

Северо-Казахстанский Университет им. Манаша Козыбаева

УДК 661.1:541.18

На правах рукописи

Луценко Аида Александровна

**Разработка модифицированных водно-акриловых композитов с
улучшенными защитно-декоративными свойствами**

8D072100 – Химическая технология органических веществ

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научный консультант:
кандидат химических наук,
доцент
Дюрягина А.Н.

Зарубежный консультант:
доцент, доктор PhD
Сурлева А.Р.

Республика Казахстан
Петропавловск, 2022 г.

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ СВОЙСТВ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ АКРИЛОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ	7
1.1 Состояние, проблемы и перспективные направления применения водно-дисперсионных лакокрасочных материалов	7
1.2 Защитно-декоративные свойства на основе водоразбавляемых лакокрасочных композиций	9
1.3 Модернизация рецептур ЛКМ на основе применения новых плёнкообразователей и пигментов	14
1.4 Современные направления в модифицировании ЛКМ	21
Выводы по первому разделу	32
2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	34
2.1 Идентификация исходных материалов и физико химические свойства водных растворов амфифильных соединений	34
2.1.1 Характеристика исходных материалов	34
2.1.2 Объемные свойства водных растворов аддитивов	37
2.1.3 Поверхностные свойства амфифильных соединений на межфазной границе «твердое-воздух»	39
2.1.4 Поверхностные свойства амфифильных соединений на межфазной границе «твердое-воздух»	41
Выводы по второму разделу	44
3 ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЮЩЕГО ЭФФЕКТА ПАВ	47
3.1 Подготовка проб для измерения краевого угла смачивания	47
3.2 Методика измерения краевого угла смачивания	47
3.3 Смачивающий эффект аддитивов в бинарных системе «вода-ПАВ»	53
3.4 Смачивающий эффект аддитивов в тройных системах «вода-акрил-ПАВ»	56
3.5 Моделирование совместного влияния концентрации ПАВ и пленкообразующего на смачивающую способность водно-акриловых композиций	59
Выводы по третьему разделу	61
4 ДИСПЕРГИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ АДДИТИВОВ В ВОДНЫХ И АКРИЛОВЫХ СУСПЕНЗИЯХ ДИОКСИДА ТИТАНА	63
4.1 Методика измерения диспергирующего эффекта аддитивов в водно-акриловых суспензиях диоксида титана	63
4.2 Подготовка проб для измерения	64
4.3 Принципы технического сопряжения микроскопа с персональными ЭВМ и настройка	65

4.4 Диспергирующий эффект аддитивов в водных и акриловых суспензиях диоксида титана	72
4.5 Оптимизация составов лакокрасочных материалов	79
Выводы по четвертому разделу	83
5 СТАБИЛИЗИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ АДДИТИВОВ В ВОДНЫХ И АКРИЛОВЫХ СУСПЕНЗИЯХ ДИОКСИДА ТИТАНА	84
5.1 Методика измерения и подготовка проб для измерения седиментационной устойчивости суспензий диоксида титана	84
5.2 Стабилизирующий эффект аддитивов в водно-акриловых суспензиях диоксида титана	85
Выводы по пятому разделу	92
6 ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ И АНТИКОРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ АКРИЛОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ	93
6.1 Методика измерения качества покрытий водно-дисперсионных акриловых композиций	93
Выводы по шестому разделу	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	99
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	102

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:
Технические условия 2316-014-88753220-2006 – Лаки акриловые по дереву.
ГОСТ 9808-84 – Двуокись титана пигментная. Технические условия (Pigment titanium dioxide. Specifications).
ГОСТ 31975-2013 (ISO 2813:1994) – материалы лакокрасочные. Метод определения блеска лакокрасочных покрытий, не обладающих металлическим эффектом, под углом 20°, 60° и 85°.
ISO 11845:2020 – Corrosion of metals and alloys — General principles for corrosion testing (Коррозия металлов и сплавов. Общие принципы коррозионных испытаний).

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применено следующие обозначения и сокращения:

ЛКМ – лакокрасочные материалы;

ПАВ – поверхностно-активные вещества;

ВД-ЛКМ – водно-дисперсионные лакокрасочные материалы;

V_n – объемная доля связующего;

ϕ – объемная доля пигмента;

L – длина частиц пигмента;

W – толщина частиц пигмента;

P_m – проницаемости наполненного полимера;

P_n – проницаемость ненаполненного полимера;

ММА – метилметакрилат;

БА – бутилакрилат;

ПАН – полиакрилат натрия;

ПЭС – полиэфирсилоксановый сополимер;

M – среднемолекулярная масса г/моль;

pH – водородный показатель;

χ – удельной электропроводности, мкСм/см;

α – степень диссоциации молекул, %;

λ – молярная электропроводность, См*м²/моль;

C – концентрация, г/дм³;

σ – поверхностное натяжение, мДж/м²;

$C_{пл}$ – содержания пленкообразующего, %;

t – температура, °С;

T – температура, К ;

τ - время, ч, мин, с;

$d\Gamma/dC_{ПАВ}$ – поверхностная активность, дм³/г;

V – объем, дм³;

m – масса, г;

$\Gamma_{уд}$ – удельная адсорбция, г/г;

V – скорость адсорбции, моль/г·с;

E_a – энергия активации, кДж/моль;

θ – краевой угол смачивания, °;

ВДП – вероятностно-детерминированное планирование;

$d\cos\theta/dC_{ПАВ}$ – смачивающая активность,

$d_{ср}$ – среднестатистический диаметр, мкм;

P – содержание мелких фракций, %;

КМА – компьютерно-микрооптический анализ;

η – вязкость, Па·с;

A – адгезия, балл;

W_a – работа адгезии, Дж/м²;

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время при использовании лакокрасочных материалов (ЛКМ) огромное внимание уделяется экологическим аспектам, что приводит к широкомасштабной замене органоразбавляемых ЛКМ на водоразбавляемые.

Как известно, в технологической практике существуют первичные и вторичные водные дисперсии полимеров, в которых дисперсная фаза состоит из сферических полимерных частиц диаметром менее 1 мкм, а дисперсионной средой является вода. В лакокрасочной промышленности наиболее распространены первичные дисперсии, получаемые методом эмульсионной полимеризации. В результате эмульсионной полимеризации, в отличие от полимеризации в растворе (вторичной дисперсии), получают макромолекулы полимера, содержащиеся внутри частиц дисперсной фазы. Это позволяет применять в качестве пленкообразователей для водно-дисперсионных лакокрасочных материалов (ВД-ЛКМ) высокомолекулярные полимеры, которые невозможно использовать в виде растворов из-за высокой вязкости. Как свидетельствует мировой опыт, в рецептурах ЛКМ преобладают водные дисперсии акриловых сополимеров, акрилстирольных сополимеров, гомо- и сополимеров винилацетата. Из-за многостадийности процессов синтеза полиакрилаты более дороги, чем стирол и винилацетат, но обладают рядом значительных преимуществ. Акриловые покрытия практически прозрачны для ультрафиолетовых лучей, поэтому процессы деструкции пленкообразователя в них происходят значительно медленнее, в результате чего они не склонны к пожелтению и сохраняют блеск при длительном атмосферном воздействии. Однако, несмотря на преимущества акриловых покрытий, все же они, как, впрочем, всякие водоразбавляемые ЛКМ, уступают органоразбавляемым по антикоррозионным свойствам.

Организация надежной и длительной защиты покрытий – одна из приоритетных задач в технологии ВД-ЛКМ. Современные технологические решения ориентированы на введение в их состав поверхно-активных веществ (ПАВ), обладающих способностью за счет целенаправленного изменения поверхностной энергии пленкообразователей на границах раздела с контактирующими фазами (воздухом, стальной подложкой, пигментом), регулировать процессы смачивания пигментных частиц, их дезагрегацию и стабилизацию. Это позволяет получать плотные, малопроницаемые для агрессивных сред изолирующие пленки акриловых покрытий. Кроме того, увеличение смачивающей способности лакокрасочных композиций стальной поверхности повышает адгезию формируемых ими покрытий. Высокая адгезионная прочность, в свою очередь, препятствует образованию и пространственному росту продуктов коррозии под пленкой ВД-ЛКМ, что улучшает защитную способность покрытий.

Однако, универсальных модификаторов многофункционального действия не существует. Для изыскания эффективных ПАВ и на их основе водно-

дисперсионных лакокрасочных композиций, покрытия которых обеспечили бы долгосрочный защитно-декоративный эффект, выполнен комплекс физико-химических исследований и технологических испытаний с использованием модельных систем и промышленных составов, состоящих из пленкообразователя акрилового полимера, неорганического пигмента – диоксида титана рутильной формы, а также водного растворителя.

1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ СВОЙСТВ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ АКРИЛОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

1.1 Состояние, проблемы и перспективные направления применения водно-дисперсионных лакокрасочных материалов

Водно-дисперсионные лакокрасочные материалы относятся к числу наиболее экономичных и удобных в нанесении продуктов. Доля их потребления по разным оценкам составляет от 30% до 80%.

Ассортимент водно-дисперсионных лакокрасочных композиций в настоящее время очень велик. Однако следует отметить, что большая часть выпускаемых во всем мире водно-дисперсионных лакокрасочных материалов приходится на три основных вида: стирол-бутадиеновые, поливинилацетатные и акриловые составы [1].

Водно-дисперсионные краски на основе насыщенных полимеров и сополимеров мало подвергаются окислительному старению и воздействию УФ-лучей [2-3]. Данные системы сравнительно легко подвергаются микробиологическому разрушению (как при хранении краски, так и при эксплуатации покрытия). Устранение белков и углеводов из красок значительно повышает их биологическую стойкость, однако большинство синтетических пленкообразователей также подвержено разрушению микроорганизмами. Наиболее надежным выходом из положения является введение в состав полимерной цепи пленкообразователя мономеров, обладающих фунгицидной активностью (хлорпроизводных, пиридиновых производных и т. п.), поскольку фунгицидные добавки способны мигрировать из пленки.

К недостаткам водно-дисперсионных красок, ограничивающим их применение следует отнести более низкое соотношение пигмент: связующее, чем в масляных и перхлорвиниловых строительных красках. Кроме того, водно-дисперсионные краски обладают меньшей стабильностью и морозостойкостью, чем системы растворного типа. Сравнительно немногие из этих красок выдерживают замораживание до -40°C , в то время как системы растворного типа обычно устойчивы к замораживанию. Диспергирование пигментов в водно-дисперсионных лакокрасочных материалах затруднено из-за плохого смачивания их поверхности водой, и кроме того, водные пленкообразующие системы эмульсионного типа, имеют, как правило, малую стабильность [4]. Однако перечисленные недостатки не снижают ценности водно-дисперсионных лакокрасочных композиций, и их применение неуклонно увеличивается во

многих отраслях промышленности, вытесняя с рынка потребления органорастворимые.

В последние годы доля поливинилацетатных лакокрасочных материалов находится примерно на одном уровне, стирол-бутадиеновых неизменно понижается, а акриловых материалов резко возрастает. Это связано ограниченностью применения и быстрым старением стирол-бутадиеновых композиций и с высоким качеством акриловых, хотя последние и наиболее дороги (что связано с высокой стоимостью акриловых мономеров).

В последнее время водно-дисперсионные лакокрасочные материалы широко применяют в строительстве для наружной и внутренней отделки. В Европе более 600 тыс. т водных дисперсий полимеров ежегодно используют для производства строительных лакокрасочных материалов различного назначения. Для окраски фасадов зданий и внутренних помещений по штукатурке, бетону, кирпичу, древесине, для получения покрытий, обладающих высокой адгезией при повышенной влажности, глянцевых, стойких к мытью, пригодных для окраски оконных рам и переплетов, ставень, дверей, декораций, для ремонтных работв домашних условиях. На основе полиакриловых дисперсий готовят шпатлевки с низкой усадкой, грунтовки по древесине различных пород, превосходящие по свойствам грунтовки на масляном связующем со свинцовым суриком. Известно использование стирол-акрилатных сополимеров в красках для бетона, асбоцемента, шлакобетона [5-7]. Широкое распространение для отделочных работ в строительстве получили также глянцевые акриловые краски. Хотя первоначальный глянец таких покрытий несколько ниже, чем у обычных масляных и алкидных покрытий, однако он меньше изменяется в процессе эксплуатации покрытия. Такие материалы должны решать задачи не только декоративной отделки зданий и сооружений, но и защищать постройки от действия влаги, солнечного света, механических или химических повреждений. Рецептуры этих водно-дисперсионных композиций достаточно сложны и могут содержать 10-20 различных компонентов.

Также дисперсии акриловых сополимеров используются в покрытиях по металлу. Их перспективность по сравнению с другими воднодисперсионными пленкообразователями обусловлена более высокой адгезией, водостойкостью и незначительным изменением свойств покрытий при увлажнении. В состав красок, как правило, вводят ингибиторы коррозии и пассиваторы или используют пигменты аналогичного действия. Наиболее эффективно использование для получения противокоррозионных покрытий стиролакрилатных латексов [8].

Увеличение потребления высококачественных ЛКМ на основе водных дисперсий, ужесточает требования к декоративным, физико-механическим и защитным свойствам покрытий. Большинство производителей пытается решить проблему качества продукции путем замены оборудования, что, как правило, не приносит ожидаемого эффекта, а лишь увеличивает затраты на производство. Скачок качества покрытий, формируемых на основе водно-дисперсионных

пленкообразователей явился также следствием развития работ в области полимерной модификации, обеспечивающих получение нового поколения пленкообразователей, устойчивых к гидролизу, не содержащих низкомолекулярных эмульгаторов, формирующих при умеренных температурах покрытия с высокими физико-механическими, адгезионными, изолирующими свойствами.

В общем случае, защитно-декоративных свойств водно-дисперсионных акриловых покрытий достигают путем сочетания высокой изолирующей, адгезионной способностью.

Задача создания водно-дисперсионных лакокрасочных композиций с защитно-декоративными свойствами достаточно сложная, т.к. водно-дисперсионные пленкообразующие системы имеют ряд особенностей, затрудняющих такое их использование. Они имеют относительно низкую пленкообразующую способность, что обуславливает дефектность структуры покрытия и низкую изолирующую способность. Наличие в покрытии относительно большого количества гидрофильных добавок — диспергаторы, загустители и пр., присутствие которых, однако, необходимо для изготовления красок, обуславливает низкую водо- и коррозионную стойкость покрытий, их низкую адгезионную прочность, особенно при увлажнении.

В обзоре рассмотрены основные направления по оптимизации этих свойств покрытий для водно-дисперсионных пленкообразователей.

1.2 Защитно-декоративные свойства на основе водоразбавляемых лакокрасочных композиций

Согласно имеющимся литературным данным [9-11], различные параметры, характеризующие защитные свойства водно-дисперсионных лакокрасочных покрытий (паропроницаемость, влагопоглощение, устойчивость к воздействию атмосферных факторов и агрессивных сред) зависят от качества диспергирования пигментов и наполнителей.

Согласно современным представлениям процесс проникновения различных веществ через покрытие складывается из сорбции (растворения), диффузии и десорбции с обратной стороны пленки. При наполнении полимеров определенный вклад в их изолирующую способность вносят факторы, не связанные с межфазными взаимодействиями. К таковым относятся увеличение длины диффузионного пути молекул пенетранта, связанное с необходимостью огибать частицы наполнителя, и уменьшение поперечного сечения матрицы, доступной для проникновения [12]. На основе модельных представлений о процессе проникновения газов, паров и жидкостей через среды, содержащие непроницаемые включения, был получен и апробирован на практике целый ряд математических выражений, связывающих барьерные и диффузионные характеристики наполненных полимеров с объемной долей, формой и плотностью упаковки частиц дисперсной фазы [13]. К числу наиболее часто используемых относится формула:

$$P_{\text{н}}/P_{\text{н}} = V_{\text{н}} / 1 + (L/2W)\phi \quad (1)$$

где $V_{\text{н}}$ и ϕ – объемные доли связующего и пигмента;

L и W – соответственно длина и толщина частиц пигмента;

$P_{\text{н}}$ и $P_{\text{н}}$ – проницаемости наполненного и ненаполненного полимера.

Защитное действие покрытий зависит от специфических свойств отдельных пигментов, например, от фотохимической активности, которая, может меняться при изменении дисперсности.

Таким образом, размер частиц пигментов и наполнителей оказывает влияние и на защитно-диффузионные свойства покрытий, причем, в большинстве случаев увеличение дисперсности способствует повышению защитного действия лакокрасочных покрытий.

Особую роль в защитно-декоративном действии покрытий играет адгезионная прочность. В общем случае адгезионная прочность – многофакторный показатель, зависящий от природы полимера и субстрата и условий формирования покрытия. Наиболее высокой адгезионной прочностью обладают покрытия из мономерных или олигомерных пленкообразователей, превращаемые в полимерное (трехмерное) состояние непосредственно на субстрате. Мономеры и олигомеры в ряде случаев способны к хемосорбции на поверхности металлов; последующая их полимеризация или поликонденсация приводит к образованию привитых полимеров, химически связанных с подложкой. В случае полимеров нередко отмечается взаимосвязь между адгезионной прочностью и когезией материала пленки. Адгезионная прочность возрастает с увеличением в пленкообразователе содержания функциональных полярных групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONH}$, $-\text{OCONH}$), энергия когезии которых составляет 25-65 кДж/моль.

Увеличение полярности сомономера обеспечивает возрастание адгезионных свойств пленок. Так, при введении в состав акрилового сополимера 4,3% метакриловой кислоты, адгезия к стеклу возрастает с 8,2 МПа до 12 МПа [14], причем увеличение содержания метакриловой кислоты приводит сначала к повышению адгезии, а затем покрытие начинает растрескиваться и отслаиваться. Существование характерной для всех полярных гидрофильных мономеров «критической» концентрации, выше которой происходит ухудшение свойств, объясняется быстрым испарением воды при пленкообразовании и значительным увеличением внутренних напряжений вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия. В меньшей степени это проявляется у сополимеров, содержащих эфирные группы.

В последнее время появились работы, указывающие, что внедрение в состав акриловых полимеров за счет сополимеризации различных ненасыщенных эфировсилановых полимеров обеспечивает значительное возрастание адгезионной прочности покрытий [15-17].

Известна водная дисперсия акрилового полимера, сополимеризованного с фосфатным эмульгатором обеспечивающая высокую защитную способность

покрытий [18]; водная дисперсия, в состав которой входит фосфорсодержащий и стиролакрилатные полимеры с содержанием метакриловой кислоты 3%, используемая для антикоррозионных абразивостойких покрытий по металлу [19].

Известно использование сложных эфиров фосфорной кислоты как добавок - промоторов адгезии [20-22].

Изучены свойства покрытий на основе сополимеров метилметакрилата, бутилакрилата и метакриловой кислоты с добавлением диметилполисилоксана, сополимеров метилметакрилата, бутилакрилата и пирролидона с добавлением диметилполисилоксана и смеси двух указанных типов полимеров. Показано улучшение качества покрытий (предел прочности при растяжении, теплостойкость, водостойкость, структура поверхности) на основе смеси полимеров [23].

Среди полимерных защитных коллоидов наибольшее распространение получили поливиниловый спирт с различной степенью ацетилирования, амиды полиакриловой и полиметакриловой кислот, поливинилпирролидон, сополимеры малеинового ангидрида со стиролом, сополимеры метилметакрилата с метакриловой кислотой и ее натриевые соли и др. Все эти соединения обладают невысокой поверхностной активностью, но при их адсорбции на межфазной поверхности возникает защитный структурно-механический слой, обладающий вязкоупругими свойствами.

В зависимости от конкретных условий молекулы защитных коллоидов на межфазной поверхности могут принимать различные конформации. При повышенных концентрациях защитных коллоидов, необходимых для образования стабильных эмульсий, они образуют на границе раздела фаз гелеобразные трехмерные структуры, при этом не все молекулы защитного коллоида находятся в непосредственном контакте с поверхностью. Возникновение трехмерных структур определяет стабильность образующихся эмульсий, которая непосредственно связана с механическими свойствами межфазных слоев. Однако прямая корреляция между структурно-механическими свойствами адсорбционных слоев и их стабилизирующим действием наблюдается не всегда. Это связано с тем, что при высокой механической прочности адсорбционного слоя составляющие его макромолекулы защитного коллоида имеют ограниченную подвижность. В динамических условиях эмульсионной полимеризации дефекты адсорбционного слоя, возникающие вследствие его деформации, ликвидируются очень медленно, что приводит к снижению стабильности эмульсии. Считают, что должна существовать трехмерная структура с оптимальными механическими свойствами, обеспечивающими формирование вязкого адсорбционного слоя с сохранением его подвижности.

Действие другой группы стабилизаторов, суспензий тонкодиспергированных порошков водорастворимых минеральных соединений, также основано на создании структурно-механического барьера на границе

раздела фаз, препятствующего коалесценции капель мономера [24]. Для осуществления эмульсионной полимеризации в качестве стабилизаторов этого типа используются такие соединения, как CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, BaSO_4 и др. Основные представления о механизме действия таких стабилизаторов сформулированы Ребиндером [25]. Поверхность частиц минеральных стабилизаторов имеет сложное строение. Большая часть ее гидрофильна и хорошо смачивается средой. Одновременно на поверхности частиц стабилизатора есть гидрофобные участки, благодаря которым возможен контакт частиц с мономерной фазой за счет прилипания частиц гидрофобными участками поверхности к каплям мономера, на их поверхности образуется защитная оболочка, выполняющая функцию структурно-механического барьера против процессов их коалесценции. Эта защитная оболочка может представлять собой многослойное покрытие, создающее пространственный коагуляционный каркас, способствующий упрочнению защитного слоя. Минеральные стабилизаторы часто используют в сочетании с низкомолекулярными ПАВ, роль которых заключается в частичной гидрофобизации поверхности частиц стабилизатора. Следует отметить, что ПАВ при эмульсионной полимеризации может образовываться непосредственно в реакционной системе. Показано, что проведение эмульсионной полимеризации стирола в присутствии $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ наряду с одновременным использованием маслорастворимого инициатора приводит к образованию небольших количеств олигостирола с концевыми сульфатными группами за счет частичной полимеризации стирола в водном растворе. Олигомерные молекулы по существу являются ПАВ, модифицирующим частицы стабилизатора $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Указанный прием пока не нашел широкого применения, что, возможно, связано с опасностью частичного протекания процесса по механизму эмульсионной полимеризации, который, как известно, реализуется даже в отсутствие ПАВ при иницировании реакции такими водорастворимыми соединениям, как персульфаты.

По мнению некоторых авторов, в перспективе защитные покрытия могут не содержать противокоррозионных пигментов и ингибиторов коррозии, используемых в наше время, обеспечивая защиту подложки благодаря превосходным барьерным свойствам. На структуру покрытия, обеспечивающего оптимальные барьерные свойства, влияют химическое строение полимерного пленкообразователя, качество диспергирования пигментов и наполнителей, а также сродство поверхности подложки и полимерной матрицы. Улучшение структуры покрытия ведет к снижению его проницаемости для воды, электролитов, газов, к увеличению адгезии, стойкости к трещинообразованию и другим механическим повреждениям. Считается, что современное развитие в области противокоррозионных водно-дисперсионных лакокрасочных материалов направлено, в значительной степени, на улучшение барьерных свойств покрытий за счет использования высококачественных пленкообразователей нового поколения и пигментирующих добавок, однако, все же преобладающим, в количественном

отношении и эффективным, с позиций затрат времени, средств и достигаемых технологических показателей, явились разнообразные приемы модифицирования водно-дисперсионных лакокрасочных композиций различными модификаторами.

Введение различных модификаторов в рецептуру водно-дисперсионных красок позволяет улучшить технологические (стойкость при хранении, бездефектное нанесение) и эксплуатационные (адгезионная прочность, свето-, термо-, водо-, абразивостойкость, стойкость к царапанию) свойства покрытий, интенсифицировать технологические процессы, снизить расход сырья, сократить продолжительность технологического процесса, расход энергии и рабочей силы на единицу произведенного лакокрасочного материала, повысить экологическую полноценность применяемых в промышленности и строительстве красок, способствуя интенсивной замене этими материалами традиционных органорастворяемых лакокрасочных материалов [26-28].

Теоретическими основами эффективного применения добавок, практических тестов, оценивающих эффективность их действия в ЛКМ, является химия и физикохимия полимеров, теория поверхностных явлений и коллоидная химия [29].

Одним из перспективных способов данного направления является улучшение качества водно-дисперсионных лакокрасочных композиций с помощью различных видов поверхностно-активных добавок, которые обеспечивают уменьшение затрат на производство и достаточны просты в эксплуатационном характере.

Эффективность действия модификатора в конкретной рецептуре зависит от правильности выбора (в соответствии с функцией, которая требуется), от ее присутствия в рецептуре в оптимальной концентрации и в соответствующем фазовом состоянии (молекула, ассоциат, микроструктура), от наличия добавки «в нужном месте» в необходимой концентрации (смачиватель – на границе с пигментом или подложкой и т.д.).

Об эффективности поверхностно-активной добавки можно судить по ее минимальной концентрации в рецептуре, обеспечивающей желаемый результат [30].

Действие ПАВ обусловлено образованием на поверхности пигмента и наполнителя адсорбционного слоя, свойства которого, в свою очередь, определяются образованием внутренней и наружной его частей. Внутренняя часть адсорбционного слоя образуется за счет взаимодействия полярных групп ПАВ с активными центрами поверхности, что способствует пептизации агрегированных частиц пигмента и наполнителя и образованию элементов коагуляционной структуры. Внешняя часть адсорбционного слоя образуется при ориентации углеводородных радикалов молекул ПАВ в полимерную среду, повышая лиофильность поверхности частиц пигмента, совмещаемого с ней [31].

При введении полярных гидрофильных пигментов в неполярные углеводородные среды используют модификаторы с длинными углеводородными цепями (гидрофобизаторы), например, насыщенные карбоновые кислоты, акрилаты или их соли, а также четвертичные аммониевые соли и др. соединения. Для полярных дисперсионных сред в качестве модификаторов поверхности пигмента используют такие ПАВ, молекулы которых содержат в углеводородном радикале полярные группы, лиофильные по отношению к полимерной дисперсионной среде (т.е. бифункциональные соединения различного типа) [32]. Это относится ко всем видам лакокрасочных материалов, содержащим в качестве связующего растворы полимеров в органических растворителях (или в воде для водорастворимых полимеров), водно-дисперсные связующие. В последние годы разработаны и применяются полимерные ПАВ, которые благодаря высокому сродству к полимерному пленкообразующему могут быть еще более эффективными, чем их низкомолекулярные аналоги.

Однако, имеющиеся в литературе данные о влиянии ПАВ на защитные свойства лакокрасочных покрытий немногочисленны и неоднозначны. Установлено, что действие ПАВ в лакокрасочных системах подчиняется определенным физико-химическим закономерностям, которые необходимо соблюдать для эффективного их применения. Важную роль при этом играют природа полярных групп ПАВ и строение углеводородных радикалов их молекул, а также химическая природа полимера и наличие в его молекулах полярных функциональных групп. В суспензиях водно-дисперсионных красок развитие процессов агрегации и дезагрегации зависит как от поверхностных свойств самих твердофазных частиц, так и от количественно-качественного состава пленкообразующих, растворителей и поверхностно-активных добавок.

В результате адсорбционных явлений, физического (а иногда и химического) взаимодействия их с поверхностью дисперсных частиц и подложки, ассоциации с молекулами пленкообразователя могут значительно изменяться, агрегативная и седиментационная устойчивость композиций, деформационно-прочностные, изолирующие, колористические и другие свойства лакокрасочных покрытий.

При этом полимеры в зависимости от молекулярных характеристик и вводимых концентраций могут вызвать как снижение, так и повышение устойчивости коллоидной системы.

1.3 Модернизация рецептур ЛКМ на основе применения новых пленкообразователей и пигментов

Приоритетность того или иного растворителя определяется его растворяющей и разбавляющей способностью в отношении пленкообразователей, влиянием их на технологические характеристики суспензий при хранении и эксплуатации (розлив, расслаивание), свеженанесенных пленок на подложку (текучесть, смачивание подложки),

динамику и качество формирования покрытий ЛКМ (продолжительность высыхания, адгезия, декоративные свойства) [34]. В последние годы наметилась устойчивая тенденция по сокращению в рецептурах водно-дисперсионных лакокрасочных материалах содержания (вплоть до полного исключения) ряда традиционных растворителей (сольвент, толуол, ксилол) в связи с их токсичностью, а также экономической целесообразностью использования лакокрасочных материалов с высоким сухим остатком [35].

Размер частиц дисперсии влияет на многие важные свойства пленкообразователя, такие как пленкообразующая способность, блеск покрытия и способность проникать в пористые подложки. Более того, размер частиц сильно влияет на площадь внутренней поверхности системы и таким образом определяет необходимое количество стабилизатора.

Простейшим экспериментальным методом определения размера частиц является измерение мутности или светопропускания разбавленных растворов (0,01%) дисперсий: при уменьшении размера частиц увеличивается их светопропускание. Кроме того, цвет неразбавленных дисперсий меняется от молочно-белого при размере частиц более 200 нм через светло-голубой при размере частиц менее 100 нм до практически прозрачного для дисперсий с размером частиц менее 30-40 нм. Производители дисперсий часто приводят значение светопропускания (отношение мутностей 0,01% дисперсии и воды) как параметр, характеризующий размер частиц. Однако светопропускание зависит не только от размера частиц, но и от различия коэффициентов преломления полимера и воды.

Вследствие более высокого коэффициента преломления полистирола по сравнению с поли(метил)акрилатами стиролакриловые дисперсии характеризуются более низким светопропусканием, чем чисто акриловые, при том же среднем размере частиц. В настоящее время точное определение размера частиц дисперсии проводят методом лазерного сканирования. Для получения информации о распределении частиц по размерам используются более сложные методы, такие, как аналитическое центрифугирование, электронная микроскопия с анализом изображения или капиллярное гидродинамическое фракционирование [36].

Как отмечалось выше, среди водных лакокрасочных материалов наиболее распространены материалы в основе которых используются дисперсии акриловых сополимеров (индивидуальные акрилаты), акрилстирольных сополимеров (стирол-акрилаты), а также гомо- и сополимеры винилацетата (с этиленом, этиленвинилхлоридом, эфирами акриловой или метакриловой кислоты) [37]. Основными компонентами для их получения являются соединения метакриловой и акриловой кислот, эфиры акриловой кислоты и пр.

Акрилатные звенья в составе сополимера придают пленке эластичность, причем этот эффект усиливается с увеличением длины алкильного радикала. В состав сополимера могут быть введены ионогенные или неионогенные полярные мономеры (акриловая и метакриловая кислоты, акриламид и т.д.) в

больших количествах приводящие к водорастворимости, а в малых (до 5%) – к повышению адгезии и способности сополимера межмолекулярно сшиваться [38].

В качестве мономеров придающих покрытиям жесткость применяют метилметакрилат (ММА) и стирол, в качестве придающего покрытиям мягкость мономера - бутилакрилата (БА).

В работе [39] есть значительное число работ, посвященных изучению влияния «третьего» сомономера на свойства дисперсий акрилатных сополимеров. Показано, в частности, что при введении в состав сополимеров алкилакрилатов 5-7% метакриловой кислоты, метилолметакриламида и других гидрофильных мономеров значительно повышается морозостойкость полимеров, их стойкость к многократному замораживанию и оттаиванию, механическим воздействиям и введению электролитов. С увеличением полярности третьего сомономера физико-механические свойства пленок сополимеров повышаются в большей степени. Это можно объяснить следующим образом. При наличии на поверхности полимера частиц гидрофильных полярных групп третьего сомономера значительно повышается устойчивость системы в результате увеличения гидратных оболочек частиц. Поэтому слипание частиц при пленкообразовании происходит при большем обезвоживании системы и, следовательно, при более плотной упаковке частиц в пленкообразующем геле [40].

Улучшение водостойкости пленок, сформированных из сополимера, содержащего метакриламид, связывают с фибриллярной ориентацией полимера в пленке которая приводит к наибольшей реализации взаимодействия между полярными группами полимера [41].

Промышленное производство акриловой кислоты и её производных хорошо освоено: их получают из пропана, а метакриловую кислоту и её эфиры — из 2-гидрокси-2-метилпропионитрила, изобутана или изобутиральдегида в результате многостадийных процессов. Необходимо отметить, что перечисленные мономеры имеют большую стоимость, чем стирол и винилацетат [42]. Следует отметить, что метакриловые соединения нашли основное применение при производстве твердых полимерных материалов и изделий на основе полиметилметакрилата, а пластифицированные полимеры эфиров акриловой кислоты применяют преимущественно при получении водных дисперсий, получаемых путем эмульсионной полимеризации [43]. Такие дисперсии при высыхании образуют устойчивые к старению и растягивающим нагрузкам полимерные пленки, обладающие хорошей адгезией к большинству поверхностей. К их недостаткам следует отнести низкую твердость (при использовании акриловой кислоты и ее производных), а также не совместимость с некоторыми функциональными добавками для лакокрасочных материалов. Эта проблема решается с помощью сополимеризации акриловых соединений с рядом других веществ:

силоксанами, винилацетатом, простыми эфирами, в том числе и стиролом, который дополнительно позволяет снизить стоимость получаемых дисперсий.

В связи с вышеизложенным можно утверждать, что применение акриловых дисперсий в качестве связующего ВД-ЛКМ позволяет получать покрытия, отличающиеся повышенной водостойкостью, влагопроницаемостью, твердостью, блеском, стоит отметить, что стоимость ЛКМ получаемых на их основе значительно ниже, чем у материалов на поли(мет)акриловых эмульсиях. Дисперсии на основе акрилатов являются одними из распространенных на рынке ЛКМ, благодаря хорошему сочетанию критериев цена/качество.

Что касается пигментов, то увеличение их номенклатуры осуществлялось преимущественно за счет применения материалов, обладающих универсальными функциональными свойствами, обеспечивающих эффективную механическую защиту металлоподложки от длительного воздействия механических и химически-агрессивных сред, а также высокие декоративные характеристики [44].

Пигментирование полимерных материалов является одним из важных факторов, оказывающих влияние на их свойства [45] и свойства изделий. Решение задач разработки полимерных композиционных материалов с заданными свойствами и относительно низкой стоимостью, практически невозможно без использования минеральных пигментов. Пигментирование полимерных систем, в том числе и полимерных связующих для лакокрасочных материалов, твердыми дисперсными материалами оказывает значительное влияние, как на декоративные и оптические характеристики полимера, так и на деформационно-прочностные, противокоррозионные, адгезионные свойства и т.д. Кроме того, пигментирование позволяет придавать материалам специальные свойства – электроизолирующие, противообрастающие, антифрикционные, теплостойкость и т.п. В зависимости от требований, предъявляемых к материалу, в качестве пигментов выбирают минералы, придающие комплекс свойств, требуемый для решения поставленной задачи.

Важную роль пигменты оказывают на реологические свойства композиций, их стабильность и тиксотропию [46]. Однако определяющим является тот факт, что наряду с другими компонентами композиции, наполнитель не должен заметно ухудшать свойств исходной. С точки зрения оптимального пигментирования (упаковки), в полимерной композиции оптимальной является сферическая форма частиц. Однако на практике наполнение производят различными по природе минеральными компонентами, имеющими разную форму частиц, что препятствует равномерному распределению их в полимерной матрице. Известно [47], что форма частиц значительно влияет как на технологические свойства, так и на прочностные свойства лакокрасочных композиций. Например, пигменты, имеющие кубическую или ромбоэдрическую структуры, обладают меньшей маслосемкостью и легче диспергируются в композициях, чем минералы с игольчатой или пластинчатой формой частиц, придающие армирующие свойства покрытию. Следует отметить, что влияние на

свойства получаемых покрытий оказывает не только форма частиц, но и природа самого минерала.

Из неорганических пигментов в производстве водно-дисперсионных лакокрасочных композиций нашли применение литопон, крона свинцовые и крона стронциевые, ультрамарин, окись хрома, железистоокисный и земляные пигменты.

Наиболее востребованным пигментом на рынке лакокрасочных материалов является диоксид титана, или двуокись титана, титановые белила, TiO_2 — амфотерный оксид четырёхвалентного титана. Получение высшего оксида титана — диоксида титана является основным продуктом титановой индустрии, на производство чистого титана приходится около 5 % добываемой титановой руды. Пигмент представляет собой белое порошкообразное вещество, характеризующееся исключительно высокой степенью сохранения блеска и цвета в красках для наружного применения, кроме того пигмент отличается долговечностью и атмосферостойкостью в композициях на водной основе [48-49]. Эти синтетические пигменты, благодаря присущим им белизне, хорошей укрывистости, разбеливающей способности и другим свойствам применяются в качестве одного из основных компонентов многих грунтовок, красок, белых и цветных эмалей [50].

Двуокись титана вырабатывают во многих странах, причем США производят приблизительно три четверти всей продукции. Успехи достигнуты также в отношении качества пигментов на основе двуокиси титана, область применения которого продолжает расширяться.

Двуокись титана имеет три различных кристаллических модификации — анатаз, брукит и рутил (в порядке возрастания стабильности кристаллов). В качестве пигментов в настоящее время имеют значение только анатазная и рутиловая модификации.

Большая часть вырабатываемых в настоящее время белых титановых пигментов получается разложением ильменита серной кислотой с последующим гидролизом раствора и прокаливанием образовавшегося осадка. Предлагаемые различные способы осуществления этого процесса отличаются лишь в деталях.

Ильменитами называют минералы, состоящие в основном из двуокиси титана и железа, но весьма различные по составу и часто довольно сильно отличающиеся от титаната железа $FeTiO_3$.

Кроме того, ильменит часто содержит свободный рутил или железистый рутил (ильменорутил). Таким образом, можно считать, что ильменит имеет сложное минералогическое строение. Ильменит всегда подвергается тонкому дроблению, а затем разложению концентрированной серной кислотой.

Брукит не представляет промышленного интереса. Все титановые пигменты, выпускавшиеся во второй половине XX века, имели структуру анатаза и при их производстве старались не доводить температуру прокаливания до $1000^\circ C$, когда происходит резкая перекристаллизация анатаза в рутил. Отмечалось, что при

хорошо образованной рутиловой структуре пигмент имел более высокий показатель преломления и соответственно лучшую кроющую способность.

Диоксид TiO_2 бесцветные кристаллы, при нагревании желтеет, но обесцвечивается после охлаждения; получены две модификации высокого давления: ромбическая IV ($a = 0,4531$ нм, $b = 0,5498$ нм, $c = 0,4900$ нм) при 4-12 ГПа и 400-1500 °С, гексагональная V ($a = 0,922$ нм, $c = 0,5685$ нм) при давлении выше 25 ГПа. Брукит при всех условиях метастабилен. При нагревании анатаз и брукит необратимо превращается в рутил соответственно при 400-1000 °С и ~750 °С. В основе структур этих модификаций октаэдры TiO_6 . Уравнения температурной зависимости давления пара: для рутила $\lg p(\text{мм.рт.ст.}) = 10,97 - 29180/T(1850-2113 \text{ К})$, для жидкого $\lg p(\text{мм.рт.ст.}) = 9,03 - 25120/T(2113-2540 \text{ К})$; конгруэнтному испарению отвечает состав $TiO_{1,87}$.

Диоксид титана не растворим в воде, разбавленных минеральных кислотах (кроме плавиковой) и разбавленных растворах щелочей. С водой образует ортотитановую кислоту H_4TiO_4 (желтого цвета). Медленно растворяется в концентрированной H_2SO_4 , концентрированных растворах щелочей, насыщенном растворе $KHCO_3$. При нагреве с NH_3 образует TiN . При сплавлении или спекании с оксидами, карбонатами металлов образуются титанаты и двойные оксиды. Водородом, углеродом, активными металлами (Mg, Ca, Na) TiO_2 при нагревании восстанавливается до низших оксидов. С хлором при нагревании в присутствии восстановителей (угля) образует $TiCl_4$.

Используют TiO_2 как пигмент в лакокрасочной промышленности (титановые белила), в производстве бумаги, синтетических волокон, пластмасс, резиновых изделий, в производстве керамических диэлектриков, белой эмали, термостойкого и оптического стекла (в частности для волоконной оптики), как компонент обмазки электродов для электросварки и покрытий литейных форм и т. д.

Диоксид титана – инертный пигмент. Этим он отличается от основных пигментов (свинцовые или цинковые белила), которые с жирными кислотами высыхающих масел образуют мыла.

