

# Выбор концентрации диспергирующих агентов в водно-дисперсионных колеровочных пастах

*В процессе диспергирования органических и неорганических пигментов при производстве колеровочных паст широко применяют диспергирующие агенты (ДА). Как правило, поставщики рекомендуют использовать их в широком интервале концентраций (например, для диспергирования газовой сажи – 20–150% от массы пигмента). Разработчикам рецептур необходимо оптимизировать количество ДА таким образом, чтобы выпускаемые колеровочные пасты удовлетворяли требованиям по стабильности, вязкости и обеспечению необходимого цвета покрытия (Пк).*

*В настоящей статье предложен способ определения оптимального количества ДА для различных сочетаний пигмента и ДА в колеровочных пастах.*

**R. Miller**  
Компания Трой

Для оптимизации таких свойств ЛКМ и Пк на их основе, как укрывистость, вязкость, насыщенность цвета и блеск, необходимы оптимальные технологические параметры диспергирования пигментов [1]. Для улучшения смачиваемости пигментов и повышения стабильности пигментных паст используют функциональные добавки, называемые ДА.

Для оптимизации рецептуры колеровочной пасты необходимо правильно определить оптимальную концентрацию ДА (ОКДА) – количество ДА на единицу массы пигмента. Чем больше площадь поверхности пигмента на единицу объема, тем выше ОКДА. Величина ОКДА также зависит от типа соединения, применяемого в качестве ДА: ПАВ, низкомолекулярное соединение, сополимер различной молекулярной массы. В последних публикациях [2 – 4] сополимерные ДА подразделяют на высокомолекулярные и низкомолекулярные, называемые традиционными. В литературе отмечается, что для различных ДА одной группы может быть различная величина оптимальной концентрации.

Известно, что диспергирование пигментов включает следующие стадии:

- разрушение пигментных агломератов до индивидуальных частиц пигмента;
- смачивание частиц пигмента;
- стабилизация дисперсии пигмента.

Пигментные агломераты разрушаются в бисерных мельницах с мелющими телами малого размера и высокой скоростью диспергирования. При измельчении пигментных агломератов происходит десорбция остатков газа и жидкости с их поверхности, в результате чего изменяется площадь поверхности пигмента.

Смачивание пигмента происходит при взаимодействии его поверхности с ДА и растворителем. ДА обволакивает частицу пигмента, и обеспечивается необходимое минимальное расстояние между двумя частицами пигмента, составляющее около 10 нм, если в качестве ДА используют смолу, и 5 нм при использовании ПАВ [5, 6]. Если расстояние между частицами пигмента меньше указанного, силы притяжения соединяют частицы, и происходит флокуляция, приводящая к необратимым изменениям таких свойств, как насыщенность цвета, блеск и вязкость.

Стабилизация пигментных дисперсий с помощью ДА может происходить по электростатическому механизму или за счет образования стерических затруднений. При электростатической стабилизации каждую частицу пигмента окружает двойной слой заряженных ионов. Пигмент, как правило, адсорбирует анионы и оказывается окруженным слоем катионов [1]. Когда две частицы пигмента приближаются друг к другу, начинают действовать силы отталкивания, изменяющие траекторию движения частиц и не позволяющие им соединиться. Электростатическая стабилизация требует наличия в композиции полярного растворителя, например воды, диссоциирующей на катионы и анионы.

При стабилизации в результате стерических затруднений молекулы ДА образуют стерический барьер, предотвращающий соединение частиц пигмента. Этот механизм стабилизации возможен при использовании в композиции как полярных (вода), так и неполярных (уайт-спирит) растворителей.

Для определения степени диспергирования пигментов используют несколько методов [1]: по Хегману, колориметрический, аналитическое определение размеров час-

тиц, определение вязкости по Брукфильду при низких скоростях сдвига.

Метод определения степени диспергирования по Хегману предполагает установление размеров самых крупных частиц пигмента, причем чем лучше продиспергирован пигмент, тем выше значение этого показателя. Следует отметить, что два ЛКМ с одинаковой степенью дисперсности по Хегману могут иметь различные укрупненность и/или цветовые характеристики.

