

УДК 667.657.233

DOI: 10.15372/ChUR2024575

EDN: RLBWAK

Гидрофобизация водно-дисперсионного лакокрасочного материала эмульсией полиэтилгидросилоксана

М. В. НИКУЛИНА¹, А. Ю. РЯЗАНОВА¹, В. В. СТРОКОВА¹, П. С. БАСКАКОВ^{1,2}, А. В. АБЗАЛИЛОВА¹, Е. Н. ГУБАРЕВА¹

¹Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, Белгород, Россия

E-mail: YAnastasia.24@yandex.ru

²ООО «Белэнергомаш – БЗЭМ», Белгород, Россия

(Поступила 09.04.2024; после доработки 24.04.2024; принята к печати 20.05.2024)

Аннотация

Современный рынок лакокрасочных материалов представлен широкой линейкой продукции строительного назначения, в том числе предназначенной для защиты фасадов зданий и сооружений от атмосферных воздействий. Среди всего многообразия лаков и красок для обработки и придания декоративных и защитных свойств строительным материалам, а также с позиции экологичности, наибольшей популярностью пользуются водно-дисперсионные краски на основе акриловых дисперсий. Однако наряду с высокими показателями цветостойкости, стойкости к ультрафиолетовому излучению и газопроницаемости краски на основе акрилов недостаточно эластичны и устойчивы к воздействию воды. В этой связи в работе рассмотрен способ повышения гидрофобных свойств акрилового лакокрасочного материала путем введения гидрофобизирующей эмульсии на основе полиэтилгидросилоксана, содержащей, мас. %: полиэтилгидросилоксан (ПЭГС) – 35.20, глутаровый альдегид – 0.19, поливиниловый спирт (ПВС) – 7.75, вода – 56.86; а также путем увеличения развитости (рельефности) поверхности, достигаемой повышением объемной концентрации пигментов (ОКП). Определен оптимальный диапазон введения гидрофобизирующей эмульсии и коалесцента в состав водно-дисперсионных красок на основе акриловой дисперсии. Для оценки устойчивости покрытия к воздействию воды после высыхания водно-дисперсионной краски, модифицированной водной полиэтилгидросилоксановой эмульсией, в работе оценивали угол смачивания и свободную энергию поверхности с использованием двух разнополярных жидкостей, а именно дистиллированной воды и диодметана. Установлена возможность модифицирования водно-дисперсионной краски с ОКП (70–80 %) полиэтилгидросилоксановой гидрофобизирующей водной эмульсией в количестве 5–5.5 % совместно с этиленгликолем (4.5–5.5 %), что позволяет получить гидрофобное покрытие с углом смачивания до 100°. При сопоставлении значений угла смачивания покрытий было показано, что без гидрофобизирующей добавки этот показатель на 12.5 % ниже по сравнению с модифицированным образцом.

Ключевые слова: гидрофобизация, эмульсия полиэтилгидросилоксана, водно-дисперсионные краски, угол смачивания, поверхностная энергия

ВВЕДЕНИЕ

Лакокрасочная промышленность на современный рынок ежегодно выпускает продукты с весьма разнообразными декоративными эффектами, которые служат покрывным слоем для различ-

ных видов строительных материалов. Однако в силу влияния климатических условий и агрессивности среды лакокрасочные материалы требуют модификации и улучшения качества [1–5].

В предыдущих исследованиях [6] был предложен способ получения водной эмульсии по-

лигидросилоксана (ПЭГС) ГКЖ-94 на основе модифицированного глутаровым альдегидом поливинилового спирта. Ее отличительными особенностями являются способность к коагуляции при высыхании под действием коалесцентообразователей (добавки для снижения температуры пленкообразования) и высокая гидрофобизирующая эффективность на развитых поверхностях таких материалов, как мелкозернистый бетон и фибробетон [7]. Однако покрытие, образованное данной эмульсией, является неустойчивым к механическим воздействиям.

В качестве базовой основы, обладающей достаточными механическими и декоративно-защитными свойствами, была выбрана водно-дисперсионная краска (ВДК) для окраски стен и потолков. Водно-дисперсионные краски на основе акриловых дисперсий являются наиболее универсальными: устойчивы к расслоению, обладают высокой пигментной емкостью, просты в применении и быстро высыхают. Покрытия на их основе хорошо сохраняют цвет, выдерживают интенсивное ультрафиолетовое излучение, имеют высокую влаго- и газопроницаемость, адгезию к различным поверхностям, устойчивы к механическим воздействиям, но при этом достаточно эластичны [8].

