

УДК 544.77

СТАБИЛИЗАЦИЯ И КОАЛЕСЦЕНЦИЯ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИХ ЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИСИЛОКСАНОВОЙ ЖИДКОСТИ

Ищенко А. В., Баскаков П. С., Строкова В. В., Молчанов А. О.

*Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова,
Белгород, Россия*

E-mail: alina.ishchenko.92@mail.ru

В работе изучены дисперсионные свойства эмульгированных полисилоксанов в присутствии неионогенных ПАВ и водорастворимых органических соразтворителей, а также гидрофобных покрытий, полученных на их основе. Описаны результаты исследования влияния концентрации поливинилового спирта, этиленгликоля и триметилпентандиолизобутирата (тексанола) на физико-химические характеристики гидрофобизирующих эмульсий. Установлено, что повышение гидрофобизирующих свойств покрытий, сформированных из полученных эмульсий с 25 % содержанием полисилоксана, достигается путем введения поливинилового спирта в количестве 6–8 % и этиленгликоля 8–10 %.

Ключевые слова: гидрофобизирующая эмульсия, полисилоксан, коалесценты, тексанол, этиленгликоль, ПВС.

ВВЕДЕНИЕ

В среде негативного воздействия атмосферных осадков и промышленных выбросов фасадные материалы подвержены разрушению. В связи с этим актуальной является защита отделочных строительных материалов путем обработки их поверхности полисилоксановыми эмульсиями.

Наиболее известным эмульгатором для приготовления гидрофобизирующей эмульсии является желатин. Однако эмульсии на его основе являются неустойчивыми и недолговечными. В связи с этим актуальным является замена традиционно используемого желатина другими неионогенными ПАВ. Для создания устойчивых эмульсий типа «масло в воде» в настоящее время используется поливиниловый спирт. Однако коалесценция эмульсий полисилоксана на его основе детально не была изучена, в том числе при дополнительном введении водорастворимых органических соразтворителей (коалесцентом). Для проведения исследований были использованы типовые коалесценты, используемые в лакокрасочной промышленности с разной температурой кипения, – этиленгликоль и триметилпентандиолизобутират (тексанол). Для определения физико-химических показателей полисилоксановых эмульсий и гидрофобных свойств покрытий на их основе была проведена оценка влияния на них концентрации ПАВ и коалесцентом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для приготовления водного раствора ПВС использовали бидистиллированную воду и ПВС марки SUNDY PVA 088-05 производства SINOPEC SICHUAN VINYLON WORKS (Китай) различной концентрации – 3, 6, 9, 12 %. При постоянном перемешивании на невысоких оборотах магнитной мешалки в предварительно дегазированную воду постепенно добавляли кристаллы ПВС, после чего растворяли их при температуре до 80 °С в течение 50–60 минут.

Полисилоксановые гидрофобизирующие эмульсии были получены путем высокоскоростного эмульгирования кремнийорганического гидрофобизатора и поливинилового спирта (ПВС) в бидистиллированной воде. В качестве гидрофобизирующего компонента использовали кремнийорганический полимер ГКЖ-94, рабочая концентрация – 25 %. Эмульсии готовили при помощи лабораторного смесителя Silverson L5m-A. В раствор ПВС на скорости перемешивания 5000 об/мин. постепенно добавляли кремнийорганическую жидкость в течение 40–60 с. После чего увеличивали скорость перемешивания до 10000 об/мин. Время перемешивания с момента вливания гидрофобизатора составило 10 мин. В процессе эмульгирования емкость с жидкостью охлаждали льдом и водой. В качестве коалесцента были использованы тексанол (триметилпентандиолизообутират) и этиленгликоль в количестве 1, 5 и 10 % от общей массы раствора (Табл. 1). Пленки дисперсии толщиной 60 мкм наносили при помощи аппликатора на твердую поверхность (стекло) с последующим высушиванием в течение 72 часов при комнатной температуре до полного испарения коалесцента и отверждения композиции.