Колориметрический метод основан на количественном измерении координат цветности. Образцы ЛКМ для определения координат цветности получают смешиванием белой базовой эмали с колеровочными пастами. Измерения проводят на отвержденном Пк. Колориметрию считают наиболее эффективным методом оценки степени диспергирования [7].

Метод аналитического определения размеров частиц дает информацию о распределении частиц по размерам.

Метод определения степени диспергирования с помощью вискозиметра Брукфильда основан на установлении разницы вязкостей пигментных паст, содержащих плохо и хорошо диспергированный пигмент.

В данной работе для оценки степени диспергирования использовали метод колориметрии, в частности определяли значение  $L^*$ .

Колеровочные пигментные пасты для оптимизации количества ДА получали лабораторным методом, называемым «шейкер тестом» (shaker test), с применением платформенного высокоскоростного миксера (Harbil 3 300 000). Тест позволяет сократить время эксперимента на 80% по сравнению с использованием лабораторной бисерной мельницы. С помощью данного теста получают одновременно четыре образца, что гарантирует одинаковое время их диспергирования.

*Для проведения «шейкер теста» в стеклянную емкость, закрываемую крышкой и изоляционной лентой, помещают стеклянные шарики диаметром 1,25 мм, пигмент, жидкую фазу, состоящую из 5 ч. воды и 1 ч. пропиленгликоля, и ДА. Смесь встряхивают в течение 12 мин с трехминутными интервалами.*

*Рецептуру пигментной пасты рассчитывают следующим образом: определяют общую массу пигментной пасты без стеклянных шариков (например, 70 г); концентрацию пигмента в пигментной пасте (например, 21% газовой сажи, что составляет 14,70 г); концентрацию ДА по отношению к массе газовой сажи (например, 18% ДА, что составляет 2,65 г), количество пеногасителя Troykud® PA 230 (0,1 г для всех образцов), количество воды и пропиленгликоля.*

*При использовании другого пигмента соотношения компонентов в пигментной пасте могут меняться.*

*Затем добавляют определенное количество стеклянных шариков (например, 84 г).*

*Четыре стеклянные емкости помещают в деревянный держатель между двумя параллельными пластинами для предотвращения их повреждения.*

*0,75 г полученной колеровочной пасты смешивают с 18,0 г белой базовой акриловой эмали и встряхивают в миксере в течение 3 мин. Эмаль наносят аппликатором на бумагу и сушат при комнатной температуре. Через 30 с после нанесения проверяют стираемость пленки тампоном (50 круговых движений). После полного отверждения Пк проводят колориметрические измерения на приборе Microflash® 200d.*

Аналогичное исследование может быть проведено на лабораторной бисерной мельнице с лопастной мешалкой Dispermat® (AE02-M) со скоростью вращения 3000 об/мин. Смесь для диспергирования готовят по рецептуре, описанной выше. Через определенные интервалы времени из бисерной мельницы отбирают пробу 0,75 г колеровочной пасты, добавляют к белой базовой эмали и встряхивают в течение 3 мин. Образцы полученных ЛКМ наносят аппликатором на бумагу, определяют стираемость и проводят колориметрические измерения.

Применение «шейкер теста» было предложено для сокращения времени диспергирования и оптимизации количества ДА для различных пигментов. Для определения эффективности метода было необходимо выяснить, обеспечивает ли этот способ требуемое диспергирование пигмента, воспроизводимы ли получаемые данные и сравнимы ли они с данными, полученными при диспергировании колеровочной пасты на лабораторной бисерной мельнице.

Известно, что увеличение насыщенности цвета в процессе диспергирования пигмента свидетельствует об изменении размеров его частиц. Для выяснения, обеспечивает ли «шейкер тест» требуемое диспергирование пигмента, готовили смесь 14,7 г газовой сажи, 51,23 г смеси воды с пропиленгликолем в соотношении 1:5, 3,97 г ДА, 0,1 г пеногасителя Troykud® PA 230, 83,88 г стеклянных шариков.

