

В.А. СВИДЕРСЬКИЙ, докт. техн. наук, НТУУ „КПІ”,
О.В. МИРОНЮК, аспірант, НТУУ „КПІ”

ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ КОНТАКТУ МІЖ ПЛІВКОУТВОРЮВАЧЕМ І НАПОВНЮВАЧЕМ В КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТЯХ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФІЇ

Стаття присвячена використанню методу рідинної хроматографії в лакофарбовій технології для встановлення ступеня контакту між наповнювачем і плівкоутворюючим полімером. Наведені приклади використання методу для широко вживаних атмосферостійких полімерів – стирол-акрилового та кремнійорганічного на карбонатному наповнювачі. Зроблені висновки щодо точності методу а також можливості його застосування для визначення такого параметру композиційного лакофарбового матеріалу як критична об'ємна концентрація наповнювача.

The paper is dedicated to the use of liquid chromatography method in the coating technology to define the grade of interaction between the extender and polymer. The examples of the use of the method is stated for most widely used atmospheric-resistant polymers, such as styrene-acrylic and polysiloxane and carbonate extender. The conclusions about the precision of the method and possibility of it's use to determine critical volume extender concentrations were made.

Покриття для захисту різних субстратів (металевих, силікатних і т.п.) являють собою композиційні матеріали, які складаються з плівко утворюючого полімеру, пігментів та наповнювачів а також різних функціональних добавок. Ці композити виконують захисну функцію, яка визначається як природою окремих компонентів так і ступенем контакту між ними. Відомо, що при недостатньо доброму диспергуванні мінеральних пігментів та наповнювачів захисна здатність покриття різко знижується внаслідок утворення агломератів цих дисперсних матеріалів. Захисна здатність покриття також знижується і у випадку низького контакту між полімером та наповнювачем, композит стає проникним для корозійних агентів внаслідок утворення порожнини навколо частки неорганічного дисперсного матеріалу [1 (с. 24, 35)].

Захисна здатність покриття визначається з використанням ряду методів, які засновані на моделюванні процесу втрати покриттям цієї здатності в агресивних середовищах (метод ємкісно-омічного імпедансу, випробовування в кліматичній камері і т.п.). Ці методи досить точно дозволяють оцінити захисну здатність покриття і набули широкого застосування. Для розробки ефективних захисних систем необхідно встановити зв'язок між параметрами

структури композиційного матеріалу та його захисної здатності. Структуру оцінюють за допомогою вивчення фотографій зрізів покриття, визначення шорсткості поверхні плівки, її пористості [2 (с. 235)] а також газопроникності, поверхневого блиску, імпедансним методом [3].

Всі перераховані вище методи вимагають попереднього приготування ряду композицій з варіюванням того параметру, вплив якого на структуру композиту необхідно встановити. Це вимагає великих затрат як матеріалів, так і трудових ресурсів. Таким чином, існує потреба у створенні аналітичного методу, який дозволив би прогнозувати взаємодію між мінеральною та полімерною фазами композиційного матеріалу і був позбавлений вад згаданих вище методів при збереженні точності. На нашу думку, найбільш придатним для цього є метод рідинної хроматографії.

Метою даної роботи є встановлення можливості застосування цього методу для прогнозування критичної об'ємної концентрації для ряду плівкоутворювачів та наповнювачів.

1. Об'єкти дослідження.

Були використані наступні полімери: поліметилфенілсилоксан (продукт КО-075 виробництва запорізького ЗАТ „Кремнійполімер”), стирол-акриловий полімер (продукт марки Neocryl B-880 виробництва DSM NeoResins). Наповнювачі російського (воластоніт марок MB-30 та MB-03, доломіт марок 63 та 100) та турецького виробництва (дроблений мармур марки Normcal). Розчини для хроматографічного визначення адсорбції готувалися на основі різних розчинників, останні були підібрані як за параметром термодинамічної сумісності з відповідним полімером, так і за ступенем контакту з мінеральними наповнювачами. Композити готувалися за допомогою лабораторної фарботерки, наносилися покриття аплікаторами (товщина кожного з покриттів складала 60 ± 5 мкм). Для одержання покриттів з мінімальною кількістю дефектів було обрано наступний режим сушіння: для поліорганосилоксанових після введення отверджувача ПЕПА покриття протягом 1 год. сушилися при температурі 60 °С для видалення основної частини розчинника, потім температура підіймалася до 120 °С та 180 °С для остаточного отвердження; стирол-акрилові покриття отверджувалися в дві стадії: спочатку при нагріванні до 50 °С протягом 1 год, а потім – до 80 °С протягом 2 год. Ступінь отвердження контролювалася за значенням еластичності на згин.

