

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В. Г. ШУХОВА»**

На правах рукописи



БАСКАКОВА МАРИЯ ВИКТОРОВНА

**РАЗРАБОТКА И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ВОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПОЛИЭТИЛГИДРОСИЛОКСАНА
КАК ГИДРОФОБИЗИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ
ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОГО ЛАКОКРАСОЧНОГО МАТЕРИАЛА**

Специальность 1.4.10. Коллоидная химия

**Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Строкова В.В.**

Белгород 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА	13
1.1 Современные тенденции рынка водостойких отделочных материалов.....	13
1.2 Методы объемной и поверхностной модификации как способы повышения водоотталкивающих свойств строительных материалов	16
1.3 Перспективы использования полисилоксанов в составе гидрофобизирующих продуктов	21
1.4 Проблемы повышения гидрофобизирующих свойств поверхностей фасадов зданий и сооружений	28
1.5 Выводы.....	37
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	40
2.1 Объекты исследований	40
2.2 Методы исследований эмульсии полиэтилгидросилоксана и модифицированной водно-дисперсионной акриловой краски	45
2.3 Выводы.....	47
3 РАЗРАБОТКА ВОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПОЛИЭТИЛГИДРОСИЛОКСАНА КАК ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОЙ КРАСКИ	49
3.1 Дизайн исследования для разработки модифицированной гидрофобизирующей эмульсии и ее использования для повышения качества водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе акрила.....	52
3.2 Коллоидно-химические свойства полиэтилгидросилоксана.....	56
3.3 Модифицирование поливинилового спирта, как эмульгатора гидрофобизирующей эмульсии на основе	

полиэтилгидросилоксана.....	62
3.4 Технологические особенности наполнения полиэтилгидросилоксана.....	73
3.5 Технология производства водной эмульсии полиэтилгидросилоксана.....	85
3.6 Выводы.....	91
4 СОСТАВ И СВОЙСТВА ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОЙ КРАСКИ НА ОСНОВЕ АКРИЛА, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭМУЛЬСИЕЙ ПОЛИЭТИЛСИЛОКСАНА	94
4.1 Гидрофобизирующие свойства покрытия водной эмульсии полиэтилгидросилоксана	95
4.2 Влияние наноразмерного наполнителя на свойства водно-дисперсионной краски на акриловой основе.....	99
4.3 Гидрофобизация водно-дисперсионной краски на основе акрила, модифицированной водной эмульсией полисилоксана	113
4.4 Свойства покрытий из ВД-АК, модифицированной гидрофобизирующей эмульсией полиэтилгидросилоксана	123
4.5 Феноменологическая модель процессов структурообразования гидрофобного покрытия из акриловой ВД-АК, модифицированной эмульсией полиэтилгидросилоксана.....	133
4.6 Технология и технико-экономическое обоснование эффективности производства получения ВД-АК, объемно- модифицированной гидрофобизирующей эмульсией полиэтилгидросилоксана.....	136
4.7 Выводы.....	147
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	151
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	154
ПРИЛОЖЕНИЯ	167

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Рабочие составы эмульсии с различными видами и количествами модификаторов и коалесцентов в составе гидрофобизирующей эмульсии	168
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Титульный лист технологического регламента на производство водной эмульсии полиэтилгидросилоксана	170
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Титульный лист технологического регламента на производство водно-дисперсионного лакокрасочного материала модифицированного водной эмульсией полиэтилгидросилоксана	171
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Акт выпуска опытной партии водной эмульсии полиэтилгидросилоксана для гидрофобизации строительных материалов	172
ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Акт выпуска опытной партии водно-дисперсионного лакокрасочного материала модифицированного водной эмульсией полиэтилгидросилоксана	173
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. Протокол о намерениях	174
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж. Справка о внедрении результатов работы в учебный процесс	175

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Повышение гидрофобности различных видов строительных материалов путем поверхностного или объёмного модифицирования их состава полимерными компонентами является одной из основных актуальных задач строительного материаловедения. Тогда как, для коллоидной химии, для понимания сути процесса и прогнозирования результата актуальным является рассмотрение процесса объёмной модификации наполненных систем. Среди множества материалов, используемых для поверхностной обработки, одними из наиболее технологичных являются продукты лакокрасочной промышленности, многообразие которых позволяет расширить спектр решаемых с их помощью задач. При этом одними из наиболее экологичных лакокрасочных материалов (ЛКМ) являются водно-дисперсионные краски (ВДК) на акриловой основе (ВД-АК), объёмная гидрофобизация которых позволит еще более увеличить диапазон их функционального назначения, обеспечив создание покрытий с повышенными водоотталкивающими свойствами.

Среди гидрофобизирующих компонентов выделяют растворы кремнийорганических жидкостей на основе органических растворителей, в частности, полиэтилгидросилоксановые (ПЭГС) смолы, которые просты в применении и высокоэффективны, однако современные общемировые экологические тенденции накладывают определённые ограничения в их применении. Поэтому, одним из способов сохранить эффективность гидрофобизирующего действия без использования вредных веществ и при снижении расхода смолы – является создание на ее основе водной эмульсии.

Таким образом, актуальной задачей является разработка технологии получения полиэтилгидросилоксановой эмульсии, которая выступит в качестве объёмно-модифицирующей гидрофобизирующей добавки для водно-дисперсионных красок на акриловой основе, для защиты капиллярно-пористых поверхностей в условиях повышенной влажности (на примере различных пород древесины).

Работа выполнялась при финансовой поддержке в рамках реализации государственного задания Минобрнауки РФ № FZWN-2023-0006.

Степень разработанности темы. Способ повышения водоотталкивающих свойств поверхностям строительных материалов путем нанесения на них лакокрасочных материалов является одним из наиболее популярных, что обуславливает повышенный интерес к вопросу создания гидрофобизирующих ЛКМ. Несмотря на востребованность применения водно-дисперсионных лакокрасочных материалов (ВД ЛКМ) в практике строительства, как правило, формируемые покрытия гидрофильны и характеризуются относительно низкой прочностью. Обеспечение гидрофобности и повышение физико-механических характеристик покрытий возможно путем модифицирования ВД ЛКМ водными эмульсиями на основе полиэтилгидросилоксановых гидрофобизирующих смол.

Модифицирование наполненных сред ЛКМ водными полисилоксановыми эмульсиями, реализация способа их эмульгирования, а также изучение их коллоидной устойчивости в составах ВДК входит в сферу научных интересов специалистов в области и коллоидной химии, и химической технологии, и прикладной отрасли химической лакокрасочной промышленности, что свидетельствует о существенной междисциплинарности данного вопроса. С одной стороны, разработке составов и технологий получения коллоидно-устойчивых водных эмульсий полимеров, в том числе с учетом области их применения, посвящено большое количество работ как российских, так и зарубежных ученых. С другой, остаются недостаточно изученными: вопросы влияния рецептурно-технологических параметров получения эмульсии полиэтилгидросилоксанов на ее свойства; методы повышения эмульгируемости ПЭГС за счет увеличения вязкости, введения в состав модифицирующих компонентов и других полифункциональных добавок; кроме того, отсутствует оценка изменения коллоидно-химических свойств самого лакокрасочного материала, модифицированного эмульсией ПЭГС и физико-механических показателей покрытия, образованного на его основе.

Цель работы. Разработка и изучение коллоидно-химических свойств водной эмульсии полиэтилгидросилоксана как функциональной добавки для водно-

дисперсионной краски на акриловой основе, обеспечивающей повышение гидрофобности покрытий.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

– изучение влияния состава низковязкой полисилоксановой смолы различных производителей на ее эмульгирующую способность;

– повышение эмульгирующей способности ПЭГС, путем загущения высокодисперсной нанокремнеземной добавкой (аэросилом), для оптимизации рецептурно-технологического процесса;

– подбор этапов подготовки компонентов гидрофобизирующей эмульсии для высокоскоростного эмульгирования наполненного ПЭГС, с целью выявления оптимального рецептурно-технологического режима эмульгирования методом температурной инверсии фаз;

– установление степени влияния модифицирующей добавки диальдегидов и коалесцирующей добавки многоатомных спиртов на коллоидно-химические и гидрофобизирующие свойства водной эмульсии полиэтилгидросилоксана;

– разработка состава ВДК на акриловой основе, модифицированного водной эмульсией ПЭГС, как гидрофобизирующей добавки и исследование влияния компонентного состава эмульсии на структурообразование и свойства лакокрасочного покрытия, формируемого на капиллярно-пористой поверхности строительного материала (древесина).

Научная новизна работы. Разработан способ получения гидрофобизирующей эмульсии полиэтилгидросилоксана для модифицирования водно-дисперсионной краски, заключающийся в следующей последовательности и параметрах высокоскоростного эмульгирования: предварительное получение водного раствора поливинилового спирта (ПВС) (смешивание: $\vartheta=300$ об/мин, $t=65-70$ °С, $\tau=40$ мин) и его модифицирование глутаровым альдегидом ($\vartheta=300$ об/мин, $t=20-24$ °С, $\tau=5$ мин); смешивание под вакуумом высокодисперсной нанокремнеземной добавки (аэросила) с полиэтилгидросилоксановой смолой для ее загущения ($p=300-350$ мм рт. ст., $\vartheta=1500$ об/мин, $t=110$ °С, $\tau=20$ мин);

смешивание наполненного ПЭГС модифицированным водным раствором поливинилового спирта (эмульгирование: $\vartheta=10$ тыс. об/мин, $t=25$ °С, $\tau=70-80$ мин); добавление в остывшую эмульсию коалесцента – этиленгликоля ($\vartheta=300$ об/мин, $t=20-24$ °С, $\tau=5$ мин).

Определены условия получения эмульгатора гидрофобизирующей полиэтилгидросилоксановой смолы, основанные на принципе ацеталирования поливинилового спирта, заключающемся во введении на стадии его растворения в воде диальдегидов в низких (для сшивки ПВС) концентрациях. Показано, что за счет пространственных факторов (кратность цепи) и взаимодействия с гидроксильными группами ПВС, без аморфизации последнего, глутаровый альдегид улучшает эмульгирующую способность ПВС при введении в количестве 0,2–0,3 масс.%. В результате угол смачивания покрытия (водой), образованного эмульсией ПЭГС, достигает 102° .

Предложен критерий выбора температурного режима эмульгирования методом инверсии фаз полиэтилгидросилоксана, содержащего флокулированный в матрице аэросил, находящийся в виде устойчивого кластера за счет адгезионно-когезионных взаимодействий матрицы и наполнителя, имеющих химическое сродство (Si). Критерий выбора обоснован оценкой критической концентрации ПЭГС, определяемой по средствам дифференцирования уравнения эмпирической зависимости пластической вязкости от температуры и концентрации аэросила. Уменьшение температуры эмульгирования ниже расчетной по этому показателю при заданной концентрации аэросила позволяет получать монодисперсные однородные и стабильные микроэмульсии ПЭГС с использованием в качестве эмульгатора модифицированного водорастворимого полимера – поливинилового спирта. Это позволяет для каждой концентрации определять границу температур, ниже которой аэросил проявляет седиментационную устойчивость в среде ПЭГС.

Проведена адаптация метода инверсии фаз для получения гидрофобизирующей водной эмульсии на основе полиэтилгидросилоксана, заключающаяся в предварительном загущении ПЭГС наноразмерным кремнеземным наполнителем (аэросилом). Установленная критическая

концентрация аэросила (0,5 масс.%) в составе наполненного ПЭГС, позволяет провести инверсию фаз, а снижение температурного режима эмульгирования с 45 до 25 °С обеспечивает стабильность дисперсной фазы эмульсии ПЭГС без отделения и выпадения нанокремнезема в осадок, с сохранением однородной структуры и уменьшением размера капли до 1 мкм за счет синергизиса межфазного слоя.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено решение научной задачи по повышению гидрофобности покрытий из ВДК на акриловой основе путем использования модифицированной коллоидно-устойчивой водной эмульсии смолы ПЭГС как объемно-модифицирующей гидрофобизирующей добавки в составе краски. Предложен механизм структурообразования гидрофобного лакокрасочного покрытия из ВДК, модифицированной водной эмульсией ПЭГС, на капиллярно-пористой поверхности строительного материала, на примере древесины различной породы.

Разработаны состав и технология получения водной эмульсии полиэтилгидросилоксана, выполняющей роль объемно-модифицирующей гидрофобизирующей добавки для повышения водоотталкивающих свойств покрытия из водно-дисперсионного лакокрасочного материала на акриловой основе. Эмульсия включает: дисперсную фазу – наполненный полиэтилгидросилоксан – 60,43 масс.%; дисперсионную среду – дистиллированная вода – 34,73 масс.%; эмульгатор дисперсной фазы – поливиниловый спирт – 4,74 масс.%; модификатор ПВС – глутаровый альдегид – 0,10 масс.%; коалесцент – этиленгликоль 15 масс.% от массы эмульсии.

Предложена модель структурообразования лакокрасочного покрытия гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС как объемно-модифицирующей добавки ВДК на акриловой основе, заключающаяся в многоэтапном преобразовании полифункционального компонента разработанной гидрофобизирующей добавки с формированием гидрофобной пленки с развитой структурой: при нанесении модифицированной ВДК на поверхность капиллярно-пористого материала происходит испарение воды, сопровождающееся сближением и

диффундированием частиц акрилового сополимера; медленное испарение этиленгликоля, сопровождающееся диффундированием капель ПЭГС в межчастичном пространстве лакокрасочного слоя; последующая избирательная коалесценция дисперсной фазы на поверхности полимерного слоя с образованием гидрофобной пленки. Таким образом, путем введения в состав акриловой ВДК (ОКП 70–80 %) гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС в диапазоне 5–5,5 масс.% совместно с дополнительным введением полифункционального компонента этиленгликоля (4,5–5,5 масс.%) позволяет получить гидрофобное покрытие со значением угла смачивания вплоть до 100°.

Методология и методы исследования. Методологической основой работы являлись результаты фундаментальных и прикладных исследований отечественных и зарубежных ученых в области коллоидной химии полимеров и лакокрасочных материалов. Методология работы построена на принципах стабилизации многокомпонентных коллоидных систем (эмульсий), их коалесценции и формировании на их основе гидрофобных покрытий. Исследования эмульсии проводили в соответствии с традиционными методиками оценки размера капель, структурных особенностей, вязкости и срока жизни. Разработанный состав ВД-АК, модифицированной водной эмульсией ПЭГС, оценивали на соответствие требованиям ГОСТ Р 52020-2003.

Положения, выносимые на защиту:

– обоснование и экспериментальное подтверждение возможности повышения гидрофобности покрытий из ВД-АК путем использования модифицированной коллоидно-устойчивой водной эмульсии полиэтилгидросилоксановой смолы как объемно-модифицирующей гидрофобизирующей добавки в составе краски;

– условия повышения эмульгирующей способности полисилоксановых смол на основе полиэтилгидросилоксана;

– характер влияния полифункциональной модифицирующей добавки альдегидной группы и коалесцирующей добавки гидроксильной группы на

повышение как коллоидной устойчивости эмульсии ПЭГС, так и гидрофобности покрытия на основе модифицированной ВД-АК;

– критерий выбора температурного режима эмульгирования методом инверсии фаз ПЭГС; адаптация метода инверсии фаз для получения гидрофобизирующей водной эмульсии на основе полиэтилгидросилоксана;

– состав, технология получения и коллоидно-химические свойства водной эмульсии ПЭГС;

– способ использования эмульсии ПЭГС в качестве гидрофобизирующей добавки для водно-дисперсионной акриловой краски.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена выполнением необходимого спектра исследований с учетом требований нормативной документации и с применением сертифицированного и поверенного оборудования. Полученные теоретические решения и экспериментальные данные не противоречат общепризнанным фактам и согласуются с работами других авторов, специализирующихся в данной области исследования.

Апробация результатов работы. Основные положения диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских (национальных) конференциях и форумах: «Наукоемкие технологии и инновации» (Белгород, 2014); «Природоподобные технологии строительных композитов для защиты среды обитания человека» (Белгород, 2019); Инженерные задачи: проблемы и пути решения (Архангельск, 2019); «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2020)» (Сыктывкар, 2020); «Инновационные материалы и технологии в дизайне» (Санкт-Петербург, 2020, 2024); «Углекислота и экология Кузбасса» (Кемерово, 2022); «Современные тренды в строительстве: проблемы и пути их решения» (Кыргызстан, 2023); «Перспективные материалы и передовые производственные технологии» (Воронеж, 2023); «XXX Каргинские чтения» (Тверь, 2024); «Интеграционные процессы в научно-техническом и образовательном пространстве» (Бишкек, 2024); «Промышленные покрытия. Актуальные

технические решения» (Новосибирск, 2024).

Внедрение результатов исследований. С целью внедрения результатов работы разработан технологический регламент на производство как водной эмульсии ПЭГС, так и водно-дисперсионного лакокрасочного материала, модифицированного данной эмульсией. Выпуск опытных партий эмульсии и ВДК модифицированной эмульсией ПЭГС осуществлен на предприятии ООО Завод «Краски КВИЛ» (г. Белгород).

Теоретические и экспериментальные результаты исследований используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлению «Химическая технология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и магистров по направлению «Наноматериалы».

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 16 научных публикациях, в том числе 5 статей в журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз, рекомендованных ВАК РФ.

Личный вклад. Автором теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС на водной основе. Проведен комплекс экспериментальных работ по изучению коллоидно-химических свойств как исходных компонентов, так и эмульсии на их основе, а также физико-химических свойств покрытий ВД-АК. Разработаны составы и технологии получения как эмульсии ПЭГС, так и ВД-АК объемно-модифицированной гидрофобизирующей добавкой.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, основной части (четырёх глав), заключения, списка литературы, приложений. Результаты изложены на 175 страницах машинописного текста, включающего 24 таблицы, 45 рисунков, список литературы из 102 источников, 7 приложений.

1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Водно-дисперсионные лакокрасочные материалы не содержат органических растворителей, что обуславливает их экологичность; образующееся на их основе покрытие имеет высокую адгезию практически ко всем основаниям и обладает высокими эксплуатационными характеристиками, однако является гидрофильным. Следовательно, повышение гидрофобности водно-дисперсионных лакокрасочных материалов (ВД ЛКМ), позволит повысить долговечность покрытий и расширить области их применения.

1.1 Современные тенденции рынка водостойких отделочных материалов

Современный рынок гидрофобных покрытий, также, как и область их применения в различных отраслях промышленности (строительство, электроника, автомобилестроение, текстильная промышленность, производство медицинских изделий, товаров общего потребления, косметической промышленности и т.д.) разнообразен. Для придания или увеличения водоотталкивающих свойств покрытий строительных материалов актуальным является применение гидрофобизирующих добавок [1–5].

Мировой рынок гидрофобных материалов можно разделить по видам материала, методу производства и применения, а также региону потребления. Кремнийорганические гидрофобные материалы существуют на полисилоксановой, фторалкилсилановой и фторопластовой основах. Получают их различными методами – химического осаждения, разделения фаз, электроосаждения, вытравливания. Наибольший объем производства гидрофобизаторов на кремнийорганической основе приходится на продукцию, производимую химическим осаждением.

Силиконовые гидрофобизирующие материалы в основном используются, как антикоррозионные, антибактериальные, противоналедиевые, самоочищающиеся, противообрастающие покрытия [6]. Наибольшую долю потребления составляют

антикоррозионные покрытия.

Основными регионами потребления гидрофобизирующих покрытий является Азиатско-тихоокеанский регион, Северная Америка, Европа и страны Африки и Ближнего Востока. Основными компаниями-производителями, покрывающими 90 % мирового потребления кремнийорганических гидрофобизаторов, являются 3M (США), Du Pont de Nemours and Co (США), Aculon Inc (США), BASF SE (Германия), P2i (Великобритания), Abrisa Technologies (США).

Объем мирового рынка гидрофобизаторов к 2024 г. составил 2 млрд. долларов и, как ожидается, превысит 3 млрд. долларов в прогнозируемом периоде к 2030 г. Рост мирового рынка силиконовых гидрофобных покрытий от применения в строительстве может достичь более 4,5 % к 2030 году благодаря быстрому росту строительной деятельности в Азии и Африке, что, вероятно, будет стимулировать строительство, которое может обеспечивать возможность роста для рынка гидрофобизирующих продуктов. Покрытия, образованные гидрофобизаторами, отличаются преимуществом не только по отношению к водным воздействиям, но и препятствуют проникновению грязи. Для удаления загрязнения с поверхности покрытия достаточно только внешних осадков, что помогает уменьшить внешние расходы на техническое обслуживание [7, 8].

Сегмент рынка гидрофобизирующих покрытий на основе полисилоксанов занимает доминирующее положение, и составляет на 2024 г. 1,3 млрд. долл.

Основную долю Российского рынка силиконов составляют кремнийорганические жидкости, с 2010 года, данная категория показывала самый активный и устойчивый рост. Прогноз развития Российского рынка показывает увеличение объемов к 2027 г. до 47,3 тыс. т. Совокупный объем мирового рынка силиконов в первичных формах в 2015 г. оценивался в 1,89 млн. т на сумму 1,5 млрд. долл., что показало рост, по сравнению с предыдущим периодом на 3,7 %. К 2027 г. планируется увеличение до 2,5 млн. т.

Основой кремнийорганических жидкостей являются метилхлорсилановые мономеры. По состоянию на 2015 г. отечественный рынок продукции на основе

метилхлорсиланов оценивается в 20 тыс. т. Однако, как и в России, так и на территории СНГ отсутствуют производственные комплексы полного цикла по выпуску продукции на основе метилхлорсиланов, поэтому потребность в сырье для кремнийорганических жидкостей покрывается 100 %-ым импортом. Основными лидерами по выпуску кремнийорганической продукции являются компании: Dow Corning (США); Wacker (Германия), Momentive (США), Elkem (штаб-квартира в Норвегии); BLB International (штаб-квартира в Нидерландах); Zhejiang Sucon Silicone Co, Ltd (Китай). Данные компании являются основными поставщиками метилхлорсиланов и гидросилоксановых жидкостей на российский рынок.