Таким образом, получали суспензию, содержащую 27% ДА от массы пигмента и 21% пигмента от общей массы суспензии. Смесь встряхивали в миксере, отбирая 8 проб по 0,75 г через каждые 3 мин. Образцы для колориметрических измерений готовили смешением каждой пробы с белой базовой эмалью. Данные, приведенные на рис. 1, свиде-

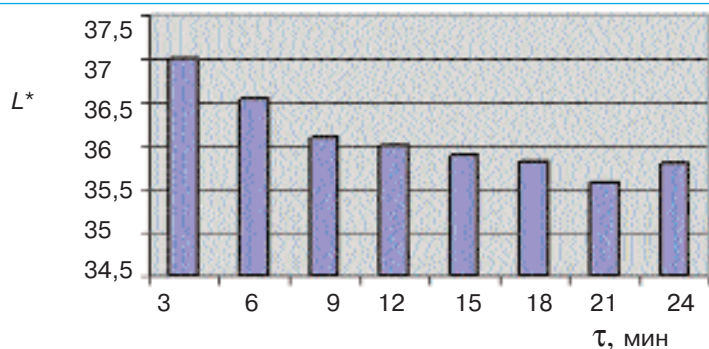


Рис. 1. Зависимость насыщенности цвета Пк от времени диспергирования газовой сажи методом «шейкер теста»

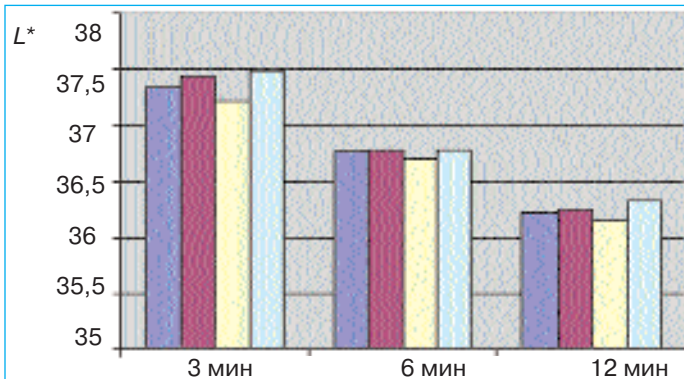


Рис. 2. Воспроизводимость «шейкер теста»

тельствуют что значение  $L^*$  снижается при повышении насыщенности цвета Пк на основе полученных колеровочных паст.

Воспроизводимость получаемых данных проверяли на четырех образцах колеровочной пасты, приготовленных по вышеприведенной рецептуре. При диспергировании отбирали пробы через 3, 6 и 12 мин. Образцы для колориметрических измерений готовили смешением с белой базовой эмалью. Результаты измерений значения  $L^*$  приведены на рис. 2.

Для сравнения качества диспергирования с помощью «шейкер теста» и лабораторной бисерной мельницы были получены колеровочные пасты по приведенной выше рецептуре. Диспергирование на лабораторной бисерной мельнице требует в 3 раза большего времени, чем «шейкер тест», поэтому пробы отбирали с интервалом 5 мин. Полученные образцы колеровочной пасты смешивали с белой базовой эмалью. Значения величины  $L^*$  для отвержденных Пк, приведенные на рис. 3, близки к значениям для Пк, содержащих колеровочные пасты, полученные с помощью «шейкер теста» (рис. 1).

Таким образом, предложенный «шейкер тест» обеспечивает требуемое качество диспергирования пигментов, воспроизводимость получаемых результатов и их сопоставимость с показателями, полученными при диспергировании на бисерной мельнице. Поэтому для дальнейших исследований применяли «шейкер тест».

Для испытания были выбраны следующие материалы: в качестве традиционных ДА – TRAD-1, TRAD-2, TRAD-3, содержащие 100% активного вещества, и TRAD-4 – 70% активного вещества; в качестве высокомолекулярных ДА – блоксополимер НМВ-1, содержащий 52% активного веще-

ства; в качестве пигментов газую сажу Raven 1200 (Columbian Chemicals).