Цель данной работы – разработка состава акриловой ВДК путем ее модификации гидрофобизирующей эмульсией на основе полиэтилгидросилоксана и исследование свойств модифицированных покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основе акриловой дисперсии А-128 были изготовлены составы ВДК с различной объемной концентрацией пигментов (ОКП) для окраски вертикальных поверхностей. Особенностью нанесения на вертикальные поверхности является недопущение потеков краски при нанесении толстых покрытий и ограниченная стекаемость для скрытия механического воздействия кисти и валика при характерных ей малых скоростях сдвига.

Состав пигментной пасты: тальк, кальцит и рутил. Динамическая вязкость пигментной пасты при ОКП 75 % составила – 0.49 Па · с. Измерение проводили при помощи ротационного вискозиметра Rheotest RN4.11 (Германия) с использованием цилиндрической системы Searle.

Гидрофобизирующая эмульсия для модифицирования ВДК состоит из дисперсной фазы (ПЭГС) – 35.20 мас. %; дисперсионной среды

(вода) – 56.86 мас. %; эмульгатора дисперсной фазы (ПВС) – 7.75 мас. %; модификатора ПВС и агента ацеталирования ВДК (глутаровый альдегид) – 0.19 мас. %.

На основании ранее выполненного исследования, доказывающего эффективность этиленгликоля в отношении угла смачивания полимерного покрытия [9], для улучшения протекания избирательной коалесценции ПЭГС в эмульсию вводили этиленгликоль в концентрациях 2, 5 и 8 % от массы ВДК (без учета эмульсии).

Обычно лакокрасочное покрытие формируется нанесением краски на мелкозернистый бетон, штукатурку или шпатлевку (толщина нанесения шпатлевки >0.3 мм), что немного сглаживает развитый рельеф минеральной поверхности. Однако для сравнительной оценки влияния ОКП и эмульсии ПЭГС на угол смачивания было решено использовать для нанесения составов ВДК гладкие стеклянные подложки в качестве модельных поверхностей.

Таким образом, оценку угла смачивания и свободной энергии поверхности (СЭП) производили на гладкой подложке из стекла листового бесцветного. Образцом для исследования выступала модифицированная гидрофобизирующей эмульсией ВДК, выдержанная при комнатной температуре в течение 7 сут до полного высыхания и получения лакокрасочной пленки (согласно ГОСТ 19007-73 “Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания”). Угол смачивания измеряли методом лежащей капли с помощью анализатора DSA 30 (KRÜSS GmbH, Германия) при использовании программного обеспечения ADVANCED. Свободная поверхностная энергия является суммой полярной и дисперсионной составляющих и определяется методом Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле (ОВРК) по линейной регрессии, построенной на основе результатов определения углов смачивания жидкостями с известными полярными и дисперсионными составляющими – дистиллированной водой и диiodметаном.

В целях визуальной демонстрации результатов исследования была использована программа SigmaPlot.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были изготовлены 16 составов ВДК с постоянным значением сухого остатка – 65 %, с содержанием акриловой дисперсии – 32 %, с различной концентрацией ОКП – 50, 60, 70 и 80 %, и добавлением гидрофобизирующей эмульсии в

количестве 3, 6 и 9 % от массы ВДК (рис. 1). Полученные данные были аппроксимированы уравнением квадратичной регрессии с коэффициентом доверительной вероятности $R^2 = 0.96$:

$$\theta_K = 154.04C_{\text{ОКП}} - 57.06C_{\text{Э}} - 108.99C_{\text{ОКП}}^2 - 620.54C_{\text{Э}}^2 - 602.76C_{\text{ОКП}}C_{\text{Э}} \quad (1)$$

где θ_K – контактный угол, град, $C_{\text{ОКП}}$ – объемная концентрация пигментов, об. %, $C_{\text{Э}}$ – концентрация гидрофобизирующей эмульсии, мас. %.