Таблица 1

Характеристики коалесцентов

Свойства	Значение	
	Тексанол	Этиленгликоль
Химическая формула	$C_{12}H_{24}O_3$	$C_2H_4(OH)_2$
Молярная масса, г/моль;	216,4	62,068
Коэффициент оптического преломления	1,4423	1,4318
Температура воспламенения, °С	120	111
Температура самлвоспламенения, °С	393	380
Температура замерзания, °С	–50	– 12,6
Температура кипения, °С	254	197,3
Плотность, г/см ³	0,95	1,11

Степень дисперсности гидрофобизирующей системы была изучена при помощи поляризационного микроскопа ПОЛАМ Р-312. Образец эмульсии помещали на предметное стекло, после чего накрывали его покровным стеклом. Исследовали размер капель гидрофобизатора в системе, а также характер его распределения. Наблюдение проводили при проходящем свете.

Краевой угол смачивания, свободную поверхностную энергию, ее дисперсионную и полярную составляющие определяли при помощи прибора для измерения краевого угла смачивания Kruss DSA 30, используя в качестве тестовых жидкостей дистиллированную воду и дийодометан.

Твердость покрытия измеряли при помощи маятника Кенига на поверхности плотных боросиликатных стекол [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При получении эмульсий методом высокоскоростного диспергирования особо заметно смещение равновесия процессов дезинтегрирования и коагуляции частиц дисперсной фазы. Поскольку высокие скорости сдвига при контактном взаимодействии придают дисперсной фазе энергию для создания новой поверхности, это может приводить как к уменьшению размеров частиц силоксана, так и к удалению адсорбционно-сольватного слоя ПАВ. Ввиду этого экспериментально подобрана оптимальная скорость перемешивания 10000 об/мин. для поливинилового спирта, которая не изменялась в зависимости от концентрации в дисперсионной среде [2].

Уменьшение концентрации ПВС ожидаемо приводит к укрупнению размера частиц силоксана в составе дисперсии, что может быть обусловлено недостатком молекул эмульгатора для создания поверхностного слоя мицелл. В конечном итоге это окажет негативное влияние на распределение силоксанового компонента при нанесении эмульсии на поверхность, не обеспечит постоянства поверхностного натяжения и приведет к неконтролируемому загущению, что может вызывать макрорельеф поверхности. При концентрации ПВС 9 и 12 % частицы отличаются моноразмерностью и однородностью распределения гидрофобизатора в растворе ПВС (рис. 1). В свою очередь, добавление коалесцента – как спиртового, так и эфирного – не оказывает заметного влияния на размер частиц, что также было отмечено другими исследователями [3–5].

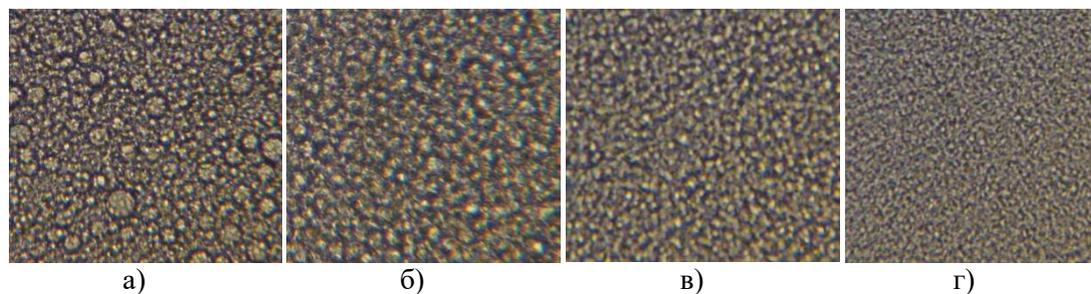


Рис. 1. Микрофотографии эмульсий полисилоксана с различной концентрацией ПВС: а) 3 %; б) 6 %; в) 9 %; г) 12 %

Из полученных полисилоксановых эмульсий были сформированы покрытия, для которых был определен краевой угол в зависимости от концентрации ПВС, вида

и концентрации коалесцента. Отмечено, что при использовании в составе гидрофобизирующей жидкости в качестве коалесцента тексанола максимальный краевой угол смачивания наблюдается при его 1 %-ной концентрации в эмульсии полисилоксана, приготовленной на основе 6 %-го раствора ПВС (Табл. 2).

