

Логанина В.И., д-р техн. наук, проф.,
Мажитов Е.Б., аспирант

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЗОЛЬСИЛИКАТНЫХ КРАСКАХ

loganin@mail.ru

Предложено использовать в качестве связующего при изготовлении силикатных красок полисиликатные растворы, полученные смешением жидкого стекла и золя кремниевой кислоты. Приведены сведения о механизме повышения эксплуатационных свойств покрытий на основе зольсиликатной краски. Выявлено, что полисиликатные растворы образуют пленки, характеризующиеся более высокой прочностью при растяжении, что обусловлено увеличением доли высокополимерных фракций кремнекислородных анионов в структуре полисиликатного связующего по сравнению с жидким стеклом.

Приведены результаты изучения межфазного взаимодействия между пигментом и пленкообразующим. Показано, что калиевые полисиликатные растворы образуют меньший краевой угол смачивания на поверхности пигмента (наполнителя) и характеризуются большей работой смачивания и адгезии к наполнителю (пигменту).

Ключевые слова: жидкое стекло, полисиликатные растворы, межфазное взаимодействие, краска.

Введение. Для отделки наружных и внутренних стен зданий нашли широкое применение силикатные краски, представляющие собой суспензию пигментов и наполнителей в жидком стекле [1]. Учитывая возрастающие требования к качеству отделки, актуальным является разработка способов модификации жидкого стекла, что позволит получить покрытия с более высокими защитными и декоративными свойствами. Анализ патентной и научно-технической литературы свидетельствуют, что одним из способов модификации является введение в состав связующего кремнийорганических соединений, фурилового спирта, раствора полистирола и других полимерных соединений [2, 3]. Представляет интерес применение в качестве пленкообразователей силикатных красок полисиликатов, которые обеспечивают более высокие эксплуатационные свойства покрытий [4, 5].

Пленкообразователи и вспомогательные вещества, адсорбируясь на поверхности пигментов и наполнителей, образуют граничные межфазные слои, отличающиеся по структуре и свойствам от исходного пленкообразователя. Эти межфазные прослойки влияют на многие свойства лакокрасочных материалов.

Как и любая коллоидная система, ЛКМ имеют запас поверхностной энергии Гиббса, определяемой поверхностным натяжением пигмента σ и площадью межфазной поверхности S . Поверхностная энергия Гиббса пигментной фазы воздействует на окружающие ее молекулы пленкообразователя как в жидких системах, так и в

покрытиях. Наиболее распространенным случаем этого воздействия является адсорбционное взаимодействие поверхности пигментов с пленкообразователями, играющее решающую роль в создании высокодисперсных и стабильных красочных систем.

Мерой адсорбционного взаимодействия является работа адгезии между фазами, количественно определяемая термодинамическим уравнением Дюпре – Юнга:

$$W_a = \sigma(1 + \cos\theta) \quad (1)$$

где W_a – работа адгезии; σ – межфазное натяжение; θ – равновесный краевой угол смачивания.

В соответствии с уравнением (1) параметром, определяющим работу адгезии, является способность полимерного пленкообразователя смачивать пигментные частицы.

Основная часть. Исходя из вышесказанного, в работе исследовались также когезионные свойства и способность полисиликатного связующего смачивать поверхность пигмента (наполнителя).

В работе полисиликатные растворы получали путем взаимодействия стабилизированных растворов коллоидного кремнезема (золей) с водными растворами щелочных силикатов (жидкими стеклами). Применяли золь кремниевой кислоты Nanosil 20 и Nanosil 30, выпускаемые ПК «Промстеклоцентр». Характеристики кремнезоля приведены в таблице 1. Применяли натриевое жидкое стекло с модулем $M=2,78$, ка-

ливое жидкое стекло – с модулем $M=3,29$. В качестве наполнителя применяли микрокальцит марки МК-2 (ТУ 5743-001-91892010-2011) и тальк марки МТ-ГШМ (ГОСТ 19284-79), в качестве пигмента – диоксид титана 230 рутильной формы (ТУ 2321-001-1754-7702-2014).

Было установлено, что покрытия на основе полисиликатных растворов характеризуются более быстрым отверждением. На рис. 1 показана

кинетика отверждения покрытия, которая характеризуется изменением относительной твердости. В возрасте 24 часов относительная твердость пленки на основе контрольного состава (без золя) составляет 0,28, а с добавлением золя Nanosil 20 в количестве 5, 10, 15 % от массы жидкого стекла соответственно 0,38; 0,43; 0,47. Процесс отверждения заканчивается спустя 7 суток (рис. 1).

