

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ СТИРОЛАКРИЛОВЫХ ДИСПЕРСИЙ

О. Э. Бабкин, д.т.н., профессор, Е. Д. Мыскина, ведущий инженер, ассистент, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет кино и телевидения»

Сфера применения латексных красок в последние годы расширилась за счет разработки высококачественных композиций, пригодных для получения антикоррозионных покрытий промышленного назначения. Эти результаты достигнуты благодаря новым технологиям модификации полимеров. Теперь можно регулировать защитные и эксплуатационные характеристики лакокрасочных покрытий путем использования гибридного пленкообразователя.

В современной лакокрасочной промышленности одни из самых распространенных пленкообразователей – это стиролакриловые и бутадиенстирольные дисперсии. Однако они не обладают высокими защитными и эксплуатационными характеристиками в отличие от кремнийсодержащих или алкидных полимеров.

Химическая и физическая модификации полимеров позволяют получить пленкообразователи с совершенно новыми характеристиками. А сегодня это одно из перспективнейших направлений лакокраски.

Авторы статьи ставили перед собой несколько целей.

1. Исследование влияния гидрофобизирующих кремнийорганических низкомолекулярных добавок на защитные характеристики готовых воднодисперсионных лакокрасочных материалов (ЛКМ) на основе бутадиенстирольных и стирол-акриловых латексов;

2. Изучение характеристик пленок на основе бутадиен-стирольного и стирол-акрилового латексов, модифицированных метилфенилсилоксановой смолой;

3. Изучение эксплуатационных и физико-механических характеристик гибридных покрытий на основе стиролакрилового латекса и водоразбавляемой тощей алкидной смолы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЧАСТЬ 1

Объекты исследования: лак со стирол-акриловым пленкообразователем и грунт-эмаль с бутадиенстирольным пленкообразователем, а также низкомолекулярные кремнийорганические гидрофобизирующие добавки. Характеристики готовых ЛКМ представлены в таблице 1.

В ходе работы с готовыми ЛКМ рассмотрено 18 низкомолекулярных гидрофобизирующих кремнийорганических добавок. Однако выявлено, что не все они совмещаются и с грунт-эмалью, и с лаком. Нанесение модифицированных материалов на стеклянные пластинки показало, что готовые ЛКМ с добавками в определенных концентрациях образуют неоднородную пленку с кратерами. Это говорит об их несовместимости. В итоге были отобраны три гидрофобизирую-

Таблица 1. Характеристики готовых ЛКМ

Характеристики	Грунт-эмаль	Лак
Массовая доля нелетучих веществ, %	44-53	30-36
Время высыхания до степени 3, при 20 °С, час, не более	1	1
Прочность пленки при ударе, см, не менее	50	50
Адгезия пленки, баллы, не более	1	1
Водостойкость, при 20 °С, час, не менее	48	24

щие добавки, которые подходили как для краски, так и для лака: водоразбавляемая эмульсия полисилоксана (добавка №2, рисунок 1), неионная водная эмульсия полиорганосилоксана (добавка №7, рисунок 2) и силиконовая эмульсия (добавка №14, рисунок 3).

В этой части работы изучены следующие характеристики:

1. Поверхностное натяжение, методом отрыва кольца
2. Адгезия ИСО 4624-98
3. Вязкость ГОСТ 1929-87
4. Прочность на удар ГОСТ Р 53007-2008
5. Прочность на изгиб ГОСТ 6806-73
6. Твердость с помощью маятникового прибора
7. Гидрофобность (поверхностная энергия), методом лежащей капли

Изучение поверхностного натяжения показало, что модифицирование ЛКМ добавками никак на поверхностное натяжение не влияет (рисунок 4).

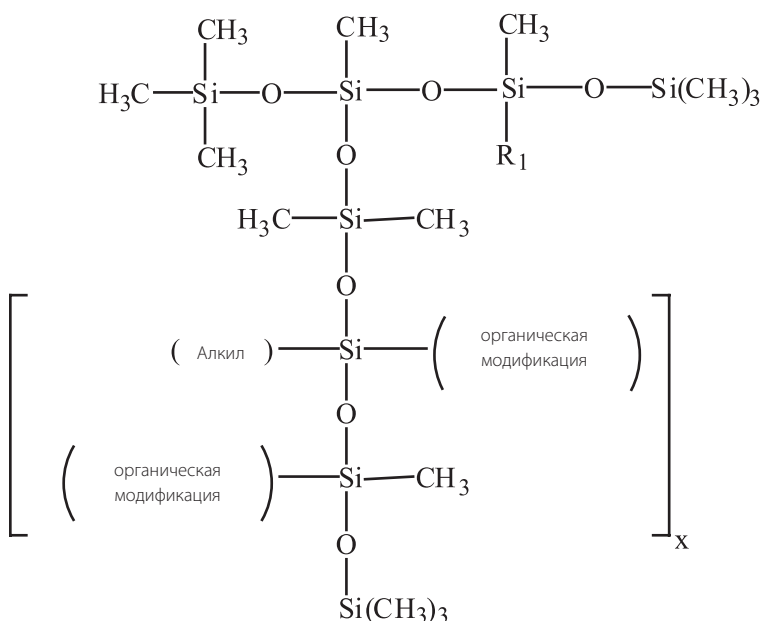
Изучение физико-механических свойств, таких как прочность на изгиб, прочность на удар, вязкость и адгезия модифицированных ЛКМ показало, что добавки существенного влияния на данные свойства ЛКМ не оказывают.