Таблица 2

Краевой угол смачивания покрытий гидрофобизирующих эмульсий

Конц-я ПВС, %	Конц-я коалесцента, %	Краевой угол смачивания, °			
		Тексанол		Этиленгликоль	
		Вода	Дийодметан	Вода	Дийодметан
3	0	52,80	38,78	60,04	41,11
6	0	59,32	37,92	51,00	38,06
9	0	56,35	37,83	55,84	37,29
12	0	55,92	38,50	57,52	38,80
3	1	57,36	41,40	74,15	44,20
6	1	63,10	40,54	65,11	41,15
9	1	60,13	40,45	69,95	40,37
12	1	59,70	41,13	71,63	41,89
3	5	49,09	48,03	78,45	54,44
6	5	55,61	47,17	69,41	51,39
9	5	52,64	47,08	74,25	50,62
12	5	52,21	47,75	75,93	52,13
3	10	46,72	50,49	96,71	62,50
6	10	53,24	46,73	87,67	59,45
9	10	50,27	46,64	92,51	58,68
12	10	49,84	47,31	94,19	65,31

При увеличении процентного содержания тексанола значения краевого угла смачивания уменьшаются, что также подтверждает нецелесообразность использования тексанола больше 1 % от общего объема (рис. 2а). Тексанол, являясь сложным эфиром спирта, значительно сложнее растворяется в водной среде, чем в полисилоксановой фазе, вызывая в малых концентрациях слабое слипание частиц и последующее плохое испарение из покрытия. Ввиду этого, согласно данным И. А. Толмачева [6–8], при смешивании с гидрофобным ядром частицы, тексанол, с высокой степенью вероятности, может удерживаться в покрытии, увеличивая гидрофильность полисилоксана.

Одним из важнейших условий сохранения гидрофобных свойств является блокирование поверхностно-активных свойств ПВС после формирования пленки покрытия. Это может быть достигнуто за счет перераспределения молекул ПВС на

стадии гелеобразования эмульсии, посредством гидрофобизации дисперсионной среды при добавлении этиленгликоля (рис. 2б). Этиленгликоль проявляет хорошую растворимость в воде, несмотря на то, что его молекула имеет в своем составе гидрофобные фрагменты.

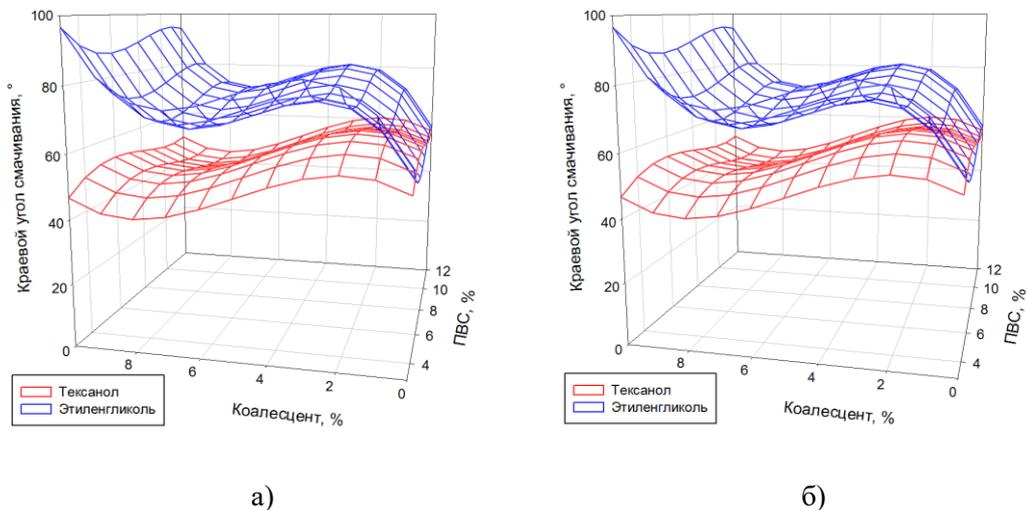


Рис. 2. Краевой угол смачивания гидрофобизирующей эмульсии: а) тестовая жидкость – вода; б) тестовая жидкость – диодметан

Описанное предположение подтверждается тем, что при использовании в качестве коалесцента этиленгликоля наблюдаются более высокие значения краевого угла смачивания по сравнению с тексанолом. Также можно отметить, что увеличение концентрации коалесцента напрямую влияет на повышение влагозащитных свойств покрытия (рис. 3). Максимальными значениями краевого угла смачивания обладают составы с 10 %-ным содержанием этиленгликоля. Показатели свыше 90° указывают на то, что покрытия являются гидрофобными [9, 10]. Это может свидетельствовать о том, что добавление в состав эмульсии этиленгликоля в высоких дозировках ($>8\%$) может создавать дополнительный микрорельеф поверхности, придающий покрытиям слабовыраженную видимую матовость. Такая текстура покрытия может быть в некотором роде иерархической, что является неотъемлемым условием при создании самоочищающихся материалов с супергидрофобными характеристиками [11].