Производство кремнийорганических жидкостей в России представлено несколькими предприятиями: ООО «Алтайхимпром», ООО «Силан», ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС». Единственным валидированным производителем в России жидкости 136-41 (бывшая ГКЖ 94) по ГОСТ 108034-76 является ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС».

Рынок гидрофобизирующих эмульсий на основе кремнийорганических жидкостей на 2/3 обеспечивается отечественными производителями и на 1/3 импортом. Объем рынка в 2019 г. составлял 9 тыс. т., в 2023 – 12 тыс. т. Из данного объема, значительную долю, а именно 65 % всего произведенного продукта, составляют эмульсии на основе полиэтилгидросилоксановых (ПЭГС) жидкостей, остальные 35 % приходятся на гидрополисилоксановые жидкости (ГСЖ). Основными российскими производителями гидрофобизирующих эмульсий являются ООО «Производственная компания «САЗИ», ООО «Пента-91», ООО «Силан» [9].

Таким образом, на основании анализа состояния мирового и отечественного рынка гидрофобизирующих составов, удалось выявить наиболее перспективную сырьевую базу для создания гидрофобизирующих эмульсий, активно применяемых для объёмной и поверхностной модификации зданий и сооружений. Именно продукция на основе кремнийорганических гидрофобизирующих компонентов доказала свою перспективность и является актуальным по ряду факторов. Доля кремнийорганических соединений и защитных составов на их основе на мировом

рынке стабильно растет по причине роста общемировых объемов строительства, а также доказанной высокой эффективности и универсальности подобных покрытий. Наиболее перспективным направлением является разработка защитных антикоррозионных и гидрофобных покрытий на основе полиэтилгидросилоксанов, так как коррозия является основной причиной эксплуатационных затрат на содержание зданий и сооружений. Отечественный рынок гидрофобизирующих покрытий нуждается в новых разработках готового продукта в рамках импортозамещения, хотя заменить импортное сырье в данный момент не представляется возможным, необходимо увеличивать ассортимент и объемы готовой продукции гидрофобизирующего действия российского производства.

1.2 Методы объемной и поверхностной модификации как способы повышения водоотталкивающих свойств строительных материалов

На этапе изучения рынка строительных материалов, насыщенного разнообразной по свойствам и ценовой категории продукцией, определили стремление производителя к высокой конкурентоспособности производимой продукции. Важную роль при повышении этого показателя играет не только повышение эстетического и архитектурного уровня фасадов различных зданий и сооружений, но и повышение эксплуатационных и физико-механических свойств [10].

Как отмечалось в более ранних научно-экспериментальных статьях автора данной диссертации [11, 12], одним из способов решения вышеобозначенной проблемы является применение продуктов лакокрасочной промышленности. В частности, для поверхностной и объемной защиты материалов на основе цементной или цементно-известковой матрицы используются различные составы: растворы силоксановых гидрофобизаторов в органических растворителях, водные гидрофобизирующие составы и эмульсии гидрофобизаторов [12].

В вопросе повышения эксплуатационных свойств лакокрасочных материалов важно в их составе применять качественные пигменты. Выбор пигментов

определяется свойствами пигмента и материала, характером их взаимодействия, а также параметрами переработки и условиями эксплуатации изделий. При выборе следует иметь в виду, что технические свойства пигмента (оттенок, укрывистость, светостойкость, интенсивность и др.) зависят не только от химического состава, но в большей степени от размеров и формы частиц, которые, в свою очередь, зависят от условий получения пигмента [13, 14].

Важнейшим критерием при оценке качества пигмента является оценка его устойчивости к щелочи (методы определения щелочестойкости пигментов для строительных материалов описаны в ранее опубликованной статье автора диссертации [15]). Агрессивная щелочная среда цементных и известковых систем может привести к выцветанию пигмента, следовательно, к ухудшению декоративных показателей готового изделия. На сегодняшний день для окрашивания строительных композитов в основном применяются синтетические железноокисные пигменты [13], потребительские свойства которых больше подходят для применения в лакокрасочной промышленности, нежели для цементных и известково-кремнеземистых систем [16]. Представителями противокоррозионных цинкосодержащих пигментов являются: фосфаты, фосфиты, молибдаты, силикаты [17].

Однако, в вопросе повышения гидрозащитных свойств различных поверхностей зданий и сооружений, лидерские позиции все же занимают составы, приготовленные на основе гидрофобизаторов (проблемы и способы гидрофобизации поверхностей строительных материалов в полной мере перечислены в статье автора диссертации [18]). Например, производители блочных стеновых материалов на цементной основе используют принципы модификации составов и использование формовочных технологий, направленных на повышение плотности и снижение водопоглощения – метод объемной гидрофобизации. В качестве подобных добавок в основном используются стеараты и олеаты щелочных и щелочно-земельных металлов, которые, являясь поверхностноактивными веществами, адсорбируясь на поверхности частиц вяжущего препятствуют процессам кристаллообразования клинкерных минералов [19]. Однако

использование гидрофобизирующих добавок для бетона негативно влияет на процесс гидратации вяжущего [20] и, как следствие, это отрицательно сказывается на прочностных характеристиках готового изделия. Данный способ модификации позволяет снизить водопоглощение материалов на 3–5 %, но при этом олеаты и стеараты с течением времени перестают образовывать гель и закупоривать поры, собственно, и материал теряет водоустойчивые свойства.

Другой, не менее эффективной, является технология поверхностной гидрофобизации, которая предполагает нанесение гидрофобизирующего состава на поверхность уже готовых покрытий и изделий.

Для проведения поверхностной гидрофобизации на поверхность строительной конструкции или детали наносится разбавленный (не выше 10 % концентрации) раствор соответствующего гидрофобизатора в подходящем растворителе. Поверхностная гидрофобизация строительных материалов (кирпичи, черепица, блоки и т.п.) может производиться путем их погружения в гидрофобизирующий раствор. Последний метод является более эффективным, однако его применение ограничивается размерами обрабатываемых изделий и большим расходом гидрофобизирующего раствора [21, 22].

С точки зрения эффективности и ценовой политики в настоящее время получают все более широкое распространение гидрофобизирующие высококонцентрированные дисперсии полисилоксанов, позволяющие создать максимальный пролонгирующий эффект. Обладая низкими вязкостью и поверхностным натяжением, они проникают в глубь материала. В результате процессов сорбции и поверхностных химических реакций мельчайшие поры материала обволакиваются тончайшей химически фиксированной невидимой водоотталкивающей пленкой кремнийорганического полимера [23, 24]. Наиболее широко представлены на рынке кремнийорганических пропиток и гидрофобизаторов на водной основе продукты следующих марок: Полипласт Барьер 203, Типром К Люкс и Neomid H₂O Stop [25–27]. Результаты сравнения данных промышленно изготавливаемых гидрофобизаторов отображены в работы автора диссертации [28]. Для оценки гидрофобизирующей способности каждого из

представленных растворов были проведены реологические, спектрофотометрические и поверхностно-энергетические испытания в их рабочей концентрации, рекомендованной производителями. Перспективным направлением исследований с целью улучшений качества растворов для гидрофобизации может являться поиск пути интенсификации коалесценции частиц эмульсий для таких систем как Полипласт Барьер 203, а также общей для всех составов проблемы – высокого расхода и увеличения степени разбавления исходного концентрата.

Для создания прочной пленки используются в основном лаки и краски на полиэфирной и акриловой основе. Основным недостатком данных покрытий является то, что большинство коммерческих продуктов, существующих на рынке и дающих эффективную защиту от влаги, являются композициями на основе органических растворителей. При процессе пленкообразования и высыхания, растворитель испаряется в окружающую среду [29]. Продукты на водной основе дают непрочную пленку, подвергаются различным деструктивным процессам, в том числе и из-за воздействия УФ-лучей. При этом, снижение паро- и газопроницаемости пленки приводит к тому, что влага, находящаяся внутри материала, перестает испаряться, создавая идеальные условия для патогенных микроорганизмов и плесени и требует введение биоцидных и фунгицидных комплексов. К тому же подобные продукты создают на поверхности «эффект мокрого камня» не всегда ожидаемый и уместный в архитектурной задумке при проектировании фасадов зданий. Защитные лаки и краски могут использоваться для уже готовых ограждающих конструкций, либо оштукатуренных поверхностей. Однако процесс гидрофобизации штучных отделочных блоков является трудоемким и влекущим увеличение себестоимости. Для закупорки пор на поверхности отделочных фасадных материалов используются различные силикаты натрия или калия, гидросиликонаты. Однако, данные составы подвержены старению и перестают выполнять свою функцию через непродолжительное время и вымываются осадками из пор материала.

Для модификации поверхности и снижения ее смачиваемости используются различные продукты: кремнийорганические жидкости на водной основе, на основе

органических растворителей и в виде водных эмульсий. Эффективность применения последнего продукта в качестве гидрофобизатора представлена на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 – Эффективность применения полигидросилоксановых эмульсий для модификации поверхности строительного материала

Кремнийорганические соединения (КОС) образуют сцепление с подложкой – штукатурной, бетонной или деревянной поверхностью, за счет реакции групп $-Si-O-$ с OH -группами поверхности. КОС образуют на поверхности специальные гидрофобные пленки, препятствуя проникновению капель влаги в капилляры. Особенно эффективными являются соединения перфторовой кислоты, однако в процессе производства подобных полимеров используются фторсодержащие растворители – запрещенные из-за разрушения озонового слоя и негативного влияния на биологические организмы. К тому же многие полимерные композиции на основе КОС требуют термообработки для инициации процесса пленкообразования [30]. Значительной является и стоимость подобных коммерческих продуктов. Пропитки на водной основе во многих случаях могут

давать липкость и слабую прочность пленки, или же вообще лишь способствовать снижению смачиваемости, однако не образовывать полноценной гидрофобной защиты.

Таким образом, не существует универсального решения полноценной гидрозащиты различных поверхностей строительных зданий и сооружений. Каждая из категорий обладает как определенными преимуществами, так и существенными недостатками. Использование индивидуального подхода, комплексных мер позволит увеличить долговечность как декоративной, так и конструкционной составляющей зданий и сооружений на длительный период, снизив эксплуатационные затраты на их содержание для будущих поколений. Существующие проблемы гидрофобизации отделочных материалов требуют дальнейшей разработки эффективных безопасных и экологичных композиций.

1.3 Перспективы использования полисилоксанов в составе гидрофобизирующих продуктов

Для достижения эффекта гидрофобизации составов и покрытий, образованных на их основе, существуют различные добавки, в основном речь идет о таких веществах, которые имеют низкую поверхностную энергию. К таким компонентам относятся синтетические и природные химические соединения: силиконовые жидкости и смолы; натуральные и синтетические воски; полимерные порошки; кремнийорганические смолы [31, 32]. Такие добавки на рынке распространены в продаже в виде эмульсий, порошков или жидкостей. Для понимания специфики работы каждого из представленного ранее перечня наиболее распространенных гидрофобизаторов, активно применяемых для объемной и поверхностной модификации, с целью повышения гидрофобизирующих свойств строительных материалов, ниже представлено их краткое описание.

Силиконовая жидкость. Добавление небольшого количества силикона в защитный состав позволяет достичь низкого поверхностного натяжения. Данная добавка эффективна для модификации поверхности, и для предотвращения

различных трещин и сколов покрытия на фасаде. Благодаря такому модификатору получается достичь минимальный коэффициент трения поверхности пленки, делая ее более гладкой. Силикон диспергируется внутри и на поверхности пленки, тем самым предотвращая эффект конвекции во время высыхания краски. Диметил силиконовая жидкость содержит различные функциональные группы, которые вступают в реакцию с лакокрасочными смолами, тем самым повышая прочность и долговечность изделия. А также краски с силиконовыми жидкостями препятствуют пенообразованию при смешивании. Еще одно преимущество, которое играет важную роль при выборе краски для фасадных работ – это адгезия, молекулы краски создают пленку между материалом и неорганическими веществами, тем самым препятствуя проникновению влаги в конструкцию.

Силиконовая смола. Представляет собой бесцветную и непахучую жидкость с широким диапазоном вязкости, благодаря чему силиконовое масло с определенным уровнем вязкости может быть выбрано в зависимости от применения. Силиконовое масло отличается высокой эмульгирующей способностью, низким поверхностным натяжением, стойкостью к высоким и низким температурам, химической стойкостью, служит гидроизоляцией, в некоторых случаях даже может выступать в качестве электрической изоляции, а также имеет водоотталкивающие свойства.

Силиконовые составы водоотталкивающих средств, которые классифицируются по типу растворителя и по типу водной эмульсии, проникают в микротрещины и зазоры на поверхности зданий, образуя водостойкий слой для защиты от замерзания и разрыва, а также старения конструкции. Даже небольшое количество такой добавки стабилизирует и равномерно распределяет пигмент по составу, обеспечивая тем самым однородность цвета, предотвращает поверхностные дефекты и способствует самовыравниванию краски на изделии.

Натуральные и синтетические воски. Преимуществом использования в составах гидрофобизаторов натурального или синтетического воска можно считать, помимо водостойкости, повышенную прочность, износостойкость, сопротивляемость к трению, а также исключительную стойкость к

перекристаллизации после воздействия повышенных температур. Основными представителя натурального воска являются: парафины и микрокристаллические восковые соединения. К синтетическому воску относятся: полипропилен, полиэтилен, полиэтилен высокой плотности, политетрафторэтилен, полтамид, фторопласт.

Полимерные порошки. Размер частиц не более 1 мкм, применяют как наполнитель в краску, который сосредотачивается на границе раздела «покрытие–внешняя среда», так как имеет низкую поверхностную энергии. Такого рода добавка особо эффективна для улучшения поверхностных свойств. Составы выпускаются в виде смесей с восками.

Гидрофобизирующая жидкость. Гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость (ГКЖ) на основе полиэтилгидросилоксана (ПЭГС) это высокоадгезионная, с прочными химическими связями суспензия из частиц силиката, оксидов и полимеров, предназначенная для обработки поверхностей и материалов от влаги. Жидкость имеет мутноватую или прозрачную структуру с коричневым оттенком. Высокая адгезия кремнийорганической жидкости объясняется ее составом. Находящийся в составе активный атом водорода способен быстро формировать гидроксильные группы с большим количеством химических элементов. Такая жидкость не дает влаги накапливаться в материале и не является причиной разрушения его изнутри [33]. ПЭГС имеет высокие защитные функции не только от влаги, но и от пыли и грязи, при нанесении на поверхность не меняет цвет материала [34].

Гидрофобизирующая пропитка водоотталкивающего паропроницаемого слоя, не обладающая цветом, применяется как отдельный раствор или компонент в составе строительного материала. Она выполняет теплоизоляционные, антисептические, защитные функции. Молекула обладает гидрофобностью при наличии в ней собственной гидрофобной функциональной группы. Водоотталкивающие компоненты обеспечивают снижение износа фасадов зданий и сооружений.

По основному связующему веществу гидрофобизаторы бывают следующих

ВИДОВ.

Гидрофобизаторы на основе акриловых дисперсий. Состав таких гидрофобизаторов состоит из водной эмульсии и раствора в органическом растворителе. В качестве сырья служат: акриловые смолы, пластификаторы или сополимеры. Выбор пластификатора играет важную роль в процессе получения гидрофобизатора, так как он влияет на стойкость к внешним воздействиям на пленку, которая получается после высыхания раствора, а также на ее дальнейшие свойства. Гидрофобизаторы на основе акриловых дисперсий имеют высокие адгезионные свойства; защищают поверхность от истирания, царапин и трения; химически стойкие; экологически безопасны для человека. Но у такого гидрофобизатора низкие гидрофобные свойства и их не желательно использовать в конструкциях с высоким уровнем влажности. Токсичность также является недостатком, при работе с ним необходимо надевать средства защиты дыхания и слизистой, так как имеет ярко выраженный запах растворителя.

Гидрофобизаторы на основе силиконов состоят из раствора кремнийорганического соединения и растворителя. Силиконовые эмульсии применяются в качестве пропитки материала или в качестве добавки для формирования пленкообразующих элементов. Благодаря своим гидрофобным свойствам гидрофобизаторы на основе силикона значительно снижают водопоглощающие свойства материалов и, как следствие, их влагосодержание. Таким образом, конструкция лучше защищена от повреждений, вызванных грибками, плесенью, трещинами, сколами или набуханием. Можно значительно сократить использование биоцидов в рецептуре.

Гидрофобизаторы на основе фторкарбонов. Такие гидрофобизаторы дороже вышеперечисленных видов, это связано с дороговизной сырья для их получения. Преимущества, которые отличают этот вид от других, это защита от загрязнений воды и масел, устойчивость к химическому и ультрафиолетовому излучению, а также такой гидрофобизатор не создает тонкую пленку на поверхности (за счет молекулярной структуры) и обеспечивает материалу паро- и воздухопроницаемость. Недостатком таких гидрофобизаторов является то, что они

токсичны, и также, как и гидрофобизаторы на основе акриловых дисперсий, требуют защиты дыхательной системы.

Гидрофобизаторы на основе полиуретанов. Однокомпонентная дисперсия с уретановой группой $-NHCOO-$. Так же, как и гидрофобизатор на фторкарбонной основе используется редко из-за дороговизны. Однако, отличительной особенностью является их высокая эластичность, что позволяет использовать их на поверхностях склонных к движению (расширение и сокращение, вибрации, изгиб). Также гидрофобизатор устойчив к соленой воде, бензину, кислотам, маслу, озону и УФ-лучам. Недостатком является их дороговизны и токсичность.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) как модификаторы поверхности. Поверхностно-активные вещества в основном известны как добавки для улучшения дисперсионных свойств пигментов и наполнителей – их обычно называют диспергаторами. Однако они также могут быть эффективными добавками для решения поверхностных проблем, таких как выравнивание и смачивание основания.

Углеводородные ПАВ влияют на выравнивающие и смачивающие свойства в составах покрытий, что является ключевым моментом, позволяющим избежать дефектов поверхности краски. Часть этих добавок, снижающая поверхностное натяжение, состоит в основном из водорода и углерода.

Опыт применения *гидрофобизирующих эмульсий* для модифицирования строительных материалов весьма обширен, обзор научно-исследовательских работ представлен в статье автора диссертации. Проникающая способность покрытий, полученных при нанесении эмульсий на порядок ниже, чем при их создании из водных растворов гидрофобизаторов, значения угла смачивания обработанных поверхностей могут достигать бóльших значений, по сравнению с поверхностями, обработанными водными растворами. Первыми производимыми в России гидрофобизаторами, которые сейчас используются для получения эмульсий и дисперсий, были ГКЖ-11 и ГКЖ-94. На рынке существует множество продуктов – эмульсий, используемых для цементного камня, например, ГКЭ 50-94М – эмульсия олигометилгидридсилоксана, широко используемая для бетонных поверхностей

[35, 36]. В данный момент множество исследований гидрофобизирующих эмульсий направлено на изучение повышения стабилизации и устойчивости к расслаиванию, приданию биостойкости эмульсиям и получаемым на их основе покрытиям.

Таким образом, группа ученых из Китая изучила эмульсию силицилакрилатного сополимера, в результате была выявлена зависимость стабильности и антибактериальной активности эмульсии от функциональных мономеров и температуры. Российские ученые из Пензенского университета архитектуры и строительства представили результаты изучения свойств эмульсий, стабилизированных при помощи микрокремнезема, модифицированного гексиламином. В результате изучения стабильности эмульсий модифицированными твердыми частицами был выявлен фактор влияния упругости, прочности и подвижности структуры, которая должна быть связана «адсорбционными» слоями.

Множество исследований направлены на изучение в области гидрофобизирующих эмульсий, используемых в качестве антиобледительных покрытий для дорожных покрытий. Получены водные эмульсии с использованием в качестве эмульгаторов КЭП-2, неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ), представляющего собой гидролитически устойчивый оксиалкиленорганосилоксановый блоксополимер, сульфанол и ОП-10, представляющего собой продукты обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена. Доказана эффективность применения комплексной эмульсии олигопипериленистирола и тетраэтоксисилоксана на повышение морозоустойчивости бетонных образцов. Однако, полученные в результате исследования гидрофобизирующие эмульсии имеют высокую склонность к расслоению [37, 38].

Учеными России совместно с исследователями США было изучено изменение гидрофобных характеристик водной эмульсии полиметилгидросилоксана под влиянием различных факторов. Эмульсия была изготовлена на основе поливинилового спирта (ПВС) с различным молекулярным

весом, в четырех разных модификациях. Для определения степени гидрофобности эмульсии был снят угол смачивания на поверхности цементно-песчаных пластин. В данном эксперименте наблюдается снижение угла смачивания с увеличением дозировки наносимой гидрофобной эмульсии [39].

Использование в полимерных эмульсиях на водной основе ПВС не редкость. Ввиду того, что поливиниловый спирт нетоксичен, не имеет запаха и обладает высокой прочностью, данный полимер нашел широкое применение в различных отраслях промышленности [40]. Например, ПВС применяется как эмульгатор в пищевой продукции, используется в качестве волокон для арматуры в бетоне, в качестве ПАВ для образования наночастиц, а также может использоваться как загуститель и модификатор в ПВА клеях [41].

Для гидрофобизирующей модификации ячеистых бетонов известен способ добавления гидрофобизатора в процессе изготовления изделий. Группой ученых из Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева был использован роторно-пульсационный аппарат, который создал полимерную эмульсию состава: водорастворимый полимер ПВА – 40 %, вода – 20 %, алюминиевая пудра – 40 %. За счет качественного омыления газообразователь равномерно распределился по структуре раствора и вступил в реакцию с цементным вяжущим, создав равномерное поровое пространство. А полимерный компонент, обволакивая пору, обеспечил гидрофобность материала и усилил его прочность [42].

