

Добавки для улучшения розлива материалов с высоким сухим остатком

Законодательные ограничения использования органических растворителей вынуждают производителей ЛКМ пересматривать рецептуры материалов в сторону увеличения содержания нелетучих веществ. Как правило, это приводит к ухудшению растекаемости ЛКМ. Таким образом, в настоящее время повышается интерес к применению в рецептурах материалов добавок, улучшающих розлив.

В предлагаемой статье рассмотрены теоретические основы течения ЛКМ, главным образом в аспекте поверхностного натяжения, а также результаты исследований, проведенных с использованием различных агентов розлива для алкидных, акриловых и полиэфирных ЛКМ с высоким сухим остатком (ВСО).

В результате работы показана взаимосвязь между эффективностью агента розлива и его способностью снижать поверхностное натяжение, а также в качестве обязательного требования отмечена необходимость совместимости добавки с лакокрасочной композицией.

Теоретические аспекты. На рис. 1 показана причина возникновения поверхностного натяжения или поверхностной энергии.

Молекулы в массе жидкости испытывают действие сил, равных во всех направлениях. Однако чем ближе молекула к поверхности жидкости, тем выше действие сил, направленных вдоль поверхности. Таким образом возникают силы поверхностного натяжения.

Еще одним понятием, необходимым для понимания явления поверхностного натяжения жидкостей, является угол смачивания (ϕ), образуемый касательной к капле жидкости и поверхностью (рис. 2). Если $\phi < 90^\circ$, жидкость растекается по поверхности, а при значении $\phi > 90^\circ$ жидкость не смачивает подложку.

Уравнение Юнга устанавливает связь значения поверхностного натяжения и угла смачивания. Согласно этому уравнению, если $\cos \phi < 1$ (т.е. жидкость растекается), поверхностное натяжение твердой фазы больше, чем жидкой. Это является основным постулатом для изучения растекания ЛКМ на подложке. Следовательно, измеряя поверхностное натяжение твердого субстрата и жидкого ЛКМ, можно заранее определить, будет ли материал смачивать субстрат.

Измерение поверхностного натяжения. Существует несколько способов измерения поверхностного натяжения жидкостей, но, к сожалению, не найдено метода прямого измерения поверхностного натяжения твердых поверхностей. Зисманом разработан метод определения так называемого «критического поверхностного натяжения твердого материала» (σ_c), в соответствии с которым на подложку помещают несколько мелких капель жидкостей с различным поверхностным натяжением и измеряют углы смачивания. Затем строят график зависимости поверхностного натяжения жидкостей от $\cos \phi$ и экстраполируют ее на прямую линию, соответствующую значению $\cos \phi = 1$ (рис. 3). Значение поверхностного натяжения в этой точке называется «критическим поверхностным натяжением». В описываемом примере капли смесей этанола с водой помещали на поверхность силиконалкидного полимера. В результате измерения углов смачивания и построения зависимости поверхностного натяжения от $\cos \phi$ определено значение $\sigma_c = 27,5$ дин/см. Аналогичным способом различными исследователями были получены значения σ_c для различных поверхностей. Ниже приведены их значения (дин/см) для наиболее часто используемых подложек:

Поливинилбутираль	53
Поливинилхлорид	42
Полиэтилен	32
Обработанный полиэтилен	42
Алюминий	37–45
Железо	36–45
Олово	30–40
Тефлон	20

Из приведенных данных видно, что самое высокое значение σ_c имеет пленка поливинилбутирала, более низкое — поливинилхлорид и полиэтилен. В связи с этим нанесение ЛКМ, например водно-дисперсионных печатных красок, на полиэтиленовую пленку затруднено. Повысить значения σ_c подложки из полиэтилена можно путем ее обработки. Значения σ_c для металлических поверхностей, таких, как алюминийевые, железные и