Серьезные затруднения возникли при введении титановых пигментов в рецептуру для наружных покрытий. Под влиянием атмосферных условий нарушается целостность пленки и она разрушается с поверхности; пигмент освобождается и выделяется при трении. Это явление, так называемое «меление». Титановые пигменты на основе рутила более стойки к мелению, чем пигменты на основе анатаза, и прекрасно ведут себя в наружных покрытиях. Разбеливающая способность диоксида титана, то есть ее способность сильно осветлять цвет среды, в которой она диспергирована, дает возможность применять ее в различных отраслях техники, когда нужно получить очень белые или светлые изделия. Ее вводят в каучук, пластмассы, в краски для кожи, в линолеум, в клеёнку, в бумагу, в некоторые печатные краски и т. д. В этих случаях стараются добиться максимального осветления окраски при минимальном расходе химически инертного вещества без нарушения

однородности массы. Диоксид титана в форме анатаза или иногда рутила лучше всего отвечает этим требованиям.

Таким образом, диоксид титана в форме рутила может иметь широкую перспективу распространения в лакокрасочных покрытиях в нефтегазовой отрасли, в то же время назрела необходимость в дополнительном исследовании технологических и эксплуатационных свойств, к повышению защитных и улучшению декоративных свойств покрытий наполненных рутилом с использованием современных методов модифицирования композиций и улучшение взаимодействия поверхности частиц наполнителя со связующим полимерным веществом.

Улучшение качества пигментированных покрытий осуществляется за счет оптимизации крупности, однородности, конфигурации их частиц, благодаря совершенствованию производства порошковых материалов по осадочной и осадочно-прокалочной технологиям, внедрению интенсивного измельчительно-перетирочного оборудования и нетрадиционных технологических режимов, оптимизации замесочных рецептов (в том числе с применением поверхностно-активных веществ, диспергаторов, стабилизаторов) [51]. Размер первичных пигментных частиц, как правило, не превышает 1 мкм. Однако в сухом виде они объединены силами различной природы в агрегаты, размер которых чаще всего превышает толщину покрытия. В связи с этим очевидна необходимость разрушения пигментных агрегатов в процессе изготовления лакокрасочного материала, так как в противном случае на его основе невозможно получить покрытие, обладающее приемлемыми декоративными, защитными и другими эксплуатационными свойствами. Поэтому важной стадией получения пигментированных лакокрасочных материалов является диспергирование - дезагрегация (разрушение агрегатов первичных частиц) пигментов и наполнителей, а также достижение и сохранение во времени их равномерного распределения в пленкообразующей системе [52]. Повышение качества диспергирования и использование микронизированных пигментов и наполнителей позволяет улучшить оптические и декоративные свойства покрытия, а также заметно повысить эффективность использования пигментов в лакокрасочных материалах. Более того, размер частиц сильно влияет на площадь внутренней поверхности системы и таким образом определяет необходимое количество стабилизатора.

Наряду с рассмотренным направлением совершенствования рецептов лакокрасочных, изолирующих материалов на основе внедрения новых типов пленкообразующих и пигментирующих добавок, все же преобладающим, в количественном отношении и эффективным, с позиций затрат времени, средств и достигаемых технологических показателей, явились разнообразные приемы модифицирования водно-дисперсионных ЛКМ различными аддитивами [53-54].

В соответствии с изложенным, расширение ассортимента и улучшение функциональных характеристик водных ЛКМ, осуществлялось по двум основным направлениям:

1. на основе внедрения в их рецептуры новых типов пленкообразующих, растворителей, пигментов;
2. введением в состав водно-дисперсионных ЛКМ модифицирующих добавок.

1.4 Современные направления в модифицировании лакокрасочных материалах

В условиях современного технического прогресса формируется научный подход к вопросу изготовления и применения лакокрасочных материалов, начиная с первой половины прошлого столетия требуется более точная оценка качества лакокрасочного покрытия, базирующаяся на фундаментальных теоретических знаниях. Научное обоснование некоторых основных технологических процессов оказалось очень сложным, а некоторые из них еще не совсем понятны. В течение весьма длительного периода ассортимент неорганических пигментов был весьма ограниченным, затем его расширили для удовлетворения запросов потребителей, но и после этого не отпала необходимость в дальнейшем увеличении ассортимента красок путем разработки новых искусственных пигментов.

Материалы отечественных и зарубежных литературных источников последних лет позволяют выделить основные направления улучшения качества пигментов, применяемых для изготовления лакокрасочных материалов для оборудования и сооружений в различных отраслях промышленности:

- увеличение свето- и атмосферостойкости с целью повышения срока службы покрытия;
- повышение термо- и химической стойкости в соответствии с многообразием условий нанесения и эксплуатации защитных и декоративных покрытий;
- обеспечение хорошей диспергируемости в связующих;
- повышение кроющей и красящей способности, улучшение блеска покрытия.

Расширение масштабов применения неорганических пигментов предъявляет к ним особые требования, главным образом в отношении устойчивости к новым средам и повышенным температурам, а также способности диспергироваться в различных высоковязких средах.

В последние годы одним из основных направлений улучшения свойств пигментов является их модифицирование – изменение состояния поверхности, структуры пигмента и его дисперсности. Оно может проводиться как на различных стадиях синтеза, так и путем обработки готового продукта. В настоящее время находят применение следующие основные способы модифицирования: поверхностный, структурный, геометрический.

Поверхностное модифицирование основывается на взаимодействии функциональных групп поверхности пигмента с неорганическими (оксиды металлов и их соли) и органическими (полимеры и поверхностно-активные

вещества) соединениями. Различают два вида поверхностного модифицирования - адсорбционное и химическое [55].

Структурное модифицирование – изменение кристаллической структуры пигмента без полиморфного превращения путем изменения условий синтеза (температуры, рН среды, концентрации, давления), а также введения легирующих добавок непосредственно в решетку пигмента.

Геометрический способ модифицирования представляет собой изменение размера и формы частиц [56] в процессе синтеза путем введения добавок, регулирующих рост частиц, а также изменения дисперсности готового наполнителя за счет измельчения или создания дополнительных связей между частицами пигмента при его гранулировании.

Зачастую модифицирование пигмента проводят комбинированием указанных способов. Например, при измельчении наряду с изменением размера и формы частиц (геометрическое модифицирование) наблюдается изменение физико-химического состояния поверхности в присутствии модифицирующего вещества [57-58].

Повышение термостойкости пигмента может быть решено путем структурного модифицирования, а также путем создания защитного слоя на поверхности наполнителя. Структурное модифицирование в данном случае – это введение легирующих добавок, стабилизирующих данную структурную форму.

В области диспергирования пигментов в последние годы на первый план выдвинулись два вопроса: увеличение производительности диспергирующего оборудования и повышение качества лакокрасочной продукции за счет улучшения степени перетирания наполнителя в красках и эмалях. Основным направлением в этой области является поверхностная обработка пигмента органическими и неорганическими веществами в процессе синтеза.

Благодаря направленному воздействию на гранулометрический состав в процессе производства пигментов удается получить продукты исключительно однородного распределения по размеру частиц. Такие пигменты вследствие отсутствия крупной фракции отличаются заметно улучшенной диспергируемостью практически во всех окрашенных материалах. Создание пигментов с регулируемым фракционным составом и формой частиц позволяет не только обеспечить процесс диспергирования, но и улучшить качество лакокрасочных покрытий.

Одним из серьезных затруднений при модифицировании пигментов является то, что любой способ модифицирования вызывает изменение целого ряда свойств пигмента, причем иногда положительный эффект по одним показателям сопровождается появлением нежелательных побочных явлений или ухудшением других показателей. В связи с этим при модифицировании пигментов необходимо проводить комплексное изучение малярно-технических и эксплуатационных свойств.

Установлено, что степень дезагрегации пигментов в полимерных пленкообразующих определяется развитием следующих промежуточных, накладывающихся друг на друга, стадий:

- смачивание дисперсионной средой агрегатов частиц пигментов, обладающих повышенной липофильностью. Процесс смачивания сопровождается снижением поверхностной энергии на межфазной границе «пигмент-пленкообразующее»;

- генерация расклинивающего давления за счет диффузии пленкообразующего по границам отдельных частиц; на этой стадии в первую очередь дезагрегируют частицы связанные, в основном лишь по точечным и лишь затем по более прочным линейным и плоскостным контактам.

Ненасыщенность поверхностного адсорбционного слоя деструктурирующим агентом сопровождается и развитием обратного процесса-флокуляцией.

- Стабилизация дезагрегированных частиц в дисперсионной среде за счет формирования структурированных, низкоэнергетических, сольватных оболочек. При этом надежная стабилизация достигается при формировании межфазного структурно-механического барьера определяемого толщиной слоя, значение которого должно превышать зону действия сил притяжения частиц.

Согласно экспериментальных данных толщина стабилизирующего слоя сопоставима с размерами самих частиц (не менее 15-20 мкм) [59]. Полная стабилизация частиц возможна и в случае образования мостичных связей, образуемых макромолекулами пленкообразователей при необратимой фиксации их полярных групп одновременно на нескольких частицах. И наконец наряду с толщиной, важным фактором определяющим стабилизацию дисперсий является и строение адсорбционных слоев [60]. Теория энтропийного отталкивания в качестве основного фактора стабилизации выдвигает обязательное наличие в прочно закрепленном адсорбционном слое вертикально ориентированных и подвижных молекул ПАВ [61]. Только вертикально расположенные к твердой поверхности длинные углеводородные цепи, обладающие конформационной подвижностью, при взаимном проникновении вызывают энтропийное отталкивание. На возрастание агрегативной устойчивости вследствие изменения характера ориентации и приближения ее максимальной при вертикальном расположении молекул ПАВ в насыщенном монослое указывает Глазман [62].

Таким образом, диспергируемость пигментов - это суммарный показатель, характеризующий полноту, скорость и энергозатраты на дезагрегацию частиц в дисперсионной среде с последующей стабилизацией для сохранения агрегативной устойчивости.

Дисперсии полимеров характеризуются неньютоновским течением, которое проявляется в отклонениях от прямолинейной зависимости напряжения от скорости сдвига при малых напряжениях и в заметной тиксотропии. Неньютоновское течение дисперсий связано с величиной частиц дисперсии, их распределением, природой и количеством ПАВ и с рядом других факторов, влияющих на структурообразование в дисперсных системах [63].

Различают агрегативную и кинетическую устойчивость дисперсных систем. Агрегативная устойчивость – это способность сохранять во времени размер частиц, которая служит главным и основным показателем качества полимера или дисперсий при практическом использовании. Высокая удельная поверхность частиц, определяющая свойства дисперсий как коллоидных систем, обуславливает значительную величину свободной поверхностной энергии. Все самопроизвольные процессы в дисперсиях ведут к сокращению межфазной поверхности раздела, т.е. к агломерации частиц. При взаимодействии частиц образуются их агрегаты, которые далее коалесцируют, этот процесс является необратимым. Кинетическая устойчивость - это способность частиц дисперсии находиться в независимом движении, не приводящем к возникновению необратимых контактов между частицами [64]. Стабильность водных дисперсий полимеров достигается путем введения в их состав ПАВ как ионогенного, так неионогенного типа. Частицы дисперсий, стабилизированных ионогенными ПАВ, электрически заряжены и обладают электрофоретической подвижностью.

Введение в лакокрасочные композиции поверхностно-активных диспергаторов открывает дополнительные возможности целенаправленного изменения физико-химических свойств структурных слоев формирующихся на межфазных границах «пигмент-ПАВ», «пигмент-дисперсионная среда» как следствие управлять процессом дезагрегации и стабилизации дисперсий в ЛКМ.

В соответствии с классификацией П.А.Ребиндера [65] к поверхностно-активным добавкам диспергирующего действия относят вещества, которые адсорбируются на границе двух несмешивающихся жидкостей или на твердых поверхностях раздела, но не образуют структур ни в объеме раствора, ни в поверхностных слоях.

Использование смесей ПАВ на основе оксиэтилированных спиртов или кислот при частичной их сульфатированности открывает новые возможности для управления агрегативной устойчивостью полимерно-мономерных частиц при полимеризации малорастворимых в воде мономеров. Для таких систем особенно важную роль в формировании структурно-механического фактора стабилизации эмульсий играют микроэмульсии, которые образуются в поверхностном слое частиц или капель мономера. Структурированные пленки для таких систем формируются из объема микроэмульсии. Тонкая стабилизирующая пленка может иметь структуру коллапсированной микроэмульсии [66]. Процесс формирования пограничного слоя протекает в две стадии: накопление микроскопической эмульсии и ее структурирование в межфазном слое, что подтверждается повышением предельного напряжения сдвига межфазных слоев, сформированных из коллапсированных микроэмульсий.

Эти микроэмульсии, как свидетельствуют результаты прецизионных электронномикроскопических исследований, представляют собой высококонцентрированные дисперсные системы, имеющие размер капель

10СК200 А и содержащие 90-95% масляной фазы и 1045% концентрированного раствора эмульгатора.

Необходимо учитывать, что процесс массопереноса ПАВ и образование квазиспонтанной микроэмульсии на границе раздела фаз протекает в неравновесных условиях. Только перераспределение эмульгатора между контактирующими фазами и тонкой межфазной пленкой обуславливает образование двумерной структуры этой тонкой пленки, обладающей высокой прочностью. Реализация такой структуры на межфазной границе может обеспечить значительное повышение прочности самих индивидуальных адсорбционных слоев ПАВ. Такое поведение системы приводит к тому, что в некоторых случаях эти пленки представляют собой настолько прочную жидкокристаллическую структуру, что могут быть отделены от поверхности полимерно-мономерных частиц. Такое механическое извлечение двумерной структуры с межфазной границы происходит без нарушения целостности пленки. Фазовые пленки такого рода, сформированные на поверхности полимерно-мономерных частиц, могут рассматриваться в качестве представителя особого вида структурно-механического барьера, ответственного за высокую агрегативную устойчивость полимерно-мономерных частиц на всех стадиях синтеза полимерных дисперсий.

Использование смесей ПАВ на основе оксиэтилированных жирных спиртов или кислот с различной степенью сульфатирования требует внимательного подбора условий проведения синтеза полимерных дисперсий, начиная с рецептуры реакционной смеси, температурных режимов проведения процесса и оканчивая, выбором способа введения мономерной фазы в реактор (единовременно, дробно или с использованием форэмульсии). Условия проведения процесса полимеризации должны обеспечивать создание тонкой пленки коллапсированной микроэмульсии, состоящей не менее, чем из пяти слоев микрокапель. Для снижения вероятности потери агрегативной устойчивости системы вследствие флуктуации распределения ПАВ в системе используются количества стабилизатора, обеспечивающее значительно большую реальную толщину оболочки полимерно-мономерных частиц, сформированной из микроэмульсии.

При гетерофазной полимеризации мономеров процессы образования полимерно-мономерных частиц и формирования межфазного адсорбционного слоя на их поверхности протекают одновременно. Уже на начальной стадии полимеризации (5-10% конверсии мономера) в поверхностном слое частиц образуется высокомолекулярный полимер, который не может не влиять на свойства межфазных слоев частиц. Этот продукт реакции полимеризации может выполнять роль компонента стабилизирующей пленки, формирующейся на поверхности раздела фаз. Уникальную возможность предотвратить процесс коалесценции полимерно-мономерных частиц на всех стадиях синтеза полимерной дисперсии обеспечивает только структурно-механический барьер по Ребиндеру. Все рассмотренные механизмы реализации этого фактора

агрегативной устойчивости несут присущую только им способность сохранять механическую целостность тонкой пленки, сформированной на межфазной границе. Эта пленка является последней линией защиты, препятствующей установлению непосредственного контакта неполярного ядра одной полимерно-мономерной частицы при сближении с другой. На начальной стадии полимеризации, когда приповерхностный слой полимерно-мономерных частиц может характеризоваться как вязкая жидкость, разрыв стабилизирующей пленки может привести к слиянию капель. Вероятность такого процесса сохраняется до момента образования твердообразной оболочки на поверхности полимерно-мономерной частицы, если вода является осадителем для синтезируемого полимера. Как правило, такая оболочка, характеризующаяся не только вязкими свойствами, но и упругими, а также пределом текучести формируется при 30% степени конверсии мономера в реакционной среде. Но даже при более высоких степенях конверсии мономера сохраняется опасность прорыва стабилизирующей тонкой пленки в образовавшемся зазоре между двумя частицами. Реализация такого варианта взаимодействия между полимерными частицами приводит к образованию границы раздела фаз, характеризующейся отрицательной кривизной. Такое изменение геометрии межфазной границы способствует осуществлению процесса изотермической перегонки мономерной фазы из области ограниченной границей раздела фаз, имеющей положительную кривизну в область контакта неполярных полимерных частиц. Данный вид процесса массопереноса мономера в системе приводит к образованию фазового контакта между частицами. При установлении множественных контактов такого типа между отдельными полимерными частицами происходит образование объемного коагулюма. Использование ПАВ, не способных формировать механически устойчивые пленки, приводит к увеличению вероятности прорыва пленки дисперсионной среды, возникающей в тонком зазоре между сближающимися частицами. Термодинамическая детерминированность такого поведения большинства низкомолекулярных ПАВ определяется диаграммой фазового состояния системы вода-мономер-ПАВ. В тонком зазоре могут возникнуть условия, обусловленные концентрацией вышеуказанных веществ, характерные для получения эмульсии другого типа относительно исходной эмульсии. А точнее, если исходно ПАВ стабилизировало прямую эмульсию, то при увеличении его концентрации в тонком зазоре между двумя частицами приводит к фазовому состоянию системы, отвечающей получению устойчивой обратной эмульсии. Следовательно, для ПАВ неспособных к формированию структурно-механического барьера по Ребиндеру сохраняется возможность диспергирования прослойки водной фазы между двумя полимерно-мономерными частицами.

Механизм диспергирующего действия ПАВ в водно-дисперсионной среде рассмотренный ранее базируется на процессах адсорбции гидрофильной поверхности пигментов; при этом снижение

поверхностного натяжения, смачивание поверхности пигментов, пептизирующий эффект вызывается фиксированной ориентацией молекул ПАВ- полярной группой к поверхности 'твердой фазы, а углеводородным - в углеводородную среду [67]. Действие адсорбционных слоев сводится к миграции по поверхности в устьях микрощелей, способствуя, разом, развитию микрощелей, нарастанию деформаций и кому разделению агрегатов. Этот эффект тем больше, чем выше адсорбции ПАВ на поверхности частиц, и наибольшей величины три их хемосорбции [68].

В реальных водно-дисперсионных лакокрасочных системах необходимо учитывать, конкурирующую сорбцию других составляющих ЛКМ - растворителей и пленкообразователей. При этом важное значение приобретает не только тип адсорбционной связи (химическая или физическая адсорбция ПАВ), но и степень покрытия адсорбционным слоем поверхности пигмента, а также углеводородного радикала ПАВ, ответственная за лиофилизацию поверхности [69]. Более полная (эффективная) стабилизация от флокуляции проявляется в случае хемосорбции ПАВ на активных пигмента, при неполном оптимальном покрытии поверхности адсорбционным слоем, когда помимо ПАВ на свободных от них участках поверхности может адсорбироваться полимер.

Адсорбционный слой физически адсорбированных ПАВ не изменяет адсорбцию полимеров, поскольку они вытесняются полимером в объем раствора из-за непрочной связи с поверхностью пигмента; хемосорбирующиеся ПАВ уменьшают адсорбцию полимера по мере насыщения поверхности ПАВ, при этом степень снижения адсорбции зависит от того, хемосорбируется ли ПАВ и полимер по одноименным центрам поверхности пигмента или по разным, и от количества таких центров на единице поверхности. Установлено, что прочно связанный (хемосорбционно) слой модификатора на поверхности пигментов возникает при взаимодействии анионоактивных ПАВ (длинноцепочечных алифатических кислот) с пигментами, характеризующимися основными свойствами (ZnO , MgO , CaO , $CaCO_3$), катионоактивных соединений (длинноцепочечных аминов, четвертичных аммониевых оснований) с наполнителями кислой природы (SiO_2 , каолин, маршалит, диатомит) и обоих видов ПАВ с дисперсной фазой, обладающей амфотерными свойствами поверхности (диоксид титана рутильной и анатазной формы, железная лазурь). Чисто физический характер адсорбции ПАВ на пигментах в водно-дисперсионной среде наблюдается при обратном сочетании природы твердой фазы и модификатора и независимо от природы адсорбента для неионогенных соединений (длинноцепочечных спиртов).

Влияние на диспергирование пигментов природы дисперсионной среды определяется не только типом функциональной группы ПАВ, но во многом зависит и от характеристик (длины и элементного состава) их углеводородных радикалов.

Из имеющихся в литературе противоречивых сведений о влиянии структуры углеводородного радикала на процессы диспергирования в настоящее время затруднительно сделать какие-либо обобщающие выводы. Известно, что при диспергировании пигментов в хлорвиниловых связующих наиболее эффективными добавками являются соединения жирного ряда с прямой цепью (октадециламин для лазури, стеариновая кислота для двуокиси титана), тогда как при диспергировании тех же пигментов в льняном масле, глифталевых и пентафталевых смолах наиболее эффективными оказались ПАВ с разветвленным углеводородным радикалом, содержащие полярные группы: алкамон ОС-2, диаминдиомит, низкомолекулярный полиамид).

Технологически желательно, чтобы одна добавка – диспергатор – смогла выполнить все три функции при минимальной концентрации. Молекула эффективного диспергатора должна содержать гидрофильные и гидрофобные фрагменты в оптимальном соотношении, каждый из них должен иметь оптимальный размер и они должны быть соответствующим образом расположены в молекуле [70].

Добавки, содержащие кислотные группы, хорошо адсорбируются на неорганических пигментах, представляющих собой частицы оксидов или солей, и металлических пигментах, в то время как аминогруппы позволяют диспергатору хорошо адсорбироваться на органических пигментах. Присутствие в одной молекуле нескольких полярных групп резко увеличивает способность молекулы диспергатора «держаться» на поверхности пигментных частиц.

Таким образом, короткоцепные молекулы с одной или несколькими полярными, преимущественно ионными группами – это смачиватели, длинноцепные молекулы с пространственно разделенными и разветвленными полярными и неполярными фрагментами молекул – диспергаторы, а еще более длинноцепные с многочисленными «якорными» полярными группами – это стабилизаторы.

Анионактивные ПАВ характеризуются относительно большой, отрицательно заряженной группой, которая состоит обычно из углеводородной цепи. Гидрофильная часть анионактивных ПАВ обычно содержит группу NaSO_3^- или NaOSO_3^- . Также промышленные ПАВ содержат в качестве гидрофильных групп карбоксилат натрия и фосфатные структуры.

Катионактивные ПАВ напротив, характеризуются относительно большой, положительно заряженной гидрофобной группой, которая обычно построена вокруг пятивалентного азота. Катионактивные ПАВ хорошо подходят для улучшения диспергирования пигментов в водно-дисперсионной среде ввиду их способности адсорбироваться на твердых поверхностях пигментов, вытесняя оттуда воздух и влагу и образовывать прочную связь. Множество катионактивных ПАВ для пигментных дисперсий имеют общую формулу $\text{RNR}_3^+\text{Cl}^-$.

Амфотерные ПАВ имеют в своей структуре как анионноактивные группы, так и катионноактивные. Действие тех или иных групп в таких ПАВ сильно зависит от pH среды. Низкомолекулярные амфотерные ПАВ практически не применяются в лакокрасочной промышленности.

Гидрофильная часть неионогенных ПАВ обычно состоит из первичных гидроксильных групп или эфирных связей. Эти группы слабо гидрофильны, поэтому они должны присутствовать в молекуле в довольно большом объеме, чтобы обеспечить молекуле требуемый уровень гидрофильности. Таким образом, гидрофильная часть в молекуле неионогенного ПАВ может быть больше, чем гидрофобная. Одним из преимуществ неионогенных ПАВ является их совместимость с ионогенными ПАВ. Из неионогенных ПАВ в качестве диспергаторов применяют алкилфенолэтоксилаты и производные Гербе (модифицированные этоксилаты жирных кислот) [71].

Полимерные ПАВ отличаются от неорганических и органических низкомолекулярных ПАВ своей относительно большой молекулярной массой. Из-за своих структурных особенностей полимерные ПАВ образуют множество точек контакта на поверхности частиц, формируя устойчивый адсорбционный слой на частицах пигмента. Полимерные ПАВ содержат растворимые полимерные звенья и прикрепленные к ним якорные функциональные группы [72]. Адсорбция полимеров с длинной цепью обычно происходит посредством взаимодействия множества полимерных сегментов с поверхностью, обеспечивая хороший контакт даже если индивидуальные группы имеют невысокое сродство [73]. Например, если полимерная молекула диспергатора содержит двенадцать якорных групп и вероятность взаимодействия с поверхностью для каждой из групп составляет 20%, вероятность прикрепления молекулы к поверхности составляет около 90%. Однако, если молекула диспергатора содержит только две якорных группы, то для обеспечения эквивалентного уровня взаимодействия молекулы с поверхностью, вероятность прикрепления для группы должна составлять как минимум 70% [74].

Для обеспечения адгезии полимерной цепи к поверхности пигмента якорные группы должны адсорбироваться на поверхности. Много работ посвящено поиску подходящих полимерных молекул для этой цели [75-77]. Примерами функциональных групп, которые могут использоваться в качестве якорных полимерных звеньев для неорганических частиц являются амины, группы аммония и четвертичного аммония, карбоксильные, группы сульфо- и фосфорной кислот и их солей, кислые сульфаты и эфиры фосфорной кислоты [78].

Полимерные ПАВ бывают и ионогенного и неионогенного типов в зависимости от свойств функциональных групп. Ионогенные функциональные группы могут быть эффективными для стабилизации частиц в водной среде, где стабилизация зависит от ионной силы и величины pH. Свойства ионогенных диспергаторов могут значительно ухудшаться при наличии на поверхности пигмента загрязнений или при добавлении других пигментов с другим зарядом

поверхности. В отвержденном покрытии ионогенный диспергатор не может находиться в ионизированном состоянии, что при отверждении может привести к потере стабильности пигментной дисперсии и присутствию агрегатов пигментов в отвержденном покрытии [79]. Неионогенные диспергаторы обычно не чувствительны к рН и к изменениям ионной силы. Поэтому для лучшей стабилизации пигментной дисперсии в жидком и отвержденном состоянии ЛКМ желательно использовать полимерные ПАВ, содержащие и ионогенные и неионогенные активные группы.

Молекулярная масса полимерных диспергаторов должна обеспечивать такую длину полимерных звеньев, чтобы обеспечить необходимые силы отталкивания Ван-Дер-Ваальса между частицами пигмента. Если звенья слишком короткие, они не смогут создать барьер необходимой толщины для предотвращения флокуляции пигмента. Когда звенья слишком длинные, они имеют высокий потенциал образования мостиковых связей между частицами способствуя таким образом флокуляции. Обычно, молекулярная масса полимерных диспергаторов меньше 20000 г/моль [80], в то время как полимеры с молекулярной массой около 10000 г/моль обычно используются как флокулянты [81]. Таким образом, эффект молекулярной массы на свойства полимерных диспергаторов хорошо изучен.

Для эффективной стерической стабилизации в полярных системах, которыми являются водно-дисперсионные лакокрасочные композиции необходимо выполнение нескольких условий:

- поверхность пигмента должна быть полностью покрыта адсорбированными молекулами;
- адсорбированный слой должен быть прочно прикреплен к поверхности и не должен десорбироваться во время, например, столкновения частиц пигмента или разбавления дисперсии;
- адсорбированный слой должен иметь достаточную толщину;
- адсорбированный слой должен состоять из молекул, вытянутых в направлении жидкой среды, и имеющих сольватированную цепь, чтобы получить слой максимальной толщины [82]. Этим условиям соответствуют полимерные поверхностно-активные вещества.

По сравнению с сополимерами, гомополимеры являются менее эффективными стерическими стабилизаторами. Цепь гомополимера склонна образовывать ассоциативные связи либо с молекулами растворителя, либо с поверхностью пигмента. Структуру полимера можно сконструировать таким образом, чтобы один сегмент полимера преимущественно адсорбировался на пигменте, а другой образовывал ассоциативные связи с жидкой фазой.

Для водных лакокрасочных материалов в качестве диспергаторов для пигментов особенно подходят двойные блок-сополимеры типа АВ. Сегмент А состоит из множества коротких якорных групп с многочисленными центрами адсорбции [83].

Состав сегмента А можно выбирать так, чтобы обеспечить оптимальное взаимодействие с поверхностью конкретного пигмента. Сегмент А может адсорбироваться путем образования ионных или водородных связей.

Сегмент В представлен сольватированной боковой цепью, и поэтому является стабилизирующей частью молекулы. Основное требование к сегменту В это образование достаточно толстого слоя на частице пигмента, т.е. сегмент В должен хорошо растворяться и быть абсолютно подвижным в жидкой фазе. По мере уменьшения растворимости боковые цепи на поверхности пигмента сворачиваются. Это снижает толщину пленки и, следовательно, способность к стабилизации. Растворимость также важна на стадии высыхания лакокрасочного материала, поскольку иначе пигменты могут флокулировать в сохнущей пленке. Полимерами, подходящими для сегмента В, являются полиакрилаты или поли-гидроксистеараты со специальной модификацией [84].

Для стабилизации частиц пигмента со стандартным размером от 0,1 до 10 мкм, достаточно толщины пленки от 5 до 20 нм. Стабилизация достигается боковыми цепями с молекулярными массами $M = 1000$ до 15000 г/моль [85]. Толщину пленки можно оптимизировать за счет полной совместимости сегмента В и дисперсионной смолы. В этом случае дисперсионная среда будет прочно связана с молекулами полимерного стабилизатора, и будет концентрироваться вокруг частиц пигмента. Полимерные ПАВ нашли широкое распространение в качестве диспергаторов для водно-дисперсионных красок. К ним относятся:

- традиционные диспергаторы – соевый лецитин, стеараты, низкомолекулярные алкидные смолы с кислотным числом более 30, низкомолекулярные полиэфирные смолы с высокими значениями кислотного и гидроксильного чисел, их смеси с ионными и неионными ПАВ производными жирных кислот и др. [86];

- сополимеры малеинового ангидрида [87];

- блоксополимеры на основе гидрофильных и гидрофобных акриловых фрагментов с боковыми карбоксильными или аминогруппами [88];

- блоксополимеры уретановых олигомеров (гидрофобная часть) с полиэтоксильными блоками (гидрофильная часть) с концевыми гидрофильными и боковыми карбоксильными группами [89].

- силановые диспергаторы [90]. Данные диспергаторы обеспечивают стабильность при хранении, пониженную вязкость ЛКМ, равномерное распределение цвета. Присутствие последних обеспечивает совместимость с пленкообразователем. Полимерные диспергаторы на основе производных мочевины и уретанов [91] так называемые нейтральные (электронейтральные) соли – карбоновые кислоты (например, жирные кислоты) или поликарбоксилаты [89];

- сополимеры стирола и акрилатов [92]. Эти соединения устойчивы к гидролизу, но реагируют при комнатной температуре и с кислородсодержащими группами на поверхности пигментов, и с

функциональными группами пленкообразователей, таких, как акриловые полимеры. Таким образом, они как бы прививают молекулы пленкообразователя к поверхности пигмента.

Все вышеизложенные аспекты модифицирования ЛКМ поверхностно-активными веществами необходимо учитывать при определении номенклатуры объектов (пленкообразователи, пигменты, растворители), оптимизации количественных их составов и режимных параметров для достижения положительного эффекта.

Выводы по первому разделу

Анализ состояния и современных тенденций лакокрасочных материалов свидетельствует о перспективности применения водно-дисперсионных акриловых композиций. Современные технологические решения по их совершенствованию, с целью организации надежной и долгосрочной защиты, базируются на модифицировании водных дисперсий полимеров поверхностно-активными веществами многофункционального назначения.

1. Модифицирование с применением ПАВ выгодно отличается многофункциональностью и в то же время избирательностью действия, что обусловлено особенностями их состава, возможностями локализации (ограничения) их функциональной активности в рамках одного эффекта в связи с незначительным их количественным расходом или же обеспечения комплексного проявления за счет одновременного введения в рецептуры нескольких разнотипных по свойствам добавок.

2. Роль поверхностно-активных веществ в непосредственном улучшении защитно-декоративных свойств покрытий водно-дисперсионных композиций заключается в надежной изоляции подложки от контакта с агрессивными средами (кислород, вода) за счет формирования малопроницаемых, плотных покрытий на основе целенаправленного диспергирования пигментов и стабилизации тонкодисперстных состояний. Номенклатура ПАВ, обладающих ингибирующими и барьерными механизмами, различается по их типу функциональных групп и углеводородных радикалов.

3. Стабилизирующая и диспергирующая активность ПАВ определяется величиной и характером адсорбции (прочность связи, ориентация в пространстве радикалов, плотность упаковки молекул ПАВ и толщина адсорбционного слоя) соответственно на подложке и пигменте и в целом зависит от состава как модификатора (типа и структуры аддитивов, длины элементного состава углеводородного радикала, природы функциональной группы), так и пленкообразователей, а также от природы и состояния поверхности твердофазных частиц. Механизм формирования адсорбционных покрытий ПАВ базируется на общих положениях теории адсорбции их из растворов; при этом в реальных лакокрасочных системах необходимо учитывать, конкурирующую с ПАВ, адсорбцию других составляющих воднодисперсионных лакокрасочных материалов - пленкообразователей. С

позиций устойчивости к длительному атмосферному воздействию и УФ-облучению, блеска формируемых покрытий, а также физико-химических предпосылок к модифицированию наиболее предпочтительны пленкообразующие на основе акриловых полимеров.

С учетом целей настоящей работы, направленной на разработку композиционных материалов с улучшенными защитно-декоративными свойствами, вышеизложенных перспектив улучшения качества водно-дисперсионных акриловых лакокрасочных покрытий на основе их модифицирования аддитивами, а также в связи с отсутствием единой физико-химической концепции по научно-обоснованному выбору ПАВ, прогнозированию их эффективности, недостаточной изученностью и разрозненностью сведений о модифицировании полимерных пленкообразователей, нами были определены следующие направления и задачи исследований:

1. Изучения физико-химических свойств модельных систем «Н₂О-ПАВ», «Н₂О-ПАВ-пленкообразующее», «Н₂О-ПАВ-пленкообразующее-пигмент», индивидуальными составляющими которых являются акриловый лак, неорганический пигмент диоксид титана, аддитивы на основе полиакрилата натрия и полиэфирсилоксанового сополимера.

2. Оценки влияния режимных параметров и составов композиций на показатели распределения ПАВ, соответствующие изменения энергии на межфазных границах раздела пленкообразователей с воздухом, стальной подложкой, пигментами а также на развитие процессов смачивания, дезагрегации частиц пигмент и седиментационной устойчивости композиций;

3. Разработка обобщающих многофакторных моделей, решение на их основе задач по оптимизации, прогнозированию целевых термодинамических функций (поверхностная энергия, адсорбция ПАВ, смачивание, адгезия, диспергирование пигментов) в зависимости от количественного и качественного состава многокомпонентных систем и других факторов, а также по их комплексному сопряжению с технологическими характеристиками.

4. Изучение технологических характеристик суспензий, структурно-механических и защитно-декоративных свойств пленок водно-дисперсионных акриловых лакокрасочных материалов, модифицированных поверхностно-активными веществами.

При этом объектами исследования определены:

- Пленкообразующее – акриловый полимер (ТУ 2316-014-88753220-2006), полученный из акриловых или метакриловых мономеров путем эмульсионной полимеризации;

- Пигмент – диоксид титана марки Р-02 (ГОСТ 9808-84) рутильной формы (массовая доля диоксида титана рутильной формы – 95%).

- Модифицирующие аддитивы – полиэфирсилоксановый сополимер (ПЭС) и полиакрилат натрия (ПАН);

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АМФИФИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящей главе представлены результаты исследования физико-химических и поверхностно-активных свойств полимерных амфифильных соединений различающихся по молекулярно-массовому составу и функциональным группам.

2.1 Идентификация исходных материалов и физико химические свойства водных растворов амфифильных соединений

2.1.1 Характеристика исходных материалов

Среднемолекулярную массу акрилового полимера и аддитивов определяли криоскопическим методом [93]. Значение M для акрилового пленкообразующего составляет 1250, для полиэфирсилоксанового сополимера и полиакрилата натрия соответственно 1120 и 1190.

Состав и структурные характеристики образцов устанавливали методами ИК-спектроскопии [94].

В ИК-спектрах акрилового пленкообразующего наблюдаются свободные карбоксильные группы, что подтверждается наличием пиков поглощения, характерных для гидроксильных групп ($3650\text{--}3200$) в области 3358 см^{-1} , и карбонильных групп ($1800\text{ см}^{-1}\text{--}1650\text{ см}^{-1}$) в области 1728 см^{-1} . Причем, смещение в более коротковолновую область спектра карбонильной группы, доказывает алкильную структуру углеводородного скелета, соединенного с карбоксильной группой ($1725\text{ см}^{-1}\text{--}1700\text{ см}^{-1}$).

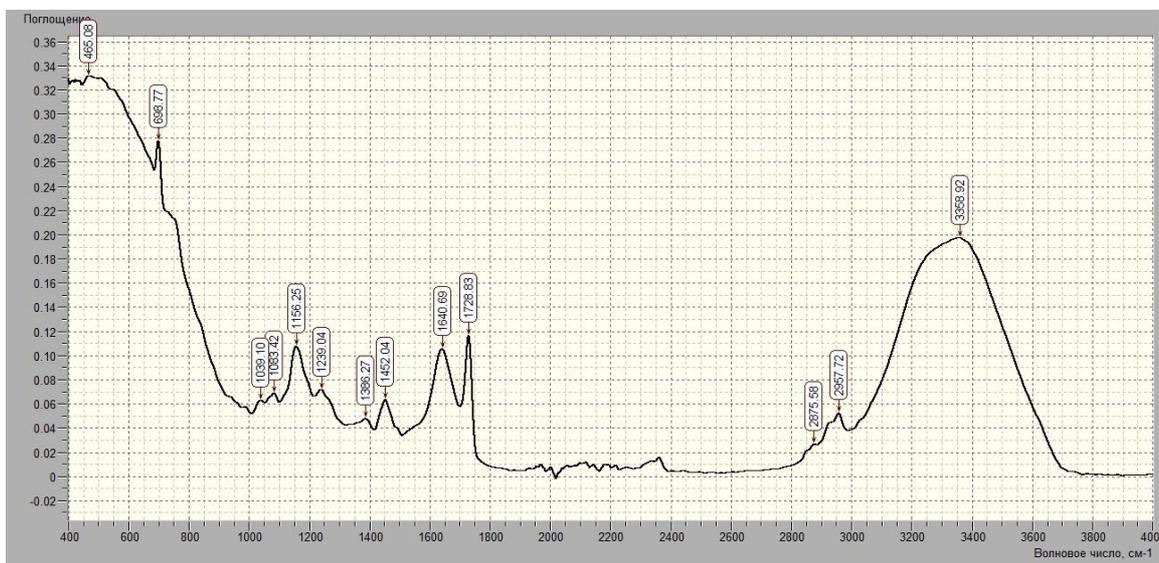
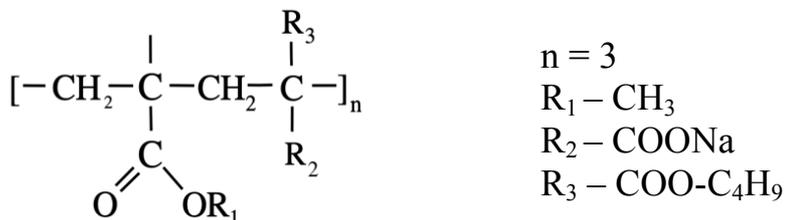


Рисунок 1 – ИК-спектры образцов акрилового полимера

Кроме свободных гидроксильных групп в спектре акрилового лака обнаруживаются полосы поглощения в области 1039 см^{-1} , 1083 см^{-1} ,

характерные для связей C-O-C (1150 см^{-1} – 1085 см^{-1}). Следовательно сополимеры были представлены в виде сложных эфиров.

Наличие метильных и метиленовых фрагментов фиксируется в области 2957 см^{-1} . Данные ИК-спектроскопии подтверждают наличие как акриловой, так и метакриловой кислот:



В ИК-спектрах ($\text{KBr}_{\text{max}},\text{ см}^{-1}$) полиэфирсилоксанового сополимера наблюдались узкие полосы поглощения со следующими волновыми значениями: 1259 см^{-1} , наличие силоксановых фрагментов $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ подтверждают полосы поглощения в области 1275 – 1260 см^{-1} [95]. Данное волновое колебание не расщепляется, что характерно для силоксановых групп $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$.