Результаты исследований введения восковых эмульсий в материалы на основе цементной матрицы показали, снижение пористости структуры цементного камня, увеличению его плотности. Была разработана восковая эмульсия на основе нефтяного воска ВН9, которая при введении в цементный раствор в количестве 0,5–2,0 % масс. повышает морозостойкость, водопроницаемость и прочность цементного камня. Вследствие этого создается плотная микроструктура затвердевшего вяжущего, что увеличивает его непроницаемость по отношению к водным растворам, а, следовательно, повышает коррозионную и морозостойкость, что приводит к увеличению долговечности бетона и изделий на его основе [43].

Группой ученых из России и Республики Татарстан был найден способ

получение полимерцементных (цементнополимерных) композиций путем затворения портландцемента водной эмульсией эпоксидной смолы. В работе использованы: водная эмульсия эпоксидного олигомера; отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА); портландцемент ЦЕМ I 42,5Б. Было получено, что модификация цементного вяжущего водной эмульсией эпоксидной смолы, отверждаемой полиэтиленполиамином, существенно замедляет скорость твердения композиции за счет замедления как гидратации портландцемента, так и реакции эпоксидного олигомера с полиамином в возрасте до 20 сут. Отвержденные полимерцементные композиции имеют структуру матричного типа, где дисперсионная среда представлена сетчатым полимером, а дисперсная фаза – кристаллогидратами цементного камня [44].

Таким образом, на сегодняшний день существует множество гидрофобизирующих составов в форме эмульсий, применяемых для поверхностной и объёмной модификации бетона. Также значителен объем российских и международных исследований в области разработки и получения стабильных эмульсий с высоким водоотталкивающими свойствами. Помимо гидрозащитных свойств, материал приобретает морозо- и коррозионностойкость, потому что такая защита не дает влаге проникнуть в структуру и разрушить ее при перепадах температуры. Гидрофобизирующая эмульсия на основе кремнийорганических смол имеет водную основу, что обуславливает её экологичность. А также пониженный расход кремнийорганического компонента, что позволяет получить относительно дешевый гидрофобизирующий продукт. Кремнийорганические жидкости на основе полиэтилгидросилоксана являются наиболее пригодной для создания эмульсии, так как отличаются повышенными эксплуатационными характеристиками и относительно низкой себестоимостью.

1.4 Проблемы повышения гидрофобизирующих свойств поверхностей фасадов зданий и сооружений

Основой повышения долговечности фасадных строительных материалов

является противодействие коррозии, вызванной в основном воздействием влаги и последующим взаимодействием растворенных в ней ионов с базой материала. На рынке существует широкая линейка отделочных материалов и фасадных конструкций, различного генезиса: каменные, керамические, бетонные, известковые, гипсовые, пластиковые, полимерные, деревянные. Пластиковые и полимерные покрытия обладают гладкой и плотной поверхностью, однако подвергаются разрушительному воздействию УФ-излучения и деградации прочных химических связей. Объединяющим фактором для материалов ограждающих конструкций является капиллярно-пористая шероховатая структура поверхности, которая подвержена капиллярному подосу влаги при сравнительно небольших гидростатических давлениях, фильтрационному проникновению воды вглубь материала. Таким образом, большинство конструкций требует применения защиты от атмосферных воздействий и коррозии [45].

Придание гидрофобности материалов достигается за счет максимального снижения поверхностной энергии и создания иерархичной микроструктуры поверхности [46–51]. Фасадные материалы представляют собой поверхности с развитой шероховатой поверхностью. Для определения численного значения и описания иерархии поверхности лакокрасочного покрытия целесообразно применение моделей по теории Юнга (формула 1.1; рисунок 1.2, а), Кэсси-Бэкстэра (формула 1.2; рисунок 1.2, б), Вензеля (формула 1.3; рисунок 1.2, в), а также капиллярных эффектов гидрофильной (рисунок 1.2, г) или гидрофобной (рисунок 1.2, д) поверхности [52]:

$$\cos \theta^0 = \frac{\tau}{\gamma_{\text{ГЖ}}} \quad (1.1)$$

где θ^0 – краевой (контактный) угол смачивания; τ – сила адгезии; $\gamma_{\text{ГЖ}}$ – сила поверхностного натяжения жидкости.

$$\cos(\theta^0) = r_f f \cos \theta + f - 1 \quad (1.2)$$

где θ^0 – краевое (контактный) угол смачивания к шероховатой поверхности; θ – контактный угол смачивания идеально ровной поверхности; r_f – нормировочный фактор, равный отношению площади доли подвергшейся смачиванию контактной

части шероховатой поверхности ко всей площади поверхности под ней; f – доля смоченной жидкостью поверхности твердого тела.

$$\cos(\theta^*) = r \cos \theta \quad (1.3)$$

где θ^* – краевой (контактный) угол смачивания к шероховатой поверхности; θ – контактный угол смачивания идеально ровной поверхности; r – нормировочный фактор, равный отношению площади контактной части шероховатой поверхности ко всей площади поверхности под ней.

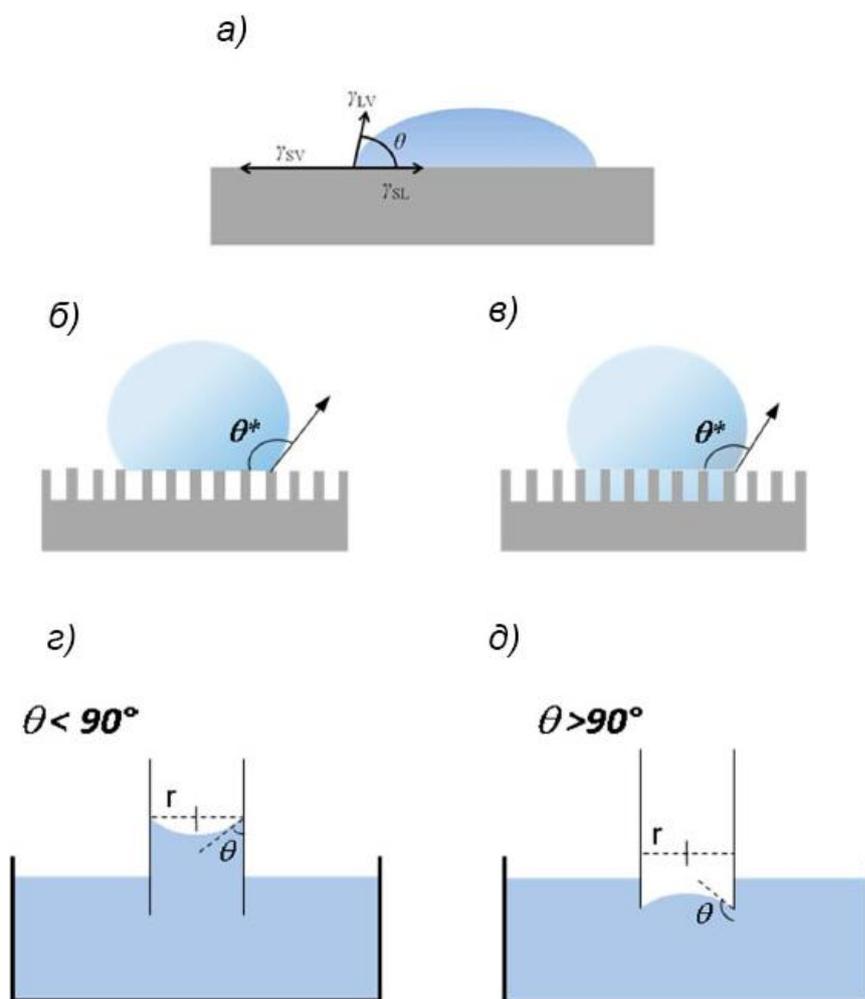


Рисунок 1.2 – Смачивание поверхности [52]:

- а) согласно теории Юнга; б) согласно модели Кэсси-Бэкстэра;
 в) согласно модели Вензеля; г) капиллярный эффект гидрофильной поверхности;
 д) капиллярный эффект гидрофобной поверхности

Так, уменьшение контактной площади поверхности по отношению к ее общей площади приводит к уменьшению косинуса угла смачивания и, как

следствие, улучшению гидрофобных характеристик поверхности материала. Капля жидкости будучи размещенной на горизонтальной поверхности твердого тела, в общем случае, не находится в равновесном состоянии. Она будет распространяться до достижения определенного равновесного радиуса растекания, соответствующего равновесному же значению краевого угла смачивания. Таким образом, интенсификация развитости поверхности материала затрудняет растекание капли жидкости на границе раздела «воздух–твердое тело» и позволяет улучшить гидрофобный эффект.

В настоящее время существуют несколько направлений по разработке действенных эффективных методов создания декоративных фасадных покрытий с повышенной водоустойчивостью. Для различных фасадных материалов необходимо определять стратегию повышения гидрофобности.

Согласно теории смачивания, для придания шероховатой неоднородной поверхности строительных композитов, различными порами и полиразмерными «пиками и воздушными карманами» необходимо достичь максимального снижения свободной поверхностной энергии. Согласно модели Касси-Бэкстера, одним из способов повышения гидрофобности может являться создание на поверхности иерархичной структуры. Так, проектирование соответствующей структуры может приводить к интересным результатам, например, ориентированная шероховатость (параллельные волокна/полосы на поверхности) обуславливает способность капель жидкости соскальзывать вдоль волокон и, наоборот, оставаться на поверхности, если движение направлено перпендикулярно к волокнам. В таких случаях наблюдается большая разница между краевыми углами в зависимости от ориентации капли [53].

Существует множество моделей, описывающих, в первую очередь, влияние морфологии поверхности на краевой угол смачивания, гистерезис, угол скатывания и т.д. В целом, подходы к прогнозированию гидрофобности можно разделить на несколько видов. Исходя из фактора, который считается ключевым для обеспечения этого явления, математические модели описывают:

– значения краевого угла смачивания с использованием модифицированных

уравнений Касси-Бэкстера и Вензеля;

- формирование значений гистерезиса угла смачивания;
- условия достижения устойчивого энергетического состояния Кэсси-Бэкстера (ищут критичные параметры размеров морфологии, объема и формы капли, локальные минимумы энергии и т.п.).

Стратегия проектирования материала с заданными свойствами поверхности должна опираться на множество факторов, характеризующих основу композита: минеральный или химический состав, эксплуатационные условия и характер поверхности.

Гидрофобизация, как основной способ повышения водоотталкивающих свойств строительных материалов, представляет собой совокупность нескольких методов обработки для достижения устойчивости композиционных строительных материалов благодаря пропитывания его специальными составами, носящих название – гидрофобизаторы [54]. На основании описанных выше (гл. 1.3) видов гидрофобизации и на основании проделанного литературного обзора, стоит рассмотреть конкретные примеры повышения водоотталкивающих свойств как составов, так и самих изделий.

Так, ряд авторов занимаются исследованием гидрофобизации материалов на основе цемента путем использования в качестве модификатора состава кремнийорганические жидкости и минеральные добавки, содержащие нанокремнеземный компонент [55, 56]. В своей работе Музенски и др. разработали композиционный материал: армированный фиброй бетон, модифицированный полиметилгидросилоксаном (ГКЖ 94М) и метакаолином, получили значительное увеличение контактного угла смачивания, снижения В/Ц, водопоглощения и повышения морозостойкости. Добавка оказала воздухововлекающие действие, что ожидаемо привело к снижению прочностных характеристик. Китайские ученые получили ультралегкий самоочищающийся материал на цементной основе, путем использования добавки. Добавка представляет собой эмульсию полиметилгидросилоксана в октане, так же оказывает воздухововлекающие

действие. В результате удалось добиться контактного угла смачивания в 166 градусов. Однако данный материал получается теплоизоляционным и не применим в качестве фасадного, и достаточно дорогостоящим [57]. Итальянские авторы в результате своих исследований установили, что добавка на основе винилэтоксисиланов предотвращает коррозию арматуры даже при В/Ц=0,8 [58].

К объемной гидрофобизации так же относится пропитка кремнийорганическими жидкостями или эмульсиями под давлением. Недостатком данного метода является большой расход гидрофобизатора и сложная технологическая возможность использования на крупных изделиях либо фасадах зданий и сооружений. Итальянские ученые провели исследования путем комплексной гидрофобизации цементного камня. Удалось получить значительное снижение водопоглощения – до 1 %, путем введения добавки на основе полисилоксанов и дальнейшей пропитки полисилоксановой эмульсией [59].

Примером поверхностной модификации строительного материала является создание пленочные покрытия. *Пленочной покрытие* – это защитный слой, представляющий собой физический барьер между средой эксплуатации и подложкой, толщиной обычно от 300 мкм до 5 мм (рисунок 1.3, а). Пленочные покрытия создают с использованием различных лакокрасочных покрытий [60]. Подобные покрытия могут давать практически водонепроницаемые пленки, надежно защищающие от любых видов коррозии. Для создания прочной пленки используются в основном лакокрасочные покрытия на полиэфирной или акриловой основе (рисунок 1.4).

Главным недостатком данных покрытий является то, что большинство коммерческих продуктов, существующих на рынке и дающих эффективную защиту от влаги, являются композициями на основе органических растворителей. При процессе пленкообразования и высыхания, растворитель испаряется в окружающую среду. Женевской конвенции в 2016 были введены ограничительные меры по выбросу подобных веществ. Продукты на водной основе дают непрочную пленку, подвергаются различным деструктивным процессам, в том числе и из-за воздействия УФ-лучей. При этом, снижение паро- и газопроницаемости пленки,

влаги внутри материала перестает испаряться, создавая идеальные условия для патогенных микроорганизмов и плесени и требует введение биоцидных и фунгицидных комплексов [11].

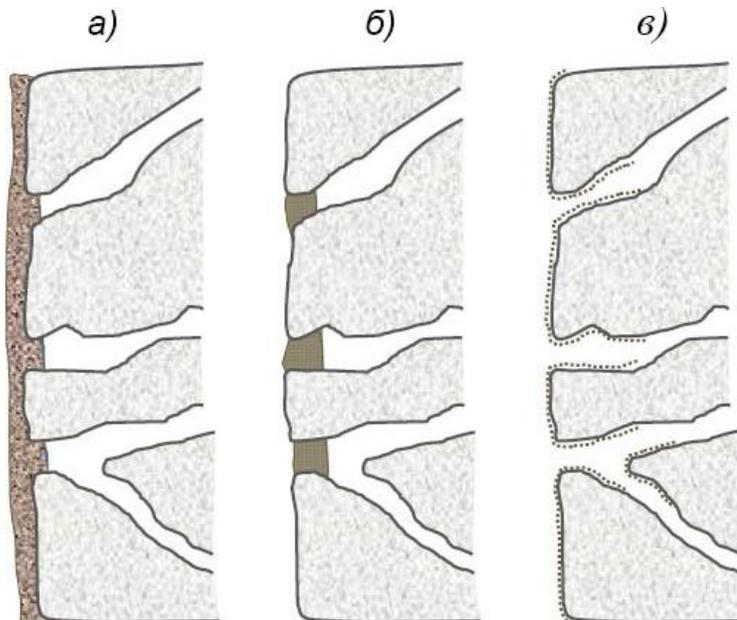


Рисунок 1.3 – Принципиальные виды гидрофобизирующего воздействия на подложку: а) покрытие в виде пленки, б) гелеобразующие заполнители пор; в) создание иерархичной поверхности



Рисунок 1.4 Основные виды ЛКМ

К тому же подобные продукты создают на поверхности «эффект мокрого камня» не всегда ожидаемый и уместный в архитектурной задумке фасадов зданий. Защитные лаки и краски могут использоваться для уже готовых ограждающих конструкций, либо оштукатуренных поверхностей. Однако процесс гидрофобизации штучных отделочных блоков является трудоемким и влекущим увеличение себестоимости.

Обработка поверхности путем закупорки открытых пор (рисунок 1.3, б) позволяет укрепить поверхностный слой и эффективна против микротрещин. Поверхностные открытые поры частично или полностью заполняются гелеобразными малорастворимыми или нерастворимыми в воде веществами, образованными в результате химической реакции между пропиткой и минералами подложки (1.4).



Для закупорки пор на поверхности отделочных фасадных материалов используются различные силикаты, гидросиликаты, фторсиликаты натрия, лития, кальция или калия, которые позволяют обрабатываемой поверхности в гораздо меньшей степени подвергаться капиллярному подосу [61, 62]. Силикат натрия является самым распространенным экологически безвредным гидрофобизатором. Однако, данные составы подвержены старению и перестают выполнять свою функцию и образовывать гель через непродолжительное время, и вымываются осадками из пор материала. Международная группа ученых изучила защитные свойства силиката натрия для морских сооружений. В результате работы было выявлено повышение долговечности бетонных конструкций, подвергаемых циклическому испытанию увлажнения-высушивания под действием морской минерализованной воды. Однако, в долгосрочном периоде защитное действие силиката натрия показало себя неэффективно. В работе [63] авторы выдвинули теорию о трех направлениях, как силикаты влияют на улучшение свойств бетона:

1. Отверждение и кристаллизация силиката натрия в порах в процессе полимеризации;
2. Набухание силикатного геля в результате гидролиза силикатной массы в

щелочной среде;

3. Образование похожих на клинкерные минералы кристаллогидратов в процессе химической реакции с избытком ионов кальция на поверхности бетона.

Однако, хотя физико-химически водоустойчивость системы повышается, она все равно остается в большей степени гидрофильной, нежели гидрофобной [64, 65].

Для модификации поверхности и снижения ее смачиваемости (рисунок 1.3, в) используются различные продукты: кремнийорганические жидкости на водной основе, на основе органических растворителей и в виде водных эмульсий (более подробно про действие кремнийорганических жидкостей описано в главе 1.2).

Для создания специальной иерархичной шероховатой поверхности, или же «эффекта лотоса» используются в основном дорогостоящие трудоемкие технологии. Например, при использовании композиций на основе КОС используются добавки наночастиц SiO_2 , Al_2O_3 и т.д. Они негативно влияют на стабильность эмульсии, оседают и высока вероятность неравномерного распределения частиц по поверхности. Также, применяются методы золь-гель технологии и литографической печати для получения супергидрофобных поверхностей [66, 67].

Таким образом, основой повышения долговечности фасадных строительных конструкций является противодействие различным видам коррозии, вызванной в основном воздействием влаги и последующим взаимодействием растворенных в ней ионов солей с базой материала путем кристаллизации, выщелачивания и образования кислот, а также повышенная влажность и содержание минеральных и органических загрязнителей являются причиной биологической коррозии. Противодействие воздействию воды в основном достигается путем придания поверхности гидрофобизирующих свойств. Основной характеристикой, демонстрирующей придание различного рода поверхностям гидрофобных свойств, является повышение значения угла смачивания, изучения характеристик гистерезиса и энергоэффективности. Наиболее распространенными методами для выполнения этого условия являются создание на поверхности материала развитой структуры поверхности, с целью придания ей шероховатости, и последующая

обработка пропиточными гидрофобизирующими составами. При этом поверхностная гидрофобизация является наиболее используемым методом, эффективным с точки зрения затрат и долговечности. Среди гидрофобизирующих компонентов перспективными являются гидрофобизирующие эмульсии, универсальные для использования в технологическом плане, показавшие свою эффективность согласно анализу литературных источников. Однако не до конца изученными остаются вопросы создания доступных технологий получения высококонцентрированных эмульсий, способа эмульгирования гидрофобизирующих жидкостей, для их использования в составе лакокрасочных материалов, предназначенных для обработки изделий с получением развитой иерархической поверхности, позволяющей создать максимальный пролонгирующий эффект самоочищения.

1.5 Выводы

1. На основании анализа состояния мирового и отечественного рынка гидрофобизирующих составов, представлена наиболее перспективная сырьевая база для создания гидрофобизирующих эмульсий, активно применяемых для объёмной модификации цементобетонных смесей и поверхностной обработки зданий и сооружений. Именно продукция на основе кремнийорганических гидрофобизирующих компонентов доказала свою перспективность и является актуальной по ряду факторов. Доля кремнийорганических соединений и защитных составов на их основе на мировом рынке стабильно растет по причине роста общемировых объемов строительства, а также доказанной высокой эффективности и универсальности подобных покрытий. Наиболее перспективным направлением является разработка защитных антикоррозионных и гидрофобных покрытий на основе полисилоксанов, так как коррозия является основной причиной эксплуатационных затрат на содержание зданий и сооружений. Отечественный рынок гидрофобизирующих покрытий нуждается в новых разработках готового продукта в рамках импортозамещения, хотя заменить импортное сырье в данный

момент не представляется возможным, необходимо увеличивать ассортимент и объемы готовой продукции гидрофобизирующего действия российского производства.

2. Не существует универсального решения полноценной гидрозащиты различных поверхностей строительных зданий и сооружений. Каждое из возможных решений имеет как свои достоинства, так и недостатки. Использование индивидуального подхода, комплексных мер позволяет увеличить долговечность как декоративной, так и конструкционной составляющей зданий и сооружений на длительный период снизив эксплуатационные затраты на их содержание для будущих поколений. Существующие проблемы гидрофобизации отделочных материалов требуют дальнейшей разработки эффективных безопасных и экологичных композиций.

3. На сегодняшний день существует множество гидрофобизирующих составов в форме эмульсий, применяемых для поверхностной и объёмной модификации бетона. Однако значительный объем российских и международных исследований в области разработки и получения стабильных эмульсий с высоким водоотталкивающими свойствами нацелен на применение их как модифицирующих компонентов, что обеспечивает как сохранение функциональности и минимизацию негативного влияния гидрофобного компонента на процессы структурообразования строительного материала, так и на снижение расхода гидрофобизатора. Помимо гидрозащитных свойств, материал приобретает морозо- и коррозионно стойкость, поскольку такая защита не дает влаге проникнуть в структуру и разрушить ее при перепадах температуры. Гидрофобизирующая эмульсия на основе кремнийорганических смол имеет водную основу, что обуславливает её экологичность. А также пониженный расход кремнийорганического компонента, что позволяет получить относительно дешевый гидрофобизирующий продукт. Кремнийорганическая жидкость на основе полиэтилгидросилоксана является наиболее пригодной для создания эмульсии, так как отличается повышенными эксплуатационными характеристиками и относительно низкой себестоимостью.

