

УДК 691.57

П.С. БАСКАКОВ, инженер (rockbas@ya.ru), В.В. СТРОКОВА, д-р техн. наук (vvstrokova@gmail.com), К.П. МАЛЫЦЕВА, студент (ksy6323.95@mail.ru)

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46)

## Влияние щелочного воздействия на свойства акриловых и стирол-акриловых дисперсий для водных лакокрасочных материалов

Определены критерии использования водно-дисперсионных синтетических полимеров для внутренней отделки помещений, предварительно оштукатуренных или шпатлеванных. Акриловые и стирол-акриловые дисперсии, ввиду содержания в них ионных карбоксильных групп, подвержены щелочному воздействию, что требует их изучения при взаимодействии с высокощелочными цементными системами. С целью анализа степени влияния щелочного агента определены реологические особенности дисперсий при повышении уровня pH. Выявлено, что акриловые дисперсии обладают большей вязкостью при высоких скоростях сдвига; стирол-акриловые дисперсии менее всего подвержены воздействию гидроксида кальция, имеют пониженную вязкость при равной концентрации и размере частиц полимера. Эти свойства были использованы для получения на основе стирол-акриловых дисперсий эффективных водных грунтовочных составов глубокого проникновения, а на основе акриловых дисперсий – красок с повышенным содержанием пигментов.

**Ключевые слова:** водные дисперсии полимеров, акрилаты, реологические особенности, щелочное воздействие.

P.S. BASKAKOV, Engineer (rockbas@ya.ru), V.V. STROKOVA, Doctor of Sciences (Engineering) (vvstrokova@gmail.com), K.P. MAL'TSEVA, Student (ksy6323.95@mail.ru)  
Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (46, Kostyukov Street, Belgorod, 308012, Russian Federation)

### Influence of Alkaline Impact on Properties of Acrylic and Styrene-Acrylic Dispersions for Water Paintwork Materials

Criteria of using water-dispersion synthetic polymers for interior finish of pre-plastered or pre-puttied premises are determined. Acrylic and styrene-acrylic dispersions, due to containing ion carboxylic groups, are exposed to the alkaline impact that requires their study in the course of their interaction with high-alkaline cement systems. To analyze the degrees of influence of an alkaline agent, rheological peculiarities of dispersions have been determined with increasing the PH level. It is revealed that acrylic dispersions have higher viscosity at high shear rates; styrene-acrylic dispersions are the least susceptible to the impact of calcium hydroxide, have low viscosity at an equal concentration and size of polymer particles. These properties are used for producing efficient water priming compositions of deep penetration on the basis of styrene-acrylic dispersions, and, on the basis of acrylic dispersions, for producing paints with a high content of pigments.

**Keywords:** water dispersions of polymers, acrylates, rheological peculiarities, alkaline impact.

Современный уровень развития технологии лакокрасочных материалов (ЛКМ) представляет возможность перехода от традиционных экологически и пожароопасных органорастворимых систем к водно-дисперсионным. Они уже активно используются для обеспечения декоративной и защитной функции фасадов зданий и интерьеров помещений. Делая поверхность строительных материалов более эстетичной и гладкой, лакокрасочные покрытия препятствуют эрозии пыли с поверхности, одновременно сохраняя пористость и стойкость к действию агрессивных сред. В совокупности материалы, требующие окраски, можно охарактеризовать как цементные, гипсовые и прочие минеральные субстраты, имеющие высокую гидрофильность, изменяемый во времени кислотно-щелочной уровень, способность к газопроницаемости и заметную шероховатость поверхности [1–4].

Ввиду унификации строительного производства и ненадлежащего уровня квалификации персонала лакокрасочные материалы для внутренней отделки помещений должны удовлетворять физико-химическим особенностям различных стеновых материалов, не быть токсичными (содержать органические растворители и консерванты), наноситься посредством портативного и переносного оборудования и отверждаться в естественных условиях.

При производстве лакокрасочных материалов для внутренней отделки помещений в настоящее время активно используются акриловые и стирол-акриловые

дисперсии [5]. Исследуя их реологические характеристики, необходимо учитывать способность некоторых боковых карбоксильных ионных групп акриловых дисперсий проявлять водорастворимые свойства. Для повышения их растворимости на производствах вводят нейтрализующие добавки на основе аминов и аммиака [6]. Такие добавки способствуют выделению пленкообразователя в воде в виде макроскопических цепей, ассоциирующих в более крупные агрегаты [7].

