



## ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

### Lakokrasochnye Materialy i Ikh Primenenie

№ 10/2017 ♦ WWW.PAINT-MEDIA.COM, WWW.ЛАКИКРАСКИ.РФ ♦ ИЗДАЕТСЯ С 1960 ГОДА

#### ОТВЕРДИТЕЛИ ДЛЯ 2К ПУ **АТТОНАТЕ** производство Корея

#### **АЛИФАТИЧЕСКИЕ**

- АТТОНАТЕ AL 75 – 75% в МПА
- АТТОНАТЕ AL 3390 – 90% в БА
- АТТОНАТЕ AL 3600 – 100%
- АТТОНАТЕ AL 3300 – 100%

Для авторемонтных систем,  
покрытий по металлу, пластику, дереву

#### **АРОМАТИЧЕСКИЕ**

- АТТОНАТЕ AR 75 – 75% в ЭА
- АТТОНАТЕ AR 1351 – 51% в БА  
Для покрытий по дереву (мебели, паркета и др.)
- АТТОНАТЕ AR 32 – 100%  
Для 2К ПУ наливных полов, герметиков и покрытий

#### **БЛОКИРОВАННЫЕ**

- АТТОНАТЕ BL 3175 – 75 % в сольвент-нафте
- АТТОНАТЕ BL 3475 – 75 % в сольвент-нафте  
Для покрытий Кэн и Койл Коатинга



## АТТИКА

Промышленная химия

+7 (812) 441-21-80  
info@attikarus.ru  
www.attikarus.ru

**САМЫЕ ЛУЧШИЕ  
ЦЕНЫ НА ИЗОЦИАНАТЫ**



Issued since 1960, monthly, double-blind peer-reviewed

www.paint-media.com  journal@paint-media.com  +7 499 272 45 70  8 985 193 97 79

Editor-in-chief: Andrutsкая O.M. om@paint-media.com

**Editorial Board:****Antipov E. M.**, Professor, Head of Department "Chemical technology of polymeric film-forming systems", D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, antipov@ips.ac.ru**Babkin O. E.**, Dr. tech. sci., Professor, head of Department "Technology of polymers and composites", St.Petersburg State University of Film and Television, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, obabkin@rambler.ru**Indeikin E. A.**, Professor of the Department "Chemical technology of organic coatings" Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russian Federation, indeikinea@ystu.ru**Kaverinsky V.S.**, Ph.D. tech. sci., Consultant, Yaroslavl, Russian Federation, dvk1@rambler.ru**Kvasnikov M. Yu.**, Dr. tech.sci., Professor, Chemical technology of composite coatings, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, kvasnikovm@mail.ru**Kudryavtsev, B. B.**, Ph.D. chem.sci., Consultant, Moscow, Russian Federation, bkudryavcev@mail.ru**Kuleshova, I. D.**, Ph.D. chem.sci., Deputy General Director, LLC "Prime Top Industry", Moscow, Russian Federation, IrinaD\_Kuleshova@mail.ru**Manerov, Vladimir B.**, Ph.D. chem.sci., RCSA (Russian Coating Scientific Association), Yaroslavl, Russian Federation, vmanerov@yarli.ru**Mashlyakov, Leonid N.**, Ph.D. chem.sci., Professor, Head of Department "Chemical technology of organic coatings" St. Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, orgpokro@iiti-gti.ru**Menshikov V. V.**, D. tech.sci., Deputy Head of the Department "Innovative materials and corrosion protection" D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, a member of the coordinating Council of the Ministry of industry and science of the Russian Federation on priority areas

"Chemistry and new technologies", "Fuel and energy". Honorary chemist of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation

**Semina R.A.**, Ph.D. chem.sci., Deputy General Director for science of LCC "Raduga Sintez", Moscow, Russian Federation, semina@raduga-sintez.ru**Stepin S. N.**, D. chem. sci., Head of Department Kazan National Research Technological University, Department of Chemical Technology of Varnishes and Paint Coatings, Kazan, Russian Federation, stepin@kstu.ru**СОДЕРЖАНИЕ****4, 55 НОВОСТИ****ЭКОНОМИКА И СТАТИСТИКА****10** Анализ российского рынка огнезащитных лакокрасочных материалов для металлоконструкций в 2012–2016 гг. Прогноз до 2025 г. — к.э.н. Юлия Кислова**24** Европейский рынок лакокрасочных материалов в 2017 г.**ТОЧКА ЗРЕНИЯ****17** Проблему безопасности лакокрасочных материалов следует решать совместными усилиями — к.х.н. В. С. Каверинский**48** Проблематика кадров в отрасли — Г. В. Аверьянов**ТАРА И УПАКОВКА****20** Инновации против классики: транспортировка жидких химикатов в бочках и IBC-контейнера**СЫРЬЕ. ПОЛУПРОДУКТЫ И МАТЕРИАЛЫ****22** Смолы для производства химически стойких покрытий — Ю. В. Галкина**36** Новые промышленные лакокрасочные материалы — академик, профессор, д.т.н. О. Л. Фиговский, академик, профессор, д.т.н. П. Г. Кудрявцев, А. Д. Лейкин, к.х.н. Л. Д. Шаповалов, д.х.н. М. Я. Иоелович**ПРОДУКТЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ****25** Пластинчатые тальки — барьер от коррозии — Вели Килпелайнен**30** Эффективное использование взаимосвязи «структура-свойство ПАВ» для решения новых задач в покрытиях — Кристин Луис, К. Майкл Пек**АВТОМАТИЗАЦИЯ****41** Контроль качества в рецептурном производстве и автоматизированные системы — И. В. Третьяков**ИНТЕРВЬЮ****44** Драйвер роста экономики, или Что станет главной темой обсуждения на V Московском химическом форуме?**СОБЫТИЯ****46** RUCOLOR-2017: акцент на главные проблемы отрасли — О. М. Андруцкая**52 ВАШ НАВИГАТОР****CONTENT****4, 55 NEWS****ECONOMICS AND STATISTICS****10** Analysis of the Russian market of fire retardant paints for steel structures in 2012–2016. Forecast until 2025 — Ph. D. Yulia Kislova**24** The European coatings market in 2017**POINT OF VIEW****17** Problem of coatings safety must be solved by joint efforts — Ph.D. V. S. Kaverinsky**48** The staff problems in industry — G. V. Averyanov**PACKAGING****20** Innovation vs classics: the transport of liquid chemicals in drums and IBC-containers**RAW MATERIALS, INTERMEDIATES AND PRODUCTS****22** Resins for the chemically resistant coatings — Yu. V. Galkina**36** New industrial coating materials — academician, Professor, Ph. D. O. L. Figovsky, academician, Professor, Ph. D. P. G. Kudryavtsev, A. D. Leykin, Ph. D. L. D. Shapovalov, Ph. D. M. Ya. Ioelovich**PRODUCTS AND RESEARCH****25** Barrier against rust by pure, platy talc — Veli Kilpeläinen**30** Leveraging surfactant structure-property relationships to address emerging needs in coatings — Christine Louis, K. Michael Peck**AUTOMATION****41** Quality Control in formulating and automated systems — I. V. Tret'yakov**INTERVIEW****44** Driver of economic growth, or What will be the main topic of discussion at the V Moscow chemical forum?**EVENTS****46** RUCOLOR-2017: focus on major problems in the industry — O. M. Andrutsкая**52 YOUR NAVIGATOR**

# BARRIER AGAINST RUST BY PURE, PLATY TALC

**Veli Kilpeläinen, Mondo Minerals B.V. Branch Finland**

In this study the barrier and anti-corrosion performance of commercial talc grades with different composition and particle form were evaluated. The barrier properties were determined by EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) measurements. The coating resistance by EIS was compared with the results of accelerated salt spray. As a polymer binder, a solution of semi-solid epoxy resin in xylene (Araldite GZ 290x90) cured with a polyamideamine adduct (Aradur 450), both supplied by Hunstman Materials, were used for obtaining films on steel panels. Disperbyk 180 from BYK Chemie was used as dispersing agent. Titanium dioxide (Kronos 2315) was supplied by Kronos International, Inc. Micronized iron oxide red (Bayferrox 318M) was supplied by Lanxess. The salt spray cabinet test is performed according to ISO 9227 standard. In this cabinet, a 5% NaCl solution is sprayed over the panels at a temperature of  $35 \pm 1$  °C. To classify the protective coatings, salt spray testing was done for C5-M climate, part of ISO 12944, which means 1440 h of testing. It is shown with this EIS test that there are significant differences between the coatings. A change in PVC (Pigment Volume Concentration) is often directly influencing corrosion protective performance (barrier properties). The effect of PVC on corrosion performance can be detected using EIS long before visual signs appear. EIS measurements give faster and more reliable results than salt spray regarding corrosion protection. Coating developments can significantly be improved and accelerated by combining High Throughput screening and EIS testing. This gives at least three times faster results compared to the manual coating preparation and testing performance via salt spray. Pure, platy, de-dusted talc is overall a very suitable extender for corrosion protective coatings under severe conditions line C5-M.