4. Основой повышения долговечности фасадных строительных конструкций является противодействие различным видам коррозии, вызванной в основном воздействием влаги и последующим взаимодействием растворенных в ней ионов солей с базой материала путем кристаллизации, выщелачивания и образования кислот, а также повышенная влажность и содержание минеральных и органических загрязнителей являются причиной биологической коррозии. Противодействие воздействию воды в основном достигается путем придания поверхности гидрофобизирующих свойств. При этом поверхностная гидрофобизация является наиболее используемым методом, эффективным с точки зрения затрат и долговечности. Среди гидрофобизирующих компонентов перспективными являются гидрофобизирующие эмульсии, универсальные для использования в технологическом плане, показавшие свою эффективность согласно анализу литературных источников. Однако не до конца изученными остаются вопросы создания доступных технологий получения высококонцентрированных эмульсий, способа эмульгирования гидрофобизирующих жидкостей, для их использования в составе лакокрасочных материалов, предназначенных для обработки изделий с получением развитой иерархической поверхности, позволяющей создать максимальный пролонгирующий эффект самоочищения.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С целью получения гидрофобизирующей водной эмульсии полиэтилгидросилоксана как функциональной добавки для водно-дисперсионной краски на акриловой основе (ВД-АК) использовались следующие сырьевые компоненты: дисперсионная среда – дистиллированная вода ГОСТ Р 58144-2018, дисперсная фаза – кремнийорганическая жидкость ГКЖ-94 ГОСТ 10834-76 «Жидкость гидрофобизирующая 136-41. Технические условия» (ООО «Химпродукт», Россия), эмульгирующий компонент – поливиниловый спирт (ПВС) марки SUNDY PVA 088-05 (SINOPEC SICHUAN VINYLON WORKS, Китай), модификатор ПВС – глутаровый альдегид ТУ 2386-002-20750507-93 (ООО «Русский химик», Россия), а также коалесцент эмульсии и ВД-АК – этиленгликоль ГОСТ 19710-83 (Дмитриевский Химический Завод, Россия).

2.1 Объекты исследований

В качестве гидрофобизирующего компонента эмульсии выбраны две *гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости* (ГКЖ-94) на основе полиэтилгидросилоксана различных производителей: ООО «Силан» и ООО «Химпродукт». Характеристики ГКЖ обоих производителей представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики ГКЖ-94 производителей ООО «Силан» и ООО «Химпродукт»

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Бесцветная или слабо желтая жидкость без механических компонентов. Допускается слабая опалесценция
Массовая доля активного водорода, %	1,30–1,42
Вязкость кинематическая при 20 °С, сСт	50–165

Наименование показателя	Значение
Реакция среды (рН водной вытяжки)	6–8
Гидрофобизирующая способность, ч,	>3
Плотность жидкости при 20 °С, г/см ³	0,995–1,003
Температура застывания, °С	–60

Поливиниловый спирт (ПВС) выступает в роли эмульгатора дисперсной фазы эмульсии – полиэтилгидросилоксана. ПВС производства Sinoprec Sichuan Vinylon Works, марка SUNDY PVA 088–05, Китай (ГОСТ 10779–78 «Спирт поливиниловый. Технические условия»), отвечает марке 5/9. Основные характеристики представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристики поливинилового спирта

Наименование показателя	Значение
Химическая формула	(C ₂ H ₄ O) _x
Состояние	Твердое
Плотность, г/см ³	1,19–1,31
Вязкость, мПа·с	5,6
Молекулярная масса, г/моль	15000
рН	5

С целью модифицирования и повышения коалесцирующей способности поливинилового спирта были добавлены модификаторы, позволяющие пластифицировать каплю водного раствора эмульгатора эмульсии полиэтилгидросилоксана, – коалесцирующие компоненты альдегидной функциональной группы (таблица 2.3):

- этиленгликоль, ГОСТ 19710-83 (Дмитриевский Химический Завод, Россия);
- пропиленгликоль (квалификации «х.ч.»), ТУ 6-09-2434-81 (ООО «Компонент Реактив», Россия);

- глицерин, ГОСТ 6259-75 (ООО «ГЛИЦЕРИН СОЛЮШН», Россия).

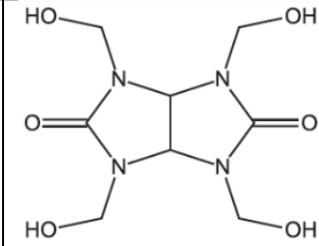
Агенты ацеталирования ПВС как коалесценто́в (таблица 2.4):

– 40 % водный раствор глиоксаля, ТУ 2633-003-67017122-2011 (ООО «Новохим», Россия);

Таблица 2.3 – Пластификаторы ПВХ

Название	Химическая структура	Молярная масса, г/моль	Параметр Хансена, $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$ (Hansen soluble parameter)
Этиленгликоль	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	62	dD=17; dP=11; dH=26
Пропиленгликоль	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	76	dD=16,8; dP=9,4; dH=23,3
Глицерин	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	92	dD=17,4; dP=12,1; dH=29,3

Таблица 2.4 – Агенты ацеталирования ПВХ как коалесцентов

Наименование	Химическая структура	Молярная масса, г/моль	Параметр Хансена, $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$ (Hansen soluble parameter)
Глиоксаль (Г)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \end{array}$	58	dD=15; dP=17; dH=13,3
Глутаровый альдегид (ГА)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{H} \end{array}$	100	dD=16,8; dP=18,0; dH=8,4
Тетраметилолгликолурил (ТМГУ)		262	–

– 50 % водный раствор глутарового альдегида, ТУ 2386-002-20750507-93 (ООО «Русский химик», Россия);

– 50 % водный раствор тетраметилолгликолурила (ТМГУ), ТУ 20.14.52.110-015-80061487-2020 (ООО «ЦМХ», Россия).

Для повышения эмульгирующей способности и оптимизации рецептурно-технологического процесса полисилоксановой смолы был использован нанокремнеземный наполнитель – Аэросил 380, характеристики представлены в таблице 2.5 (Мегахимтрейд), соответствующие спецификации производителя.

Таблица 2.5 – Характеристики аэросила

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Белый порошок с голубоватым оттенком
Удельная поверхность, м ² /г	380±40
рН	3,6–4,3
Насыпная плотность (неуплотненного), г/дм ³	50
Потери в массе при прокаливании (2 часа при 1000 °С), %, не более	2
Массовая доля влаги на момент отгрузки (2 часа при 105 °С), %, не более	1,5
Массовая доля диоксида кремния (SiO ₂) в пересчете на прокаленное вещество, %, не менее	99,9
Массовая доля оксида железа (Fe ₂ O ₃), %, не более	0,003
Массовая доля оксида алюминия (Al ₂ O ₃), %, не более	0,05
Массовая доля диоксида титана (TiO ₂), %, не более	0,02
Массовая доля крупных частиц, %, не более	0,04

Для разработки эффективного, с точки зрения гидрофобизации, состава водно-дисперсионной краски были использованы: акриловая дисперсия А-128 (таблица 2.6) – в качестве основы, микронизированный рутил (DuPont R-706) – в качестве

пигмента (таблица 2.7), натриевая соль полиакриловой кислоты (Лакротэн В-2) – в качестве диспергатора (по ТУ 2219-002-51769914-2004), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) (Камцел 1000) – в качестве загустителя (таблица 2.8).

Таблица 2.6 – Характеристики водной акриловой дисперсии А-128

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Белая жидкость
Содержание твердого вещества, %	45±1
Вязкость при 23 °С, мПа·с	200–1000
рН	8,0–8,5
Плотность, г/см ³	1,03
Средний размер частиц, мкм	0,08
Минимальная температура пленкообразования, °С	5–10
Содержание остаточных мономеров, %	<0,05
Устойчивость к механическому перемешиванию	Устойчива
Прочность на разрыв, МПа	37
Относительное удлинение, %	100
Водопоглощение за 24 часа, %	8
Температура хранения, °С	от +5 до +40

Таблица 2.7 – Характеристики микронизированного рутила

Наименование показателя	Значение
Массовая доля TiO ₂ , не менее, %	93,7
Глинозем, массовая доля (Al ₂ O ₃), %	2,5
Кремнезем, массовая доля (SiO ₂), %	3,0
Масляное число на 100 г пигмента, г	13,0
рН	8,0

Таблица 2.8 – Характеристики карбоксиметилцеллюлозы

Наименование показателя	Значение
Массовая доля воды, %, не более	10
Степень замещения по карбоксиметильным группам	75–90
Массовая доля основного вещества в абсолютно сухом техническом продукте, %, не менее	55
Степень полимеризации, более	950
Вязкость по Брукфильду раствора с массовой долей 2,0 % (20 °С), мПа·с	20–1500
Растворимость в воде в пересчете на абсолютно сухой технический продукт, %, не менее	97
Активность водородных ионов (рН), водного р-ра КМЦ с массовой долей 2 % при 20 °С	6,5–11

2.2 Методы исследований эмульсии полиэтилгидросилоксана и модифицированной водно-дисперсионной акриловой краски

Исследование по изучению состава ВД-АК с гидрофобизирующей эмульсией ПЭГС и, образованного после полного ее высыхания, лакокрасочного покрытия было выполнено при помощи оборудования, расположенного в лабораториях Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова, а также кафедр «Материаловедения и технологии материалов» и «Теоретическая и прикладная химия».

Методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) была произведена проверка *химической идентичности* двух производителей гидрофобизирующих кремнийорганических смол, в областях отпечатков пальцев и колебаний двойных и тройных связей, соответствующие частотам излучения 400–3200 см⁻¹ при помощи программного обеспечения прибора Vertex 70 фирмы Bruker Optics.

Для изучения гидрофобизирующей способности ГКЖ-94 различных производителей были оценены свойства их покрытий на плотных гидрофильных поверхностях. Для этого использовали заготовки из стекла размером 10×10 см, предварительно протертые ацетоном. Покрытие было нанесено путем наливания смолы на стекло и последующего стекания с него до равномерной толщины. Отверждение происходило в течение 72 ч до полного высыхания.

Оценку *угла смачивания* и *свободную энергию поверхности* полимерных покрытий в работе оценивали с помощью прибора KRUSS DSA 30 при использовании программного обеспечения ADVANCED методом лежащей капли.

Для определения *реологических характеристик* составов полиэтилгидросилоксановой эмульсии и ВД ЛКМ применяли ротационный вискозиметр Rheotest RN4.1 (Германия), с использованием цилиндрической системы Searle, которая позволяет легко термостатировать систему.

Определение *структурных особенностей* эмульсий полиэтилгидросилоксана проводили при помощи поляризационного микроскопа ПОЛАМ Р-312, исследование проходило при проходящем свете.

Оценка физико-механических свойств при изучении влияния наноразмерного наполнителя на свойства покрытий водно-дисперсионного лакокрасочного материала на древесине производилась в соответствии с нормативной документацией. *Твердость покрытия* определяли по ГОСТ Р 5233-2021 «Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытия по маятниковому прибору», для измерения выбирали маятник Кенига, с величиной отклонения угла 6°. *Стойкость покрытия к влажному истиранию* определяли по ГОСТ 32300-2013 «Материалы лакокрасочные. Метод определения стойкости покрытий к влажному истиранию и их способности к очистке». *Определение нелетучих веществ* оценивали по ГОСТ 31939-2022 «Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ».

При оценке водно-дисперсионной акриловой краски, модифицированной разработанной эмульсией ПЭГС, ее структурированность при окраске вертикальных поверхностей оценивали по результатам значения объемной

концентрации пигментов, получаемой при помощи уравнения Гута-Гольда (формула 2.1) и ротационного вискозиметра.

$$\eta = \eta_0 (1 + 3\varphi + 23\varphi^2) \quad (2.1)$$

где η – вязкость ВД ЛКМ, η_0 – вязкость акриловой дисперсии, φ – ОКП.

При установлении соответствия нормативной документации ВД-АК объемно-модифицированной эмульсией полиэтилгидросилоксана, разработанный в диссертационной работе состав был проанализирован по основным техническим требованиям в соответствии с ГОСТ Р 52020-2003 «Материалы лакокрасочные водно-дисперсионные. Общие технические условия». Согласно методике, представленной в данном ГОСТ, покрытие оценивали по определенному перечню характеристик: внешнему соответствию – цвет и внешний вид покрытия – определялись путем визуального сравнения; условной вязкости – определяемой по ГОСТ 8420-2022 «Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости» на вискозиметре ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм; массовой доли нелетучих веществ – по ГОСТ 31939–2012 «Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ»; pH – по ГОСТ 52020–2003; степени перетира – по ГОСТ 31973–2013 «Материалы лакокрасочные. Метод определения степени перетира»; укрывистости высушенной пленки – по ГОСТ 8784–75 «Материалы лакокрасочные. Методы определения укрывистости»; времени высыхания до степени 3 – по ГОСТ 19007–2023 «Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания»; стойкость покрытия к статическому воздействию воды – по ГОСТ 9.403–80 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей»; смываемости пленки – по ГОСТ 52020-2003.

2.3 Выводы

1. С целью получения гидрофобизирующей водной эмульсии на основе полисилоксановой смолы, модифицирующей состав водно-дисперсионного

лакокрасочного материала (ВД ЛКМ) использовались следующие сырьевые компоненты: дисперсионная среда – дистиллированная вода ГОСТ Р 58144-2018, дисперсная фаза – кремнийорганическая жидкость ГКЖ-94 ГОСТ 10834–76 «Жидкость гидрофобизирующая 136-41. Технические условия» (ООО «Химпродукт», Россия), эмульгирующий компонент – поливиниловый спирт марки SUNDY PVA 088-05 (SINOPEC SICHUAN VINYLON WORKS, Китай), также модификатор ПВС и агента ацеталирования ВДК – 50 % водный раствор глутарового альдегида, ТУ 2386-002-20750507-93 (ООО «Русский химик», Россия), а также коалесцент – этиленгликоль, ГОСТ 19710-83 (Дмитриевский Химический Завод, Россия).

2. Исследование по изучению состава ВД-АК модифицированного эмульсией полиэтилгидросилоксана на водной основе и, образованное после полного его высыхания, лакокрасочного покрытия было выполнено применение с общепринятой нормативной документацией в соответствии с ГОСТ Р 52020-2003 «Материалы лакокрасочные водно-дисперсионные. Общие технические условия».

3 РАЗРАБОТКА ВОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПОЛИЭТИЛГИДРОСИЛОКСАНА КАК ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОЙ КРАСКИ

Гидрофобным считается материал, который имеет угол смачивания не менее 90°. Такие покрытия получают при модификации добавками уже имеющегося материала, вводя их в состав исходной смеси, или путем создания специальных составов для нанесения покрытий на рабочий слой материала, которые будут повышать гидрофобные свойства поверхности.

Объемная модификация материала может быть произведена путем использования различных добавок, например, стеаратов натрия или калия, введением их в сырьевую смесь на стадии изготовления стеновых каменных материалов. Однако, существенным недостатком такой технологии является препятствование механизмам гидратации и набора прочности. Гидрофобизация существующих ограждающих конструкций, зачастую изготовленных с нарушением технологии с целью быстроты монтажа и удешевления зданий, является дорогостоящим трудоемким процессом. Инъектирование в матрицу строительных конструкций требует применения специального оборудования и значительных затрат инъекционных растворов.

Так, растворы кремнийорганических жидкостей на основе органических растворителей просты в применении и высокоэффективны, однако современные общемировые экологические тенденции накладывают определённые ограничения в их применении. Поэтому одним из способов сохранить эффективность гидрофобизирующего действия без использования вредных загрязняющих веществ является создание водных эмульсий [68–71].

В предыдущих исследованиях был найден способ получения водной эмульсии полигидросилоксана ГКЖ-94 на основе поливинилового спирта (ПВС) [72]. Ее отличительными особенностями являются способность к коагуляции при высыхании под действием коалесцентоов и высокая эффективность на развитых поверхностях таких материалов как мелкозернистый бетон и фибробетон. Однако, покрытие, образованное данной эмульсией, является неустойчивым к механическим

воздействиям.

Изменение количества, вводимого в состав водных эмульсий на основе полисилоксановых смол, коалесцирующего компонента приводит к возможным изменениям ее коллоидно-химических свойств, а именно снижает стабильность эмульсии и гидрофобные показатели создаваемых на ее основе поверхностей.

С точки зрения использования в качестве гидрофобизирующих добавок в составе ВД-АК эффективными могли бы являться кремнийорганические смолы, в частности, ПЭГС, однако, его прямое введение, как гидрофобизирующего компонента в ВДК, приведет к потере устойчивости последней, образованию коагулюма, расслоению, снижению скорости высыхания, а также отрицательно влиять на внешний вид покрытия. Решением данной проблемы может стать введение ПЭГС в виде водной эмульсии.

Однако, в этом случае появляются определенные сложности, связанные с сохранением высокой гидрофобности ПЭГС и отсутствие критериев выбора температурного режима эмульгирования. Это может быть решено путем загущения ПЭГС высокодисперсными порошкообразными добавками на основе нанокремнезема (аэросила). Как следствие, необходим подбор критической концентрации аэросила и температуры эмульгирования для формирования стабильно-устойчивой стерической оболочки капли эмульсии. Также, для уже наполненного ПЭГС, существует сложность в процессе инверсии фаз. Решением может являться введение модифицирующей добавки диальдегидов – глутарового альдегида, и коалесцирующей добавки многоатомных спиртов – этиленгликоля. Сопутствующим эффектом от введения в качестве коалесцента добавки этиленгликоля в состав эмульсии будет являться повышение морозостойкости модифицированной с ее помощью ВД-АК. Все это и явилось *рабочей гипотезой* данного исследования. Однако столь сложная многокомпонентная система нуждается во всестороннем изучении взаимодействия как ее основных компонентов (сополимеры поливинилацетата, эфиров полиакриловой кислоты, полиэтиленгидросилоксана), так и добавок-модификаторов (агентов ацеталирования ПВС и многоатомных спиртов).

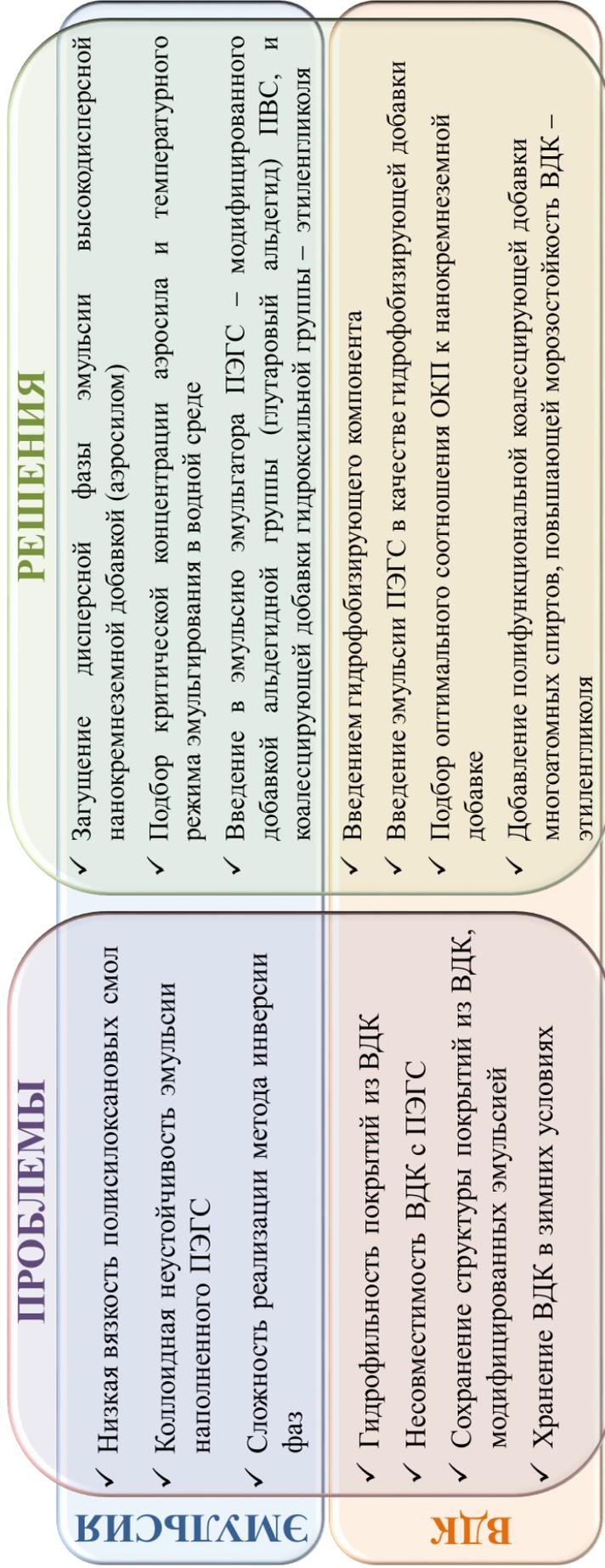


Рисунок 3.1 – Проблемы и пути их решения при создании эмульсии полиэтилгидросилоксана (ПЭГС) для гидрофобизации покрытий из ВД-АК

3.1 Дизайн исследования для разработки модифицированной гидрофобизирующей эмульсии и ее использования для повышения качества водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе акрила

На основании изученных российских и зарубежных научных источников, а также нормативно-технической литературы для получения водных эмульсий на основе различных полимеров и оценки возможности модифицирования готового лакокрасочного материала был разработан дизайн исследования с пошаговым сопоставлением характеристик с учетом сегмента исследования (рисунок 3.2). Дизайн исследования для разработки модифицированной гидрофобизирующей эмульсии и ее использования для повышения качества акрилового водно-дисперсионного лакокрасочного материала представлен 6 этапами.