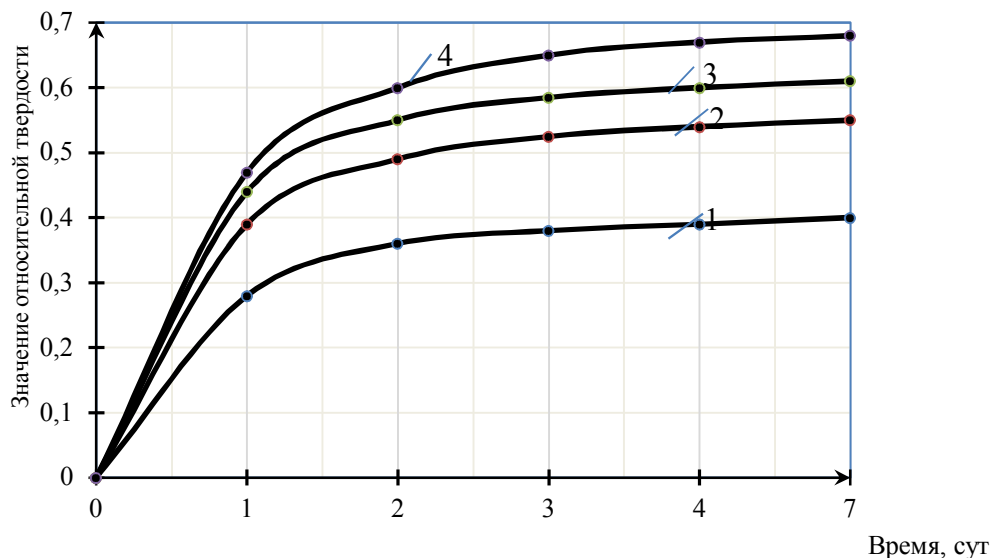


Рис. 1. Кинетика изменения относительной твердости пленок на основе полисиликатных растворов
1 – калиевое жидкое стекло; 2 – калиевое жидкое стекло +5 % Nanosil 20; 3 – калиевое жидкое стекло +10 % Nanosil 20; 4 – калиевое жидкое стекло +15 % Nanosil 20

Установлено, что пленки на основе полисиликатных растворов обладают более высокой когезионной прочностью [6]. Определение когезионной прочности проводили по ГОСТ 18299-72* на разрывной машине ИР 5057-50 при скорости деформирования 1 мм/мин.

Выявлено, что прочность при растяжении пленки на основе калиевого жидкого стекла составляет $R_p=0,392$ МПа, а прочность при растяжении пленки на основе полисиликатного раствора (15 % Nanosil 20) – 1,1345 МПа. Увеличение прочности, на наш взгляд, обусловлено увеличением доли высокополимерных фракций кремнекислородных анионов (ККА) в структуре полисиликатного связующего по сравнению с жидким стеклом [7]. Для изучения структуры жидких стекол применяли молибдатный метод, основанный на различной скорости взаимодействия мономерных, олигомерных и полимерных ККА с молибденовой кислотой.

Нами установлено, что с увеличением содержания золя доля полимерной формы кремнезема возрастает. В калиевом полисиликатном растворе содержание полимерной формы кремнезема $\gamma\text{-SiO}_2$ составляет 19,93 % при содержании золя 15 %, а в калиевом жидком стекле – 2,511 %.

Нами была рассчитана работа адгезии жидкого стекла и полисиликатного раствора к пигменту (наполнителю). Исследования выполнены с использованием оборудования на базе Центра Высших Технологий БГТУ им. В.Г. Шухова. Краевой угол смачивания определяли на приборе KRUSS DSA-30.

Для определения краевого угла смачивания были заформованы таблетки из смеси пигмента и наполнителя с помощью автоматического гидравлического пресса Vaneox – 40t automatic, с давлением в 18 тонн за 11 секунд. Порошок прессовали в сухом состоянии, без дополнительной обработки. Поверхностное натяжение растворов определяли стагмометрическим методом. Стагмометрический метод основан на измерении числа капель, образующихся при вытекании жидкости из вертикальной трубки небольшого радиуса. Связь между работой адгезии и работой смачивания определяется соотношением:

$$W_a = W_{cm} + \sigma_{ж-г} \quad (3)$$

Результаты исследований и расчетов приведены в табл. 1

Таблица 1

Работа адгезии полисиликатного связующего к наполнителю

Наименование пленкообразующего	Поверхностное натяжение, мН/м	Угол смачивания, °С	Работа адгезии, мДж/м ²	Работа смачивания, мН/м
Вода	72,8	46,2	123,18	50,38
Связующее				
Калиевое жидкое стекло	55,22	53,9	87,74	32,52
Калиевый полисиликатный раствор (15 % Nanosil 20)	64,064	51,6	103,85	39,786
Натриевое жидкое стекло	51,66	74,7	65,3	13,64
Натриевый полисиликатный раствор (15 % Nanosil 20)	55,22	62,5	80,73	25,51