**Keywords:** corrosion, platy talc, extender, filler, antirust, Electrochemical Impedance Spectroscopy

В антикоррозионных покрытиях более предпочтительно использовать пластинчатые тальки, так как их действие схоже со слюдой или спекуляритом (железной слюдкой). Наполнитель работает за счет своих плоских, пластинчатых частиц, которые, перекрывая друг друга, затрудняют проникновение воды внутрь покрытия. Опираясь на эти знания, можно ожидать, что тальк будет положительно влиять и на барьерные свойства различных покрытий. Поскольку состав исходного

## ВВЕДЕНИЕ

После кальцитов тальк — второй по объему применения наполнитель во всех типах покрытий. Тальк — это мягкий минерал с умеренной маслосемкостью (15–50 г/100 г) и плотностью (2,7–2,8 кг/дм<sup>3</sup>). Он инертный и относительно недорогой. Тальки с различной кристаллической структурой по-разному влияют на прочность пленки. Наиболее часто встречается макрокристаллический тальк с частицами в форме пластинок, которые обеспечивают хорошие барьерные свойства и усиливают пленку покрытия. Частицы талька могут также иметь более округлую форму (микрокристаллический тальк), что обеспечивает хорошие оптические характеристики покрытия.

сырья может различаться, варьируется и состав коммерческих марок талька. Тальк может быть в чистом виде или в композиции с другими минералами, например, с хлоритом (силикатом магния, алюминия и железа) и/или минералами на карбонатной основе.

В этом исследовании оценивались барьерные и антикоррозионные свойства коммерческих марок талька с разным составом и формой частиц. Барьерные свойства определяли методом электрохимической импедансной спектроскопии (EIS). Стойкость покрытия по EIS сравнивали с результатами ускоренных испытаний в камере солевого тумана. Пояснения к рецептурам лакокрасочных материалов (ЛКМ) и результаты этих ускоренных испытаний обсуждаются ниже.

Таблица 1. Свойства исследованных марок талька

Характеристика	Finntalc M65	Finntalc M40	Plustalc D40	Тальк магнетитного типа	Микрокристаллический тальк
Потери при прокаливании, вес. %	6,1	6,0	7,0	12,4	5,4
Растворимость в HCl, вес. %	3,4	3,8	7,2	14,7	5,9
Яркость по ISO, %	76,3	77,6	88,1	88,8	72,8
Белизна (DIN), %	78,3	79,2	89,1	90,7	76,4
Значения CIE, L*	90,88	91,32	95,6	96,27	89,95
a*	-0,37	-0,40	-0,07	-0,05	-0,45
b*	1,8	1,57	0,79	1,40	3,1
Размер частиц, Негман, мкм	150	120	125	50	100
Маслосемкость, г/100 г	22	28	28	26	17
Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	2,2	1,9	5,3	6,4	7,3
Гранулометрический состав, Седиграф					
D98, мкм	50	44	42	29	58
D50, мкм	14,6	15,6	15,4	6,7	24,7

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Антикоррозионные свойства 5 разных марок тальков с различными составами и морфологией тестировали в эпоксидных покрытиях. Барьерные свойства тальков испытывали методами EIS и солевого тумана.

**Материалы**

Коммерческие тальки различаются по составу, форме частиц и технологии производства. Частицы макрокристаллических тальков имеют пластинчатую форму, в то время как частицы микрокристаллических тальков обладают более округлой формой. Магнезит (MgCO<sub>3</sub>) — очень распространенная примесь в тальке, в частности один из тестируемых тальков содержал около 15% магнезита. Высокая маслосъемкость — одна из проблем талька, которая ограничивает количество его введения в рецептуру краски. Для снижения маслосъемкости, как правило, в тальке уменьшают содержание мелких частиц. Этот процесс часто называют обеспыливанием. Свойства исследованных марок талька в описаны в *таблице 1*.

В качестве полимерного связующего в ЛКМ для нанесения покрытия на стальные панели использовали раствор полутвердой эпоксидной смолы в ксилоле Araldite GZ 290×90, отверждаемый полиамидаминным аддуктом Aradur 450 (оба продукта Huntsman). Диспергирующий агент — Disperbyk 180 (BYK-Chemie), диоксид титана — Kronos 2315 (Kronos), микронизированный

оксид железа красный Bayferrox 318M (Lanxess).

**Рецептуры**

Объемная концентрация пигмента (ОКП) — одна из ключевых характеристик краски. Следует учитывать критическую ОКП (КОКП), при превышении которой многие свойства покрытий резко изменяются. КОКП можно рассчитать из показателя маслосъемкости [1–2]. Отношение ОКП и КОКП может быть обозначено как «приведенная ОКП» (Л). При Л < 1 (ниже КОКП) сухая пленка представляет собой сплошное покрытие, в котором частицы пигмента хаотично встроены в матрицу полимера. При превышении КОКП (Л ≥ 1) из-за недостатка полимера в структуре пленки образуются пустоты, но частицы пигмента все еще можно рассматривать как связанные. При превышении КОКП смолы для покрытия поверхности пигмента недостаточно, и значительное количество полимера абсорбируется в пигменте [3].

При использовании тальков с различной маслосъемкостью КОКП изменяется. Если ОКП поддерживалась постоянной, при введении высокомаслосъемких тальков покрытие приближается к КОКП, и таким образом создаются различные барьерные свойства. Как показано в *таблице 1*, различные тальки, использованные в данном исследовании, имеют разную маслосъемкость, что влияет на свойства покрытия при одинаковой ОКП. Для того чтобы правильно оценить влияние каждого талька, была разработана простая рецептура покрытия, и одинаковая приведенная ОКП

**Таблица 2.** Рецептуры покрытий

Компоненты	Finntalc M40	Finntalc M65	Plustalc D40	Тальк магнезито-вого типа	Микрокристаллический тальк	Finntalc M40	Finntalc M65	Микрокристаллический тальк
	массовая доля %	массовая доля %	массовая доля %	массовая доля %	массовая доля %	массовая доля %	массовая доля %	массовая доля %
Araldite GZ290×90	31,33	28,99	31,33	30,58	26,72	26,06	22,96	23,1
Disperbyk 180	0,64	0,63	0,64	0,63	0,64	0,64	0,65	0,65
Xylene	9,94	9,82	9,94	9,91	9,69	9,65	9,48	9,48
Kronos 2315	6,92	6,95	6,92	6,95	6,99	7,01	7,03	7,02
Bayferrox 318 M	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87	0,88	0,88	0,88
Finntalc M40	40,20					47,37		
Finntalc M65		43,40					51,61	
Plustalc D40			40,20					
Магнезитовый тальк с низкой маслосъемкостью				41,22				
Микрокристаллический тальк с низкой маслосъемкостью					46,47			51,42
Aradur 450	10,09	9,34	10,09	9,85	8,61	8,39	7,39	7,44
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Свойства								
ОКП	32,48	35,75	32,48	33,51	39,07	40,10	45,05	44,81
КОКП	54,11	59,55	54,11	55,80	65,06	54,12	59,63	65,14
Л	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,74	0,76	0,69
% сухого вещества (по массе)	86,55	86,91	86,55	86,67	87,26	87,37	87,85	87,83
% сухого вещества (по объему)	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00	75,00
Вязкость смеси при скорости сдвига 50 об/мин, мПа × с	1950	1700	2200	1680	1015	3730	4880	1650