2. Методи дослідження.

Термодинамічна сумісність полімерів з розчинниками визначалася за трьохвимірним параметром розчинності у відповідності з теорією Гільденбранда-Скечарда за об'ємами осадження та в'язкістю розчинів [4 (с. 7, 11)]. Критична об'ємна концентрація у всіх випадках визначалася за густиною композитів [5 (с. 235)].

Особливу увагу слід звернути на метод хроматографії, розробка якого є метою даної роботи. Даний метод відноситься до методів групи фронтальної рідинної хроматографії витіснення. Сутність його полягає в тому що через хроматографічну колонку пропускають розчин полімеру відомої концентрації, при цьому на виході з колонки одержують розчин, який аналізують. Аналізу можуть піддаватися такі параметри розчину як сухий залишок, в'язкість, діелектричні характеристики та ін.

Колонка складається зі скляної трубки, один кінець якої замкнений кварцовим фільтром (в даній роботі використовувався фільтр № 16 ПОР). До трубки герметично закріплений приймач (у вигляді двогорбої колби), з якого є вихід на вакуумний насос. Останній створює від'ємний тиск в приймачі, що примушує розчин фільтруватися. Порядок роботи наступний: спершу готується розчин полімеру необхідної концентрації. Приготованим розчином необхідно промити кварцовий фільтр, який також адсорбує певну частку полімеру. Після цього в колонку над фільтром обережно вміщують наважку наповнювача (маса якої m), який досліджується і ущільнюють його шар. Необхідно прослідкувати щоб частки наповнювача не залишалися на стінках і ущільнення шару було достатнім для того щоб не відбувалося його підняття під час проходження розчину. Далі обережно заливають розчин у чітко визначеному об'ємі. Таким чином, вхідні параметри колонки – концентрація (C_1) та об'єм (V_1) вхідного розчину. Бажано здійснювати введення розчину невеликими об'ємами, що дозволяє збільшити точність дослідження. Після проходження розчин потрапляє у приймач. Слід зауважити що при розрідженні відбувається посилене випаровування розчинника, тому вихідна концентрація в приймачі не відповідає концентрації на виході з колонки, ми одержуємо більш концентрований розчин, який необхідно довести до вхідного (або будь-якого іншого фіксованого) об'єму додаванням відповідної кількості розчинника. Таким чином, одержуємо значення концентрації (C_2) та об'єму (V_2) вихідного розчину. Одержавши серію значень до встановлення адсорбційної рівноваги при рівності концентрацій вхідного та вихідного розчину будують адсорб-

ційну криву і визначають питому кількість сорбованого полімеру (А, г/г) за наступною формулою:

$$A = \frac{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}{m}; \quad (1)$$

або (2):

$$A = \frac{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}{S}; \quad (2)$$

де S – питома ефективна поверхня наповнювача, м²/г, А – сорбція за пито-
мою поверхнею, г·г/м².

В даній роботі аналіз вихідного розчину включав в себе визначення маси полімеру на виході за сухим залишком, за густиною розчину, визначення в'язкості вихідного розчину для встановлення коливань молекулярної маси полімеру (в першу чергу адсорбуються більш низькомолекулярні ланцюги, тому спочатку на виході з'являються більш крупні макромолекули, що впливає на в'язкість розчину).

Визначення густини розчину після проходу крізь хроматографічну колонку може застосовуватися у випадку вузького молекулярно-масового розподілу полімеру. Для проведення такого визначення будують калібровочний графік залежності густини розчину від концентрації, яка має характер лінії з численими піками (рис. 1). Безумовно, точність побудови калібровочної кривої визначає точність методу, оскільки крок між піками досить невеликий. Одному значенню густини відповідають до чотирьох різних значень концентрації, тому для точної ідентифікації рекомендується користуватися способом розведення. Знаючи густину матричного та розведеного до певного ступеню розчинів можливо точно встановити концентрацію розчину на виході з колонки.

Точність цього методу оцінювалася співставленням одержаних за його допомогою результатів з результатами по сухому залишку. Для акрилово-стирольного полімеру відхилення складало ± 5 %, в той час як для кремнійорганічного полімеру – ±18 %, тобто, в останньому випадку він непридатний до застосування.

