

Жданова М.Н., Жданов С.А.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Zhdanova M.N., Zhdanov S.A.

INFLUENCE OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES ON THE PROPERTIES OF PAINT PROTECTIVE COATINGS

Представлены результаты исследования влияния поверхностно-активного вещества – четвертичного аммониевого основания (ЦТАБ) на защитные свойства лакокрасочного покрытия «Стикор» на основе полистирола. Выявлен ряд особенностей в характере взаимодействия компонентов в системе металл – полимер – ПАВ. Показано, что ЦТАБ обладает высокой способностью хемосорбироваться во влажных условиях на металлической поверхности, способствует образованию сплошного покрытия с высокой адгезией, что значительно улучшает защитные свойства покрытия «Стикор».

Ключевые слова: покрытие, «Стикор», поверхностно-активные вещества, ЦТАБ, емкость, адсорбция, полимер, металл, защитные свойства.

Введение

Поверхностно-активными веществами (ПАВ) являются соединения с определенными свойствами, строением и адсорбционной способностью, понижающие поверхностное натяжение.

Выделяют два больших класса ПАВ, различающихся характером адсорбции и механизмом стабилизации дисперсных систем.

К первому классу относятся низкомолекулярные соединения дифильного характера, т.е. соединения, имеющие гидрофильную "голову" (одну или несколько полярных групп, например, OH , COOH , SO_3H , OSO_3H , COOMe , $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}$, NH_2) и гидрофобный "хвост" (как правило, алифатическую цепь, иногда включающую и ароматическую группу). По своему применению ПАВ данного класса делятся на смачиватели, солюбилизаторы, эмульгаторы, моющие агенты, пенообразователи и т.д. По химическим свойствам они разделяются на: 1) анионоактивные (например, соли карбоновых кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты); 2) катионоактивные (например, четвертичные ам-

мониевые основания, соли аминов); 3) неионогенные (спирты, эфиры и т.д.).

Ко второму классу относятся высокомолекулярные ПАВ, в которых чередуются гидрофильные и гидрофобные группы, равномерно распределенные по всей длине полимерной цепи. От данных следует отличать высокомолекулярные соединения, построенные из двух или трех отрезков, каждый из которых состоит из гидрофильных или гидрофобных блоков мономеров. По механизму адсорбции и эмульгирующим свойствам такие соединения следует относить к поверхностно-активным веществам первого класса.

Так как ПАВ представляют собой многоатомные органические молекулы, поэтому естественным является вопрос о взаимосвязи между строением молекул и их поверхностно-активными свойствами. Первой и используемой до сих пор зависимостью является правило Траубе, согласно которому с увеличением числа углеродных атомов в алкильной цепи поверхностная активность возрастает в 3,2 раза на каждую группу CH_2 . Причины, обуславливающие такое поведение ПАВ, объясняются тем, что поверхностная активность определяется работой адсорбции, т.е. выигрышем энергии от перевода молекулы ПАВ из объема фазы на поверхность, который на одну метиленовую группу составляет $2,93 \cdot 10$ Дж/кмоль. Отсюда следует вывод о том, что каждая группа CH_2 расположена по отношению к поверхности так же, как другая группа в цепи, а это может быть лишь при горизонтальном расположении [1].

В практике получения защитных покрытий использование добавок ПАВ рекомендуется для улучшения растекания и адгезии краски на влажной металлической поверхности. Однако, имеющиеся в литературе данные о влиянии ПАВ на защитные свойства лакокрасочных покрытий немногочисленны и неоднозначны. Установлено, что ПАВ, адсорбируясь на условия поверхности частиц, изменяют взаимодействия частиц пигментов и наполнителей между собой и с полимером, и тем самым, структуру покрытий и их свойства. При этом решающее значение имеет природа адсорбционных слоев и степень насыщения ими поверхности частиц.

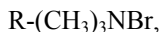
Работа [2] посвящена результатам исследования влияния поверхностно-активных веществ на защитные свойства лакокрасочных покрытий во влажных условиях. Для определения эффективности действия модификаторов во влажных условиях и их оптимальных дозировок было исследовано влияние воды на адсорбцию ПАВ и процессы структурообразования в модельной системе пигмент - связующее – ПАВ, результаты которого сопоставлялись со смачивающей способностью краски мокрой стальной поверхности и защитными свойствами покрытий (диффузией, коррозионной устойчивостью и т.д.)

Цель

Целью исследования является изучение влияния ПАВ – четвертичного аммониевого основания (ЦТАБ) на процесс структурообразования и защитные свойства лакокрасочного покрытия «Стикор» на основе полистирола [3].

Результаты исследований

В качестве модификаторов были выбраны четвертичные аммониевые основания (ЦТАБ). ЦТАБ это ЦетилТриметилАммоний Бромид (ЦТАБ) состоит из гидрофобного хвоста (цетила) и положительно заряженного четвертичного аммония, на конце которого находится бром (гидрофильная часть):



где R – это цетил ($C_{16}H_{33}$).