Таблица 3. Интерпретация измерений EIS

Хорошие	Стандартные	Плохие
$R_c > 10^8 \text{ Ом} \times \text{см}^2$	$R_c = 10^7 - 10^8 \text{ Ом} \times \text{см}^2$	$R_c < 10^7 \text{ Ом} \times \text{см}^2$
$Y_0 < 1 \times 10^{-10} \text{ с}^n \cdot \Omega$	$Y_0 = 1 - 3 \times 10^{-10} \text{ с}^n \cdot \Omega$	$Y_0 > 3 \times 10^{-10} \text{ с}^n \cdot \Omega$
$n > 0,95$	$n = 0,90 - 0,95$	$n < 0,9$
$\Phi_{24ч} < 0,1$	$\Phi_{24ч} = 0,1 - 0,2$	$\Phi_{24ч} > 0,2$

(Л) поддерживалась на уровне 0,6. Для сравнения также были разработаны рецептуры ЛКМ с тем же уровнем ОКП. В таблице 2 приведена информация о каждом исследованном покрытии.

Рецептуры покрытий были взяты очень простые, без введения антикоррозионных пигментов, чтобы эффект действия талька был виден наилучшим образом. Рецептуру покрытия в этом проекте разрабатывали с использованием системы высокопроизводительного скрининга (high-throughput screening), которая автоматически готовит рецептуры, параллельно используя диссоolver. Компоненты в процессе производства добавляют автоматически. После получения оптимальной рецептуры ее скорректировали с учетом реальных условий, и полученное покрытие подвергали дальнейшим испытаниям. Покрытие распыляли на стальные панели, обработанные пескоструйной очисткой до степени подготовки Sa 2,5 с толщиной сухой пленки приблизительно 150 мкм. До начала испытаний покрытие высушивали в течение 1 недели при комнатной температуре.

**МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ**

Чтобы максимально быстро испытать свойства покрытия перед выводом его на рынок, разработчикам рецептов известны различные способы ускоренного тестирования покрытий. Вопрос, насколько точно результаты экспресс-тестов отражают свойства покрытия в реальной жизни, всегда являлся предметом обсуждения.

В настоящем исследовании для определения антикоррозионных свойств покрытий были использованы ускоренные тесты электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) и в камере солевого тумана.

EIS — электрохимический метод измерения для количественного выражения защитного свойства покрытий. Согласно многим авторам [4–7], даже относительно

короткий период испытаний по EIS дает весьма достоверные прогнозы о поведении покрытия в долгосрочной перспективе.

Испытания в камере солевого тумана проводили в соответствии со стандартом ISO 9227. 5%-ный раствор NaCl распыляли на панели при температуре  $35 \pm 1^\circ\text{C}$ . Тест на стойкость к солевому туману проводили для атмосферы категории C5-M (морской климат), часть стандарта ISO 12944, который подразумевает испытания в течение 1440 ч.

**РЕЗУЛЬТАТЫ**

**Электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS)**

Выше уже было сказано, что электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS) — метод электрохимического измерения барьерных свойств покрытия в количественном выражении. В данном исследовании результаты EIS соответствовали наиболее вероятной импедансной эквивалентной схеме (MPEC) [9]. Тестовые панели погружали в стандартный электролит, и показатели EIS измеряли в разные моменты после начала испытания: на старте, спустя 24 ч, спустя 7 дней и спустя 21 день.

Измеряли следующие показатели:

$R_{c,t}$  — стойкость покрытия к транспортировке ионов сквозь покрытие в момент времени  $t$ .

$Y_0$  — емкостное сопротивление в начале измерений; чем меньше показатель, тем лучше свойства покрытия.

$\Phi_t$  — водопоглощение в момент времени  $t$ .

$n$  — число (0–1), которое описывает отклонение от идеального покрытия; чем ниже значение, тем хуже покрытие ( $n = 1$  — идеальный показатель)

Для оценки результатов EIS используются следующие общепринятые правила интерпретации [12–14] (табл. 3).

Результаты EIS для разных покрытий представлены в таблице 4.

Из результатов абсолютных значений измерений EIS следует:

- В целом увеличение концентрации талька (при ОКП ниже КОКП) приводит к улучшению антикоррозионных свойств за счет повышения стойкости покрытия.
- Наилучшие характеристики в данном тесте продемонстрировал тальк марки Finntalc M40, за ним сле-

Таблица 4. Электрохимические показатели талькосодежащих покрытий по данным проведенного теста EIS

Тальк	Л Приведенная ОКП от КОКП	Фактическая ОКП	Стойкость к транспортировке ионов сквозь покрытие через 504 часа испытаний	Емкостное сопротивление в начале измерений	Отклонение от идеального покрытия; чем ниже значение, тем хуже покрытие, идеальное значение $n=1$	Водопоглощение после 24 ч испытаний	Итоги ЭИС
			( $\Omega \cdot \text{см}^2$ )	( $\text{с}^n \cdot \Omega^{-1}$ )	$n$	24 ч	
Finntalc M40	0,60	32,5	$1,08 \cdot 10^8$	$1,49 \cdot 10^{-10}$	0,94	0,13	+
Finntalc M65	0,60	35,8	$1,04 \cdot 10^8$	$1,53 \cdot 10^{-10}$	0,931	0,14	+
Plustalc D40	0,60	32,5	$1,13 \cdot 10^8$	$1,61 \cdot 10^{-10}$	0,929	0,14	+
Тальк магнетитового типа	0,60	33,5	$4,57 \cdot 10^7$	$2,99 \cdot 10^{-10}$	0,895	0,19	+/-
Микрокристаллический тальк	0,60	39,1	$4,51 \cdot 10^7$	$3,89 \cdot 10^{-10}$	0,888	0,26	--
Finntalc M40	0,74	40,1	$1,09 \cdot 10^8$	$1,34 \cdot 10^{-10}$	0,39	0,11	++
Finntalc M65	0,76	45,1	$1,24 \cdot 10^8$	$1,28 \cdot 10^{-10}$	0,932	0,09	++
Микрокристаллический тальк	0,69	44,8	$5,24 \cdot 10^7$	$3,09 \cdot 10^{-10}$	0,877	0,24	

Таблица 5. Результаты теста в камере солевого тумана

Тальк	Λ Приведенная ОКП от КОКП	Фактическая ОКП	Средняя толщина покрытия, мкм	Вздутие	Ржавление, мм
				ISO 4628-2	ISO 4628-3
Finntalc M65	0,6	35,8	127 ± 5	0(S0)	2,4
Finntalc M40	0,6	32,5	108 ± 8	0(S0)	2,4
Plustalc D40	0,6	32,5	129 ± 20	0(S0)	2,5
Тальк магнетитового типа	0,6	33,5	94 ± 14	0(S0)	2,3
Микрокристаллический тальк	0,6	39,1	131 ± 26	0(S0)	2,6
Finntalc M40	0,74	40,1	118 ± 4	0(S0)	2,3
Finntalc M65	0,76	45,1	159 ± 15	0(S0)	3,3
Микрокристаллический тальк с низкой маслосемкостью	0,69	44,8	176 ± 20	0(S0)	3,1

дует тальк марки Finntalc M65.

- Тальк магнетитного типа и микрокристаллический тальк проявляют стандартную стойкость, и в то же время высокое водопоглощение, высокое значение  $Y_0$  и низкое значение  $n$ .

Тесты EIS показывают, что покрытия различаются существенно. Изменение ОКП часто напрямую влияет на антикоррозионные свойства. EIS — это хороший способ выявить различия в барьерных свойствах покрытий похожего состава. Влияние ОКП на возникновение коррозии можно выявить при помощи EIS задолго до появления ее видимых признаков. При помощи EIS можно определить оптимальную ОКП с точки зрения защиты от коррозии. Покрытия, в которых использованы беспримесные пластинчатые (особо обеспыленные) тальки, более пригодны для агрессивных условий, например, для погружения в воду. Тальки с округлыми частицами или магнетитного типа в меньшей степени подходят для подобного применения в силу высокого водопоглощения. Опираясь на данное исследование, можно заключить, что с точки зрения защиты от коррозии и магнетитовые тальки, и тальки с частицами округлой формы проявляют себя в худшей степени.