Также стало очевидно, что все ЛКМ, модифицированные гидрофобизирующими добавками, имеют общую тенденцию к уменьшению твердости с увеличением концентрации добавки. При этом изменения происходят в пределах погрешности и являются незначительными. Результаты представлены на рисунке 5.

Особенность формирования лакокрасочного покрытия заключается в том, что оно происходит на твердой подложке [1, с. 81]. Оно состоит из трех слоев: внешнего, на который воздействуют окружающие факторы (воздух, влажность), среднего или промежуточного и нижнего или адгезионного слоя. На нижний слой воздействует подложка. Особенно это заметно при формировании покрытий при высоких температурах – нередко проявляется ингибирующая или катализирующая роль подложки (субстрата).

Изучение поверхностной энергии проходило с двух сторон покрытия – внешнего и адгезионного.

Рисунок 1. Водоразбавляемая эмульсия полисилоксана (добавка №2)



Возможное распределение силиконовых низкомолекулярных добавок в пленке изображено на рисунке 6. Расчет поверхностной энергии производился по уравнению Оуэнса-Вендта-Кабли

$$\cos \theta + 1 = 2 \left[\left(\sigma_{\text{тг}}^d \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\sigma_{\text{жг}}^d \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\sigma_{\text{тг}}^p \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\sigma_{\text{жг}}^p \right)^{\frac{1}{2}} \right] / \sigma_{\text{жг}},$$

где θ – угол смачивания воды или глицерина, σ^d и σ^p – дисперсионная и полярная составляющие поверхностной энергии на границах раздела фаз; значения углов смачивания воды и глицерина получали при помощи компьютеризованного гониометра ГЛ-1 фирмы OpenScience.

На рисунке 7 представлены значения поверхностной энергии ЛКМ, модифицированных добавкой №2. Из графика видно, что при увеличении концентрации добавки №2 поверхностная энергия значительно уменьшается у краски, и в большей степени добавка расположена в адгезионном слое. У лака же добавка распределена равномерно как во внешнем, так и в адгезионном слоях. Все изменения в пределах погрешности.

На рисунке 8 представлены значения поверхностной энергии ЛКМ, модифици-

Таблица 2. Характеристики смесевых композиции (и пленок из них) на основе стиролакриловогои бутадиенстирольного латексов, модифицированных метилфенилполи-
силоксановой смолой

Характеристики	Стирол-акриловый латекс	Метилфенилсилоксановая смола	Бутадиен-стирольный латекс
Массовая доля нелетучих веществ, %	50,3	40	50,3
рН	7,5-9,0	6	6,5
Вязкость, мПа * с ⁻¹	при 23° С 700–1500	при 23 °С 35	319
Тип дисперсии	Анионная	Неионный	
Растворитель	Вода	Вода	Вода

Рисунок 2. Неионная водная эмульсия полиорганосилоксана (добавка №7)

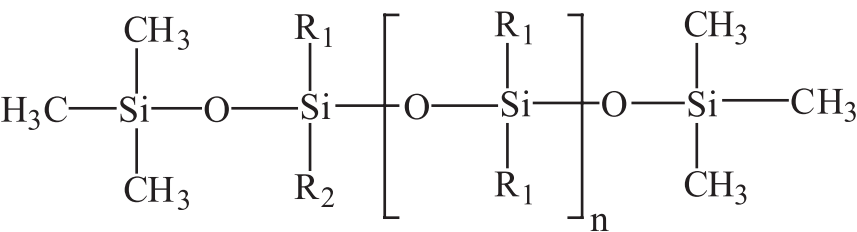
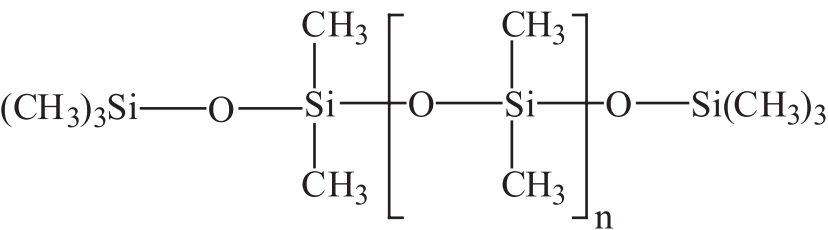


Рисунок 3. Силиконовая эмульсия (добавка №14)



рованных добавкой №7. Из графика видно, что в лаке добавка №7 не дала ощутимых результатов, и поверхностная энергия практически не изменилась. В отношении

краски добавка изначально в большей степени была расположена во внешнем слое и только начиная с двух процентов распространилась по всей поверхности краски.

