

УДК 667.6

Строганов В.Ф. – доктор химических наук, профессор

E-mail: svf08@mail.ru

Безчвертная И.В. – ассистент

E-mail: iris.kazan@mail.ru

Амельченко М.О. – аспирант

E-mail: colbasa-disabled@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Исследование и разработка защитных и гидроизоляционных водно-дисперсионных полимерных покрытий

Аннотация

Разработана рецептура водно-дисперсионного наполненного полимерного покрытия для защиты бетона от коррозии. Исследованы его технологические и эксплуатационные свойства. Определена технология получения и методы исследования защитных покрытий. Результаты исследований подтвердили эффективность использования в качестве связующего стирол-акрилового сополимера и природных наполнителей, а также каолина, модифицированного ультразвуковой обработкой, с целью повышения эксплуатационных свойств покрытий.

Ключевые слова: полимерное водно-дисперсионное защитное покрытие, пигменты, наполнители, стирол-акриловый сополимер.

Введение

При решении ряда экологических проблем в строительной отрасли все большее значение приобретают водно-дисперсионные покрытия, производство и применение которых не связано с использованием токсичных и пожароопасных органических веществ. К их основным преимуществам относятся низкая токсичность, быстрое высыхание, возможность окрашивать влажные поверхности и проводить окрасочные работы при повышенной влажности воздуха.

При работе с водно-дисперсионными лакокрасочными материалами (ВД-ЛКМ) снижаются требования к охране труда, пожаро- и взрывоопасность окрасочных работ, не требуется применение оборудования для производства и нанесения во взрывозащищенном исполнении.

Таким образом, использование ВД-ЛКМ позволяет не только экономить на себестоимости безвозвратно теряемых растворителей, вентиляции и мероприятиях по технике безопасности, но и на обеспечении пожаро-безопасности процесса, что свидетельствует об актуальности данного направления исследований [1].

ВД-ЛКМ широко применяются в строительстве для наружной и внутренней отделки, но среди них наиболее перспективными материалами являются ЛКМ на основе водных дисперсий акриловых сополимеров.

Цель данной работы – разработка новых наполненных ВД-ЛКМ с повышенными защитными (по бетонным поверхностям) свойствами на основе акриловых эмульсий.

Объекты исследования

- Диоксид титана марки Р-08 (ГОСТ 9808-84) – этот пигмент отличается высокой степенью белизны и стойкостью к пожелтению под воздействием ультрафиолетовых лучей. Эта марка используется в водно-дисперсионных композициях, т.к. модификация поверхности пигмента поверхностно-активными веществами обеспечивает хорошее диспергирование в водной фазе и препятствует образованию агломератов во время хранения, предотвращая тем самым седиментацию пигмента [2].

В качестве наполнителей использовали:

- Мел ММС-1 (ГОСТ 12085-88), микротальк «Митал» МТ-10-90 (ТУ 5727-001-40705684-2001), микрораморный наполнитель «Lim Carb» (импорт);
- Каолин – лабораторный образец, прошедший ультразвуковую обработку, позволяющую обеспечить размер частиц наполнителя до 1 мкм (исходные пигменты имеют размер частиц более 100 мкм). Диспергирование пигментов производилось в стакане-фитомиксере в 200-300 мл воды при концентрации 10-70 г/л в течение 20-30 мин;
- Стирол-акриловый сополимер Findisp2001 (производитель – компания FORSIT Финляндия). Это связующее позволяет формировать атмосферостойкие, водостойкие, устойчивые к воздействию ультрафиолетового излучения и истиранию покрытия.

Технология получения ВД-ЛКМ

Образцы водно-дисперсионных полимерных защитных покрытий (ВД-ПЗПк) получали по традиционной технологии для водно-дисперсионных лакокрасочных материалов [3] с некоторой корректировкой очередности введения сыпучих компонентов:

- смешение пигментов, наполнителей, функциональных добавок и частичного количества воды;
- диспергирование базового состава в высокоскоростном лабораторном дисольвере (200 об/мин) в течение 60 мин;
- загрузка связующего, пеногасителя и оставшегося количества воды.