Р.Миллер,
М. Аким,
П. Патель
Troy Chemical
Corporation

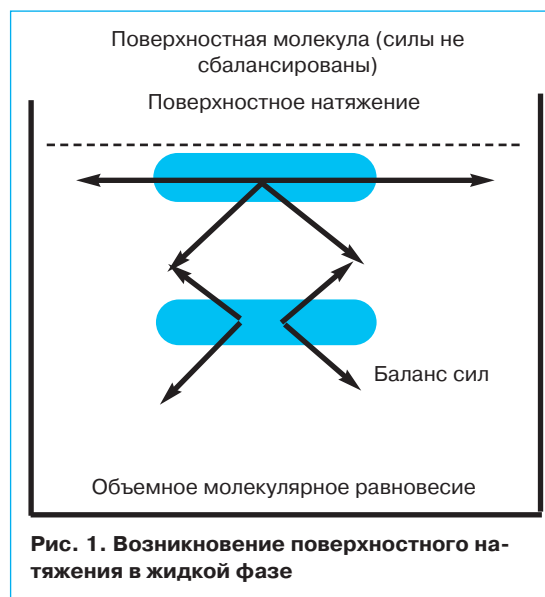
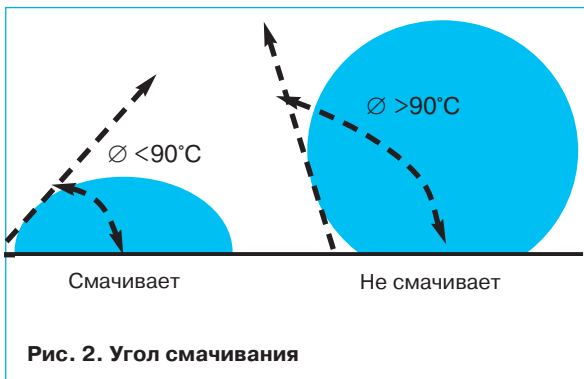


Рис. 1. Возникновение поверхностного натяжения в жидкой фазе



оловянные, зависят от степени их окисления и обработки. Самое низкое значение $\sigma_k = 20$ имеет тефлон, что делает его наиболее трудно смачиваемой подложкой.

Ниже представлены значения поверхностного натяжения (σ , дин/см) некоторых часто применяемых смол, не содержащих органических растворителей:

<i>Меламиновая смола</i>	58
<i>Жидкая эпоксидная смола</i>	46
<i>Карбамидная смола</i>	45
<i>Полистирол</i>	43
<i>Поливинилхлорид</i>	42
<i>Алкидная смола на основе соевого масла</i>	38
<i>Поливинилацетат</i>	37



Меламиновые, эпоксидные и карбамидные смолы имеют высокие значения σ , тогда как алкидные и поливинилацетатные — относительно низкие. Поэтому материалы на основе алкидных и поливинилацетатных пленкообразователей смачивают подложки лучше, чем материалы на основе меламиновых или эпоксидных смол.

Существенный вклад в поверхностное натяжение ЛКМ вносят органические растворители. Ниже приведены значения σ (дин/см) для наиболее распространенных из них:

<i>Вода</i>	72,7
<i>Этиленгликоль</i>	48,4
<i>Циклогексанон</i>	35,2
<i>Ксилол</i>	30,0
<i>Моноэтиловый эфир этиленгликоля (этилцеллозольв)</i>	28,7
<i>Толуол</i>	28,4
<i>Метиэтилкетон</i>	24,6
<i>Уайт-спирит</i>	24,0
<i>Метанол</i>	22,6

<i>Минеральное масло</i>	30,0
<i>Силиконовое масло</i>	24,0

Вода имеет самое высокое значение σ , поэтому водно-дисперсионные ЛКМ смачивают подложку хуже, чем органорастворимые. В конце приведены значения σ двух наиболее часто встречающихся примесей: минерального и силиконового масел. Если одно из них присутствует на окрашиваемой поверхности, ЛКМ будет растекаться очень плохо.

Проблемы растекаемости. На рис. 4 показаны два возможных случая при нанесении ЛКМ на подложку, загрязненную каплями масла или другого вещества с низким значением σ . На рис. 4, а поверхностное натяжение ЛКМ ниже, чем загрязняющего вещества, поэтому материал может растекаться поверх загрязнения, образуя гладкую пленку, при этом адгезия образующегося покрытия будет низкой. На рис. 4, в значение σ ЛКМ превышает соответствующее значение капель загрязнения. В этом случае ЛКМ стремится вытолкнуть капли загрязнения, и они будут растекаться поверх слоя ЛКМ, образуя такие дефекты покрытия, как кратеры или «рыбий глаз». В результате загрязнения большой площади подложки происходит «сползание» или неравномерное нанесение покрытия.