Если говорить о нанесении краски на основе таких дисперсий на пористые цементно-известковые субстраты с высоким содержанием водорастворимого гидроксида кальция, то напрашивается однозначный вывод об их вынужденной щелочной модификации. Это может негативно сказаться на реологических свойствах краски, таких как легкость нанесения (кистью и валиком), растекаемость по поверхности (устранения следов кисти), глубины проникновения дисперсии в основание.

В настоящей работе было проведено исследование реологических характеристик акриловых и стирол-акриловых дисперсий различных производителей для разработки красок и грунтовочных составов, устойчивых на поверхности цементно-известкового камня.

Для исследования были выбраны наиболее распространенные дисперсии А-118Д, А311, А 101М, АС-10. Заявленные производителями показатели представлены в табл. 1. Критериями выбора служило постоянство параметров, напрямую влияющих на вязкость: размер ча-

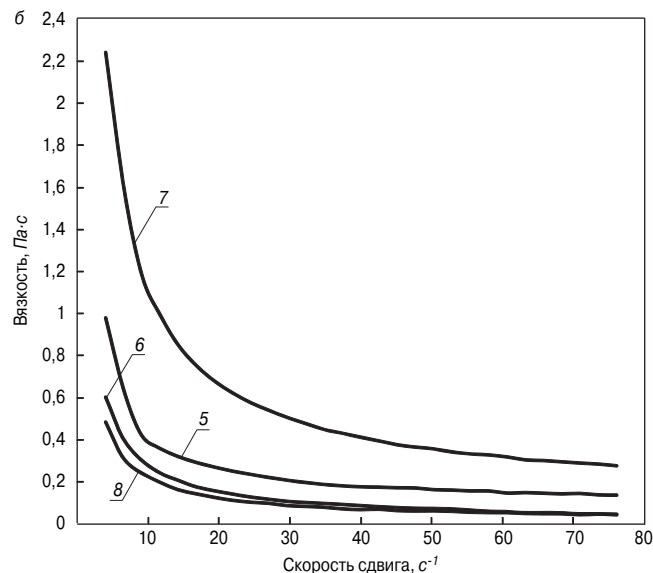
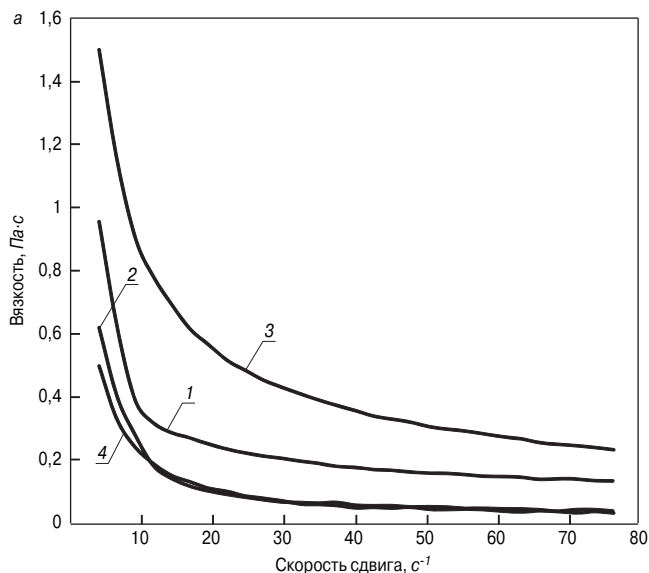


Рис. 1. Реограммы дисперсий до (а) и после (б) щелочного воздействия: 1 – А 101М, рН=8; 2 – АС-10, рН=8; 3 – А311, рН=8; 4 – А-118Д, рН=8; 5 – А 101М, рН=9; 6 – АС-10, рН=9; 7 – А311, рН=9; 8 – А-118Д, рН=9

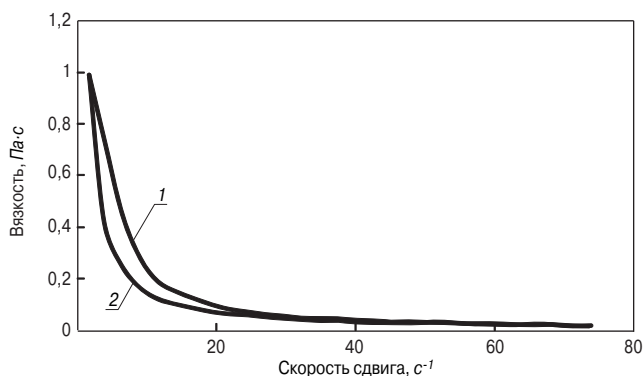


Рис. 2. Реограмма разработанной водной грунтовки: 1 – прямой ход; 2 – обратный ход

стиц, содержание нелетучих веществ и уровень кислотно-щелочного баланса.