Для достижения технологических (малярных) свойств ВД-ПЗПк в течение определенного времени проводили «вызревание», что позволило обеспечить лучшее распределение компонентов и увеличить вязкость, за счет мицеллообразования и тиксотропных свойств. Установлено, что для разрабатываемого материала это время составляет 8-12 ч.

Полученные образцы ВД-ПЗПк представляют собой однородные гладкие матовые поверхности.

Методы исследования

Показатель качества лакокрасочного материала и покрытия оценивали согласно методикам, указанным в ГОСТ на «Материалы лакокрасочные»:

- Время высыхания, ч – ГОСТ Р 52020-2003;
- Стойкость к статическому воздействию воды, ч – ГОСТ 20811-75;
- Твердость покрытия – ГОСТ 5233-89;
- Адгезия – ГОСТ 25898-83;
- Смываемость – ГОСТ 9825-73.

Стойкость к воздействию агрессивных сред определяли по лабораторной методике: предварительно выкрашенные, высушенные и взвешенные образцы экспонировали в растворе 0,1н щавелевой кислоты и 3 % хлорида натрия в течение 28 суток при параллельном измерении оптической плотности через равные промежутки времени 24 ч.

Паропроницаемость определили по лабораторной методике: окрашенные в два слоя и высушенные в течение 24 ч бетонные образцы, предварительно взвешенные на аналитических весах (m_1), помещали в эксикаторы с повышенной влажностью 85-90 % и выдерживали при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 30 суток со взвешиванием (m_2) через равные промежутки времени (24 ч.). Паропроницаемость рассчитывалась по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100 \%$$

Определение кубиковой прочности на сжатие ($R_{сж}$) производили в соответствии с ГОСТ 10180-90.

Обсуждение результатов

Известно, что производители ВД-ЛКМ традиционно в качестве наполнителей наибольшее предпочтение отдают мелу и микрокальцитам. Это обусловлено их

достаточно высокой белизной, гидрофильностью и простотой введения в композицию. Однако системы, содержащие мел и микрокальцит, имеют высокую седиментацию во время хранения, а покрытия на их основе отличаются низкой стойкостью к воздействию агрессивных сред (например, растворов кислот) и высокой смываемостью.

Из литературных данных известно, что внешнее интенсивное воздействие ультразвукового и звукового диапазона частот является эффективным способом направленного изменения свойств дисперсных систем неорганических соединений (диоксида титана, базальта, каолина и др.) за счет формирования активных центров адсорбции на поверхности частиц [4]. С целью повышения технологических и эксплуатационных свойств предложено использовать каолин, прошедший ультразвуковую обработку в составе ВД-ЛКМ.

Одним из основных требований, предъявляемых к ВД-ЛКМ, косвенно определяющим их защитные свойства, является показатель – стойкость к истиранию (смываемость). Высокий уровень этого показателя обеспечивает удаление загрязнений, образующихся на поверхности, без повреждения Пк. Известно, что низкую смываемость обеспечивает оптимальное соотношение между пленкообразователем (По), пигментом (Пг) и наполнителем [5]. В результате исследований проведена частичная замена мела в рецептуре прототипа ВД-АК-101 (ГОСТ 28196-89) на каолин. Базовые рецептуры разрабатываемого ВД-ЛКМ представлены в таблице.

Таблица

Варианты разработанных рецептур

Наименование компонента	Варианты				
	1*	2	3	4	5
Вода питьевая	100	100	100	100	100
Мел природный, обогащенный ММС-1	50	40	30	20	5
Двуокись титана пигментная марки Р-08	20	20	20	20	20
Каолин	-	5	10	15	20
Микротальк «Митал» МТ-10-90	15	15	15	15	15
Микрокальцит	15	15	15	15	15

*Аналог – краска водно-дисперсионная ВД-АК 101

Результаты испытаний показывают (рис. 1) превосходство составов, содержащих каолин, по сравнению с аналогом. Наиболее значим эффект в вариантах 3-5. Его можно объяснить высокой упаковкой частиц Пг и наполнителя, имеющих различное строение кристаллической решетки и структуру поверхности в связующем, при формировании покрытия. Особо следует отметить роль соотношения между связующим, пигментом и наполнителем – объемная концентрация пигмента (ОКП). При превышении ее в рецептуре краски на поверхности Пк появляются открытые поры, т.к. связующее способно образовывать только отдельные мостики и точки соприкосновений между частицами Пг и наполнителя [6]. Соотношение между Пг и По определялось экспериментальным путем.

