

СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА

DOI:10.12737/article_5a5dbd2d492241.03354026

Иващенко Ю.Г., д-р техн. наук, проф.,
Фомина Н.Н., канд. техн. наук, доц.,
Исмагилов А.Р., аспирант

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

АНАЛИЗ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ ДИСПЕРСИЙ КАК СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ КРАСОК СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

fominanani@yandex.ru

В представленной работе проведен сравнительный анализ стирол-акриловых связующих для водно-дисперсионных лакокрасочных материалов строительного назначения. В статье отображены преимущества водных дисперсий полимеров, а также свойства связующего, получаемые при сополимеризации акриловых мономеров со стиролом. Проведен аналитический обзор рынка водных дисперсий, отмечены наиболее востребованные отечественные и импортные производители. Исследованные стирол-акриловые дисперсии имеют близкий комплекс технических характеристик. При помощи инфракрасной спектроскопии установлено повышенное содержание акриловых звеньев в сополимере дисперсии Orgal, что указывает на целесообразность использования этой дисперсии в фасадных красках. Рассмотрены проблемы пеногашения при составлении рецептур, предложены критерии оценки качества пеногасителей. Проанализированы классификация пеногасящих систем и характерные особенности действия пеногасителей в ВД ЛКМ. Приведены результаты исследований, разработаны рекомендации по их использованию в составах строительных красок. Установлена эффективность пеногасителя ВУК037 в композициях на основе дисперсии Акрилан.

Ключевые слова: лакокрасочный материал, водные дисперсии полимеров, акрилаты, стирол, ИК-спектры, пенообразование, пеногаситель.

Общеизвестной мировой тенденцией при разработке лакокрасочных материалов (ЛКМ) строительного назначения считается переход от органорастворимых к более экологически безопасным водным системам. Преобладающим типом связующих для таких систем являются водные дисперсии полимеров, отличающиеся от органорастворимых связующих пожаробезопасностью, экологичностью, а от связующих на основе синтетических масел – высоким качеством и долговечностью образуемого покрытия. В достаточно сложной современной экономической ситуации зачастую выбор связующего основывается на его цене, и одной из основных задач при составлении рецептур водно-дисперсионных (ВД) ЛКМ является выбор качественного и доступного полимерного связующего [1, 2].

Наибольшее применение в производстве ВД ЛКМ строительного назначения получили акриловые и стирол-акриловые дисперсии. В последние годы расширяется производство таких дисперсий не только за рубежом, но и в России, в основном, за счет размещения на территории РФ своих мощностей компанией DOW (предприятие ФИНДИСП, г. Раменское), а также в связи с наращиванием мощностей предприятиями «Хома» (г. Дзержинск), ООО «Акрилан» (г. Владимир). В результате, российские производители ВД ЛКМ используют большей частью дисперсии

отечественного производства (порядка 60 %). Дисперсии импортного производства (Finndisp производства Forcít, Финляндия; Acronal производства BASF, Германия; Rhodopas производства Rhodia, Франция; Orgal производства ORGANIK KIMYA, Турция; Acacril производства Argon, Турция) также достаточно востребованы [3, 4].

Акриловые мономеры открывают возможности для получения полимеров и сополимеров с заданной жесткостью, гибкостью и твердостью. При сополимеризации «мягких» мономеров с низким значением температуры стеклования $T_{ст}$ (бутил- и этилгексилакрилат) с «твердыми» мономерами с высокой $T_{ст}$ (бутил- и метилметакрилат) возможно получать сополимеры с $T_{ст}$ в интервале от 0 до 40 °С [5, 6]. Кроме того, сополимеризация, например, со стиролом, позволяет повысить устойчивость к воздействию химически активных веществ, улучшает смачиваемость пигмента и адгезию покрытия к подложке, а также снижает стоимость дисперсии [7]. Следует учитывать, что высокое содержание стирола в составе сополимера может снизить атмосферостойкость, устойчивость к УФ-облучению и привести к изменению показателей цвета покрытия [8, 9].

Представленная работа нацелена на сравнительный анализ стирол-акриловых связующих для ВД ЛКМ различного функционального

назначения и разработку рекомендаций по их использованию в составах строительных красок. Характеристики исследуемых дисперсий по данным производителей и фактические представлены в табл. 1.