Рисунок 4. Зависимость значений поверхностного натяжения от содержания силиконовых добавок в растворе

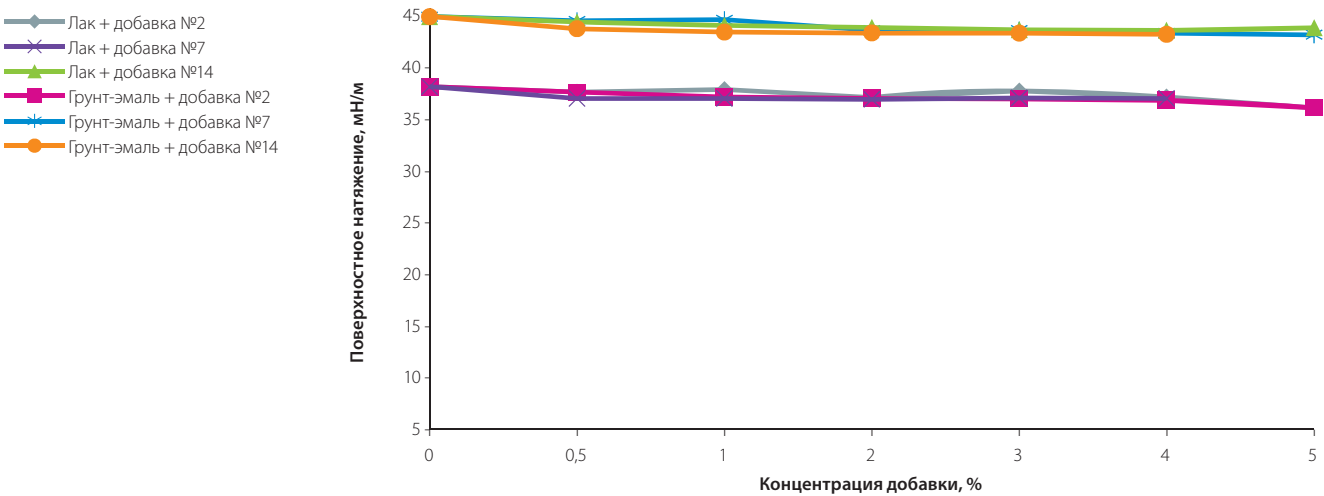
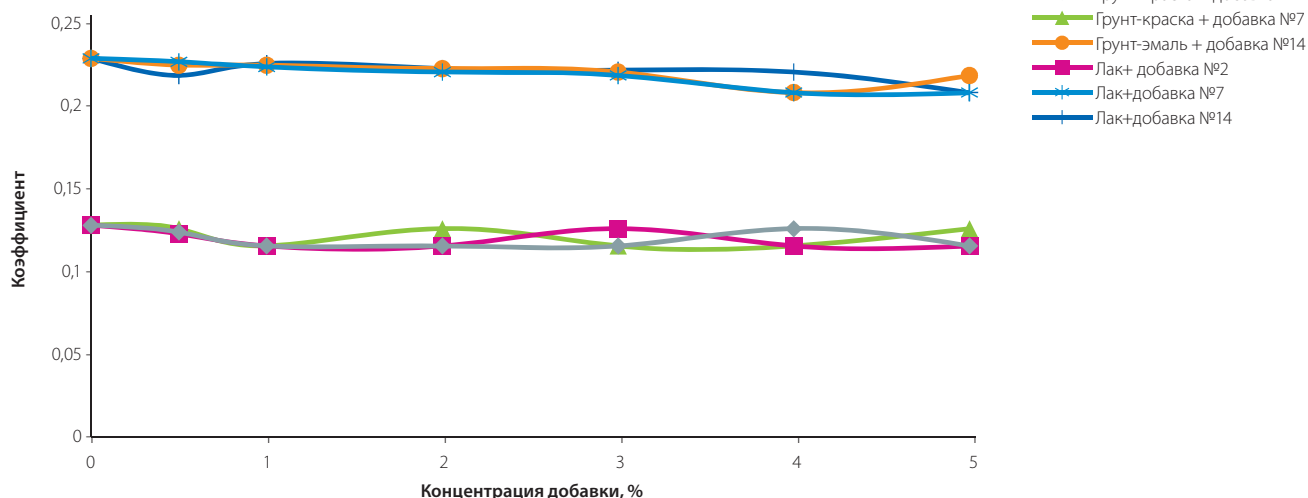


Рисунок 5. Зависимость значений твердости от концентрации силиконовых добавок в растворе.



На рисунке 9 представлены значения поверхностной энергии ЛКМ, модифицированных добавкой №14. Из графика видно, что в лаке добавка №14 не дала ощутимых результатов, и поверхностная энергия практически не изменилась. А у грунт-эмали произошло значительное уменьшение поверхностной энергии. С самого начала добавка равномерно распространилась по всему объему как краски, так и лака.