Строительные материалы фасадов (на которые наносятся защитные покрытия) характеризуются изобилием пор разных размеров, в которые влага проникает в виде водяного пара и воды. Следует отметить, что минеральным поверхностям свойственно при понижении температуры набирать влагу, а при повышении отдавать ее в виде пара. Поэтому фасадные краски для защиты поверхностей зданий должны иметь структуру, не пропускающую воду в конденсированной фазе, но выпускающие ее в газовой (парообразной) фазе, иначе образующийся пар оторвет пленку от подложки. Краски, не дающие возможность фасаду здания «дышать», провоцируют накопление влаги внутри, что приводит к разрушению самого минерального основания [7]. Таким образом, при разработке ВД-ЛКМ нами учитывались требования как по водопоглощению, так и по паропроницаемости Пк.

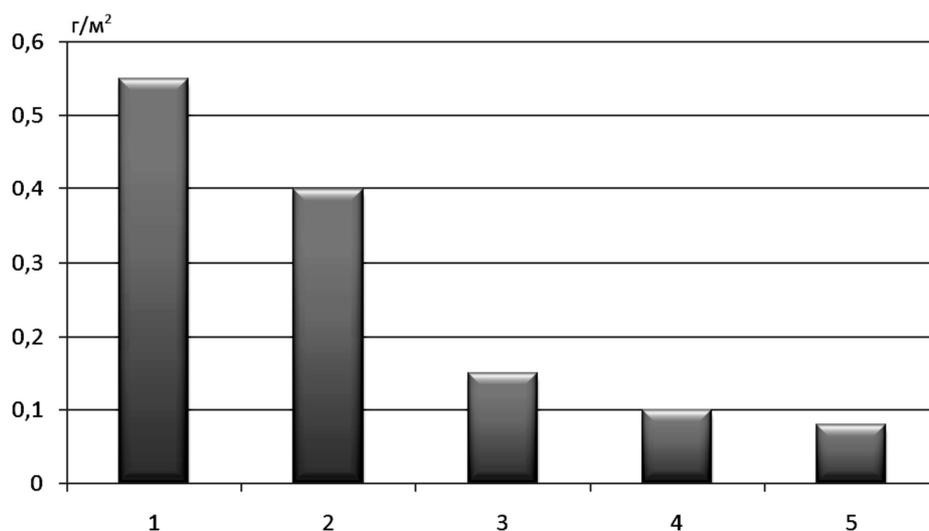


Рис. 1. Стойкость к истиранию образцов (табл.)

Определение паропроницаемости и водопоглощения Пк

Сравнительные результаты анализа паропроницаемости и водопоглощения (рис. 2) разрабатываемых ПЗПк показали, что при использовании в качестве наполнителя каолина, прошедшего ультразвуковую обработку, полученные Пк имеют наибольшую паропроницаемость при наименьшем водопоглощении, что соответствует необходимым требованиям.

Визуальные наблюдения подтвердили, что происходит полное отслоение пленки ВД-ЛКМ у аналога (1), содержащего в качестве наполнителя только мел и сохранения целостности Пк (2-5).

