

УДК 667:64, 667:6

В.А. Свідерський, О.В. Миронюк

ВПЛИВ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ СУМІСНОСТІ РОЗЧИННИКА І ПЛІВКОУТВОРЮЮЧОГО ПОЛІМЕРУ НА ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛАКОФАРБОВОГО ПОКРИТТЯ

Вступ

Однією з головних функцій лакофарбового покриття є захист поверхні матеріалу, що укривається від руйнуючої дії середовища. Цей захист може здійснюватися за різними механізмами – від підсиленої ізолюючої дії (бар'єрний ефект) до введення до складу покриття речовин, що поглинають руйнуючі агенти зовнішнього середовища. На даний час корозія металів конструкцій, машин та механізмів є особливим фактором, що завдає відчутних збитків державному та світовому господарству. Для захисту від корозії використовують низку методів, з яких нанесення лакофарбових покриттів посідає одне з найголовніших місць. Такий захист є дешевшим і більш вживаним, ніж модифікація поверхні металу пасивуючими металічними покриттями або введення до його складу легуючих добавок.

Ізолюючий ефект покриття досягається використанням плівкоутворювачів з підвищеними бар'єрними характеристиками [1], використанням бар'єрних наповнювачів [2,3] та за допомогою керованого регулювання взаємодії між компонентами лакофарбового матеріалу.

Питання залежності властивостей полімерних композитів від термодинамічної сумісності полімеру з розчинником розглядалося в статті [4]. Ця характеристика впливає на структуру захисного покриття, а отже, і на його бар'єрні властивості.

Постановка задачі

Метою даної статті є формулювання критерію вибору розчинника відповідно до його термодинамічної сумісності з полімерною основою покриття з метою оптимізації ізоляційних властивостей захисного композиту.

Об'єкти дослідження

У даній статті досліджуються системи на основі бутилметакрилатного полімеру, який

знайшов широке використання як плівкоутворююча складова для захисних покриттів на сталі. Для досягнення мети дослідження було використано ряд розчинників, які було вибрано зважаючи на їх термодинамічні характеристики, зокрема значення енергії когезії δ . Вибрані розчинники розрізняються за цим параметром в широкому діапазоні, що дає можливість скласти досить повну картину залежності бар'єрних властивостей захисного покриття від їх природи.

Методи дослідження

Для визначення термодинамічної сумісності був застосований метод встановлення в'язкості розведених розчинів полімерів [5]. Перевагу цьому методу над методом набухання було віддано на основі того, що даний полімер є незшитим. Як розчинники використовувалися найбільш поширені в лакофарбовій промисловості розчинники плівкоутворювачів.

Для визначення координат центра розчинності згідно з теорією Гільденбранда–Скечарда використовувався метод осадження, описаний у [6]. Цим же методом із застосуванням осаджувачів було знайдено термодинамічні межі розчинності полімеру.

Бар'єрні властивості плівок оцінювалися за значеннями сорбції водяної пари, водопоглинання та ємнісно-омічним методом [7]. Дослідження проводилося на частоті змінного струму 10 кГц в середовищі електроліту – 3 %-ного (за масою) розчину NaCl.

Дослідження термодинамічної сумісності в системі полімер–розчинник

Для визначення параметра термодинамічної сумісності розчинника з полімером β була визначена залежність коефіцієнта збільшення характеристичної в'язкості K розведених розчинів від відомих значень густини енергії когезії δ :

$$K = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}, \quad (1)$$

де η – в'язкість 5 %-ного (за масою) розчину полімера; η_0 – в'язкість розчинника.

Результати досліджень наведено в табл. 1.

Збільшення в'язкості розчину полімеру порівняно з чистим розчинником спричиняється взаємодією між молекулами цих речовин, зумовленою як вандерваальсівськими силами, так і взаємодією за водневими зв'язками. Тер-

модинамічно добрий розчинник за рахунок осмотичних сил викликає розгортання макромолекул у розчині, що призводить до зростання характеристичної в'язкості останнього. Термодинамічно поганий розчинник переводить молекули в розчин у згорнутому вигляді. В цьому випадку в'язкість розчину змінюється несуттєво відносно чистого розчинника. У даному випадку найкращим розчинником є бензол, його коефіцієнт K дорівнює 2,18. Для ацетону, як найгіршого в термодинамічному відношенні розчинника, цей коефіцієнт дорівнює 0,66.