**СТОЙКОСТЬ К СОЛЕВОМУ ТУМАНУ**

На покрытии стальной пластины наносили насечки до металлической основы, пластину помещали на 1440 ч в камеру солевого тумана. Классификацию тестовой панели проводили по категории атмосферы C5-M (морская), часть стандарта ISO 12944, основное внимание уделяли степени ржавления металла и степени вздутия покрытия.

Первое число в столбце «Вздутие» означает степень вздутия, где 1 — низкая, 5 — очень высокая, а число в скобках

обозначает размер самих вздутий, где S1 очень маленькие и S5 большие. Ржавление металла измеряется в миллиметрах ржавчины от 1 мм насечки, сделанной на контрольной панели. Отсутствие вздутий и ржавления металла <1 мм — превосходный результат.

Как правило, эпоксидные покрытия наносят в 2 слоя толщиной по 75–100 мкм, и они могут достичь этого результата спустя 1000 ч. В данном исследовании был нанесен только один слой толщиной около 150 мкм, чтобы была лучше видна разница в свойствах покрытий. Таким образом, оценка свойств тальков базировалась на относительных характеристиках. Между испытанными марками талька в данном тесте с солевым туманом не выявлено различия в образовании вздутий. Тальки демонстрируют незначительные различия в результатах ржавления, но только тальки с округлыми частицами и один беспримесный пластинчатый тальк при ОКП 45 показывают чуть более высокие значения. Полученные более высокие значения у чистого пластинчатого талька Finntalc M65 только при Λ 0,76 (ОКП 45) и у обеспыленного талька с округлыми частицами только при Λ 0,69. Таким образом, по результатам теста на стойкость к солевому туману сложно увидеть разницу между тальками, и результаты EIS более очевидны.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

При определении антикоррозионных свойств покрытий EIS дает более быстрые и более надежные результаты, нежели тест в камере солевого тумана. Разработка покрытий может быть существенно улучшена и ускорена путем объединения высокопроизводительного скрининга и испытаний EIS — эти методы дают результаты как минимум в 3 раза быстрее.

Таблица 6. Общие результаты

Тальк	Λ / ОКП	Рецептура	ЭИС	Солевого туман	Общий результат	Рейтинг
Finntalc M40	0,74 / 40,0	+	++	+	++	1
Finntalc M40	0,60 / 32,5	+	+	+	+	2
Finntalc M65	0,60 / 35,8	+	+	+	+	3
Plustalc D40	0,60 / 32,5	+	+	+	+	4
Finntalc M65	0,76 / 45,0	+	++	+/-	+	6
Тальк магнетитового типа	0,60 / 33,5	+	-	+	+/-	7
Микрокристаллический тальк	0,60 / 39,1	+/-	-	+	+/-	8
Микрокристаллический тальк	0,69 / 44,8	+/-	-	+/-	-	9

В данном исследовании тальки разного состава, различной формы и с разным распределением размера частиц были проранжированы в соответствии с их антикоррозионными свойствами. Результаты, приведенные в табл. 6, показывает, что чистые пластинчатые тальки (Finntalc M40 и M65) проявляют лучшие барьерные свойства (в основном по результатам EIS) по сравнению с тальками с примесями или округлой формы частиц (магнетитового типа и микрокристаллические тальки). Даже сами по себе чистые пластинчатые тальки без добавления прочих антикоррозионных пигментов достаточно хорошо обеспечивают коррозионную стойкость покрытий по категории активности атмосферы C5-M (морская). В этом отношении микрокристаллические и округлые тальки проявляют себя в худшей степени. В целом чистый пластинчатый тальк (Finntalc M40) очень подходит как наполнитель для защиты покрытий от коррозии в суровых атмосферных условиях категории C5-M (морская). Оптимальный уровень ОКП с этим тальком составляет 40% объема в данной рецептуре. ♦

#### REFERENCES:

1. Tiarks et al. Formulation effects on the distribution of pigment particles in paints. *Progress in Organic Coatings*, 2003, vol. 48, pp. 140–152. DOI:10.1016/S0300-9440(03)00095-X
2. Asbeck K.W., van Loo M. Critical pigment volume relationships. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 1949, vol. 41, pp.1470–1475. DOI: 10.1021/ie50475a042
3. Rodriguez et al. The influence of pigment volume concentration (PVC) on the properties of an epoxy coating. Part I. *Progress in Organic Coatings*, 2004, vol. 50, pp. 62–67. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2003.10.013.
4. Bos W.M. *Prediction of coating durability, Early detection using electrochemical methods*. — PhD Thesis, TU Delft, The Netherlands, 2008.
5. Kendig M., Mansfeld F., Tsai S. Determination of the long term corrosion behavior of coated steel with AC impedance measurements. *Cor. Science*, 1983, vol. 23, p. 317. DOI:10.1016/0010-938X(83)90064-1
6. Murray J.N., Hack H.P. Testing organic architectural coatings in ASTM synthetic seawater immersion condition using EIS. *Corrosion*, 1992, vol. 48, pp. 671–685.
7. Amirudin A., Thierry D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. *Progress in Organic Coatings*, 1995, vol. 26, pp. 21–28.
8. Kendig M., Scully J. Basic Aspect of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coatings on metals. *Corrosion*, 1990, vol. 46, no 1, pp. 22-29.
9. Nguyen T., Hubbard J.B., Pommersheim J.M. Unified model for degradation of organic coatings on steel in neutral electrolyte. *Journal of Coatings Technology*, 1996, vol. 68 no. 855, pp. 45-56
10. Mayne J.E.O. The mechanism of the inhibition of the corrosion of iron and steel by means of paint. *Official Digest*, 1952, vol. 24, pp. 127–136.
11. Bierwagen G.P., He L., Li J., Ellingson L., Tallman D.E. Studies of new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance — thermal cyclic testing. *Progress in Organic Coatings*, 2000, vol. 39, pp. 67–78.
12. Bacon R.C., Smith J.J., Rugg F.M. Electrolytic resistance in evaluating protective merit of coatings on metals. *Industr. Engineer. Chem.*, 1948, pp. 161–167. DOI: 10.1021/ie50457a041
13. Davis G.D., Krebs L.A., Dacres C.M. Coating evaluation and validation of accelerated test conditions using an in-situ corrosion sensor. *J. Coat. Technol.*, 2002, vol. 74, pp. 19–74.
14. Brasher D.M., Kingsbury A.H. Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake. *J. Appl. Chemistry*, 1954, vol. 5, p. 62.
15. Nguyen V.N., Perrin F.X., Vernet J.L. Water Permeability of Organic/Inorganic Hybrid Coatings Prepared by Sol-Gel Method: A Comparison Between Gravimetric and Capacitance Measurements and Evaluation of Non-Fickian Sorption Models. *Corrosion Science*, 2005, vol. 47, no 2, pp. 397–412.
16. Stafford O.A., Hinderliter B.R., Croll S.Q. Electrochemical Impedance Spectroscopy Response of Water Uptake in Organic Coating by Finite Element Methods. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 52, pp. 1339–1348.
17. Hu J.M., Zhang J.Q., Cao C.N. Determination of water uptake and diffusion of Cl-ion in epoxy primer on aluminum alloys in NaCl solution by electrochemical impedance Spectroscopy. *Progress in Organic Coatings*, 2003, vol. 46, pp. 273–279.
18. Rezaei F., Sharif F., Sarabi A.A., Kasiriha S.M. Evaluating water transport through high solid polyurethane coating using the EIS method. *J. Coat. Technol. Res*, 2010, vol. 7, no 2, pp. 209–217. DOI 10.1007/s11998-009-9173-5

# LEVERAGING SURFACTANT STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS TO ADDRESS EMERGING NEEDS IN COATINGS

Louis C., Evonik Materials Netherlands BV, The Netherlands,

Peck K.M, Evonik Corporation, USA

The nature of the interaction of pigment and surfactant in complex systems based on styrene acrylic, polycarboxylate dispersions, pigmented with untreated phthalocyanine pigment and organic yellow pigment PY83 was studied.