**Эффективность ДА** при диспергировании газовой сажи способом «шейкер теста» оценивали для ДА марок TRAD-1, TRAD-2, TRAD-3, TRAD-4. Были приготовлены 16 пигментных паст по рецептуре, приведенной выше, причем каждый исследуемый ДА применяли с концентрацией 12, 15, 18 и 21% от массы пигмента. По четыре образца с каждой концентрацией ДА встряхивали одновременно в течение 12 мин с интервалами 3 мин. Пробы отбирали каждые 12 мин. Образцы для колориметрических измерений получали смешением отобранных проб с белой базовой эмалью. На рис. 4 приведены значения  $L^*$ , характеризующие эффективность ДА. Снижение значения  $L^*$  (TRAD-2, TRAD-4) свидетельствует об увеличении эффективности ДА.

**Оптимизация количества ДА для газовой сажи.** На основании результатов предыдущего эксперимента для оптимизации диспергирования газовой сажи был выбран TRAD-4. По рецептуре, приведенной выше, были приготовлены четыре пигментных пасты с концентрациями TRAD-4 18, 21, 24 и 27% от массы пигмента. Образцы встряхивали в течение 12 мин с интервалами 3 мин. Пробы отбирали каждые 12 мин. Образцы для колориметрических измерений получали смешением отобранных проб с белой базовой эмалью. Результаты измерений величины  $L^*$  приведены на рис. 5.

Эффективность ДА марки TRAD-4 при оптимальной концентрации 21–24% от массы газовой сажи сравнивали с действием широко используемого высокомолекулярного ДА марки НМВ-1, применяемого по рекомендации производителей в количестве 65–80% от массы газовой сажи. По рецеп-



туре, приведенной выше, были приготовлены колеровочные пасты с концентрациями ДА 21 и 80% от массы пигмента: две пасты с использованием TRAD-4 и две — с НМВ-1. Образцы одновременно встряхивали в течение 12 мин с интервалами 3 мин. Пробы отбирали каждые 12 мин. Образцы для колориметрических измерений получали смешением отобранных проб с белой базовой эмалью. Результаты измерений величины  $L^*$  приведены на рис. 6.

Определение стираемости пленки через 30 с после нанесения можно использовать как способ оценки качества дисперсии. Различие в цвете между областью стирания и ДА было подтверждено сравнением результатов теста на стираемость образцов на основе двух пигментных паст с одинаковым количеством (21%) двух ДА: TRAD-4 и НМВ-1.

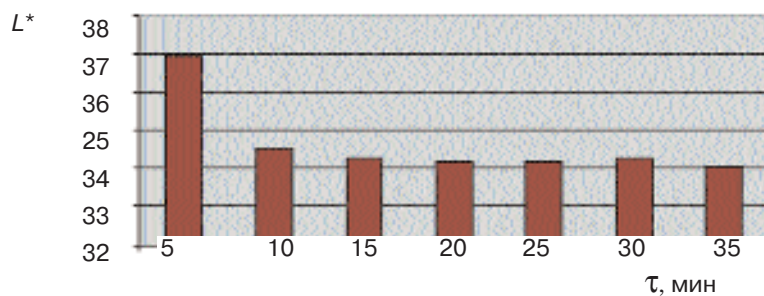
Проведенные исследования показали, что предложенный способ «шейкер тест» может быть использован для определения эффективности и оптимальной концентрации ДА для такого пигмента, как газовая сажа. Способ достаточно эффективен и позволяет получать воспроизводимые результаты, сравнимые с получаемыми при использовании лабораторной бисерной мельницы.