Анализ данных, приведенных в табл.1, свидетельствует, что для калиевого полисиликатного раствора характерна большая работа адгезии к наполнителю (пигменту). Так, работа адгезии калиевого полисиликатного раствора к наполнителю (пигменту) составляет 103,85 мН/м, в то время как работа адгезии калиевого жидкого стекла – 87,74 мН/м. Аналогичные закономерности наблюдаются при применении натриевого жидкого стекла и натриевого полисиликатного раствора.

Для калиевого полисиликатного раствора характерна и большая работа смачивания, составляющая 39,786 мН/м.

При определении краевого угла смачивания было установлено, что капли из натриевого стекла на поверхности образца образовывали

угол намного больше, чем калиевого, и в течение 5 минут держались на поверхности без изменений, в то время как капли из калиевого – пол секунды сохраняли форму, а затем расплывались. Капли на основе натриевого полисиликатного раствора быстрее впитывались в материал, образуя пирамидную форму. Капли на основе калиевого полисиликатного раствора более устойчивы и задерживались на образце до двух минут.

Наличие более полного смачивания поверхности наполнителя и пигмента в случае применения калиевого полисиликатного раствора способствует формированию более плотной структуры покрытия и повышение физико-механических свойств. Об этом свидетельствуют данные об изменении прочности при растяжении пленок на основе красочных составов (рис. 2).

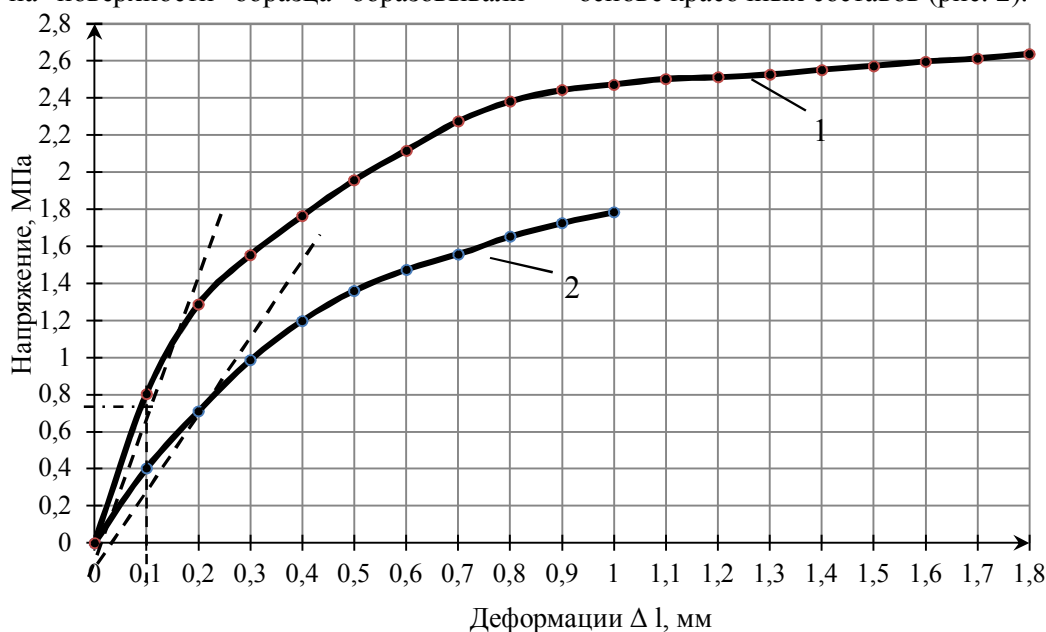


Рис. 2. Изменение относительных деформаций при растяжении образцов на основе: 1 – зольсиликатной краски; 2 – силикатной краски

Установлено, что когезионная прочность пленок на основе зольсиликатной краски составляет 2,65 МПа, а на основе силикатной краски –

1,8 МПа. Наблюдается увеличение относительных деформаций, составляющий у пленок на основе зольсиликатной краски 0,06 мм/мм, а на основе силикатной краски – 0,033 мм/мм.