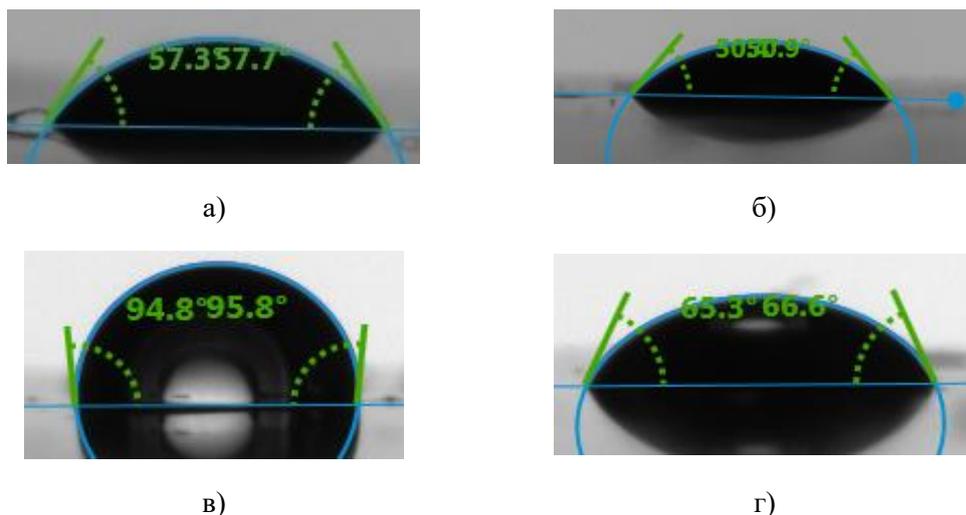


Рис. 3. Наибольшие показатели краевых углов смачивания: а) 1 % ТКС + 3 % ПВС (тест. жидкость – вода); б) 10 % ТКС + 3 % ПВС (тест. жидкость – диiodметан); в) 10 % ЭГ + 12 % ПВС (тест. жидкость – вода); г) 10 % ЭГ + 12 % ПВС (тест. жидкость – диiodметан)

Отметим, что при проведении измерений при помощи диiodметана наблюдаются более высокие показатели краевого угла смачивания покрытия сформированного с помощью этиленгликоля, чем при добавлении тексанола. Это также указывает на целесообразность его использования для придания защитно-декоративных характеристик материалам, а в частности для защиты от воздействия органических загрязнителей, например граффити.

Высокие значения свободной энергии указывают на значительные сдвиговые усилия при приготовлении (диспергировании) эмульсии. Имея избыток свободной энергии, накопившейся на границе раздела фаз, система стремится его уменьшить за счет слипания более мелких частиц в более крупные, т. е. посредством процесса коагуляции. Отсюда же можно вынести следствие: если дисперсия при формировании покрытия сохраняет высокую поверхностную энергию, следовательно, она обладает высокой агрегативной устойчивостью и плохой слипаемостью частиц (коалесценцией) [12].

Увеличение концентрации ПВС во всех случаях приводит к увеличению поверхностной энергии за счет уменьшения размера частиц. Размерность частиц, формируемых покрытие, сохраняется вплоть до 10 % добавления коалесцента. Однако стоит отметить, что при высоких концентрациях тексанола свободная энергия поверхности при увеличении концентрации ПВС растет незначительно, что может быть объяснено слабой адсорбцией ПВС на дисперсионную фазу, представленную смесью тексанола и полисилоксана (табл. 3, рис. 4, 5а).

При использовании этиленгликоля характер роста поверхностной энергии при увеличении концентрации ПВС сохраняется при всех дозировках. Добавление этиленгликоля, растворимого в дисперсионной среде, снижает межфазное натяжение и улучшает слипаемость частиц практически в прямо пропорциональной зависимости от количества введения. В результате образуется ровное сплошное покрытие с растворенными частицами эмульсии.