The development of color and stability were taken as the most important criteria for evaluation. For the quantitative determination of the surfactant volume at the boundary of the pigment-water medium and in the dispersion medium, a centrifuge (10k-25k rpm) was used to force the separation of the pigment from the liquid.

To confirm the overall chemical composition and the absence of separation of other components, infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) was used. A stepwise study was performed in comparison with the reference ethoxylated alcohol.

The results of studies of free surfactant in the dispersion confirm the thesis that the effectiveness of the surfactant in the pigmented system depends on the distribution of the surfactant at the pigment-liquid interface and in the volume of the dispersion medium. It can also be assumed that the properties due to the structure of the surfactant are a more significant factor than the chemical nature of the system.

A number of products have been developed for selective action at interface boundaries, be it co-dispersants for pigments or coalescents for latex particles. The same approach is applicable to general-purpose surfactants, and the effectiveness of this approach in the formulation of aqueous pigmented systems has been proved.

**Keywords:** *surfactants, dispersants, coalescents*

## РЕФЕРАТ

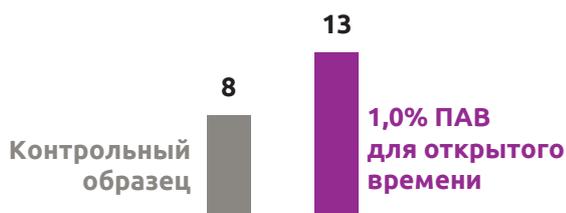
Все поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются амфифильными молекулами, которые распределяются на границах сред, однако их поведение в этих средах зависит от конкретной химической структуры. В простых разбавляемых системах все понятно, но в сложных рецептурах большинства лакокрасочных материалов (ЛКМ) предсказать их поведение гораздо труднее. Технические описания, разработанные для основных ПАВ для моющих средств, трудно применить к ЛКМ — это требует более глубокого понимания структуры ПАВ и их взаимодействия с другими компонентами системы. Взаимодействия могут значительно изменить поведение ПАВ, что приводит к потере эффективности, нежелательным эффектам в готовых ЛКМ и препятствиям для технолога при оптимизации рецептуры. В данной статье обсуждаются некоторые вышеописанные эффекты и сделан обзор последних исследований соотношения структуры и свойств ПАВ в пигментированных системах, которые проливают свет на то, как вариации специфических химических структур изменяют взаимодействие ПАВ с другими компонентами ЛКМ. Кроме того, описано, как комбинация этих структурных элементов помогает создавать смачиватели нового поколения.

## ВВЕДЕНИЕ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) обычно присутствуют в рецептурах водных ЛКМ и вводятся для придания определенных свойств. Смачивание подложки, диспергирование, эмульгирование и стойкость

цвета — вот наиболее распространенные свойства, для которых задействуются ПАВ, но они влияют и на другие характеристики ЛКМ. Ввиду необходимости модернизировать рецептуры из-за ужесточения требований к защите окружающей среды, здоровья и безопасности труда влияние ПАВ становится более важным — слишком часто выбор неподходящего продукта негативно влияет на рецептуру, приводит к передозировке и затратам на переделку. Большинство знаний о ПАВ основаны на старых теориях гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) [1, 2], однако они не описывают весь спектр взаимодействия ПАВ с компонентами сложных систем, таких как ЛКМ. Для разработки оптимизированных продуктов и уменьшения времени на разработку рецептуры требуются более современные теории и подходы. Необходимо лучше понимать, как





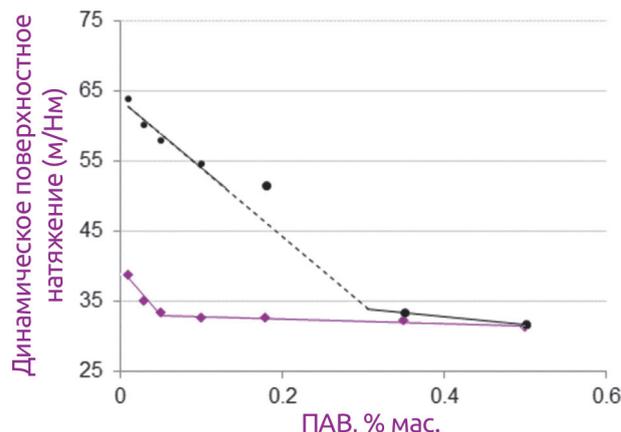
**Диаграмма 2.** Влияние ПАВ, увеличивающего открытое время, на время работы (мин)

ПАВ действуют в сложных рецептурах, — это важно для инноваций и во многих областях уже сослужило хорошую службу. Можно изменить химию смачивающих агентов и их функции, ориентируясь на латексные частицы даже в комплексных ЛКМ, обеспечить преимущества в коалесценции и снизить минимальную температуру пленкообразования (МТП). Все это позволит уменьшить количество растворителя, оптимизировать рецептуры и придать ЛКМ желаемые свойства. На *диаграмме 1* показано, как тип ПАВ влияет на свойства стиролакрилового латекса, а также на свойства краски без летучих органических соединений (ЛОС) на его основе.

Слева на *диаграмме 1* показаны результаты измерения МТП (оцениваемой по методике, близкой к ASTM D2354-10) стиролакрилового латекса, МТП чистого латекса 23 °С, в то время как введение 1% мас. рекомендуемого соразтворителя уменьшает МТП до 20 °С. Использование коалесцирующего ПАВ в той же дозировке значительно снижает МТП — до 10,5 °С. В правой части *диаграммы 1* представлены результаты для готовой к употреблению полуглянцевой краски по рекомендуемой рецептуре поставщика смолы и той же краски с введением 0,4% мас. коалесцирующего ПАВ, МТП составляет 8,6 и 5,5 °С соответственно. Влияние на МТП низких дозировок коалесцирующего ПАВ значительно и предоставляет дополнительные преимущества, помимо выдающегося вклада в смачивание. Этот эффект позволяет технологу оптимизировать количество растворителя или еще больше снизить МТП, если это требуется.

*Диаграмма 2* демонстрирует результаты для различных ПАВ, предназначенных для увеличения открытого времени в водных ЛКМ с низким и нулевым уровнем ЛОС. Открытое время готовой интерьерной краски для стен определяют по методике ASTM D7488-11 и приводят для стандартной краски с использованием ПАВ, созданного для повышения технологических свойств и открытого времени и без него. При дозировке 1% мас. в образце значительно увеличивается открытое время, что дает возможность технологу разработать ЛКМ в соответствии с требованиями рынка.

Эти свойства краски зависят от распределения ПАВ между дисперсионной средой, поверхностью частиц и другими областями взаимодействия в сложной рецептуре ЛКМ. Оптимизация этого процесса является ключевым фактором для усиления желательных свойств и минимизации побочных эффектов в конечном продукте. Эти примеры подчеркивают два существующих в настоящее время подхода к технологии ПАВ, которые дают дополнительные преимущества технологу. При более глубоком понимании взаимодействия компонентов



**Диаграмма 3.** Уменьшение поверхностного натяжения в присутствии красного пигмента PR 22

можно получить больший эффект. Наиболее технически сложными и интересными сферами являются ориентация ПАВ в пигментированных системах и взаимодействие с диспергаторами и связующими. Это рассмотрено ниже: детально описан экспериментальный подход для создания оптимизированного ПАВ, подходящего для колорантов и пигментированных ЛКМ.

### Межфазное взаимодействие в комплексных системах

Как правило, оценку эффективности ПАВ проводят в чистой воде. Измерение равновесия и динамического поверхностного натяжения, а также оценка стабилизации пенообразования полезны для понимания фундаментальных характеристик, но поведение ПАВ в воде значительно отличается от поведения в ЛКМ даже с самой простой рецептурой. Введение дополнительных компонентов может радикально изменить поведение ПАВ. На *диаграмме 3* сравниваются способности снижать поверхностное натяжение обычного ПАВ на основе этоксилированного спирта в чистой воде (фиолетовая линия) и того же ПАВ в присутствии очень небольшого количества органического пигмента (черная линия).