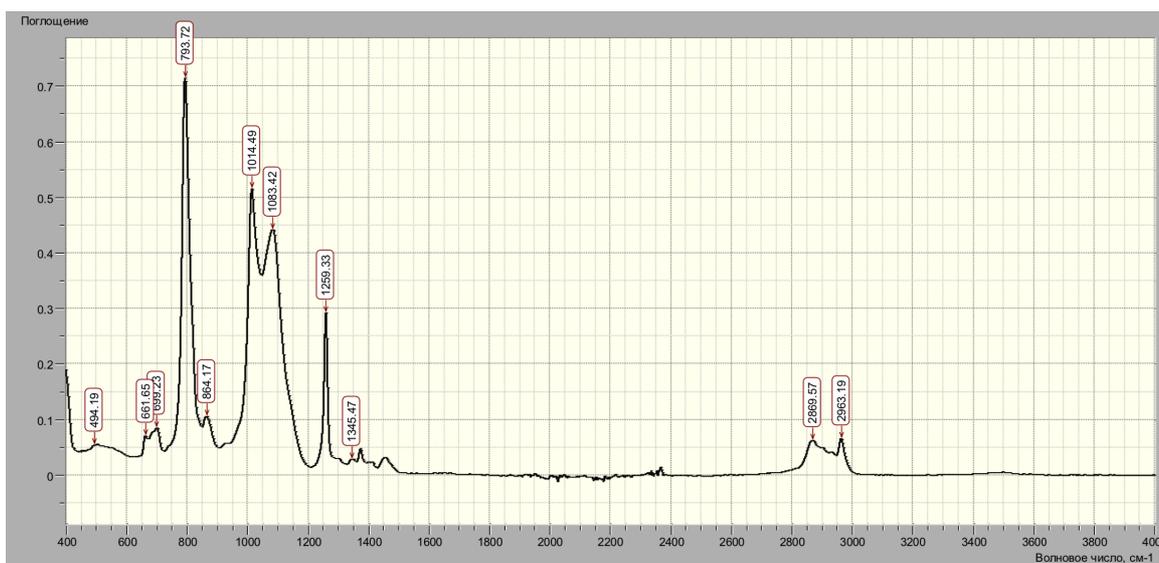


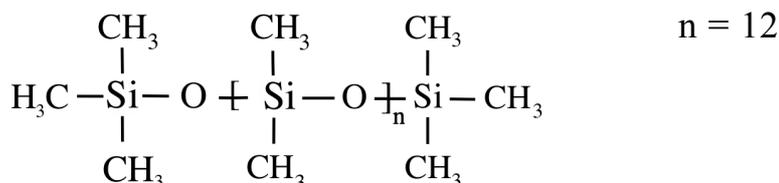
Рисунок 2 – ИК-спектры образцов полиэфирсилоксанового сополимера

Наличие полос в спектральной области 1090 – 1030 см^{-1} , характерно дляэфирных связей, осуществляемых через атомы кремния. В спектре исследуемого образца обнаружены колебания 1033 – 1014 см^{-1} , что предполагает наличие кремниевых эфирных связей. Однако в области 1110 – 1000 см^{-1} , характерных для связей Si–O–C, колебаний не обнаружено, что однозначно доказывает наличие лишь эфирной связи только через атомы кремния.

В области $1500\text{--}700\text{ см}^{-1}$ так же есть деформационные колебания, доказывающие наличие силановых $\text{Si}(\text{CH}_3)$ связей. Так, полоса в области 864 см^{-1} , характерна для фрагмента $\text{Si}(\text{CH}_3)_{2\gamma}$, а полоса в области 764 см^{-1} характерна для связей $\text{Si}(\text{CH}_3)_{3\gamma}$.

Наличие метильных и метиленовых фрагментов фиксируется в области $2869\text{--}2963\text{ см}^{-1}$.

В результате, можно сделать заключение, что для данного спектра будет приемлема следующая структура формула:



Для полиакрилата натрия обнаруживаются частоты в интервале $1800\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, где проявляются связанные карбонильные группы разной природы, принимающие участие как в межмолекулярных связях, так и в процессах взаимодействия с молекулами воды при набухании полимера. В ИК-спектре второго образца, карбонилы в составе карбоксила и карбоксилата поглощают при 1733 см^{-1} и $1633,39\text{ см}^{-1}$ соответственно. Причем интенсивность полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ карбоксила значительно выше чем карбоксилата, что говорит о частичной ионизации полимера.

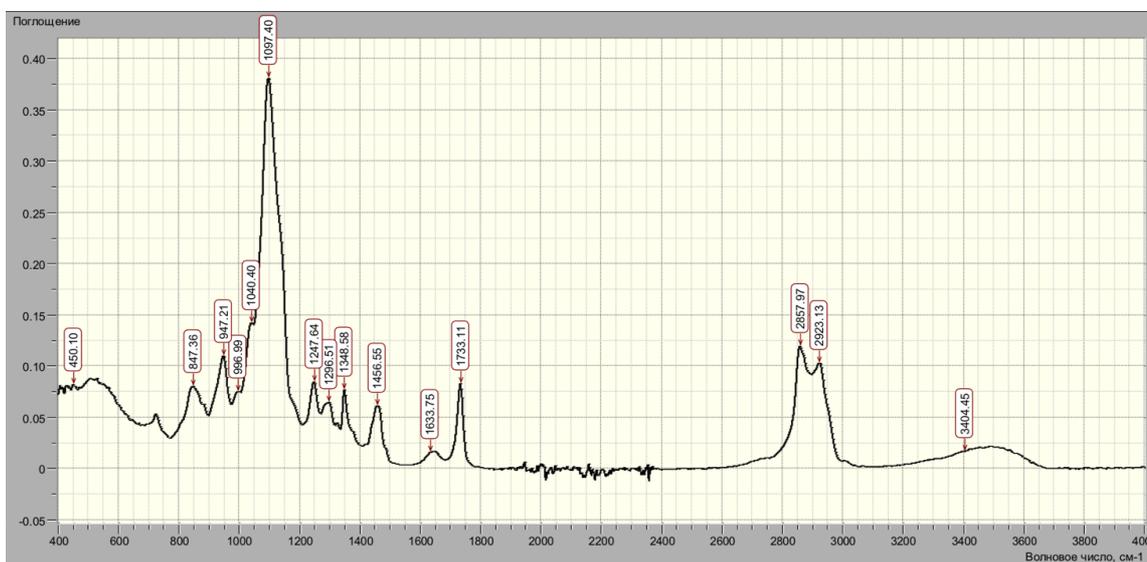


Рисунок 3 – ИК-спектры образцов полиакрилата натрия

Присутствие неионизированной формы доказывает наличие полос в области 847 см^{-1} , характерных для неионизированных форм ($960\text{ см}^{-1}\text{--}880\text{ см}^{-1}$).

Наличие колебаний в области 3404 см^{-1} , говорит о присутствии свободной карбоксильной группы не связанной водородными связями.

Наличие метильных и метиленовых фрагментов фиксируется в области 2857 см^{-1} , 2923 см^{-1} .

Данные ИК спектроскопии подтверждают наличие полиакрилата, как и полиакриловой кислоты:



2.1.2 Объемные свойства водных растворов аддитивов

Комплекс физико-химических исследований включал определение удельной электропроводности (χ , мкСм/см) и водородный показатель (рН) как в свежеприготовленных растворах, так и выдержанных во времени (τ не менее 48 ч) с различным содержанием аддитивов ($C = 0 \div 4\text{ г/дм}^3$) при $T = 298\text{ К}$.

Анализ удельной электропроводности (Рисунок 4) растворов с различным содержанием амфифильных соединений свидетельствует, что способность молекул с диссоциации в воде преобладает в составе ПАН (Рисунок 4 а).

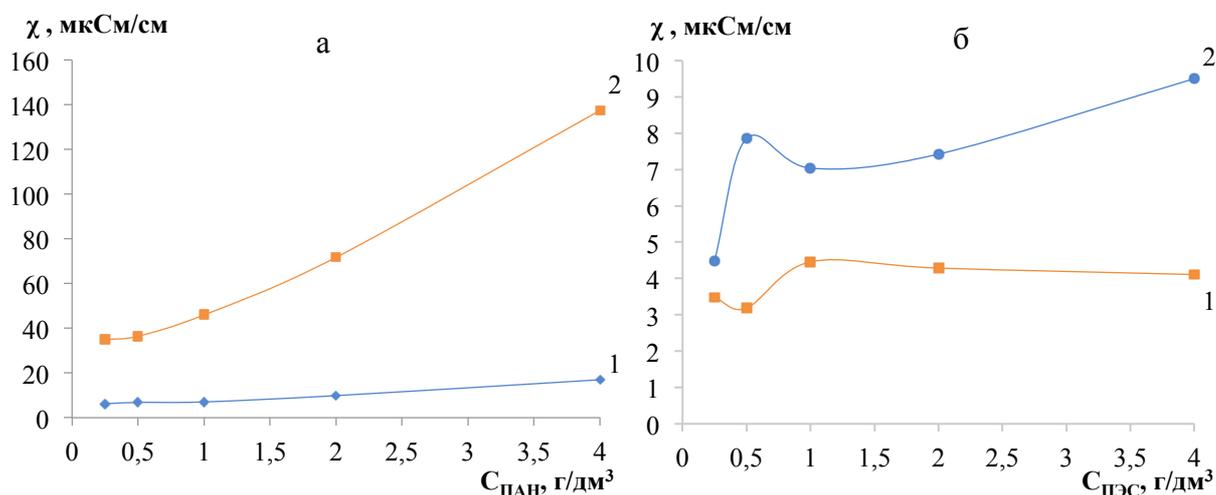


Рисунок 4 – Влияние концентрации ПАН (а) и ПЭС (б) на удельную электропроводность водных растворов:

1 – свежеприготовленные; 2 – выдержанные во времени (48 ч) растворы

Как показывают экспериментальные данные, в разбавленных изоконцентрационных ($0,25\text{ г/дм}^3$) растворах ПАН и ПЭС удельная электропроводность составила соответственно $6,22$ и $3,48\text{ мкСм/см}$ (Рисунок 4 а,б; кривые – 1).

По мере дальнейшего увеличения концентрации показатели χ в присутствии ПЭС ($C \geq 1\text{ г/дм}^3$) стабилизировались на уровне $4,11 \div 4,46\text{ мкСм/см}$, в то время как растворы с ПАН демонстрировали неизменный рост удельной электропроводности ($\chi = 16,97\text{ мкСм/см}$, $C_{\text{ПАН}} = 4\text{ г/дм}^3$).

Увеличение продолжительности экспозиции растворов (до 48 ч) еще больше усиливало разницу в значениях χ между ПАН и ПЭС (Рисунок 4 а,б; кривые – 2). В выдержанном во времени разбавленном ($0,25 \text{ г/дм}^3$) растворе ПАН удельная электропроводность возросла в 5,6 раза и составила $34,95 \text{ мкСм/см}$ (Рисунок 4 а, кривая 2). Для раствора ПЭС (Рисунок 4 б, кривая 2) при аналогичных условиях ($\tau = 48 \text{ ч}$; $C = 0,025 \text{ г/дм}^3$) изменение χ было менее значительным (от 3,48 до $4,48 \text{ мкСм/см}$). За пределами этого концентрационного участка ($C > 0,25 \text{ г/дм}^3$), судя по экспериментальным зависимостям, рост удельной электропроводности во времени наиболее сильно выражен также в растворах ПАН. Сопоставление значений χ через 48 ч выдержки и свежеприготовленных растворов ($0,4 \text{ г/дм}^3$) показывает, что удельная электропроводность в растворах ПАН увеличивается в 8,1 раза (от 16,97 до $137,44 \text{ мкСм/см}$), в растворах ПЭС только лишь в 2,3 раза (от 4,11 до $9,50 \text{ мкСм/см}$).

Установленное превалирование ионизированных форм, обеспечивающих более высокие показатели χ в растворах ПАН, объясняется с позиций изменения поляризуемости и энергетических характеристик процесса гидратации. Ион натрия в составе ПАН характеризуется большим значением теплоты гидратации по сравнению с эфирной группой в составе ПЭС [96]. Ион натрия, координируя вокруг себя диполи воды, вызывает поляризацию молекулы и последующий её распад с образованием макроанионов полиакрилата. Из-за меньшей гидратации полярных групп ПЭС степень диссоциации его молекул (α , %) значительно ниже (Таблица 1).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики растворов

C, г/дм ³	Cм, моль/л	λ , См*м ² /моль		α , %	
		I	II	I	II
ПАН					
0,25	0,00019186	0,32398834	1,82148976	28,38196493	19,398187
0,5	0,00038373	0,1784224	0,95019972	24,44142411	10,1192728
1	0,00076746	0,09190059	0,59927576	12,58912192	6,38206347
2	0,00153492	0,06427569	0,46729489	8,80488863	4,9765164
4	0,00306984	0,05528629	0,4477108	7,573464384	4,76795314
ПЭС					
0,25	0,00024108	0,144458248	0,18572255	18,6794404	29,4161867
0,5	0,00048216	0,066040308	0,16288781	14,4825237	24,9387867
1	0,00096432	0,046235682	0,07297991	10,1394039	14,3097867
2	0,00192864	0,022229132	0,03849033	4,87480965	7,54712333
4	0,00385728	0,010653101	0,02462823	2,33620636	4,829065

I – свежеприготовленные; II – выдержанные во времени растворы (48 ч)

В разбавленных ($0,25 \text{ г/дм}^3$) растворе ПЭС на долю ионизированных форм приходится не менее 19 %, что в 1,5 раза ниже, чем в изоконцентрационном растворе ПАН. По мере увеличения концентрации раствора степень диссоциации уменьшается и не превышает 2 % при $C = 4 \text{ г/дм}^3$, что в 4 раза меньше, чем в растворе ПАН (Таблица 1).

Высвободившиеся при диссоциации слабокислые функциональные группы (Рисунок 5 а,б, кривые 1) обеспечивают уменьшение водородного показателя от 5,98 до 4,26 в растворах ПАН и от 5,40 до 4,64 в растворах ПЭС по мере увеличения их концентрации в воде от $0,25$ до 4 г/дм^3 .

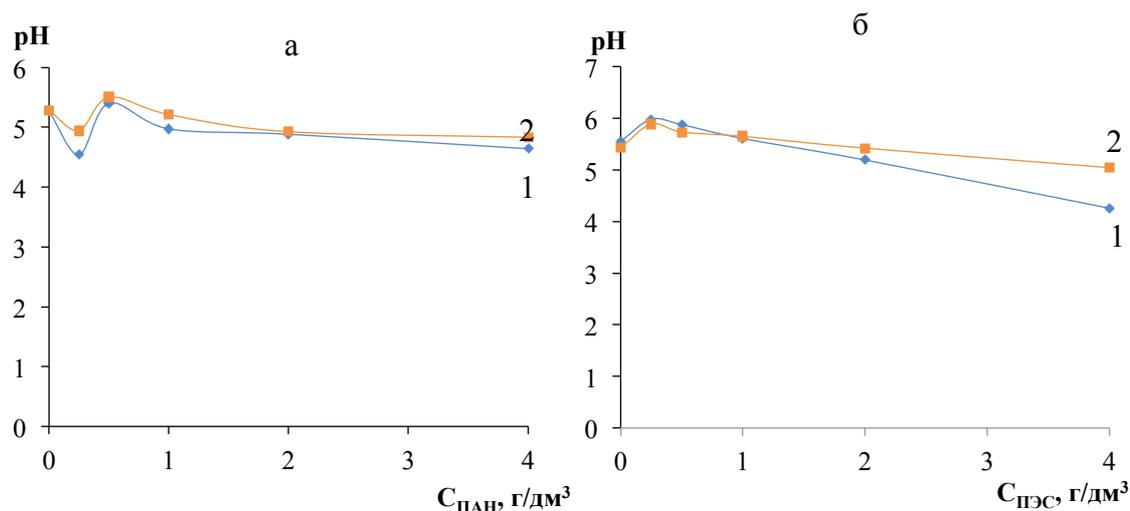


Рисунок 5 – Влияние концентрации ПАН (а) и ПЭС (б) на водородный показатель водных растворов: 1 – свежеприготовленные; 2 – выдержанные во времени (48 ч) растворы

При увеличении продолжительности экспозиции растворов (Рисунок 5 а,б, кривые 2) изменение рН обусловлено накоплением продуктов гидролиза. Так, по истечении 48 часов (с момента приготовления) в изоконцентрационных растворах ПАН и ПЭС значения водородного показателя изменились на $0,1 \div 0,8$ и $0,1 \div 0,4$ соответственно.

Установленные закономерности физико-химических превращений аддитивов в водных растворах учитывались нами при прогнозировании и обосновании их поверхностных свойств.

2.1.3 Поверхностные свойства амфифильных соединений на межфазной границе «вода-воздух»

Исследования заключались в оценке поверхностной активности исследуемых аддитивов на основе измерения поверхностного натяжения (σ , мДж/м²) их растворов (метод Дью-Нуи) [97]. Максимальное усилие отрыва

кольца измеряли при помощи тензиометра (модель DST) в изотермических условиях ($T=298\text{K}$).

Водные растворы с заданной концентрацией аддитивов ($C = 0 \div 1 \text{ г/дм}^3$) готовили последовательным разбавлением исходного раствора ($C = 1 \text{ г/дм}^3$) дистиллированной водой. Растворы амфифильных соединений с концентрацией 1 г/дм^3 были получены путем растворения навески аддитивов в указанном растворителе.

Результаты изучения поверхностных свойств двух разновидностей амфифильных соединений сводятся к следующему.

Изотермы поверхностного натяжения ($T=298 \text{ K}$) наглядно отражают динамику существенного изменения σ на межфазной границе «вода-воздух» при введении полиакрилата натрия (Рисунок 6, кривая 1) и полиэфирсилоксанового сополимера (Рисунок 6, кривая 2) в воду.

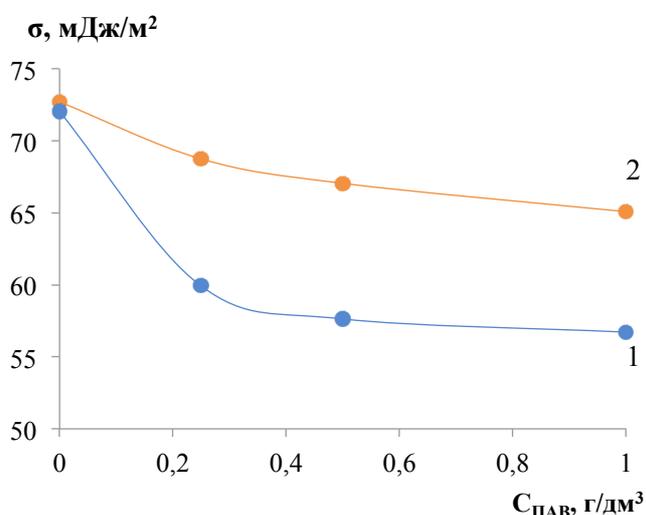


Рисунок 6 – Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ в воде на границе раздела с воздухом: 1 – ПАН, 2 – ПЭС

Сопоставительный анализ значений удельной поверхностной энергии (σ , мДж/м²) на межфазной границе с воздухом показывает, что в воде наибольшую поверхностную активность проявляет ПАН (Рисунок 6, кривая 1). В области концентраций ПАН от 0 до 1 г/дм^3 поверхностное натяжение (σ) уменьшилось на $15,32 \text{ мДж/м}^2$ и составило $56,72 \text{ мДж/м}^2$. Для ПЭС на том же концентрационном участке (Рисунок 6, кривая 2), в сравнении с ПАН, фиксировали практически в 2,00 раза меньшую депрессию поверхностного натяжения ($\Delta\sigma=7,64 \text{ мДж/м}^2$). Экспериментально полученные значения поверхностного натяжения ПАН и ПЭС в воде объяснимы с позиций ранее установленного превалирования ионизированных форм полиакрилата натрия в сравнении с полиэфирсилоксановым сополимером в изоконцентрационных растворах.

Таким образом, по результатам измерения удельной поверхностной энергии на межфазной границе «вода-воздух» можно заключить, что полиакрилат натрия и полиэфирсилоксановый сополимер обладают свойствами поверхностно-активного вещества.

На следующем этапе исследований определяли их поверхностную активность на межфазной границе «твердое-воздух».

2.1.4 Поверхностные свойства амфифильных соединений на межфазной границе «твердое-воздух»

Исследовали влияние концентрации ПАВ ($C_{\text{ПАВ}}$, г/дм³: 0÷1), температуры (Т, К: 293÷313), а также содержания пленкообразующего ($C_{\text{пл}}$, %: 0÷30). Продолжительность опытов во всех случаях составляла 30 мин, что по данным предварительных исследований оказалось достаточным для достижения равновесных состояний.

По завершению операций составляющие суспензии быстро разделяли центрифугированием, при тех же температурных режимах, при которых выполняли опытные исследования. Количество проадсорбированного ПАВ (Г, г/г пигмента) определяли по предварительно полученным, для соответствующих составов пленкообразующих, калибровочным кривым $\sigma=f(C_{\text{ПАВ}})$. Определение значений поверхностного натяжения для концентрации ПАВ было произведено 5 раз.

Количество адсорбированных аддитивов на твердой поверхности диоксида титана определяли по разности их равновесных концентраций в растворе до и после адсорбции, при фиксированной массе пигмента ($m = 0,1$ г) и постоянном объеме раствора ($V = 0,25$ дм³).

Для установления закономерностей изменения удельной поверхностной энергии и механизмов адсорбционных процессов при введении исследуемых аддитивов были определены их равновесные и кинетические характеристики.

Полученные результаты изучения процессов адсорбции двух разновидностей амфифильных соединений на твердой поверхности диоксида титана в бинарных «вода-TiO₂» и тройных «вода-акрил-TiO₂» системах сводятся к следующим положениям.

Равновесные изотермы адсорбции (Т=298 К) показывают, что с увеличением концентрации аддитивов количество ПАВ (Рисунок 7, кривые 1а и 1б) на межфазной поверхности диоксида титана с водой возрастает. Показатели адсорбции максимальны при дозировании в водную суспензию 1 г/дм³ ПАВ.

Для сравнительной оценки способности двух ПАВ, концентрироваться на поверхности пигмента и тем самым снижать его удельную поверхностную энергию использовали показатели поверхностной активности. Поверхностную активность ПАВ ($d\Gamma/dC_{\text{ПАВ}}$) рассчитывали по тангенсу угла наклона линейных участков изотерм адсорбции. Численные коэффициенты линейных уравнений, описывающих изотермы адсорбции, были определены с помощью метода

наименьших квадратов. Значения коэффициентов корреляции были не ниже 0,95.

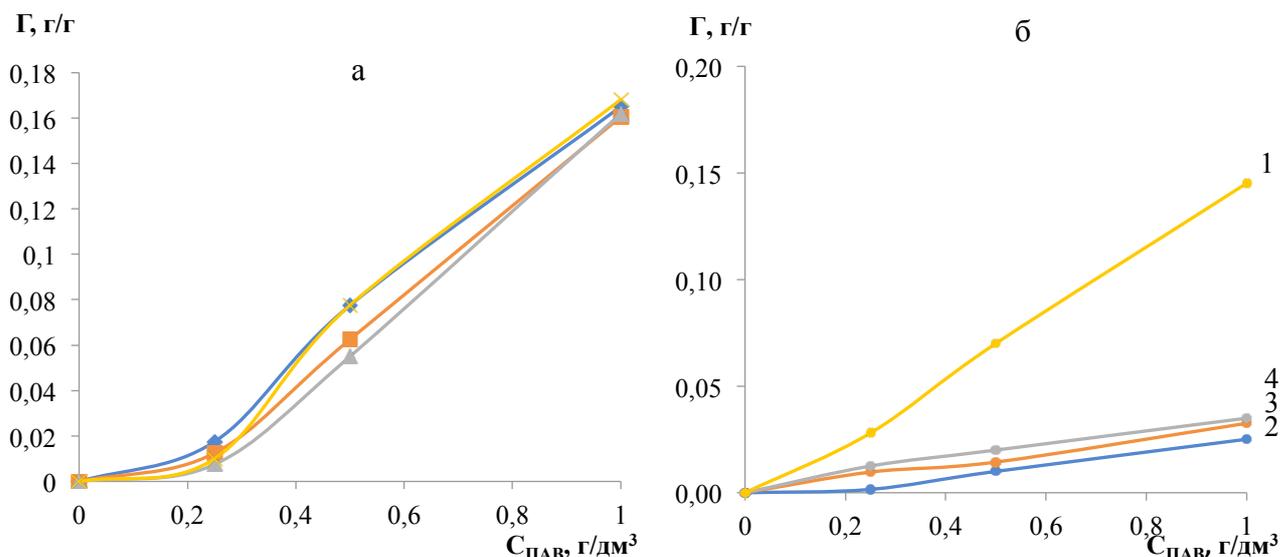


Рисунок 7 – Изотермы ($T=298\text{ K}$) адсорбции в присутствии ПАН (а) и ПЭС (б) с содержанием пленкообразующего в системе: 1-0%, 2-10%, 3-20%, 4-30%

В водных суспензиях TiO_2 , поверхностная активность ПАН составляет $0,172\text{ дм}^3/\text{г}$, для ПЭС этот показатель немного ниже – $0,147\text{ дм}^3/\text{г}$ (Таблица 2).

Таблица 2 – Показатели поверхностной активности ПЭС и ПАН на межфазной границе с диоксидом титана

$C_{\text{пл}}, \%$	ПЭС		ПАН	
	$\Gamma_{\text{жт}}/C_{\text{ПЭС}}, \text{дм}^3/\text{г}$	R^2	$\Gamma_{\text{жт}}/C_{\text{ПАН}}, \text{дм}^3/\text{г}$	R^2
0	0,147	0,996	0,172	0,978
10	0,026	0,963	0,167	0,966
20	0,031	0,989	0,170	0,948
30	0,040	0,984	0,178	0,964

Для водно-акриловых суспензий диоксида титана отмечали уменьшение адсорбции ПЭС в сравнении с водными (Рисунок 7 кривые 2÷4б). В композициях с содержанием пленкообразующего на уровне 10% показатель поверхностной активности ПЭС составляет $0,026\text{ дм}^3/\text{г}$ (Таблица 2), что в 5,7 раза ниже, чем в растворителе ($d\Gamma/dC_{\text{ПАВ}}=0,147\text{ дм}^3/\text{г}$). Однако, по мере дальнейшего увеличения содержания пленкообразующего (20 и 30%) снижение поверхностной активности ПЭС замедляется. При $C_{\text{пл}}=30\%$, поверхностная активность на пигменте снижена до $0,040\text{ дм}^3/\text{г}$, т.е., только в 3,7 раза по

сравнению с водой. В отличие от ПЭС, при введении ПАН в акрилсодержащие композиции (Рисунок 7, кривые 2÷4а), установлена близость значений адсорбции с показателями в воде (Рисунок 7, кривая 1а). В изоконцентрационных по содержанию ПАН и пленкообразующего суспензиях, коэффициент поверхностной активности $d\Gamma/dC_{ПAB}$ сохранялся на уровне $0,167 \div 0,178$ $\text{дм}^3/\text{г}$ (Таблица 2). Это явно указывает на отсутствие конкурентной адсорбции между полимером и вводимым ПАВ, т.е., ПАН сорбируется на активных участках пигмента, свободных от макромолекул пленкообразующего. В результате, разница между $d\Gamma/dC_{ПAB}$ двух ПАВ в водно-акриловых суспензиях усугубляется и становится очень значительной. Поверхностная активность ПАН превосходит ПЭС от 6,4 до 4,5 раз по мере увеличения содержания пленкообразующего от 10 до 30 %.

Для определения механизмов концентрирования ПАВ на пигментированном диоксиде титана устанавливали кинетические характеристики адсорбционных процессов.

Кинетические зависимости адсорбции ПАВ при различных температурах представлены на рисунке 8.

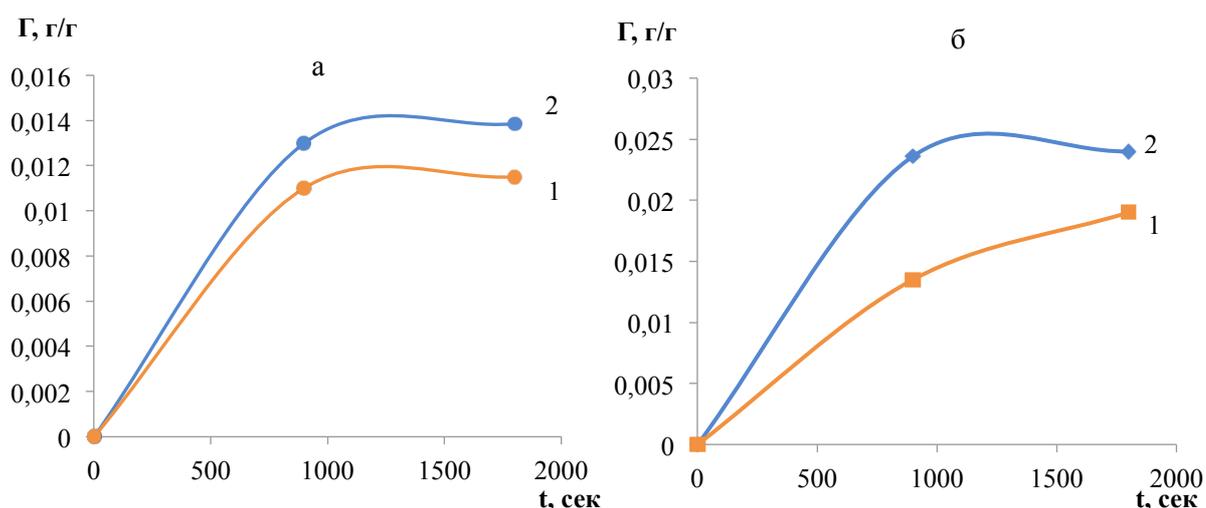


Рисунок 8 – Зависимость удельной адсорбции ПАВ от времени
а – ПАН, б – ПЭС
Т, К: 1 – 283; 2 – 313

Анализ результатов, полученных при фиксированной концентрации обоих ПАВ ($C_{ПAB}=0,5$ $\text{г}/\text{дм}^3$) в водных суспензиях показал, что величина адсорбции ($T=283$ К) по истечении 900 секунд с начала контакта составляющих суспензии для ПАН составила 0,011 г/г для ПЭС 0,013 г/г.

При повышении температурного режима ($T= 313$ К) за тот же промежуток времени (900 с) количество адсорбата на поверхности пигмента возрастает в 1,18 раз для ПАН ($\Gamma_{уд}=0,013$ г/г), в случае ПЭС в 1,75 раз ($\Gamma_{уд}=0,0135$ г/г). Интенсификация процесса адсорбции для обеих разновидностей аддитивов при

повышении температуры косвенно указывает на хемосорбционное закрепление адсорбата [98].

Для оценки механизма адсорбции ПАВ были рассчитаны энергетические характеристики данного процесса. С этой целью, на начальных (линейных) участках установленных зависимостей проводили горизонтальную линию при одном и том же значении удельной адсорбции ($\Gamma_{уд}=0,004$ г/г), пересекающую полученные изотермы (Рисунок 9, кривые а,б). Затем в точках пересечения определили скорости адсорбции ПАН и ПЭС при соответствующих температурах ($V=\Gamma_{уд}/\tau$). Для ПАН скорость адсорбции составила $1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/г·с при 283 К и $1,66 \cdot 10^{-5}$ моль/г·с при 313К, для ПЭС – $1,54 \cdot 10^{-5}$ моль/г·с (283 К), $2,70 \cdot 10^{-5}$ моль/г·с (313 К).

Далее построили зависимость $-\ln V(1/T)$ и по тангенсу угла наклона прямой вычислили значение энергии активации $E_a = \text{tg}\beta \cdot R$:

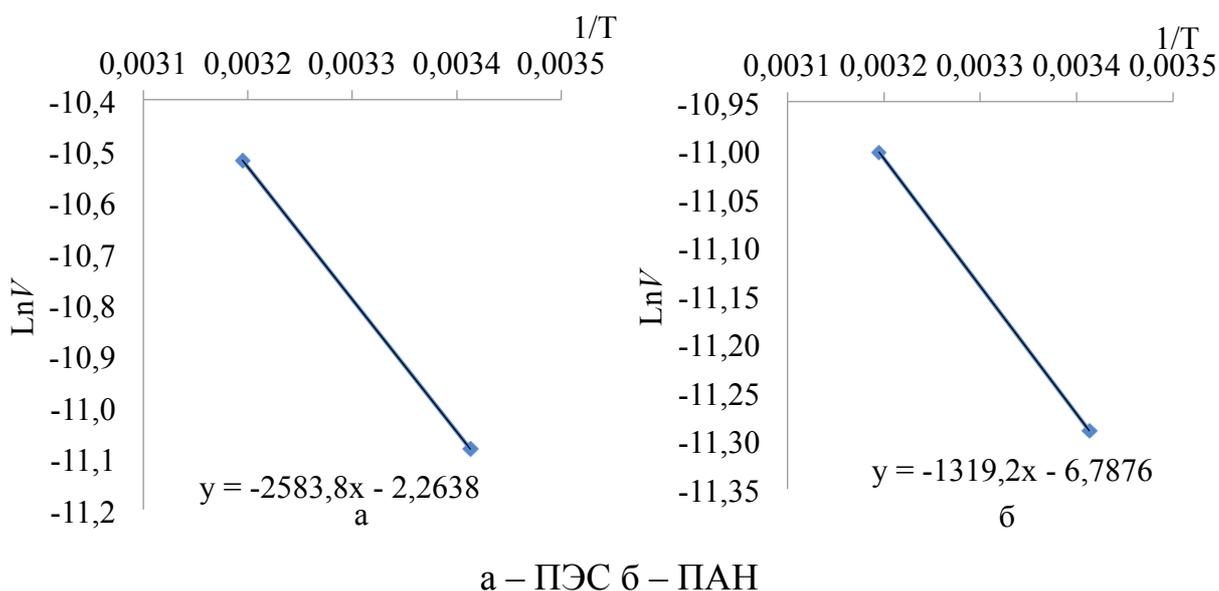


Рисунок 9 – Влияние температуры на скорость адсорбции

Значения энергии активации в исследуемом интервале температур для ПАН составили 21,46 кДж/моль, что свидетельствует о химическом характере закрепления аддитива. В случае ПЭС энергия активации достигает 10,96 кДж/моль, что характерно для физической адсорбции ($E_a= 10,96$ кДж/моль).

Выводы по второму разделу

1. При сопоставимых концентрациях в воде (от 0,25 до 4 г/дм³) ПАН характеризуется большим диапазоном изменений удельной электропроводности (от 6,21 до 16,97 мСм), чем ПЭС (от 3,48 до 4,11 мСм). Превалирование ионизированных форм, обеспечивающих более высокие показатели χ в растворах ПАН, обусловлено большей способностью к гидратации полярных групп (натрий) его макромолекул, по сравнению с эфирной группой в составе ПЭС.

2. Полиакрилат натрия является полиэлектролитом, диссоциирующим в воде с образованием макроанионов полиакрилата. Степень диссоциации ПАН в разбавленных растворах ($0,25 \text{ г/дм}^3$) максимальна и составляет 28 %. Повышение концентрации ($C > 0,25 \text{ г/дм}^3$) сопровождается уменьшением α до уровня 8 % при $C_{\text{ПАН}} = 4 \text{ г/дм}^3$.

3. Полиэфирсилоксановый сополимер является более слабым электролитом, чем ПАН. Степень диссоциации его макромолекул в разбавленном растворе ($0,25 \text{ г/дм}^3$) в 1,5 раза меньше и составляет 19 %. В области повышенных содержаний ($C_{\text{ПЭС}} = 4 \text{ г/дм}^3$) α не превышает 2 %, то есть в 4 раза ниже, чем в изоконцентрационном растворе ПАН.

4. Диссоциация амфифильных соединений сопровождается высвобождением слабокислых функциональных групп, что обеспечивает смещение водородного показателя. Относительно бидистиллированной воды ($\text{pH}=5,4$) происходит постепенное уменьшение pH до минимального уровня 4,26 в растворах ПАН и 4,64 в растворах ПЭС.

5. С увеличением продолжительности экспозиции раствора изменение α и pH обусловлено накоплением продуктов гидролиза, по истечении с момента приготовления 48 часов в изоконцентрационных растворах ПАН и ПЭС значения водородного показателя изменились на $0,1 \div 0,8$ и $0,1 \div 0,4$ соответственно.

6. При фиксированных температурах с увеличением концентрации аддитивов, зависимости по изменению поверхностной энергии характеризуются закономерным снижением, вплоть до насыщения. Предельное значение концентрации ПАВ, отвечающие максимальному изменению величины поверхностного натяжения, составляет $0,25 \div 0,5 \text{ г/дм}^3$.

7. Полиакрилат натрия является поверхностно-активным веществом, концентрирующемся на межфазной границе «вода-воздух». Поверхностное натяжение (σ) ПАН в области концентраций от 0 до $0,25 \text{ г/дм}^3$ уменьшилось $12,12 \text{ мДж/м}^2$ и составило $59,92 \text{ мДж/м}^2$.

8. Полиэфирсилоксановый сополимер является более слабым поверхностно-активным аддитивом, чем ПАН, что объясняется меньшим содержанием ионизированных форм в изоконцентрационных растворах. Поверхностное натяжение (σ) ПЭС на межфазной границе «вода-воздух» области концентраций от 0 до $0,25 \text{ г/дм}^3$ уменьшилось на $3,29 \text{ мДж/м}^2$ и составило $68,75 \text{ мДж/м}^2$.

9. Равновесные изотермы адсорбции ($T=298 \text{ К}$) в бинарной системе «вода- TiO_2 » показывают, что с увеличением концентрации вводимых ПАН и ПЭС количество поверхностно-активных веществ на межфазной поверхности диоксида титана сводой возрастает. Показатели адсорбции $\Gamma_{\text{тж}}$ максимальны при дозировании в водную суспензию 1 г/дм^3 ПАН и составляют $0,165 \text{ дм}^3/\text{г}$. В изоконцентрационных водных растворах ПЭС значения удельной адсорбции меньше ($\Gamma_{\text{тж}}=0,145 \text{ дм}^3/\text{г}$).

10. Для водно-акриловых суспензий TiO_2 фиксировали уменьшение адсорбции ПЭС в сравнении с водными. В композициях с содержанием пленкообразующего на уровне 10% показатель поверхностной активности ПЭС составляет $0,026 \text{ дм}^3/\text{г}$, что в 5,7 раза ниже, чем в растворителе ($d\Gamma/dC_{ПAB}=0,147 \text{ дм}^3/\text{г}$). Увеличение содержания пленкообразующего в системе (20 и 30%) вызывает снижение поверхностной активности ПЭС до $0,040 \text{ дм}^3/\text{г}$.

11. При введении ПАН в тройную систему «вода-акрил- TiO_2 », установлена близость значений адсорбции с показателями водной суспензии. В композициях с содержанием пленкообразующего (от 10 до 30%) показатель поверхностной активности ПАН остается на уровне $0,165 \div 0,178 \text{ дм}^3/\text{г}$, что имеет принципиальное значение процесса формирования адсорбционного слоя на поверхности адсорбтива и исключает конкуренцию между пленкообразующим и аддитивом.

12. Экспериментально доказано, что в изоконцентрационных по содержанию ПАВ водно-акриловых суспензиях поверхностная активность ПАН превосходит ПЭС от 6,4 до 4,5 раз по мере увеличения содержания пленкообразующего от 10 до 30 %.

13. Процессы адсорбции полиакрилата натрия на поверхности диоксида титана носят химический характер. Рассчитанные значения энергии активации в исследуемом интервале температур составили для ПАН $21,46 \text{ кДж/К}\cdot\text{моль}$. Процессы адсорбции полиэфирсилоксанового сополимера на поверхности пигмента напротив имеют физический характер ($E_a = 10,96 \text{ кДж/моль}$).

На основе систематизации отдельных положений теории межфазных взаимодействий в водно-дисперсионных средах с участием поверхностно-активных веществ (глава 1), а также опираясь на результаты исследований физико-химических свойств растворов полиакрилата натрия и полиэфирсилоксанового сополимера (глава 2), нами были определены наиболее вероятные направления реализации их функционального эффекта в отношении твердофазных дисперсий диоксида титана, а именно смачивающий, диспергирующий и стабилизирующий.

Для экспериментального подтверждения этих предположений был предпринят цикл исследований.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЮЩЕГО ЭФФЕКТА ПАВ

Установленные физико-химические закономерности на межфазных границах «вода-акриловое пленкообразующее-диоксид титана» являются необходимыми предпосылками для разработки научно обоснованных подходов получения новых водно-дисперсионных материалов, модифицированных ПАВ, как с позиций оптимизации их количественных составов, так и достижения высоких показателей смачивания поверхностей пигментированного диоксида титана и стальных объектов.