Осложнения, возникающие в результате наличия примесей в жидком ЛКМ, могут быть вызваны присутствием капель пеногасителя или других нерастворимых добавок с низким значением σ . Если поверхностное натяжение ЛКМ выше, чем примесей, то при нанесении на подложку ЛКМ будет стекать с капель загрязнения, так как жидкость имеет тенденцию двигаться в направлении от областей с низким значением σ к высоким. В результате на поверхности покрытия образуются кратеры. Такая ситуация часто возникает при использовании водно-дисперсионных красок с избытком пеногасителя или в случае применения для пеногашения силиконов.

Однако плохая растекаемость ЛКМ может возникать и в отсутствие загрязнений. Такие дефекты, вызванные градиентом поверхностного натяжения, часто называют «апельсиновой коркой». Существует несколько причин их возникновения. Одной из них является различие значений поверхностного натяжения в пленке ЛКМ (рис. 5). После нанесения ЛКМ на подложку и испарения растворителя по ряду причин возникает различие поверхностного натяжения в жидкой фазе, например из-за разности температур, различной скорости испарения растворителя на разных участках и т.д. На рис. 5 на поверхности жидкого ЛКМ, нанесенного на подложку, в точках А и В значение σ различно. Вследствие этого материал начинает стекать от точки А к В, и в точке В возникает

Таблица 1

Пленко-образователь	Растворитель	Традиционные		с ВСО	
		Массовая доля нелетучих веществ, %	σ , дин/см	Массовая доля нелетучих веществ, %	σ , дин/см
Жирная алкидная смола на соевом масле	Уайт-спирит	47	27,5	73	30,5
Тощий алкид на соевом масле горячего отверждения	Метилизоамилкетон	41	30,6	70	33,7
Гидроксилсодержащая акриловая смола горячего отверждения	Метиламилкетон	41	31,6	70	34,0
Гидроксилсодержащий полиэфир горячего отверждения	Метилизоамилкетон	50	31,5	70	34,9

избыток жидкой фазы, а и в точке А — недостаток. Таким образом образуется неровная шагреньевая поверхность.

Поверхностное натяжение традиционных ЛКМ и с ВСО

Экспериментально установлено, что материалы с ВСО имеют более высокие значения σ , чем традиционные ЛКМ. В табл. 1 приведены значения поверхностного натяжения для различных пленкообразователей с традиционным и повышенным сухим остатком. Все олигомеры разбавляли до рабочей вязкости одинаковыми растворителями. Из представленных данных видно, что поверхностное натяжение всех исследованных пленкообразователей приблизительно на 3 дин/см выше, чем традиционных. Это и является причиной худшей растекаемости материалов с ВСО.

Затем на основе представленных пленкообразователей были получены непигментированные материалы с ВСО. Ниже приведены их рецептуры, г:

Алкидный лак естественного отверждения:

Алкидная смола высокой жирности (90%-ный раствор)	513,0
Уайт-спирит	115,0
Бензин-растворитель	8,0
Сиккатив кобальтовый	3,2
Сиккатив циркониевый	35,0
о-Фенантролин	0,9
Метилэтилкетоксим	1,0

Алкидный лак горячего отверждения:

Алкидная смола низкой жирности (90%-ный раствор)	457,0
Гексаметоксиметилмеламин	103,0
Кислотный катализатор	10,0
Метилизоамилкетон	169,0

Акриловый лак горячего отверждения:

Термореактивная акриловая смола (75%-ный раствор)

в метиламилкетоне)	429,0
Гексаметоксиметилмеламин	107,0
n-Бутанол	129,0
Метиламилкетон	38,0
Монометилацетат пропиленгликоля	26,0

Полиэфирный лак горячего отверждения:

Полиэфир с ВСО (85%-ный раствор в монометилацетате пропиленгликоля)	467,0
Гексаметоксиметилмеламин	132,0
Кислотный катализатор	10,6
Метилизоамилкетон	155,0

Содержание нелетучих веществ в алкидных и полиэфирной композициях приблизительно 70%, а в лаке на основе термореактивной акриловой смолы около 59%.

В табл. 2 приведены характеристики агентов розлива, исследованных в данной работе. Все они являются коммерческими продуктами, наиболее часто применяемыми в рецептурах материалов с ВСО. Параллельно исследовали образцы без добавок (контрольные).

Значения σ для добавок, приведенные в табл. 2, измерены при помощи тензометра DuNuoy и хорошо коррелируют как со значениями поверхностного натяжения композиций, так и с эффективностью их действия. Исследуемые агенты розлива добавляли в количестве 0,5% от массы ЛКМ в соответствии с рекомендациями производителей. Однако следует отметить, что это количество может не являться оптимальным для всех агентов розлива в других композициях.