На начальном (*I этап*) сегментированного эксперимента осуществлялось *изучение коллоидно-химических свойств гидрофобизирующих смол* в качестве дисперсной фазы эмульсии. В рамках этого этапа были проанализированы состав смол и их коллоидно-химические свойства в зависимости от производителя гидрофобизирующих жидкостей по трем показателям: химической идентичности гидрофобизирующих смол, динамической вязкости и углу смачивания пленок, образованных после полного высыхания смол. Результаты исследования данного этапа отражены в главе 3.2.

II этапом исследования, проведенного в рамках диссертационной работы, являлось *изучение влияния коалесценто-пластификаторов на эмульгатор эмульсии*. В рамках эксперимента оценивалось значение углов смачивания пленок водной эмульсии кремнийорганической смолы с добавлением эмульгатора (ПВС), в зависимости от вида и содержания коалесцента-пластификатора. Образование поливинилацеталей при взаимодействии с альдегидами в кислой среде кремнийорганической смолы, влияние на эмульгирующую способность дисперсной фазы (гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости) эмульсии и на последующую коалесценцию. Таким образом, изучение коалесцирующей способности модифицированного коалесцентами-

пластификаторами поливинилового спирта производили по результатам угла смачивания, а подбор состава эмульсии – концентрации модифицированного ПВС и коалесцентов эмульсии, выполнен методом математического планирования, построенного на основе полиномиальной аппроксимации функций. Результаты исследования данного этапа отражены в главе 3.3.

На *III этапе* исследования был осуществлен *подбор параметров получения эмульсии и установлена возможность эмульгирования полиэтилгидросилоксана (ПЭГС) в диапазоне температур методом инверсии фаз*. Исследование заключалось в изучении взаимосвязывающихся компонентов при подборе технологии получения эмульсии, а именно была оценена способность к загущению ПЭГС путем добавления добавки-загустителя – аморфного кремнезем, в качестве которого использовали аэросил, и, как следствие, повышение вязкости и изменение температуры эмульгирования. Контролируемыми параметрами являлись: плотность адсорбционно-сольватного слоя; динамическая вязкость; критическая концентрация аэросила. Результаты данного этапа отражены в главе 3.4.

IV этап – Изучение влияния наноразмерного наполнителя на свойства покрытий ВДК. Ввиду оптимизации состава эмульсии, путем введения наноразмерного кремнезема, загущающего полиэтилгидросилоксан и таким образом, увеличивающего способность его к эмульгированию, но снижая пластичность самого покрытия, важно оценить физико-механические свойства лакокрасочной пленки на поверхности материала. Подбор состава ВДК ЛКМ заключается в определении критической объемной концентрации пигментов и, зависящей от нее, реологической характеристики состава, а также оценке значения угла смачивания покрытий с различным содержанием агента ацеталирования ВДК – этиленгликоля. Физико-механические свойства покрытий, образованных после полного высыхания модифицированной эмульсией полиэтилгидросилоксана ВДК на акриловой основе, исследовали в соответствии с нормативными стандартами по определению стойкости покрытия к влажному истиранию и твердости. Результаты данного этапа отражены в главах 4.1 и 4.2.

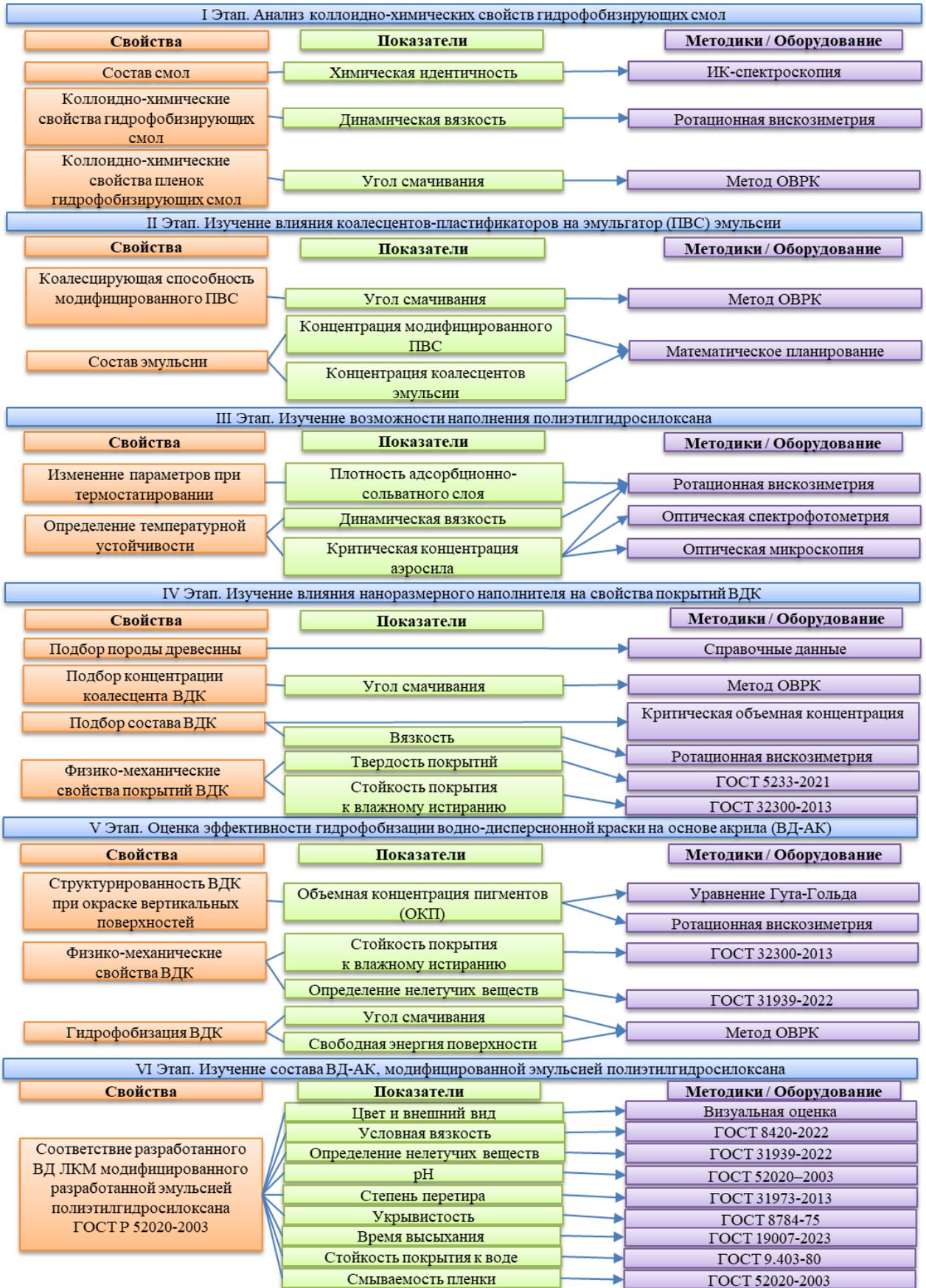


Рисунок 3.2 – Дизайн исследования для разработки гидрофобизирующей водной эмульсии для модификации ВД-АК

V Этап – оценка эффективности гидрофобизации водно-дисперсионной краски на основе акрила (ВД-АК). На данном этапе изучена возможность повышения гидрофобизирующего свойства акрилового ВД ЛКМ путем введения в состав этиленгликоля в качестве коалесцента полиэтилгидросилоксановой эмульсии. Для определения возможности модифицирования акрилового ВД ЛКМ первоочередной задачей было определение структурированности краски при нанесении ее на вертикальные поверхности, зависящей от значений вязкости, двумя способами: теоретическим – при помощи уравнения Гута-Гольда и практическим – при помощи ротационного вискозиметра. Исследования физико-механических свойств ВД ЛКМ проводили по результатам оценки стойкости лакокрасочного покрытия к влажному истиранию и массовой доли нелетучих веществ согласно методикам государственных стандартов по испытаниям продуктов лакокрасочной промышленности. Контролируемыми параметрами оценки характера повышения гидрофобизации водно-дисперсионной краски при введении в ее состав эмульсии кремнийорганической смолы являлись: угол смачивания и свободная энергия поверхности. Результаты данного этапа отражены в главе 4.3.

Завершающим этапом сегментированного исследования работы является *VI этап – изучение состава ВД-АК, модифицированной эмульсией полиэтилгидросилоксана.* Сравнение с техническими характеристиками разработанного водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе акрила (ВД-АК) модифицированного разработанной в данной диссертационной работе эмульсией полиэтилгидросилоксана на водной основе с аналогом, в соответствии с ГОСТ Р 52020-2003 «Материалы лакокрасочные водно-дисперсионные. Общие технические условия». Согласно методике, описанной в нормативных документах, ЛКМ и покрытия на их основе проверяются по: внешнему соответствию (цвет и внешний вид), условной вязкости, массовой доли нелетучих веществ, pH, степени перетира, укрывистости, времени высыхания до степен 3, стойкость покрытия к статическому воздействию воды, а также смываемости пленки. Результаты данного этапа отражены в главе 4.4.

Таким образом, разработка дизайна сегментированного исследования позволила определить методику рецептурно-технологических принципов получения и введения модифицированной гидрофобизирующей эмульсии полиэтилгидросилоксана для повышения качества водно-дисперсионной акриловой краски и оценить изменение коллоидно-химических и физико-механических свойств как самого лакокрасочного материала, так и покрытия на его основе. При этом декомпозиция сегментированного эксперимента представлена следующими этапами: изучение коллоидно-химических свойств гидрофобизирующих смол; изучение влияния коалесценто-пластификаторов на эмульгатор эмульсии; подбор параметров получения эмульсии и установление возможности эмульгирования полиэтилгидросилоксана (ПЭГС) в диапазоне температур методом инверсии фаз; изучение влияния наноразмерного наполнителя на свойства покрытий ВДК; оценка эффективности гидрофобизации водно-дисперсионной краски на основе акрила (ВД-АК); изучение состава ВД-АК, модифицированной эмульсией полиэтилгидросилоксана.

3.2 Коллоидно-химические свойства полиэтилгидросилоксана

Кремнийорганическая жидкость, выступившая в данной работе основным агентом гидрофобизации, является по своей химической природе высокомолекулярным соединением, полученным методом гидролиза метилдихлорсилана.

В отличие от низкомолекулярных и минеральных веществ в высокомолекулярных системах главными силами, определяющими основные коллоидно-химические свойства, являются ван-дер-ваальсовы и водородные связи. Они играют важнейшую роль в формировании надмолекулярной структуры полимеров, определяя в них уровень внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Усиление влияния ван-дер-ваальсового взаимодействия напрямую связано с ростом молекулярной массы [73]. Поскольку данные силы также отвечают за поверхностные свойства сформированного на основе полиэтилгидросилоксана

покрытия, нельзя провести нейтрализационную модификацию при помощи аминов и щелочей (и под действием платинового катализатора), обеспечивающую повышение водорастворимости полимера, однако напрочь снижающую последующую гидрофобность покрытий на его основе.

Ввиду вышеуказанных причин и при прочих равных условиях (химический состав, химическая структура, способ получения) основными факторами, влияющими на коллоидно-химические свойства полиэтилгидросилоксана (ПЭГС) в качестве эмульгируемого компонента при получении гидрофобизирующей водной дисперсии, являются молекулярная масса и связанная с ней вязкость и угол смачивания.

Таким образом, целью исследования являлось установление коллоидно-химических свойств гидрофобизирующих жидкостей на основе полиэтилгидросилоксана различных производителей для выявления наиболее перспективного эмульгатора для получения водных эмульсий. Результаты, описанные в данной части диссертационной работы, представлены в публикации автора [74]

Для проведения сравнительной оценки были выбраны две гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости (ГКЖ) различных производителей: ООО «Силан» и ООО «Химпродукт». Физико-химические характеристики ГКЖ 136-41 (ГКЖ-94) обоих производителей соответствуют ГОСТ 10834-76 «Жидкость гидрофобизирующая 136-41. Технические условия».

Анализ ИК-спектров в областях отпечатков пальцев и колебаний двойных и тройных связей, соответствующих частотам излучения $400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.3), показал, что в отличие от других полиалкилсилоксанов особенностью полиэтилгидросилоксана является выраженная полоса поглощения при 2165 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям группы Si-H, а также деформационным колебаниям SiCH_3 при $800\text{--}880\text{ см}^{-1}$, что присутствует у ГКЖ обоих производителей. Разность интенсивностей пиков в этих областях можно объяснить различиями типов заместителей мономера -RSiH-. Этильная группа наиболее заметна и проявляется в области симметричных и ассиметричных колебаний $\text{-CH}_2\text{-}$

групп (2925 и 2960 см^{-1} , соответственно), а также их деформационных колебаний (полосы 1260 и 1405 см^{-1}) и косвенно подтверждается полосой характерных валентных колебаний Si-C при 760 см^{-1} . При этом каких-либо спектров примесных соединений выявлено не было, что говорит об отсутствии растворителя в данных кремнийорганических жидкостях и о концентрации продукта, близкой к 100 %.

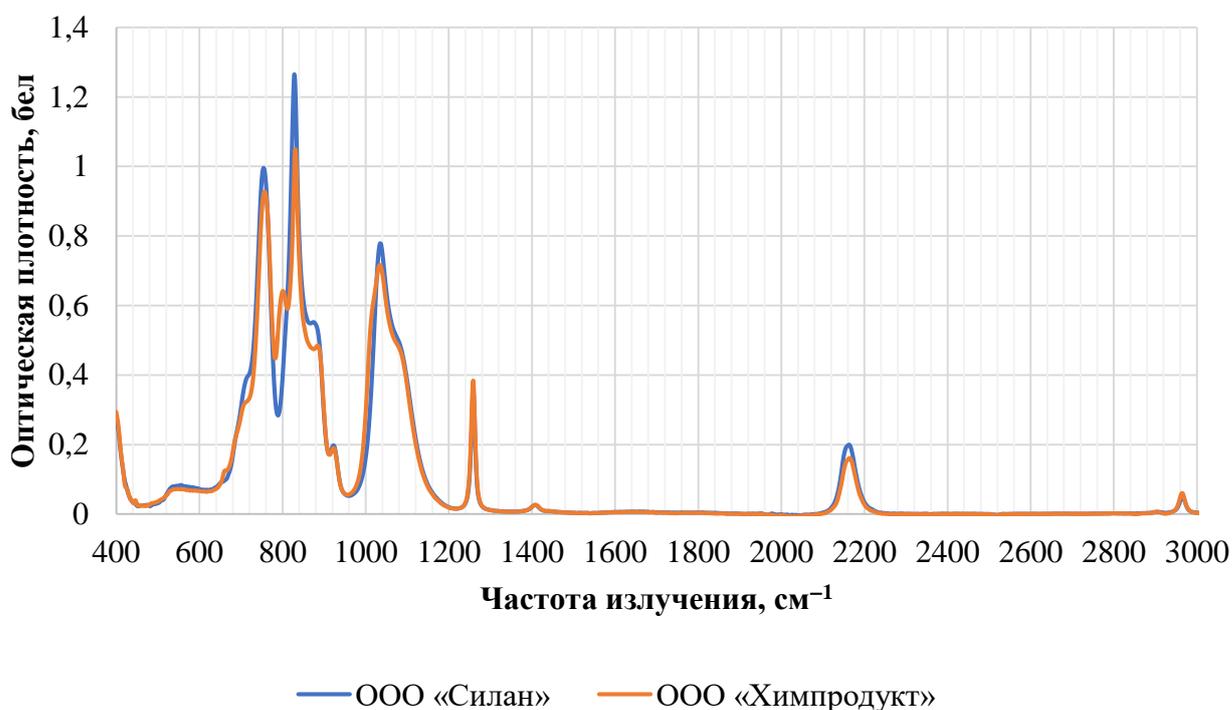


Рисунок 3.3 – ИК-спектры поглощения кремнийорганических жидкостей различных производителей

Из ключевых отличий на ИК-спектрах можно отметить некоторое уширение области 1020–1080 см^{-1} валентных колебаний Si-O-Si ГКЖ производства ООО «Химпродукт», что может свидетельствовать о ее более высокой молекулярной массе.

Поскольку основным показателем, прямо пропорциональной зависящим от молекулярной массы, является вязкость, было решено провести оценку реологического поведения полиэтилгидросилоксана с использованием ротационного вискозиметра Rheotest RN 4.1 (Германия). Испытания проводились с использованием цилиндрической системы Searle, которая позволяет легко термостатировать систему. Эксперимент был разработан с учетом опытных данных

по определению максимальной величины градиента скорости сдвига (600 c^{-1}), при котором не наблюдается существенное нелинейное изменение характера зависимости [40].

Динамическая вязкость (η) ГКЖ обоих производителей схожа с вязкостью низкомолекулярных жидкостей и не зависит от скорости сдвига (рисунок 3.4). В данном случае можно отметить, что выполняется закон Ньютона, согласно которому сдвиговое напряжение линейно зависит от градиента скорости сдвига D , как $\tau = \eta \cdot D$.

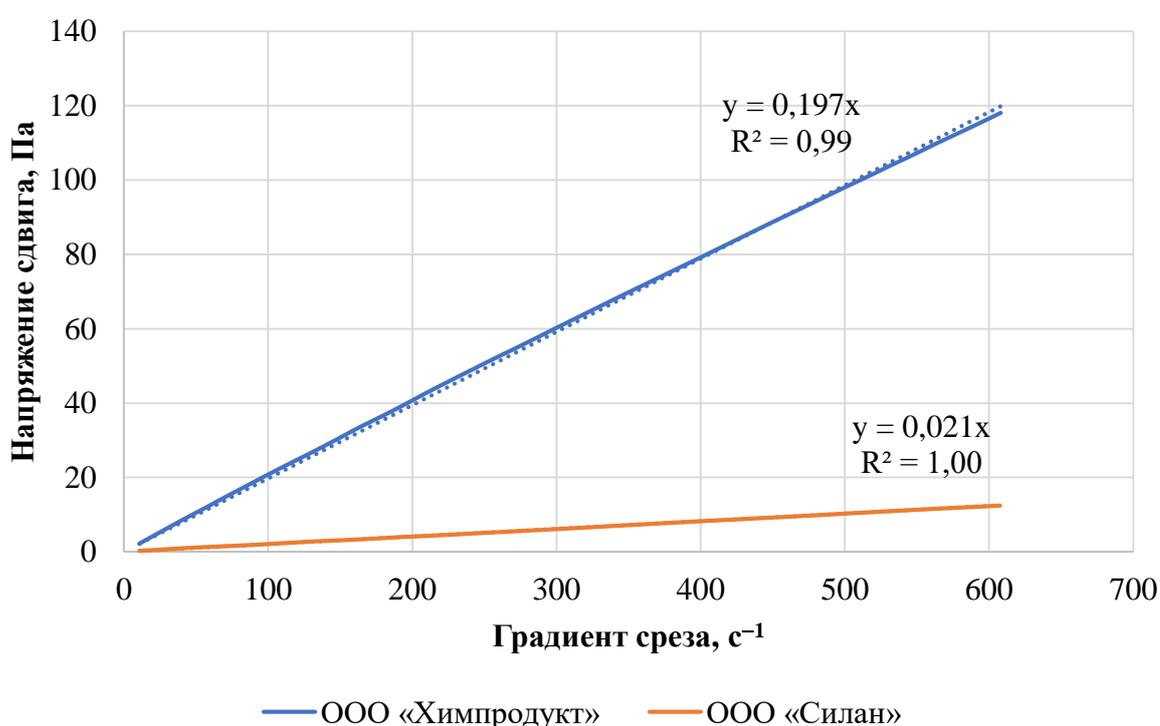


Рисунок 3.4 – Зависимость напряжения сдвига от градиента сдвига кремнийорганических жидкостей различных производителей

В свою очередь полимеры с высокой молекулярной массой должны демонстрировать вязкопластичное (или бингамовское) течение и устанавливающийся пластичный характер только после достижения предела текучести τ_T . Данный эффект связан с пластификационным вытягиванием волокон макромолекул при усилении сдвига и их ориентационным упорядочением. Это можно отметить и в характере падения динамической вязкости полидиметилсилоксана (ПДМС) при увеличении градиента γ (рисунок 3.4).

Считается, что значения динамической вязкости ПЭГС и ПДМС весьма похожи; небольшие различия могут отражать влияние температуры, диапазона молекулярной массы, метода отбора и, в данном случае, структуры. Из литературных источников (рисунок 3.5 [75]) известно, что в характере течения полисилоксанов присутствует выраженный предел текучести при градиенте сдвига от 130 c^{-1} даже при низких молекулярных массах (для ПДМС-100 – $162,38 \text{ г/моль}$).