Таблиця 1. Збільшення характеристичної в'язкості розчинів полімеру залежно від параметра густини енергії когезії δ розчинника

Розчинник	Значення параметрів розчинності*				$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$
	δd	δp	δh	δ	
Бензол	18,42	1,02	2,86	18,67	2,18
Толуол	17,99	1,43	2,04	18,18	1,81
Комплексний розчинник № 647	16,48	3,26	5,71	17,75	1,84
Ацетон	15,46	10,4	6,9	19,93	0,66
Етилацетат	15,18	5,3	9,2	18,56	1,32
Бутилацетат	15,65	3,7	6,3	17,3	1,53

* Загальний параметр розчинності згідно з теорією Гільденбранда–Скечарда розкладається на складові за дисперсійною (δd) і поляризаційною (δp) взаємодіями та взаємодією за водневим зв'язком (δh). Параметр δ є геометричною сумою цих складових.

Метод знаходження кількості нерозчинника, який необхідно додати до розчину полімеру, щоб викликати осадження з останнього, використовується для встановлення меж розчинності полімеру. Знаходження останніх дає можливість визначити здатність полімеру до розчинення в розчинниках з відомими параметрами розчинності δ . Визначення об'ємів осаджувача (в ролі осаджувача виступав гексан (для речовин зі слабкою взаємодією за рахунок водневих зв'язків) та вода (для речовин з сильною взаємодією за водневими зв'язками)) дозволило одержати діаграму меж розчинності полімеру залежно від значення δ розчинника. Діаграму наведено на рис. 1.

Таким чином, визначено, що бутилметакрилатний полімер має досить широкі межі розчинності, а отже, і порівняно велике значення радіуса сфери розчинності R , що збільшить вибір розчинників для подальших досліджень.

Слід зауважити, що діаграму побудовано за принципом трикутника Гіббса, тому межі розчинності не мають сферичної форми. З віскозиметричних даних випливає, що центр сфери розчинності знаходиться найближче до координат найкращого розчинника – бензолу.

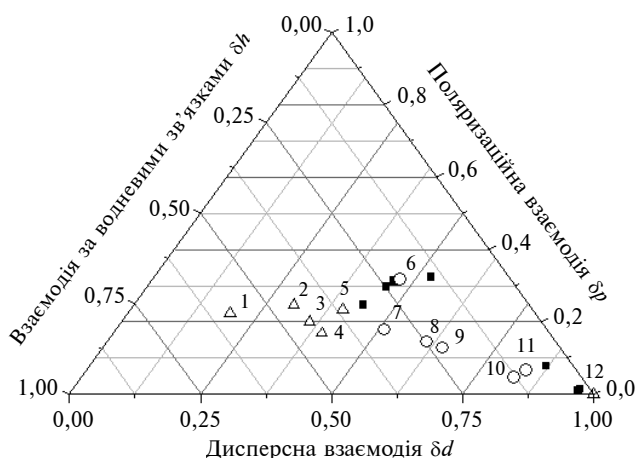


Рис. 1. Діаграма розчинності бутилметакрилатного полімеру: Δ – рідини, що не розчиняють полімер (1 – вода; 2 – метанол; 3 – етанол; 4 – пропанол; 5 – етилцеллозоль; 12 – гексан); \circ – рідини, що є розчинниками для полімеру (6 – ацетон; 7 – комплексний розчинник № 647; 8 – бутилацетат; 9 – етилацетат; 10 – бензол; 11 – толуол); \blacksquare – межі розчинності

З метою знаходження центра сфери розчинності було проведено підбір комплексного розчинника. Підбір робився з використанням як бінарних сумішей (бензол–ацетон, толуол–гексан), так і тринарних (бензол–толуол–ацетон, бензол–етилацетат–ацетон). Максимальне збільшення ефективної в'язкості ($K = 2,3$) зафіксовано у випадку суміші бензол–ацетон в об'ємному співвідношенні 0,9:0,1, відповідно. Координати цієї точки на діаграмі: $\delta d = 18,31$; $\delta p = 1,12$; $\delta h = 2,9$.

Дослідження бар'єрних властивостей лакових систем

Для визначення впливу термодинамічної сумісності розчинника з полімером на бар'єрні властивості полімерної плівки на першому етапі було приготовано п'ять розчинів бутилметакрилатного полімеру в різних розчинниках. Останні підбиралися, виходячи з їх термодинамічної якості відносно полімеру. Таким чином, було вибрано бензол та толуол як термодинамічно кращі розчинники, етилацетат і комплексний розчинник № 647 та ацетон – як об-

межено сумісні з полімером. Композиції мали однакову масову концентрацію полімеру (40%).