При измерении в чистой воде этот ПАВ (добавлено приблизительно 0,05% мас.) при критической концентрации мицеллообразования (ККМ) демонстрирует минимальное динамическое поверхностное натяжение, измеренное при частоте 0,1 пузырьков в секунду тензиометром пузырькового типа. В присутствии 2% пигмента снижение динамического поверхностного натяжения значительно сокращается, что свидетельствует о значительной потере ПАВ на границе вода-пигмент. При введении пигмента ПАВ из дисперсионной среды притягивается к частицам пигмента, снижая концентрацию ПАВ, который должен уменьшать натяжение на границе газ-жидкость. Минимальное снижение поверхностного натяжения не достигается вплоть до увеличения количества ПАВ в 5 раз. Новое значение ККМ методом экстраполяции можно определить как 0,3% мас., однако существующих данных недостаточно, для того чтобы полностью прояснить это поведение. Возможно, экстраполированная кривая нелинейна и выходит на плато вторично вследствие поглощения на

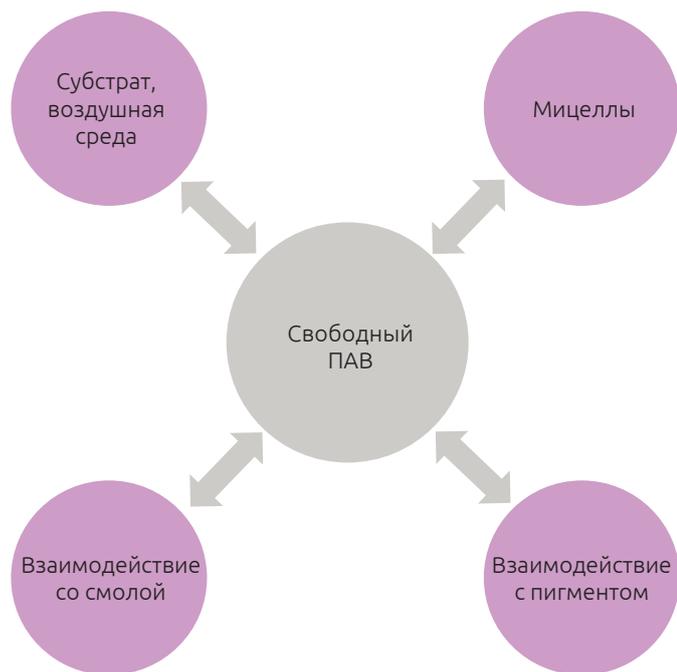


Рис. 1. Распределение ПАВ в сложной системе

границе фаз твердое–жидкость [3].

Адсорбция предпочтительна для ПАВ, выбранного в качестве состабилизатора пигмента, но абсолютно нежелательна для ПАВ, используемого для смачивания субстрата. В готовом для применения ЛКМ ситуация еще более усложняется, так как количество областей взаимодействия увеличивается, и в системе появляются частицы с большой площадью поверхности, уменьшающие концентрацию ПАВ. На рис. 1 схематично показано это явление. ПАВ в системе распределяется между всеми доступными фазами и поверхностями в сложных системах.

Полное понимание локализации в рецептуре каждого компонента с активной поверхностью было бы идеально, но сложность системы сильно затрудняет прямой анализ. В данный момент лишь поэтапное исследование поможет лучше разобраться и определить направление, по которому надо вести разработку продуктов.

### ПАВ в пигментированных системах

В пигментированной системе зачастую присутствуют несколько компонентов с активной поверхностью. Диспергаторы, измельченные смолы и связующие нужны для стабилизации пигмента: они предотвращают флокуляцию, а смачиватели — для улучшения смачивания подложки и сухого пигмента. Типично также использование алкоксилированных ПАВ для стабилизации и уменьшения поверхностного натяжения, что влияет на ряд свойств ЛКМ. Последняя категория веществ представляет интерес для нас, так как именно их

действие менее понятно, и зачастую их применяют неверно: вводят в избытке, что приводит к нежелательным побочным эффектам. На рис. 2 показаны общие свойства этой группы продуктов.

На рис. 2 слева представлены смачиватели, которые оптимально снижают поверхностное натяжение как в процессе производства, так и при нанесении ЛКМ. Они оптимизированы так, чтобы концентрация доступного ПАВ в дисперсионной среде, а также его способность к ориентации и уменьшению энергии сохранялась при взаимодействии с любой новой границей раздела, например, с подложкой.

Представленные на рис. 2 справа диспергаторы оптимизируют стабилизацию пигментов и других твердых компонентов от флокуляции. Они разработаны для взаимодействия на границе фаз твердое–жидкость. Стабилизирующий ПАВ, впрочем, выполняет несколько действий. Алкилфенолэтоксилаты, этоксилированные спирты и другие специальные вещества используются для улучшения качества размола и развития цвета, стерической стабилизации, стойкости цвета, как вспомогательные вещества в производстве и экономичные смачиватели, но зачастую при их применении наблюдаются нежелательные эффекты вследствие передозировки или выбора неподходящего продукта.

Как правило, эти нежелательные эффекты сводятся к влиянию на реологические свойства, повышению чувствительности к влаге, выщелачиванию, уменьшению стойкости к образованию пятен и пенообразованию. Оптимизация продукта и идеальные условия использования позволяют вводить их в минимальном количестве, что снижает стоимость и негативное влияние на свойства покрытия. Идеальный ПАВ для диспергирования обеспечивает оптимальное влияние на свойства компонентов в процессе производства при минимальной дозировке и с наименьшими негативными эффектами.

### Межфазная активность

ПАВ для диспергирования требуют баланса свойств для оптимального результата. Хорошо известно, что для измельчения пигментов нужно уменьшить поверхностное натяжение [4]. Адекватное снижение натяжения между фазами обеспечивает полное смачивание пигмента и уменьшает потребление энергии, требуемой для измельчения. Это, безусловно, важнейший компонент, но если бы требовался только контроль поверхностного натяжения, то разработчики рецептур дисперсий в первую очередь использовали бы смачиватели. Но алкоксилированные ПАВ — это больше, чем просто смачиватели.

Полагают, что стерическая стабилизация является

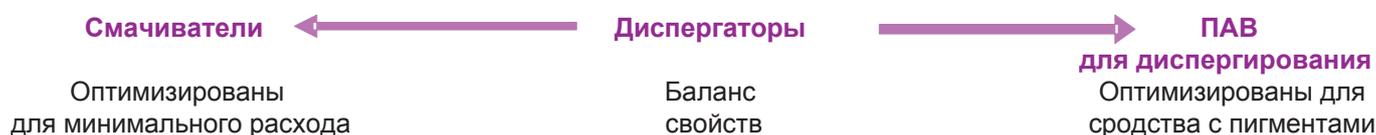


Рис. 2. ПАВ в пигментированной системе

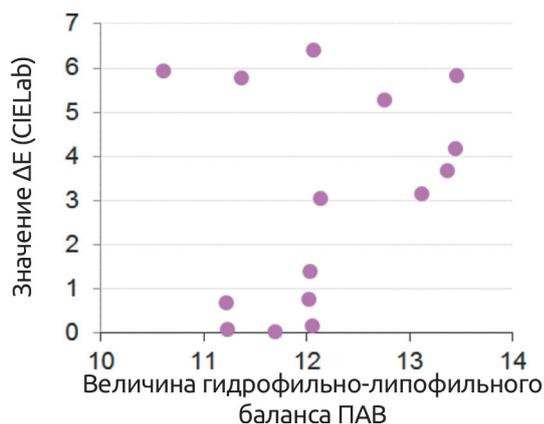


Диаграмма 4. Гидрофильно-липофильный баланс ПАВ и развитие цвета

важным фактором в процессе измельчения, она также обеспечивает совместимость и стабильность конечного продукта. Это широко обсуждалось в литературе [5], но менее понятно оптимальное соотношение этих свойств в сложной рецептуре ЛКМ. Совместное использование нескольких ПАВ в ЛКМ показывает, что для достижения оптимального результата нужен баланс, и часто его находят методом проб и ошибок. Выявить этот баланс очень важно для оптимизации ПАВ в системе.