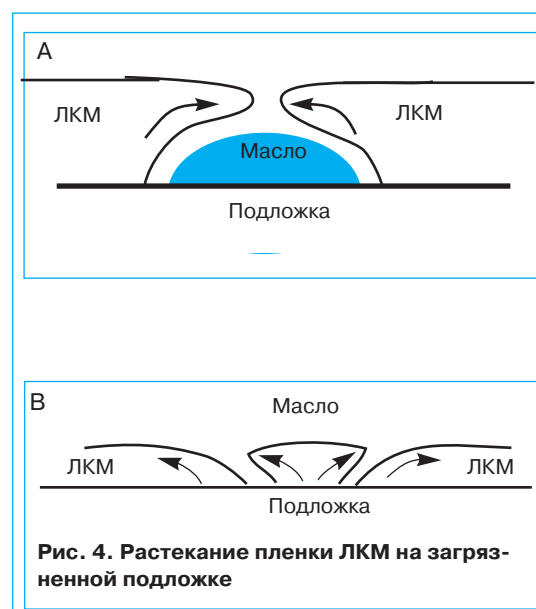


Таблица 2

Образец	Основное вещество добавки	σ , дин/см
A	Контроль	—
B	Акриловый полимер	33,5
C	Силикон	26,5
D	Силиконовый сополимер, модифицированный ПАВ	23,5
E	То же	26,2
F	Модифицированный силикон (10%-ный)	32,1

Таблица 3

Образец	Свойства ЛКМ			
	σ , дин/см	растекаемость*	кратерообразование*	возможность нанесения второго слоя
A	29,6	1	2,8	Хорошая
B	29,5	1	2,8	—»—
C	27,0	0	0,3	Плохая
D	27,5	0	0,8	Хорошая
E	28,2	0	1,3	Отличная
F	29,1	1	2,5	Хорошая

* 0 — отлично; 5 — плохо.

Таблица 4

Образец	Свойства ЛКМ			
	σ , дин/см	растекаемость*	кратерообразование*	возможность нанесения второго слоя
A	32,8	2	2,5	Хорошая
B	31,5	2	3,0	Отличная
C	27,5	0	1,0	Плохая
D	29,0	0	1,0	Хорошая
E	28,8	0	1,0	Плохая
F	29,8	3,5	2,0	Хорошая

Таблица 5

Образец	Свойства ЛКМ			
	σ , дин/см	растекаемость*	кратерообразование*	возможность нанесения второго слоя
A	31,0	3	2,5	Хорошая
B	30,0	2	1,5	—»—
C	27,5	0	0	Плохая
D	27,8	0	0	—»—
E	28,0	0	0	—»—
F	30,0	4	3,3	Отличная

Эффективность действия агентов розлива в рецептуре алкидного лака с ВСО естественной сушки приведена в табл. 3. Растекаемость ЛКМ оценивали на чистой и загрязненной стальных подложках. Все полученные результаты относятся к пленкам одинаковой толщины, нанесенным в одинаковых условиях. В колонке «растекание» приведена степень неровности (шагрень) покрытий, нанесенных на чистую стальную подложку. Кратерообразование определяли для образцов, нанесенных на поверхность, загрязненную минеральным или силиконовым маслом. Отмечено, что агенты В и F незначительно влияют на поверхностное натяжение композиции и не улучшают растекания. Максимальное снижение значения σ удается получить при введении агента С. Силиконовые добавки С, D и E полностью исключают образование «апельсиновой корки» и улучшают розлив ЛКМ на загрязненной поверхности, особенно эффективен агент С. Часто при использовании ЛКМ с ВСО важна возможность нанесения второго слоя. Было отмечено, что некоторые агенты розлива, в частности на основе силикона, ухудшают качество второго слоя покрытия. Нанесение второго слоя ЛКМ проводили через 4 сут после нанесения первого. Второй слой высушивали в течение 4 сут, после чего определяли адгезию методом решетчатых надрезов. Возможность нанесения второго слоя оценивали по адгезии и внешнему виду покрытия.

В табл. 4 приведены результаты исследования эффективности действия агентов розлива в алкидных композициях горячего отверждения с ВСО.

Отмечено, что акриловый агент розлива В наименее эффективен для снижения поверхностного натяжения, улучшения растекания и снижения образования кратеров. Агент С позволяет максимально снизить поверхностное натяжение композиции, эффективно улучшает розлив и снижает кратерообразование. Второй слой ЛКМ наносили после отверждения 15 мин при температуре 350°C. Агент розлива D является оптимальным для этого ЛКМ, особенно, если необходимо нанесение второго слоя.