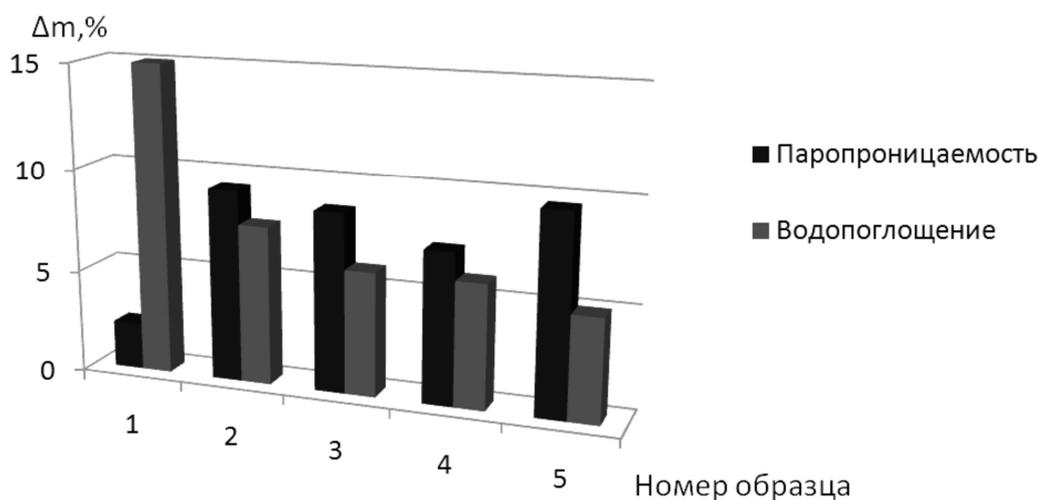


Рис. 2. Соотношение между водопоглощением и паропроницаемостью ПЗПк

Таким образом, можно сделать вывод, что использование при формировании покрытия, в качестве наполнителя каолина, прошедшего ультразвуковую обработку способствует более плотному распределению частиц в связующем. Кроме этого, высокая дисперсность каолина в водных дисперсиях способствует частичному проникновению Пк в подложку, обеспечивая тем самым увеличение его гидроизоляционных свойств и адгезии.

Важными эксплуатационными характеристиками ПК является и устойчивость к агрессивным средам.

Применение ВД-ЛКМ строительного назначения предполагает их использование не только для защиты фасадов в качестве внешних Пк, но и возможность использования внутри помещений, например окраски цехов, подвальных помещений и др. В этой связи при разработке рецептур композиции весьма актуальна проблема устойчивости покрытий на ее основе к воздействию агрессивных сред [7].

Для определения устойчивости Пк к агрессивным средам бетонные образцы с нанесенными на них защитными покрытиями экспонировали в течение 28 суток в 3 % растворе хлорида натрия, 0,01н растворе щавелевой кислоты и обессоленной воде. Через определенные промежутки времени измерялась оптическая плотность растворов для определения степени вымываемости покрытия.

Результаты исследований подтверждают предположение, что использование «озвученного» каолина увеличивает защитные свойства Пк, тогда как композиция, содержащая в качестве наполнителя только мел (1), значительно уступает по показателям стойкости к вымыванию и разрушению покрытия.

Определение стойкости к статическому воздействию воды, растворов кислот и поваренной соли позволило оптимизировать соотношение между пигментом, наполнителем и связующим при составлении рецептуры защитной композиции.

Проведенные исследования показывают, что эффект вымывания Пк зависит и от природы среды. На рис. 3 представлен сравнительный анализ статического воздействия различных химических веществ.

При взаимодействии воды с раствором щавелевой кислоты наблюдается максимальное изменение оптической плотности за счет вымывания цементного камня через микропоры покрытия. Этот процесс предположительно можно объяснить явлением обратного осмоса.

Воздействие хлорида натрия способствует резкому первоначальному вымыванию Пк, которое за счет кристаллизации раствора в микропорах может впоследствии привести к его разрушению. Однако в композициях, содержащих каолин, этот процесс начинается значительно позже и происходит сравнительно неглубоко.