Застосування методу також обмежується різницею густин полімеру та розчинника – чим більше ця різниця тим більш точно можливо отримати зна-

чення густини. Останню у всіх випадках визначають з допомогою пікнометра.

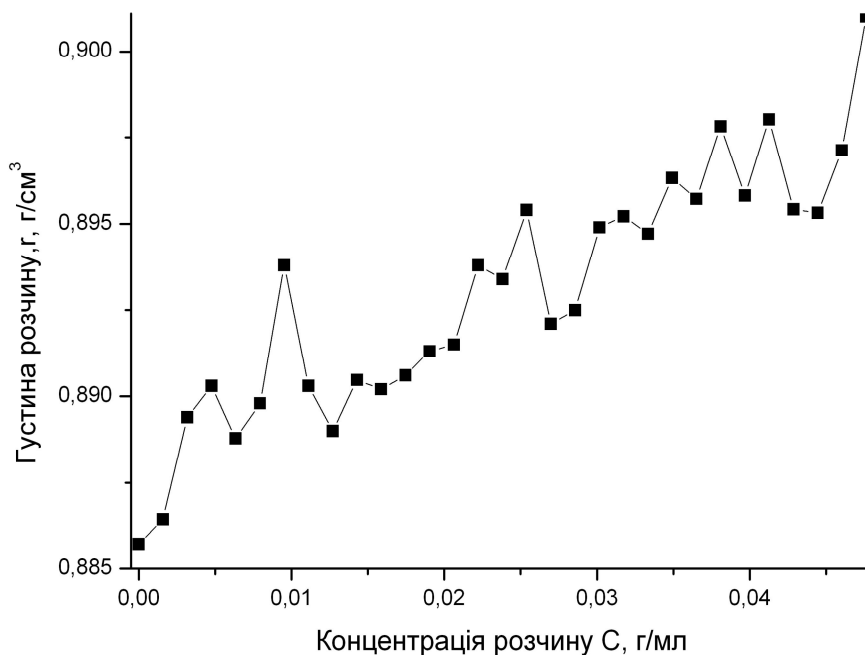


Рис. 1. Залежність густини розчину полісилоксану від його концентрації

3. Результати та їх обговорення

Одержані ізотерми сорбції поліметилфенілсилоксану та стирол-акрилового полімеру на різних наповнювачах. На рис. 2 наведена типова ізотерма сорбції для лаку КО-085 на карбонатному наповнювачі (дроблений мармур). Її характер дещо відрізняється від Ленгмюрівського (наявність зменшення адсорбції зі збільшенням концентрації розчину з 0,035 г/мл до 0,04 г/мл), що обумовлено полімерною природою адсорбату. Такий вигляд ізотерми сорбції є характерним для всіх розчинів досліджуваних полімерів, розрізняються лише координати „точки перегину”. Наприклад, для поліметилфенілсилоксану вона знаходиться при концентрації – 0,037 г/мл, а для стирол-акрилового полімеру – 0,031 г/мл.

Ізотерма сорбції, зображена на рис. 2 побудована за даними аналізів по сухому залишку вихідного розчину полісилоксану в ацетоні та по густині цього розчину. Дані, одержані на основі вивчення густини розчину відрізняються від тих, що одержані по сухому залишку, але у випадку стирол-акрилового полімеру в значеннях граничної питомої адсорбції відмінність досить невелика (відхилення складає 2 %) в порівнянні з поліорганосилоксаном (відхилення – 17,5 %).

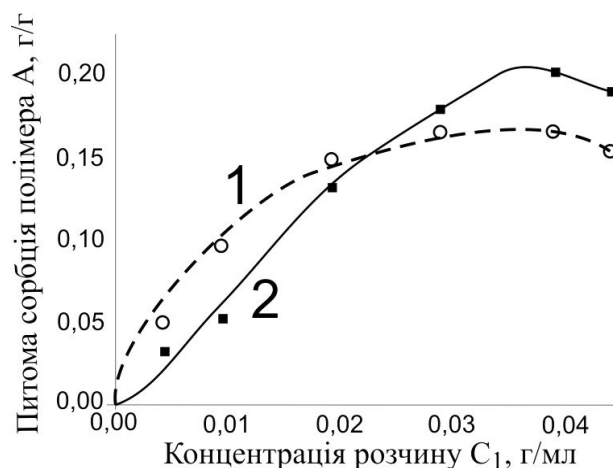


Рис. 2. Ізотерма сорбції полісилоксанового полімеру на дробленому мармурі (розчинник – ацетон).