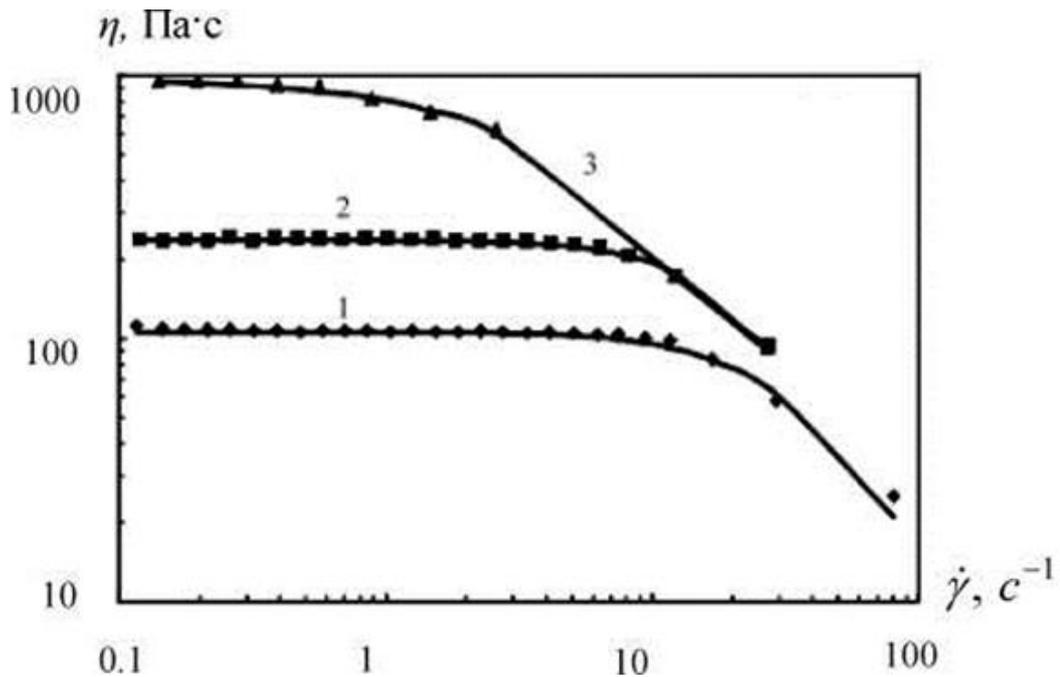


Рисунок 3.5 – Зависимость динамической вязкости ПДМС различной молекулярной массы от скорости сдвига при температуре 294 К [75]:
ПДМС-100 (1), ПДМС-200 (2), ПДМС-1000 (3)

Выраженный линейный характер реологических кривых (рисунок 3.4) с точными значениями динамической вязкости, независящей от скорости сдвига, говорит о низкой молекулярной массе ГКЖ обоих производителей, однако у производителя ООО «Химпродукт» ГКЖ показывает значение $\eta=197 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, против $\eta=21 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ у производителя ООО «Силан», что при отсутствии примесей и растворителей говорит о значительно более высокой молекулярной массе у продукта первого производителя по сравнению со вторым.

Поскольку, как было отмечено выше, молекулярная масса полимера имеет существенное влияние на ван-дер-ваальсовы силы, столь существенная разница в

вязкости может свидетельствовать о различной гидрофобизирующей способности данных смол.

Гидрофобные свойства полученных пленок оценивали по значениям угла смачивания при помощи прибора KRUSS DSA 30. В качестве тестовой жидкости использовалась дистиллированная вода (рисунок 3.6).

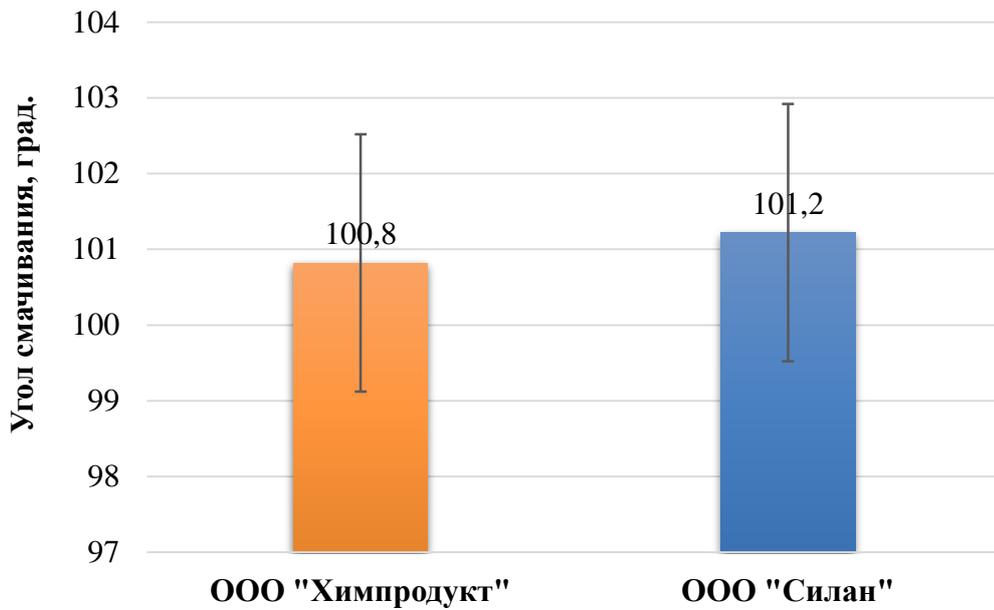


Рисунок 3.6 – Угол смачивания отвержденных покрытий из ГКЖ-94 различных производителей

Несмотря на различие в молекулярной массе полиэтилгидросилоксана различных производителей угол смачивания покрытий на их основе отличается незначительно: $100,8^\circ$ у производителя ООО «Химпродукт» против $101,2^\circ$ у производителя ООО «Силан» при уровне стандартной ошибки $\pm 1,7^\circ$, что позволяет охарактеризовать данную разницу в величинах статистически ничтожной.

Таким образом, сравнительный анализ полиэтилгидросилоксана двух производителей показал идентичность значений угла смачивания полимерной пленки, образованной после полного высыхания смолы. Анализ химической идентичности показал уширение области $1020\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ валентных колебаний Si-O-Si кремнийорганической смолы производства ООО «Химпродукт». Значение показателя динамической вязкости для продукта данного производителя, равное $\eta=197\text{ мПа}\cdot\text{с}$, в 9 раз превышает аналогичное значение, зафиксированное для

полиэтилгидросилоксана ООО «Силан». Все вышеперечисленные показатели свидетельствуют о более высокой молекулярной массе полиэтилгидросилоксана производства ООО «Химпродукт». Изучение перечисленных параметров позволило установить основные отличительные характеристики смол разных производителей, указывающие на различие молекулярной массы, которая будет оказывать влияние на эмульгирующую способность полиэтилгидросилоксана и, как следствие, рецептурно-технологические параметры получения гидрофобизирующих водных эмульсий, предназначенных для обработки поверхности различных строительных материалов. Обосновано, что полиэтилгидросилоксан производства ООО «Химпродукт» является более предпочтительным для использования в качестве компонента при получении гидрофобизирующей водной эмульсии.

3.3 Модифицирование поливинилового спирта, как эмульгатора гидрофобизирующей эмульсии на основе полиэтилгидросилоксана

В результате ранее проведенных исследований был изучен механизм коалесценции частиц водной эмульсии кремнийорганической смолы [35]. В рамках данного исследования целью является формирование пленки гидрофобизатора с максимальным углом смачивания. Ввиду этого, необходимо добиваться максимальной пластификации молекул эмульгатора (поливинилового спирта) на оболочке частиц при минимальном воздействии на кремнийорганическую смолу, находящуюся в ядре. Ранее автором настоящей диссертационной работы уже было изучено влияние поливинилового спирта как эмульгатора при создании эмульсии на полимерной основе [76] и обозначены основные технологические параметры ее получения [77]. На основании полученных результатов в данных научно-исследовательских работах и была построена дальнейшая работа.

В результате воздействия с альдегидами в кислой среде кремнийорганической смолы возможно образование поливинилацеталей, что несомненно изменит как эмульгирующую способность кремнийорганической

смолы, так и повлияет на скорость и ход коалесценции капель эмульсии. Поэтому, выделив ряд наименований коалесцентов [[78]] (см. таблица 2.4), как часто применяемых в кремнийорганических эмульсиях в качестве пластифицирующих или ацеталирующих компонентов системы из-за своей структуры – величины углеродных атомов цепи, важно изучить влияние их не только на формирование структуры разрабатываемой эмульсии, но и установить влияние на рецептурно-технологические параметры ее получения.

Водородный показатель растворимости (dH) глиоксаля и glutарового альдегида характеризуется существенно более низкими значениями в сравнении с водой (dH=42) – дисперсионной средой эмульсии (см. таблица 2.4). Ввиду различия в значениях параметров растворимости dH представленных альдегидов, было решено проверить их коалесцирующую способность по отношению к эмульсиям разработанных составов. Для это была проведена оценка краевого угла смачивания составов эмульсии с использованием в модифицированного ПВХ и различных видов коалесцентов.

Гидрофобизирующая эмульсия изготавливается методом инверсии фаз при повышенной температуре. Вначале приготавливается 10 % вводный раствор эмульгатора. При 65–70 °С и слабом перемешивании постепенно всыпается порошок поливинилового спирта, не допуская его коагуляцию. При достижении прозрачности полученного раствора эмульгатора в него малыми порциями при медленном перемешивании вводится один из модификаторов.

Непосредственно процесс эмульгирования кремнийорганической жидкости выполняется следующим образом. В стакан-рубашку, предварительно подключенный к термостату, помещается кремнийорганическая смола (40 масс.%), постепенно поднимается температура до 60 °С. После чего в него равномерно закачивается раствор эмульгатора (60 масс.%) в течении 70–80 мин при диспергировании на максимальной скорости (10 тыс. об/мин) до видимого изменения структуры (инверсии фаз). Приготовленная эмульсия остужается, после чего в нее добавляют коалесцент в заданном количестве.

Для оценки эффективности модифицирования и коалесцирующей

способности изучаемых добавок готовая эмульсия наносится на поверхность плотных стекол и высушивается при комнатной температуре 2 суток. Угол смачивания определяется при помощи прибора для измерения угла смачивания Kruss DSA 30 при использовании программного обеспечения ADVANCED (KRUSS GmbH, Германия).

Для оценки эффективности модификации эмульгатора гидрофобизирующей эмульсии и ее коалесценции были изготовлены и испытаны следующие составы (таблица 3.1). Результаты исследования отражены в публикации автора работы [23].

Таблица 3.1 – Вид и количество модификаторов и коалесценто в составе эмульгатора ПВС

Модификаторы эмульгатора, масс.%											
Глиоксаль				Глутаровый альдегид				ТМГУ			
5		10		0,2		0,5		5		10	
Коалесценты эмульсии, масс.%											
Агенты ацеталирования ПВС						Пластификаторы ПВС					
Глиоксаль		Глутаровый альдегид		ТМГУ		Этиленгликоль		Пропиленгликоль		Глицерин	
0,5	2	0,5	2	0,5	2	8	15	8	15	8	15

Контрольными являлись составы без модификатора и коалесцента, а также без коалесцента с различным содержанием модификатора и без модификатора с различным содержанием коалесцента. Тем самым было исследовано 90 составов эмульсий (приложение А).

Для обработки данных и проведения аналитики использовался метод математического планирования эксперимента. Кривые зависимостей угла смачивания от количества модификатора и вида коалесцента были построены на основе полиномиальной аппроксимации функций с коэффициентом доверительной вероятности $p \geq 0,9$.

Составы с глиоксалем в качестве модификатора в количестве от 0 % (контроль) до 10 % от массы эмульсии во всем диапазоне концентраций, показывают углы смачивания, характерные для гидрофобных поверхностей ($> 90^\circ$) (рисунок 3.7). Увеличение концентрации глиоксаля приводит к повышению угла с 90° до 105° . Использование глутарового альдегида, глиоксаля и ТМГУ в качестве коалесценто́в не показало значительного изменения угла смачивания.

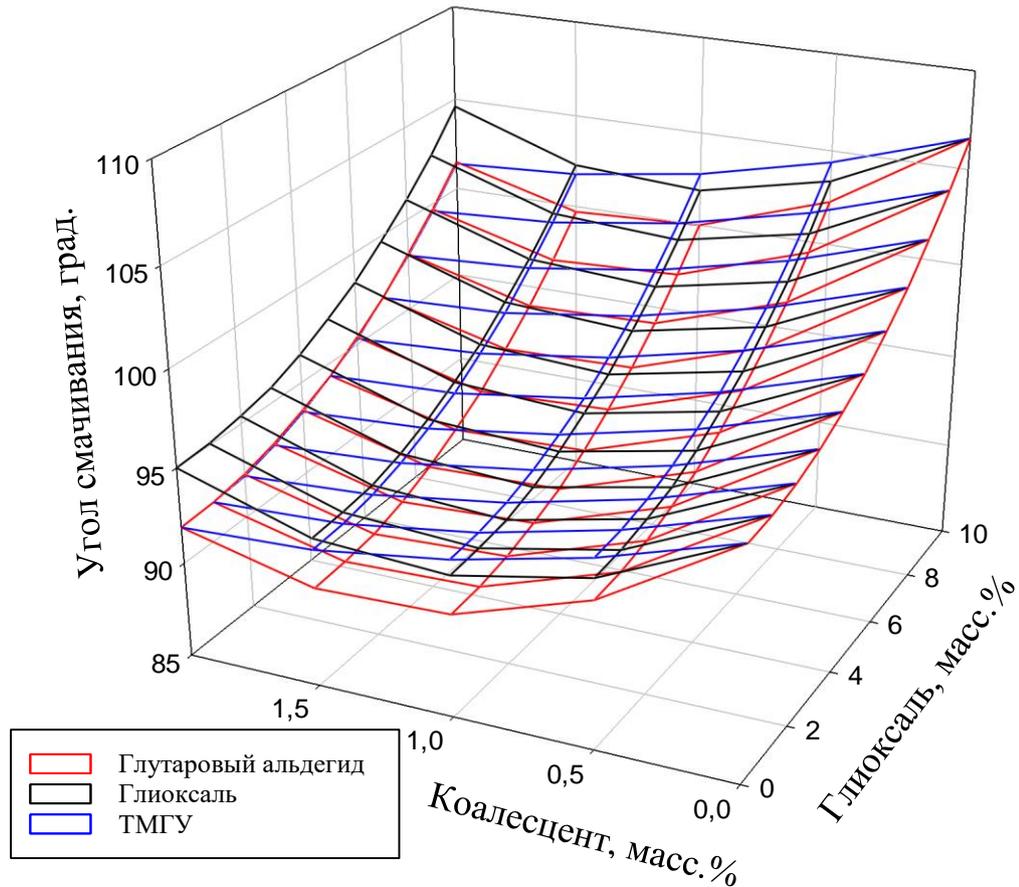


Рисунок 3.7 – Изменение угла смачивания эмульсии с ПВС, модифицированной глиоксалем, в зависимости от вида и количества агента ацеталирования ПВС как коалесцента

При предварительной модифицировании эмульгатора глутаровым альдегидом в количестве от 0 до 0,5 масс.% от итоговой массы эмульсии также не происходит значительного повышения угла смачивания (рисунок 3.8). Наилучшим углом смачивания 106° характеризуется состав, содержащий 0,3 масс.% глутарового альдегида без дополнительного коалесцента. Введение глутарового

альдегида, глиоксаля и ТМГУ в качестве коалесцентов показывает для всех веществ схожую картину снижения угла смачивания с 105° до 90° . Это может свидетельствовать о возможности данных альдегидов увеличивать жесткость макромолекул поливинилового спирта после приготовления эмульсии при возможном испарении глутарового альдегида при заданном температурном режиме эмульгирования.

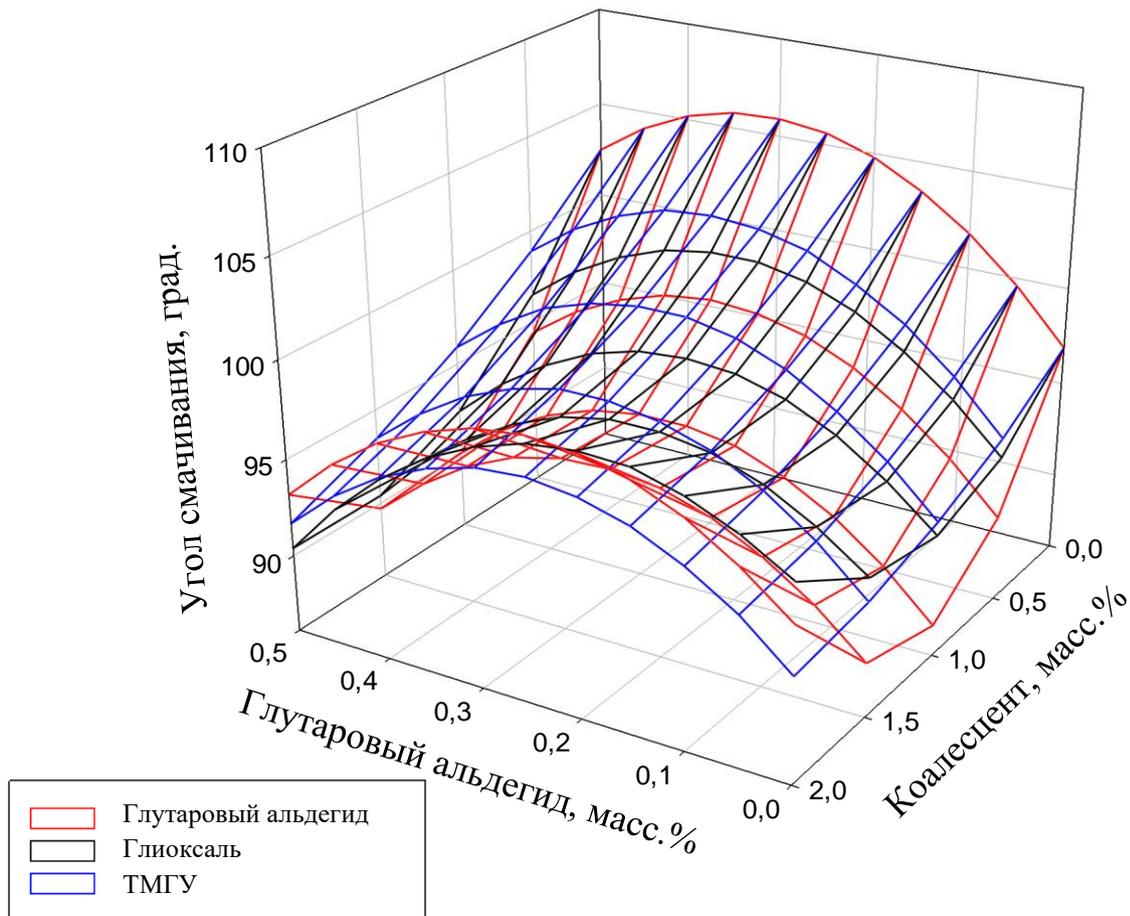


Рисунок 3.8 – Изменение угла смачивания эмульсии с ПВС, модифицированным глутаровым альдегидом, в зависимости от вида и количества агента ацеталирования ПВС как коалесцента

Другую картину показывает гидрофобизирующая эмульсия, модифицированная ТМГУ (рисунок 3.9). В процессе эмульгирования ТМГУ способен к элиминированию формальдегида, который взаимодействует с ПВС [79]. Покрытия, формируемые из нее при непосредственном введении ТМГУ без коалесцента, не показывают высоких значений угла смачивания ($>90^\circ$) во всем

диапазоне концентраций модификатора. Введение ТМГУ в качестве коалесцентов так же не приводит к значительному изменению угла смачивания. Однако глутаровый альдегид и глиоксаль при введении в состав полученной эмульсии в количестве от 1 до 2 масс.% повышают угол смачивания на $5\text{--}10^\circ$ и $10\text{--}15^\circ$ соответственно. Это можно объяснить их хорошей сшивающей способностью, что в результате создает водонерастворимую пленку на поверхности материалов, пропитанную гидрофобизирующей смолой.

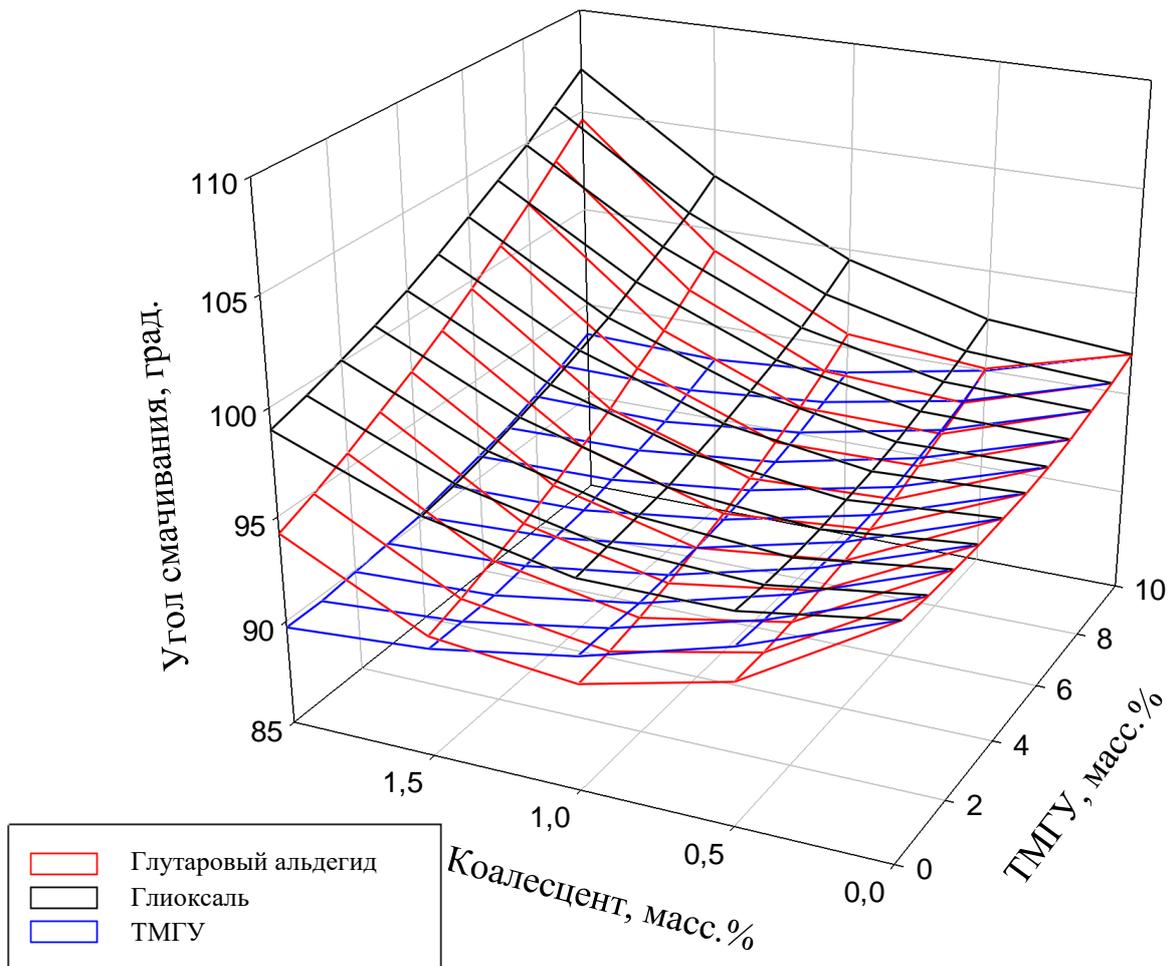


Рисунок 3.9 – Изменение угла смачивания эмульсии с ПВХ, модифицированной тетраметилолгликолурилом,

в зависимости от вида и количества агента ацеталирования ПВХ как коалесцента

Из приведенных результатов испытаний и теоретической способности диальдегидов к межмолекулярной сшивке можно сделать вывод о плохой коалесцирующей способности эмульсий гидрофобизатора, на основе

модифицированного поливинилового спирта [23]. Однако использование коалесцентов с более высоким значением водородной составляющей параметра растворимости dH , каковыми являются этиленгликоль, пропиленгликоль и глицерин, может позволить увеличить угол смачивания покрытий за счет лучшей растворимости в их водных растворах поливинилового спирта.