В настоящей главе представлены результаты исследования влияния поверхностно-активных веществ на смачивание диоксида титана в водно-дисперсионных лакокрасочных материалах на основе акрилового пленкообразующего. В качестве критерия оценки смачиваемости диоксида титана использовали краевой угол смачивания (θ°).

3.1 Подготовка проб для измерения краевого угла смачивания

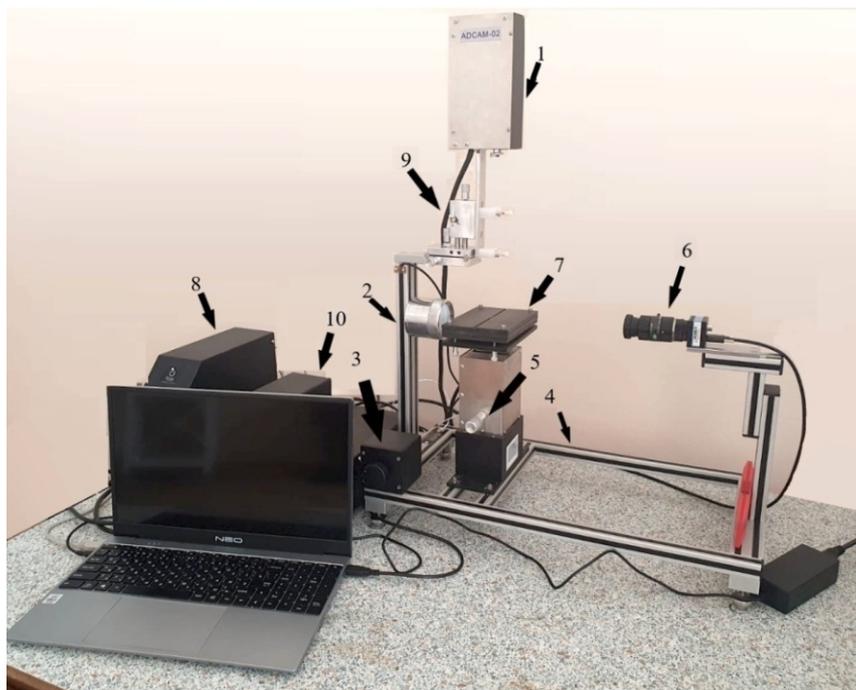
Готовили бинарные и тройные системы: «вода-ПАВ», «вода-акрил-ПАВ». Водные растворы с заданной концентрацией ПАВ ($C_{\text{ПАВ}}=0,25\div 4\text{г/дм}^3$) готовили последовательным разбавлением исходного раствора ($C_{\text{ПАВ}}=4\text{г/дм}^3$) дистиллированной водой. Растворы ПАВ с концентрацией 4 г/дм^3 были получены путем растворения навески аддитивов в дистиллированной воде. В водно-акриловых композициях ($C_{\text{пл}}=10\div 30\%$) варьировали те же количественные содержания ПАВ что и воде ($C_{\text{ПАВ}}=0,25\div 4\text{г/дм}^3$).

Краевой угол смачивания определяли на четырех видах твердой поверхности. Стекло использовали в качестве эталона полярной поверхности, парафин – неполярной. При выборе стальной пластины исходили из позиций максимального приближения к реальным условиям нанесения ЛКМ. Минерал ильменит – FeTiO_3 (31,6% O; 31,6% Ti; 36,8% Fe) имитировал поверхность пигментированного диоксида титана.

3.2 Методика измерения краевого угла смачивания

Способность ПАВ влиять на взаимодействие жидкости с твердой поверхностью (при наличии одновременного контакта с воздухом), оценивалась на основании определения краевого угла смачивания (θ) при фиксированной температуре ($T, K = 293$).

Измерение θ осуществляли с использованием автоматической системы измерений динамического угла смачивания серии АСАМ (Рисунок 10).



1 – модуль дозатора ADCAM-02, 2 – источник света, 3 – регулятор интенсивности освещения, 4 – основание, 5 – регулятор поднятия столика, 6 – камера, 7 – столик с подложкой, 8 – главный контролер, 9 – системы настройки иглы по горизонтали и вертикали, 10 – двигатель модуля дозатора

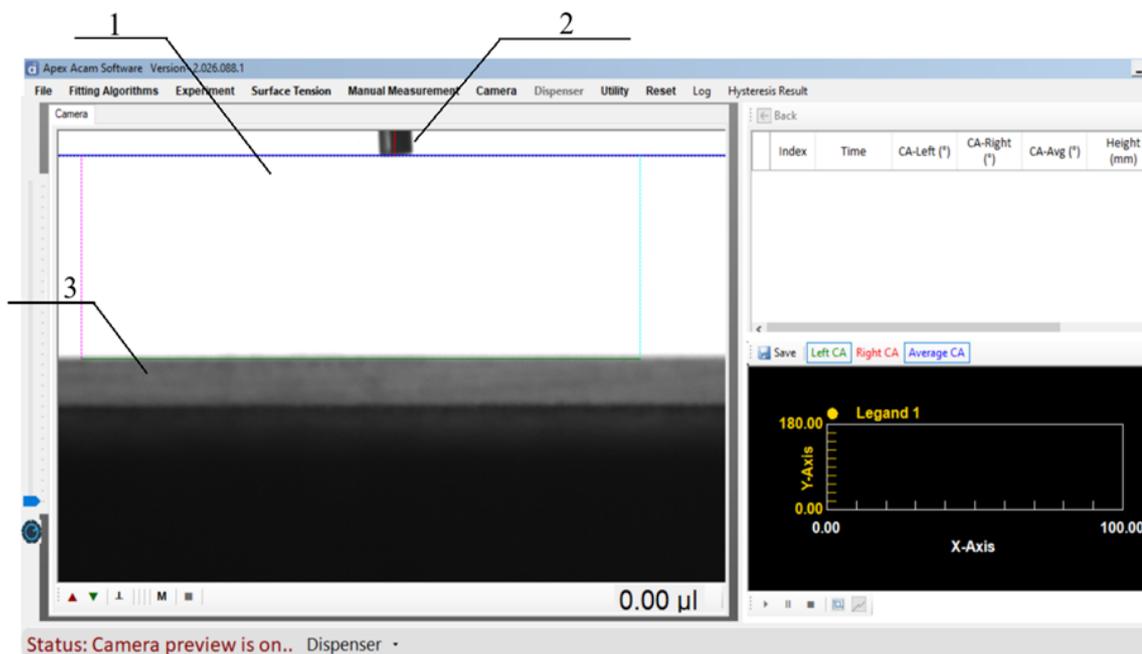
Рисунок 10 – Автоматическая система измерений динамического угла смачивания серии АСАМ

Шприц Гамильтона на 0,25 мл (Gastight, 1725 RN, Hamilton), заполнялся исследуемым раствором и помещался в модуль дозатора 1. После включения главного контролера 8 и двигателя модуля дозатора 10 открывали программу ArxAcamSoftware (Рисунок 11). Затем регулятором интенсивности освещения 3 (Рисунок 12) добивались абсолютно белого фона, как показано на рисунке 2, с целью точного расчета угла контакта.

С помощью системы настройки иглы 9 (Рисунок 10) по горизонтали и вертикали добивались центровки кончика иглы 2 (Рисунок 11).

Теневое изображение капли получали с помощью высокоскоростной камеры C-mount, ПЗС-типа 6 (Рисунок 10).

Исследование растекания капли проводили при реализации вынужденного нагнетания и откачки жидкости на подложку системой, состоящей из главного контролера 8, двигателя 10 и модуля дозатора 1 (Рисунок 10). Скорость подачи 5 мкл/с и объем капли 10 мкл задавали постоянными, устанавливая соответствующие значения во вкладке Setparameters программы (Рисунок 12).



1 – белый фон, 2 – центровка иглы, 3 – подложка
 Рисунок 11 – Настройка интенсивности белого фона и центровки иглы в программе ApexAcamSoftware

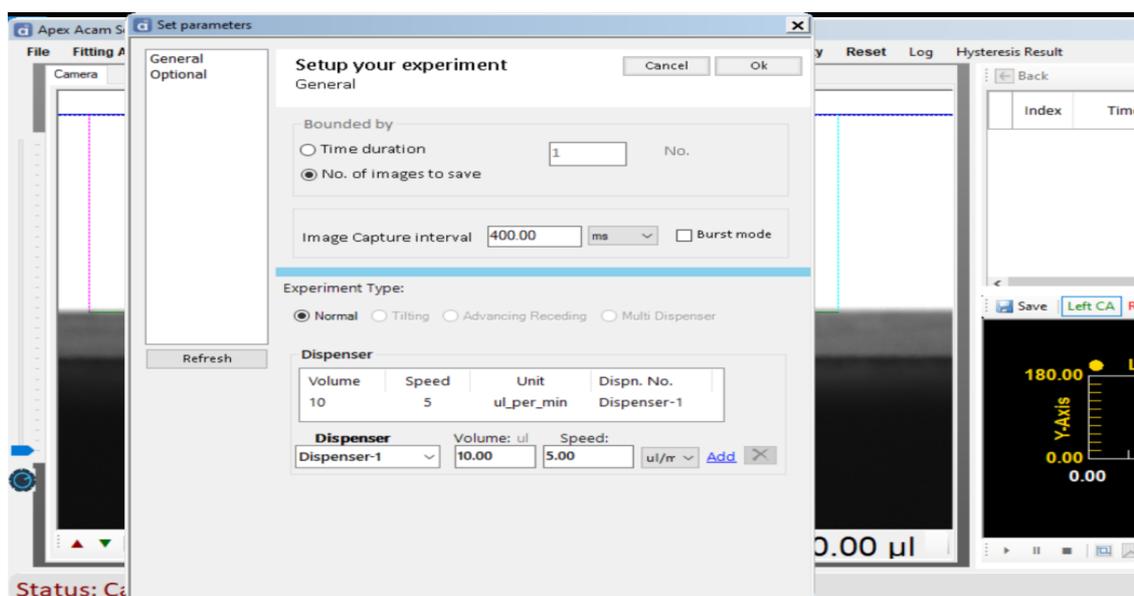


Рисунок 12 – Вкладка Set parameters программы Apex Acam Software

Каплю требуемого объема, с кончика иглы шприца Гамильтона переносили на подложку, поднимая столик вверх до момента контакта капли с поверхностью (Рисунок 13).

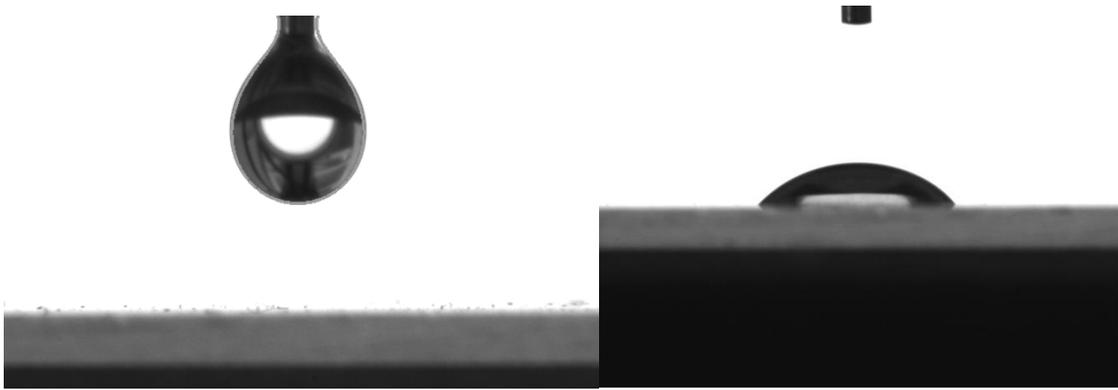


Рисунок 13 – Процесс переноса капли раствора с кончика иглы (а) на поверхность подложки (б)

Статические контактные углы в равновесном состоянии измерялись через 20 с после дозирования, согласно рекомендациям [99].

Теневое двумерное изображение капли обрабатывали круговым методом (Рисунок 14). Сущность метода заключается в захвате и сохранении изображения с упавшей капли, распознавании базовой линии 1 (Рисунок 14), выборе точек на краю криволинейного профиля капли 2 (Рисунок 14), нахождении уравнения окружности и угла касательной к базовой линии в двух точках пересечения окружности с базовой линией, который и является углом смачивания.

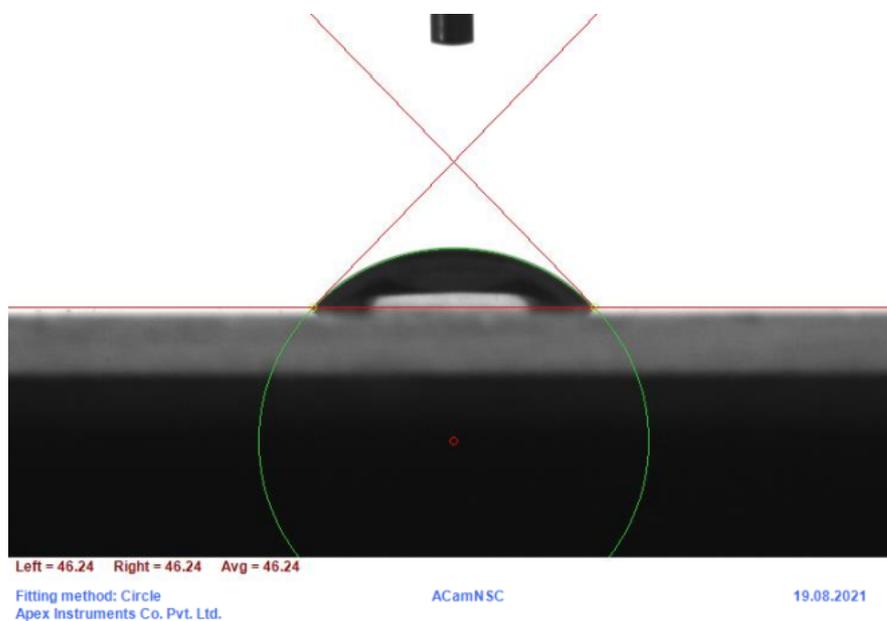


Рисунок 14 – Нахождение контактного угла в программе ApexAcamSoftware

Угол смачивания определяли путем пяти параллельных измерений. Точность измерения составляла $\pm 0,05^{\circ}$.

Моделирование совместного влияния ПАВ и пленкообразующего на смачивающую способность водно-акриловых композиций осуществляли в рамках метода вероятностно-детерминированного планирования (ВДП) [100]. Подробное описание процесса применения метода ВДП для моделирования многофакторных процессов представлено в работе [101].

Исследовательские работы с использованием ВДП состояли из нескольких этапов:

1. В качестве входных факторов определили: содержание в водном растворе акриловой дисперсии ($C_{пл}$, %: $0 \div 30$) и концентрацию поверхностно-активных веществ ($C_{ПАВ}$, г/дм³: $0 \div 4$). Числовые значения уровней для каждого фактора представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Числовые значения уровней для каждого фактора

Факторы	Уровень					
	1	2	3	4	5	6
$C_{ПАВ}$, г/дм ³	0	0,25	0,5	1	2	4
$C_{пл}$, %	0	10	20	30	–	–

2. Составили ортогональный план-матрицу двухфакторного эксперимента 4×6 . С учетом различного количества уровней двух входных факторов общее количество экспериментов составит $4 \cdot 6 = 24$. За функцию отклика принимали косинус краевого угла смачивания (здесь i – это порядковый номер эксперимента).

Таблица 4 – Ортогональный план-матрица двухфакторного эксперимента

Уровни фактора $C_{ПАВ}$, г/дм ³	Уровни фактора $C_{пл}$, %			
	0	10	20	30
0	У ₁	У ₇	У ₁₃	У ₁₉
0,25	У ₂	У ₈	У ₁₄	У ₂₀
0,5	У ₃	У ₉	У ₁₅	У ₂₁
1	У ₄	У ₁₀	У ₁₆	У ₂₂
2	У ₅	У ₁₁	У ₁₇	У ₂₃
4	У ₆	У ₁₂	У ₁₈	У ₂₄

3. Провели серию экспериментов согласно плана-матрицы (Таблица 4) и сформировали экспериментальный массив, установив числовые значения функций отклика (выходных параметров) для каждого эксперимента.

4. Провели выборку экспериментального массива по каждому уровню

каждого фактора согласно таблица 5.

Таблица 5 – Выборка экспериментального массива

Уровни фактора $C_{ПAB}, \Gamma/\text{дм}^3$	Выборка	Уровни фактора $C_{пл}, \%$	Выборка
0	$(y_1+y_7+y_{13}+y_{19})/4$	0	$(y_1+y_2+y_3+y_4+y_5+y_6)/6$
0,25	$(y_2+y_8+y_{14}+y_{20})/4$	10	$(y_7+y_8+y_9+y_{10}+y_{11}+y_{12})/6$
0,50	$(y_3+y_9+y_{15}+y_{21})/4$	20	$(y_{13}+y_{14}+y_{15}+y_{16}+y_{17}+y_{18})/6$
1,00	$(y_4+y_{10}+y_{16}+y_{22})/4$	30	$(y_{19}+y_{20}+y_{21}+y_{22}+y_{23}+y_{24})/6$
2,00	$(y_5+y_{11}+y_{17}+y_{23})/4$	–	–
4,00	$(y_6 + y_{12}+y_{18}+y_{24})/4$	–	–

На основе выборки экспериментального массива данных (Таблица 5) осуществляли построение частных зависимостей функций отклика от содержания пленкообразующего и концентрации ПАВ.

6. Каждая частная зависимость была аппроксимирована функцией одной переменной, далее эти функции были объединены в многофакторную статистическую математическую модель (обобщенное уравнение) на основе предложенной [102] полуэмпирической формулы (1):

$$Y_o = \frac{\prod_{i=1}^p Y_i}{\gamma_{av}^{p-1}}, \quad (1)$$

где Y_o – обобщенное уравнение; Y_i – частная функция; $\prod_{i=1}^p Y_i$ – произведение всех частных функций; p – число частных функций, равное числу входных факторов; γ_{av}^{p-1} – арифметическое среднее всех учитываемых экспериментальных значений функции отклика (генеральное среднее) в степени, на единицу меньшей числа частных функций.

Каждая частная зависимость была аппроксимирована функцией одной переменной, далее эти функции были объединены в многофакторную статистическую математическую модель (обобщенное уравнение) на основе предложенной полуэмпирической формулы (1) [103]:

7. Оценку точности полученных многофакторных статистических математических моделей осуществляли путем расчета коэффициентов нелинейной множественной корреляции (R) по (2):

$$R = \sqrt{1 - \frac{(n-1) \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{(n-p-1) \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}, \quad (2)$$

где n – число экспериментов; p – число входных (независимых) параметров; i – порядковый номер эксперимента; y_i – фактическая величина

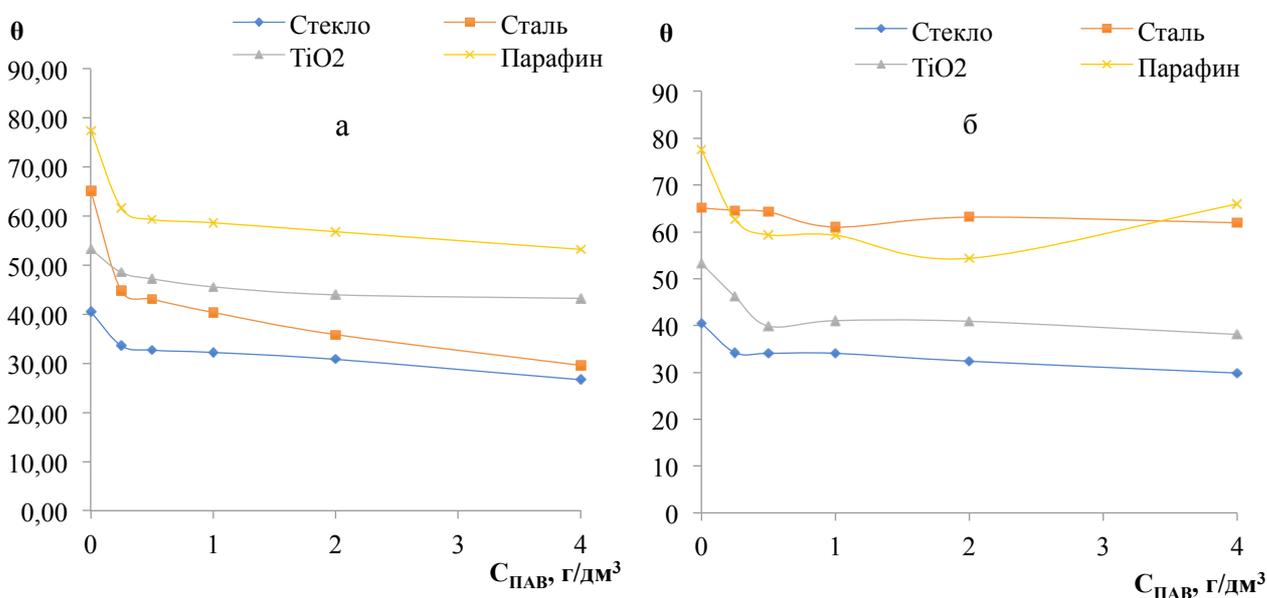
выходного параметра в i -ом эксперименте; \hat{y}_i – расчетная величина выходного параметра, вычисленная с помощью многофакторной математической модели, для условий (значений входных параметров) i -го эксперимента; \bar{y} – среднее значение фактической величины выходного параметра для всех n экспериментов (генеральное среднее).

Значимость рассчитанного коэффициента нелинейной множественной корреляции подтверждали с помощью критерия Стьюдента.

3.3 Смачивающий эффект аддитивов в бинарных системе «вода-ПАВ»

Исследования заключались в оценке смачивающей активности аддитивов на межфазной границе «вода-ПАВ» на основе измерения краевого угла смачивания (θ) при фиксированной температуре ($T, K=293$) на различных подложках (сталь, диоксид титана, парафин и стекло).

Влияние концентраций ПАВ в воде на краевые углы смачивания (θ) отражают зависимости, представленные на рисунке 15, которые можно разграничить на два участка (I и II). Первый участок включает область концентраций от 0 до 0,25 г/дм³, второй – свыше 0,25 г/дм³. Анализ полученных результатов на первом участке показывает, что в отсутствие ПАВ в воде ($C_{\text{ПАВ}}=0$ г/дм³), поверхности по уменьшению гидрофильности образуют ряд: стекло($\Delta\theta=40,50^\circ$) > ильменит($\Delta\theta=53,27^\circ$) > сталь($\Delta\theta=65,05^\circ$) > парафин($\Delta\theta=77,49^\circ$), то есть вода лучше всего смачивает стекло.



а – ПЭС; б – ПАН

Рисунок 15 – Краевые углы смачивания твердых поверхностей водными растворами ПАВ

Экспериментальные данные свидетельствуют, что введение ПАВ в воду стимулирует развитие процессов смачивания, особенности которых определяются природой поверхности и концентрацией поверхностно-активного вещества. Для сравнения смачивающей активности ПЭС $\left(\frac{d\cos\theta}{dC_{\text{ПАВ}}}\right)_{C \rightarrow 0}$ на исследуемых субстратах начальные ($C_{\text{ПАВ}} \leq 0,25$ г/дм³) линейные участки изотерм смачивания (Рисунок 16) аппроксимировали уравнением вида:

$$\cos\theta = \cos\theta^0 + Z \cdot C_{\text{ПАВ}}, \quad (3)$$

где $\cos\theta^0$ – косинус угла, образуемого водой в отсутствии ПАВ;
 Z – константа.

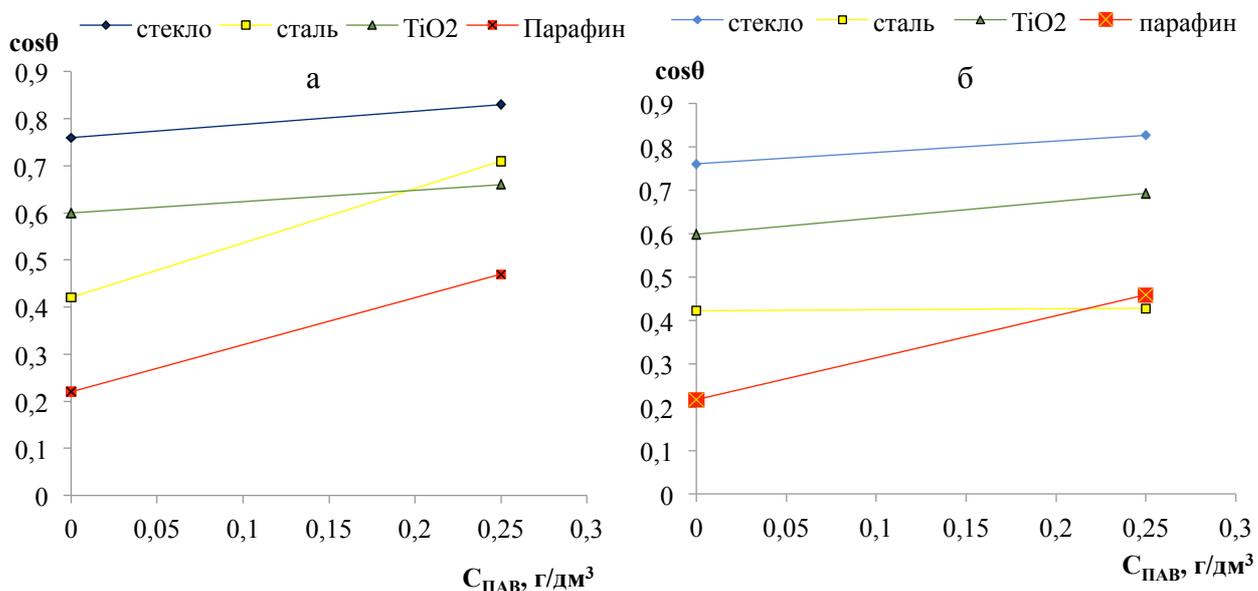


Рисунок 16 – Зависимости поверхности краевого угла смачивания
 а – ПЭС; б – ПАН.

После дифференцирования уравнения (3) получили:

$$\frac{d\cos\theta}{dC_{\text{ПАВ}}} = Z$$

Соответствующие значения Z представлены в таблице 6.

ПАВ	Подложка	Сталь	Парафин	Стекло	ильменит
ПЭС	$d\cos\theta/dC_{\text{ПАВ}}$	1,15	1,03	0,29	0,26
ПАН	$d\cos\theta/dC_{\text{ПАВ}}$	0,02	0,97	0,26	0,38

Как следует из анализа полученных данных, максимальную смачивающую активность ПЭС проявляет по отношению к стали ($Z = 1,15$) и минимальную ($Z = 0,26$) на ильмените. Интересно сравнить промежуточные значения смачивающей активности ПЭС на парафине ($Z = 1,03$) и стекле ($Z = 0,29$).

Известно [104], что парафин имеет значительно меньшую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 2,2$), чем стекло ($\epsilon = 5\div 9$) и тем более вода ($\epsilon = 81$). Именно по этой причине полярная вода лучше смачивает более полярную поверхность стекла ($\theta = 40,50^\circ$), чем парафин ($\theta = 77,49^\circ$). Введенный в воду ПЭС демонстрирует в 3,55 раза большую смачивающую активность на парафине, чем стекле, что вполне объяснимо с позицией правила уравнения Ребиндера [105]. Поверхностная активность ПЭС тем больше, чем больше разность полярностей (ϵ), контактирующих фаз, а она больше между парафином и водой. Такие же закономерности по отношению к этим двум диаметрально противоположным по своей природе поверхностям сохранялось и для ПАН (Таблица 6). Значения смачивающей активности ПАН на парафине ($z = 0,97$) и стекле ($z = 0,26$) оказались очень близки с ПЭС. Однако данный показатель у ПАН по отношению к стальной поверхности значительно меньше ($z = 0,02$) и чуть больше на ильмените ($z = 0,38$), чем у ПЭС (Таблица 6).

При последующем дозировании ПАВ ($C_{\text{ПАВ}} > 0,25$ г/дм³) отмечали отклонение зависимостей $\theta = f(C_{\text{ПАВ}})$ от прямолинейности (участок II, рисунок 6а и б). Уменьшение прироста гидрофильности растворов ПЭС на втором концентрационном по отношению к исследуемым поверхностям было различным. На стальной пластине краевой угол дополнительно изменился на $15,10^\circ$ при увеличении концентрации ПЭС от 0,25 до 4 г/дм³ и стал близок по своему значению ($\theta = 29,60^\circ$) к показателю смачивания самой гидрофильной поверхности стекла ($\theta = 26,67^\circ$). В тех же концентрационных пределах вводимого ПЭС уменьшение θ на поверхности парафина, стекла и ильменита было не столь значительным (на $8,43^\circ$, $6,93^\circ$ и $5,28^\circ$ соответственно). В растворах ПАН на концентрационном участке от 0,25 до 4 г/дм³ значение θ дополнительно изменялись на стальной поверхности от $64,68^\circ$ до $61,10^\circ$, на ильмените от $46,18^\circ$ до $38,10^\circ$, на стекле от $34,31^\circ$ до $29,94^\circ$, на парафине от $62,70^\circ$ до $51,94^\circ$.

Если рассматривать всю область исследованных концентраций ПАВ (от 0 до 4 г/дм³), то максимальный прирост в смачиваемости для полиакрилата натрия ($\Delta\theta = 25,54^\circ$) происходит на поверхности парафина, для полифенилсилаксана – на стальной поверхности ($\Delta\theta = 35,46^\circ$). Необходимо отметить, что достижение такой высокой степени снижения поверхностной энергии на границе «вода-твердое» под влиянием аддитивов значительно превышает поверхностную активность ПАВ в органических средах, о чем свидетельствуют многочисленные исследования в этой области [106].

На следующем этапе исследований определяли смачивающую активность аддитивов на межфазной границе «вода-акрил-ПАВ».

3.4 Смачивающий эффект аддитивов в тройных системах «вода-акрил ПАВ»

Исследовали влияние концентрации ПАВ ($C_{\text{ПАВ}}$, г/дм³: 0÷4) и содержания пленкообразующего ($C_{\text{пл}}$, %: 0÷30) на их смачивающую активность в тройной системе «вода-акрил-ПАВ».

Таблица 7 – значения краевого угла смачивания

Поверхность	Содержание пленкообразующего, %			
	0	10	20	30
Стекло	40,50	21,51	22,14	23,82
Сталь	65,05	39,15	38,31	39,41
Ильменит	53,27	52,78	48,66	43,22
Парафин	77,48	54,15	53,61	59,42

Как свидетельствуют экспериментальные данные (Таблица 7), введение 10% пленкообразующего в воду в отсутствии аддитивов ($C_{\text{ПАВ}} = 0$ г/дм³) сопровождается снижением краевого угла смачивания. Поверхности по уменьшению гидрофильности образуют ряд: сталь ($\Delta\theta = 25,90^\circ$) > парафин ($\Delta\theta = 23,33^\circ$) > стекло ($\Delta\theta = 18,99^\circ$) > ильменит ($\Delta\theta = 0,50^\circ$), то есть полиакрилаты лучше всего смачивают сталь. Дальнейшее увеличение содержания пленкообразующего ($C_{\text{пл}} > 10\%$) в воде незначительно сказывалось на изменениях краевого угла смачивания. Эту особенность отмечали и в органоразбавляемых композициях [107], то есть, независимо от природы растворителя, увеличение концентрации высокомолекулярного пленкообразующего способствует ассоциации его макромолекул и, как следствие, уменьшению его поверхностной активности.

Что касается влияния аддитивов в водно-акриловых композициях, то ПЭС (Рисунок 17) и ПАН (Рисунок 18) в таких системах демонстрируют ярко выраженные различия в смачивающей активности.

Полиэфирсилоксановый сополимер, в ситуации, когда доступ к активным центрам твердой поверхности в присутствии пленкообразующего иной, проявляет инверсию в показателях смачивания при $C_{\text{ПАВ}} \leq 0,25$ г/дм³.

По отношению ко всем видам твердой поверхности значения θ увеличились (Рисунок 17, а-г), в то время как в воде на том же интервале концентраций проявлялся максимальный смачивающий эффект ПЭС (Рисунок 17, а).

Повышение краевого угла (относительно немодифицированных композиций с различным содержанием пленкообразующего) происходило наиболее интенсивно на стали ($\Delta\theta = 6,02^\circ \div 14,24^\circ$) и стекле ($\Delta\theta = 9,82^\circ \div 10,93^\circ$). Гидрофобизирующее влияние ПЭС оказалось меньше на поверхности парафина ($\Delta\theta = 3,76^\circ \div 7,91^\circ$) и ильменита ($\Delta\theta = 2,39^\circ \div 4,89^\circ$).

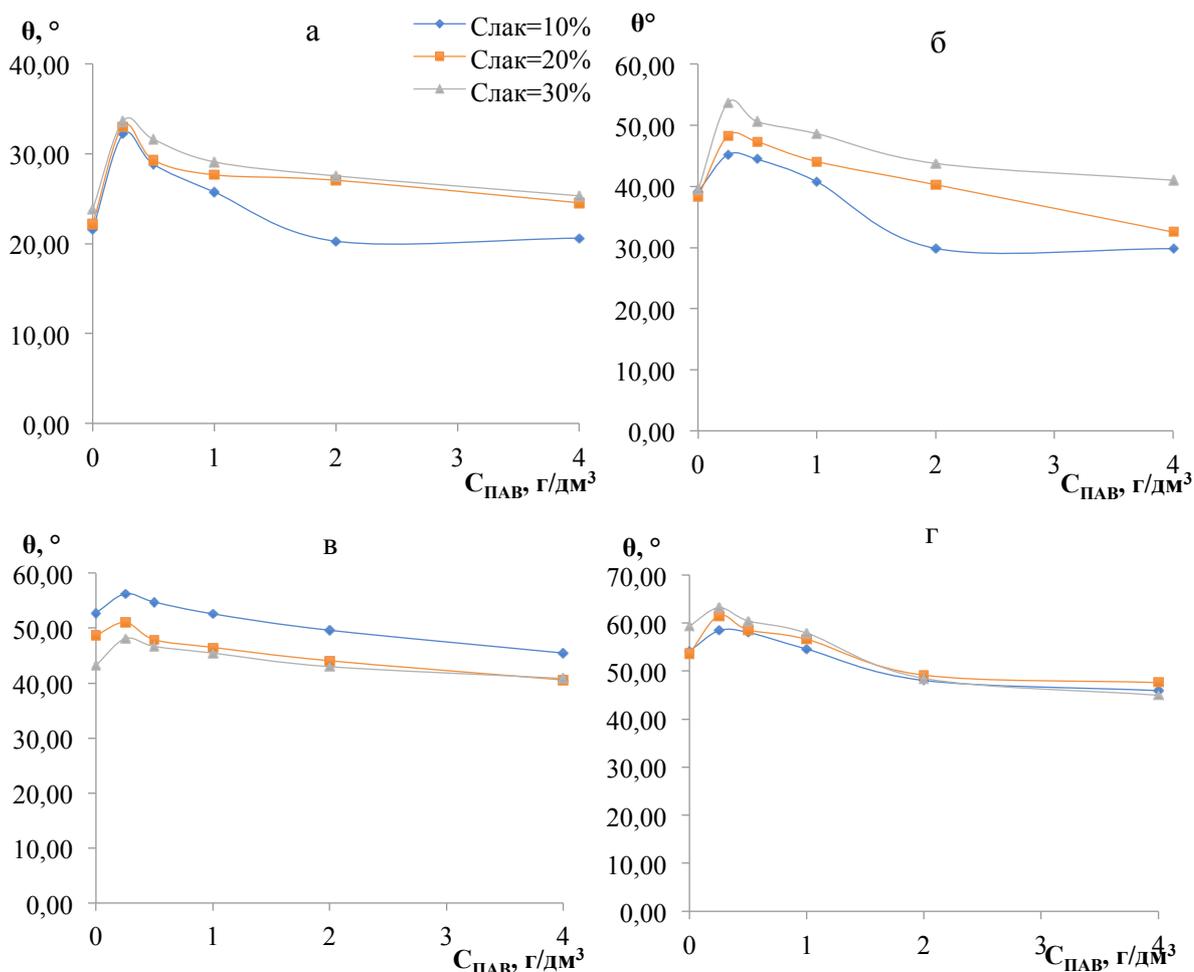
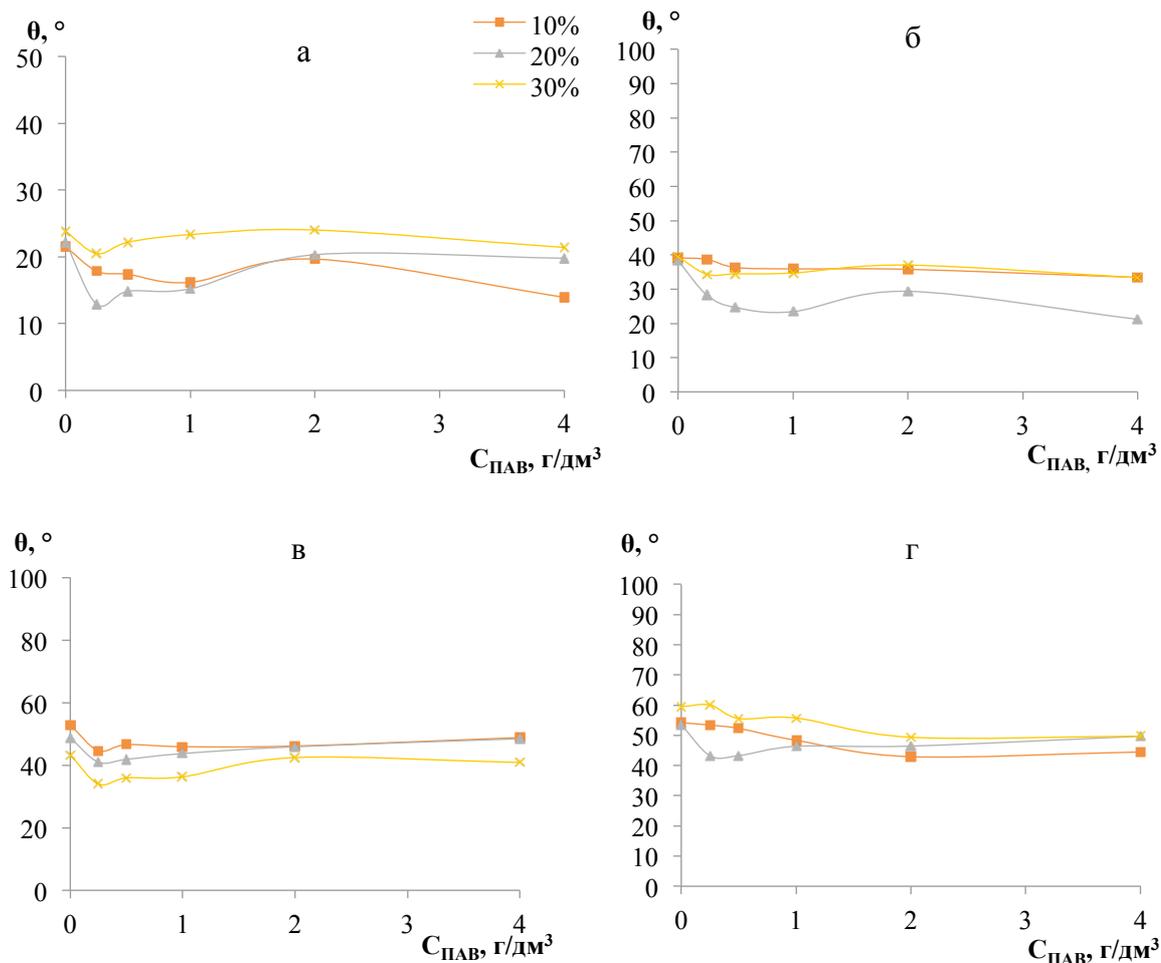


Рисунок 17 – Краевой угол смачивания ПЭС
подложка: а – стекло; б – сталь; в – ильменит; г – парафин

Однако за пределами указанного концентрационного участка ($C_{ПЭС} > 0,25$ г/дм³) смачивающее действие ПАВ кардинально изменилось на противоположное. Краевой угол смачивания начал постепенно уменьшаться и при $C_{ПЭС} = 4$ г/дм³ значения θ оказались примерно на том же уровне, что и в композициях без ПЭС (Рисунок 17, а-г).

В отличие от ПЭС, при введении ПАН в акрилсодержащие композиции инверсия в показателях θ не установлена (Рисунок 18).