Таким образом было выявлено, что при модификации готовых ЛКМ низкомолекулярными кремнийорганическими добавками в процессе пленкообразования добавки по-разному распределяются в слое. Также увеличивается гидрофобность покрытия при малых концентрациях добавок. При этом не требуется модификация самого пленкообразующего полимера.

ЧАСТЬ 2

В этой части работы изучены смесевые композиции (и пленки из них) на основе стиролакрилового и бутадиенстирольного латексов, модифицированных метилфенилполисилоксановой смолой. Характеристики исследуемых веществ представлены в таблице 2.

В этой части работы изучены следующие характеристики:

1. Поверхностное натяжение, методом отрыва кольца
2. Прочность на удар ГОСТ Р 53007-2008
3. Прочность на изгиб ГОСТ 6806-73

4. Твердость с помощью маятникового прибора

5. Паропроницаемость прямым методом, методика Рег. № 1-2006

6. Адгезия ИСО 4624-98

7. Гидрофобность (поверхностная энергия), методом лежащей капли

На рисунке 10 представлены результаты измерений поверхностного натяжения смесевых композиций. Из графика видно, что с повышением содержания силиконовой смолы в растворах с бутадиен-стирольным латексом поверхностное натяжение уменьшается, а в растворах со стирол-акриловым латексом поверхностное натяжение увеличивается до содержания смолы в 20 % масс, а после становится стабильным.

Рисунок 6. Распределение гидрофобизирующих добавок в пленке лакокрасочного материала: а – на границе твердое тело – газ, б – несовместимость, в – распределение добавки в объеме полимера

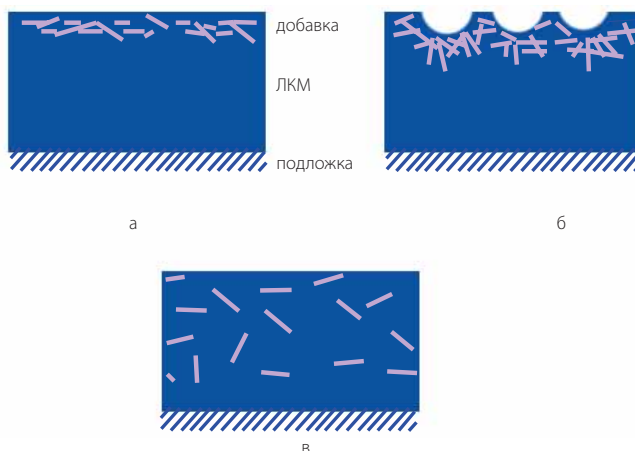


Рисунок 7. Зависимость значений поверхностной энергии ЛКМ (А – грунт-эмали, Б – лака) от концентрации добавки №2

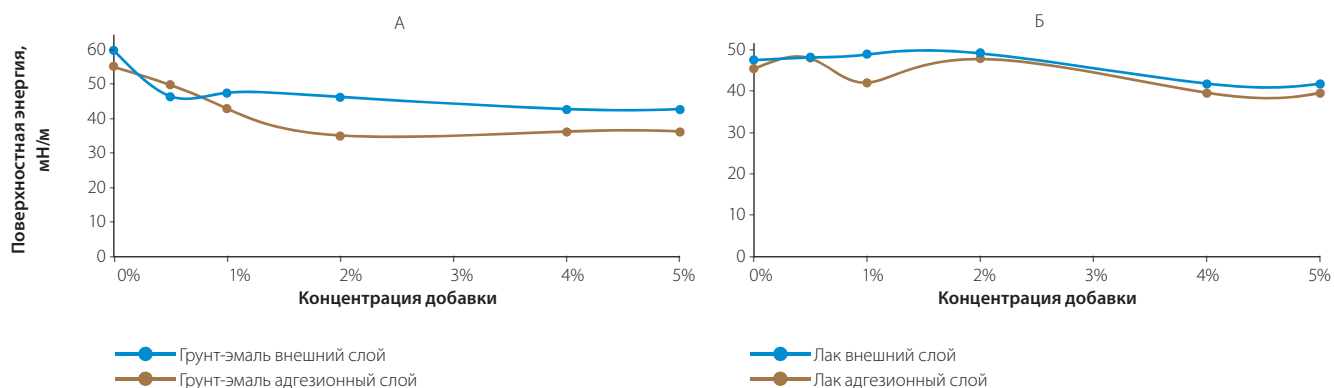


Рисунок 8. Зависимость значений поверхностной энергии ЛКМ (А – грунт-эмали, Б – лака) от концентрации добавки №7

