

УДК 667.63

Д. Н. Шинкович, младший научный сотрудник (БГТУ); **А. А. Мартинкевич**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ); **Н. Р. Прокопчук**, член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ)

РАЗРАБОТКА ПЕНОГАСЯЩЕЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОЙ КРАСКИ ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ ПЛАСТМАСС

Описаны основные типы пеногасителей и их применимость в различных системах. Определены критерии оценки действия пеногасителей. Исследованы закономерности действия пеногасителей различной химической природы, а также их смесей в водно-дисперсионной краске для окрашивания пластмасс. Получен комплекс данных по пеногасящему действию добавок различной химической природы. Изучена зависимость скорости пеногашения от химической природы пеногасителей и их количества. Найдены оптимальные концентрации пеногасителей и их смесей в водно-дисперсионной системе для окрашивания изделий из пластмасс. Показано наличие синергического эффекта при использовании смеси пеногасителей в представленных системах. Предложен механизм их пеногасящего действия.

The basic types of defoamers and their applicability in different systems. Determination evaluation criteria steps defoamers. The regularities of the actions of defoamers of different chemical nature, and their mixtures in water-dispersion paint for painting of plastic. Obtained data set for defoaming action of additives of different chemical nature. The dependence of the speed of defoaming from chemical nature of defoamers and their number is studied. Found optimal concentration of defoamers and their mixtures in water dispersion system for painting of plastic products showed the presence of a synergistic effect when using a mixture of defoamers in the present systems. The mechanism of their defoaming actions was suggest.

Введение. Общеизвестной мировой тенденцией при разработке лакокрасочных материалов (ЛКМ) считается переход от органорастворимых к более экологически безопасным водным системам. Однако наряду с неоспоримыми преимуществами для водно-дисперсионных (ВД) систем характерны и недостатки, в частности, сильное пенообразование, обусловленное неизбежным физико-химическим взаимодействием используемых поверхностно-активных веществ (ПАВ) и воды в условиях интенсивного перемешивания. В связи с этим одной из значимых проблем при составлении рецептур водно-дисперсионных лакокрасочных материалов является проблема пеногашения.

Образование пены при использовании приводит как к серьезным осложнениям технологического процесса производства из-за снижения производительности диспергирующего оборудования в связи со снижением его эффективного рабочего объема, так и к появлению таких дефектов покрытия как пузыри и кратеры.

Таким образом, отдельной проблемой для водно-дисперсионной лакокрасочной системы является пеногашение, что связано со специфическими свойствами воды как дисперсионной среды.

Вместе с тем не существует пеногасящих добавок или их систем, одинаково эффективных для любых водно-дисперсионных пленкообразующих систем.

Наличие водородных связей приводит к большой скрытой теплоте парообразования.

Вода медленно испаряется, обладая при этом большим поверхностным натяжением.

Пеногасители в основном представляют собой нерастворимые или, по крайней мере, частично нерастворимые в воде активные ингредиенты, гидрофобные частицы или их смеси [1].

Для изготовления пеногасителей используются ингредиенты различной химической природы. Эффективность пеногасителя обеспечивается его частичной несовместимостью со средой, что обеспечивает образование капель пеногасителя в системе и при этом не вызывает дефектов покрытия, возникающих при полной несовместимости. Таким образом, пеногашение – всегда компромисс между эффективностью и совместимостью. Но в то же время активные компоненты пеногасителя должны обладать высоким пеногасящим действием.

Основные виды активных компонентов:

– силиконовые масла (полисилоксаны) – чистые силиконовые масла, а также органически модифицированные полисилоксаны. Из-за большой несовместимости со средой, используются в малых дозах [2];

– минеральные масла. Благодаря алифатической структуре обладают высокой гидрофобностью, и поэтому лишь ограниченной совместимостью в ЛКМ. Применяются в основном для строительных красок, т. к. в менее наполненных системах вызывает миграцию пигмента, что приводит к снижению блеска [3];

– растительные масла. Наиболее экологичные компоненты. В силу того, что главная цепь

молекулы масла – алифатическая, растительные масла обладают недостатками минеральных масел, описанных выше [1];

– полярные масла. Совместимость этих компонентов можно легко контролировать, меняя их полярность. Зачастую полярные масла используют в комплексе с другими активными веществами для контроля совместимости;

– молекулярные пеногасители (ПАВ-близнецы). Новый класс пеногасителей. Обладают ярко выраженными поверхностно-активными свойствами, молекулы ориентируются на поверхности стенок пузырьков. Применяются для материалов УФ-отверждения, мебельных и автомобильных красок [4];

– гидрофобные частицы. Зачастую это поверхностно-модифицированные частицы диоксида кремния, оксида алюминия, мочевины, восков и полимерные частицы (полиамиды, полипропилен). Применимы для всех видов ВД ЛКМ [7].