В присутствии пленкообразующего смачивающий эффект ПАН усиливается на стальной поверхности (Рисунок 18 а). При увеличении концентрации ПАВ от 0 до 4 г/дм³ убыль значений θ была в пределах $7,95^\circ \div 5,73^\circ$, в то время как в воде она составила лишь $3,01^\circ$. На остальных трех поверхностях отмечали экстремальный характер изменения смачивающей активности ПАН.



а – сталь; б – стекло; в – ильменит; г – парафин

Рисунок 18 – Краевой угол смачивания ПАН

На неполярном парафине минимум краевого угла смачивания фиксировали при $C_{ПАВ} = 2 \text{ г/дм}^3$, на более полярных поверхностях на стекла и диоксида титана экстремумы смещались в область меньших значений концентраций полиакрилата натрия, при $C_{ПАВ} = 0,25 \text{ г/дм}^3$ (Рисунок 18, б-г). Снижение значений θ на парафине при увеличении концентрации от 0 до 2 г/дм³ составила $10,07^\circ \div 11,50^\circ$, что практически в два раза меньше его эффекта в воде (Рисунок 18, г). На стекле разница в смачивающем эффекте ПАН между акрилсодержащими композициями ($3,34^\circ \div 7,30^\circ$) и водой ($10,75^\circ$) в концентрационной точке экстремума ($C_{ПАВ} = 0,25 \text{ г/дм}^3$) менее существенна и на поверхности диоксида титана она практически выравнивается: $9,23^\circ \div 7,68^\circ$ (Рисунок 18, в) и $7,08^\circ$ (Рисунок 18, в).

Для расчёта краевого угла смачивания диоксида титана и стали в зависимости от содержания пленкообразующего и ПАВ использовали аппроксимационные уравнения, определяемые методом вероятностно-

детерминированного планирования для оценки совместного влияния концентрации ПАВ и пленкообразующего на смачивающую способность водно-акриловых композиций.

3.5 Моделирование совместного влияния концентрации ПАВ и пленкообразующего на смачивающую способность водно-акриловых композиций

С использованием метода ВДП были получены аппроксимационные уравнения (двухфакторные статистические математические модели) учитывающие влияние на процесс смачивания диоксида титана и стали таких факторов как концентрация ПАВ и концентрация акрилового пленкообразующего. Данные модели могут быть использованы для определения оптимальных составов водно-акриловых композиций, обеспечивающих максимальное смачивание поверхности пигмента и стальной подложки. Для вывода двухфакторной статистической математической модели влияния ПАВ и содержания акрилового пленкообразующего на смачиваемость диоксида титана использовали (1). Достоверность полученных математических моделей оценили путем вычисления коэффициента нелинейной множественной корреляции R (2).

Для ПЭС получили следующее уравнение ($R=0,776$):

$$\cos\theta = \frac{(0.0255 \cdot C_{\text{ПАВ}} + 0.6413) \cdot (0.0002 \cdot C_{\text{ЛАК}}^2 - 0.0051 \cdot C_{\text{ЛАК}} + 0.6721)}{0.6742}, \quad (4)$$

где $C_{\text{ПАВ}}$ – содержание ПАВ, г/дм³;

$C_{\text{ЛАК}}$ – содержание акрилового пленкообразующего, %.

Для ПАН получили следующее уравнение ($R=0,818$)

$$\cos\theta = \frac{(0.65 + 0.09 \cdot (1 - e^{-10C_{\text{ПАВ}}})) \cdot (0.0003 \cdot C_{\text{ЛАК}}^2 - 0.0072 \cdot C_{\text{ЛАК}} + 0.7236)}{0.7215}, \quad (5)$$

где $C_{\text{ПАВ}}$ – содержание ПАВ, г/дм³; $C_{\text{ЛАК}}$ – содержание акрилового пленкообразующего, %.

Для вывода двухфакторной статистической математической модели влияния ПАВ и содержания акрилового пленкообразующего на смачиваемость стали использовали (1). Достоверность полученных математических моделей оценили путем вычисления коэффициента нелинейной множественной корреляции R (2).

Для ПЭС получили следующее уравнение ($R=0,648$):

$$\cos\theta = \frac{(0.042 \cdot C_{\text{ПАВ}} + 0.6783) \cdot (-0.0003 \cdot C_{\text{ЛАК}}^2 + 0.0075 \cdot C_{\text{ЛАК}} + 0.7218)}{0.7325} \quad (6)$$

Для ПАН получили следующее уравнение ($R=0,997$)

$$\cos\theta = \frac{(0.69 + 0.06 \cdot (1 - e^{-1.3C_{\text{ПАВ}}})) \cdot (0.45 + 0.37 \cdot (1 - e^{-0.3C_{\text{ЛАК}}}))}{0.7241}, \quad (7)$$

где $\cos\theta$ – косинус краевого угла смачивания; $C_{\text{ЛАК}}$ – содержание лака, %; $C_{\text{ПАВ}}$ – концентрация ПАВ в растворе, г/дм³.

С помощью критерия Стьюдента была установлена значимость всех рассчитанных по (2) коэффициентов нелинейной множественной корреляции. Таким образом, все полученные аппроксимационные уравнения являются достоверными.

На основе обобщенных уравнений получены номограммы (Рисунок 19), позволяющие определять значения вышеуказанных параметров для достижения фиксированного значения краевого угла смачивания. Так, значения $\cos\theta=0,80$ на поверхности стали, при содержании пленкообразующего в системе 20 % может быть достигнуто при концентрации ПЭС 2,50 г/дм³ и ПАН 0,25 г/дм³. С увеличением содержания пленкообразующего (25%) тот же краевой угол смачивания может ($\cos\theta=0,80$) быть достигнут при большей концентрации ПЭС ($C_{\text{ПАВ}}=3,00$ г/дм³) и при той же концентрации ПАН ($C_{\text{ПАВ}}=0,25$ г/дм³).

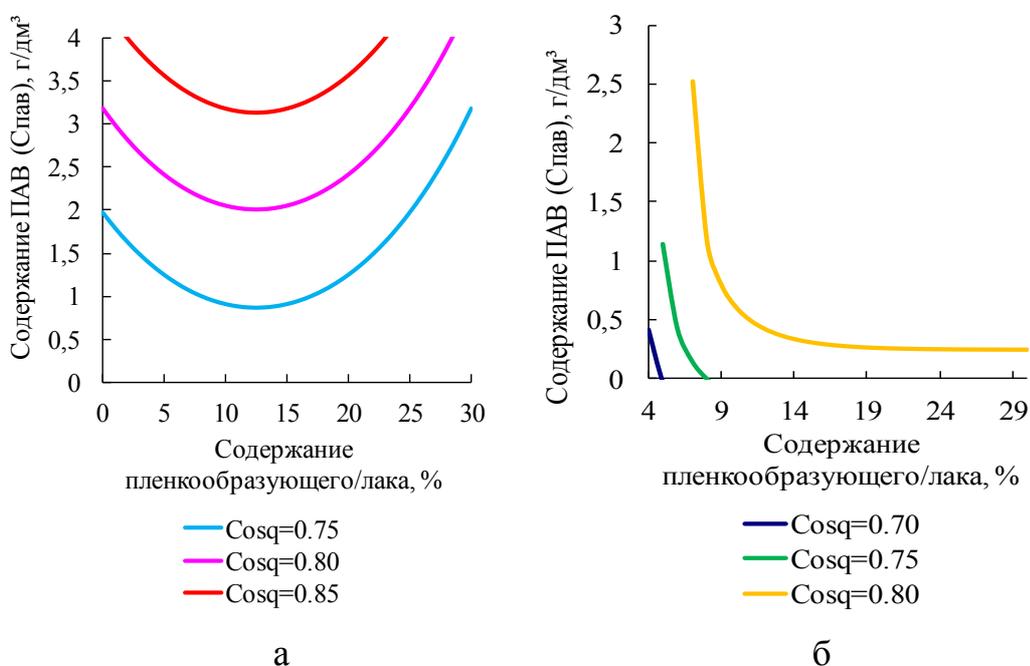


Рисунок 19 – Номограммы $C_{\text{ПАВ}}=f(\cos\theta, C_{\text{ЛАК}})$ для смачивания поверхности стали: а – ПЭС; б – ПАН

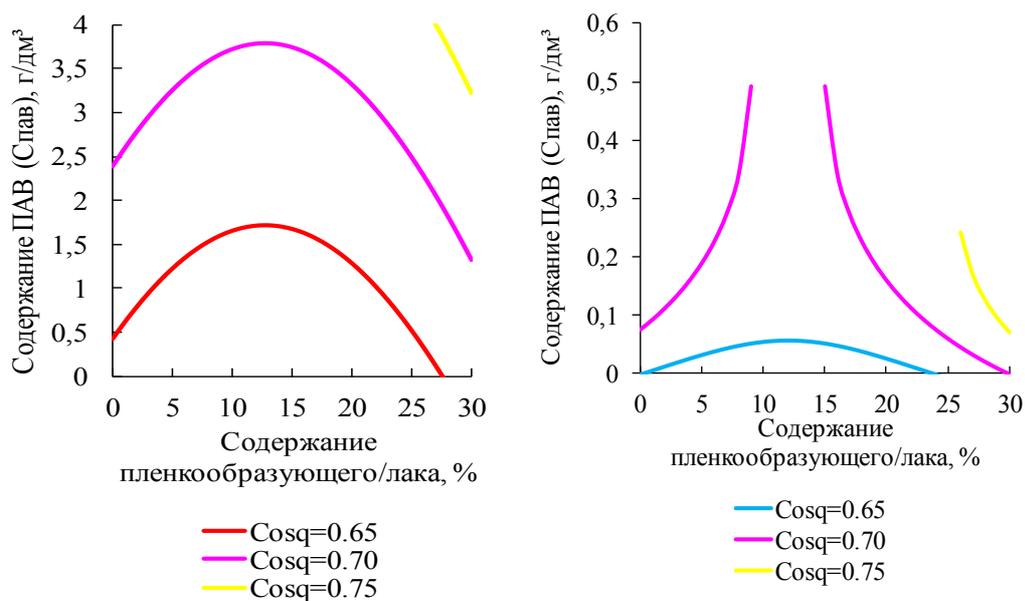


Рисунок 20 – Номограммы $C_{ПАВ}=f(\cos\theta, C_{пл})$ для смачивания поверхности диоксида титана: а – ПЭС; б – ПАН

Значения $\cos\theta=0,70$ на поверхности стали, при содержании пленкообразующего в системе 20 % может быть достигнуто при концентрации ПЭС $3,50 \text{ г/дм}^3$ и ПАН $0,15 \text{ г/дм}^3$. С увеличением содержания пленкообразующего (25%) тот же краевой угол смачивания может быть достигнут ($\cos\theta=0,70$) при концентрации ПАН в три раза меньшей ($C_{ПАВ}=0,05 \text{ г/дм}^3$). Для достижения одинакового с ПАН показателя краевого угла смачивания ($\cos\theta=0,70$) при фиксированном содержании пленкообразующего ($C_{пл}=25\%$) расход ПЭС составил $2,50 \text{ г/дм}^3$.

Полученные двухфакторные статистические математические модели могут быть использованы для поиска оптимальных концентраций ПАВ и акрилового пленкообразующего, обеспечивающих максимальную смачивающую способность водно-акриловых композиций по отношению к диоксиду титана и к стали. Кроме того, эти модели могут быть использованы на построения номограмм.

Представленные номограммы, позволяют решать прикладные задачи в области оптимизации составов акриловых дисперсий, обеспечивающих максимальную смачивающую активность по отношению к диоксиду титана и стальной поверхности.

Выводы по третьей главе

1. В водных растворах ПАВ полиэфирсилоксан проявляет максимальную смачивающую активность по отношению к стали ($d\cos\theta/dC_{ПАВ}= 1,15$) и минимальную к ильмениту ($d\cos\theta/dC_{ПАВ}= 0,26$). Полиакрилат натрия по

отношению к стальной поверхности демонстрирует значительно меньшую смачивающую активность ($d\cos\theta/dC_{\text{ПАВ}} = 0.02$) и большую ($d\cos\theta/dC_{\text{ПАВ}} = 0.38$) на ильмените, в сравнении с полиэфирсилоксаном.

2. Смачивающая активность полиакрилата натрия и полиэфирсилоксана близки по своим значениям на парафине ($d\cos\theta/dC_{\text{ПАВ}} = 0,97-1,03$) и стекле ($d\cos\theta/dC_{\text{ПАВ}} = 0,26-0,29$) соответственно.

3. В акрилсодержащих композициях смачивающий эффект полиакрилата натрия относительно стальной поверхности усиливается в сравнении с водным раствором ПАВ. При увеличении концентрации ПАН от 0 до 4 г/дм³ убыль значений краевого угла смачивания составила $7,95^\circ \div 5,73^\circ$, в то время как в воде – $3,01^\circ$.

4. По отношению к ильмениту смачивающая активность ПАН не зависит от содержания в воде пленкообразующего. Убыль значений θ при увеличении концентрации ПАН от 0 до 0,25 г/дм³ составляет $7,08^\circ$ в воде и $7,68^\circ \div 9,23$ в акрилсодержащих композициях.

5. Вклад полиэфирсилоксана в развитие процессов смачивания уменьшается в присутствии пленкообразующего, что подтверждается увеличением краевых углов смачивания на концентрационном участке от 0 до 0,25 г/дм³. Последующее снижение θ при увеличении $C_{\text{ПЭС}}$ от 0,25 до 4 г/дм³ позволяет лишь приблизиться к уровню немодифицированных композиций, независимо от природы твердой поверхности.

6. На основе метода вероятностно-детерминированного планирования выведены уравнения для расчёта краевого угла смачивания диоксида титана и стали в зависимости от содержания пленкообразующего и ПАВ.

4. ДИСПЕРГИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ АДДИТИВОВ В ВОДНЫХ И АКРИЛОВЫХ СУСПЕНЗИЯХ ДИОКСИДА ТИТАНА

Создание условий, за счет варьирования составов лакокрасочных материалов и модифицирования их поверхностно-активными веществами, для диспергирования частиц пигментов и концентрирования их в тонких, приповерхностных пленках на межфазных границах ЛКМ с воздухом, является предпосылкой для сокращения расходов пигментов и формирования качественных, плотных, однородных, тонких пигментированных покрытий.

В этой связи представлялось целесообразным установить влияние ПАВ с одной с одной стороны на показатели диспергирования пигментов, а с другой стороны на характер распределения частиц пигментов в объемной и поверхностной фазах лакокрасочной композиции.

4.1 Методика измерения диспергирующего эффекта аддитивов в водно-акриловых суспензиях диоксида титана

Методика приготовления суспензий на основе акрилового плёнкообразующего заключалась в предварительном растворении фиксированной массы пигмента TiO_2 (3,75 %) в растворе плёнкообразующего (10÷30%) с последующим дозированием исследуемых аддитивов (0÷1 г/дм³ на массу пигмента). Приготовление суспензий осуществляли при температуре 20⁰С в герметичном реакторе (объемом 0,2 дм³, коэффициент заполнения – 0,60), снабженном перемешивающим устройством (импеллерная мешалка, частота – 300 мин⁻¹). Суспензии перемешивали в течение 30 минут до полного завершения адсорбционных процессов и формирования стабилизированной по степени дезагрегации пигмента однородной массы. Для стабилизации деформационных процессов в пленках исследуемые пробы лакокрасочных суспензий с помощью пневмодозатора (объем капли 0,02 мл) помещали на предметное стекло, затем фиксировали покровным стеклом и выдерживали под статической нагрузкой (15 г/см²) в течение 10 минут.

Типичные микроизображения водно-акриловых суспензий диоксида титана, полученные при указанных режимах представлены на рисунке 21.

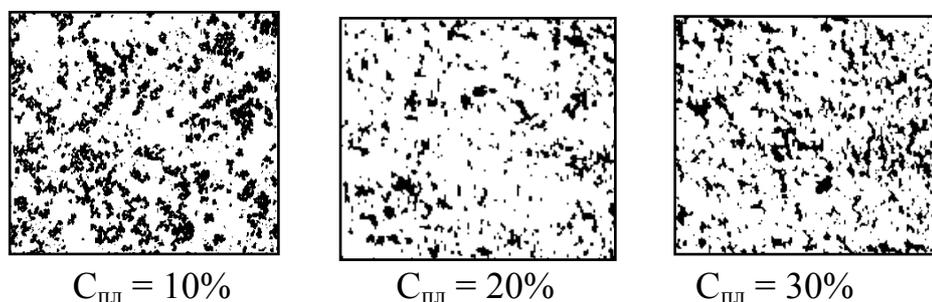


Рисунок 21 – Микроизображения водно-акриловых суспензий диоксида титана

Исследовали влияние концентрации ПАВ ($C_{\text{ПАВ}}$, г/дм³:0÷1), температуры (Т, К:293÷313), а также содержания пленкообразующего ($C_{\text{пл}}$, %:0÷30). Продолжительность опытов во всех случаях составляла 30 мин, что по данным предварительных исследований оказалось достаточным для достижения равновесных состояний. По завершению операций составляющие суспензии быстро разделяли центрифугированием, при тех же температурных режимах, при которых выполняли опытные исследования. Количество проадсорбированного ПАВ (Γ , г/г пигмента) определяли по предварительно полученным, для соответствующих составов пленкообразующих, калибровочным кривым $\sigma=f(C_{\text{ПАВ}})$. Определение значений поверхностного натяжения для концентрации ПАВ было произведено 5 раз.

Количество адсорбированных аддитивов на твердой поверхности диоксида титана определяли по разности их равновесных концентраций в растворе до и после адсорбции, при фиксированной массе пигмента ($m = 0,4$ г) и постоянном объеме раствора ($V = 0,25$ дм³).

4.2 Подготовка проб для измерения

Для изучения закономерностей диспергирования диоксида титана в водно-дисперсионных композициях, нами была разработана собственная методика компьютерно-микрооптического анализа, которая включала компьютерную фиксацию микроструктур модифицированных суспензий и их математическую обработку. Этот способ обеспечивал быстрый, объективный и воспроизводимый анализ гранулометрического состава суспензии в автоматическом режиме.

Компьютерно-оптический метод анализа базируется на рациональном сопряжении функциональных возможностей оптических анализаторов и компьютерных систем за счет применения электронных преобразователей, снабженных стандартным USB портом, малоформатными ПЗС – камерами и программным обеспечением.

Методику пробоподготовки отработывали на эталонных объектах. При этом составы суспензий оптимизировали по количественному содержанию в них твердой фазы в зависимости от степени дисперсности частицы распределения их по классам крупности. Одновременно для формирования однородных и стабилизированных во времени пленок (по толщине и плотности распределения дисперсий на поверхности предметного стекла) определили требуемые характеристики статической нагрузки (масса, продолжительность выдержки) на покровное стекло. Это позволило нивелировать влияние деформационных эффектов, вызываемых вариациями состава суспензий (по содержанию твердого) и трехосным сжатием (по высоте и в плоскости) из-за развития во времени сопутствующих процессов (испарение дисперсионной среды).

Для оптимизации составов ЛКМ по содержанию пигмента использовали расчетный показатель сплошности (уравнение 8):

$$D = (S_q/S_o) \cdot 100\%, \quad (8)$$

где S_q – площадь частиц в пикселях;
 S_o – общая площадь изображения в пикселях (640x480).

Показатель сплошности отражает плотность распределения частиц на площади видеоизображения (S_o). Сплошность суспензий при повышении содержания в них пигмента характеризуется наличием двух (восходящего и стабилизированного) участков (Рисунок 22).

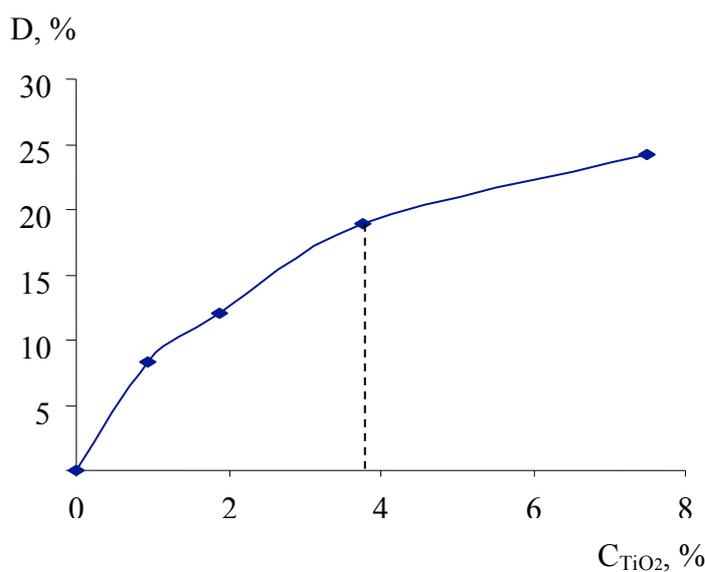


Рисунок 22 – Зависимость сплошности от содержания пигмента в лакокрасочной композиции ($C_{пл} = 10\%$)

Оптимальную плотность распределения частиц пигмента фиксировали при содержании пигмента в суспензии – 3,75%. Увеличение содержания твердого в суспензиях сопровождалось интенсивным развитием процессов стесненной коагуляции частиц, что сопровождалось погрешностями на стадии обработки данных.

4.3 Принципы технического сопряжения микроскопа с персональными ЭВМ и настройка

Использовали компьютерно-микроскопическую установку, состоящую из микроскопа (CARLZEISS 451422), соединенного с персональным компьютером при помощи малогабаритной цветной видеонасадки *HB-35*, снабженной стандартным USB портом. Электронная видеонасадка вставляется в верхний тубус окуляра микроскопа. Последний снабжен съемными объективами, что позволяет варьировать коэффициент кратности увеличения от 60 до 1000 единиц. Настройку видеоизображения по резкости, контрастности и площади охвата анализируемого пространства осуществляли непосредственно путем перемещения объектива или же предметного столика. Фотофиксацию и

сохранение изображения производили программой Microsoft VIDCAP32, которая демонстрирует основные функциональные возможности VideoForWindows (VFW), может воспроизводить видео и работать с видеоборудованием, в том числе и с видеонасадкой *HB-35*. Для получения изображения на мониторе в программе Microsoft VIDCAP32 выбирали опцию «Preview». Устанавливали постоянным разрешение выводимого и изображения 640x480. Сохранение изображения производили в меню Файл, сохранить кадр как, задавая изображению имя и формат файла «bmp».

Последующую обработку видеоизображений в рамках применяемого нами алгоритма осуществляли с использованием специализированной программы «Спектр дифференциального распределения» (Рисунок 23). Указанная программа является составной частью компьютерно-микрооптических комплексов и позволяет обрабатывать изображения формата «bmp» с получением количественной информации об удельном количестве частиц (на единицу площади), их геометрических параметрах (линейные размеры, конфигурация, площадь) и, наконец, в целом о фракционном составе эмульсий, суспензий и порошкообразных материалов [108].

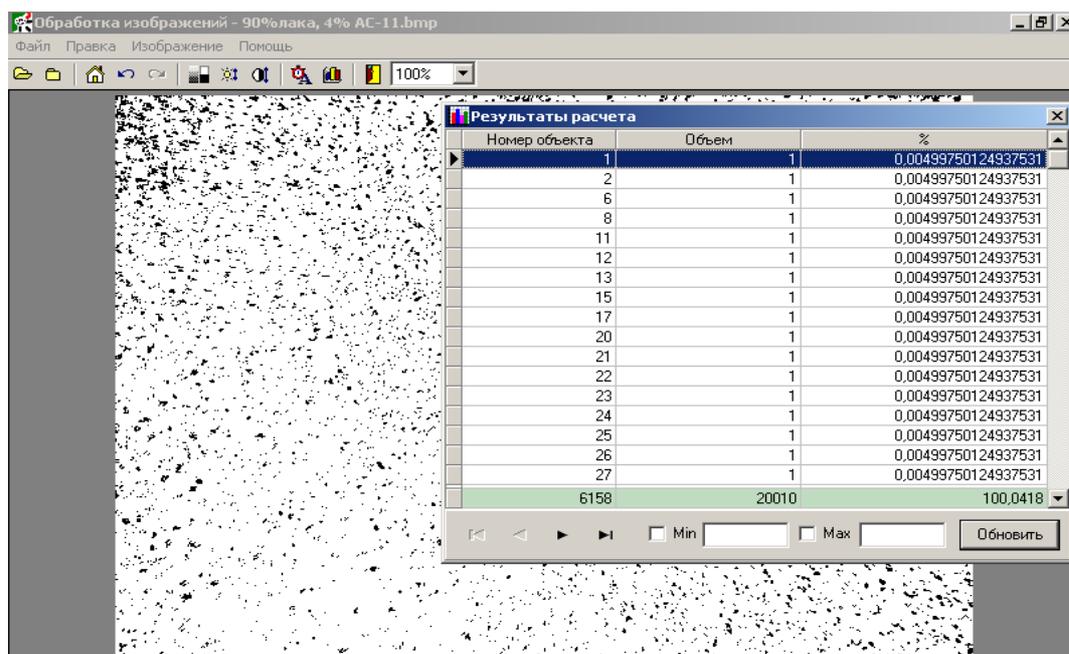


Рисунок 23 – Обработка изображения в программе «Спектр дифференциального распределения»

Ранее сохраненное изображение открывали в программе «Спектр дифференциального распределения»:

- в программе проводили «бинаризацию» (Рисунок 23а) обрабатываемого объекта. Бинаризация – это преобразование изображения, в общем случае, к одноцветному (чаще всего к чёрно-белому). В терминах

Photoshop это называется «по уровню 50%», так как при этом выбирается некий порог, все значения ниже которого превращаются в цвет фона (белый), а выше – в основной цвет (черный);

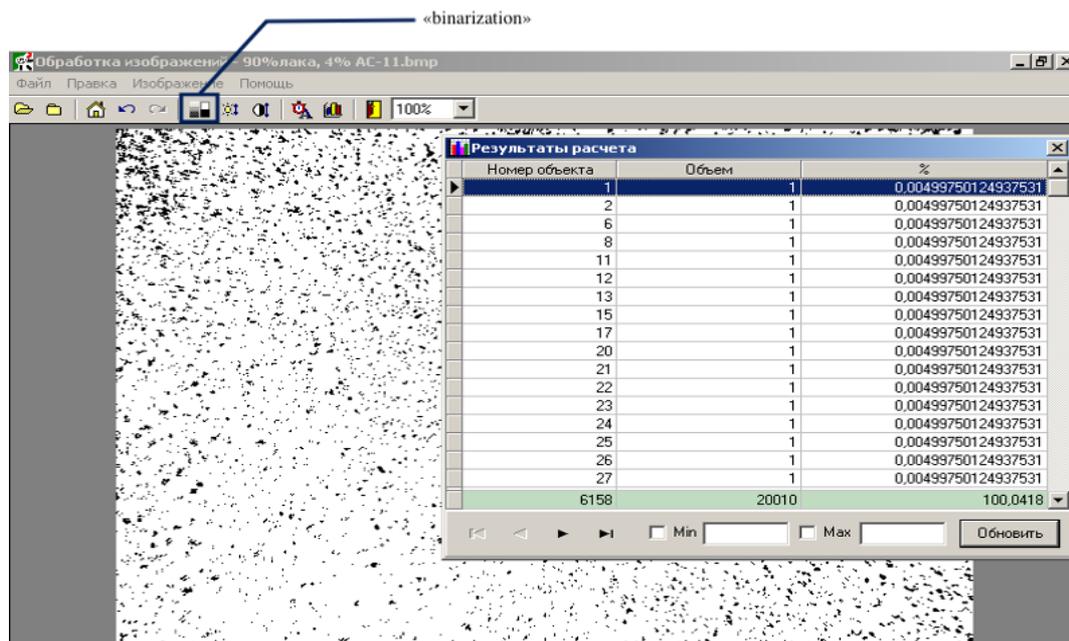


Рисунок 23а – Обработка изображения по функции «бинаризация»

- для проведения расчета количества фигур, на панели инструментов выбирали функцию «Расчета» (Рисунок 23б);

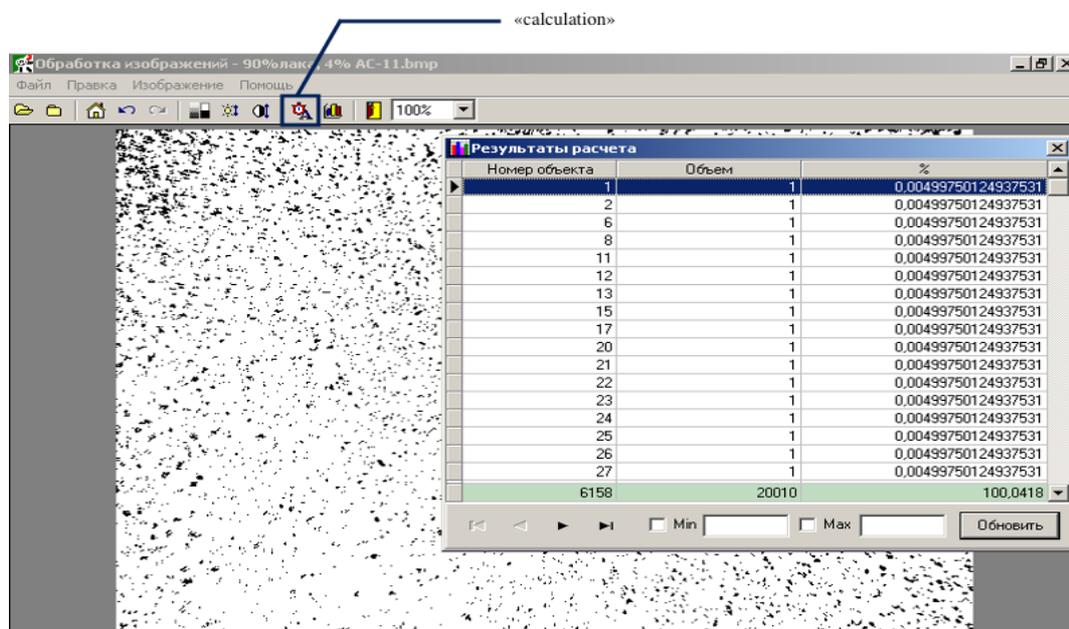


Рисунок 23б – Обработка изображения по функции «Расчет»

- далее использовали функцию «Результаты расчета» (Рисунок 23в).

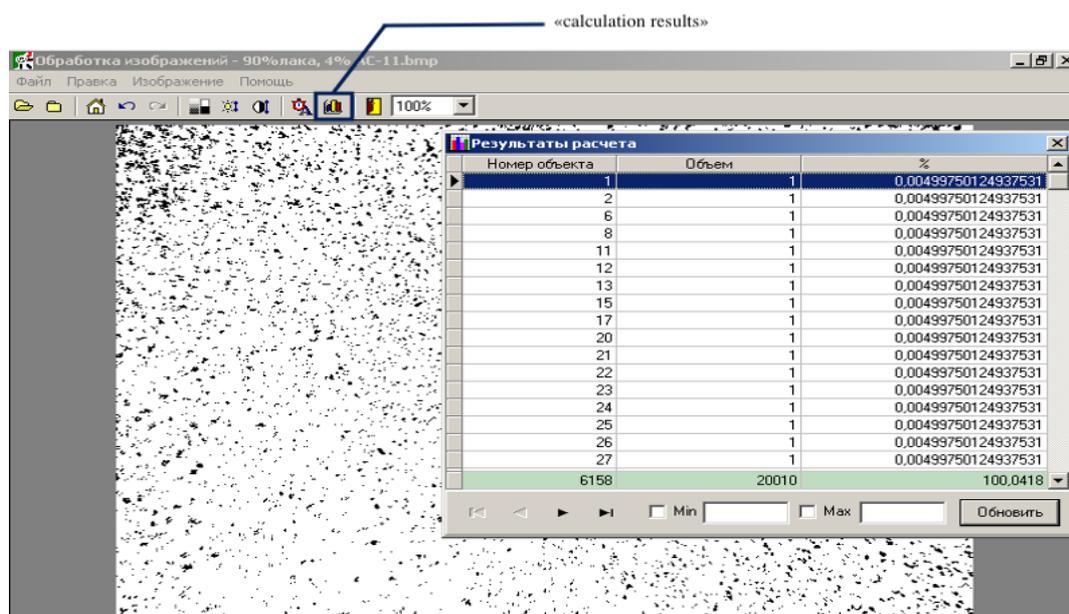


Рисунок 23в – Функция «Результаты расчета»

После последней операции на экране отображается таблица, в каждой строке которой демонстрируются характеристики частиц (объектов): порядковый номер на изображении, занимаемая ими площадь в пикселях и их содержание на изображении (Рисунок 23г).

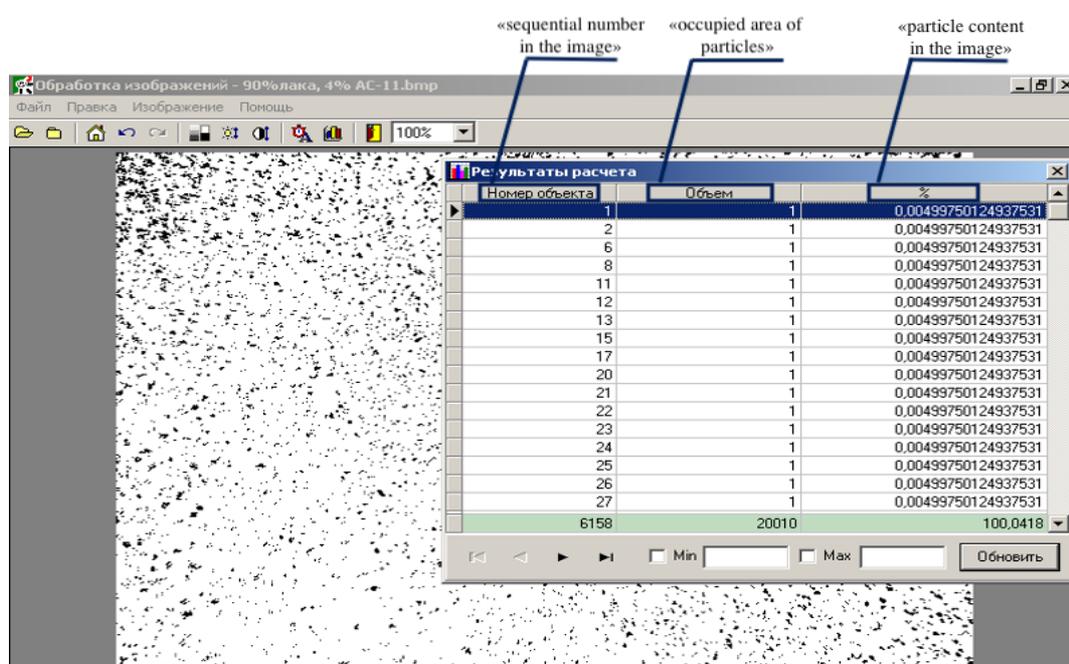


Рисунок 23г – Характеристики частиц: порядковый номер на изображении, занимаемая ими площадь в пикселях и их содержание на изображении

В последней строке таблицы, выделенной зеленым цветом, указывается итоговое суммарное число частиц на изображении (Рисунок 23д), суммарная площадь всех объектов (пиксель), которая в идеале должна быть равна 100%.

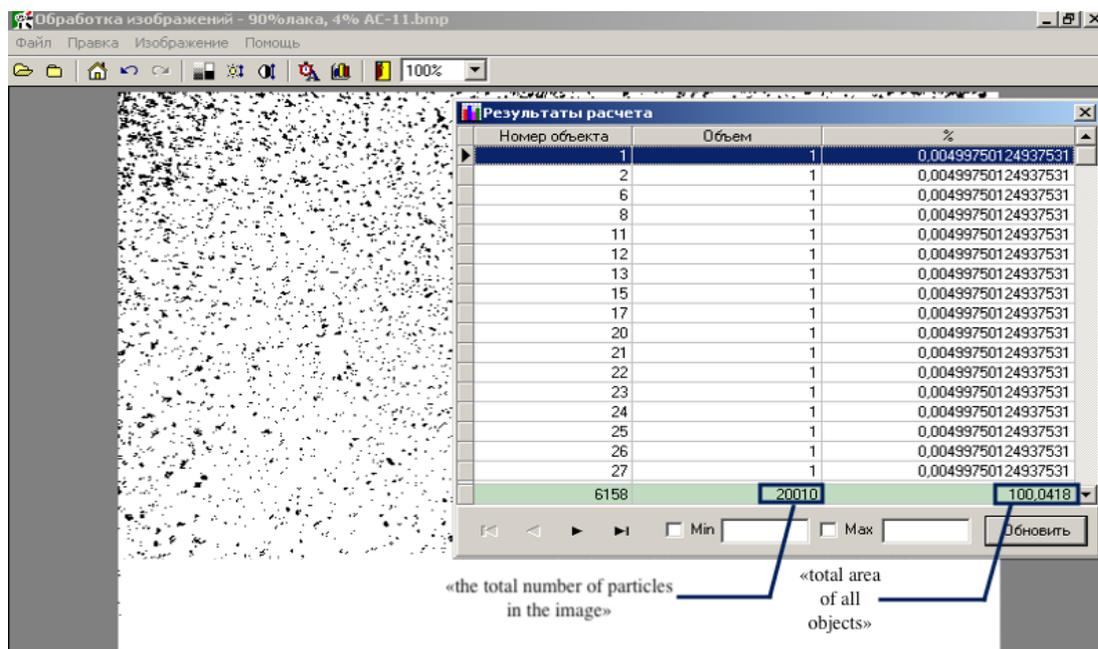


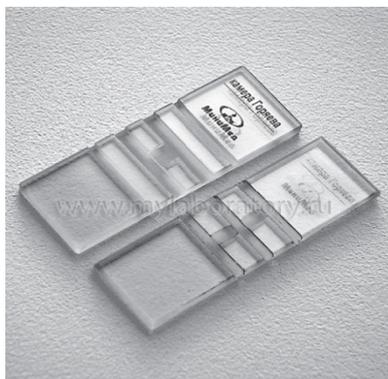
Рисунок 23д – Функции «итоговое суммарное число частиц на изображении» и «суммарная площадь всех объектов» (пиксель)

Получение количественной информации об отдельных фракциях осуществляется путем указания интервала размеров объектов на панели таблицы (min, max). Программа обладает рядом дополнительных функций, которые позволяют дополнительно корректировать яркость и контрастность неудачных изображений, чтобы получить воспроизводимые результаты при их обработке. Погрешность измерения программы составляет $\pm 0,05\%$.

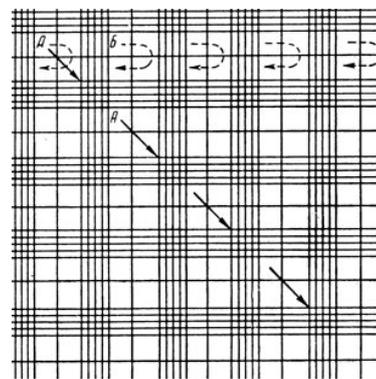
Необходимо отметить, что в сложившейся практике нахождения геометрических параметров частиц за их размер принимается эквивалентный диаметр или радиус окружности, которая имеет то же поперечное сечение, что и частицы неправильной формы. Программа «Спектр дифференциального распределения», используемая в компьютерно-микроскопических комплексах, позволяет находить площади частиц, выраженные в пикселях. Пиксель представляет собой неделимый объект прямоугольной формы, характеризуемый определённым цветом. Нахождение пересчетных коэффициентов в метрические единицы при заданной кратности увеличения микроскопической установки заключалось в нахождении количества пикселей объекта с известной метрической площадью.

В качестве объекта использовали малый квадрат счетной камеры Горяева, которая представляет собой толстое прямоугольное прозрачное стекло с двумя сетками, выгравированными на её поверхности (Рисунок 24). Сетка камеры

Горяева образована системой разграничительных линий, проведенных взаимно перпендикулярно. В ней имеются 3600 малых квадратов: сторона 1/20 мм, площадь 0,0025 мм², объем 1/4000 мкл; 225 больших квадратов: сторона 1/5 мм, площадь 0,04 мм², объем 1/250 мкл. Сторона всей сетки 3 мм, площадь 9 мм², объем 0,9 мкл; высота камеры, образуемая при притирании шлифованного покровного стекла, - 0,1 мм.



Общий вид камеры



Сетка камеры Горяева

Рисунок 24 – Камера Горяева

Полученные при трех увеличениях микроскопической системы (x110, x350, x700) и сохраненные с помощью программы Microsoft VIDCAP32 изображения сетки камеры Горяева обрабатывались в программе «Paint». Из изображения сетки камеры был вырезан объект (малый квадрат) с известной площадью 0,0025 мм². В контур вырезанного квадрата входили левая и верхняя разграничительные линии и две стороны по контуру квадрата сетки (Рисунок 25). Квадрат закрашивался в черный цвет.