Увеличение количества добавляемой гидрофобизирующей эмульсии приводит к практически линейному увеличению угла смачивания с 50 до 65° при малых значениях ОКП (<50 %). Более высокую степень роста угла смачивания при добавлении эмульсии показывают составы с ОКП >80 %. Это может быть связано как с лучшим взаимодействием ПЭГС с минеральными частицами пигментов и наполнителей, так и с более развитой структурой поверхности покрытий со сниженным значением акрилового пленкообразователя. Косвенно оценить влияние самой поверхности можно по параболической зависимости угла смачивания от ОКП при отсутствии добавки гидрофобизирующей эмульсии. Здесь можно выделить пиковое значение угла смачивания в 55° при ОКП = 70 %, снижающееся при дальнейшем увеличении ОКП. Это можно объяснять той же гидрофильностью минеральной части ВДК, что дает синергетический эффект при взаимодействии с ПЭГС в процессе формирования на поверхности пористо-капиллярного

строительного материала лакокрасочного покрытия из акриловой ВДК объемно модифицированной эмульсией полиэтилгидросилоксана. Однако данный результат все равно нельзя считать положительным, поскольку требуемая гидрофобизация покрытия с углом смачивания >90° достигается только при высоких ОКП (>80 %), что, безусловно, снижает стойкость таких покрытий.

Для комплексного понимания механизма смачивания покрытий, сформированных из исследуемых составов ВДК, было решено провести испытания на определение угла смачивания диодметаном. Результаты испытаний продемонстрированы на рис. 2. Данные также, аналогично (1), были аппроксимированы уравнением квадратичной регрессии с коэффициентом доверительной вероятности $R^2 = 0.98$:

$$\theta_K = 185.6C_{\text{ОКП}} + 163.1C_{\text{Э}} - 157.7C_{\text{ОКП}}^2 - 4361.8C_{\text{Э}}^2 + 732.7C_{\text{ОКП}}C_{\text{Э}} \quad (2)$$

Характер смачивания исследуемых покрытий ВДК диодметаном в целом повторяет характер смачивания водой, за исключением значений абсолютных величин. Так, покрытиям не удалось достичь олеофобности даже при высоком уровне ОКП и количестве введенной эмульсии. Также визуально можно отметить критический излом кривых при более низких концентрациях гидрофобизатора (6–8 %) и ОКП (70–80 %) по сравнению с единственным экстремумом у диаграммы смачивания водой (см. рис. 1 и 2).

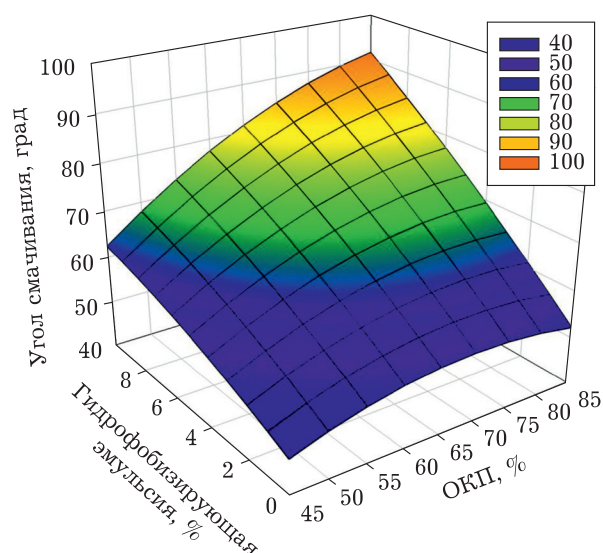


Рис. 1. Характер зависимости угла смачивания водой покрытия из ВДК с различным уровнем ОКП и количеством введенной гидрофобизирующей эмульсии. Здесь и для рис. 2–4: ВДК – водно-дисперсионная краска, ОКП – объемная концентрация пигментов.

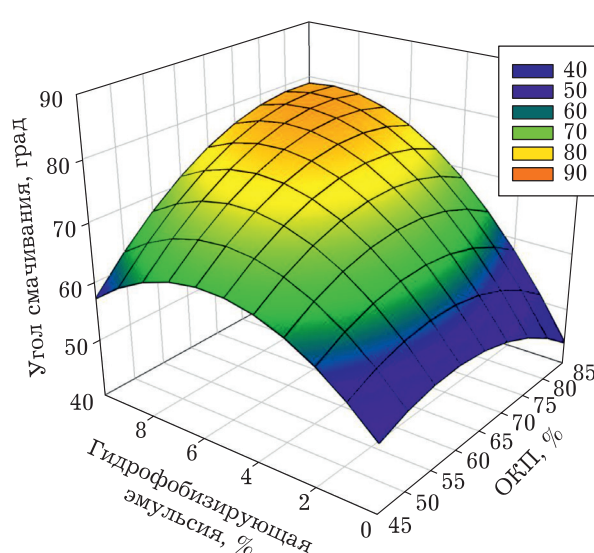


Рис. 2. Характер зависимости угла смачивания диодметаном покрытия из ВДК с различным уровнем ОКП и количеством введенной гидрофобизирующей эмульсии. Обозн. см. рис. 1.