Наиболее часто критерием выбора ПАВ является его ГЛБ. По сути, это относительный размер компонента для стерической стабилизации ПАВ, и данный параметр зачастую указывают в руководствах по выбору ПАВ. Да, теория ГЛБ применима к растворимым эмульсиям, но эмпирические данные свидетельствуют о том, что применимость этой теории к ЛКМ ограничена. Нередко в одной и той же системе одинаково хорошо работают ПАВ с разными ГЛБ. Результаты исследования применимости теории ГЛБ к колоранту на основе органического оранжевого пигмента приведены на диаграмме 4. В этой системе требовалось заменить АФЭ-содержащий ПАВ на ПАВ без АФЭ, но с той же величиной ГЛБ. Все выбранные ПАВ имеют этоксилированную А-В-структуру, но отличаются по природе, форме и размеру гидрофобных частиц. Прямой зависимости от показателя ГЛБ не выявлено, а ПАВ с одинаковым ГЛБ показывают разную эффективность.

Эти данные свидетельствуют о том, что одиночные факторы, в частности ГЛБ, не подходят для выбора, подходящего ПАВ. Помимо величины ГЛБ имеют значение размеры гидрофобных частиц, взаимодействия между химическими связями, структура и характеристики стабилизации. Все это требует дальнейшего исследования.

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

В рамках исследования поведения ПАВ в сложной системе сначала была предпринята попытка определить природу взаимодействия пигмента и ПАВ. Для этого приготовили несколько дисперсий, содержащих разные диспергирующие ПАВ. В качестве наиболее важных критериев оценки взяли развитие цвета и стабильность. Дополнительно использовали центрифугу (10к–25к об./

мин) для форсированного отделения пигмента от жидкости, чтобы количественно определить объем ПАВ на границе среды пигмент–вода и в дисперсионной среде. Готовые дисперсии до помещения в центрифугу разбавляли водой в соотношении 1:1 для исключения разницы в реологических свойствах. Ожидалось, что это вызовет отклонения от процесса истинного разделения ПАВ в системе, но тем не менее позволит выполнить достоверный сравнительный анализ различных ПАВ. Помимо этого, ожидалось, что разбавление водой и центрифугирование вызовет повышение концентрации ПАВ в жидкости над осадком, а на частицах пигмента останется сравнительно малое количество ПАВ.

Для изучения максимальной разницы в действии ПАВ был выбран необработанный фталоцианиновый пигмент в сочетании с диспергатором с высоким средством к пигменту, что, как ожидалось, должно было свести к минимуму присутствие диспергатора в дисперсионной среде. Многократные оценки до начала широкого исследования подтвердили, что в дисперсионной среде нет диспергатора, а также нет значимых количеств других веществ в надосадочной жидкости. Для прямого анализа содержания ПАВ в жидкости использовали жидкостную хроматографию, а также измеряли баланс массы отдельных фаз. Для подтверждения общего химического состава и отсутствия отделения других компонентов использовали инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье (FTIR). Проведено ступенчатое исследование в сравнении с эталонным этоксилированным спиртом. Результаты оказались весьма интересными (табл. 1).

Таблица 1. Количество поверхностно-активного вещества, присутствующего в надосадочной жидкости по сравнению с количеством поверхностно-активного вещества в дисперсии

Дозировка ПАВ (г на 100 г дисперсии)	ПАВ в надосадочной жидкости (г)
1	0,5
2	0,7
4	1

Большая часть эталонного ПАВ остается на поверхности пигмента, а это означает, что для стабилизации пигмента он подходит, но в меньшей степени пригоден для других поверхностей раздела или для смачивания.

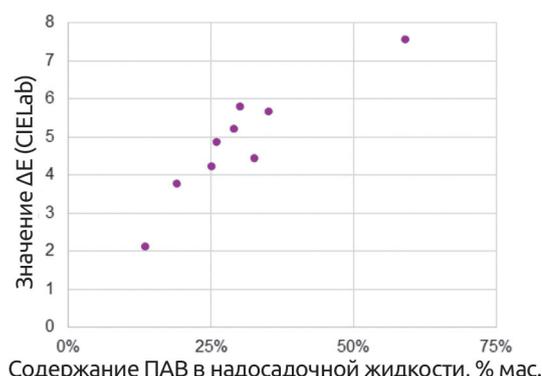


Диаграмма 5. Значения ΔE как функции от количества ПАВ в надосадочной жидкости



**Диаграммы 6–8.** Пигмент 1, акриловая дисперсия. Пигмент 2, поликарбоксилатная дисперсия. Пигмент 2, акриловая дисперсия

Даже при высоких дозировках ПАНВ распределяется по поверхности пигмента и остается на ней после разбавления и центрифугирования.

Та же техника была применена к комбинации ПАНВ различных типов для определения разницы в их поведении. На *диаграмме 5* приведена компиляция результатов, полученных с разными ПАНВ на основе различных гидрофобных компонентов, структур типа А–В, А–В–С и разной степени алкоксилрования. Оценку проводили по методике, описанной выше при дозировке ПАНВ 2% мас. Ступенчатые исследования проводили для отобранных образцов, выявленные тенденции схожи с результатами, представленными в *таблице 1*. ПАНВ на *диаграммах 6–8* — это только те продукты, которые обеспечили приемлемую стабильность и реологические характеристики. Продукты, которые не обеспечили адекватной стабилизации или привели к ухудшению реологии дисперсий, были исключены во избежание получения недостоверного результата.

Результаты, приведенные на *диаграмме 5*, показывают положительную корреляцию между развитием цвета необработанного фталоцианинового пигмента и количеством ПАНВ в надосаочной жидкости. Раскрытие цвета оценивали на образцах колерованной белой базы, а ΔE рассчитывали в сравнении с контрольным образцом без диспергирующего ПАНВ. Эта корреляция может быть связана с уменьшением поверхностного натяжения, но можно полагать, что влияние оказали и другие факторы, связанные со стерической стабилизацией. Количество ПАНВ в надосаочной жидкости превышает ККМ для этих типов ПАНВ и варьирует от 0,02 до 0,1% мас.

Точка в нижней левой части *диаграммы 5* — это результат для ПАНВ структуры типа А–В с гидрофобным компонентом и сильной водородной связью, вероятно, оно имеет высокое сродство к поверхности пигмента. Это дает дополнительные основания полагать, что результаты зависят от распределения ПАНВ, а не от других условий.

На следующем этапе исследования были выбраны 4 ПАНВ, показавшие хорошие результаты, и эксперимент повторили с другими пигментами и дисперсиями. На *диаграмме 6* отображены результаты *диаграммы 5* для этих 4 ПАНВ с фталоцианиновым пигментом, количество ПАНВ в надосаочной жидкости обозначено столбиком, результаты измерения развития цвета — линией. На *диаграмме 7* приведены результаты для тех же ПАНВ с

заменой дисперсии со стиролакриловой на поликарбоксилатную. В *диаграмме 8* даны результаты для тех же ПАНВ с заменой пигмента на органический желтый РУ83. Тенденция в эффективности ПАНВ стабильна при изменении в рецептуре. Все 4 ПАНВ обеспечили стабильные дисперсии со схожими реологическими свойствами, но ясно выраженной разницей в раскрытии цвета, которая следует тенденции повышения количества «свободного» ПАНВ в надосаочной жидкости.

Результаты исследований свободного ПАНВ в дисперсии подтверждают тезисы о том, что эффективность ПАНВ в пигментированной системе зависит от распределения ПАНВ на границе пигмент–жидкость и в объеме дисперсионной среды. Также можно предположить, что свойства, обусловленные структурой ПАНВ, являются более весомым фактором, чем химическая природа системы. Это не противоречит существующим теориям и может дать ответ на пока открытый вопрос о том, почему одни ПАНВ эффективны, а другие нет. ПАНВ, который обеспечивает идеальный баланс между прикреплением к поверхности пигмента, стерической стабилизацией и нахождением в дисперсионной среде для взаимодействия с новыми или меняющимися компонентами и обеспечения смачивания, будет иметь оптимальную эффективность.