Использование этих оснований улучшает смачивание стальных поверхностей лакокрасочных покрытий и снижает диффузию паров воды в пигментированных пленках [4].

Защитные свойства немодифицированных и модифицированных ПАВ покрытий характеризовались также их коррозионной стойкостью в растворах электролитов (NaCl). С этой целью сопоставлялись полученные с помощью емкостного омического метода [5] результаты исследования коррозионной стойкости покрытий, сформированных на сухих и влажных металлических поверхностях. В качестве модификаторов были выбраны четвертичные аммониевые основания (ЦТАБ), использование которых наиболее эффективно улучшало смачиваемость стальных поверхностей краской и снижало диффузию паров воды в пигментированных пленках.

На рис. 1 представлены зависимости емкостей окрашенных образцов от частоты переменного тока в 0,5 н растворе NaCl. Продолжительность эксперимента по определению указанных характеристик составляла 6 месяцев. Результаты исследования показали, что наибольшее изменение защитных свойств покрытий за указанный период наблюдалось у немодифицированных покрытий, нанесенных на сухую металлическую поверхность, на что указывает большая степень изменения емкости (рис. 1, кривые 1 и 1') при практическом постоянстве на частотной зависимости.

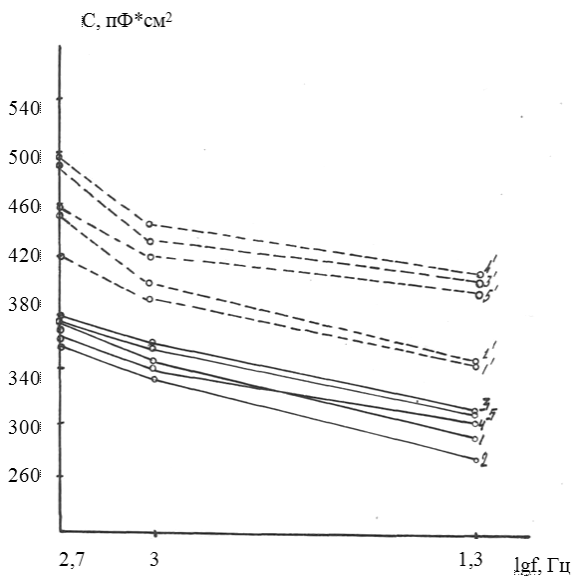


Рис. 1. Зависимость емкости окрашенного образца частоты переменного тока в 0,5 н растворе NaCl: 1 – исходного покрытия, нанесенного на сухую поверхность в начальный период; 1' – после 6 месяцев; 2 – модифицированного 0,8% ЦТАБ на сухой поверхности в начальный период; 2' – после 6 месяцев; 3 – модифицированного 0,2% ЦТАБ на сухой поверхности в начальный период; 3' - после 6 месяцев; 4 – модифицированного 0,2% ЦТАБ на влажную поверхность в начальный период; 4' – после 6 месяцев; 5 - модифицированного 0,8% ЦТАБ на влажную поверхность в начальный период; 5' - после 6 месяцев

По своим защитным свойствам покрытия, содержащие 0,8% ЦТАБ, нанесенные как по сухой, так и по влажной поверхности (кривые 5 и 5', 2 и 2', соответственно) не уступают исходным покрытиям (рис. 1, кривые 1 и 1'). Наблюдающиеся при этом небольшие изменения в изучении характеристик в процессе испытания аналогичны наблюдаемым в исходных пленках, и в обоих случаях являются следствием набухания. Полученные результаты находятся в полной корреляции с изменением плотности покрытий и параметров переноса, вследствие введения в модельные краски четвертичных аммониевых оснований. А именно, наибольшей стойкости покрытий (немодифицированных и модифицированных 0,8% ЦТАБ) к действию агрессивных сред (0,5н растворов NaCl) соответствуют более высокие значения их плотности и степень снижения коэффициента диффузии (табл. 1).

Таблица 1

Влияние ПАВ на свойства красок и покрытий

Концентрация, ПАВ, %	Краевой угол смачивания	Коэффициент диффузии паров H ₂ O, см ² /сек
1	2	3
0,0	124 ⁰	0,94
0,2	103 ⁰	1,22
0,4	97 ⁰	1,02
0,6	82 ⁰	0,78
0,8	57 ⁰	0,41

Однако, повышение стойкости покрытий к действию агрессивной среды достигается при введении в краску ЦТАБ, в количестве (0,8%), значительно превышающем необходимое для достижения максимального эффекта структурирования как в сухих, так и во влажных условиях. Это может быть связано с тем, что для обеспечения лучшей наносимости краски и получения сплошных покрытий, особенно во влажных условиях, необходимо введение избыточного количества ПАВ, обеспечивающих полную лиофилизацию металлической поверхности по отношению к краске.