Структура пены неоднородна. В зависимости от содержания воздуха и состава жидкой фазы она может иметь совершенно разные свойства. Кроме того, структура пены может изменяться со временем. В следствие этого не существует универсального пеногасителя. Выбор пеногасителя для каждой конкретной системы преимущественно основывается на эмпирических данных. Важными критериями выбора являются природа дисперсии, объемная концентрация пигмента, метод нанесения и условия введения пеногасителя. Таким образом, при разработке водно-дисперсионной краски для окрашивания пластмасс на основе стирол-акриловой дисперсии следует индивидуально подходить к выбору и дозировке пеногасящих добавок.

Основная часть. В качестве ЛКМ рассматривается ВД ЛКМ на основе стирол-акриловой дисперсии марки ЕОС ЕС 4120. В лакокрасочную композицию помимо этого входили:

1. Вода.
2. Пеногаситель.
3. Коалесцирующая добавка Butilcarbitol.
4. Стирол-акриловая дисперсия.
5. Пигментная паста на основе железосодного черного пигмента.
6. Загуститель марки ВУК 425.

Для исследования применяли пеногаситель на основе носителя из минеральных масел марки DrewPlus L-1513, пеногаситель на основе полиэфирсилоксанового сополимера марки Tego Foamex 1488, а также пеногасителя на основе смеси пеногасящих полисилоксанов марки ВУК-022, а также их смесей. Исследуются свойства покрытий с различным содержанием данных пеногасителей, отличающихся от рекомендованных производителями в меньшую сторону, а также в сторону перерасхода.

Критерием оценки качества пеногашения являлась скорость оседания макропены, а также наличие и разрушение микропены после составления ЛКМ и время разрушения пузырьков.

Также оценивали визуально наличие дефектов покрытия, таких как кратеры и неровности слоя. Вместе с тем измеряются свойства покрытий, формируемых на подложках полимерного типа, таких как полистирол. К данным свойствам относятся: толщина покрытия, яркость, относительная твердость по маятнику Кенига, адгезия при отрыве, а также блеск, так как некоторые компоненты пеногасителя могут снижать этот показатель.

В табл. 1 приведена рецептура исследуемого лакокрасочного материала.

Таблица 1

Базовая рецептура исследуемого лакокрасочного материала

Компонент	Количество, г
Приготовление пигментной пасты	
Вода	2,14
ВУК 2010	0,214
Омиокарб	5,14
Черный ж/о	3,19
Бутилкарбитол	0,34
Аммиачная вода	0,086
Составление краски	
Вода	13,54
Бутилкардитол	4,51
Дисперсия	67,69
ВУК 425	3,15

В образцы полученного лакокрасочного материала ввели исследуемые пеногасители в следующих концентрациях, %:

- Tego Foamex 1488 (0,1; 0,5; 1,0; 1,5);
- DrewPlus L-1513 (0,5; 0,8; 1,0);
- ВУК-022 (0,03; 0,5; 1,0).

После составления и выдерживания краски в течение 24 ч провели исследование на пеногасящую способность, а также образцы нанесли на подложки из полистирола.

На рис. 1 приведена скорость оседания макропены при использовании исследуемых пеногасителей.

На рис. 2 приведено время разрушения микропены при использовании исследуемых пеногасителей.

Анализируя полученные данные, можно сказать, что приведенные пеногасители достаточно хорошо ликвидируют макропену, но время разрушения микропены нуждается в сокращении. Худшие показатели времени оседания макропены были получены при использовании пеногасителя Tego Foamex 1488, а разрушения микропены при использовании ВУК-022.

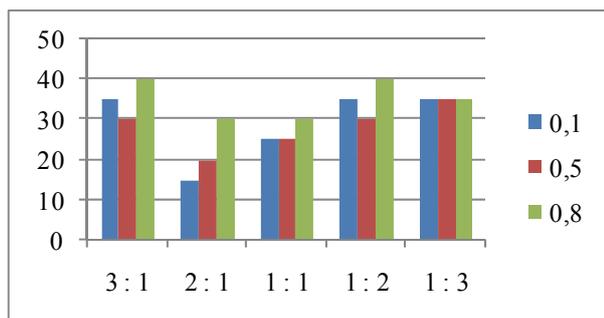


Рис. 1. Скорость оседания макропены при использовании исследуемых пеногасителей: 1 – Tego Foamex 1488; 2 – DrewPlus L-1513; 3 – ВУК-022