1 – побудована згідно даних по сухому залишку;

2 – побудована згідно даних по густині вихідного розчину.

Після встановлення термодинамічної якості розчинників по відношенню до поліметилфенілсилоксану та стирол-акрилового полімеру було обрано „добрі” та „погані” розчинники для кожного полімеру. Для першого ряд по мірі зменшення термодинамічної сумісності виглядає наступним чином: бензол-толуол-комплексний розчинник 646 – етилацетат – ацетон; для другого: толуол – бензол – ацетон – етилацетат – комплексний розчинник 646.

Результати хроматографічного визначення питомої адсорбції в різних розчинниках наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Питома масова адсорбція полімерів на поверхні дробленого мармуру (Normal 2)

| Полімер | Розчинник | A, г/г |
|------------------------|-----------------|--------|
| Поліметилфенілсилоксан | толуол | 0,075 |
| | ацетон | 0,199 |
| | розчинник № 646 | 0,099 |
| Стирол-акрилат | толуол | 0,094 |
| | ацетон | 0,175 |
| | розчинник № 646 | 0,193 |

Концентрація всіх розчинів залишалася сталою – 6 мас. %. Така концентрація була обрана по причині того, що максимальне значення адсорбції полімеру досягається саме при цій концентрації.

Таким чином, для обох полімерів спостерігається збільшення питомої адсорбції на поверхні мінерального наповнювача по мірі зменшення термо-

динамічної якості розчинника. Про спорідненість полімеру до мінеральної поверхні можна казати тільки беручи до увагу взаємодію його з розчинником. Поліметилфенілсилоксан більш активно адсорбується на поверхні дробленого мармуру в тому випадку коли його термодинамічна спорідненість до розчинника еквівалентна цьому значенню для стирол-акрилату.

Значення критичної об'ємної концентрації визначається вільним об'ємом мінеральної фракції та її сорбційною здатністю. В промисловості широко застосовується метод визначення цього параметру за маслоємністю [6]. Яка, в свою чергу визначається як об'єм льняної олії, необхідний для заповнення порожнин між частками пігменту та повного їх змочування. Для конкретної лакофарбової системи критичну концентрацію пігменту можна представити як таку, при якій сума об'ємів полімеру в між часткових порожнинах наповнювача і того полімеру, який використаний для змочування їх поверхні не більше достатньої для забезпечення суцільності композитної плівки (без повітряних включень).

Значення критичної концентрації наповнювача на різних плівкоутворювачах наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

| Плівкоутворювач | Критична об'ємна концентрація наповнювача (об. %) | | |
|--------------------|---|---------------------|--------|
| | розчинник № 646 | Розчинник толуол | ацетон |
| Поліорганосилоксан | 66 | 69 | 61 |
| Стирол-акрилат | 32 | 49 | 36 |

Якщо порівняти значення питомої сорбції (табл. 1) та критичної об'ємної концентрації наповнювача (табл. 2) стає очевидно що друге визначається першим, тобто в умовах коли забезпечується більше значення питомої сорбції наповнювачем [7] – відбувається відповідно зменшення його критичної концентрації. Звичайно, ця умова виконується при збереженні гранулометричного складу наповнювача, значення питомого вільного міжчасткового об'єму.

Можна також помітити що значення питомої сорбції та значення критичної концентрації для поліорганосилоксанового наповнювача та стирол-акрилатного відрізняються не пропорційно. Це викликано відмінністю густин полімерів (1,441 для поліорганосилоксанового та 1,023 г/см³ для акрилового).

Критичну об'ємну концентрацію наповнювача (КОКН) можливо розра-

хувати за формулою:

$$\text{КОКН} = 1 - \left(\Pi + \frac{A \cdot \rho_{\text{уяв}}}{\rho_{\text{пол}}} \right); \quad (3)$$

де Π – пористість пресованого під тиском 0,6 МПа наповнювача; A – питома масова адсорбція полімера на наповнювачі, г/г; $\rho_{\text{уяв}}$ – уявна густина наповнювача після пресування г/см³; $\rho_{\text{пол}}$ – істина густина полімеру (в об'ємі), г/см³.

Для стирол-акрилового полімеру (розчинник – толуол) КОКН, розрахована за даною формулою складає 49,5 об. %, при цьому відхилення від значення, одержаного денсиметрією складає 0,5 об. %. Для розчинника № 646 та ацетону відхилення також невеликі і знаходяться в межах до 1 об. %.