Выводы

Рассмотренные в представленном исследовании экспериментальные данные, позволили выявить ряд особенностей в характере взаимодействия компонентов исследуемых систем в присутствии воды: полимер - пигмент - ПАВ (адсорбции ПАВ, процессов структурообразования), обусловленных природой ПАВ и пигментов, а также способом "увлажнения" системы. Выявлена различная эффективность ПАВ при их использовании в системах, без влаги и содержащих влагу.

ЦТАБ является поверхностно-активным веществом, обладающим наибольшей способностью хемосорбироваться во влажных условиях на пигменте и металлической поверхности. Использование ПАВ такого класса способствует коагуляционному структурообразованию в лакокрасочных системах, обуславливает преимущественное избирательное смачивание металла краской и образование сплошного покрытия с

высокой прочностью связи его с металлической поверхностью и улучшение защитных свойств покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л.: Химия, 1995. – 248 с.
2. Михайлов С.С., Салманов В.А. Применение поверхностно-активных веществ для повышения защитных свойств лакокрасочных покрытий. М.: Наука, 1998. – 345 с.
3. Жданов С.А. Исследование химической стойкости и износостойкости покрытия на основе полистирола / С.А. Жданова, М.Н. Жданова // Вісник СНУ ім. В. Даля, №6: Ч. 2. – 2006. – с. 69 – 74.
4. Яковлев А.Д., Здор В.Ф., Каплан В.И. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. – Л.: Химия, 1971. – 253 с.
5. Розенфельд И.Л., Бурьяненко В.Н., Жихагова К.А. О методике исследования защитных свойств лакокрасочных покрытий емкостно-омическим методом // Лакокрасочные материалы и их применение. 1966. - №3. – с. 62 – 65.

REFERENCES

1. Abramson A.A. Surface-active substances. Properties and application. Leningrad: Chemistry, 1995. – 248 p.
2. Mikhailov S.S, Salmanov V.A. Application of surface-active substances to enhance the protective properties of the coatings. Moscow: Nauka, 1998. – 345 p.
3. Zhdanov S.A. The study of chemical resistance and abrasion resistance of the coating based on polystyrene / S.A. Zhdanov, M.N. Zhdanova // Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, No. 6: Part 2. – 2006. – P. 69 – 74.
4. Yakovlev A.D., Zdor V.F., Kaplan V.I. Powder polymeric coatings and materials based on them. - Leningrad: Chemistry, 1971. – 253 p.
5. Rosenfeld I.L., Buryanenko V.N., Zhihagova K.A. About the study method of the coatings protective properties by capacitance-ohmic method // Coating materials and their application. 1966. – No. 3. – P. 62–65.

Жданова М.М., Жданов С.О. Вплив поверхнево-активних речовин на захисні властивості лакофарбового покриття.

У статті представлені результати дослідження впливу поверхнево-активної речовини - четвертинного амонійного заснування (ЦТАБ) на захисні властивості лакофарбового покриття «Стікор» на основі полістиролу. Виявлено ряд особливостей в характері взаємодії компонентів у системі метал - полімер - ПАР. Показано, що ЦТАБ має високу здатність хемосорбуватися у вологих умовах на металевій поверхні, сприяє утворенню суцільного покриття з високою адгезією, що значно покращує захисні властивості покриття «Стікор».

Ключові слова: покриття, «Стікор», поверхнево-активні речовини, ЦТАБ, ємність, адсорбція, полімер, метал, захисні властивості.

Zhdanova M.N., Zhdanov S.A. Influence of surface-active substances on the properties of paint protective coatings.

The purpose of the research is to study the effect of surfactant - a quaternary ammonium base (QAB) on the process of structure formation and protective properties of the paint "Stikor" based on polystyrene.

Quaternary ammonium bases (QAB) were selected as modifiers. QAB is cetyl-trimethylammonium bromide (QAB) which is composed of a hydrophobic tail (cetyl) and positively charged quaternary ammonium at the end of which there is bromine (hydrophilic portion). Applying these bases improves wetting coatings on steel surfaces, and reduces diffusion of water vapor in the pigmented films.

Examined in the present study the experimental data revealed a number of features in the character of the systems components interaction with the presence of water: polymer – pigment – surfactant (adsorption of surfactant, structure formation processes) due to the nature of the surfactant and pigments, as well as the method of "wet" system. The effectiveness of various surfactants, when used in systems containing no moisture and moisture is revealed.

QAB is a surfactant having the greatest ability to chemisorb in wet conditions on the pigment and the metal surface. The use of surfactants of this class helps coagulative structure formation in the paint systems, causes a preferential selective wetting of the metal paint and the formation of a continuous coating with high strength due to its metallic surface and improve the barrier properties of the coatings.

Keywords: coating, «Stikor», surfactants, QAB, capacity, adsorption polymer, metal, protective properties.

Жданова М.Н. – канд. хим. наук, доцент кафедри матеріалознавства
Всхідноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, г. Луганськ,
Україна,

e-mail: zholga@ukr.net.

Жданов С.А. – канд. техн. наук, доцент кафедри конституційного права
Всхідноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, г.
Луганськ, Україна,

e-mail: zholsa11@gmail.com.