Таблица 3

Свободная поверхностная энергия покрытий гидрофобизирующих эмульсий

Конц-я ПВС, %	Концентрация коалесцента, %	Свободная поверхностная энергия, мДж/м ²	
		Тексанол	Этиленгликоль
3	0	47,48	44,02
6	0	48,09	50,16
9	0	50,86	52,28
12	0	50,93	50,91
3	1	48,93	39,43
6	1	49,54	45,57
9	1	52,31	47,70
12	1	52,39	46,32
3	5	52,72	33,19
6	5	53,32	39,33
9	5	56,10	41,45
12	5	56,17	40,08
3	10	53,82	24,84
6	10	54,43	30,98
9	10	57,20	33,10
12	10	57,27	31,73

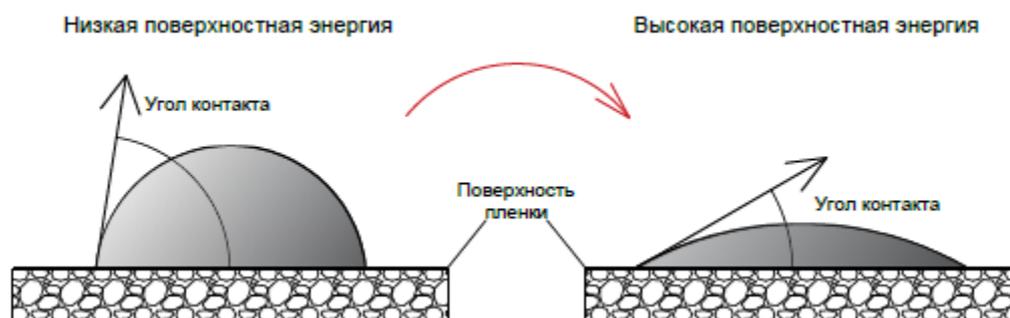


Рис. 4. Влияние значения поверхностной энергии на смачиваемость поверхности

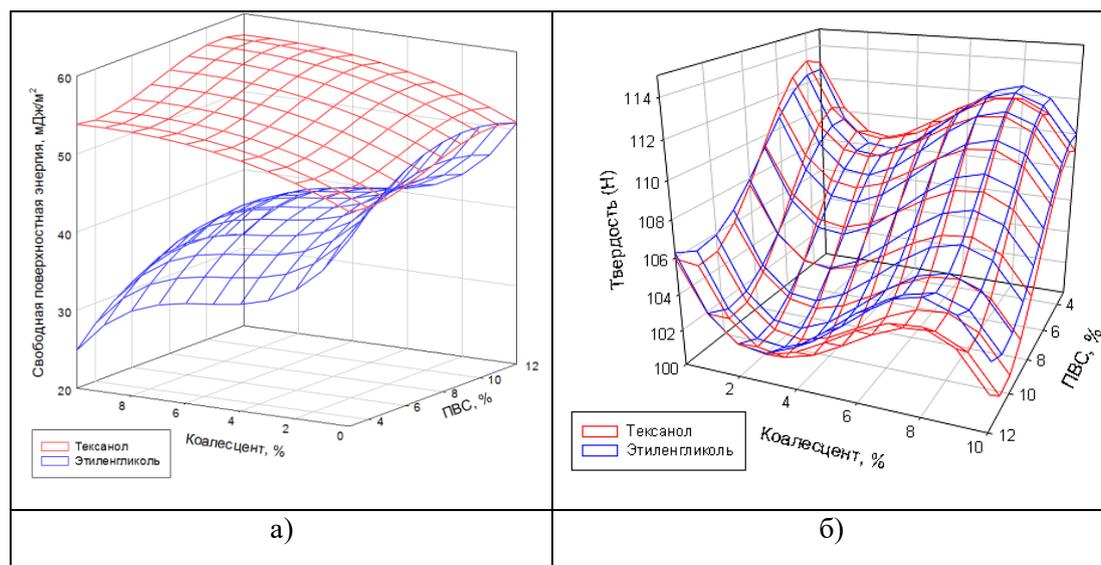


Рис. 5. Показатели поверхностных свойств покрытий: а) свободная поверхностная энергия; б) твердость покрытий

Показатели твердости незначительно уменьшаются в небольших концентрациях (1–4 %) обоих коалесцентов (табл. 4). Это подтверждает тот факт, что тексанол и этиленгликоль оказывают общее пластифицирующее действие на эмульсию, тем самым размягчая готовое покрытие.