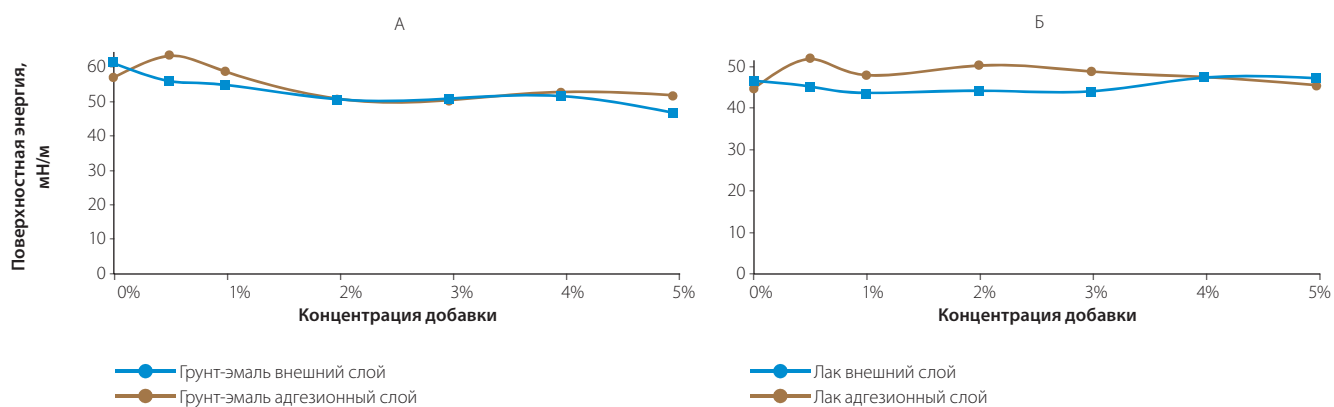
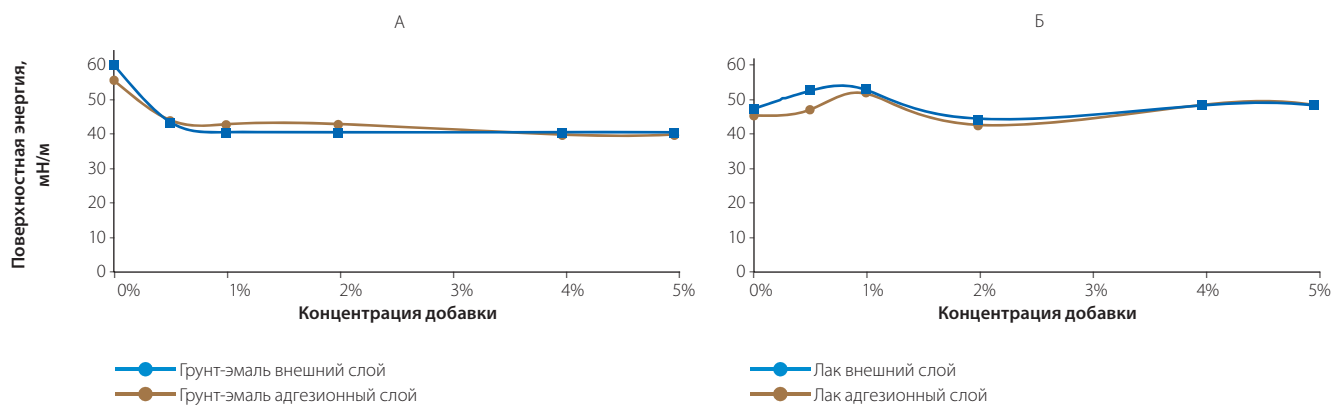


Рисунок 9. Зависимость значений поверхностной энергии ЛКМ (А – грунт-эмали, Б – лака) от концентрации добавки №14



На рисунке 11 представлены значения измерений прочности на удар покрытий из смесевых композиций бутадиенстирольного и стирол-акрилового латексов, модифицированных метилфенилполисилоксановой смолой. Из графика видно, что

прочность на удар возрастает с увеличением содержания силиконовой смолы в гибридных пленках.

Проведенные испытания прочности на изгиб показали высокие значения в 1 мм для всех пленок.

На рисунке 12 приведены значения измерений твердости гибридных пленок. Из графика видно, что при добавлении смолы значение твердости в пленках с бутадиенстирольным латексом и стирол-акриловым латексом не изменяется до содержания силиконовой смолы 30 % масс, затем значение твердости уменьшается.