Приведенные данные указывают на полное соответствие заявленных производителями технических характеристик фактически полученным результатам по вязкости, содержанию нелетучих компонентов, величине водородного показателя. Указанная производителями минимальная температура пленкообразования (МТП) дисперсий свидетельствует о необходимости использования в рецептуре ЛКМ на их основе коалесцентов, способствующих ускорению процесса пленкообразования.

Исследовался внешний вид получаемых из дисперсий покрытий при нанесении их на стеклянную подложку (рис. 1) в соответствии с ГОСТ 9.407-84. Установлено, что все дисперсии достаточно быстро образуют покрытие. Выявились специфические особенности: на покрытии на основе дисперсии Новопол наблюдается сетка трещин, что указывает на внутренние напряжения, возникшие при пленкообразовании. Покрытие на основе дисперсии Orgal бездефектное, но менее прозрачное. На покрытии на основе дисперсии Акрилан наблюдаются дефекты в виде мелких пузырьков, что указывает на повышенное пенообразование в дисперсии и необходимость введения в состав композиции на основе этой дисперсии пеногасителей [10].

Таблица 1

Характеристика стирол-акриловых дисперсий

Наименование показателя	Дисперсии		
	Акрилан 101, производство ООО «Акрилан»	Новопол 110, производство ООО «Компания Хома»	Orgal PST50, производство ORGANIK KIMYA
Компонентный состав, по данным производителя	анионная дисперсия сополимера бутилового эфира акриловой кислоты и стирола, не содержащая пластификаторов	дисперсия стирол-акрилового сополимера, не содержащая пластификаторов	дисперсия сополимера на основе акрилового эфира и стирола, не содержащая АРЕО (алкил-фенол-этоксилатов)
Содержание нелетучих веществ, масс. %: – по данным производителя – фактически	50 ±1 49,43	50 ±1 49,32	50 ±1 49,71
Вязкость: – по данным производителя – фактически (по ВЗ-4)	по DIN 53019, ISO 3219 (2/60)=200–1000 мПа·с 32,7 с	по ГОСТ 25271 (А/2/20)=800–1500 мПа·с 31,5 с	по ГОСТ 25271 А/5/20=7000–11000 мПа·с более 200 с
рН: – по данным производителя – фактически	7,5–9,0 7,8	7,0–9,0 7,6	7,5–9,0 8,1
Средний размер частиц, мкм, по данным производителя	0,09	0,08–0,15	–
МТП, °С, по данным производителя	13–19	18–20	22

Одним из определяющих свойства ЛКМ и покрытий факторов является соотношение между акриловыми стирольными звеньями в сополимере дисперсий. Однако такие сведения производителями дисперсий не предоставляются.

Соотношение между стирольными и акриловыми фрагментами сополимера дисперсий Orgal и Акрилан определялось при помощи инфракрасной спектроскопии (ИКС). Полученные на ИК-Фурье спектрометре «Infracum FT-801» спектры

(рис. 2) подтверждают заявленный качественный состав полимера.

Количественная обработка спектров заключалась в сравнении относительных интенсивностей полос поглощения акриловых и стирольных фрагментов сополимера дисперсии (табл. 2).

Для ИК-спектра полиакрилатов характерны дуплет в области при 1260 и 1170 см⁻¹ валентных колебаний связи С-О, а также полоса поглощения в области 1720–1730 см⁻¹ валентных колебаний

связи C=O. Для ИК-спектра полистирола в области 750 см^{-1} , 700 см^{-1} характерны интенсивные и широкие полосы колебаний бензольного кольца полистирола, а также в области 1250 см^{-1} ,

830 см^{-1} – несколько полос средней и малой интенсивности и поглощение в области $1585\text{--}1625\text{ см}^{-1}$ валентных колебаний, сопряженных C=C связей бензольного кольца [11, 12].

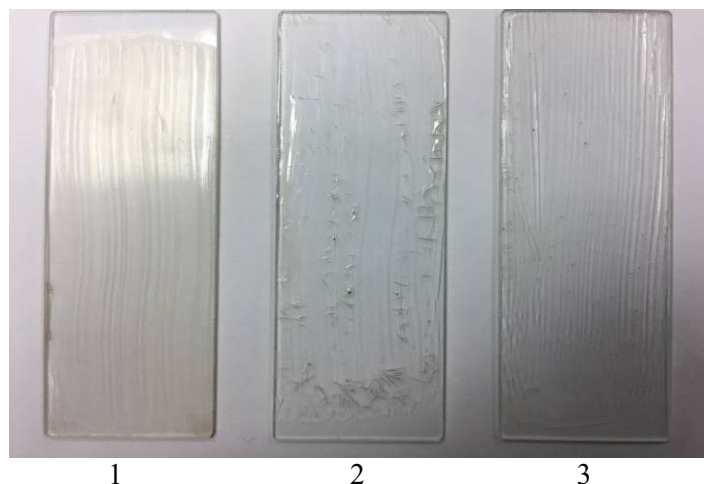


Рис. 1. Пленки на стеклянных подложках, полученные на основе дисперсий:
1 – Orgal, 2 – Акрилан, 3 – Новопол