Для определения вязкости дисперсий по стандартной методике, используемой в лакокрасочной промышленности (ГОСТ 8420), используется стандартизованная воронка емкостью 100 мл и диаметром сопла 4 мм. Однако этот метод не дает полных реологических характеристик дисперсий, не позволяет точно оценить наносимость краски, проникновение ее в пористое минеральное основание при высоких скоростях сдвига.

Для определения эффективной вязкости использовался ротационный вискозиметр Rheotest RN4.1 (Германия). Испытания проводились с использованием цилиндрической системы Searle, которая позволяет легко термостатировать систему. Эксперимент был разработан с учетом следующих критериев:

1. Опытным путем была подобрана максимальная величина градиента среза ( $80 \text{ с}^{-1}$ ), при котором не наблюдается дальнейшее существенное снижение вязкости дисперсии.

2. Эксперимент состоял из трех этапов, характеризующихся следующим: увеличение скорости сдвига, что соответствует размешиванию и нанесению краски (120 с); выдерживание скорости сдвига – размазывание по поверхности; вовлечение в поры (60 с), снижение скорости сдвига – впитывание в основание и выравнивание внешнего слоя (120 с).

3. Щелочную модификацию проводили с помощью водного раствора 0,02 М гидроксида кальция ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). При этом содержание воды поддерживалось на одном уровне, вследствие чего некоторые исходные растворы оказались сильно разбавленными. Выбор гидроксида обусловлен выделением его в результате гидратации цемента и воздушной извести, используемых в качестве штукатурных подложек для нанесения грунтовки, а максимальная концентрация – образованием коагулята и видимого расслоения дисперсии (при  $\text{pH} = 10$ ).

Анализ реограмм (рис. 1) показал, что чистые акриловые дисперсии сильно подвержены воздействию щелочи, вследствие чего увеличивается их гидрофильность и происходит загущение водных растворов. Меньше всего взаимодействие с гидроксидом кальция сказалось на стирол-акриловых дисперсиях, что свидетельствует об их повышенной стойкости к омылению. Исходя из этих данных можно сказать, что лучше всего подходят для нанесения тонких впитываемых щелочестойких грунтовочных покрытий стирол-акриловые дисперсии. Акриловые дисперсии лучше всего подходят для формирования более толстых наполненных покрытий, не стекающих с вертикальных поверхностей, наносимых при высоких скоростях сдвига (краскораспылителем). При этом высокая вязкость при низких скоростях обеспечит устойчивость к оседанию пигментов без введения дополнительных добавок-загустителей.

На основе стирол-акриловой дисперсии АС-10 была разработана грунтовка следующего состава: 80% воды, 15% АС-10 и 5% добавок. Изучение реологических особенностей грунтовки выявило несовпадение кривых вязкости при увеличении скорости сдвига и последующем снижении (рис. 2). При низких скоростях сдвига (до  $20 \text{ с}^{-1}$ ) отмечается некоторая величина предела текучести. Выявленного структурирования достаточно, чтобы композиция оставалась целостной и текла только при усилении сдвига.

Тиксотропия в данном случае обусловлена тем, что в спокойном состоянии молекулы полимеров в растворе образуют пространственные структуры, которые разрушаются при сдвиговой нагрузке. По окончании механического воздействия постепенно образуются новые связи и структуры [8].

Как известно, с увеличением сроков твердения цементно-известковой композиции происходит сни-

Таблица 1

Свойства	Дисперсии			
	A-118Д	A311	A 101M	AC-10
Тип мономера	Акрил	Акрил	Стирол-акрил	Стирол-акрил
Содержание нелетучих веществ, %	50±1	50±1	50±1	50±1
Минимальная температура пленкообразования, °С	13	0	20	5
Размер частиц, мкм	0,1	0,1	0,1	0,1
pH	8	8	8	8

Таблица 2

Срок твердения цементной подложки	pH водной вытяжки поверхности подложки	Контактный угол смачивания грунтом
2 г	11,3	59,1
12 мес	12,1	58,6
7 сут	12,9	16,2

жение количества выделяемого свободного гидроксида кальция, что обусловлено рядом причин: карбонизацией, замедлением гидратации цемента и т. д. В связи с этим для оценки влияния щелочности цементно-известкового камня на характер его воздействия с грунтовкой был определен уровень pH поверхности, на которую наносился разработанный состав. Для этого готовилась водная вытяжка из тонких образцов цементно-известкового камня трех сроков твердения (7 сут, 12 мес, 2 г), моделирующих покрытия, предназначенные для отделки и ремонта.