Після нанесення покриттів за допомогою аплікатора вони витримувалися в сушильній шафі протягом восьми годин при температурі 60 °С, а потім досушувалися в звичайних умовах до постійної маси. Час висихання покриттів варіювався: для композиції на основі ацетону він становив 15 діб, на основі розчинника № 647 та етилацетату – 20 діб, для бензолу та толуолу – 16 та 18 діб, відповідно.

Адсорбція парів води і значення водопоглинання для вільних плівок наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Взаємодія лакових плівок полімеру, одержаних з різних розчинників з водою

Розчинник	Адсорбція водяної пари $A \cdot 10^{-3}$, г/г плівки	Водопоглинання (за масою), %
Ацетон	14,5	2,72
Бензол	13,9	2,06
Толуол	13,8	2,03
Етилацетат	13,2	1,93
Комплексний розчинник № 647	13,2	1,99

Для визначення бар'єрних властивостей композицій застосовано ємнісно-омічний метод (метод електричного імпедансу). Було одержано графічні залежності питомого електричного опору та електричної ємності лакових по-

криттів на сталі марки 08 кп. Товщина покриттів знаходилася в межах 55–62 мкм. Результати дослідження наведено на рис. 2.

Таким чином, покриття, одержані з розчину етилацетату, характеризуються найбільшою бар'єрною стійкістю до дії розчину електроліту. Виходячи з даних з термодинамічної сумісності розчинників з полімером, можна зауважити, що ті розчинники, яким характерна більша різниця між їх параметрами δ і δ даного полімеру (етилацетат, комплексний розчинник № 647), дають можливість одержати захисне покриття з кращими бар'єрними характеристиками. Єдиним винятком є розчинник ацетон, оскільки для нього ця різниця максимальна, але результати електрохімічних досліджень свідчать про суттєве погіршення його бар'єрних властивостей порівняно з іншими розчинниками. Це пов'язано насамперед з режимом його видалення з покриття. Під час утворення плівки на стадії однорідного гелю на його поверхні утворюється тверда фаза полімеру, яка заважає видаленню розчинника, формується комірчаста структура твердих областей. На стику комірок утворюються слабкі місця, які знижують захисні властивості плівки в цілому. Підтвердженням цього може вважатися відмінність часів видалення розчинника з покриття: відомо [8], що термодинамічно якісні розчинники видаляються з покриття легше, ніж ті, що термодинамічно гірші сумісних з ним. У випадку ацетону ця залежність не має місця, що зумовлено його високою леткістю.