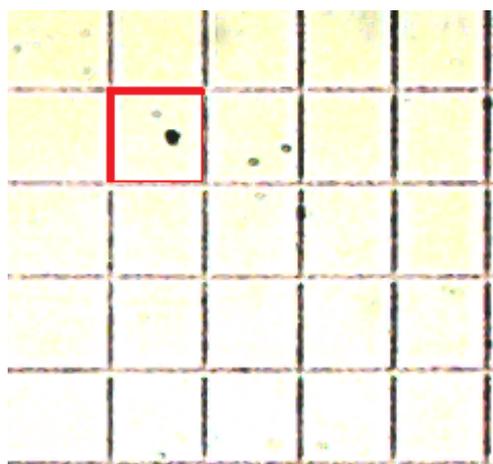
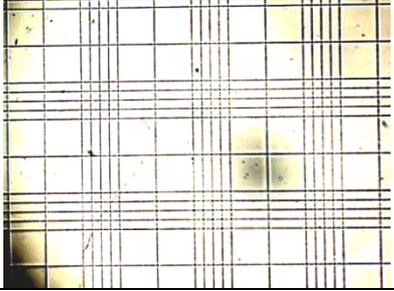
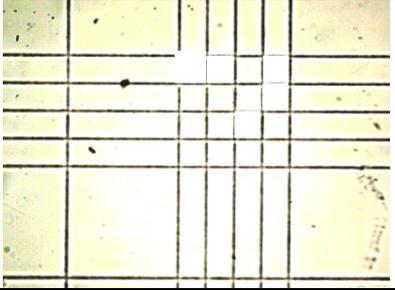
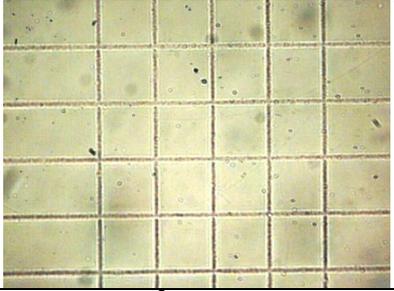


Рисунок 25 – Формирование объекта с заданной площадью 0,0025 мм²

Изображение квадратов, вырезанных из сетки Горяева, при различных увеличениях микроскопической системы представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Изображение камеры Горяева и эталонного объекта с известной площадью

Изображение камеры Горяева		
x112	x350	x700
		
Квадрат камеры Горяева с известной площадью 0,0025 мм ²		
		

Изображения эталонных объектов были обработаны в программе «Спектр дифференциального распределения». Установлено, что данные объекты при увеличениях x110, x350, x700 занимает площадь 256, 1936, 8836 пикселей соответственно.

Дальнейшие расчеты сводились к нахождению эквивалентного диаметра окружности, занимающей ту же площадь. При равных значениях площади круга и квадрата отношение стороны квадрата к диаметру круга есть величина постоянная - 0,886. Следовательно, эквивалентный диаметр частицы при известной ее площади выраженной в пикселях и постоянной кратности увеличении можно описать зависимостью вида:

$$d = \frac{\sqrt{\frac{0.0025 \cdot Sp}{P}}}{0.886} \quad (9)$$

где, Sp – площадь частицы, выраженная в пикселях;
 0,0025 – площадь большого квадрата камеры Горяева, мм²;
 P – площадь малого квадрата камеры Горяева, пиксель;
 0,886 – константа.

Выражение (9), с учетом математических преобразований, можно представить в виде:

при увеличении x110

$$d = 3,527 \cdot \sqrt{S_p}, \quad (10)$$

при увеличении x350

$$d = 1,283 \cdot \sqrt{S_p}, \quad (11)$$

при увеличении x700

$$d = 0,6 \cdot \sqrt{S_p}, \quad (12)$$

где, 3,527; 1,283; 0,6 – константы при постоянной кратности, имеющие размерность мкм/пиксель^{1/2}

В общем виде

$$d = K \cdot \sqrt{S_p} \quad (13)$$

После аппроксимации графической зависимости константы К от увеличения компьютерно-микроскопической установки, получено однопараметрическое уравнение ($R > 0,99$), имеющее вид:

$$K = 331,996 \cdot X^{-0,9585}, \quad (14)$$

где, X – увеличение компьютерно-микроскопической установки

Объединив уравнения (9) и (14), нами была получена зависимость, представленная уравнением (15), позволяющая трансформировать линейные размеры частиц, выраженные в пикселях, в метрические, которая примет вид:

$$d = 331,996 \cdot X^{-0,9585} \cdot \sqrt{\frac{S_p}{N}}, \quad (15)$$

где, X – увеличение компьютерно-микроскопической установки

S_p – площадь частицы, выраженная в пикселях

N – количество частиц на изображении, шт

4.4 Диспергирующий эффект аддитивов в водных и акриловых суспензиях диоксида титана

По результатам компьютерно-микроскопического анализа водных суспензий диоксида титана ($C_{пл}=0\%$) было установлено, что в отсутствии ПАВ преобладают крупные фракции размером более 140 мкм ($P=57,5\%$). Содержание мелких фракций (размером частиц ≤ 6 мкм) не превышает 5% (Рисунок 26), а среднестатистический размер частиц составляет 13,12 мкм.

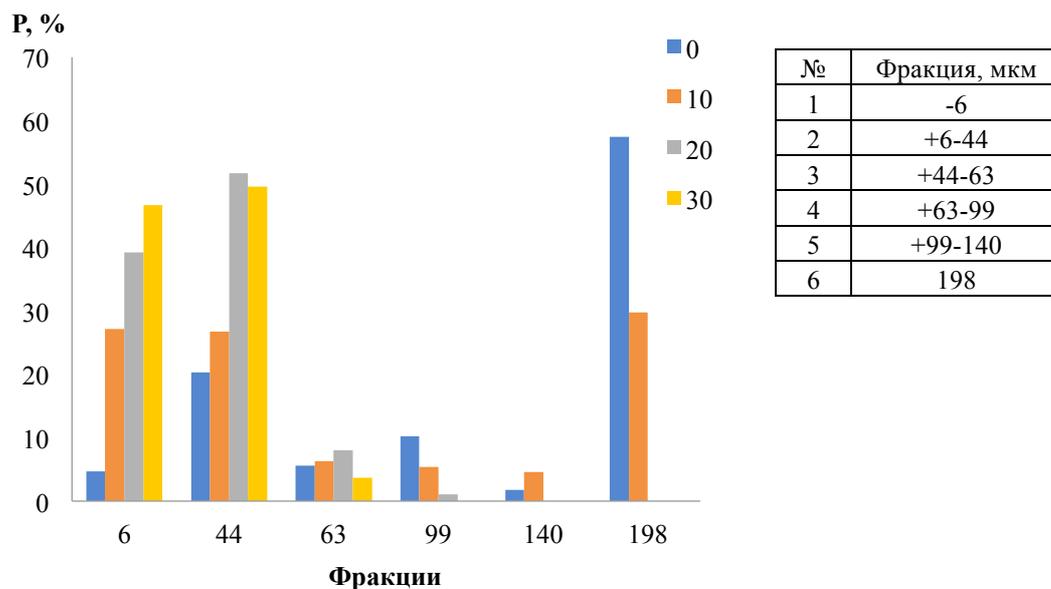


Рисунок 26 – Распределение дисперсий диоксида титана по классам крупности в суспензиях с содержанием пленкообразующего: 0%, 10%, 20%, 30%

При введении аддитивов в водные суспензии отмечали существенные изменения характеристик дисперсного состава пигмента (Рисунок 27, кривые 1а и 1б). Мерой для оценки расклинивающего действия ПАВ, являлась степень дезагрегации диоксида титана. Максимуму расклинивающей активности ПАВ отвечают минимум значений среднестатистического диаметра d_{cp} (мкм) и максимум содержания мелких фракций P (%).

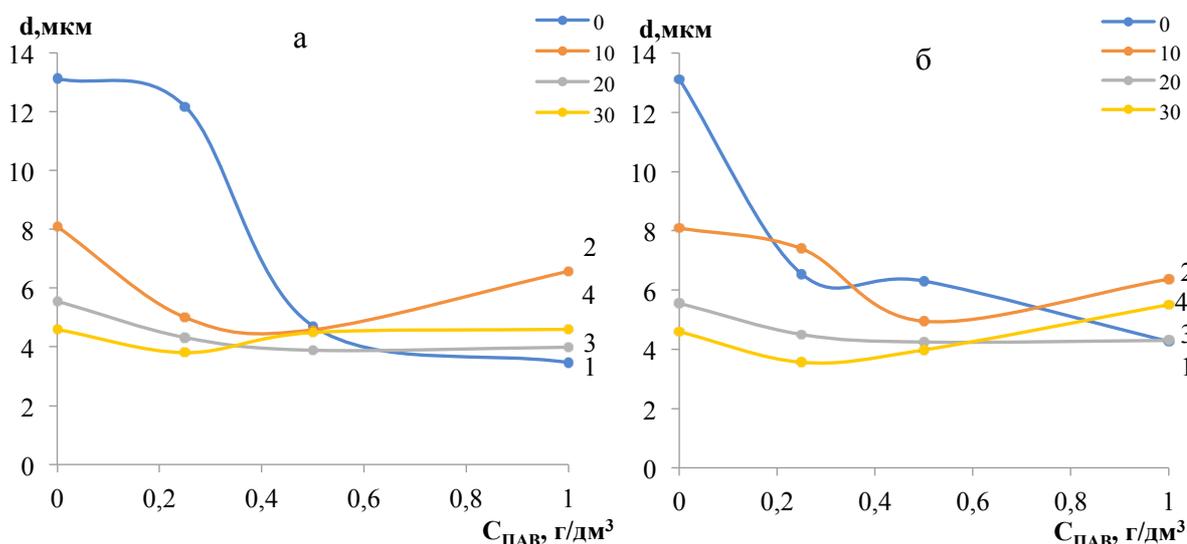


Рисунок 27 – Изменение среднестатистического диаметра частиц пигмента в присутствии ПАН (а) и ПЭС (б) с содержанием пленкообразующего в системе: 1-0%, 2-10%, 3-20%, 4-30%

Максимальный дезагрегирующий эффект по отношению к диоксиду титана, судя по характеру изменения среднестатистического диаметра и содержания мелких фракций, фиксировали при дозировании в суспензии ПАВ на уровне 1 г/дм³ (Рисунок 27, кривые 1а и 1б).

При изменении концентрации ПАН в воде от 0 до 1 г/дм³, среднестатистический диаметр частиц уменьшился в 3,8 раза и составил 3,5 мкм (Рисунок 27, кривая 1а), содержание тонких (≤ 6 мкм) фракций увеличилось в 17,0 раз и достигло 80,0 % (Рисунок 28). Представленная диаграмма демонстрирует, что ПАН, не меняя содержание фракций размером +6-44 мкм, увеличивает количество мелких агрегатов (≤ 6 мкм) за счет абсолютного разрушения всех остальных фракций (+63-198 мкм).

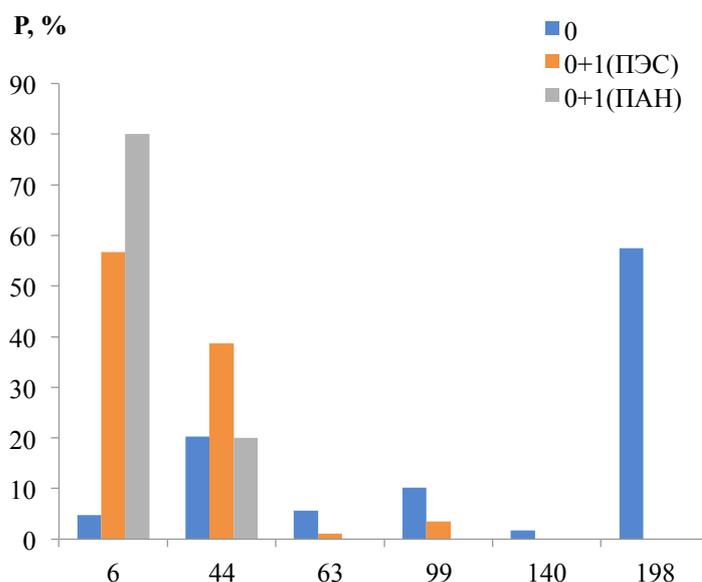


Рисунок 28 – Распределение дисперсий диоксида титана по классам крупности в суспензиях с содержанием аддитивов 1 г/дм³

В результате адсорбционно-расклинивающего действия ПЭС при той же концентрации аддитива ($C_{\text{ПАВ}}=1$ г/дм³), размер частиц уменьшился только до 4,3 мкм (Рисунок 27, кривая 1б), а содержание тонких фракций увеличилось до 56,7% (Рисунок 28). В отличие от ПАН, под воздействием ПЭС крупные фракции разрушались не только до мелких фракций (≤ 6 мкм), но и до агрегатов среднего размера (-44+63 мкм).

Таким образом, ПАН, обеспечивающий большее (в 1,22 раза) снижение межфазной поверхностной энергии на границе раздела пигмента с водой, показывает больший (в 1,17 раза) прирост в диспергировании диоксида титана в сравнении с ПЭС.

По результатам компьютерно-микрооптического анализа водно-акриловых суспензий диоксида титана в отсутствие ПАВ, было установлено, что при введении 10% пленкообразующего в воду (Рисунок 26), происходит частичное разрушение крупных агрегатов (99-198 мкм), сопровождающееся увеличением

содержания мелких фракций до 27%. При дальнейшем увеличении содержания пленкообразующего (20-30%), количество мелких фракций возрастает до 39 и 47% соответственно, при этом происходит полное разрушение крупных агрегатов размером от 99 до 198 мкм. На этой стадии в первую очередь дезагрегируют частицы связанные в основном по точечным и лишь затем по более прочным линейным и плоскостным контактам.

Введение в композиции поверхностно-активных аддитивов открывает дополнительные возможности целенаправленного изменения дисперсного состава. Глубина и направление этих изменений под влиянием ПАВ в системах с пленкообразующим, отличается от водных суспензий.

Как свидетельствуют экспериментальные данные, введение двух разновидностей ПАВ в водно-акриловые суспензии приводит к снижению размера частиц TiO_2 в ограниченной области концентрации (Рисунок 26, кривые 2÷4 а и 2÷4 б).

Максимум дезагрегирующей активности ПАВ в водно-акриловых суспензиях ($C_{пл}=10-20\%$) фиксировали при их концентрации на уровне $0,5 \text{ г/дм}^3$ (Рисунок 26, кривые 2-3 а,б). В более концентрированных суспензиях ($C_{пл}=30\%$) лучшие характеристики расклинивания и дезагрегации частиц пигмента аддитивами обеспечиваются в области меньших ($C_{ПАВ}=0,25 \text{ г/дм}^3$) концентраций (Рисунок 26, кривые 4 а,б).

За пределами указанных концентрационных участков ПАВ частицы TiO_2 укрупнялись. Процессы агрегации существенно интенсифицируются в суспензиях с 10 и 30% содержанием пленкообразующего. В суспензиях ($C_{пл}=10\%$) данные процессы наиболее ярко выражены в присутствии ПАН. Так, при увеличении концентрации ПАН от $0,5$ до 1 г/дм^3 , средний диаметр частиц пигмента увеличился на $1,99 \text{ мкм}$ (от $4,58$ до $6,57 \text{ мкм}$). Для ПЭС, на том же концентрационном участке, увеличение размера дисперсий было менее значительно – на $1,68 \text{ мкм}$ (от $4,95$ до $6,63 \text{ мкм}$). В более концентрированных ($C_{пл}=30\%$) по содержанию пленкообразующего суспензиях, при избыточном дозировании ПАВ ($> 0,25 \text{ г/дм}^3$) эффект вторичной агрегации для ПЭС остается примерно на том же уровне ($\Delta d=1,94 \text{ мкм}$); укрупнение частиц от $3,56 \text{ мкм}$ до $5,50 \text{ мкм}$ при увеличении ПЭС от $0,25$ до 1 г/дм^3 . Для ПАН увеличение среднестатистического диаметра от $3,80 \text{ мкм}$ до $4,60$ было существенно меньшим ($\Delta d=0,80 \text{ мкм}$), в сравнении с суспензией ($C_{пл}=10\%$).

Вышеуказанные закономерности развития процессов дезагрегации и агрегации наглядно демонстрируют микроизображения дисперсий диоксида титана в водно-акриловых суспензиях (Рисунок 27).

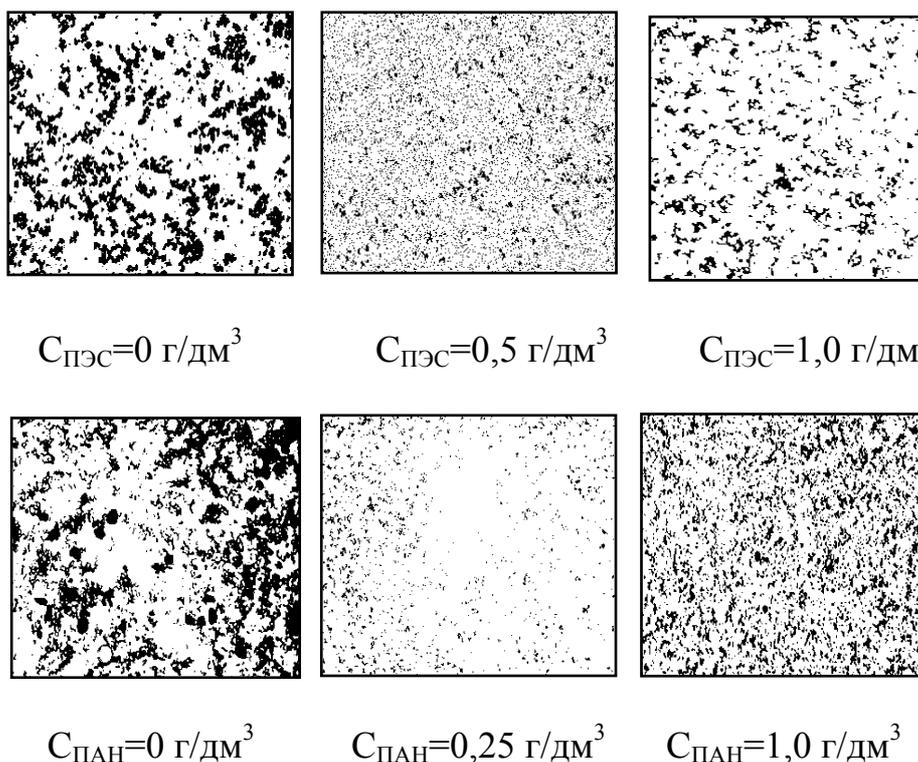


Рисунок 27 – Микроизображения дисперсий диоксида титана в суспензии с 10 % содержанием пленкообразующего при различной концентрации ПАВ

Как свидетельствуют экспериментальные данные характер изменения дисперсного состава TiO_2 в акриловых суспензиях согласуется с отдельными вкладками пленкообразующего и ПАВ.

При этом, чем больше содержание пленкообразующего в суспензиях, тем меньше вклад ПАВ в дезагрегацию дисперсий диоксида титана. Так, при $C_{пл}=10\%$ и $C_{ПАВ}=0,5 \text{ г/дм}^3$ значение $d_{ср}$ уменьшилось относительно систем без ПАВ на 3,15 мкм (ПЭС) и на 3,51 мкм (ПАН), а в среде с $C_{пл}=30\%$ и аналогичным содержанием ПАВ эта разница составляет 0,62 мкм (ПЭС) и 0,106 мкм (ПАН).

Это обусловлено, в первую очередь, изменением распределения по размерам дисперсий диоксида титана под воздействием пленкообразующего в водно-акриловых суспензиях (Рисунок 28б), в сравнении с водной (Рисунок 28а).

Сравнительный анализ представленных диаграмм показывает, что при введении в воду $0,5 \text{ г/дм}^3$ ПАН, происходит увеличение содержания мелких фракций ($\leq 6 \text{ мкм}$) на 32,3 % и агрегатов среднего размера (+6-63 мкм) на 36,6 % за счет полного разрушения фракций крупного размера (+99-198 мкм), которые составляли в отсутствии ПАВ 69,41%. Для водно-акриловых суспензий ($C_{пл}=10\%$), при том же содержании ПАН, происходит увеличение мелких фракций ($\leq 6 \text{ мкм}$) только на 17,6 % и агрегатов среднего размера (+6-63 мкм) лишь до 17,9 %, что ориентировочно в 2,0 раза меньше, чем воде.

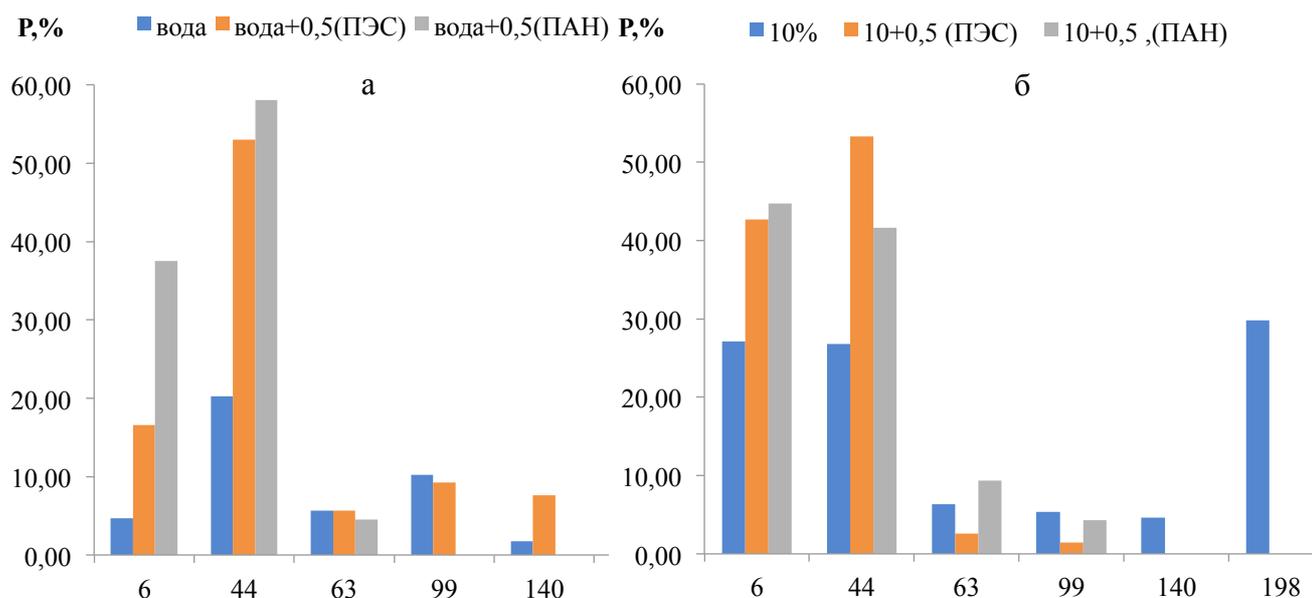


Рисунок 28 – Дифференциальные кривые распределения по крупности фракций твердофазных частиц пигмента в воде (а) и в 10 % растворе пленкообразующего (б) при $C_{\text{ПАВ}} = 0,5 \text{ г/дм}^3$

Это изменение дисперсного состава пигмента произошло в результате разрушения крупных агрегатов размером от 99 до 198 мкм, которые составляли в водной суспензии акрилового полимера только 39,8%, т.е., в 1,7 раза меньше, чем в воде. В результате, в данной суспензии минимальный среднестатистический диаметр частиц пигмента ($d_{\text{min}}=4,6 \text{ мкм}$) больше, чем тот же показатель в воде ($d_{\text{min}}=3,5 \text{ мкм}$).

ПЭС, при той же концентрации ($C_{\text{ПАВ}}=0,5 \text{ г/дм}^3$) в водно-акриловой суспензии, разрушает в первую очередь наиболее крупные агрегаты (>140 мкм) и частично - фракции размером (+63-99 мкм), что сопровождалось появлением большего количества частиц размером (+6-44 мкм), чем мелких ($\leq 6 \text{ мкм}$), в сравнении с ПАН. В результате, минимальный среднестатистический диаметр частиц пигмента в водно-акриловой суспензии с 10% содержанием пленкообразующего и $0,5 \text{ г/дм}^3$ ПЭС ($d_{\text{min}}=4,9 \text{ мкм}$) не имеет такой большой разницы с расклинивающим эффектом в воде ($d_{\text{min}}=4,3 \text{ мкм}$).

Результаты компьютерно-микрооптического анализа композиций с 30% содержанием пленкообразующего и $0,25 \text{ г/дм}^3$ ПАВ показывают (Рисунок 29 б), что в отсутствии крупных агрегатов (+99-198 мкм), адсорбционно-расклинивающее действие обоих аддитивов увеличивает содержание частиц размером (+6-44 мкм) только на 3,74%, за счет разрушения фракций +44-63 мкм. Как следствие, минимальный среднестатистический диаметр частиц пигмента в присутствии ПАН ($d_{\text{min}}=3,80 \text{ мкм}$) близок к этому же показателю с ПЭС ($d_{\text{min}}=3,56 \text{ мкм}$).

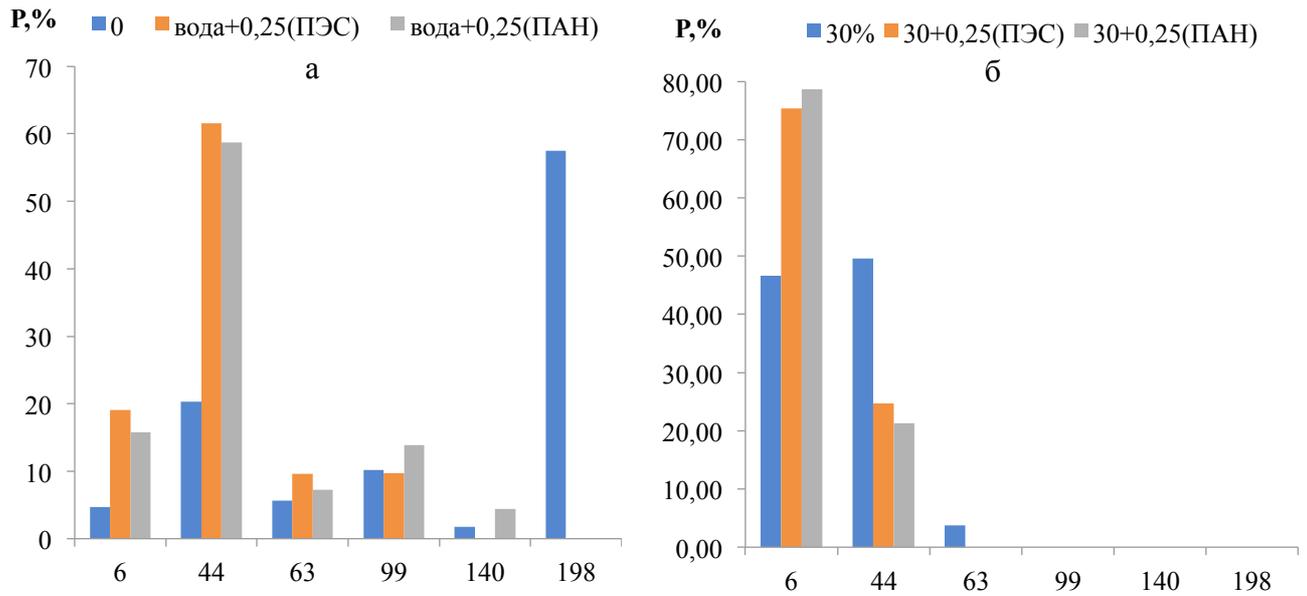


Рисунок 29 – Дифференциальные кривые распределения по крупности фракций твердофазных частиц пигмента в воде (а) и в 30 % растворе пленкообразующего (б) при $C_{\text{ПАВ}}=0,25 \text{ г/дм}^3$

Таким образом, поверхностно-активные аддитивы, при их дозировании в водно-акриловые композиции, разрушают агрегаты гораздо меньшие по размерам, чем они были в водной суспензии. Между тем, чем меньше агрегат по размеру, тем меньше дефектов (щелей, полостей и т.д) при сочленении частиц, тем труднее ПАВ проникает в их полости и тем труднее их разрушать. В результате, глубина дисперсных изменений пигмента под влиянием ПАВ в акриловых суспензиях снижается, в сравнении с водными (Рисунок 30).

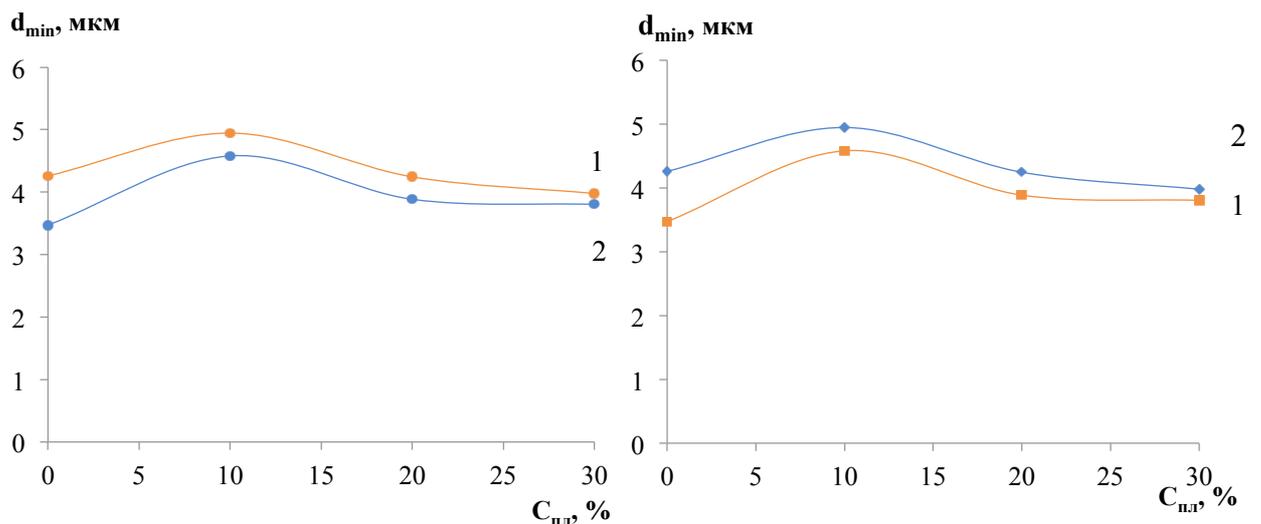


Рисунок 30 – Изменение минимального среднестатистического диаметра частиц в суспензиях с различным содержанием пленкообразующего 1– ПАН; 2 – ПЭС

Эти результаты позволяют понять, что решающее влияние на процессы разрушения агрегатов пигмента под воздействием ПАВ, оказывает распределение твердофазных частиц по размерам в жидкой дисперсионной среде. Сравнение диспергирующей активности двух ПАВ, при одном и том же распределении частиц дисперсной фазы по размерам, демонстрирует вторую определяющую роль в процессах дезагрегации пигмента. Эта роль заключается в понижении аддитивами межфазной поверхностной энергии на границе раздела пигмента с жидкой средой.

Компьютерно-микрооптический анализ показал, что введение одной и той же концентрации ПАВ ($C_{\text{ПАВ}}=0,5 \text{ г/дм}^3$) в одну и ту же суспензию ($C_{\text{пл}}=10\%$) вызывает максимальную интенсификацию процесса диспергирования частиц пигмента. Однако, эффект интенсификации под воздействием ПАН и ПЭС разный. Сопоставительный анализ показателей адсорбции ПАВ показывает причину этих различий. Величина адсорбции ПАН составляет $0,03 \text{ г/г}$, что в три раза выше способности ПЭС аккумулироваться на поверхности пигмента ($\Gamma=0,01 \text{ г/г}$). В результате, ПАН, обеспечивающий большее адсорбционное понижение прочности, демонстрирует больший диспергирующий эффект, чем ПЭС.

Максимальный эффект дезагрегации для ПАН и ПЭС при одной и той же концентрации ПАВ ($C_{\text{ПАВ}}=0,25 \text{ г/дм}^3$) в суспензии с большим содержанием пленкообразующего ($C_{\text{пл}}=30\%$) имеет равностепенный диспергирующий эффект.

Это объясняется близостью показателей адсорбции ПАН ($0,012 \text{ г/г}$) и ПЭС ($0,010 \text{ г/г}$) в этих суспензиях. Одинаковое понижение аддитивами межфазной поверхностной энергией на границе раздела пигмента с объемной фазой создает близкий эффект расклинивающего действия ПАВ.

4.5 Оптимизация составов лакокрасочных материалов

Результаты активного эксперимента направленные на выведение математической модели процесса диспергирования диоксида титана в акриловом пленкообразующем представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Многоуровневая план-матрица двухфакторного эксперимента

$C_{\text{ПАВ}}, \text{ г/дм}^3$	Содержание пленкообразующего в композиции, %							
	0		10		20		30	
	P, %	d, мкм	P, %	d, мкм	P, %	d, мкм	P, %	d, мкм
	ПЭС							
0	4,712	13,121	27,141	8,093	39,197	5,554	46,652	4,593
0,25	19,11	6,541	24,362	7,393	57,803	4,498	75,373	3,562
0,5	16,59	6,303	42,674	4,945	63,136	4,244	96,637	3,978

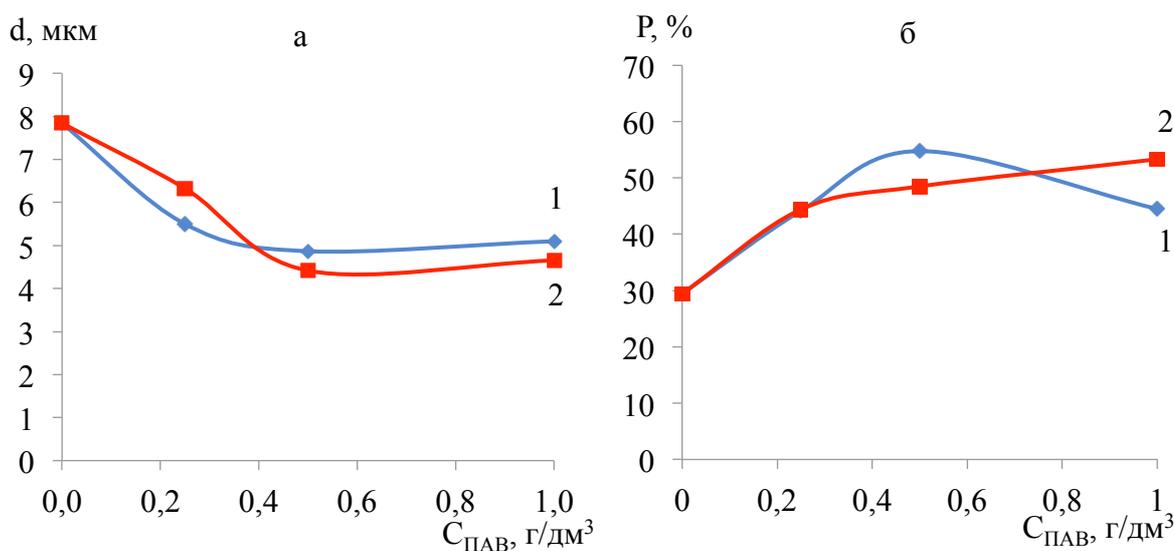
1	56,73	4,261	23,618	6,362	61,043	4,295	36,458	5,498
	ПАН							
0	4,712	13,121	27,141	8,093	39,197	5,554	46,652	4,593
0,25	19,11	6,541	24,362	7,393	57,803	4,498	75,373	3,562
0,5	16,59	6,303	42,674	4,945	63,136	4,244	96,637	3,978
1	56,73	4,261	23,618	6,362	61,043	4,295	36,458	5,498

Выборка значений среднестатистического диаметра и содержания мелких фракций по уровням факторов концентрации ПАВ и пленкообразующего представлена в таблице 10.

Таблица 10 – Выборка функций отклика по каждому уровню факторов концентрации ПАВ и содержания пленкообразующего

С _{ПАВ} , г/дм ³	Р, %	d, мкм	С _{пл} , %	Р, %	d, мкм
	ПЭС				
0	29,43	7,840	0	24,29	7,557
0,25	44,16	5,499	10	29,45	6,698
0,5	54,76	4,868	20	55,29	4,648
1	44,46	5,104	30	63,78	4,408
	ПАН				
0	29,43	7,840	0	34,50	8,369
0,25	44,40	6,324	10	33,38	6,062
0,5	48,49	4,416	20	53,12	4,437
1	53,28	4,658	30	54,60	4,370

На основе выборке экспериментального массива данных построены частные зависимости функций отклика от входных параметров (Рисунок 31).



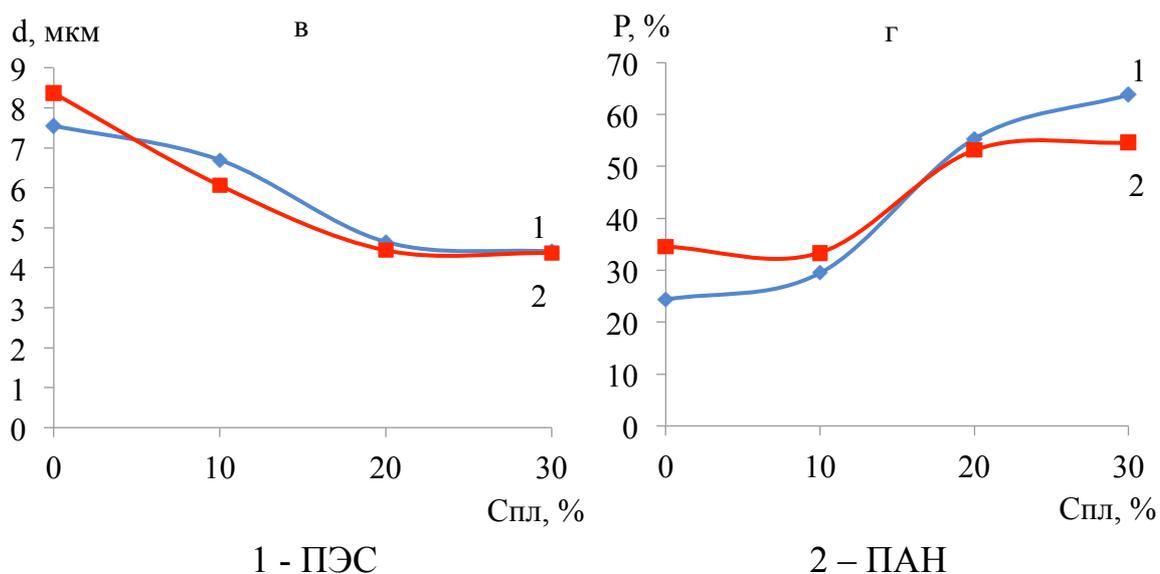


Рисунок 31 – Частные зависимости изменения среднестатистического диаметра (а, в) и содержания мелких фракций (б, г) от содержания ПАВ и пленкообразующего

Частные зависимости аппроксимированы однопараметрических уравнениями которые объединены многофакторные математические модели (Уравнения (16) и (17)).