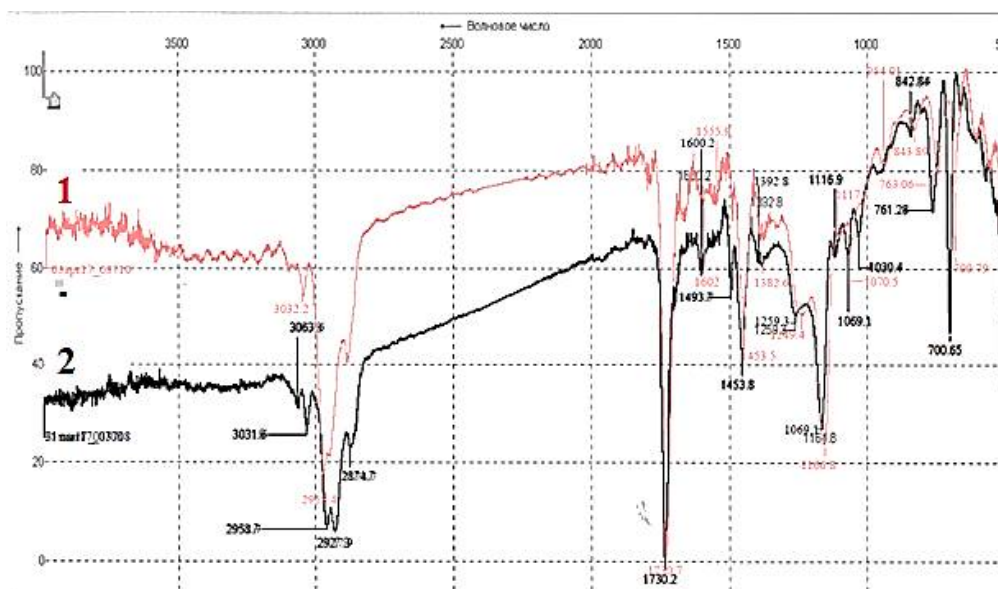


Рис. 2. ИК-спектры пленок, полученных из дисперсий:
1 – Orgal, 2 – Акрилан

Количественный анализ спектров (табл. 2) показывает, что в сополимере дисперсии Orgal более высокое содержание акриловых звеньев, по сравнению с дисперсией Акрилан. Соответственно, следует ожидать большей стойкости лакокрасочного покрытия (ЛКП) на основе этой дисперсии при УФ-облучении, и целесообразность использования этой дисперсии в высококачественных составах для наружной отделки. В дисперсии Акрилан более высокое содержание стирольных звеньев по сравнению с дисперсией Orgal.

Наряду с неоспоримыми преимуществами для ВД систем характерны и недостатки, в частности, сильное пенообразование при диспергировании пигментов и наполнителей, обусловленное физико-химическим взаимодействием поверхностно-активных веществ (ПАВ) и воды в условиях интенсивного перемешивания. Следствием пенообразования является появление таких дефектов лакокрасочного покрытия, как пузыри и кратеры, которые снижают декоративные и защитные свойства покрытий.

Действие добавок-пеногасителей основано на способности разрушать поверхностную

пленку пузырьков или дестабилизировать двойной слой ПАВ, позволяя воздуху выходить из массы краски.

Таблица 2

Количественный анализ ИК-спектров

Дисперсия	Отношения абсолютных интенсивностей полос поглощения в области волновых чисел, $\text{см}^{-1}/\text{см}^{-1}$	
	$\frac{1730}{1600}$	$\frac{1730}{700}$
Акрилан	6,8	1,13
Orgal	14,8	2,4

Авторы [2] классифицируют пеногасящие системы по виду активного компонента на: полисилоксаны (на основе силиконовых масел), минеральные масла (наиболее применяемые в строительных красках), растительные масла, полярные масла (чаще вводятся в пеногасящую систему в комплексе с другими активными компонентами), молекулярные пеногасители (ПАВ-близнецы – современный класс пеногасителей), гидрофобные частицы (поверхностно-модифицированные тонкодисперсные минеральные или органические вещества). Как указывают многие исследователи [2,7–8,13], универсальных пеногасителей не существует, и выбор пеногасящей системы необходимо проводить, основываясь на конкретной рецептуре ВД ЛКМ. При этом зачастую смеси пеногасителей могут повышать эффективность пеногашения.