В табл. 5 приведены результаты исследования агентов розлива в ЛКМ на основе термореактивных акриловых смол.

Из данных табл. 5 видно, что агенты С, D и E достаточно эффективно снижают поверхностное натяжение композиций. Они также очень эффективно улучшают розлив и снижают образование кратеров на загрязненных подложках. К сожалению, эти три наиболее эффективных агента отрицательно влияют на нанесение второго слоя ЛКМ. Следует отметить, что результаты были получены при использовании одинакового количества всех агентов. На основе экспериментальных данных можно предположить, что при снижении количества

агентов розлива можно получить удовлетворительные результаты по растекаемости ЛКМ, образованию кратеров и возможности нанесения второго слоя покрытия.

Результаты использования агентов розлива для полиэфирного ЛКМ горячего отверждения приведены в табл. 6.

Три наиболее эффективных для полиэфирной композиции агента С, D и E приблизительно одинаково влияют на снижение поверхностного натяжения. Однако для этой композиции не наблюдается столь же хорошей корреляции между снижением значения σ и улучшением розлива, как для предыдущих ЛКМ. Агент E более эффективен против образования кратеров, чем С и D. Агенты В и F, которые в меньшей степени снижают σ , также незначительно улучшают розлив. Более того, агент F отрицательно влияет на розлив и образование кратеров.

Следует отметить, что продукты С и E отрицательно влияют на возможность нанесения второго слоя, а D практически не влияет на этот показатель. Таким образом, для полиэфирных композиций в том случае, если нанесение второго слоя не является определяющим фактором, агент E является оптимальным продуктом, а при необходимости наносить второй слой ЛКМ удовлетворительным вариантом является использование агента розлива D.

Необходимо подробнее остановиться на эффективности агента розлива F. Этот продукт, так же как и С, D, E, представляет собой силиконовый полимер. Но в отличие от них он не только не улучшает, а иногда и ухудшает розлив и вызывает образование кратеров в некоторых системах. Возможным объяснением этого явления могут быть результаты определения степени мутности, являющейся грубой оценкой совместимости агента розлива с лакокрасочной композицией, приведенные в табл. 7.

Из данных табл. 7 следует, что все композиции, содержащие продукт F, характеризуются различной степенью мутности. Неудовлетворительный розлив материалов с этой добавкой может быть следствием плохой совместимости отдельных компонентов. Агент В вызывает помутнение трех ЛКМ, что также может быть причиной его невысокой эффективности в качестве агента розлива. Остальные силиконовые полимеры С, D и E имеют лучшую совместимость с исследуемыми материалами, кроме продукта D с алкидным лаком естественного отверждения. Несмотря на это, продукт D является хорошим агентом розлива. Одной из возможных причин такого несоответствия может быть ограниченная совместимость с компонентами композиции ПАВ, которые наряду с силиконовым полимером входят в состав агента розлива. В большинстве случаев перед использованием добавок необходимо предварительно проверить их совместимость с ЛКМ.

Таблица 6

Образец	Свойства ЛКМ			
	σ , дин/см	растекаемость*	кратерообразование*	возможность нанесения второго слоя
A	33,5	3	3,5	Отличная
B	32,0	3	4,0	—»—
C	26,2	2	1,5	Плохая
D	26,8	1	1,5	Отличная
E	26,3	1	0	Плохая
F	31,0	5	5,0	Отличная

В результате проведенных исследований отмечено, что ЛКМ на основе пленкообразователей с ВСО имеют более высокие значения поверхностного натяжения, а следовательно, и худший розлив, чем традиционные материалы. В ходе работы было показано, что определенные соединения позволяют снизить поверхностное натяжение ЛКМ, но корреляция между величиной его снижения и эффективностью агента розлива отсутствует. Установлено, что

Корпорация Трой

ПРИЗНАННЫЙ ЛИДЕР НА АМЕРИКАНСКОМ И МИРОВОМ РЫНКЕ –
Ваш партнер в технологии и
создании химических продуктов



Jacob Janszoon (1615-1719), "The Alchemist"
Country Gals, Deutscher Film, Amsterdam • London

Приглашаем Вас
посетить наш стенд 1117
в Павильоне 2, зал 1
на выставке "ХИМИЯ-2003"