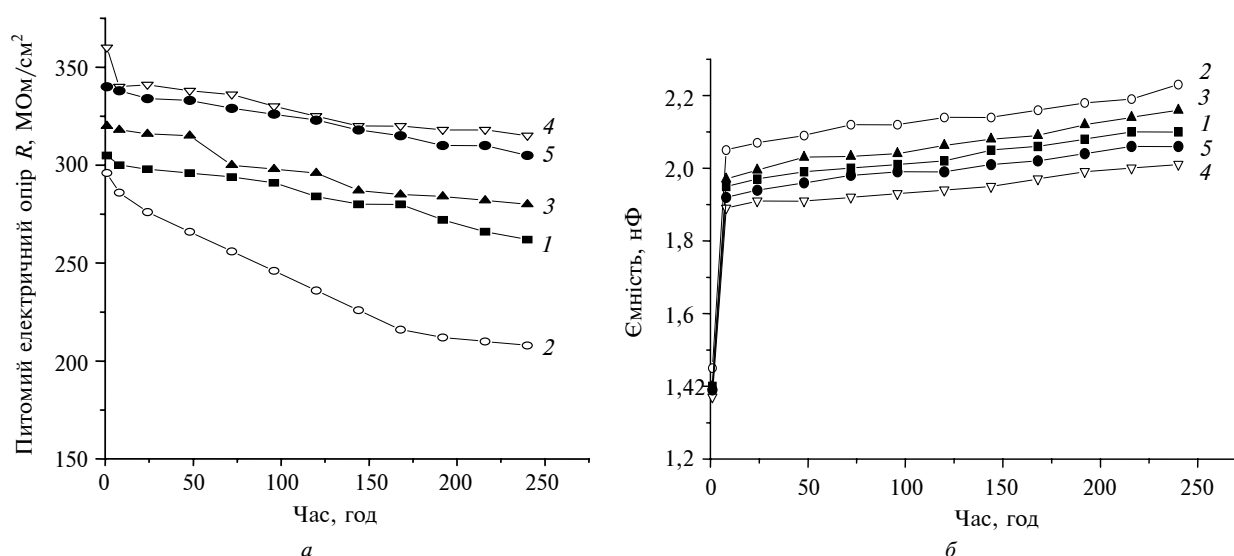


Рис. 2. Бар'єрні властивості лакових покриттів на сталі: а – зміна питомого електричного опору покриття в часі; б – зміна питомої електричної ємності покриття в часі на основі: 1 – бензолу; 2 – ацетону; 3 – толуолу; 4 – етилацетату; 5 – комплексного розчинника № 647

Висновки

Результати досліджень термодинамічної сумісності розчинника з полімером та бар'єрної стійкості лакових покриттів вказують на те, що головним критерієм вибору розчинника для захисного покриття є його обмежена термодинамічна сумісність з плівкоутворювачем. У випадку використання термодинамічно якісних розчинників бар'єрні властивості знижуються порівняно із вказаним вище. Сформульована методика визначення термодинамічної якості роз-

чинника дає змогу оцінити ступінь сумісності компонентів лакових матеріалів.

Крім того, при виборі розчинника для лакофарбових матеріалів слід приділяти увагу режиму його видалення з покриття, що безпосередньо визначається параметром леткості.

У подальших дослідженнях планується визначити вплив термодинамічної сумісності розчинника з плівкоутворювачем на бар'єрні властивості захисних композиційних матеріалів із наповнювачами різної природи.

В.А.Свидерский, А.В. Миронюк

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ И ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО ПОЛИМЕРА НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНОГО ПОКРЫТИЯ

Определено значение плотности энергии когезии пленкообразующего полимера, с помощью вискозиметрического метода и метода осаждения установлены ее составляющие. Найдены границы растворимости полимера, построена диаграмма растворимости. Получены лаковые пленки с использованием растворителей разной степени термодинамической совместимости с полимером. Проведен анализ барьерных свойств этих материалов с помощью емкостно-омического метода. На основании этих данных сформулирован вывод о критерии выбора растворителя для оптимизации барьерных свойств лаковых материалов.

V.A. Svidersky, O.V. Myronyuk

THE INFLUENCE OF THERMODYNAMICAL COMPATIBILITY OF A SOLVENT AND FILM FORMING POLYMER ON PROTECTIVE ABILITY OF LACQUER COATING

This paper considers the value of density energy cohesion of film forming polymer and determines its properties, using the viscosimetric and precipitation methods. Furthermore, we define the borders of polymer solubility and correspondingly build the solubility diagram. Through experiments performed, we obtain the lacquer films, using the solvents with different thermodynamical compatibility to polymer. We analyze the barrier properties of these materials, employing the capacity-omic method. Based on this data, we formulate the criteria of solvent selection to optimize the barrier properties of lacquer materials.

1. *Зубельвейц М., Гнот В.* Антикоррозионные лакокрасочные материалы нового поколения // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. – № 6. – С. 5–11.
2. *Визек Ф.* Цинковые хлопья – эффективное средство антикоррозионной защиты // Там же. – 2006. – № 2-3. – С. 50–52.
3. *Дринберг С.А., Ицко Э.Ф., Калинин Т.В.* Антикоррозионные грунтовки. – СПб.: ООО НИИПРОИНС ЛКМ и П с ОП, 2006. – 168 с.
4. *Merlatti C., Perrin F.X., Aragon E., Margaillan A.* Evaluation of physico-chemical changes in sub-layers of multi-layer anticorrosive marine paint systems: Plasticizer and solvent release // Progress in organic coatings. – 2008. – 63, N 1. – P. 53–62.
5. *Дринберг С.А., Ицко Э.Ф.* Растворители для лакокрасочных материалов: Справочник. – СПб.: Химиздат, 2003. – 216 с.
6. *Брок Т., Гротеклаус М., Мишке П.* Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Под ред. Л.Н. Машляковского. – М.:ООО “Пейнт-медиа”, 2004. – 548 с.
7. *Карякина М.И.* Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю производства лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1989. – 202 с.
8. *Ицко Э.Ф., Дринберг А.С.* Влияние растворителей на эксплуатационные свойства покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2006. – № 9. – С. 6–14.