Предложенный «шейкер тест» позволяет одновременно сравнивать действие четырех ДА или четырех различных концентраций ДА, что сокращает время проведения эксперимента на 80% по сравнению с затратами времени при использовании лабораторной бисерной мельницы, а также количество энергии, затрачиваемой на проведение исследования. Воспроизводимость результатов, получаемых с помощью «шейкер теста», высокая. Сравнение традиционного ДА (TRAD-4) с высокомолекулярным (НМВ-1) показало, что последний менее эффективен при применении в количестве 21% от массы пигмента. Увеличение количества НМВ-1 до 80% в соответствии с рекомендациями производителей позволяет получить результаты, сравнимые с использованием TRAD-4 в количестве 21%.

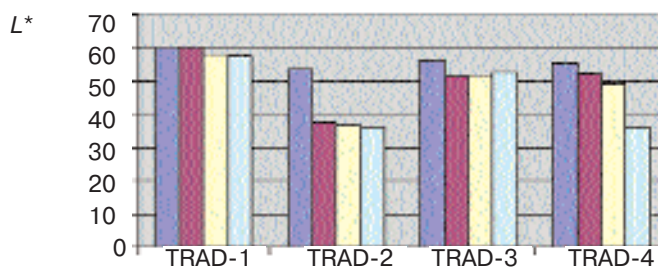
**ЛИТЕРАТУРА**

1. Patton T.C. «Pigment Flow and Pigment Dispersion»? Wiley:New York. 1979.
2. Orr E.W. «Performance Enhancement in Coatings», Hanser/Gardner:Cincinnati, USA. 1998.
3. Orr E.W. NYSCT Symposium. 1999.
4. Orr E.W. Cleveland & Pittsburgh Societies 42nd Annual Technical Symp: Sinr or Swim III. 1999.
5. VeKay. Proc. 6th Int. Cont. Org./ Coating Tech. 1980. Athens.
6. Rehacek K. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1976. V. 75. P.15.
7. Wicks Z.W., Jones F.N., Pappas, S.P. «Organic Coatings: Science and Technology. Vol.

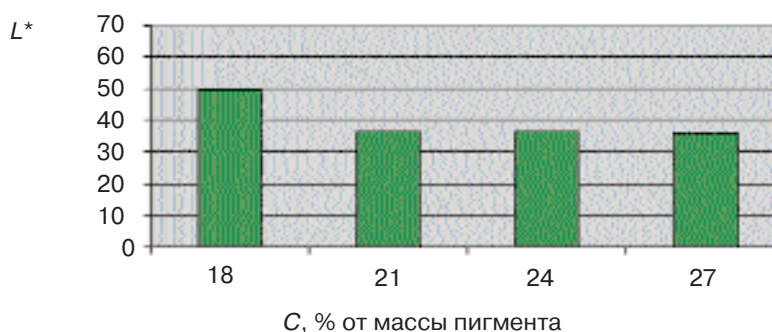
II: Applications, Properties, and Performance», Wiley:New York. 1994.



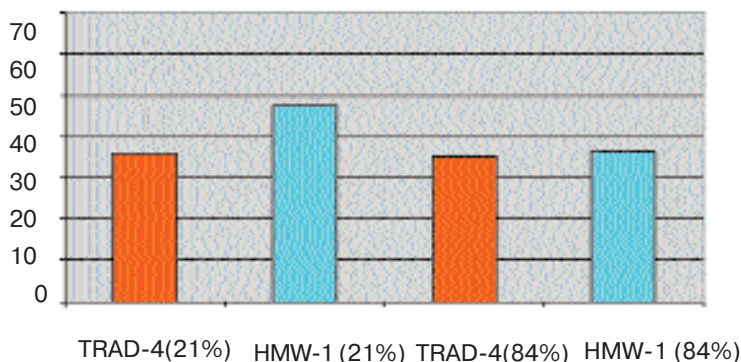
**Рис. 3. Зависимость насыщенности цвета Пк от времени диспергирования газовой сажи на лабораторной бисерной мельнице**



**Рис. 4. Значения  $L^*$  для Пк на основе ЛКМ, содержащих различные диспергирующие агенты**



**Рис. 5. Зависимость  $L^*$  от концентрации (C) TRAD-4**



**Рис. 6. Зависимость  $L^*$  от типа диспергирующего агента**