Модифицирование ПВС этиленгликолем, пропиленгликолем и глицерином приводит к потере способности ПВС к эмульгированию, инверсия фаз не происходит, полученная эмульсия расслаивается в течении короткого времени. Дальнейшее исследование направлено на изучение коалесценции эмульсии гликолями (см. таблица 2.3).

Введение глицерина в качестве коалесцента в эмульсию, приготовленную на основе модифицированного глиоксалем ПВС, показывает линейное снижение угла смачивания во всем диапазоне концентраций (рисунок 3.10). Это говорит о его неспособности к коалесценции данной системы. Использование пропиленгликоля при малой концентрации глиоксаля (до 5 масс.%) позволяет увеличить угол смачивания до 104° . При концентрации глиоксаля выше 5 масс.% повышение угла не происходит, вероятнее всего, из-за затруднений в пластификации сшитого поливинилового спирта. Этиленгликоль, в свою очередь, при малом введении (от 4 до 10 масс.%) в состав готовой эмульсии приводит к увеличению угла смачивания (вплоть до 108°) при всех концентрациях глиоксаля. Увеличение концентрации этиленгликоля (8 масс.% и более) снижает угол смачивания ввиду его хорошей способности к гидрофилизации кремнийорганической смолы [35].

Гидрофобизирующая эмульсия, модифицированная ТМГУ, при отверждении изменяет угол смачивания в зависимости от концентрации и вида коалесцента, совершенно не зависит от концентрации ТМГУ (рисунок 3.11). Так, характерное коалесцирующее действие этиленгликоля в составе гидрофобизирующей эмульсии наблюдается во всем диапазоне концентраций введения ТМГУ. Этиленгликоль в количестве 3–6 масс.% показывает максимальный угол смачивания выше 105° , который при дальнейшем увеличении концентрации выше 8 масс.% снижается на $5\text{--}10^\circ$, за счет сильной гидрофилизации кремнийорганической смолы.

Пропиленгликоль, в изучаемом диапазоне концентраций (от 0 до 15 масс.%) показывает равномерное, почти линейное, повышение угла смачивания до 108° . Более слабая коалесцирующая способность пропиленгликоля, по сравнению с этиленгликолем, связана как с большой его молярной массой, так и меньшими значениями водородной dH и полярной dP составляющих показателя растворимости. Главным здесь стоит отметить влияние именно молярной массы на коалесцирующую способность, поскольку глицерин, обладающий сравнительно высокими dH и dP , не показывает коалесцирующую способность во всем диапазоне концентраций.

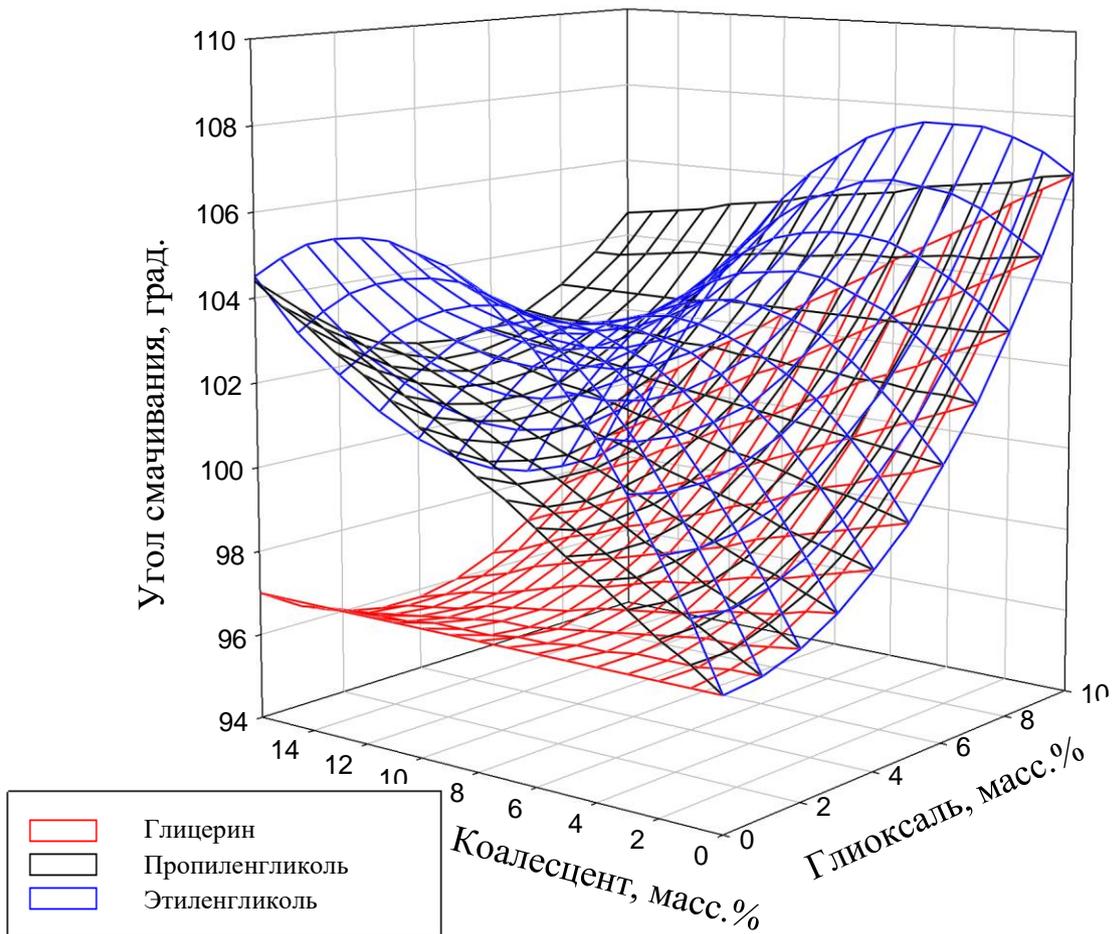


Рисунок 3.10 – Изменение угла смачивания эмульсии с ПВХ, модифицированным глиоксалем,

в зависимости от вида и количества пластификатора ПВХ как коалесцента

Гидрофобные покрытия, сформированные из эмульсии, модифицированной глутаровым альдегидом, показывают повышение угла смачивания уже при малых

концентрациях модификатора (от 0,2 масс.%) (рисунок 3.12). При увеличении количества введения глутарового альдегида выше 0,4 масс.% не происходит значительного изменения угла и, как следствие, считается избыточным и технически неоправданным.

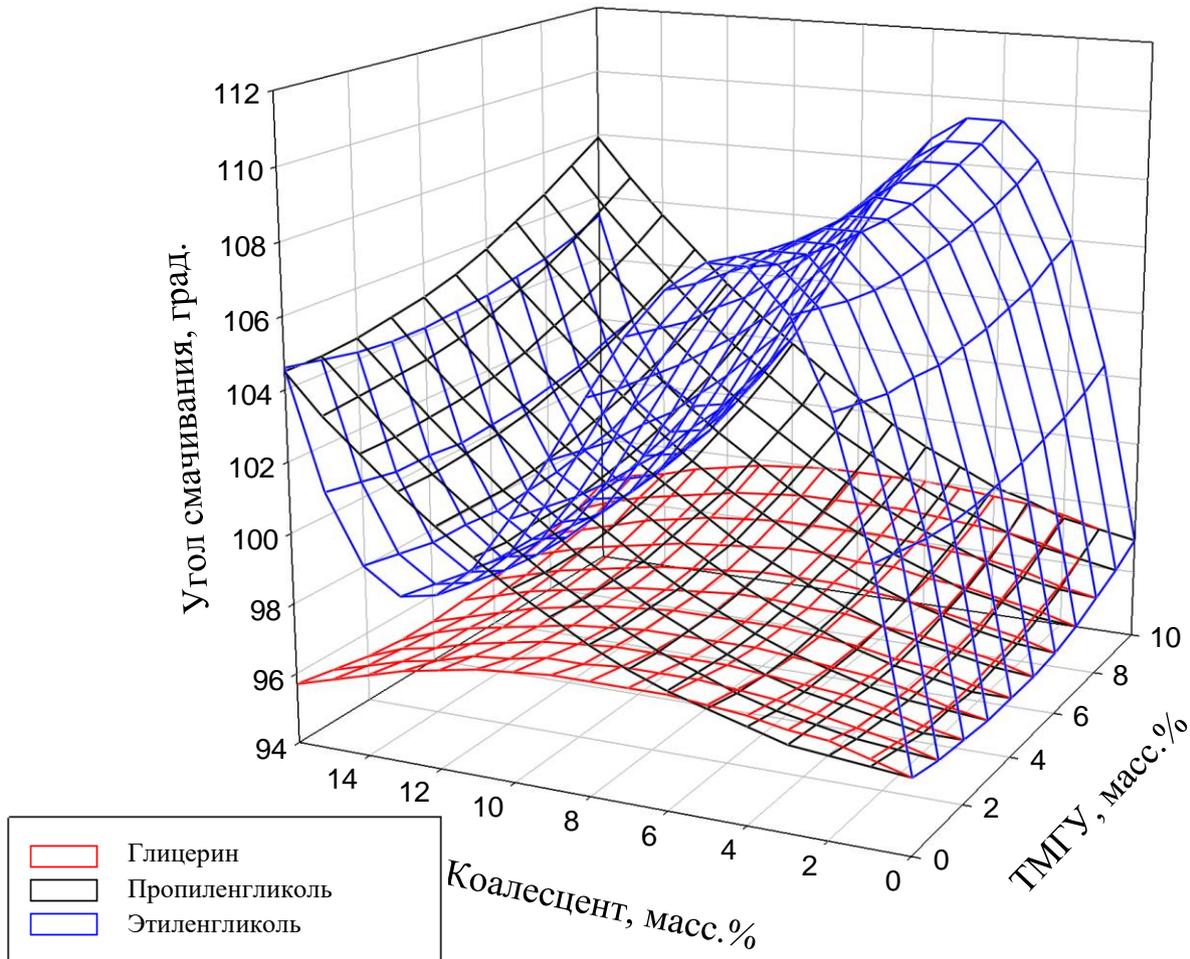


Рисунок 3.11 – Изменение угла смачивания эмульсии с ПВС, модифицированной тетраметилолгликолурилом, в зависимости от вида и количества пластификатора ПВС как коалесцента

Здесь можно отметить слабую коалесцирующую способность глицерина и пропиленгликоля при их введении в количестве до 15 масс.% от массы эмульсии. Ранее выдвинутое предположение о возможности увеличения жесткости макромолекул поливинилового спирта косвенно подтверждается способностью к пластификации пропиленгликолем только при малой концентрации модификатора

(до 0,15 масс.%).

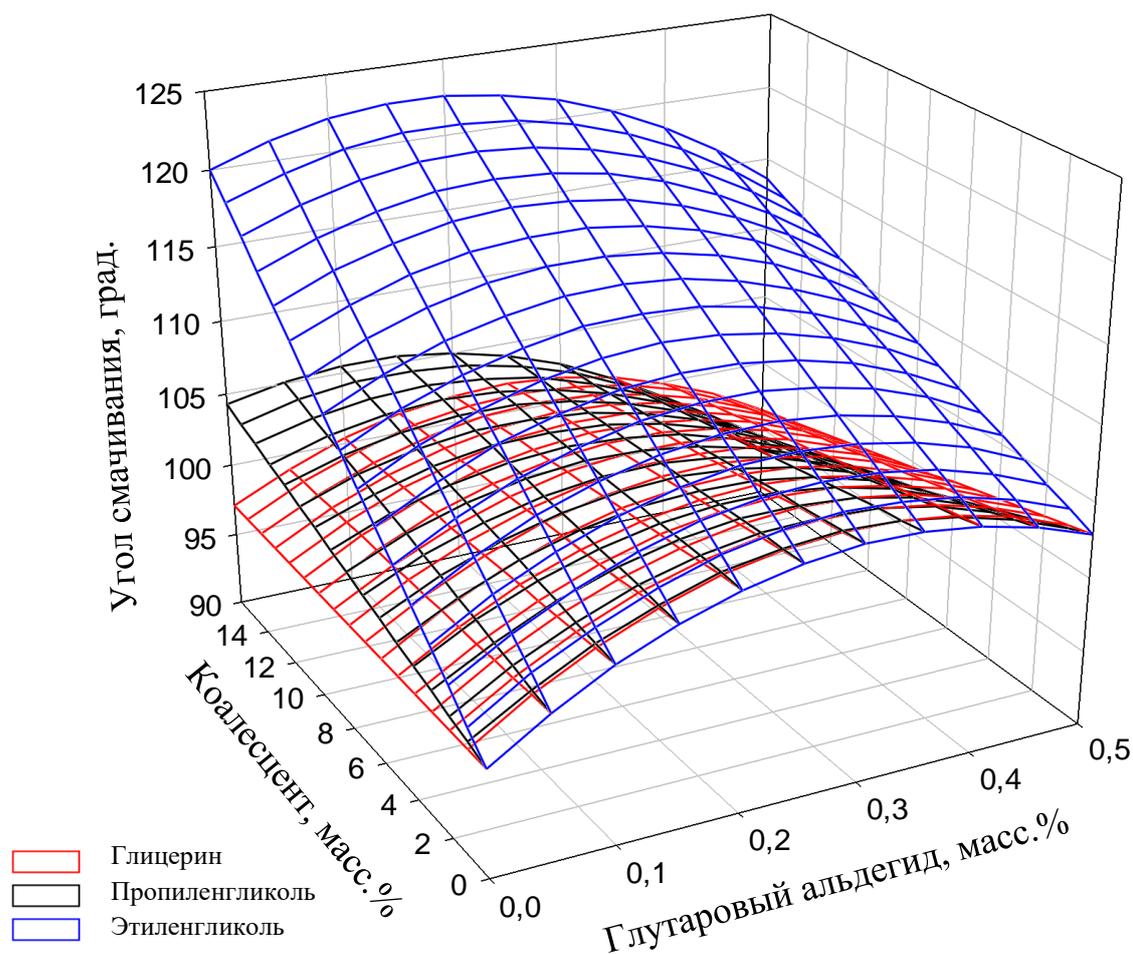


Рисунок 3.12 – Изменение угла смачивания эмульсии с ПВС, модифицированным глутаровым альдегидом,

в зависимости от вида и количества пластификатора ПВС как коалесцента

Использование в качестве коалесцента этиленгликоля позволяет получать высокие углы смачивания ($>120^\circ$) во всем изучаемом диапазоне концентраций модификатора. Самые высокие значения показывают составы с 15 масс.% содержанием этиленгликоля в составе гидрофобизирующей эмульсии, модифицированной глутаровым альдегидом в концентрации 0,1–0,25 масс.%.

Встраиваясь в межмолекулярное пространство ПВС (рисунок 3.13), и, взаимодействуя с его гидроксильными группами с предположительным образованием ацеталей, глутаровый альдегид создает необходимую гетерогенность между плотно упаковываемыми цепочками ПВС, но при этом не настолько

сильную, которая могла бы привести к аморфизации ПВС и ослабеванию его стерической функции при стабилизации капель ПЭГС.

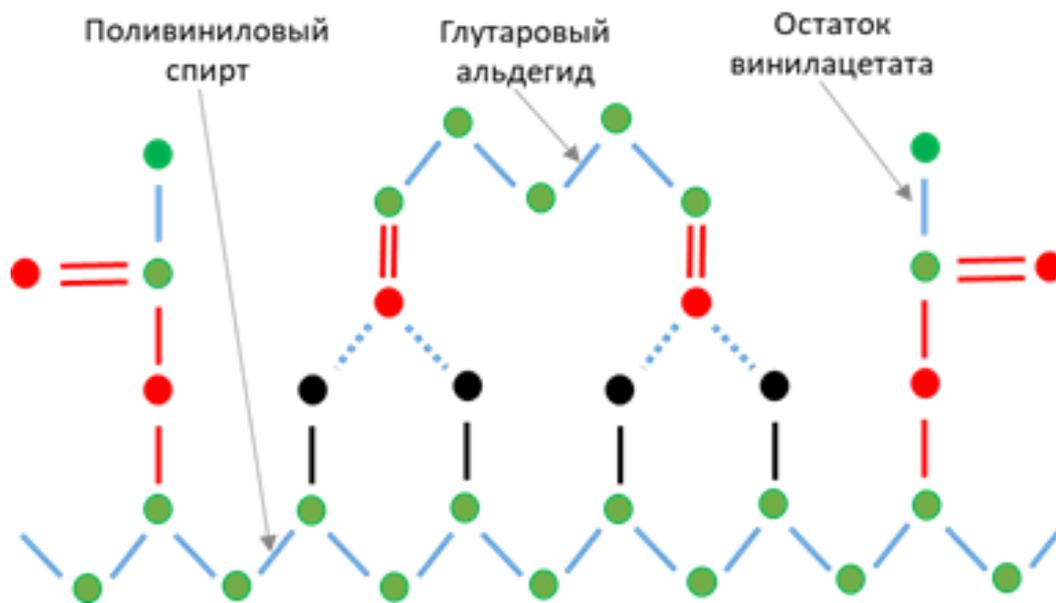


Рисунок 3.13 – Структурообразование макромолекул ПВС

совместно с глутаровым альдегидом: — — валентная связь;

... — ван-дер-ваальсовая связь; ● — атом углерода;

● — атом кислорода; ● — гидроксильная группа

Таким образом, в результате проведенных исследований была выявлена возможность модифицирования эмульгатора гидрофобизирующей эмульсии с целью увеличения угла смачивания. Наиболее подходящим для этих целей является глутаровый альдегид в количестве 0,1–0,25 масс.% от общей массы эмульсии. За счет потенциального ацеталирования поливинилового спирта в процессе эмульгирования при повышенной температуре, увеличивается жесткость макромолекул ПВС, но ухудшается коалесценция частиц эмульсии при высыхании. Наиболее подходящим, из рассмотренных веществ, в качестве коалесцента гидрофобизирующих эмульсий является этиленгликоль, который способен в малых дозах 3–6 масс.% увеличивать угол смачивания сформированных покрытий из немодифицированных эмульсий до 110° и модифицированных глутаровым альдегидом до 125° .

3.4 Технологические особенности наполнения полиэтилгидросилоксана

Изменение пластических свойств ПВС под действием агента ацеталирования непосредственно формирует его способность к эмульгированию полиэтилгидросилоксана (ПЭГС). Это напрямую влияет на коагуляционную устойчивость и размер капель эмульсии, вызванную динамичностью и подвижностью адсорбционно-сольватного слоя, а также может сказываться на технологических свойствах, выраженных в температуре эмульгирования, конечной густоте и тиксотропности продукта.

Для изучения технологических особенностей получения эмульсии на основе модифицированного ПВС были приготовлены 3 состава эмульсии при различной температуре термостатирования: 20, 40 и 60 °С. В предварительно прогретую до требуемой температуры полисилоксановую смолу ПЭГС, взятую в количестве 120 г, постепенно с постоянной скоростью 150 мл/ч вливался 12 % раствор ПВС, модифицированный 0,25 %-ами глутарового альдегида, при скорости эмульгирования диспергирования 10 тыс. об/мин. вплоть до видимой инверсии фаз. Тем самым можно косвенно оценить точку инверсии по полученной концентрации ПЭГС в эмульсии (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Составы эмульсий ПЭГС, полученных с использованием модифицированного ПВС

	Температура эмульгирования, °С	20	40	60
Компоненты эмульсии, масс. %	ПЭГС	44,09	41,81	35,20
	Глутаровый альдегид	0,17	0,17	0,19
	ПВС	6,69	6,96	7,75
	Вода	49,05	51,05	56,85

Для оценки плотности адсорбционно-сольватного слоя было решено провести съемку реологических кривых при повышении градиента среза и его понижении (прямом и обратном ходу) при комнатной температуре (рисунок 3.14).