Для оценки зависимости степени пропитки поверхности цементно-известкового камня от сроков твердения и, как следствие, количества выделяемого свободного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  на поверхность грунтовка наносилась методом висячей капли. Процесс пропитки оценивался методом контактного угла смачивания с применением программно-аппаратного комплекса KRUSS DSA30 (Германия).

Анализ полученных результатов (табл. 2) показал, что при увеличении сроков твердения штукатурного слоя и, как следствие, уменьшении pH водной вытяжки происходит повышение угла смачивания, что может свидетельствовать о понижении лиофилизации системы грунтовка – подложка за счет снижения количества взаимодействующего  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и в конечном итоге повышения гидрофобности стирол-акриловой дисперсии.

За счет капиллярного всасывания при оптимальном значении вязкости стирол-акриловой грунтовки и достаточной лиофильности достигается глубокое проникновение грунтовки в со-

став пористых цементно-известковых субстратов (рис. 3). Это позволяет использовать грунтовки как при отделке новых покрытий, так и при ремонте старых.

В свою очередь, контактный угол смачивания является комплексным показателем свойства поверхности, на которое оказывает влияние ее морфология. Изучение данного явления может стать целью дальнейших исследований.

На основе акриловой дисперсии A-118Д были изготовлены составы водно-дисперсионных красок с различной объемной концентрацией пигментов (ОКП) для окраски вертикальных поверхностей. Особенностью нанесения на вертикальные поверхности является недопущение потеков краски при нанесении толстых покрытий и ограниченная стекаемость для скрытия механического воздействия кисти и валика.

Основываясь на натуральных испытаниях трех типовых составов красок для внутренних работ с ОКП=0,75; 0,8; 0,85, можно сделать однозначный вывод, что при объемной концентрации пигмента 0,8 и выше образуется покрытие толщиной более 200 мкм без потеков, но с видимыми следами нанесения (рис. 4). Если говорить о нанесении кистью, то покрытия, при высоких скоростях сдвига имеющие вязкость выше 0,2 Па·с (рис. 5), показывают склонность к образованию рельефа. Это явление можно использовать для придания декоративности покрытиям стен и потолков.

В то же время для растекания и образования гладкого покрытия краска должна иметь  $\text{ОКП} \leq 0,75$  и обеспечивать вязкость порядка 0,1–0,15 Па·с. Более сильное разжижение на

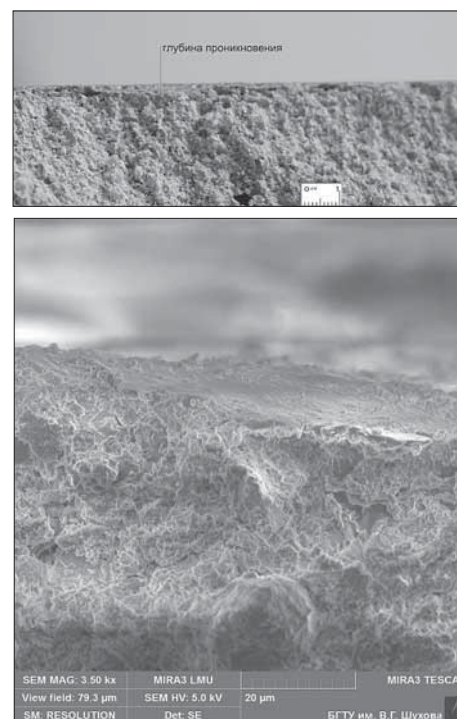


Рис. 3. Макро- и микроструктура цементно-известкового камня с нанесенным грунтом



Рис. 4. Характер покрытия краской на основе акриловой дисперсии, нанесенного на вертикальную поверхность композиции цементно-известковый камень – грунтовка

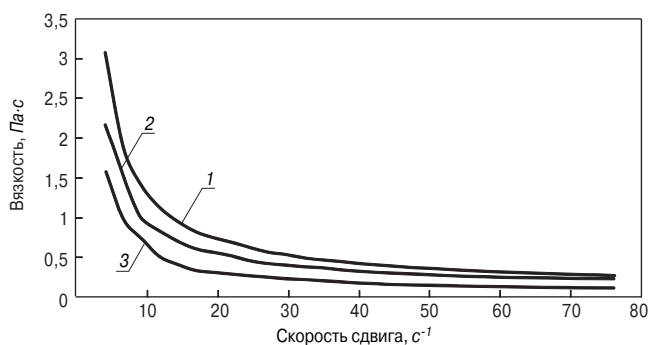


Рис. 5. Реограмма краски при различной степени наполнения пигментом

высоких скоростях сдвига может вызвать образование нежелательных потеков при нанесении краскораспылителем.