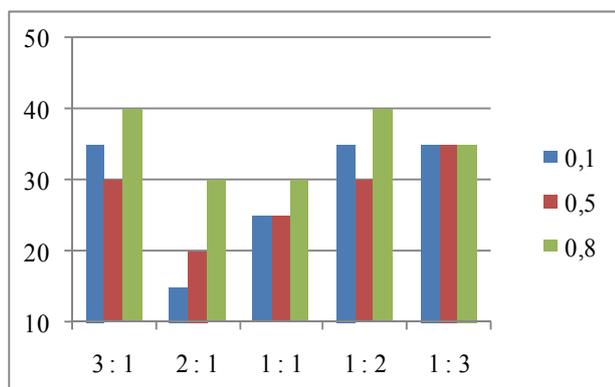


Рис. 2. Время разрушения микропены: 1 – Tego Foamex 1488; 2 – DrewPlus L-1513; 3 – ВУК-022

Таким образом, пеногаситель ВУК-022 лучше всех ликувидирует макропену, а DrewPlus L-1513 оказывает лучшее воздействие на микропену в данной лакокрасочной системе.

Для дальнейших исследований были использованы смеси пеногасителей DrewPlus L-1513 и ВУК-022 в различных соотношениях, а также при различных концентрациях смесей в готовых системах: DrewPlus L-1513:ВУК-022 в соотношениях 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 при дозировках смесей 0,1; 0,5; 1,0% в пересчете на всю рецептуру.

Далее также были исследованы свойства ЛКМ и покрытия на его основе. Данные о времени оседания макропены и разрушения микропены представлены на рис. 3 и 4 соответственно.

Использование исследуемых пеногасителей и их смесей не оказывает значительного влияния на физико-механические свойства готового покрытия, однако, в некоторых случаях наблюдается некоторое матирование покрытия. Свойства покрытия представлены в табл. 2.

Таким образом, применение смесей пеногасителей позволяет не только повысить эффективность пеногашения, но и сократить их дози-

ровки. По нашему мнению, это связано с тем, что разные виды пеногасителей действуют по различным механизмам, но вместе с тем для пеногасителя какого-либо вида характерны несколько механизмов, которые он реализует в большей или меньшей степени, действуя с различной интенсивностью на разные виды пены.

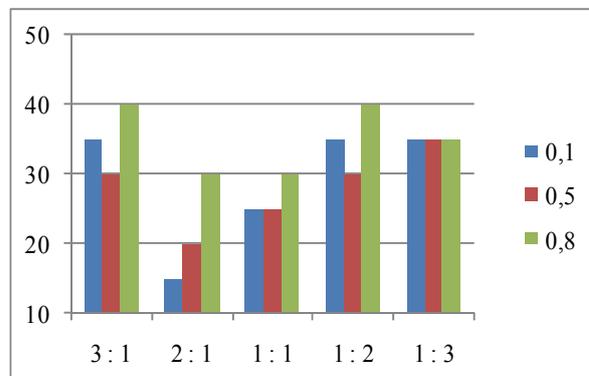


Рис. 3. Время оседания макропены

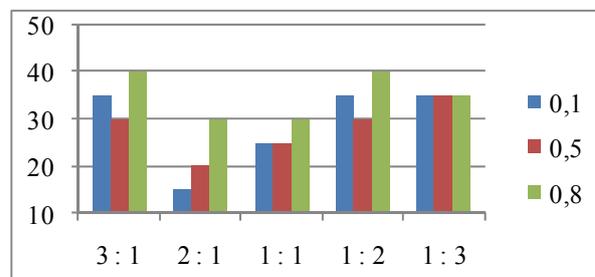


Рис. 4. Время разрушения микропены

Таблица 2

Физико-механические свойства покрытия

Наименование свойства	Значение
Толщина, мкм	35
Яркость, %	1,4
Блеск, %	70
Адгезия при отрыве, МПа	1,5
Относительная твердость, усл. ед.	28,8

Так, минеральные масла, входящие в состав пеногасителей, в силу своей химической природы оказывают влияние на молекулы ПАВ: находясь в пространстве вблизи молекулы ПАВ, они переориентируют их, выводя гидрофобные части молекул из воздуха в дисперсионную среду, тем самым нарушая баланс на границе раздела вода – воздух, что ведет к изменению электростатического взаимодействия между соседними ламеллями. Из-за этого ламелли начинают притягиваться, расстояние между ними сокращается, а поверхностное натяжение растет. Этот энергетический баланс системы еще больше сдвигается в сторону критического значения посредством гидрофобных частиц, которые при-

существуют в пеногасителе, деориентированные молекулы ПАВ выводятся из тонкого слоя жидкости между пузырьками, тем самым полностью дестабилизируя пленку между ними. Микропузырьки сливаются в более крупные, которые выводятся из объема на поверхность, образуя макропену. Такой механизм в большей степени характерен для пеногасителей на основе минеральных масел, к которым относится DrewPlus L-1513 (рис. 2).