Теоретически данное расхождение можно объяснить увеличивающейся шероховатостью поверхности и связанной с ней площадью поверхности. Механизм изменения угла смачивания на шероховатой поверхности описывается уравнением Венцеля–Дерягина:

$$\cos \theta_{\text{ш}} = R_{\Delta} \cos \theta_{\text{г}} \quad (3)$$

где R_{Δ} – соотношение площади действительной поверхности к ее проекции на плоскость, $\theta_{\text{г}}$ и $\theta_{\text{ш}}$ – углы смачивания гладкой и шероховатой поверхности соответственно, град.

Из уравнения (3) следует, что при значениях угла смачивания $<90^{\circ}$ растущая шероховатость должна уменьшать величину косинуса угла ($\cos \theta_{\text{ш}}$) прямо пропорционально увеличивающейся площади смачивания. Тем самым шероховатостью можно объяснить вышеописанный критический излом на графиках для диодметана, однако остается непонятным отсутствие аналогичного излома на диаграмме смачивания поверхности образцов ВДК с гидрофобизирующей эмульсией водой (см. рис. 1).

Для того чтобы разобраться в этой проблеме, на основании полученных значений угла смачивания поверхности покрытия, сформированного из ВДК с введенной добавкой гидрофобизирующей эмульсии, были построены диаграммы зависимостей СЭП, ее полярной и дисперсной состав-

ляющих от величины ОКП и количества введенной эмульсии. Данные представлены на рис. 3.

Полярная составляющая СЭП демонстрирует почти линейное снижение при повышении количества вводимой гидрофобизирующей эмульсии в состав ВДК. Небольшой рост СЭП происходит при снижении ОКП, причем намного интенсивнее при повышении количества вводимой эмульсии. Это можно связать со сплошностью покрытия и выходом на поверхность минеральной части пигментов и наполнителей. Значение дисперсной составляющей, наоборот, слабо коррелирует с уровнем ОКП, однако резко падает при повышении количества эмульсии до 5%. При концентрациях эмульсии от 6 до 10% не происходит сколько-нибудь значительного изменения энергии дисперсного взаимодействия. Это совпадает с расположением критического излома на графике зависимости угла смачивания диодметаном от состава ВДК (см. рис. 2), что объясняется снижением энергии Ван-дер-Ваальса.

Вышеописанное поведение полярной составляющей СЭП можно объяснить неоднородностью, воздухововлечением и расслаиваемостью смеси акриловой дисперсии и эмульсии гидрофобизатора. Основной способ борьбы с данным явлением – введение в состав ВДК коалесцентов. Также рациональный подбор коалесцентов позво-

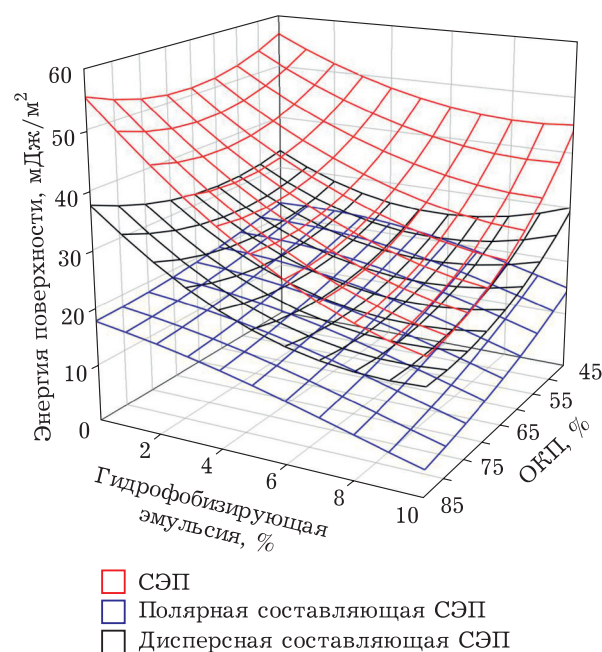


Рис. 3. Характер зависимости свободной энергии поверхности (СЭП), ее полярной и дисперсной составляющих для покрытия из ВДК с различным уровнем ОКП и количеством введенной гидрофобизирующей эмульсии. Обозн. см. рис. 1.