Предположение о том, что структура ПАНВ более важна, чем химический состав системы, дает большую свободу разработчикам добавок. Возможность тонко модифицировать химию ПАНВ и в меньшей степени влиять на рецептуру позволяет более гибко реагировать на изменения в законодательстве. Летучесть и эмиссии в закрытых помещениях можно изменить, повышая молекулярную массу, снижая количество побочных продуктов и непрореагировавших спиртов. Можно разрабатывать продукты так, чтобы снизить или совсем устранить вред для окружающей среды, здоровья и безопасности, т.е. тому, что затрудняет соответствие инициативам вроде LEED или EcoLabel [6].

## РАЗРАБОТКА ПРОДУКТА

В продолжение экспериментальных исследований, описанных выше, была начата разработка продукта с оптимальным балансом свойств, соответствующего требованиям безопасности для здоровья, ограничениям по эмиссии ЛОС и других вредных веществ, что позволило

Таблица 2. Свойства краски с использованием ПАВ Carbowet® GA200 в рецептуре интерьерной полуглянцевой краски, не содержащей ЛОС

	Контрольный образец	Добавление смачивателя	Carbowet® GA200 в качестве замены смачивателя	ПАВ Carbowet® GA200, 50% от рекомендованной дозы ПАВ
Смачивание/дефекты	Плохо	Отлично	Отлично	Отлично
Слипание (1–10, 10 — наилучший результат)	6	4	7	7
Выщелачивание, 4 дня (1–10, 10 — наилучший результат)	8	6	8	8

Передозирование ПАВ

Оптимальная эффективность

бы без ограничений использовать его во всех водных ЛКМ, включая интерьерные краски. Специфика работы не может быть полностью раскрыта по определенным соображениям, но можно сказать, что принцип разработки основывается на вышеизложенных данных. На диаграмме 9 представлена кульминация этой работы: данные по действию диспергирующего ПАВ Carbowet® GA200 в готовом к употреблению ЛКМ без ЛОС с использованием желтого пигмента 74 и распространенного диспергатора гребневого типа. На графике видно, что усиление цвета и улучшение стабильности превосходят другие образцы, взятые для сравнения.

Оптимальная эффективность обусловлена выявлением и применением уникальных характеристик ПАВ Carbowet® GA200, благодаря которым можно получить идеальный баланс между израсходованным и свободным ПАВ. Похожие тенденции прослеживаются и с различными дисперсиями. Такое же действие проявляется и в готовом к применению ЛКМ. Повышение сложности системы затрудняет четкое определение влияния конкретных ПАВ на определенную характеристику, например на цвет, но при разных ПАВ, как правило, проявляются малозаметные изменения и дефекты покрытия.

Укрывистость, реологические свойства, чувствительность к влаге, стойкость к слипанию и образованию пятен — это те свойства ЛКМ, на которые ПАВ оказывают заметное и количественно измеряемое влияние. В табл. 2 приведены результаты введения ПАВ Carbowet® GA200 в рецептуру интерьерной полуглянцевой краски без ЛОС на основе стирол-акриловой дисперсии. Система создана на основе модельной рецептуры, взятой из открытых источников

с использованием в качестве диспергирующего ПАВ широко известного этоксилата спирта.

Краску приготовили в соответствии с требованиями и проверили типичные свойства покрытий. Контрольная краска показала недостаточное смачивание некоторых подложек и небольшие дефекты, связанные с пеногасителями. Экстраполируя результаты вышеприведенного исследования, можно предположить, что большая часть этоксилата спирта была поглощена компонентами краски и свободного ПАВ не хватает для качественного смачивания субстрата. Обычно в таких случаях рекомендуют ввести второй ПАВ, смачиватель, чтобы улучшить это свойство. И такой подход был опробован: в рецептуру дополнительно ввели 0,1% мас. смачивателя. Результаты приведены в колонке 2 таблицы 2. Проблема недостаточного смачивания была решена, но даже небольшое количество второго ПАВ привело к значительному падению стойкости к слипанию и незначительному повышению стойкости к выщелачиванию. Возможно, это объясняется тем, что ПАВ поглощают не те компоненты состава и это ведет к ухудшению его свойств. Замена обоих ПАВ на Carbowet® GA200 в аналогичных дозировках устраняет недостатки, а также повышает стойкость к слипанию и смачивание по сравнению с контрольной краской. Эффективность Carbowet® GA200 позволяет уменьшить его дозировку на 50%. Правильное взаимодействие ПАВ с компонентами системы дает возможность получить оптимальный результат при минимальных дозировках.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Исследование и разработка продукта, обсужденные в настоящей статье, показывают, что эффективность ПАВ может значительно варьировать в сложных системах. Есть свидетельства, подтверждающие, что эти вариации связаны с распределением ПАВ между различными компонентами системы, а это зависит от природы самого ПАВ. Был разработан ряд продуктов для выборочного действия на границах раздела, будь то содиспергаторы для пигментов или коалесценты для частиц латекса. Этот же подход применим и к ПАВ общего действия, причем доказана эффективность этого подхода в создании рецептур водных пигментированных систем.

ПАВ Carbowet® GA200 обеспечивает подходящий баланс свойств, таких, как стабилизация для развития цвета, стабилизация дисперсии и совместимость, при этом достаточное количество свободного ПАВ остается

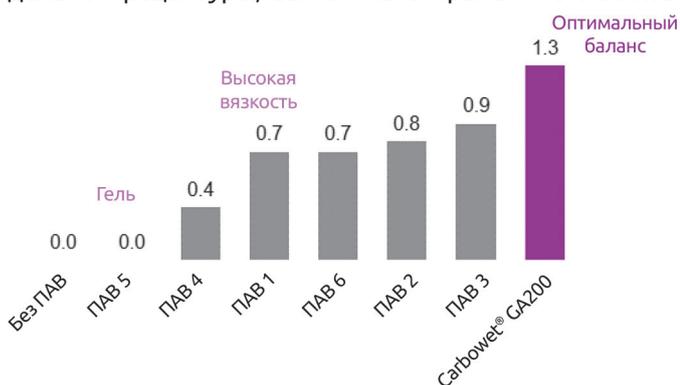


Диаграмма 9. Действие ПАВ Carbowet® GA200 в пигментной пасте РУ74 — повышение ДЕ в сравнении с образцами без ПАВ

в системе для хорошего смачивания, перетира и технологических требований. Баланс этих свойств позволяет вводить Carbowet® GA200 в минимальной дозировке, что снижает риск возникновения проблем, таких как пенообразование, ухудшение стойкости к слипанию, выщелачивание, снижение водостойкости и ухудшение реологических свойств, типичных при передозировке ПАВ. Сбалансированные ПАВ, соответствующие требованиям текущих и будущих законодательных ограничений, являются важнейшим звеном в цепочке инноваций и совершенствования лакокрасочных технологий.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы хотели бы выразить признательность Тимоти Смиту (Timothy Smith), Майклу Полей (Michael Pauley), Рене Беннетт (Renaе Bennett), Джонатану Сэфко (Jonathan Sefko) и Уилко Шагно (Wilco Chaigneau) за помощь в работе и вклад в исследование и разработку продуктов, описанных в данной статье. 

### REFERENCES

1. Griffin W.C. Classification of Surface-Active Agents by 'HLB'. *J. Society Cosmetic Chemists*, 1949, vol. 1, no 5, pp. 311–326.
2. Davies J.T. A quantitative kinetic theory of emulsion type. I. Physical chemistry of the emulsifying agent, Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface. *Proceedings of the International Congress of Surface Activity*, 1957, pp. 426–438.
3. Johnsson Bo et al. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. John Wiley & Sons, 1998, pp. 219–220.
4. Winkler J. *Dispersing Pigments and Fillers*. Hannover, Curt R. Vincentz Verlag, 2012, 208 p.
5. Tadros Tharwat F. *Applied Surfactants: Principles and Applications*. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co, 2005, 635 p.
6. [www.ecolabel.eu](http://www.ecolabel.eu).