Система «Акриловое пленкообразующее – ПЭС – TiO_2 »

$$d = (6,029C_{ПАВ}^2 - 8,136C_{ПАВ} + 7,204)(-0,5C_{пл}^{0,58} + 7,8) \frac{1}{5,62}, \quad (16)$$

$$P = \frac{1}{44,14} (6,029C_{ПАВ}^2 - 8,136C_{ПАВ} + 7,204)(3,2C_{пл}^{0,74} + 23), \quad (17)$$

Система «Акриловое пленкообразующее – ПАН – TiO_2 »

$$d = (6,38C_{ПАВ}^2 - 9,753C_{ПАВ} + 7,983)(-0,93C_{пл}^{0,43} + 8,37) \frac{1}{5,82}, \quad (18)$$

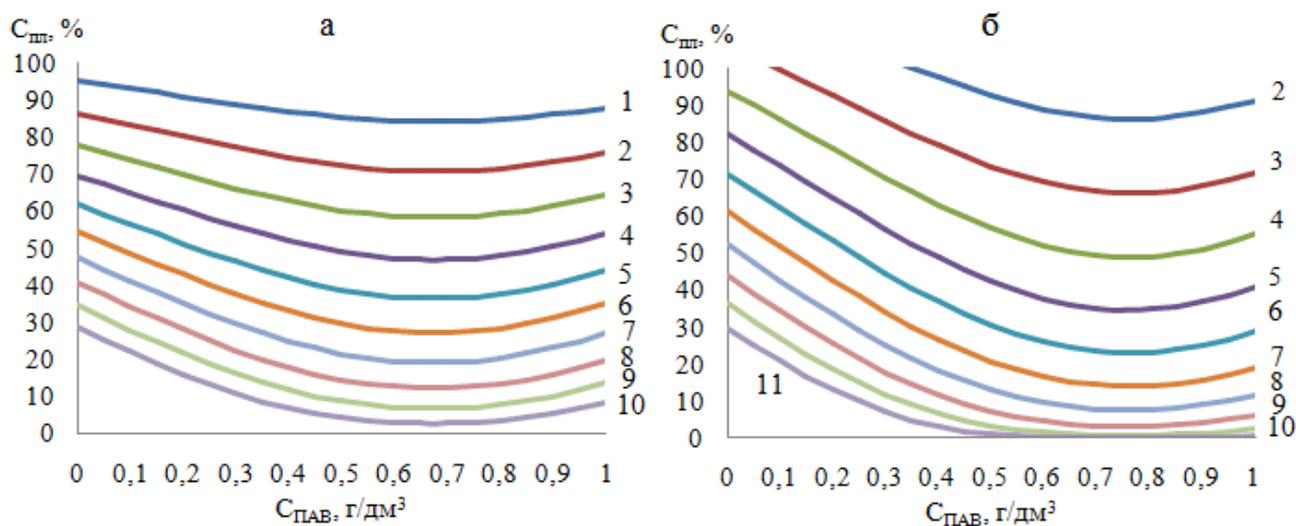
$$P = \frac{1}{43,9} (-0,93C_{пл}^{0,43} + 8,37) \left(\frac{0,00022C_{ПАВ}^5}{0,8 + (C_{ПАВ} - 14)^2} + 34 \right) \quad (19)$$

Расчеты показали удовлетворительную сходимость экспериментальных и значений функции отклика (для 95-го уровня значимости): $R > 0,92$ и $t_R > 2$.

Таблица 11 – Экспериментальные ($V_{\text{эксп}}$) и рассчитанные ($V_{\text{теор}}$) по уравнениям (10)-(12) значения функции отклика

ПЭС					
$C_{\text{пл}}, \%$	$C_{\text{ПАВ}}, \text{г/дм}^3$	$P_{\text{эксп}}, \%$	$P_{\text{теор}}, \%$	$d_{\text{эксп}}, \text{мкм}$	$d_{\text{теор}}, \text{мкм}$
20	0,5	61,04	65,07	4,295	4,097
30	0	46,65	42,24	4,593	4,553
10	0,5	26,53	28,58	6,303	6,444
ПАН					
20	1	59,31	64,34	3,991	3,959
30	0	46,65	36,33	4,593	5,974
10	0,5	44,72	38,59	4,580	4,739

На основе обобщенных уравнений (16) и (17), получены номограммы (Рисунок 32), позволяющие определять значения вышеуказанных параметров для достижения фиксированных значений среднестатистического диаметра. Так, значения $d=4$ мкм при содержании пленкообразующего в системе 30 % может быть достигнуто при концентрации ПАН 0,29 г/дм³ и ПЭС 0,35 г/дм³. С увеличением содержания пленкообразующего (40%) тот же размер частиц может быть достигнут при меньшей концентрации ПАН ($C_{\text{ПАВ}}=0,12$ г/дм³) и ПЭС ($C_{\text{ПАВ}}=0,23$ г/дм³).



а – ПЭС;

б – ПАН

$d, \text{мкм}$:

1 – 1,0; 2 – 1,5; 3 – 2,0; 4 – 2,5; 5 – 3,0; 6 – 3,5; 7 – 4,0; 8 – 4,5; 9 – 5,0; 10 – 5,5; 11 – 6,0

Рисунок 32 – Линии фиксированных среднестатистических диаметров частиц пигмента от содержания пленкообразующего и концентрации ПАВ

Таким образом, построенные двухфакторные номограммы, позволяют решать прикладные задачи в области оптимизации составов акриловых суспензий, обеспечивающих максимальное диспергирование пигментных агрегатов.

Выводы по четвертому разделу

1. По результатам проведенных исследований доказана возможность применения полиэфирсилоксанового сополимера и полиакрилата натрия в лакокрасочных композициях на основе водной дисперсии акрилового полимера и диоксида титана в качестве модифицирующих добавок диспергирующего действия.

2. Выявлена узкая область концентраций двух разновидностей ПАВ, обеспечивающих максимальные характеристики расклинивания и дезагрегации частиц пигмента. Минимум среднестатистического диаметра пигмента при содержании пленкообразующего 10 и 20% обеспечивается при введении 0,5 г/дм³. В более концентрированных суспензиях $C_{пл}=30\%$ требуется уменьшить введение ПАВ в 2 раза ($C_{ПАВ}=0,25$ г/дм³). Избыточное концентрирование ПАВ приводит к процессам вторичной агрегации.

3. Установлено, что расклинивающее давление (напряжение сдвига), создаваемое ПАВ, тем больше, чем больше размер агрегатов частиц пигмента. Глубина дисперсных изменений пигмента под влиянием ПАВ в акриловых суспензиях снижается, в сравнении с водными, в результате разрушения крупных агрегатов пленкообразующим.

4. При одном и том же распределении частиц пигмента по размерам эффект ПАВ тем выше, чем больше величина адсорбционно-расклинивающего действия. Полиакрилат натрия, обеспечивающий большее адсорбционное понижение прочности, демонстрирует больший диспергирующий эффект, чем полиэфирсилоксановый сополимер. Величина адсорбции ПАН составляет 0,03 г/г, что в три раза выше способности ПЭС аккумулироваться на поверхности пигмента ($\Gamma=0,01$ г/г) при одном и том же дозировании ПАВ ($C_{ПАВ}=0,5$ г/дм³) в суспензию ($C_{пл}=10\%$).

5. Максимальный эффект дезагрегации для ПАН и ПЭС при одной и той же концентрации ПАВ ($C_{ПАВ}=0,25$ г/дм³) в суспензии с большим содержанием пленкообразующего ($C_{пл}=30\%$) имеет равностепенный диспергирующий эффект в результате близости показателей адсорбции ПАН (0,012 г/г) и ПЭС (0,010 г/г).

6. Разработаны обобщенные модели и на их основе номограммы для определения степени диспергирования пигмента от количественных содержаний в водно-акриловых композициях пленкообразующего и аддитивов ПАН и ПЭС.

5. СТАБИЛИЗИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ АДДИТИВОВ В ВОДНЫХ И АКРИЛОВЫХ СУСПЕНЗИЯХ ДИОКСИДА ТИТАНА

Установленное диспергирующее действие ПАВ приводит к разделению больших агломератов пигментов на мелкие, что вызывает увеличение количества твердофазных частиц и, как следствие, свободной межфазной энергии гетерогенной системы. Между тем, как известно [109] свободная энергия системы всегда стремится к уменьшению, поэтому в дисперсных системах всегда могут самопроизвольно протекать процессы, сопровождающиеся снижением этой энергии. Вследствие этого, дезагрегированные частицы пигментов, не имеющие достаточного адсорбционного покрытия, вновь образуют коагуляционные структуры или флоккулы с меньшим запасом поверхностной энергии, что делает систему агрегативно неустойчивой. Агрегативная неустойчивость уменьшающая конечную степень дисперсности, влечет за собой неустойчивость седиментационную (кинетическую), связанную с постепенным осаждением твердых частиц под влиянием силы тяжести [110]. Для предотвращения вышеуказанных процессов необходима стабилизация пигментных дисперсий.

При этом надежная стабилизация достигается при формировании межфазного (структурно-механического или адсорбционно-сольватного) барьера, определяемого толщиной слоя, значение которого должно превышать зону действия сил притяжения частиц. В этой связи представлялось целесообразным исследовать стабилизирующий эффект двух разновидностей амфифильных полимерных соединений (полиэфирсилоксановый сополимер, полиакрилат натрия) в водно-акриловых композициях с диоксидом титана рутильной формы.

5.1 Методика измерения и подготовка проб для измерения седиментационной устойчивости суспензий диоксида титана

Влияние концентрационных режимов пленкообразующего и ПАВ на седиментационную устойчивость суспензий диоксида титана определяли весовым методом, сущность которого заключалась в периодическом взвешивании осадка, собирающегося на чашечке торсионных весов (марка ВТ-500) [111].

В опытах варьировали массовое содержание акриловой дисперсии путем разбавления водой ($C_{\text{пл}}=0\div 5$ г/дм³), расходы поверхностно-активных веществ ($C_{\text{ПАВ}}=0\div 4$ г/дм³). Массу диоксида титана в суспензиях задавали постоянной 0,1 г. Исследования проводили в термостатируемом режиме при температуре 20 °С.

Для более полного смачивания порошка диоксида титана и стабилизации всех равновесных характеристик суспензию перемешивали 30 мин.

В цилиндр на 50 мл вводили 25 мл суспензии и тщательно перемешивали. Немедленно после окончания перемешивания в центр мерного цилиндра

опускали чашечку торсионных весов и включали секундомер. Рычагом натяжения устанавливали указатель массы на значении 0,14 г и фиксировали время достижения указанной массы на чашечке весов, погруженной в суспензию. Скорость седиментации рассчитывали по уравнению (20):

$$v = \frac{m}{t} \quad (20)$$

где v – скорость седиментации, г/с; m – масса осадка, г; t – время, с.

5.2 Стабилизирующий эффект аддитивов в водно-акриловых суспензиях диоксида титана

На основании полученных данных были построены кинетические зависимости скорости седиментации.

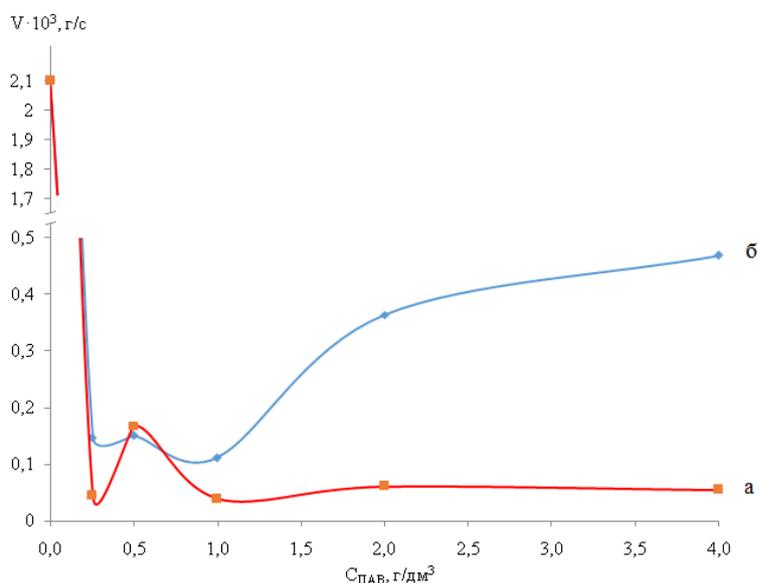


Рисунок 32 – Влияние концентрации ПАВ на скорость седиментации пигмента в водных суспензиях: а – ПАН, б – ПЭС

Введение ПАВ в воду сопровождалось существенными изменениями в кинетике осаждения частиц пигмента. Судя по характеру изменения скорости, максимум стабилизирующей активности обоих аддитивов наблюдается при их содержании в суспензии на уровне 1,0 г/дм³. Наибольшим стабилизирующим эффектом обладает ПАН (Рисунок 32, кривая а); при увеличении его содержания в суспензиях от 0 до 1,0 г/дм³ скорость седиментации уменьшилась в 53,2 раза (относительно воды без ПАВ) и составила 0,039 · 10⁻³ г/с. При изменении в тех же пределах количественных содержаний ПЭС (Рисунок 32, кривая б) значение V уменьшилось до 0,112 · 10⁻³ г/с, то есть эффект данного ПАВ в 3,0 раза меньше, чем у ПАН.

За пределами указанного концентрационного участка ($C_{\text{ПАВ}} > 1$ г/дм³) в

водных суспензиях диоксида титана фиксировали незначительное увеличение скорости осаждения частиц пигмента ($V=0,054 \cdot 10^{-3} \div 0,061 \cdot 10^{-3} \text{ г/с}$), в то время как с ПЭС этот прирост был ярко выражен. Скорость седиментации в водных суспензиях с концентрацией ПЭС 2 и 4 г/дм^3 составила $0,364 \cdot 10^{-3} \text{ г/с}$ и $0,469 \cdot 10^{-3} \text{ г/с}$ соответственно.

Характер изменения стабилизирующей активности аддитивов объясняется в рамках установленной закономерности развития процессов дезагрегации твердофазных частиц пигмента при их совмещении с водной дисперсионной средой исследуемых суспензий (Рисунок 33).

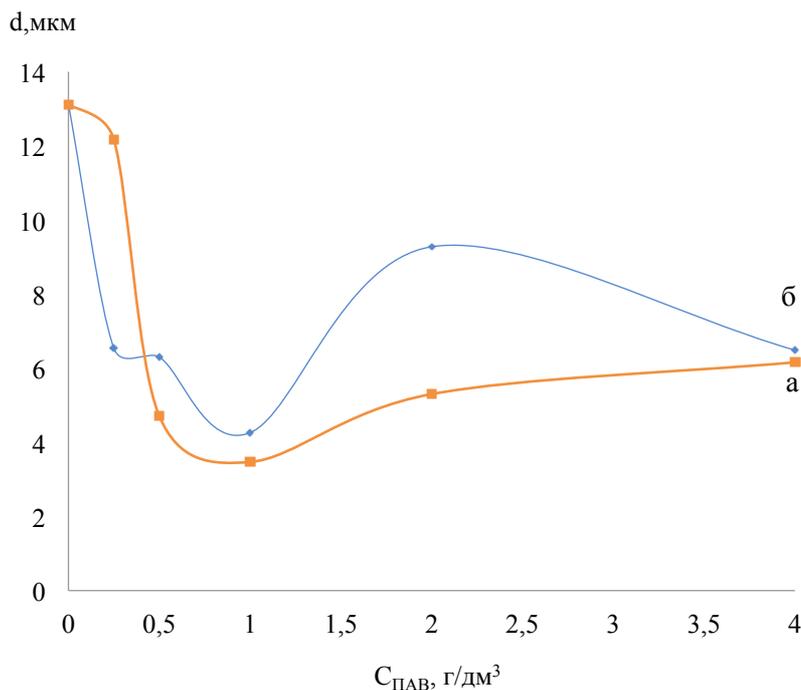


Рисунок 33 – Изменение среднестатистического диаметра частиц пигмента в водных суспензиях в присутствии поверхностно-активных добавок: а – ПАН; б – ПЭС

Введение как ПАН (Рисунок 33, кривая а), так и ПЭС (Рисунок 33, кривая б) приводит к интенсификации процессов дезагрегации твердофазных частиц диоксида титана в результате адсорбционного понижения прочности агрегатов пигмента.

При этом прослеживается тесная корреляция между этими тремя зависимостями: минимуму скорости седиментации V (Рисунок 32) отвечает минимум значений среднестатистического диаметра $d_{\text{ср}}$ (Рисунок 33) и максимум расклинивающей активности ПАВ (Рисунок 34).

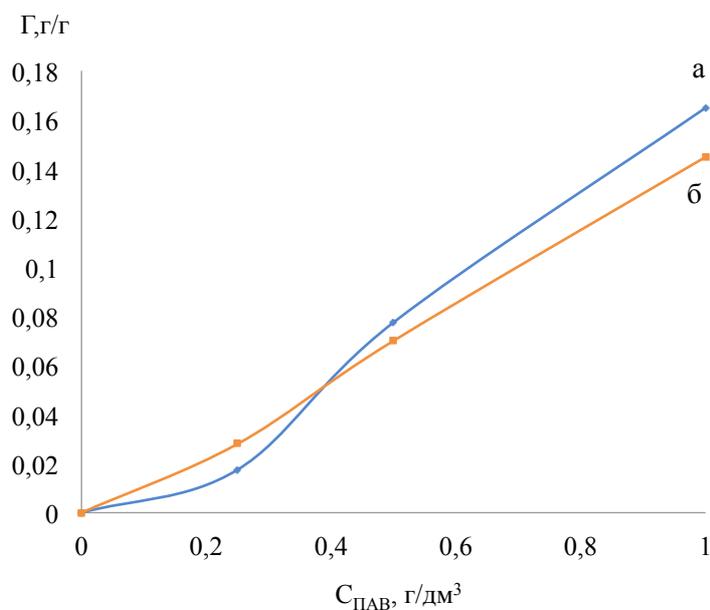


Рисунок 34 – Изотермы ($T=298 \text{ K}$) адсорбции аддитивов на поверхности диоксида титана: а – ПАН; б – ПЭС

Максимальный дезагрегирующий эффект по отношению к диоксиду титана, судя по характеру изменения среднестатистического диаметра (Рисунок 33, кривые а и б), фиксировали в той же области концентраций аддитивов ($C_{\text{ПАВ}}=1 \text{ г/дм}^3$). Среднестатистический диаметр уменьшился на 8,86 мкм (ПЭС) и на 9,65 мкм (ПАН) в сравнении с немодифицированной водной суспензией ($d=13,12 \text{ мкм}$).

ПАН, обеспечивающий большее снижение межфазной поверхностной энергии на границе раздела пигмента с водой ($\Gamma=0,195 \text{ г/г}$ при $C_{\text{ПАВ}}=1 \text{ г/дм}^3$), чем ПЭС ($\Gamma=0,145 \text{ г/г}$ при $C_{\text{ПАВ}}=1 \text{ г/дм}^3$), показывает больший прирост в диспергировании диоксида титана. Как следствие, при незначительном изменении вязкости дисперсионной среды (Таблица 12), в водных суспензиях с ПАН, более мелкие частицы пигмента оседают медленнее, чем в суспензиях с ПЭС.

Таблица 12 – Зависимость вязкости дисперсионной среды водных суспензий от концентрации аддитивов

$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$C_{\text{ПАВ}}, \text{г/дм}^3$					
	0	0,25	0,5	1	2	4
ПАН	1,375	1,390	1,395	1,420	2,095	2,481
ПЭС	1,375	1,380	1,395	1,410	1,901	2,225

На втором этапе были проведены исследования влияния ПАВ на скорость осаждения частиц TiO_2 с различным содержанием пленкообразующего в воде.

Влияние природы и количественных содержаний аддитивов на седиментационную устойчивость дисперсий диоксида титана в водно-акриловых суспензиях отражает зависимости на Рисунок 35.

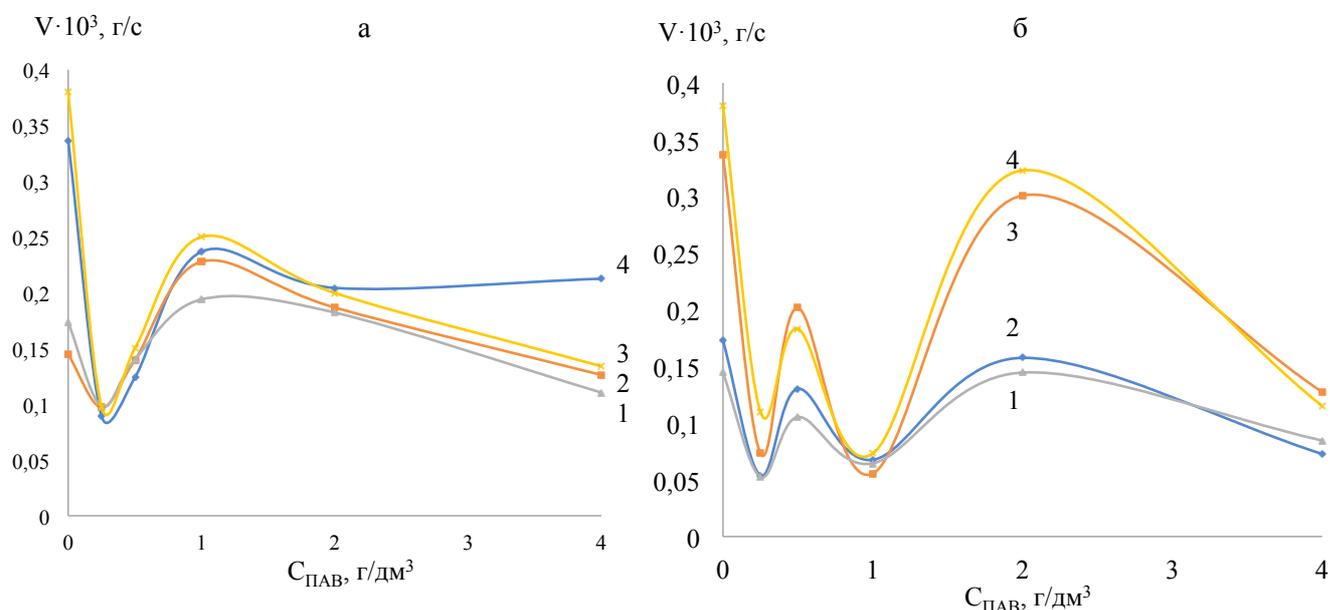


Рисунок 35 – Влияние содержания пленкообразующего и концентрации поверхностно-активных веществ на скорость седиментации,

$C_{пл}$: 1– 0,5 г/дм³, 2–1 г/дм³, 3– 4 г/дм³, 4–5 г/дм³: а – ПАН; б – ПЭС

Судя по снижению скорости седиментации при введении 0,5 г/дм³ акрила в воду (Рисунок 35) произошло блокирование части поверхности диоксида титана макромолекулами пленкообразующего. Об этом свидетельствует увеличение значений Γ до 0,05 г/дм³ (Рисунок 36).

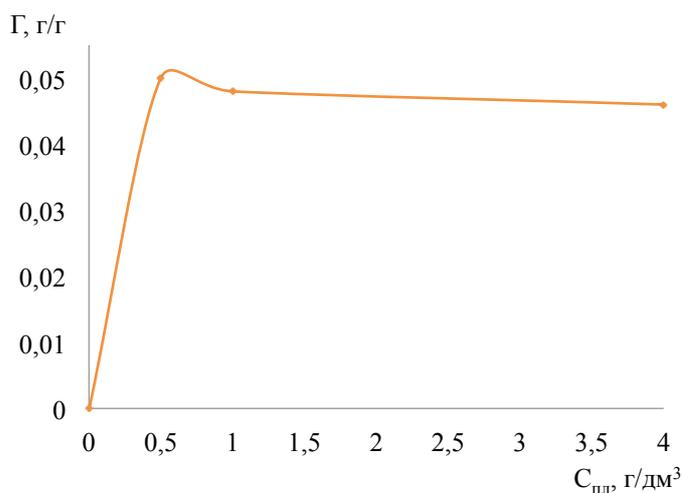


Рисунок 36 – Изотерма ($T=298$ К) адсорбции пленкообразующего на поверхности пигмента

Резкое снижение в том смысле, что в отсутствии ПАВ скорость оседания была $0,38 \cdot 10^3$ г/с, при добавлении модификатора снизилась до $0,12 \cdot 10^3$.

Анализ полученных результатов показывает, что в отсутствии ПАВ ($C_{\text{ПАВ}}=0$ г/дм³) скорость седиментации в суспензиях зависит от содержания в них пленкообразующего. В сравнении с показателем седиментации TiO₂ в воде скорость осаждения твердофазных частиц уменьшается в водно-акриловой суспензии ($C_{\text{пл}}=0,5$ г/дм³) в 15 раз и составляет $0,145 \cdot 10^3$ г/с.

Установлено, что введение $0,5$ г/дм³ акрила в воду, (Рисунок 37) сопровождается уменьшением среднестатистического диаметра частиц пигмента на $8,41$ мкм (от $13,12$ до $4,71$ мкм).

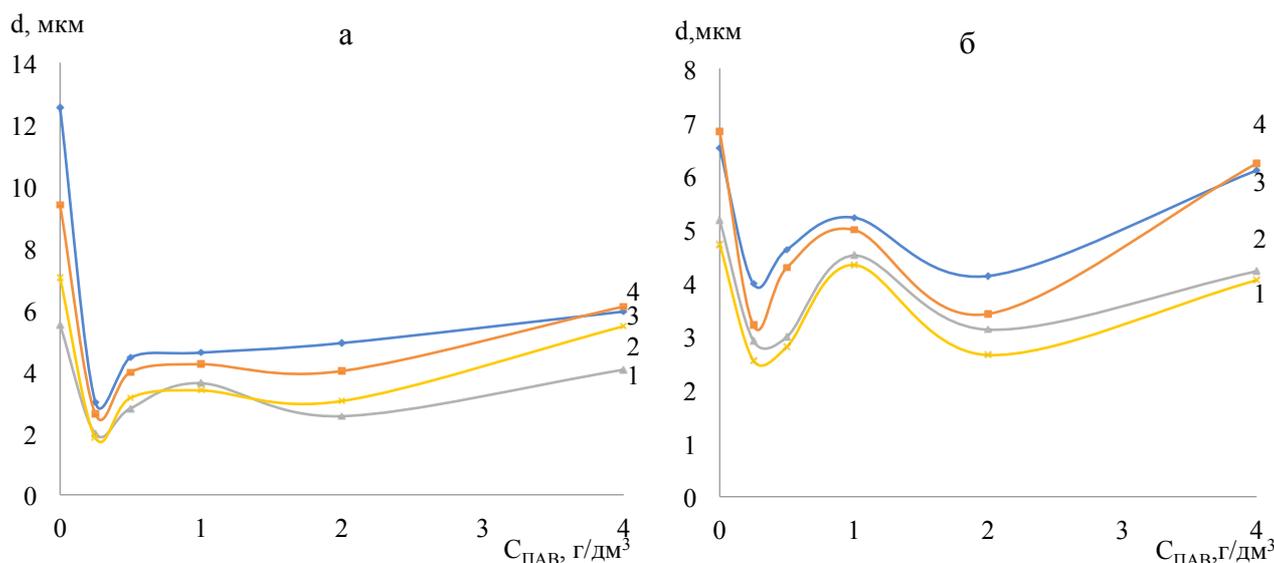


Рисунок 37 – Изменение среднестатистического диаметра частиц пигмента в присутствии поверхностно-активных веществ с содержанием пленкообразующего в системе:

$C_{\text{пл}}$: 1– $0,5$ г/дм³; 2– 1 г/дм³; 3– 4 г/дм³; 4– 5 г/дм³: а – ПАА; б – ПЭС

Однако при дальнейшем повышении содержания акрила наблюдается тенденция к снижению темпов стабилизации. Увеличение концентрации пленкообразующего в 10 раз (от $0,5$ до 5 г/дм³) уменьшает скорость седиментации только в 5,5 раза ($V=0,38 \cdot 10^{-3,2}$). Это в три раза меньше эффекта, наблюдаемого при введении $0,5$ г/дм³ акрила (Рисунок 35, кривая 1, $C_{\text{ПАВ}}=0$). Эффект стабилизации твердофазных дисперсий пигмента в суспензиях в отсутствии поверхностно-активных добавок ограничивает процесс ассоциации макромолекул. Данный эффект усиливается по мере увеличения концентрации пленкообразующего. При этом число макромолекул, связанных непосредственно с твердой поверхностью снижается, так как на ней закрепляются лишь некоторые сегменты молекул из ассоциатов. Об этом свидетельствует последовательное снижение значений адсорбции (от $0,050$ до

0,045 г/г), несмотря на повышение содержания пленкообразующего в воде (Рисунок 36). Как результат, интенсивность процессов дезагрегации постепенно ослабевает. При переходе концентрации пленкообразующего от 0,5 до 5 г/дм³ значения среднестатистического диаметра частиц постепенно увеличиваются от 4,71 до 6,51 мкм (Рисунок 36) и более крупные агрегаты оседают быстрее (Рисунок 35).

Минимальная скорость осаждения дисперсий диоксида титана при дозировании 0,25 г/дм³ ПАН была на уровне 0,097 г/с при любом содержании ($C_{\text{пл}}=0,5\div 5$ г/дм³) акрила в суспензиях (Рисунок 35, а). При введении такой же концентрации ($C_{\text{ПАВ}}=0,25$ г/дм³) другой разновидности амфифильного соединения ПЭС (Рисунок 35, б) фиксировали снижения скорости седиментации до показателя 0,053 г/с в суспензиях с ограниченным содержанием акрила ($C\leq 1$ г/дм³). Однако при дальнейшем повышении концентрации пленкообразующего ($C>1$ г/дм³) в суспензиях седиментационная устойчивость снижалась, что отражает увеличение скорости осаждения TiO₂ до $0,110 \cdot 10^{-3}$ г/с при $C_{\text{пл}}=5,0$ г/дм³.

Причину изменения влияния ПЭС на устойчивость суспензий по мере увеличения концентрации пленкообразующего позволяет понять их сравнительный анализ со значениями среднестатистического диаметра частиц в изоконцентрационных суспензиях (Рисунок 37). В водно-акриловых суспензиях с содержанием пленкообразующего от 0,5 до 1 г/дм³ минимальный $d_{\text{ср}}$ составил 2,64÷3,1 мкм ($C_{\text{ПАВ}}=0,25$ г/дм³). Дальнейшее концентрирование акрила ($C_{\text{пл}}=4\div 5$ г/дм³) при том же дозировании ПЭС сопровождалось увеличением среднестатистического размера частиц до 4,30÷4,61 мкм. В отличие от ПЭС, во всех суспензиях максимуму расклинивающей активности ПАН ($C_{\text{ПАВ}}=0,25$ г/дм³) соответствует одному и тому же минимуму среднестатистического диаметра (2-3 мкм). Независимость ПАН от содержания пленкообразующего в суспензиях наглядно демонстрирует близость показателей его адсорбции при одной и той же концентрации ПАВ, как в водно-акриловых суспензиях (Рисунок 38), так и в водных (Рисунок 34).

Это указывает на отсутствие конкурентной адсорбции между полимером и вводимым ПАВ, то есть, ПАН сорбируется на активных участках поверхности пигмента, свободных от макромолекул пленкообразующего. Снижение величины дисперсных процессов диоксида титана в присутствии ПЭС и, как следствие, седиментационной устойчивости в концентрированных водно-акриловых суспензиях связано с уменьшением адсорбции полиэфирсилоксанового сополимера. При увеличении содержания пленкообразующего в воде ($C_{\text{пл}}\geq 1$ г/дм³), то есть по мере блокирования поверхности пигмента акрилом, значение адсорбции ПЭС на пигменте снижались от 0,025 до 0,015 г/дм³.

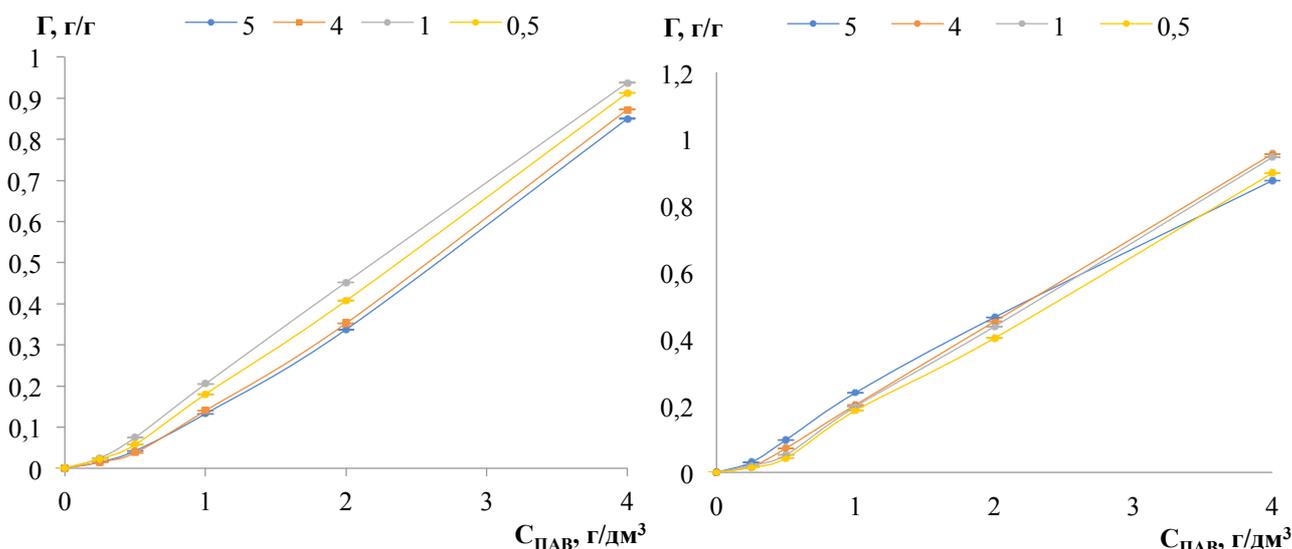


Рисунок 38 – Изотермы ($T=298\text{ K}$) адсорбции в присутствии поверхностно-активных веществ при содержании в системе пленкообразователя: 1-0,5 г/дм³; 2-1 г/дм³; 3-4 г/дм³; 4-5 г/дм³: а – ПАН; б – ПЭС

Поверхностно-активные свойства дифильных соединений, определяются природой контактирующих фаз и качественно-количественной характеристикой дисперсионной среды. По результатам исследований установлено, что эти вещества адсорбируются на поверхности диоксида титана в водно-акриловых суспензиях и при концентрации $C_{\text{ПАВ}}=0,25\text{ г/дм}^3$ создают максимальное, адсорбционно-расклинивающее действие. В результате разрушения крупных агрегатов частиц пигмента происходит уменьшение среднестатистического диаметра твердофазных частиц дисперсий. Уменьшение размера частиц сопровождается закономерным уменьшением частиц с известным уравнением Стокса.

Введение двух разновидностей аддитивов в водно-акриловые суспензии открывают дополнительные возможности к снижению скорости седиментации. Как свидетельствуют экспериментальные данные, в водно-акриловых суспензиях при всех вариациях пленкообразующего, максимум стабилизирующей активности обоих ПАВ смещается в область меньших концентраций ($C_{\text{ПАВ}}=0,25\text{ г/дм}^3$), по сравнению с суспензиями TiO_2 в воде.

В результате адсорбционного блокирования макромолекулами пленкообразующего коагуляционных активных центров происходит процесс разделения крупных агрегатов твердофазных частиц на более мелкие, о чем свидетельствуют результаты компьютерно-микрооптического анализа водно-акриловых суспензий диоксида титана.

Выводы по пятому разделу

1. Эффект стабилизации дисперсий диоксида титана в водно-акриловых композициях является аддитивной величиной, определяемой вкладом пленкообразующего и поверхностно-активного вещества.

2. Процессы седиментации определяются адсорбционно-расклинивающим действием поверхностно-активных веществ, которые, в свою очередь, изменяются в зависимости от концентрации акрила и вводимых аддитивов.

3. ПЭС и ПАН являются эффективными стабилизирующими и диспергирующими поверхностно-активными веществами, что позволяет при дозированном их расходе получать седиментационно-устойчивые композиции без расслоения и выпадения осадка. Доказано то, что скорость оседания при добавлении аддитивов значительно уменьшилась и вышла на минимальное значение. Расслоение сводится к нулю за счет увеличения дисперсионных процессов.

4. В рецептурах водно-акриловых дисперсий рекомендуется введение 0,25 г/дм³ ПАВ, которые обеспечивают снижение седиментации в 3,5÷3,9 раза в сравнении с немодифицированными суспензиями.

6. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ И АНТИКОРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ АКРИЛОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

С учетом ранее установленных физико-химических закономерностей по влиянию природы и расходов поверхностно-активных веществ, пигментов, пленкообразующих, нами проведены дополнительные опытные исследования в режимах, приближенных к технологическим, с целью оптимизации как составов лакокрасочных композиций, так и структурно-механических, защитных и декоративных свойств покрытий.

В рамках лабораторных исследований испытывали покрытия модифицированных составов, полученных после предварительного наненсении их на стальную подложку (сталь 3) по таким структурно-механическим и декоративным характеристикам как адгезия (А, балл), укрывистость (Д, г/м²), время сушки (τ, час), пористость и блеск.

Одновременно для оценки защитных свойств покрытий исследовали влияние содержания ПАВ (0,25÷4 г/дм³) на процессы коррозии стали в атмосферных и водносолевых средах. Количественные содержания ПАВ в композициях варьировали при постоянном содержании пленкообразующего (60%), растворителя (10%) и пигмента (30 %).

6.1 Методика измерения качества покрытий водно-дисперсионных акриловых композиций

Скорость коррозии определяли в 10% растворе серной кислоты (по массе) в соответствии со стандартом ISO 11845:2020 (en) на стальных пластинах размером 65 мм × 25 мм × 1 мм (длина × ширина × толщина). Время испытания составило 60 минут. Скорость коррозии как функция времени была рассчитана с использованием уравнения:

$$V_k = \frac{m_1 - m_2}{S \times t};$$

где m_1 – вес пластинок погружения в раствор испытательной среды, грамм;
 m_2 – вес пластинок после погружения в раствор испытательной среды, грамм;

$S=0,00325\text{м}^2$ - общая площадь плиты;

t - время испытания, в минутах.

Скорость коррозии определяли гравиметрическим методом (взвешивание пластин до и после выдержки в 10% растворе серной кислоты). Покрытие наносили на пластины методом заливки и выдерживали 24 часа при температуре $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$. Время теста 60 минут. Каждый образец взвешивали не менее 5 раз. Результаты показывают средние значения.

Адгезию покрытий к стальной подложке оценивали в соответствии со стандартом ISO 11845:2020 (en) на стальных пластинах размером 150×70×2 мм

(длина×ширина×толщина) при естественном (солнечном) свете. Покрытие наносили на пластины методом заливки и выдерживали 24 ч при температуре 20 ± 5 °С. Все образцы были исследованы не менее 5 раз. Результаты показывают средние значения.

Для сопоставления экспериментально полученных показателей адгезии с данными, полученными по результатам физико-химических исследований, были рассчитаны показатели работы адгезии W_a (Дж/м²). Работу адгезии на стальной подложке рассчитывали согласно объединенному уравнению Дюпре-Юнга:

$$W_a = \delta_{ж-г} \times (1 + \cos\theta),$$

где $\delta_{ж-г}$ – поверхностное натяжение на границе «раствор водно-акриловой композиции/воздух», Дж/м²; θ – краевой угол смачивания стальной подложки, (градусов).

Блеск покрытий определяли в соответствии со стандартом ISO 2813:1994 на блескомере БФ5–60/60, по инструкции к прибору.

Внешний вид покрытий оценивали на стальных пластинах размером 150×70×2 мм (длина×ширина×толщина) при естественном (солнечном) свете. Покрытие наносили на пластины методом заливки и выдерживали 24 ч при температуре 20 ± 5 °С. Все образцы были исследованы не менее 5 раз.

Влияние ПАВ на работу адгезии растворов промышленных ВД-ЛКМ (содержание акрилового пленкообразующего 60 % по массе) к стальной подложке представлено на рисунке 39.

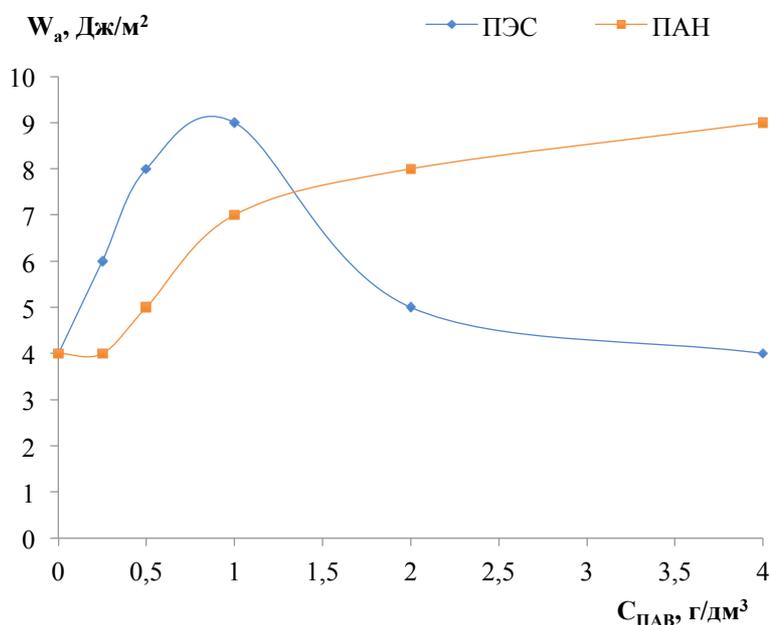


Рисунок 39 – Влияние поверхностно-активных веществ на работу адгезии растворов промышленных акриловых красок (содержание пленкообразующего 60 % по массе) к стальной подложке

Введение ПАВ в лакокрасочные композиции улучшает адгезию покрытия (с 3 до 1 балла по ISO 11845:2020 (ru)). Оба исследованных ПАВ одинаково улучшают адгезию. При этом оптимальный диспергирующий активности ПАВ соответствует максимальной адгезии покрытия.