В настоящее время наиболее используемыми являются пеногасители на основе минеральных и силиконовых масел. Продукты, плохо эмульгирующиеся в красках (например, высокоактивные силиконовые пеногасители), можно вводить в ЛКМ на стадии диспергирования. Пеногасители на основе минеральных масел или смеси пеногасителей с эмульгаторами или защитными коллоидами (полигликолевыми эфирами) более совместимы с ЛКМ, и поэтому их можно добавлять на стадии смешивания пигмента с дисперсией. Обычно содержание пеногасителя составляет 0,1–0,6 % общей массы. Часть пеногасителя вводят в процессе диспергирования, а оставшееся количество – при смешивании пигмента с дисперсией [5, 14].

В данной работе исследовалась эффективность пеногасителей в ВД ЛКМ на основе стирол-акриловой дисперсии Акрилан 101. В исследованиях применяли пеногасители ВУК037 (ВУК, производство Нидерланды) на основе минеральных масел и Foamaster NXZ (Cognis-Henki, производство Турция) на основе смеси углеводов и эмульгаторов. Критерием оценки качества пеногашения являлась скорость оседания

макропены, а также визуальная оценка на наличие дефектов покрытия, таких как кратеры и неровности слоя [15]. Пеногасители вводились в количестве 0,3 % от общей массы композиции, поэтапно – половина дозировки вводилась в водный раствор диспергатора, а вторая половина – после загрузки в смеситель пигмента. Далее в смеситель подавались наполнитель и дисперсия. В процессе приготовления композиции исследовалось макропенообразование, а после выдерживания готовой краски в течение 2 часов оценивалось наличие пузырей на поверхности. Далее краска наносилась на стеклянную пластинку с помощью аппликатора слоем толщиной 90 мкм для визуальной оценки покрытия на наличие дефектов.

Установлено, что макропена, образующаяся при перемешивании пигмента в растворе диспергатора, исчезает сразу после введения пеногасителей не зависимо от вида пеногасителя. Однако, в композиции с пеногасителем Foamaster NXZ через 2 часа выдержки присутствует значительное количество пузырьков воздуха во всем объеме, а на покрытии образуются дефекты в виде кратеров и проколов. В композиции с пеногасителем ВУК037 через 2 часа выдержки наблюдается незначительное количество пузырьков воздуха на поверхности, через сутки они исчезают. На получаемом покрытии дефектов нет.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Все исследованные стирол-акриловые дисперсии имеют близкий комплекс технических характеристик, при меньшей стоимости дисперсий отечественного производства (Новопол, Акрилан). При составлении на их основе рецептур ВД ЛКМ необходимо предусмотреть введение коалесцентоов.

2. Установлено, что сополимер дисперсии Orgal имеет повышенное содержание акриловых звеньев, что указывает на целесообразность использования этой дисперсии в фасадных красках. Для интерьерных красок рационально применение дисперсий отечественного производства, с меньшим содержанием акриловых звеньев.

3. Дисперсия Акрилан склонна к пенообразованию, при составлении рецептур ВД ЛКМ на ее основе необходимо использовать пеногасители. Установлена эффективность добавки пеногасителя ВУК037 на основе минеральных масел при дозировке добавки 0,3 % от массы композиции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хайлен В. Добавки для водорастворимых лакокрасочных материалов. Пер. с англ. А.А. Корда. М.: Пэйнт-Медиа, 2011. 176 с