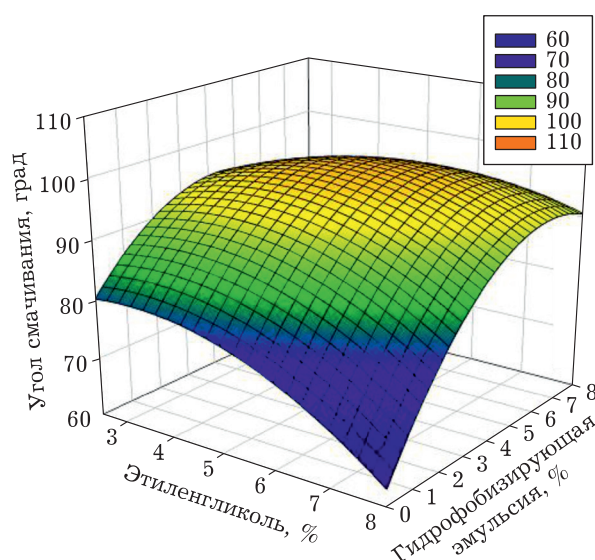


Рис. 4. Характер изменения угла смачивания в зависимости от количества введенной гидрофобизирующей эмульсии и этиленгликоля в состав ВДК. Обозн. см. рис. 1.

ляет улучшить взаимодействие капель эмульсии с частицами акриловой дисперсии.

Наилучшими коалесцентами для акриловых дисперсий служат эфиры многоатомных спиртов, такие как этилцеллозольв, бутилцеллозольв, тексанол и т. п. Однако при высокой концентрации в составе ВДК такие коалесценты могут увеличивать гидрофильность покрытий [10–12]. При этом ранее было доказано положительное влияние этиленгликоля в качестве коалесцента для эмульсий на основе ПЭГС [9]. Поэтому этиленгликоль наилучшим образом подойдет для избирательной коалесценции ПЭГС при слабом воздействии на акриловый пленкообразователь. Таким образом, в данной работе проведено исследование влияния количества этиленгликоля на гидрофобизирующую способность эмульсии на основе ПЭГС путем прямого смешивания этих компонентов.

Результат, приведенный на диаграмме (рис. 4), демонстрирует изменение гидрофобизирующей способности лакокрасочного покрытия при введении в состав ВДК этиленгликоля. Было установлено, что при введении этиленгликоля в состав ВДК в количестве 4.5 % и выше без гидрофобизирующей эмульсии значение угла смачивания начинает стремительно падать на 25 % за счет возрастающей лиофильности покрытия. Однако при исходном содержании этиленгликоля в составе ВДК – 3 мас. % и при введении эмульсии от 4 мас. % угол смачивания такого покрытия начинает принимать значения $>90^\circ$ во всем изучаемом диапазоне концентраций этиленгликоля, т. е. наблюдается увеличение на 12.5 %. Особенно следует отметить, что соотношение гидрофобизирующей эмульсии к этиленгликолю составляет примерно 1 : 1 при гидрофобном характере смачивания поверхности, что сильно отличается от нанесения самой эмульсии на поверхность стекла, где оптимальным являлось соотношение 10 : 1 (соотношение эмульсии к этиленгликолю основывается на результатах оценки возможности повышения угла смачивания эмульсий полисилоксанов путем введения в их состав многоатомных спиртов, приведенных в более ранней работе авторов данной статьи [9]).

Рациональное значение концентрации эмульсии, введенной в состав ВДК, составляет 5–5.5 % при содержании этиленгликоля в ВДК 4.5–5.5 %. Данный состав обеспечивает значение угла смачивания 99.4° . Гидрофильная поверхность, образованная контрольным составом ВДК, имеет невысокие значения угла смачивания (80°). Вве-