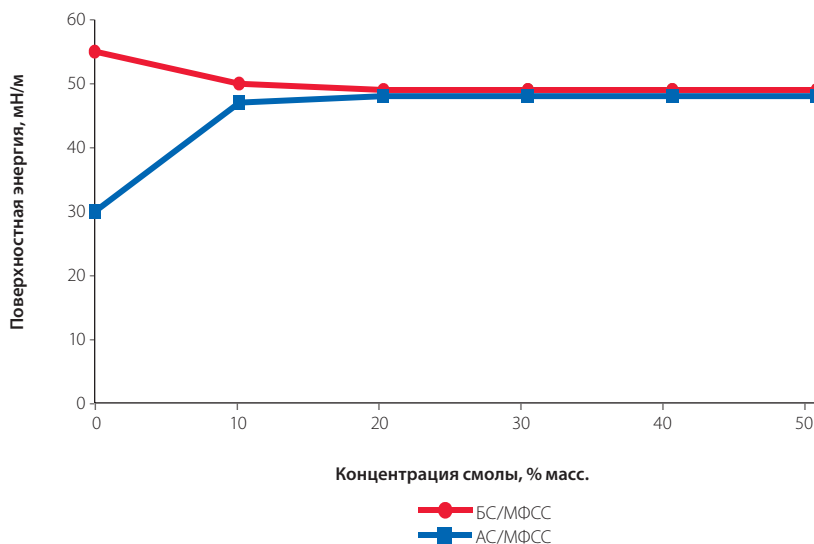
На рисунке 13 приведены данные по изменению адгезионной прочности гибридных пленок к поверхности металла с ростом содержания в них метилфенилполисилоксановой смолы [2]. Для гибридных пленок на основе бутадиенстирольного латекса происходит равномерное уменьшение адгезионной прочности, а для гибридных пленок на основе стирол-акрилового латекса – резкое уменьшение адгезионной прочности уже при содержании в композиции метилфенилполисилоксановой смолы 20 % масс.

На рисунке 14 приведены результаты измерения паропроницаемости пленок. Для гибридных пленок на основе стирол-акрилового латекса из-за того, что частицы дисперсии равномерно распределяются по всему объему пленки, паропроницаемость равномерно уменьшается с увеличением содержания в пленке смолы. Для гибридной пленки на основе бутадиенстирольного латекса при низких концентрациях смолы дисперсные частицы распределены у границы раздела пленка/воздух. Тем самым, они создают своего рода «барьер», из-за чего происходит резкое снижение паропроницаемости уже при содержании в пленке смолы 10 % масс и затем незначительное уменьшение с увеличением содержания смолы.

На рисунке 15 приведены значения поверхностной энергии полимерных пленок на основе смесевых композиций латекс-смола, которые свидетельствуют о существенном различии в распределении метилфенилполисилоксановой смолы в гибридной пленке.

Традиционно считается, что смеси латексов с водорастворимым олигомером имеют особенность пленкообразования – поочередность структурообразования растворного и дисперсного компонентов. При испарении воды в первую очередь происходит структурообразование растворного компонента, а затем при более высоких сте-

Рисунок 10. Зависимость значений поверхностного натяжения смесевых композиций от концентрации в них смолы



пенях обезвоживания – дисперсионного [3]. Особенность структуры высохшей пленки заключается в том, что в ней одновременно присутствуют две взаимопроникающие сетки из молекул водорастворимого олигомера и латексных частиц.

Этот подход полностью соответствует формированию гибридной пленки на основе стирол-акрилового латекса и метилфенилполисилоксановой смолы. Поверхностная энергия гибридной пленки одинакова

Рисунок 11. Зависимость значений прочности на удар смесевых композиций от концентрации в них смолы