Для композицій на основі поліорганосилоксанового наповнювача залежність (3) не виявляє такої точності. Для її виконання експериментальні значення критичної концентрації мали б бути на 10 – 15 об. % нижче. Було помічено, що вірогідність появи такої невідповідності у випадку поліметилфенілсилоксану зростає з підвищенням адсорбційної ємності поверхні наповнювача, його дисперсності. Так вона виявлена для волластоніту (середній діаметр часток 2,6 мкм та 30 мкм, значення питомої сорбції поліорганосилоксану – 0,632 г/г та 0,542 г/г відповідно). Слід звернути увагу на те що для волластоніту з великим розміром часток також виявляється невідповідність. Для доломіту, дробленого мармуру з середнім розміром часток 20 мкм невідповідності не спостерігається.

На нашу думку, причиною невідповідності є агломерація часток наповнювача, що спричиняє утворення умовно замкнених порожнин, які заповнюються полімером і утримуються там за рахунок капілярних сил. Уникнути цього можливо при використанні високих тисків для проходження розчину крізь колонку та „продувки” адсорбенту після проходження. При цьому тиск продувки повинен переважати тиск в капілярі.

В роботі використаний інший шлях подолання проблеми – після пропускання робочого розчину полімеру адсорбент промивався невеликою кількістю розчинника під підвищеним тиском. Об'єм розчинника враховувався при розрахунку концентрації вихідного розчину.

Таким чином одержані значення адсорбції поліметилфенілсилоксану на поверхні дробленого мармуру складають відповідно для толуола, ацетона та розчинника 646 склали відповідно 0,017; 0,057; 0,023 г/г. Це відповідає ро-

зрахунковим значенням КОКН 66,8; 60,8 та 65,1 об. %. Максимальне відхилення в цьому випадку складає 1,2 об. %, тобто відносна похибка визначення рівна 1,76 %, що дає підстави стверджувати що цей метод є достатньо точним.

Таким чином, метод рідинної хроматографії дозволяє з достатньою точністю прогнозувати значення критичної об'ємної концентрації наповнювача в складі лакофарбового композиту. Він дає змогу також визначати вплив тих факторів, які визначають значення цього параметру (природа полімеру, термодинамічна якість розчинника, в'язкість розчину полімеру, тощо).

Окрім того, за значеннями питомої сорбції наповнювачем та пігментом плівкоутворювача можна зробити висновок про бар'єрні властивості покриття. Відомо [8] що з термодинамічно „поганих” розчинників на мінеральну поверхню макромолекули полімеру осаджуються активніше ніж з добрих, але в цьому випадку ступінь їх закріплення на поверхні нижча. Тобто на міжфазній поверхні формується менш щільна структура, яка є менш стійкою до дифузії молекул водяної пари, CO₂ та інших речовин які беруть участь в корозійних процесах на субстраті.

Застосування цього методу є перспективним для встановлення впливу на значення критичної концентрації наповнювачів природи полімеру, модифікації поверхні мінерального наповнювача, функціональних добавок

Список літератури: 1. *Лунатов Ю.С.* Физическая химия наполненных полимеров. – М.: 1977. – 304 с. 2. *Bierwagen G.P.* Critical pigment volume concentration (CPVC) as a transition point in the properties of coatings. // *Journal of coating technology.* – 1992. – № 3. – P. 71 – 75. 3. *Asbeck W.K.* Critical pigment volume concentration measurements ... a very fast method. // *Journal of coating technology.* – 2005. – № 2 (14). – P. 64 – 66. 4. *Дринберг С.А., Ицко Э.Ф.* Растворители для лакокрасочных материалов. Справочник. – С.-Пб.: Химиздат, 2003. – 216 с. 5. *Р. Ламбурн* Лакокрасочные материалы и покрытия. / Пер. под ред. *Машиляковского Л.Н., Фроста А.М.* – С.-Пб.: Химия, 1991. – 512 с. 6. ГОСТ 21119.8-75 Красители органические и пигменты неорганические. Методы определения маслоёмкости. 7. *Свідерський В.А., Миронюк О.В.* Особливості визначення критичної об'ємної концентрації наповнювача в складі лакофарбових матеріалів. // *Строительные материалы.* – 2008. – № 2 (49). – С. 22 – 25. 8. *Ермилов П.И., Индейкин Е.А.* Физическая химия пигментов и пигментированных материалов. – Ярославль: изд-во ЯПИ, 1979. – 79 с.

Надійшла до редколегії 01.10.08