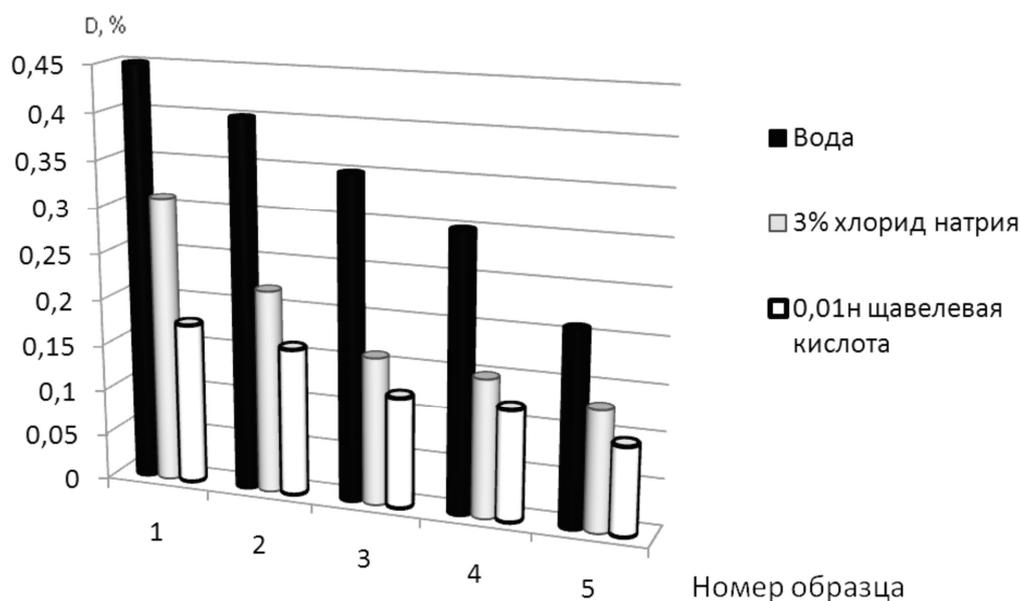


Рис. 3. Стойкость ПЗПк к воздействию агрессивных сред

Учитывая, что в процессе экспозиции образцов в водных агрессивных средах происходит ее частичное проникновение в поверхность, дополнительно проведены исследования по определению прочностных характеристик – кубиковой прочности на сжатие.

Максимальная прочность наблюдается у образцов, защищенных разработанной композицией, которая превосходит показатель прочности не покрытого бетонного образца в 2 раза и в 1,5 раза – аналога (рис. 4).

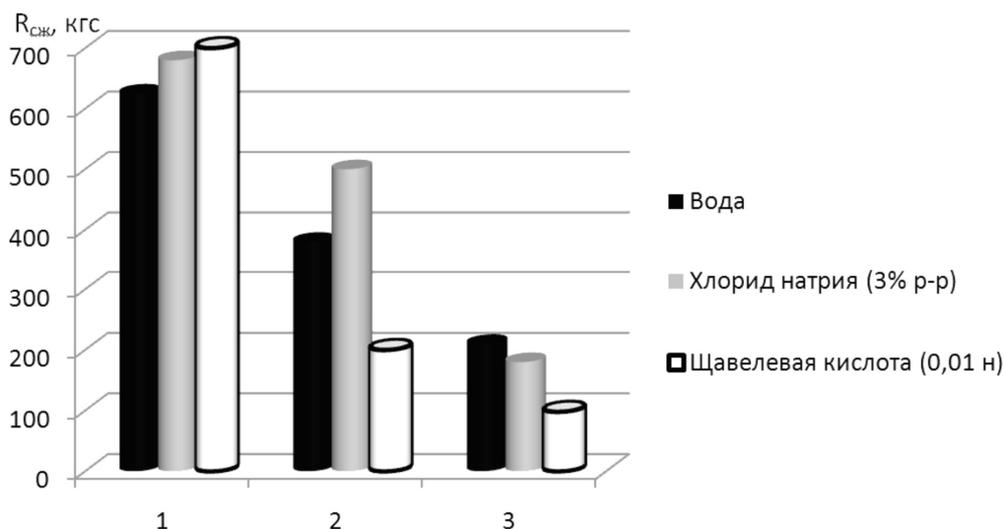


Рис. 4. Сравнение прочности на сжатие разработанного Пк (1) с аналогом (2) и не защищенными образцами (3)

Выводы

Исходя из поставленной задачи исследований, установлено, что введение каолина, прошедшего ультразвуковую обработку, в традиционные рецептуры ВД-ЛКМ (частичная замена мела) способствует увеличению защитных свойств Пк на их основе: усиливает защитные свойства в 1,5-2 раза, без снижения качественных и декоративных характеристик. Кроме того, разработанные составы имеют более высокие (на 10-15 %) гидроизоляционные свойства.