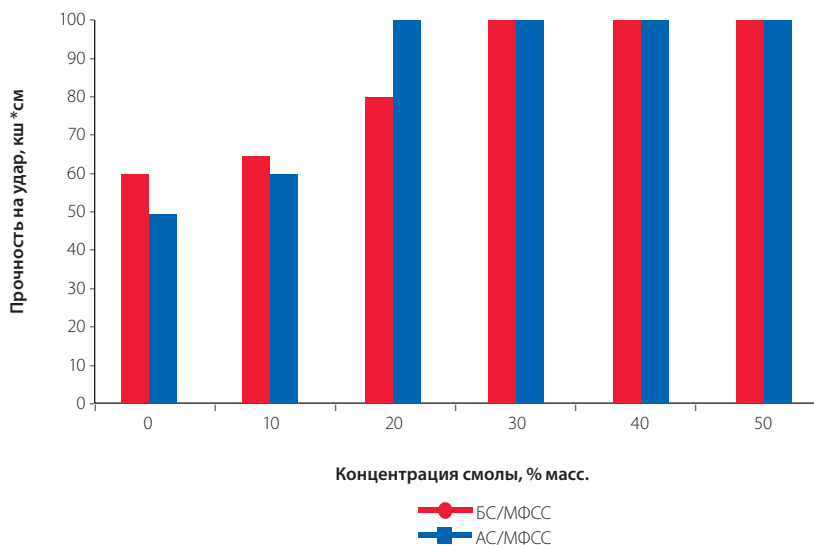
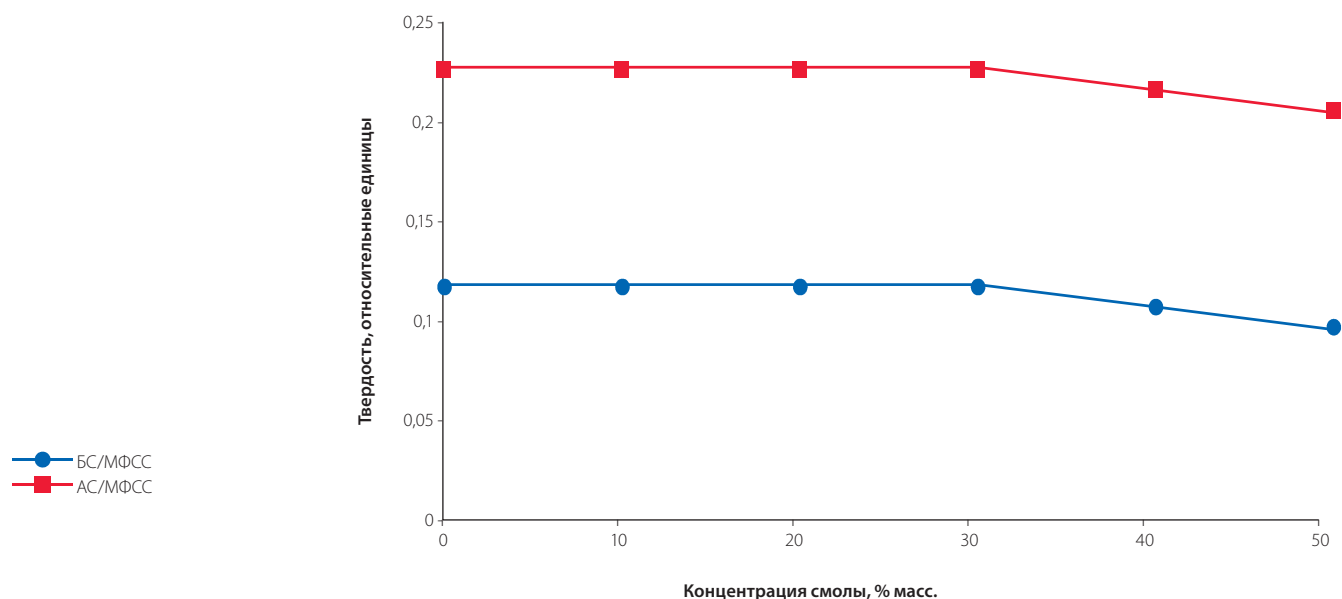


Рисунок 12. Зависимость значений твердости смесевых композиций от концентрации в них смолы



для границ раздела пленка/воздух и пленка/подложка и уменьшается с 52 мН/м до 40 мН/м с увеличением массового содержания метилфенилполисилоксановой дисперсии в композиции.

В случае гибридной пленки на основе бутадиенстирольного латекса и метилфенилполисилоксановой смолы наблюдаются различия в значениях поверхностной энергии пленки на границах пленка/воздух и пленка/подложка. Поверхностная энер-

гия гибридной пленки на границе пленка/воздух резко снижается при содержании в композиции 20 % масс метилфенилполисилоксановой дисперсии с 55 мН/м до 40 мН/м и затем практически не изменяется, в то время как поверхностная энергия пленки на границе пленка/подложка происходит незначительное уменьшение поверхностной энергии и достигает значения 40 мН/м при содержании в пленке метилфенилполисилоксановой дисперсии 40 % масс.

Рисунок 13. Зависимость значений адгезионной прочности гибридных пленок от концентрации в них метилфенилполисилоксановой смолы