Таким образом, изучение реологических характеристик при различных скоростях сдвига позволяет достаточно точно оценить свойства акриловых и стирол-акриловых дисперсий, использовать их сильные стороны для разработки целевых покрытий, что положительным образом скажется на их потребительских свойствах. Разумеется, столь комплексной оценки свойств можно достичь только при переходе от устаревших систем воронок истечения, используемых по ГОСТу, к современному методу ротационной вискозиметрии. Исследования показали, что стирол-акриловые дисперсии наилучшим образом обеспечивают оптимальное взаимодействие с поверхностью цементно-известкового камня и, следовательно, могут быть использованы для разработки грунтовочных составов. Акриловые дисперсии, в свою очередь, ввиду более высокой подверженности щелочному воздействию, могут быть использованы в рецептурах высоконаполненных красок для предварительно загрунтованных поверхностей.

#### Список литературы

1. Кожухова М.И., Флорес-Вивиан И., Рао С., Строкова В.В., Соболев К.Г. Комплексное силоксановое покрытие для супергидрофобизации бетонных поверхностей // *Строительные материалы*. 2014. № 3. С. 26–30.
2. Кожухова М.И., Строкова В.В., Соболев К.С. Особенности гидрофобизации мелкозернистых бетонных поверхностей // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2014. № 4. С. 33–35.
3. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010. 448 с.
4. Толмачев И.А., Петренко Н.А. Водно-дисперсионные краски: краткое руководство для инженеров-технологов. М.: Пэйт-Медиа, 2011. 106 с.
5. Оноприенко Н.Н., Рахимбаев Ш.М. Влияние вязкости водорастворимых полимеров на их эффективность как компонентов строительных растворов // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2015. № 3. С. 62–66.
6. Хайлен В. Добавки для водорастворимых лакокрасочных материалов. М.: Пэйт-Медиа, 2011. 176 с.
7. Старовойтова И.А., Дрогун А.В., Зыкова Е.С., Семенов А.Н., Хозин В.Г., Фирсова Е.Б. Коллоидно-химическая устойчивость водных дисперсий эпоксидных смол // *Строительные материалы*. 2014. № 10. С. 74–77.
8. Брок Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М.: Пэйт-Медиа, 2004. 548 с.

#### References

1. Kozhukhova M.I., Flores-Vivian I., Rao S., Stroko-va V.V., Sobolev K.C. Complex siloxane coating for super-hydrophobicity of concrete surfaces. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 3, pp. 26–30. (In Russian).
2. Kozhukhova M.I., Stroko-va V.V., Sobolev K.G. Features of hydrophobic fine grained concrete surfaces. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*. 2014. No. 4, pp. 33–35 (In Russian).
3. Yakovlev A.D. *Khimiya i tekhnologiya lakokrasochnykh pokrytii*. [Chemistry and technology paint coatings]. SPb: KhIMIZDAT. 2010. 448 p.
4. Tolmachev I.A., Petrenko N.A. *Vodno-dispersionnyye kraski: kratkoye rukovodstvo dlia inzhenerov-tekhnologov* [Water-based paints a brief guide for industrial engineers]. Moscow: Paint-Media. 2010. 106 p.
5. Onoprienko N.N., Rakhimbaev Sh.M. Influence of viscosity water soluble polymers on their effectiveness as components of construction mortars. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*. 2015. No. 3, pp. 62–66. (In Russian).
6. Khailen V. *Dobavki dlia vodorastvorimykh lakokrasochnykh materialov* [Additives for water-based paints and varnishes]. Moscow: Paint Media. 2011. 176 p.
7. Starovoitova I.A., Drogun A.V., Zyko-va E.S., Semenov A.N., Khozin V.G., Firsova E.B. Colloidal-chemical stability of water dispersion of epoxy resins. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2014. No. 10, pp. 74–77. (In Russian).
8. Brok T. *Evropeiskoe rukovodstvo po lakokrasochnym materyalam y pokrytyam* [European guidance for paints and coatings]. Moscow: Paint Media. 2004. 548 p.