Список литературы

1. Ермилов П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. – Л.: Химия, 1987. – 200 с.
2. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. – Л.: Химия, 1974. – 757 с.
3. Толмачев И.А., Верхоланцев В.В. Новые водно-дисперсионные краски. – Л.: Химия, 1979. – 200 с.
4. Ганиев Р.Ф., Булычев Н.А., Фомин В.Н., Арутюнов И.А., Eisenbach С.Д., Зубов В.П., Малюкова Е.Б. Влияние интенсивного механического воздействия на параметры и структуру адсорбционных слоев полимера на поверхности частиц пигментов в водных дисперсных системах. – ДАН, 2008, 423 (2). – С. 218-221.
5. Лившиц М.Л., Пшиялковский Б.И. Лакокрасочные материалы. Справочное пособие. – М.: Химия, 1982. – 360 с.
6. Казакова Е.Е., Скороходова О.Н. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения – М.: Изд-во ООО «Пэйнт-Медиа», 2003. – 136 с.
7. Селяев В.П., Баженов Ю.М. Полимерные покрытия для бетонных и железобетонных конструкций. – Саранск: Изд-во СВМО, 2010. – 224 с.

Stroganov V.F. – doctor of chemical sciences, professor

E-mail: svf08@mail.ru

Bezchvertnaya I.V. – assistant

E-mail: iris.kazan@mail.ru

Amelchenko M.O. – post-graduate student

E-mail: colbasa-disabled@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Research and development of protective and water-proof water-dispersion polymer coatings

Resume

Water-dispersion coatings gain more value when looking for the solution of a number of the environmental problems in the building sector. Their application and production aren't connected with the use of the toxic and fire-dangerous organic substances. The purpose of this work is the development of the new filled water-dispersion paint and lacquer materials with the advanced protective properties (at the concrete surfaces) based on acrylic emulsions and modified fillers.

The objects chosen for the research are the following: titan dioxide of the R-08 brand (GOST 9808-84), MMS-1 chalk (GOST 12085-88), Mital microcalc MT-10-90 (TU 5727-001-40705684-2001), micromarble filler «Lim carb» (import), kaolin (laboratory sample, that was the subject of the ultrasonic treatment, the size of the particles is 1 micron) and styrene acrylic copolymer as a binding.

The research of the protective properties of the coating has showed the advantage of the compositions containing kaolin that was the subject of the ultrasonic treatment. It is associated with formation of the active adsorption centers at the surface of the particles and the increase of its hydrophylic property.

The water static influence and aggressive environment resistance helped to define a ratio between pigment, filler and binding. When the water affects the sample one can observed the maximum of the optical density changing caused by washing away of the cement stone through micropores of the coating. Sodium chloride solution originally causes abrupt cement stone washing away and then can lead to it destruction due to the crystallization process. However, in the kaolin containing compositions this process starts later and passes right under the surface.

The additional compressive strength research of the cubes has also confirmed that the application of the kaolin having been the subject of the ultrasonic treatment increases protective properties at 1,5 to 2 times without decrease of the qualitative and decorative characteristics.

The experimental data obtained testifies that the application of the kaolin having been the subject of the ultrasonic treatment in the traditional compounds of water-dispersion paints promotes the increasing of the protective properties of the coatings based on it.

Keywords: polymer water-dispersion protective coating, pigments, filler, styrene acrylic copolymer.

References

1. Ermilov P.I. Pigments and pigmented paint and lacquer materials. – L.: Himiya, 1987. – 200 p.
2. Belenkij E.F., Riskin I.V. Chemistry and technology of pigments. – L.: Himiya, 1954. – 757 p.
3. Tolmachev I.A., Vercholancev V.V. New water-dispersion paints. – L.: Himiya, 1979. – 200 p.
4. Ganiev R.F., Bulichev N.A., Fomin V.N., Arytunov I.A., Eisenbach C.D., Zubov V.P., Malukova E.B. Influence of intensive mechanical effect on parameters and structure of adsorption layers of polymers at surface of pigment particles in water-dispersion systems DAN, 2008, 423 (2). – P. 218-221.
5. Livshic M.L., Pshiyalkovskij B.I. Paint and lacquer materials. Handbook. – M.: Himiya, 1982. – 360 p.
6. Kazakova E.E., Skorohodova O.N. Water-dispersion acrylic paint and lacquer materials for building. – M.: publishers RLC «Paint-Media», 2003. – 136 p.
7. Selyaev V.P., Bazhenov Yu.M. Polymer coatings for concrete and reinforced concrete structures. – Saransk: publishers SVMO, 2010. – 224 p.