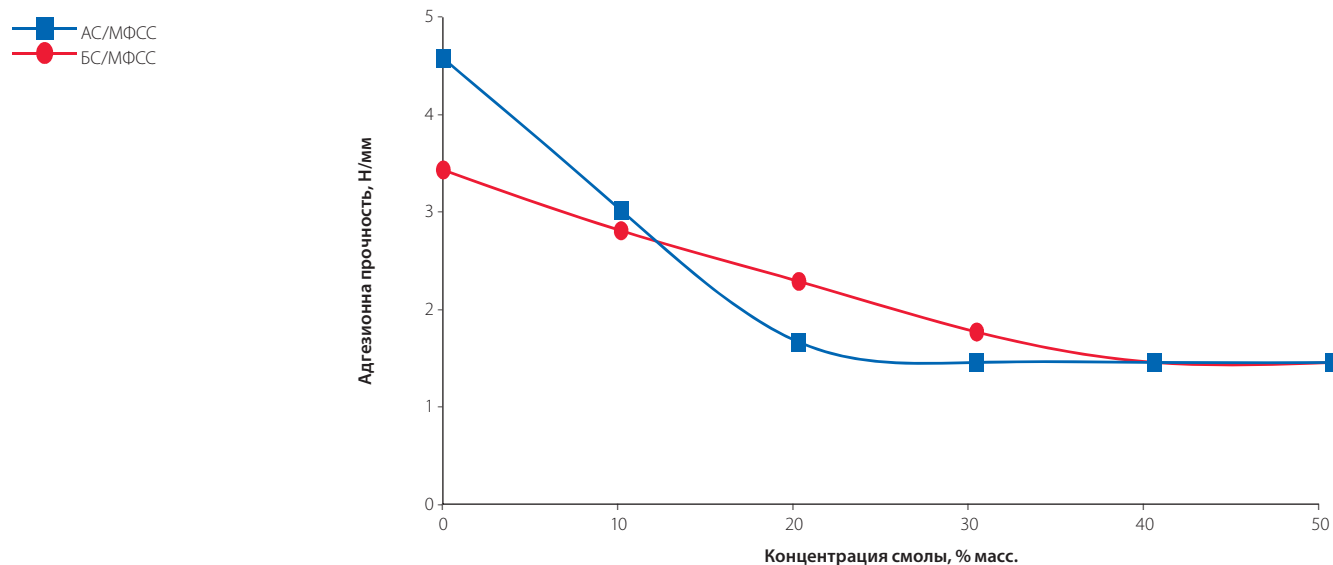
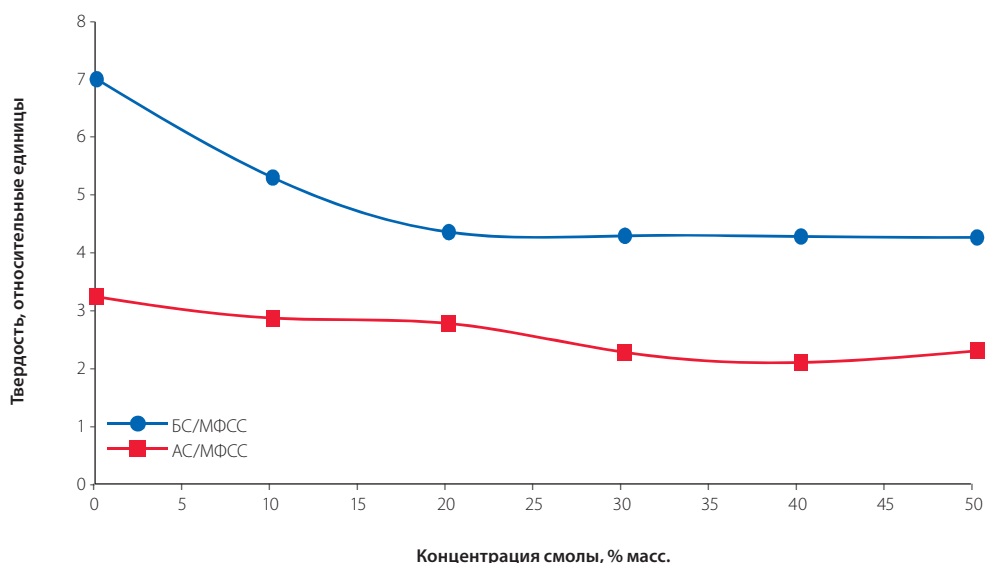


Рисунок 14. Зависимость значений паропроницаемости гибридных пленок от концентрации в них метилфенилполисилоксановой смолы



В пленке на основе бутадиенстирольного латекса при низких концентрациях метилфенилполисилоксановой дисперсии смола находится в верхнем слое пленки и с увеличением концентрации распределяется по всему объему. В случае стиролакрилового латекса она сразу равномерно распределяется по всему объему пленки.

Таким образом в ходе данной работы было показано, что введение силиконовой смолы в бутадиенстирольный и стиролакриловый латексы позволяет повысить гидрофобность покрытия, и при этом смола

по-разному распределена в гибридных пленках. В пленках на основе бутадиенстирольного латекса при низких концентрациях смола находится в слое пленки на границе с воздухом, и с увеличением концентрации она распределяется по всему объему. В случае стиролакрилового латекса она сразу равномерно распределяется по всему объему пленки.

Продолжение в следующем номере журнала «Промышленные покрытия».



ЛИТЕРАТУРА:

1. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А. Яковлев. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2008. – 448 с.
2. Бабкин О. Э., Мыскина Е. Д. Пленки на основе бутадиенстирольного и стиролакрилового латексов, модифицированных метилфенилполисилоксановой смолой // ЛКМ и их применение. – 2013. – №9. – С. 33-35
3. Толмачев И.А. Водно-дисперсионные краски: краткое руководство для инженеров-технологов / И.А. Толмачев, Н. А. Петренко. – Москва: Пейнт-Медиа, 2010. – 106 с.
4. Бабкин О.Э., Мыскина Е.Д., Чезлов И. Г./ Изучение пленок на основе стиролакриловой дисперсии и раствора тощей алкидной смолы// ЛКМ и их применение. – 2015. – №9. – С. 22-25
5. Дринберг А. С. Антикоррозионные покрытия / А. С. Дринберг, Э. Ф. Ицко, Т. В. Калинская. – Санкт-Петербург: ООО НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП, 2006. – 168 с..

Рисунок 15. Зависимость значений поверхностной энергии гибридных пленок от концентрации в них метилфенилполисилоксановой смолы: а) стиролакриловый латекс/метилфенилполисилоксановая смола; б) бутадиенстирольный латекс/метилфенилполисилоксановая смола