Разрушение макропен несколько отличается от дестабилизации микропен. Первым этапом разрушения макропен является проникновение капли пеногасителя в ламеллу. Для этого пеногаситель должен иметь низкое поверхностное натяжение [2, 3]. После проникновения в ламеллу капли пеногасителя сливаются, образуя «мостик» в пленке жидкости, стабилизированной молекулами ПАВ.

Кроме низкого поверхностного натяжения к пеногасителю предъявляется еще одно требование – гидрофобность. Мы полагаем, что именно это свойство начинает работать на втором этапе разрушения макропен. Капля пеногасителя, находясь в ламелле в качестве «мостика», не смачивается дисперсионной средой, т. е. краевой угол больше 90° . Таким образом, в энергетически стабильной пленке с

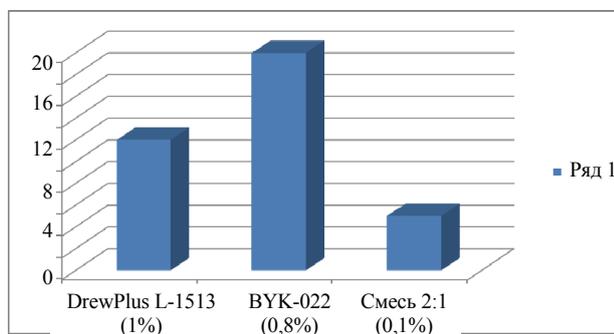


Рис. 5. Время разрушения макропены

Заключение. Таким образом, выполненные исследования позволяют утверждать, что для лакокрасочной композиции на основе стирол-акриловой дисперсии ЕОС ЕС4122 использование смеси пеногасителей DrewPlus L-1513 и BYK-022 в соотношении 2 : 1 позволяет добиться синергического эффекта их действия, что дает возможность не только существенного улучшения показателей пеногашения, но и резкого сокращения оптимальной дозировки пеногасящей системы, что снижает стоимость получаемых лакокрасочных материалов. Использование данной системы привело к незначительному падению блеска, при этом все остальные свойства покрытия остались практически без изменений.

низким поверхностным натяжением появляется участок с также низким поверхностным напряжением, но большим краевым углом между дисперсионной средой и каплей пеногасителя, что ведет к разрушению ламеллы, высвобождению воздуха и, как следствие, разрушению макропен. Данный механизм разрушения макропен может быть предложен для пеногасителей полисилоксанов, а в данном случае ВУК-022, что, вероятно, объясняет более активное оседание макропен в его присутствии (рис. 1).

Требования, предъявляемые к пеногасителям, обуславливают наличие необходимых свойств у них, что дает возможность участвовать в различных механизмах пеногашения. Но в силу своей химической природы и физических показателей пеногасителей минеральные масла имеют большую склонность к переориентации молекул ПАВ в пространстве, а растворы полисилоксанов имеют меньшее поверхностное натяжение и сильную гидрофобность.

Соответственно, каждый тип пеногасителя, который использовался в данной системе, выполняет свою задачу по характерному для него механизму, тем самым снижается как время ликвидации макро- и микропен на 25 и 58,3% соответственно, так и дозировка добавок уменьшается в несколько раз (рис. 5, 6).

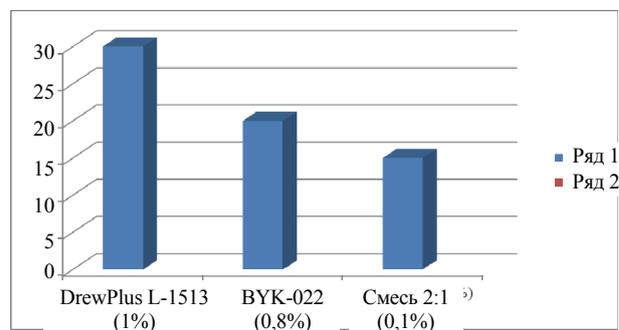


Рис. 6. Время разрушения микропены

Литература

1. Хайлен В. Добавки для водорастворимых лакокрасочных материалов / пер. с англ. А. А. Корда. М.: Пэйнт-Медиа, 2011. 176 с.
2. Schnelle Ralf R, Klocker O. Keeping ahead of foam control // Asia Pacific Coating Journal. 2004. No. 6. P. 14–17.
3. Zorll U. Rompp Lexicon – Lacke und Druckfarben. Thieme-Verlag. 2006. S. 39.
4. Stout W., Louis Ch. Molecular Defoamers – Resolving stability and compatibility problems // European Coating Journal. 2005. No. 4. P.132–137.

Поступила 15.02.2014