевский Ю.А., Жилкин И.Я. Силикатные краски. — М.: Стройиздат, 1968. — 88 с.
6. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: Учебник для вузов. — Л.: Химия, 1984. — 368 с.
7. Антонова Н.М. Оценка адгезионной прочности защитных композиционных покрытий по работе адгезии к твердому телу исходной суспензии // Коррозия: материалы, защита. — 2011. — № 9. — С. 36–42.
8. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под. ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. — М.: Химия, 1986. — 216 с.
9. Везенцев А.И., Макридина О.И., Богданов В.Н. Синтез нанокластеров аморфных гидросиликатов калия для композиционных материалов защитно-декоративного назначения // Наука и современность—2010: Сб. материалов III Международной научно-практической конференции. В 3-х частях / Под общ. ред. С.С. Чернова. — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2010. — Ч. 3. — С. 52–57.
10. Мельников Б.И., Савченко М.О., Шувалов В.А., Фролова Л.А. Термодинамический анализ системы Si–O–H–Na–S в процессе получения SiO<sub>2</sub> из жидкого стекла серноокислым методом // Вопросы химии и химической технологии. — 2008. — № 2. — С. 133–136.
11. Везенцев А.И., Макридина О.И. Гидротермальный синтез нанодисперсных аморфных силикатов щелочных металлов // Нанотехнологии. — 2009. — № 1 (2). — С. 28–32.
12. Лотов В.А., Кутугин В.А., Ревенко В.В. Управление процессами поризации термопеносиликатных изделий на основе жидкого стекла // Стекло и керамика. — 2009. — № 11.
13. Айлер Р. Химия кремнезема / Пер. с англ. — М.: Мир, 1982. — Ч. 2. — 712 с.
14. Сайт компании-производителя дисперсии НОВОПОЛ — ООО «Группа «Хома»; <http://www.homa.ru/products/novopol-004a>.



- Производим разнообразный ассортимент акриловых и стирол-акриловых дисперсий марки ЛАКРОТЭН® для получения экологически безопасных водных ЛКМ строительного и специального назначения
- Функциональные добавки ЛАКРОТЭН® :  
модификатор реологии на основе редкосшитого щелочерастворимого акрилового сополимера;  
диспергирующая добавка полимерного типа на основе натриевой соли полиакриловой кислоты
- Технические консультации, предоставление рецептов
- Сертифицированы по ISO 9001:2008, OHSAS 1800:2007, ISO 14001:2004

ООО ПКФ «Оргхимпром», Дзержинск,  
Нижегородская область,  
Тел./факс: (8313) 201125, 205687,  
e-mail: [orgchimprom@mts-nn.ru](mailto:orgchimprom@mts-nn.ru), <http://www.orgchimprom.r52.ru>