Более высокие деформации покрытий на основе зольсиликатной краски характеризуют покрытия как более стойкие к трещинообразованию.

На основе полисиликатного раствора разработана рецептура состава, предназначенного для отделки наружных фасадов и внутренних стен зданий [8, 9]. Вязкость красочных составов составляет 17–20 с по ВЗ-4, степень высыхания до степени 5 – 70–90 мин, адгезия к растворной подложке – 1 балл, смываемость – не более 2 г/м². Краска образует покрытие, характеризующееся ровной однородной матовой поверхностью. Стойкость к статическому действию воды при температуре 20 °С составляет не менее 24 час.

Выводы. В результате проведенных исследований установлено, что повышение физико-механических свойств покрытий на основе полисиликатных связующих обусловлено изменением структуры самого пленкообразователя, вызванное увеличением доли высокополимерных фракций кремнекислородных анионов (ККА), а также повышением работы адгезии пленкообразующего к наполнителю (пигменту).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Корнеев В.И., Данилов В.В. Производство и применение растворимого стекла. Л.: Стройиздат, 1991. 176с.
2. Figovsky O., Beilin D. Improvement of Strength and Chemical Resistance of Silicate Polymer Concrete // International Journal of Concrete Structures and Materials. 2009. Vol. 3. №. 2. Pp. 97–101. DOI: 10.4334/IJCSM.2009.3.2.097.
3. Figovsky O., Borisov Yu., Beilin D. Nanostructured Binder for Acid-Resisting Building Materials // Scientific Israel-Technological Advantages. 2012. Vol. 14. № 1. Pp. 7–12.
4. Получение и применение гидрозолей кремнезема / под ред. Ю. Г. Фролова. М.: Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1979.
5. Айлер Р. Химия кремнезема. В 2 т. М.: Мир, 1982.
6. Санжаровский, А.Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1978. 183 с.
7. РД 52.24.433-2005 Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. МВИ фотометрическим методом в виде желтой формы молибдодокремниевой кислотой. ГУ ГХИ. 2005. 13 с.
8. Логанина В.И., Кислицына С.Н., Мажитов Е.Б. Разработка рецептуры золь-силикатной краски // Региональная архитектура и строительство. 2017. №3. С.51–53
9. Логанина В.И., Кислицына С.Н., Демьянова В.С., Мажитов Е.Б. Свойства модифицированного связующего для силикатных красок // Региональная архитектура и строительство. 2017. №4(33). С.17–23.

Информация об авторах

Логанина Валентина Ивановна, доктор технических наук, профессор кафедры «Управление качеством и технология строительного производства».

E-mail: loganin@mail.ru

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства.
Россия, 440028, Пенза, ул. Германа Титова, д. 28.

Мажитов Еркебулан Бисенгалиевич, аспирант.

E-mail: mazhitov201090@gmail.com

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства.
Россия, 440028, Пенза, ул. Германа Титова, д. 28.

Поступила в январе 2018 г.

© Логанина В.И., Мажитов Е.Б., 2018

V.I. Loganina, E.B. Mazhitov

THE RESEARCH OF INTER-PHASE INTERACTION IN SOL-SILICATE PAINTS

It is proposed to use polysilicate solutions obtained by mixing liquid glass and silicic acid sol as a binder at silicate paints manufacturing. Information is provided on the mechanism for increasing the operational properties of coatings based on silicate paint sol. It has been revealed that the polysilicate solutions form films characterized by higher tensile strength due to the increase of the share of silicic anions' high-polymer fractions in the structure of polysilicate binder in comparison with liquid glass.

The results of studying the interphase interaction between the pigment and the film-forming agent are presented. It is shown that potassium polysilicate solutions form a smaller contact angle on the surface of the pigment (filler) and are characterized with greater work of wetting and adhesion to the filler (pigment).

Keywords: liquid glass, polysilicate solutions, interfacial interaction, paint.

Information about the author

Valentina I. Loganina, PhD, Professor.

E-mail: loganin@mail.ru.

Penza State University of Architecture and Construction.

Russia, 440028, Penza, st. Herman Titov, 28.

Erkebulan B. Mazhitov, Postgraduate student.

E-mail: mihail-frolovv@yandex.ru

Penza State University of Architecture and Construction.

Russia, 440028, Penza, st. Herman Titov, 28.

Received in January 2018