TROY CORPORATION
PO Box 955, 8 Wheeland Rd,
Northam Park, NJ USA 07832
Тел: 973.443.4900
Факс: 973.413.0813
www.troycorp.com www.troycorp.ru
www.troycorp.com/ru

Более 50 лет корпорация Трой производит полный ассортимент химических добавок, вспомогательных веществ и биоцидов для лакокрасочной промышленности

- | | |
|------------------------|--|
| Mergal® & Polyphase® | биоциды Мергал и Полифэйс |
| Troykud® | пенногасители Тройкид |
| Troythix™ | реологические добавки Тройсикс |
| Troycol™ & Troysperse™ | смазывающие и выравнивающие добавки, дисперганты Тройкол и Тройсперс |
| Powdermate® | компоненты для порошковых красок Поудермэйт |
| Troymax® | сиккативы и пленкообразователи Троймакс |



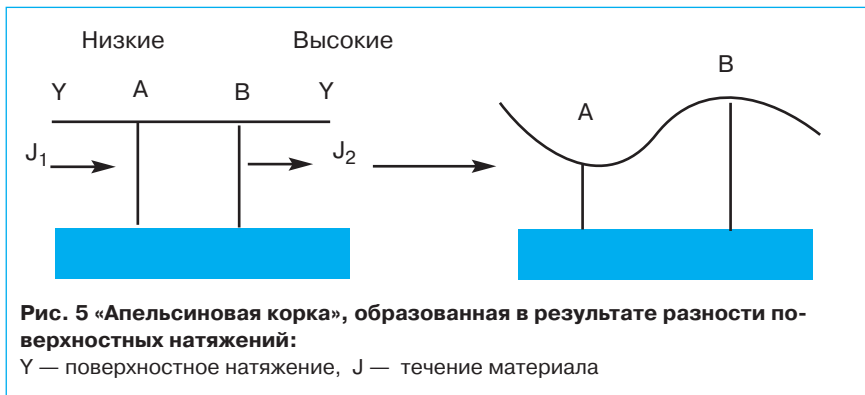


Рис. 5 «Апельсиновая корка», образованная в результате разности поверхностных натяжений:

Y — поверхностное натяжение, J — течение материала

Компания «Трой» является лидером по производству высокоэффективных консервантов и добавок. Наши материалы используют более чем в 100 странах ведущие производители высококачественных ЛКМ. Продукты, выпускаемые фирмой «Трой», помогают производителям и разработчикам рецептур учитывать постоянные изменения требований рынка ЛКМ.

Смачивающие добавки фирмы «Трой» облегчают нанесение ЛКМ даже на поверхности, загрязненные маслами, или на подложки с низким поверхностным натяжением. Troysol S366 или 367

Таблица 7

Образец	Степень мутности			
	Алкидный ЛКМ естественного отверждения	Алкидный ЛКМ горячего отверждения	Акриловый ЛКМ горячего отверждения	Полиэфирный ЛКМ горячего отверждения
B	0*	3	2	3
C	0	0	0	2
D	2	0	0	1
E	0	0	0	1
F	2	3	4	5**

* — полностью прозрачный; ** — значительная мутность.

совместимость агентов розлива с ЛКМ является важным фактором эффективности их действия. Результаты исследований показали, что силиконовые полимеры могут быть более эффективными агентами розлива для материалов с ВСО, чем другие продукты, но их эффективность может меняться в зависимости от состава и количества добавки в композиции.

Корпорация «Трой» разрабатывает и производит высококачественные промышленные материалы, включая агенты растекания и розлива, добавки, улучшающие смачивание и обеспечивающие получение Пк с отличными декоративными свойствами на основе ЛКМ с ВСО. Добавки фирмы «Трой» помогают решать задачи нанесения ЛКМ на загрязненные поверхности, не ухудшая блеск Пк.

повышают смачивающую способность органоразбавляемых ЛКМ. Troysol LAC сильно снижает поверхностное натяжение водно-дисперсионных материалов и позволяет наносить покрытия на такие подложки, как восковые свечи. Troysol 380W подходит для использования в водоразбавляемых материалах. Все указанные продукты можно вводить в рецептуру как по окончании процесса производства, так и непосредственно у потребителя перед нанесением ЛКМ.

С продуктами компании «Трой» вы можете ознакомиться на нашем сайте

www.troycorp.com.

Наш электронный адрес:

contact@troycorp.com. ■