2. Шинкович Д.Н., Мартинкевич А.А., Прокочук Н.Р. Разработка пеногасящей системы для водно-дисперсионной краски для окрашивания пластмасс // Химия, технология органических веществ и биотехнология: Труды БГТУ. 2014. №4. С. 18–21.
3. Интерлакокраска 2016 [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.interlak-expro.ru/ru/history/interlak-2016/info_participants/ (дата обращения: 17.07.2017)
4. McCulloch L. Top 25 paint companies. An update of Europe's top paint manufacturers // *Polymers paint colour journal*. 2012. Vol. 202, №4574. P. 38–48.
5. Казакова Е.Е., Скороходова О.Н. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения. М.: Пэинт-Медиа, 2003. 136 с.
6. Scheirs J., Priddy D.V. Modern styrenic polymers: polystyrenes and styrenic copolymers. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. 792 p.
7. Ламбурн Р. Лакокрасочные материалы и покрытия: теория и практика. пер. с англ. Л.Н. Машляковского, А.М. Фроста. СПб.: Химия, 1991. 481 с.
8. Фрейтаг В., Стойе Д. Краски, покрытия и растворители: состав, производство, свойства и анализ. Пер. с англ. Изд. 2-е перераб.; под ред. Э.Ф. Ицко. СПб.: Профессия, 2007. 526 с.
9. Poth U., Schwalm R., Schwartz M. Acrylic resins. Hanover: Vincentz Network, 2011. 384 p.
10. Фомина Н.Н., Исмагилов А.Р. Исследование стирол-акриловых дисперсий как связующих лакокрасочных материалов // Ресурсо- и энергоэффективные технологии в строительном комплексе региона: Сб. науч. трудов по м-лам V Междунар. науч.-практ. конф. Саратов: Изд-во СГТУ им. Гагарина Ю.А. 2017. С. 165–168.
11. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. 140 с.
12. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа. 1971. 264 с.
13. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1989. 480 с.
14. Котельников Д.В. Методика подбора пеногасителей для водно-дисперсионных материалов // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2002. № 10. С. 22–23.
15. Фомина Н.Н., Исмагилов А.Р. Исследование эффективности пеногасителей в водно-дисперсионных красках // *Техническое регулирование в транспортном строительстве*. Саратов, 2016. №1(15). С. 10–12.

Информация об авторах

Ивашченко Юрий Григорьевич, доктор технических наук, профессор кафедры строительные материалы и технологии.

E-mail: psk@sstu.ru

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

Россия, 410054, Саратов, ул. Политехническая, д. 77.

Фомина Наталья Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры строительные материалы и технологии.

E-mail: fominanani@yandex.ru

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

Россия, 410054, Саратов, ул. Политехническая, д. 77.

Исмагилов Артур Раельевич, аспирант кафедры строительные материалы и технологии.

E-mail: art-mill94@mail.ru

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

Россия, 410054, Саратов, ул. Политехническая, д. 77.

Поступила в ноябре 2017 г.

© Ивашченко Ю.Г., Фомина Н.Н., Исмагилов А.Р., 2018

G.Yu. Ivashchenko, N.N. Fomina, A.R. Ismagilov
ANALYSIS OF STYRENE-ACRYLIC DISPERSIONS AS BINDERS FOR PAINTS
FOR CONSTRUCTION PURPOSES

In the present work, a comparative analysis of styrene-acrylic binder for water-dispersion (VD) of paint and varnish materials (LKM) for construction purposes. The article represents the advantages of aqueous dispersions of polymers and the properties of the binder obtained by copolymerization of acrylic monomers with styrene. Conducted analytical review of the market of aqueous dispersions, marked the most popular

domestic and import manufacturers. Studied the styrene-acrylic dispersion have a close set of technical characteristics. With the help of infrared spectroscopy high content of acrylic units in the copolymer dispersion of Orgal, which indicates the feasibility of using the dispersion in the exterior paint. The problems of defoaming in the preparation of the formulations proposed criteria for assessing the quality of the foam. Analyzed penogasashchuu classification systems and characteristics of the action of defoamers in coatings VD. The results of studies designed to make recommendations for their use in the formulations of architectural paints. The efficiency of the antifoam BYK037 in compositions based on the dispersion Akrikan.

Keywords: coating material, aqueous dispersion of polymers, acrylates, styrene, IR spectra, foaming, antifoam.

Information about the authors

Yuri G. Ivashchenko, PhD, Professor.

Saratov State Technological University named after Y. A. Gagarin.
Russia, 410054, Saratov, st. Polytechnicheskaya, 77.

Natalia N. Fomina, PhD, Assistant professor.

E-mail: fominanani@yandex.ru

Saratov State Technological University named after Y. A. Gagarin.
Russia, 410054, Saratov, st. Polytechnicheskaya, 77.

Arthur R. Ismagilov, Postgraduate student.

E-mail: art-mill94@mail.ru.

Saratov State Technological University named after Y. A. Gagarin.
Russia, 410054, Saratov, st. Polytechnicheskaya, 77.

Received in November 2017