дение эмульсии с этиленгликолем в качестве функциональной добавки в ВДК в малых концентрациях (5–5.5 %) является достаточным для достижения значений угла смачивания, характерных для гидрофобных поверхностей. Таким образом, обеспечивается создание гидрофобного покрытия со схожими параметрами угла смачивания по сравнению с чистым покрытием гидрофобизирующей эмульсии на стекле. Снижение значений угла смачивания для поверхности, образованной ВДК с добавкой 5–5.5 % гидрофобизирующей эмульсии совместно с коалесцирующим компонентом этиленгликолем (4.5–5.5 мас. %), по сравнению со значениями угла смачивания поверхности, образованной модифицированной ВДК без этиленгликоля, составляют не более 5 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований предложен способ использования гидрофобизирующей эмульсии в качестве добавки для акриловой водно-дисперсионной краски. Введение в состав водно-дисперсионной краски с ОКП 70–80 мас. % гидрофобизирующей эмульсии в диапазоне 5–5.5 мас. % совместно с коалесцирующим компонентом – этиленгликолем (4.5–5.5 мас. %) позволяет получить гидрофобное покрытие со значением угла смачивания вплоть до 100° , сопоставимым со значением угла смачивания при нанесении покрытия из чистой водной эмульсии полигидросилоксана, но при меньшем расходе эмульсии. Таким образом, достигнуто увеличение угла смачивания на 12.5 % по сравнению с контрольным гидрофильным покрытием из водно-дисперсионной акриловой краски.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Минобрнауки РФ № FZWN-2023-0006 с использованием оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова (Белгород).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Яковлев Г. И., Первушин Г. Н., Саидова З. С., Гинчицкая Ю. Н., Кузьмина Н. В., Бурьянов А. Ф., Трофимова Д. А. Сухая смесь для приготовления фасадной силикатной краски // Строит. материалы. 2023. № 3. С. 12–19.
- 2 Терешко А. Е., Голиков И. В., Индейкин Е. А., Краснобаева В. С. Модификация акриловых водно-дисперсионных лакокрасочных материалов нефтеуглеводородами // Изв. высш. учеб. заведений. Сер.: Химия и хим. технология. 2007. Т. 50, № 4. С. 75–78.

- 3 Яковлев Г. И., Первушин Г. Н., Кизиевич О., Гинчицкая Ю. Н., Тайбахтина П. А. Влияние высолов в кирпичной кладке на разрушение отделочного полимерного покрытия // Строит. материалы. 2016. № 4. С. 69–71.
- 4 Логанина В. И., Фролов М. В., Мажитов Е. Б. Влияние защитно-декоративных покрытий на основе золь-силикатных красок на влажностный режим наружных стен зданий // Construction and Geotechnics. 2021. Т. 12, № 4. С. 103–114.
- 5 Акимова В. А. Модификация акриловой водно-дисперсионной краски углеродными нанотрубками: перспективы развития лакокрасочной продукции // Молодой ученый. 2023. № 13 (460). С. 19–20.
- 6 Строкова В. В., Никулина М. В., Ишмухаметов Э. М., Есина А. Ю., Баскаков П. С., Степаненко М. А., Маркова И. Ю., Абзалилова А. В., Рыльцова И. Г. Модификация кремний-органических эмульсий для создания гидрофобных поверхностей и снижения пылеоседания // Химия в интересах устойчивого развития. 2023. Т. 31, № 3. С. 348–354.
- 7 Кожухова М. И., Флорес-Вивиан И., Рао С., Строкова В. В., Соболев К. Г. Комплексное силикановое покрытие для супергидрофобизации бетонных поверхностей // Строит. материалы. 2014. № 3. С. 26–30.
- 8 Баскаков П. С., Строкова В. В., Мальцева К. П. Влияние щелочного воздействия на свойства акриловых и стирол-акриловых дисперсий для водных лакокрасочных материалов // Строит. материалы. 2015. № 12. С. 81–84.
- 9 Ищенко А. В., Баскаков П. С., Строкова В. В., Молчанов А. О. Стабилизация и коалесценция гидрофобизирующих эмульсий на основе полисилоксановой жидкости // Ученые записки Крымского федер. ун-та им. В. И. Вернадского. Биология. Химия. 2018. Т. 4 (70), № 2. С. 203–213.
- 10 Григорьева М. Е., Толмачев И. А., Васильев В. К. Влияние коалесцентоов на противокоррозионные свойства латексных покрытий // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2008. № 8. С. 19–21.
- 11 Толмачев И. А., Верховланцев В. В. Новые воднодисперсионные краски. Л.: Химия, 1979. 198 с.
- 12 Гордеева Н. В., Толмачев И. А., Машляковский Л. Н., Васильев В. К. Модификация акриловых дисперсий наноразмерными частицами слоистых силикатов для получения покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2013. № 8. С. 23–27.