В то же время при дальнейшем увеличении концентраций коалесцентов наблюдается неоднозначное их воздействие на показатели твердости. Тексанол, как уже было отмечено, ввиду плохого испарения при твердении, умягчает покрытие в концентрациях более 5 % (рис. 5б). В результате такого падения твердости могут снижаться и остальные физико-механические характеристики, такие, как устойчивость к истиранию, стойкость к блокированию и т. д. Повышение твердости при увеличении концентрации этиленгликоля объясняется перераспределением ПВС с поверхности покрытия в глубинные слои, что также подтверждается повышением его гидрофобных свойств, отмеченным ранее.

Таблица 4

Твердость покрытий гидрофобизирующих эмульсий

Конц-я ПВС, %	Конц-я коалесцента, %	Твердость	
		Тексанол	Этиленгликоль
1	2	3	4
3	0	113	113
6	0	113	113
9	0	106	106

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4
12	0	105	105
3	1	109	111
6	1	109	107
9	1	104	104
12	1	103	102
3	5	111	111
6	5	106	109
9	5	102	104
12	5	105	103
3	10	108	107
6	10	108	106
9	10	103	105
12	10	102	107

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для создания гидрофобизирующих эмульсий с 25 % содержанием полисилоксана по показателям гидрофобности и твердости покрытия наиболее эффективен этиленгликоль по сравнению с тексанолом ввиду его низкой степени удерживаемости в покрытии.
2. Введение поливинилового спирта в количестве 6–8 % и этиленгликоля 8–10 % позволяет достичь наибольших краевых углов смачивания с водой ($>90^\circ$), не оказывая при этом значительного влияния на твердость и матовость покрытия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента для научных школ НШ-2724.2018.8 и в рамках реализации Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В. Г. Шухова.

Список литературы

1. ГОСТ 5233-89. Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости по маятниковому прибору. – М.: Изд-во стандартов – 1989. – 8 с.
2. Кожухова М. И. Особенности гидрофобизации мелкозернистых бетонных поверхностей / М. И. Кожухова, В. В. Строкова, К. С. Соболев // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2014. – № 4. – С. 33–35.
3. О растворной системе поливиниловый спирт – вода / С. В. Алексеева, А. И. Федотова, В. В. Ильина, О. Э. Бабкин, С. С. Мнацаканов // Актуальные проблемы и достижения в естественных и математических науках: сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. – 2015. – С. 67–72.
4. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге [под науч. ред. Л. П. Зайченко] – СПб.: Профессия. – 2004. – 240 с.
5. Розенберг М. Э. Полимеры на основе винилацетата / М. Э. Розенберг. – Л.: Химия. – 1983. – 176 с.
6. Григорьева М. Е. Влияние коалесцентов на противокоррозионные свойства латексных покрытий / М. Е. Григорьева, И. А. Толмачев, В. К. Васильев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 8. – С. 19–21.

7. Толмачев И. А. Новые воднодисперсионные краски / И. А. Толмачев, В. В. Верхоланцев / Л.: Химия. – 1979. – 200с.
8. Модификация акриловых дисперсий наноразмерными частицами слоистых силикатов для получения покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами / Гордеева Н. В., Толмачев И. А., Машляковский Л. Н., Васильев В. К. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2013. – № 8. – С. 23–27.
9. Купцов Ю. В. Гидрофобизация промышленных лакокрасочных покрытий силанами / Ю. В. Купцов, О. Э. Бабкин, Е. Д. Мыскина // Достижения вузовской науки. – 2012. – № 1. – С. 127–131.
10. Купцов Ю. В. Гибридные силикон-стиролакриловые покрытия / Ю. В. Купцов, О. Э. Бабкин, Е. Д. Мыскина // Новое слово в науке и практике: гипотезы и апробация результатов исследований. – 2012. – № 1. – С. 122–126.
11. Кожухова М. И. Микроструктурные особенности формирования иерархической структуры на гидрофобизированной поверхности бетона / М. И. Кожухова, А. В. Кнотько, К. Г. Соболев, Н. И. Кожухова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2016. – № 9. – С. 6–9.
12. Ким Н. М. Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия Учебное пособие. / Н. М. Ким. – Кемерово: КузГТУ. – 2005. – 84 с.

STABILIZATION AND COALESCENCE OF HYDROPHOBIZING EMULSIONS BASED ON POLYSILOXANE LIQUID

Ishchenko A. V., Baskakov P. S., Strokov V. V., Molchanov A. O.

*Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, Russia
E-mail: alina.ishchenko.92@mail.ru*

The dispersion properties of emulsified polysiloxanes in the presence of nonionic surfactants and organic cosolvents, as well as hydrophobic coatings obtained on their basis, are studied in this research. For that purpose hydrophobizing emulsions with 25 % polysiloxane content and various concentrations of PVA (3, 6, 9, 12 %) were prepared. Ethyleneglycol and trimethylpentanediolisobutyrate (texanol) in the amount of 1, 5, 10 % of the total mass were used as coalescents.

When estimating the mono-dimension, it was noted that the most homogeneous system was obtained at a concentration of PVA of 9 and 12 %. A decrease in the content of nonionic surfactant in the dispersion composition leads to the enlargement of the siloxane particles, that will have a negative effect on its distribution when the emulsion is applied to the surface. In this case, the addition of low-boiling coalescents does not have a noticeable effect on the particle size. Analyzing the parameters of contact angle of wetting it is noted that when using ethylene glycol as coalescent, higher values of contact angles of wetting are observed compared to texanol. The maximum values of the wettability index of the surface were achieved with the addition of ethylene glycol in high dosages (> 8 %), which can be explained by the creation of an additional surface relief, which is necessary to achieve superhydrophobic characteristics of the surface. High values of free energy indicate significant shearing forces when preparing (dispersing) the emulsion. An increase in the concentration of PVA in all cases leads to an increase in surface energy due to a decrease in the particle size, while the dimension of the particles formed by the

coating is maintained up to 10 % of the addition of texanol. The addition of coalescents slightly affects the hardness index.

Thus, in the course of the study it was established that the increase in the hydrophobizing properties of coatings formed from the emulsions obtained with a 25 % polysiloxane content is achieved by introducing polyvinyl alcohol in an amount of 6–8 % and ethylene glycol 8–10 %.

Keywords: hydrophobizing emulsion, polysiloxane, coalescents, texanol, ethylene glycol, PVA.

References

1. State standard 5233–89, *Paint and varnish materials. Method for determining the hardness of a pendulum device*, 8 p. (Publishing house of Standards, Moscow, 1989). (in Russ.)
2. Kozhukhova M. I., Strokova V. V., Sobolev K. S., Features of hydrophobization of fine-grained concrete surfaces, *Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov*, **4**, 33, (2014). (in Russ.)
3. Alekseeva S. V., Fedotova A. I., Iliina V. V., Babkin O. E., Mnatsakanov S. S., About a solution system polyvinyl alcohol–water, *Actual problems and achievements in natural and mathematical sciences: a collection of scientific papers on the results of an international scientific and practical conference*, 67, (2015). (in Russ.)
4. Lange K. P., *Surface-active substances: synthesis, properties, analysis, application*, 240 p. (Profession, Saint-Petersburg, 2004). (in Russ.)
5. Rosenberg M. E., *Polymers based on vinyl acetate*, 176 p. (Chemistry, Leningrad, 1983). (in Russ.)
6. Grigorieva M. E., Tolmachev I. A., Vasiliev V. K., Effect of coalescents on the anticorrosive properties of latex coatings, *Paint and varnish materials and their application*, **8**, 19 (2008). (in Russ.)
7. Tolmachev I. A., Verkhaltantsev V. V., *New water-dispersion paints*, 200 p. (Chemistry, Leningrad, 1979). (in Russ.)
8. Gordeeva N. V., Tolmachev I. A., Mashlyakovskij L. N., Vasiliev V. K., Modification of acrylic dispersions by nanoscale particles of layered silicates for the production of coatings with improved performance properties, *The Russian Coatings Journal (Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye)*, **8**, 23 (2013). (in Russ.)
9. Kuptsov Yu. V., Babkin O. E., Myskina E. D., Gidrofobization of industrial paint coatings with silanes, *Achievements of university science*, **1**, 127 (2012). (in Russ.)
10. Kuptsov Yu. V., Babkin O. E., Myskina E. D., Hybrid silicone–styrene acrylic coatings, *New word in science and practice: hypotheses and approbation of research results*, **1**, 122 (2012). (in Russ.)
11. Kozhukhova M. I., Knotko A. V., Sobolev K. G., Kozhukhova N. I., Microstructural features of the formation of a hierarchical structure on the hydrophobic concrete surface, *Bulletin of the Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov*, **9**, 6 (2016). (in Russ.)
12. Kim N. M., *Surface phenomena and disperse systems. Colloid Chemistry*, 84 p. (KuzGTU, Kemerovo, 2005). (in Russ.)