Для оценки влияния ПАВ на стойкость акриловых покрытий к воздействию соляного тумана провели исследование скорости коррозии в 60 % растворе NaCl, представленные на Рисунке 41. Введение ПАН (Рисунок 40) в краски значительно уменьшает скорость коррозии покрытий в дистиллированной воде на 45 %. Для ПЭС данного эффекта не зафиксировано.

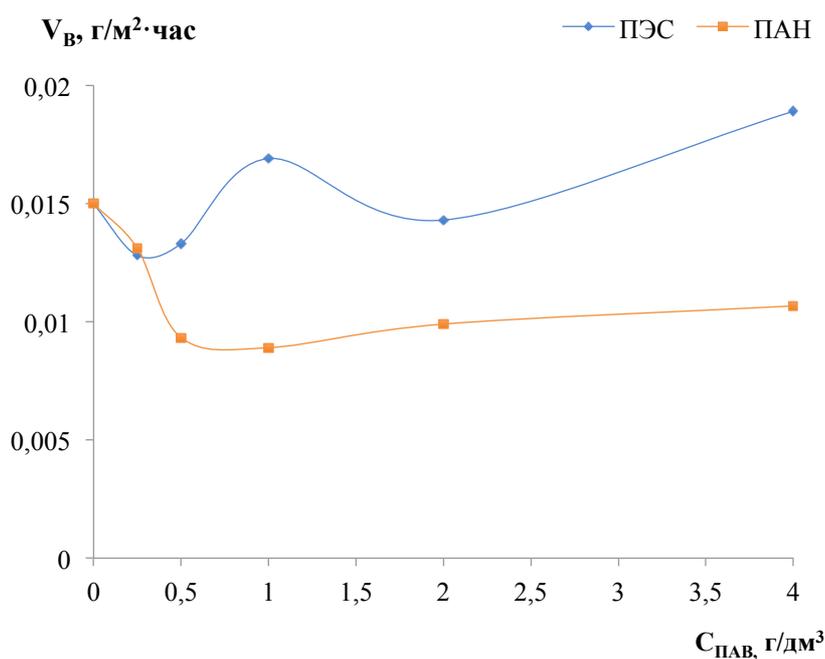


Рисунок 40 – Влияние содержания поверхностно-активных веществ на скорость коррозии стальной подложки защищенной акриловым покрытием в дистиллированной воде (в течение 30 минут и температуре (25 ± 2) °C)

Кроме того, введение ПАВ (Рисунок 41) так же уменьшает скорость коррозии покрытий в 60 % растворе NaCl. Для ПАН данное уменьшение составляет – 60 %, а для ПЭС только 10...12 %.

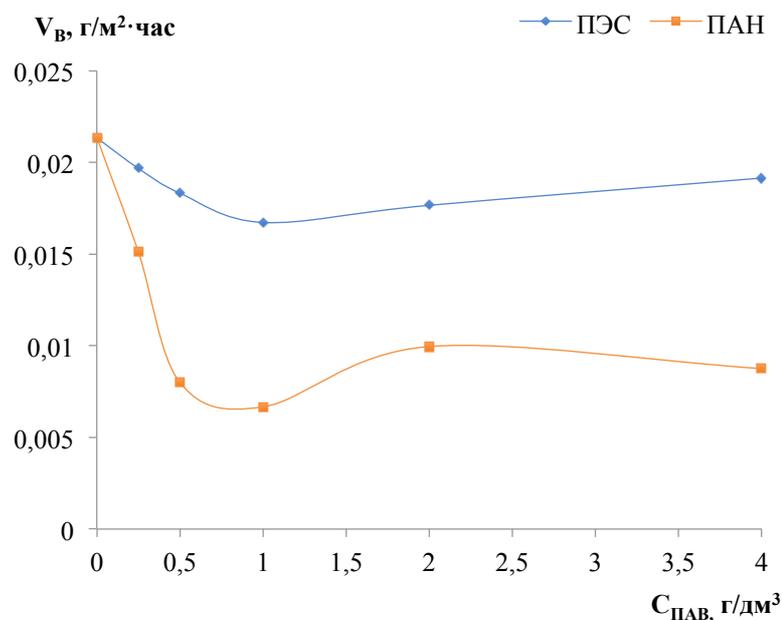


Рисунок 41 – Влияние содержания поверхностно-активных веществ на скорость коррозии стальной подложки защищенной акриловым покрытием в 60 % растворе NaCl (в течение 30 минут и температуре $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$)

Для оценки влияния ПАВ на декоративные характеристики акриловой эмали исследовали блеск покрытий. Влияние ПАВ на блеск покрытий представлено на рисунке 42.

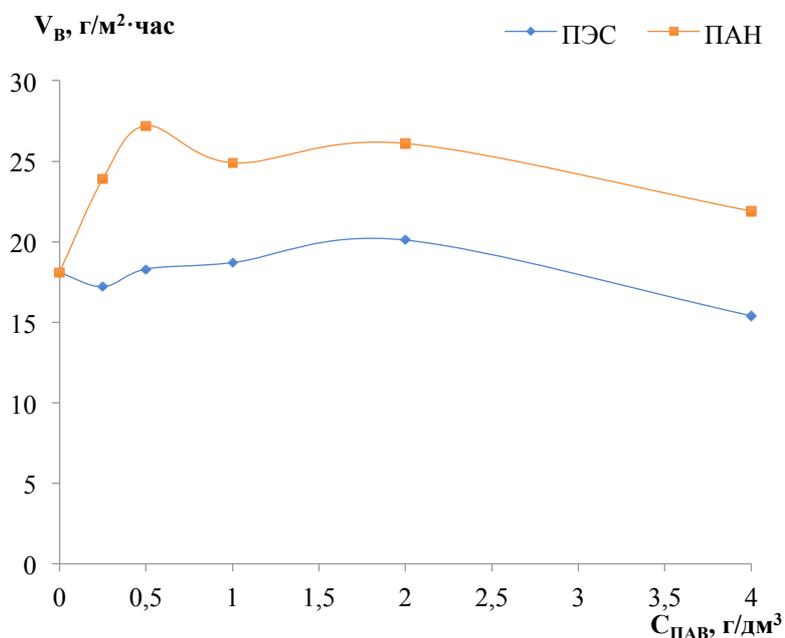
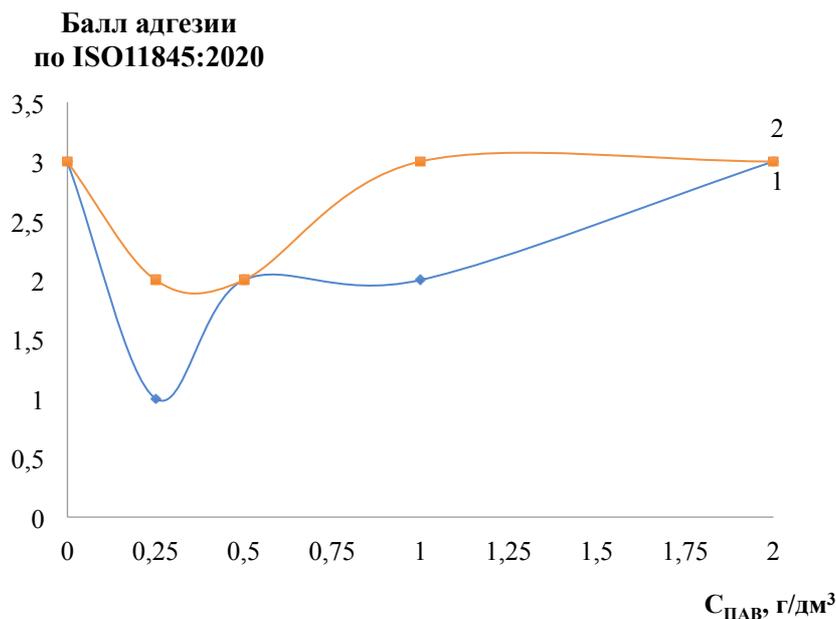


Рисунок 42 – Влияние содержания поверхностно-активных веществ на блеск акриловых покрытий

Выявлено интересное влияние ПАВ на блеск акриловых покрытий. По мере роста содержания ПАВ в покрытиях блеск увеличился почти на 50 % (с 18,1 до 26,9 %). Для покрытий с ПС зафиксировано незначительное увеличение блеска.

Влияние поверхностно-активных веществ на адгезию покрытия показано на рис. 5. Введение 0,25 г/дм³ ПАВ (рис. 13) в композиции улучшает адгезию покрытий (с 3 до 1 балла) в случае применения ПАН и (с 3 до 2 баллов) для ПФС, что полностью коррелирует с ростом работы адгезии растворов ВД-ЛКМ на стальной подложке (Рисунок 39).



1 – ПАН, 2 – ПЭС

Рисунок 43 – Влияние содержания поверхностно-активных веществ на адгезию акриловых покрытий

Влияние поверхностно-активных веществ на внешний вид покрытия показано на рисунке 44.

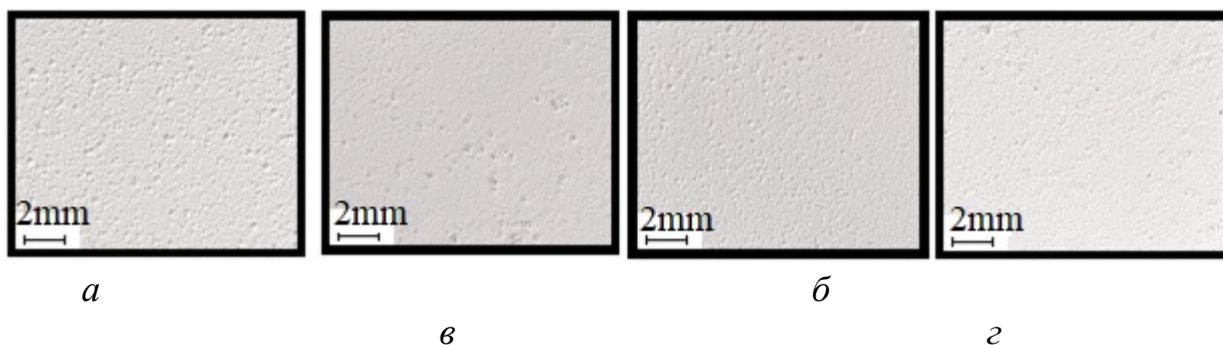


Рисунок 44 – Влияние содержания поверхностно-активных веществ на внешний вид акрилового покрытия: *a* – без поверхностно-активных веществ; *б* – с ПЭС 1 г/дм³; *в* – с ПАН 1 г/дм³; *г* – с ПЭС 4 г/дм³

Представленные изображения акриловых покрытий наглядно показывает, что введение ПАВ в акриловые композиции улучшает внешний вид их покрытия - уменьшается шероховатость пленок.

Выводы по шестому разделу

1. Введение ПАВ в акрилсодержащие композиции повышает работу адгезии растворов ВД-ЛКМ на стальной подложке. В изоконцентрационных по содержанию ПАВ суспензиях (2 г/дм³) введение ПАН приводит к увеличению работы адгезии практически в 2 раза ($W_a=8$ Дж/м²) в сравнении с суспензией без ПАВ ($W_a=4$ Дж/м²). При введении ПЭС (2 г/дм³) работа адгезии увеличилась только до 5 Дж/м².

2. Введение ПАН в краски уменьшает скорость коррозии покрытий в дистиллированной воде на 45 %. Для ПЭС данного эффекта не зафиксировано.

3. Введение ПАВ уменьшает скорость коррозии покрытий в 60 % растворе NaCl. Для ПАН данное уменьшение составляет – 60 %, а для ПЭС только 10-12 %.

4. Установлено, что по мере роста содержания ПАН в покрытиях блеск увеличился почти на 50 % (с 18,1 до 26,9 %). Для покрытий с ПЭС зафиксировано незначительное увеличение блеска.

5. Выявлена тесная корреляция между показателями работы адгезии и адгезией модифицированных составов на стальной подложке. Введение 0,25 г/дм³ ПАВ в композиции улучшает адгезию покрытий (с 3 до 1 балла) в случае применения ПАН и (с 3 до 2 баллов) для ПЭС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ состояния и современных тенденций лакокрасочных материалов свидетельствует о перспективности применения водно-дисперсионных акриловых композиций. Современные технологические решения по их совершенствованию, с целью организации надежной и долгосрочной защиты, базируются на модифицировании водных дисперсий полимеров поверхностно-активными веществами многофункционального назначения. Исследование физико-химических закономерностей процессов с участием ПАВ, развиваемых как в объеме пленкообразующего, так и на межфазных границах раздела его с пигментом и воздухом, является важной предпосылкой, для формирования научно-обоснованных подходов, при получении эффективных защитно-декоративных свойств покрытий водно-дисперсионных композиций.

2. Впервые, по результатам экспериментальных исследований, определены равновесные характеристики (удельная электропроводность (χ , мкСм/см), водородный показатель (рН), поверхностное натяжение (σ , мДж/м²), краевой угол смачивания (θ°), адсорбция (Γ , г/г)) многокомпонентных гетерогенных систем на основе акрилового пленкообразующего, неорганического пигмента – диоксида титана и полимерных добавок полиакрилата натрия и полиэфирсилоксанового сополимера.

3. Доказано, что полиакрилат натрия является полиэлектролитом, диссоциирующим в воде с образованием макроанионов полиакрилата. Степень диссоциации ПАН в разбавленных растворах (0,25 г/дм³) максимальна и составляет 28 %. Полиэфирсилоксановый сополимер является более слабым электролитом, чем ПАН. Степень диссоциации его макромолекул в разбавленном растворе (0,25 г/дм³) в 1,5 раза меньше и составляет 19 %).

4. Экспериментально, по результатам измерения поверхностных натяжений доказано, что полиакрилат натрия является поверхностно-активным веществом, концентрирующемся на межфазной границе «вода-воздух». Поверхностное натяжение (σ) ПАН в области концентраций от 0 до 0,25 г/дм³ уменьшилось 12,12 мДж/м² и составило 59,92 мДж/м². Полиэфирсилоксановый сополимер является более слабым поверхностно-активным аддитивом, чем ПАН, что объясняется меньшим содержанием ионизированных форм в изоконцентрационных растворах. Поверхностное натяжение (σ) ПЭС на межфазной границе «вода-воздух» области концентраций от 0 до 0,25 г/дм³ уменьшилось на 3,29 мДж/м² и составило 68,75 мДж/м².

5. Доказано, что с увеличением концентрации вводимых ПАН и ПЭС количество поверхностно-активных веществ на межфазной поверхности диоксида титана с водой возрастает. Показатели адсорбции $\Gamma_{тж}$ максимальны при дозировании в водную суспензию 1 г/дм³ ПАН и составляют 0,165 дм³/г. В изоконцентрационных водных растворах ПЭС значения удельной адсорбции меньше ($\Gamma_{тж}=0,145$ дм³/г). Для водно-акриловых суспензий TiO₂ фиксировали

уменьшение адсорбции ПЭС в сравнении с водными. В композициях с содержанием пленкообразующего на уровне 10% показатель поверхностной активности ПЭС составил $0,026 \text{ дм}^3/\text{г}$, что в 5,7 раза ниже, чем в растворителе ($d\Gamma/dC_{\text{ПАВ}}=0,147 \text{ дм}^3/\text{г}$). Увеличение содержания пленкообразующего в системе (20 и 30%) вызывало снижение поверхностной активности ПЭС до $0,040 \text{ дм}^3/\text{г}$. При введении ПАН в тройную систему «вода-акрил- TiO_2 », установлена близость значений адсорбции с показателями водной суспензии. В композициях с содержанием пленкообразующего (от 10 до 30%) показатель поверхностной активности ПАН остается на уровне $0,165 \div 0,178 \text{ дм}^3/\text{г}$, что имеет принципиальное значение процесса формирования адсорбционного слоя на поверхности адсорбтива и исключает конкуренцию между пленкообразующим и аддитивом. Экспериментально доказано, что в изоконцентрационных по содержанию ПАВ водно-акриловых суспензиях поверхностная активность ПАН превосходит ПЭС от 6,4 до 4,5 раз по мере увеличения содержания пленкообразующего от 10 до 30 %.

6. Опираясь на результаты исследований физико-химических свойств растворов полиакрилата натрия и полиэфирсилоксанового сополимера, были определены наиболее вероятные направления реализации их функционального эффекта в отношении твердофазных дисперсий диоксида титана, а именно смачивающий, диспергирующий и стабилизирующий.

7. Установлено, что смачивающая активность ПАН и ПЭС близки по своим значениям на парафине ($d\text{Cos}\theta/dC_{\text{ПАВ}}=0,97-1,03$) и стекле ($d\text{Cos}\theta/dC_{\text{ПАВ}}=0,26-0,29$) соответственно. В водных растворах аддитивов ПЭС проявляет максимальную смачивающую активность по отношению к стали ($d\text{Cos}\theta/dC_{\text{ПАВ}}=1,15$) и минимальную к ильмениту ($d\text{Cos}\theta/dC_{\text{ПАВ}}=0,26$). ПАН по отношению к стальной поверхности демонстрирует значительно меньшую смачивающую активность ($d\text{Cos}\theta/dC_{\text{ПАВ}}=0,02$) и большую ($d\text{Cos}\theta/dC_{\text{ПАВ}}=0,38$) на ильмените, в сравнении с ПЭС. При увеличении концентрации ПАН от 0 до $4 \text{ г}/\text{дм}^3$ убыль значений краевого угла смачивания составила $7,95^\circ \div 5,73^\circ$, в то время как в воде – $3,01^\circ$. Вклад ПЭС в развитие процессов смачивания уменьшается в присутствии пленкообразующего, что подтверждается увеличением краевых углов смачивания на концентрационном участке от 0 до $0,25 \text{ г}/\text{дм}^3$. Последующее снижение θ при увеличении $C_{\text{ПЭС}}$ от $0,25$ до $4 \text{ г}/\text{дм}^3$ позволяет лишь приблизиться к уровню немодифицированных композиций, независимо от природы твердой поверхности. На основе метода вероятностно-детерминированного планирования выведены уравнения для расчёта краевого угла смачивания диоксида титана и стали в зависимости от содержания пленкообразующего и ПАВ.

8. По результатам проведенных исследований доказана возможность применения полиэфирсилоксанового сополимера и полиакрилата натрия в лакокрасочных композициях на основе водной дисперсии акрилового полимера и диоксида титана в качестве модифицирующих добавок диспергирующего действия. Выявлена узкая область концентраций двух разновидностей ПАВ,

обеспечивающих максимальные характеристики расклинивания и дезагрегации частиц пигмента. Минимум среднестатистического диаметра пигмента при содержании пленкообразующего 10 и 20% обеспечивается при введении 0,5 г/дм³. В более концентрированных суспензиях $C_{пл}=30\%$ требуется уменьшить введение ПАВ в 2 раза ($C_{ПАВ}=0,25$ г/дм³). Избыточное концентрирование ПАВ приводит к процессам вторичной агрегации. ПАН, обеспечивающий большее адсорбционное понижение прочности, демонстрирует больший диспергирующий эффект, чем ПЭС. Величина адсорбции ПАН составила 0,03 г/г, что в три раза выше способности ПЭС аккумулироваться на поверхности пигмента ($\Gamma=0,01$ г/г) при одном и том же дозировании ПАВ ($C_{ПАВ}=0,5$ г/дм³) в суспензию ($C_{пл}=10\%$). Разработаны обобщенные модели и на их основе номограммы для определения степени диспергирования пигмента от количественных содержаний в водно-акриловых композициях пленкообразующего и аддитивов ПАН и ПЭС.

9. Эффект стабилизации дисперсий диоксида титана в водно-акриловых композициях является аддитивной величиной, определяемой вкладом пленкообразующего и поверхностно-активного вещества. ПЭС и ПАН являются эффективными стабилизирующими и диспергирующими поверхностно-активными веществами, что позволяет при дозированном их расходе получать седиментационно-устойчивые композиции без расслоения и выпадения осадка. Доказано то, что скорость оседания при добавлении аддитивов значительно уменьшилась и вышла на минимальное значение. Расслоение сводится к нулю за счет увеличения дисперсионных процессов. В рецептурах водно-акриловых дисперсий рекомендуется введение 0,25 г/дм³ ПАВ, которые обеспечивают снижение седиментации в 3,5÷3,9 раза в сравнении с немодифицированными суспензиями.

10. Введение ПАВ в акрилсодержащие композиции повышает работу адгезии растворов ВД-ЛКМ на стальной подложке. Введение ПАН в краски уменьшает скорость коррозии покрытий в дистиллированной воде на 45 %. Для ПЭС данного эффекта не зафиксировано. Введение ПАВ уменьшает скорость коррозии покрытий в 60 % растворе NaCl. Для ПАН данное уменьшение составляет – 60 %, а для ПЭС только 10-12 %. Установлено, что по мере роста содержания ПАН в покрытиях блеск увеличился почти на 50 % (с 18,1 до 26,9 %). Для покрытий с ПЭС зафиксировано незначительное увеличение блеска.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Герасюта С.М., Яковлев Ю.А. "Определение летучести и активности лаков" (межвузовский сборник научных трудов "Технология и оборудование деревообрабатывающих производств") СПб, СПбГЛТА, 1997, 1 том, с. 141–146.
2. Гербер В.Д. Перспективы развития лакокрасочных материалов и технологий для отделки древесины // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1999. №7–8 – с. 58.
3. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах: Сб. Научных трудов. – М.: Наука, 1979. – Т. 1. – 450 с.
4. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. – М.: Знание, 1958. – Сер. 1V. – № 34, 49. – 64 с.
5. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. – Л.: Химия, 1989. – 382 с.
6. Таубман А.Б., Толстая С.Н., Бородина В.Н. Адсорбционное модифицирование наполнителей и пигментов и структурообразования в растворах полимеров // ДАН СССР. – 1962. – Т. 142, № 2. – С. 407.
7. Таубман А.Б., Никитина С.Н., Толстая С.Н. Поверхностно-активные вещества в физико-химии и технологии полимеров. ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1966. – Т. XI, № 4, – 387 с.
8. Дюрягина А.Н., Болатбаев К.Н., Островной К.А. Диспергирование пигментов в присутствии полимерных аминов // Химический журнал Казахстана. Алматы. – 2008. – № 5. – С. 129-131.
9. Ермилов П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы – Л.: Химия, 1987. – 200 с.
10. N. Sanatkaran, I. Masalova, A.Ya. Malkin. Effect of surfactant on interfacial film and stability of highly concentrated emulsions stabilized by various binary surfactant mixtures // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. –5 November 2014. – V. 461. – P. 85–91.
11. Surface activity of cationic surfactants, influence of molecular structure / Grażyna Para, Agnieszka Hamerska-Dudra, Kazimiera Anna Wilk, Piotr Warszyński // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 5 August 2010. –V. 365. – Iss. 1–3. – P. 215–221.
12. Ziortza Aguirreurreta, Jose C.de la Cal, Jose R. Leiza. Preparation of high solids content waterborne acrylic coatings using polymerizable surfactants to improve water sensitivity // Progress in Organic Coatings. – November 2017. – V.112. – P. 200–209.
13. Верховланцев В.В. Лакокрасочная промышленность // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2003. – №1 – С. 22.
14. Waterborne industrial wood coating. // Polym. Paint Colour J. 1997. V.187. № 4399. P. 20–21.
15. Киреева В.Г. // ЛКМ и их применение. 1984. №1 – С. 67.

16. Joos, P. Theory on the Determination of the Dynamic Surface Tension with the Drop Volume and Maximum Bubble Pressure Methods / P. Joos, E. Rillaerts // *J. Coll. InterfSci.* 1981. – V 1.79/1. – P.96–100
17. Страхова Е.Г., Кудрявцев Б.Б., Цейтлин Р.М. Технологические и экономические аспекты выбора добавок для лакокрасочных материалов // *Лакокрасочные материалы и их применение.* – 2002. – № 5 – с. 8.
18. Saindane, P.; Jagtap, R. RAFT copolymerization of amphiphilic poly (ethyl acrylate-*b*-acrylic acid) as wetting and dispersing agents for water borne coating. *Prog. Org. Coatings* 2015, 79, P. 106–114.
19. Онегин В.И., Цой Ю.И. Водно-дисперсионные краски для столярно-строительных изделий из древесины // *Международный лесопромышленный форум. Тезисы докладов.* – СПб. 2001– с. 85.
20. Карякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1977. – 239 с.
21. Пленкообразователи, применяемые в материалах для окраски древесины // *Лакокрасочные материалы и их применение.* – 2004. – №6 – с. 12.
22. Zhao Ch. - L. Heckmann W. Mechanical strength and morphology of polymer latex films, 27 International Water-Borne, High Solids and Powder Coatings Symposium, March 1-3, New Orleans, USA.
23. Киреева В.Г. Водоразбавляемые лакокрасочные материалы для отделки древесины // *Лакокрасочные материалы и их применение.* – 1984.–№1 – с. 67.
24. Dongjie Liu, Qinghui Wang, Jinjia Wei. Experimental study on drag reduction performance of mixed polymer and surfactant solutions. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, vol. 132, pp. 460–469.
25. Ребиндер П.А. // Вейлер С.Я. // *ДАН СССР.* – 1948. –Т.31. – 444 с.
26. Nurudeen Yekeen, Muhammad A. Manan, Ahmad Kamal Idris, Ali Mohamed Samin. Influence of surfactant and electrolyte concentrations on surfactant adsorption and foaming characteristics. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, vol.149, pp. 612–622.
27. *Журнал Всесоюзного химического общества им Д.И. Менделеева.* – 1963. – Т.8. – №2. – 162 с.
28. Тушинский Л.И., Плохов А.В. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий. – Новосибирск: Наука, 1986. – 200 с.
29. Липатов Ю.С, *Коллоидная химия полимеров.* Киев, Наукова думка, 1984. – 344 с.
30. Zosel A. Lack und Polymerfilme, Viskoelastische Qualitätsmerkmale, Vincentz - Verlag, Ed. U. Zorll, 1996, Chapter 5. 8. p. 100 – 109.
31. Dr. Eicken. Proc. 18th Water Borne, Higher Solids and Powder Coat Sump, New Orleans, La, Febr. 6 – 8, 1991 – Hattiesburg (Miss). 1995. P. 226 – 252.
32. Stoye D., Freitag W. *Paints Coating and Solvents*, 2nd Edition, Wiley – VCH, Weinheim, 1998; Chapter 4, Pigments and Extenders. P. 143 – 158.
33. Верхоланцев В.В. Развитие производства водно-дисперсионных красок // *Лакокрасочные материалы и их применение.* – 1984. – №6 – с. 8–12.

34. Шемуков В.А. Водно-дисперсионные пленкообразователи // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2000. – №7 – с. 20.
35. Bieleman J. Additives for coatings, Wiley – VCH, Weinheim 2000.
36. Меньшиков, О.Ю. Оценка пептизируемости пигментов и наполнителей в среде пленкообразователя / О.Ю. Меньшиков, Е.А. Индейкин, В.И. Кузьмичев, Н.В. Сулоева, Л.А. Мосеева. У/ЛКМ и их применение. 1990. – №1 – С. 49–51.
37. Индейкин, Е.А. Научно-технический прогресс в производстве и применении неорганических пигментов и наполнителей / Е.А. Индейкин П.И. Ермилов // Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева т. 33. 1988.– № 1 – С. 72–79.
38. Ермилов, П.И. Диспергирование пигментов / П.И. Ермилов – М.: Химия, 1971. – 300 с.
39. Лялюшко, СМ. Добавки для модификации пигментированных лакокрасочных систем / С М . Лялюшко - М.: 1ЖИТЭХИМ, 1987. – 48 с.
40. Ермилов, П.И. Флокуляция пигментов / П.И. Ермилов, Г.В. Якунина // ЛКМ и их применение. 1983. – С. 17-20.
41. Смехов, Ф.М. Влияние дисперсности пигментов и наполнителей на эксплуатационные свойства покрытий/ Ф.М. Смехов, В.В. Верхоланце // ЛКМ и их применение. 1983.- № 6. – С. 29–33.
42. Heilen, W. Additives for Waterborne Coatings. / W Heilen // Vincetz Net-work.: Tego Journal. – 2006.
43. Пэйн, Г.Ф. Технология органических покрытий. Масла, смолы, лаки и полимеры / Г.Ф. Пейн. – Л.: Госхимиздат, 1959. – 758 с.
44. Delauny, D. Induction Benefits for Coil Coating. ECCA Conference Transcript, ECCA 35. Herbstversammlung, Brüssel, November 2001.
45. Bielman J. Additives for Coatings / J Bielman. – Willey, VCN, 2001. P. 130
46. Верхоланцев, В.В. Функциональные добавки в технологии лакокрасочных материалов и покрытий / В.В. Верхоланцев. – М.:ООО «Издательство ЛКМ-пресс», 2008. – 278 с.
47. Смачивающие и диспергирующие добавки. Электронный ресурс- <http://www.Byk.com>
48. EFKA Additives. Техническая информация фирмы EFKA. Электронный ресурс- <http://www.Efka.com>.
49. Фролов, В.В. Химия / В.В. Фролов.– М.: Высш. шк., 1986.–543 с.
50. Vemardakis, T.G. Tracton, Editors , Coatings Technology Handbook / T.G. Vernardakis, A.A. Satas. Marcel Dekker Inc, New York. 2001.– P. 609.
51. Pettersson, A. Electrosteric Stabilization of Al₂O₃, ZrO₂ Suspensions: Effect of Dissociation and Type of Polyelectrolyte / A. Pettersson, G. Marino, A. Pursiheimo, J.B. Rosenholm // Journal of Colloid and Interface Science 228.2000.– P. 73–81.
52. Haak, V . Design of pigment dispersants: methodology for selection of anchoring groups / V . Haak // The Journal of Coatings Technology. 1991 .– № 10.
53. Craft, R. Mechanisms of Pigment Dispersion Stabilization in Water-borne Coatings / R. Craft // Modern Paint and Coatings. 1991. –№ 3.– P. 38–43

54. Bouvy, A. Polymeric Surfactants in Polymerisation and Coatings / A. Bouvy // *European Coatings Journal*. 1996. – № 11.–P. 822–828.
55. Pattanaik, M Dispersion profile of rutile powder in polyacrylic acid solutions by electrokinetics and settling studies/M. Pattanaik // *Journal of Metallurgy and materials Science*, 42.– 2000.– № 4.–P. 227–232.
56. Пат. 6197104 Very high solids TiO₂ slurries / R. Kostelnik. Оpubл. 06.03.2001.
57. Шварц, А. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. Под ред. А.Б. Таубмана / А. Шварц, Д. Перри, Дж. Берг. – М.: Химия, 1953. – 517 с.
58. Creutz, S. Criteria for the design of polymeric stabilizers for aqueous titanium dioxide dispersions of high solid content /S. Creutz, R. Key // *Polymers*. 2001.–P. 14.
58. Конотопчик К.У., Тараканова Е.Е., Быков Е.А. О диспергируемости пигментов // *Лакокрасочные материалы и их применение* – 1999. – №7–8. – С. 10–12.
59. Miller, R. Выбор концентрации диспергирующих агентов в водно-дисперсионных колерованных пастах / R. Miller // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2004. – № 1–2. – С. 82–85.
60. Кудрявцев, Б. Б. Новые функциональные добавки для декоративных ЛКМ / Б.Б. Кудрявцев, М.А. Коничев, В.А. Смрчак // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2007. – № 1–2.– С. 81–85.
61. Boisvert, J.P. Dispersion of Alumina-Coated TiO₂ Particles by Adsorption of Sodium Polyacrylate / J.P. Boisvert, J. Presello // *Colloids Surf* 2001.– № 3.– P. 178–187.
62. Buchholz, F.L. *Industrial Polymers Handbook, voll 1* / F.L.Buchholz.– Weinheim.:Wiley-VCH Verlag GmbH. 2001. p
63. Reck, J. Stabilisierung von Rutilpigment-Dispersionen durch Blockopolymere in organischen Medien / J. Reck, L. Dulog. // *Farbe+Lacke* 99. 1993. – № 2. – P .95–102
64. Жуков, И.И Коллоидная химия / И.И. Жуков.– Л.: ЛГУ, 1949.– 324 с.
65. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг.– М.: Химия, 1974. – 351 с.
66. Schofield, J. *Handbook Coating Additives*/ J Schofield.– :Hannover. Vincentz Network, 1992.– 105 p.
67. Schltze, W. Wassrige Siliconharz-Beschattungssysteme fiir Fassaden / W. Schltze, D.Sondemann.– Esslingen.: Expert Verlag TAW, 1997.– 257 p.
68. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Е. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке. – М.: ООО «Нэйт-Медиа, 2004. – 548 с.
69. *Am. Paint.a.Coat.J.*, 1989. V. 74, № 6. P. 58–76,88
70. *Am. Paint.a.Coat.J.*, 1989. V. 73, № 57. P. 36–40,44
71. Пат. 285771 Dispersing agent / R. Werle, H. Beurich, S. Kleemann. Заявл. 10.04.87; опубл. 12.10.1988.
72. Пат. 01009931 Pigment dispersant/Y. Toshio, M . Yoshiro. опубл. 11.11.89.
73. Пат. 01007938 Pigment dispersant/Y. Toshio, M . Yoshiro. опубл. 11.01.89.

74. Пат. 01004241 Pigment dispersion /H. Tetsuo, T. Sadanobu, H. Shunei.
75. Пат. 292702 Composition containing dispersed pigment /G. Harunori, K. Hisao, K. Niroyoshi. опубл. 23.12.85.
76. Пат. 270126 Pigment dispersant /K. Haubennestel, W. Pritschins. Заявл. 05.12.86; опубл. 08.06.88.
77. Пат. 01004227 Dispersant in nanaqueous system /П. ffiedo, T. Toshiya. Заявл. 24.06.87; опубл. 09.01.89.
78. Пат. 63305173 Pigment dispersant /H. Mikio, M. Akimitsu, S. Katsuhiko. опубл. 13.12.88.
79. J.Appl.Polym. Sci. 1989.V. 37, No 4, P. 915–923
80. Шевченко, Н.М. Реологические и диспергирующие добавки, используемые в лакокрасочных материалах / П.М. Шевченко - М.: ПИИТЭХИМ, 1990. – 34 с.
81. Куликов, Д.А. Адсорбционные, диспергирующие, стабилизирующие и реологические свойства диспергаторов АС, ДП и лецитина / Д.А Куликов,
82. Е.А. Индейкин, Б.Г. Аристов, М.А. Коничев, В.А. Смрчек // ЛКМ и их применение. 2009. – №1/2.– С. 49-53.
83. Мюллер, Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот.- М.: «Пэйнт-Медиа», 2007.– 234 с.
84. Гипердисперсанты: технология преимущества. Электронный ресурс-
<http://www.lubrizol.com>
85. Dyuryagina, A. N., Ostrovnoy, K. A., Kozik, D. Yu. Modifying effect of petrochemical waste processing products on wetting and stabilization of solid-phase particles. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering, 332 (12), 2021, pp. 164–172.
86. Saindane, P.; Jagtap, R. RAFT copolymerization of amphiphilic poly (ethyl acrylate-b-acrylic acid) as wetting and dispersing agents for water borne coating. Prog. Org. Coatings 2015, №. 79, pp. 106–114.
87. Aguirreurreta Z., De la Cal J.C., Leiza J.R. Preparation of high solids content waterborne acrylic coatings using polymerizable surfactants to improve water sensitivity. Progress in Organic Coatings, November 2017, vol. 112, pp. 200–209.
88. Smith , G.A. Counts Dispersion of titanium dioxide pigments by alkyl polyglycoside surfactants in aqueous solution / G.A. Smith , A.L. Zulli, M.D. Grieser // Journal of Colloid and Interface Science. 1994.– Volume 88. Issue 1.– P. 67–73.
89. Klaeren, A. Versuche zur Farbstarkeentwicklung und qualitative Beschreibung des Dispergiervorganges / A. Klaeren, H.G Volz // Farbe u. Lack. 1975.– № 8.– P. 709–716.
90. Arai, K., Mizutani, T., Kimura, Y., Miyamoto, M. Unique structure and properties of inorganic–organic hybrid films prepared from acryl/silica nanocomposite emulsions. Progress in Organic Coatings, 93, 2016, pp. 109–117.
91. Dao, P. H., Nguyen, T. D., Nguyen, T. C., Nguyen, A. H., Mac, V. P., Tran, H. T. et. al. Assessment of some characteristics, properties of a novel waterborne acrylic coating incorporated TiO₂ nanoparticles modified with silane coupling agent and Ag/Zn zeolite. Progress in Organic Coatings, 2022, p.163.

92. Hellgren A.C., Weissenborn P., Holmberg K. Surfactants in water-borne paints. *Prog. Org. Coatings*, 1999, pp.79–87.
93. Аввакумова Н.И., Бударина Л.А. С.М. Дивгун. Практикум по химии и физики полимеров. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
94. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. – Киев: Наукова думка, 1972. – 196 с.
95. Bolatbayev, K.N.; Lugovitskaya, T.N.; Tukachev, A.A.; Rustem, R. Certificate on Registration of an Intellectual Product 0806 RK00075 Kazakhstan. In *A Computer-Micro-Optical Complex for the Analysis of Powders and Suspensions*; (in Russian)
96. Lunkenheimer, K.; Wantke, K. On the applicability of the du Nouy (ring) tensiometer method for the determination of surface tensions of surfactant solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 1978, №. 66, 579–581.
97. Malyshev, V.P. Probabilistic-Deterministic Planning of the Experiment; Nauka: Alma-Ata, Kazakhstan, 1981.
98. Rebinder, P.A.; Weiler, S.Y. Proceedings of the USSR Academy of Sciences. USSR 1948, 31, p. 444.
99. Karakas, F.; Gelik, M.S. Stabilization mechanism of main paint pigments. *Prog. Org. Coat.* 2018, 123, pp. 292–298.
100. A.N Dyuryagina., A.A Lutsenko. «Study of the dispersing effect produced by polyether siloxane copolymers in water-dispersion systems» // *Chemical journal of Kazakhstan*, 2018, № 2(62) – pp. 190–196.
101. A.N Dyuryagina., A.A Lutsenko. «Investigation of processes of titanium dioxide dispersion in the presence of various surfactants» // *Bulletin of the Karaganda University. «Chemistry» series*, 2018, № 4(92) – pp. 16–21.
102. Faouzi Nsib, Naceur Ayed, Yves Chevalier. Selection of dispersants for the dispersion of C.I. Pigment Violet 23 in organic medium. *Dyes and Pigments*, 2007, vol. 74, Iss. 1, pp. 133–140.
103. Para G., Hamerska-Dudra A., Wilk K.A., Warszynski P. Surface activity of cationic surfactants, influence of molecular structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering / Aspects*, 5 August 2010, vol. 365, Iss. 1–3, pp. 215–221.
104. Dongjie Liu, Qinghui Wang, Jinjia Wei. Experimental study on drag reduction performance of mixed polymer and surfactant solutions. *Chemical Engineering Research and Design*, April 2018, vol. 132, pp. 460–469.
105. Ouyang, S., Lin, Z., Cao, L., Ding, Y., Shen, L. Preparation of excellent-water-resistance water-borne alkyd/acrylic hybrid coatings with varied maleic anhydride content. *Progress in Organic Coatings*, 2021 p.161.
106. Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Островной К.А.. Модифицирование композитов поверхностно-активными веществами. - Петропавловск.: СКГУ, 2005. – 186 с.
107. Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачев М.А. Пигментирование лакокрасочных материалов. – Л.: Химия, 1986. – 127 с.

108. Болатбаев К.Н., Луговицкая Т.Н., Тукачев А.А., Рустем Р.С Компьютерно-микрооптический комплекс для анализа порошков и суспензий. Свидетельство о регистрации интеллектуального продукта 0806 РК 00075 от 01.06.2006 г.
109. Thompson, S. A., Williams, R. O. Specific mechanical energy – An essential parameter in the processing of amorphous solid dispersions. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 173, 2021, pp. 374–393.
110. Fardi, T., Pintus, V., Kampasakali, E., Pavlidou, E., Papaspyropoulos, K. G., Schreiner, M., Kyriacou, G. A novel methodological approach for the assessment of surface cleaning of acrylic emulsion paints. *Microchemical Journal*, 141, 2018, pp. 25–39.
111. De la Rosa, Á., Poveda, E., Ruiz, G., Moreno, R., Cifuentes, H., Garijo, L. Determination of the plastic viscosity of superplasticized cement pastes through capillary viscometers. *Construction and Building Materials*, 260, 2020, p.119.