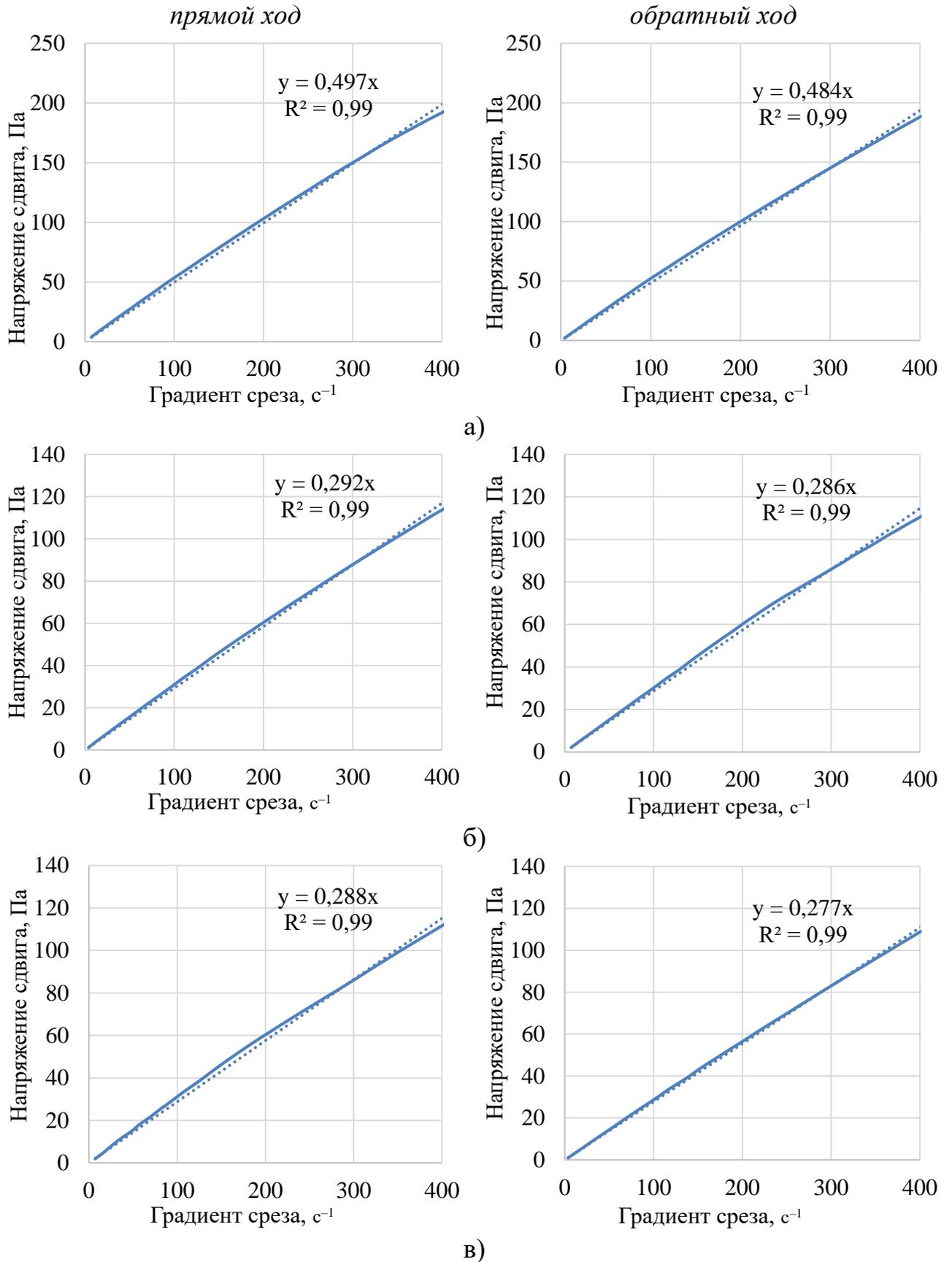


Рисунок 3.14 – Реограммы эмульсии ПЭГС, полученных с использованием модифицированного ПВС при различной температуре:
а – 20 °С; б – 40 °С; в – 60 °С

Понижение количества ПЭГС в составе эмульсий при увеличении температуры эмульгирования связано как со смещением гидрофильно-липофильного баланса модифицированного ПВС, так и с уменьшением вязкости ПЭГС. Поскольку ПЭГС основной агент гидрофобизации, понижение его концентрации критично. В дополнение это может говорить об увеличении размера капель эмульсии, а также уменьшении плотности адсорбционно-сольватного слоя на поверхности этих капель.

Реологические кривые, полученные методом ротационной вискозиметрии, показывают с высокой степенью достоверности ($R^2 \approx 1$) линейный ньютоновский характер течения как при прямом, так и обратном ходе. Изменение температуры эмульгирования не приводит ко сколь-либо заметному отклонению от ньютоновского закона, что может говорить об неизменности свойств модифицированного ПВС, находящегося на границе раздела «ПЭГС – вода». Низкая разница (2–4 %) между значениями ньютоновской вязкости при прямом и обратном ходе также свидетельствует об отсутствии тиксотропии, что может говорить об очень слабом взаимодействии молекул эмульгатора как с растворителем, так и между собой. Уменьшение же абсолютных значений вязкости при увеличении температуры эмульгирования, согласно закону Эйнштейна для сферических частиц, связано исключительно с уменьшением объемной доли ПЭГС в составе эмульсии и связанного с этим размером частиц. Повышение температуры приводит исключительно к повышению подвижности молекул ПВС и смещению адсорбционно-сольватного равновесия в сторону растворителя при нагреве.

Исходя из этого можно предположить, что модифицированный ПВС формирует на поверхности капель эмульсии твердые плотные оболочки, неразрушающиеся даже при высокой скорости сдвига (до 400 с^{-1}). Однако, повышение температуры приводит к уменьшению эмульгирующей способности модифицированного ПВС, что требует интенсивного охлаждения при его введении в ПЭГС.

Понижение температуры эмульгирования в свою очередь может значительно увеличивать вязкость эмульгируемого ПЭГС, что может напрямую влиять как на

размер частиц, так и на конечную концентрацию эмульсии. Для изучения влияния температуры на вязкость ПЭГС было решено ввести в него добавку-загуститель аморфный кремнезем – аэросил. В предыдущих главах (см. главу 3.2) было отмечено сходство ПЭГС и ПДМС, для загущения которого в производстве широко используется именно аэросил. В дополнение к этому аэросил значительно увеличивает твердость покрытий после высыхания (результаты представлены в гл. 4.2 настоящей диссертации). Однако, при введении загустителя – аэросила в ПЭГС, наблюдается следующая картина преобразования капель эмульсии (рисунок 3.15). Образуется многослойность и полидисперсность частиц аэросила в капле полисилоксановой смолы, что свидетельствует о неподходящем режиме смешивания.

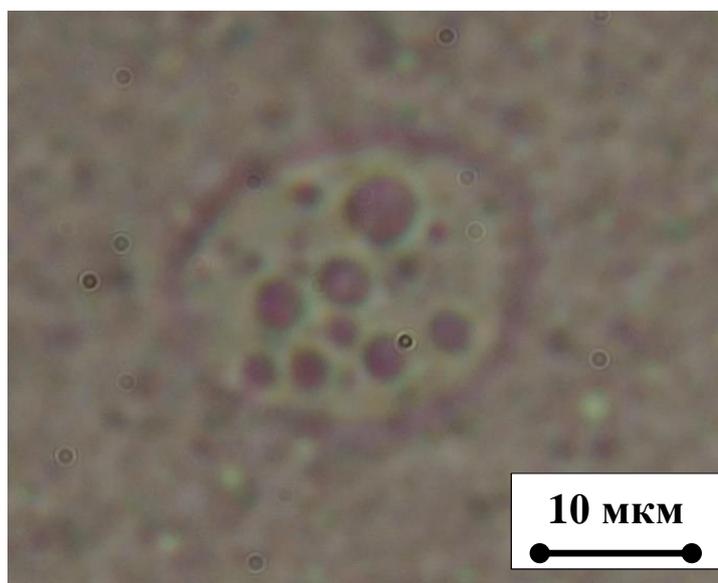


Рисунок 3.15 – Везикулярная структура эмульсии с аэросилом, диспергированным в ПЭГС
(оптический просвечивающий микроскоп ПОЛАМ Р-312)

Таким образом, для получения устойчивого раствора аэросила в ПЭГС была использована схема получения вазелина из ПДМС [80]. Жидкость в течение 2–2,5 ч нагревается до 110 °С. Затем малыми порциями подают необходимое количество аэросила и перемешивают смесь в течение 15 мин при атмосферном давлении. После этого в смесителе создавали давление 300–350 мм рт. ст. и продолжают смешивание со скоростью 1500 об/мин еще 20 мин. Затем мешалку останавливают,

выдерживают реакционную смесь еще 2 ч и берут пробу для определения вязкости. Концентрация аэросила ниже 0,5 масс.% не приводит к численно значимому изменению вязкости, а концентрация выше 0,8 масс.% приводит ко столь резкому росту, что вызывает гелеобразование ПЭГС (все компоненты эмульсии вводились в масс.%, далее по тексту – %). Динамическую вязкость определяли методом ротационной вискозиметрии, а реологические кривые аппроксимировали линейным ньютоновским законом. Концентрацию аэросила изменяли с шагом 0,1 % и испытывали в диапазоне температур от 20 до 90 °С с шагом в 10 °С (рисунок 3.16).

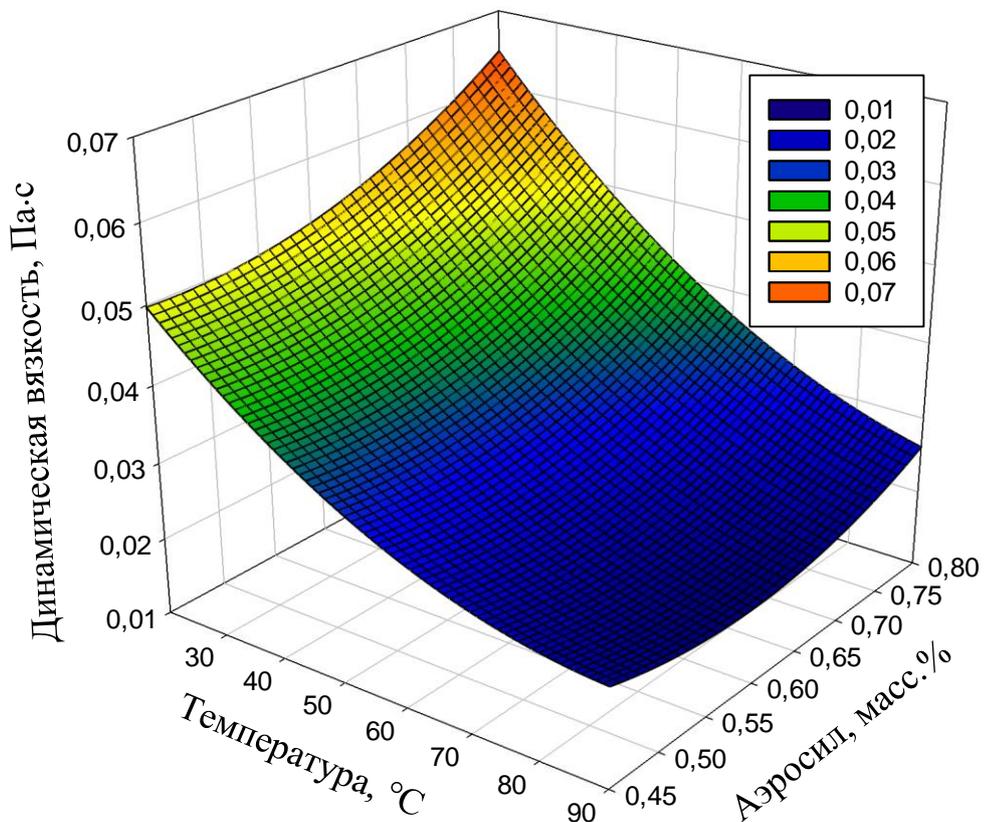


Рисунок 3.16 – Изменение динамической вязкости ПЭГС при введении аэросила и повышении температуры

Ожидаемо, увеличение вязкости как при понижении температуры, так и при увеличении концентрации аэросила в ПЭГС происходит в параболической зависимости. Поскольку ни тиксотропии, ни петли гистерезиса при прямом и обратном ходе ротационного вискозиметра не было отмечено ни в одном из составов, объяснить параболический закон образованием сетки «ПЭГС–SiO₂» не

представляется логичным. Однако, это может говорить о том, что частицы аэросила увеличиваются в размере со значительным повышением поверхностной шероховатости и уменьшением плотности.

Полученные данные с высокой степенью достоверности ($R^2=0,98$) аппроксимируются уравнением квадратичной функции (3.1):

$$\eta = 0,6634 - 0,003442 \times T + 0,000005 \times T^2 + 0,145 \times A^2 - 0,000473 \times T \times A \quad (3.1)$$

где η – вязкость наполненного аэросилом ПЭГС; T – температура, °С; A – концентрация аэросила, масс. доли.

Поскольку было обнаружено взаимодействие факторов T и A , тем самым, можно отметить, что критические точки растворения аэросила в ПЭГС зависят от температуры. Численно определить их можно, продифференцировав функцию вязкости (3.1) по концентрации аэросила A :

$$d(\eta) / d(A) = 0,29 \times A - 0,000473 \times T \quad (3.2)$$

Функция экстремума тогда будет равна:

$$A = 0,001631 \times T \quad (3.3)$$

Данная функция линейная и теоретически пересекает ось ординат при $T=0$ К (рисунок 3.17).

По результатам проведенного исследования видно, что диапазон концентраций аэросила в ПЭГС, выбранный эмпирически по изменению вязкости (от 0,45 % до 0,8 %), весьма информативно показывает положение критической концентрации аэросила в рабочем для получения эмульсии температурном диапазоне (от 20 °С до 90 °С).

Здесь критическая концентрация аэросила показывает точку, после которой происходит резкое повышение вязкости путем не только увеличения размера частиц, но и связанное с энергией трения и перекрытия их межфазных слоев. Получение эмульсии из ПЭГС с аэросилом в концентрациях и температурах ниже критической позволило бы оценить влияние наполнения ПЭГС на температуру и свойства эмульсии, исключая при этом лишние возможные межмолекулярные взаимодействия.

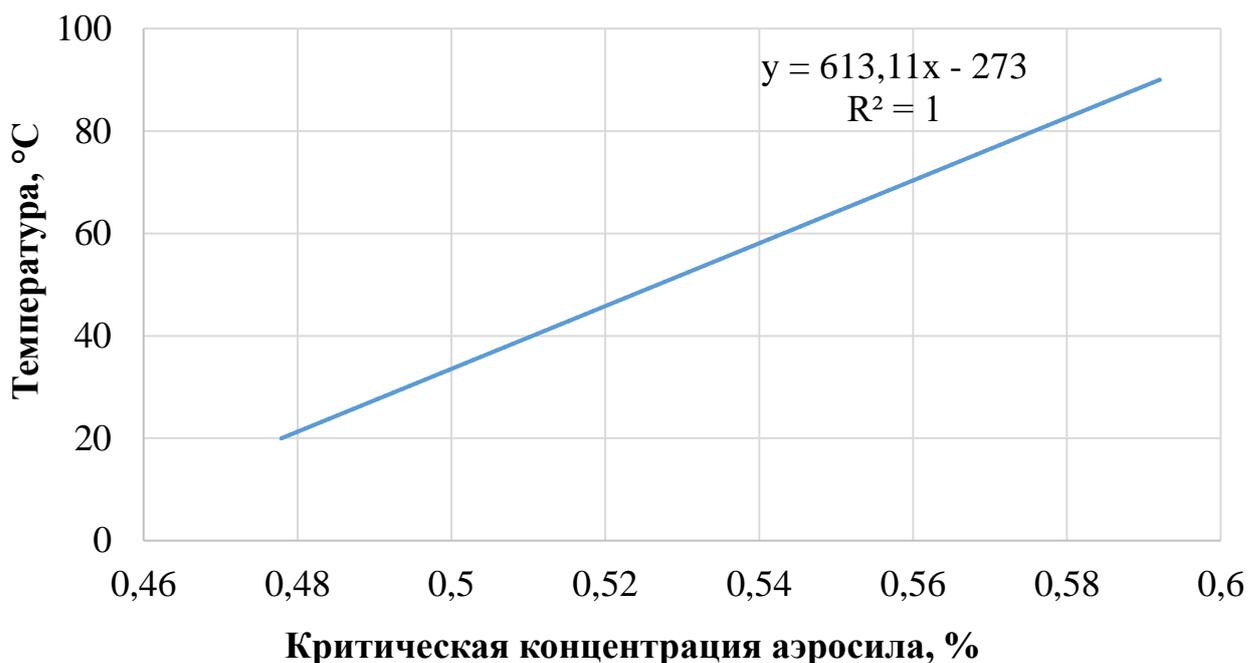


Рисунок 3.17 – Функция зависимости критической концентрации аэросила от температуры

Для оценки влияния критической концентрации аэросила на свойства получаемой эмульсии были приготовлены 2 состава с минимальной концентрацией аэросила 0,5 % при которой можно наиболее технологически просто оценить влияние температуры выше (45 °C) и ниже (25 °C) критической. Полученные составы (таблица 3.3) были изучены методами оптической спектрофотометрии (рисунок 3.18), ротационной вискозиметрии и оптической микроскопии.

Таблица 3.3 – Составы эмульсий ПЭГС, наполненного 0,5 %-ами аэросила, полученных с использованием модифицированного ПВС при различных температурах эмульгирования

		Температура эмульгирования, °C	
		25	45
Компоненты эмульсии, масс. %	ПЭГС (+0,5 % аэросила)	60,43	50,34
	Глутаровый альдегид	0,10	0,12
	ПВС	4,74	5,94
	Вода	34,73	43,59

При введении в состав ПЭГС аэросила изменение температуры приводит к значительному смещению точки инверсии фаз. Введение в ПЭГС, наполненный 0,5 % аэросила, водного раствора ПВС, модифицированного глутаровым альдегидом, при более низкой температуре термостатирования – 25 °С приводит к инверсии при 35 % содержании воды, против 44 % – при 45 °С. Это может свидетельствовать как об уменьшении размера капель эмульсии, так и сжатию межфазного слоя.

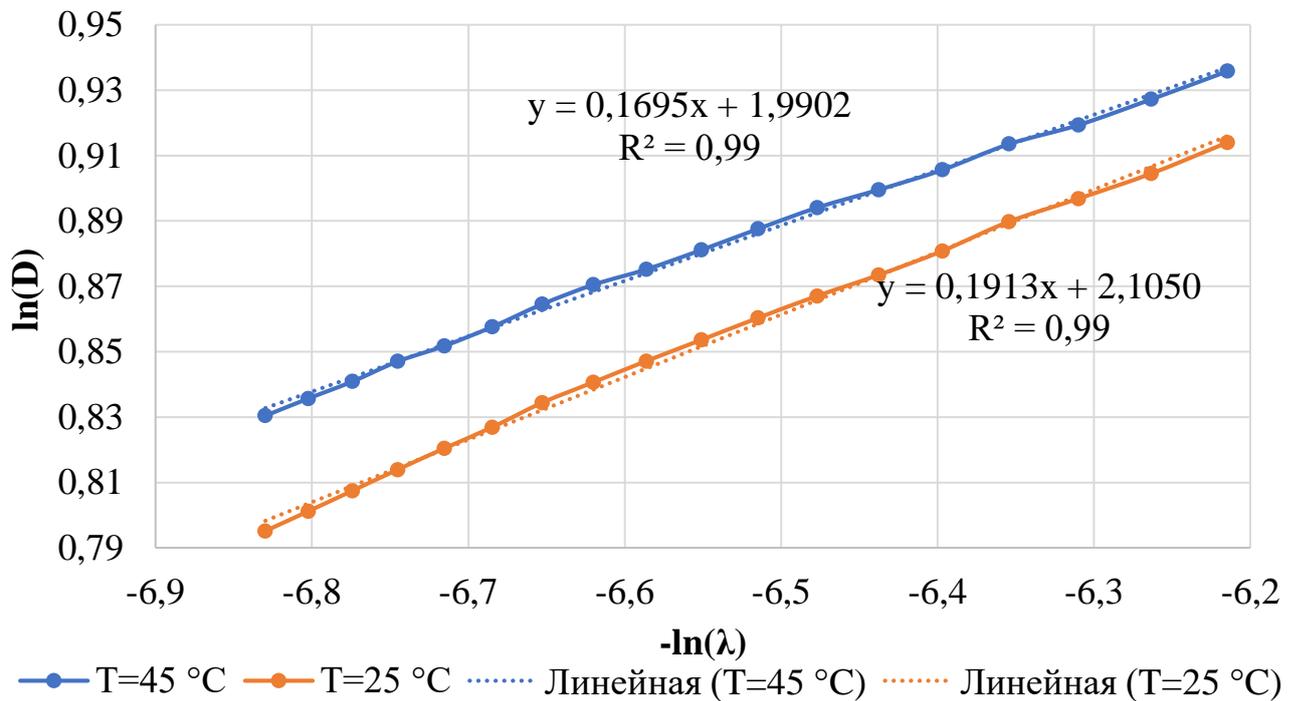


Рисунок 3.18 – Зависимости оптической плотности эмульсии (D) от длины волны пропускаемого света (λ) при различных температурах эмульгирования в логарифмических координатах

Для подтверждения или опровержения этой гипотезы образцы эмульсий были разбавлены дистиллированной водой до концентрации 5 % при контроле с помощью оптической спектрофотометрии. Изменение размера характеризуется зависимостью оптической плотности от длины волны, согласно выводу, из двух оптических законов (Бугера-Ламберта-Бера и Рэлея):

$$D = k \lambda^{-n} \quad (3.4)$$

где D – оптическая плотность, B ; k – показатель, зависящий от количества и объема

частиц в дисперсной фазе; n – показатель размерности частиц.

Параметры k и n не зависят от длины волны, поэтому при изменении длины волны пропускаемого через кювету света, изменение длины волны будет происходить пропорционально им [72]. Для упрощения определения k и n используют логарифмированное уравнение:

$$\ln D = \ln k - n \ln \lambda \quad (3.5)$$

Данному уравнению с большим значением доверительной вероятности (R) соответствует линейное изменение оптической плотности в логарифмических координатах (см. рисунок 3.18).

Поскольку угловой коэффициент можно использовать для определения размера частиц, сравнивая между собой значения n эмульсий, полученных при разных температурах, можно отметить малую разницу значений ($\approx 10\%$) между собой. Однако, даже минимальная разница в значениях углового коэффициента n может значительно сказываться на среднем размере частиц. Для определения структурных особенностей данные образцы были сняты на оптическом микроскопе (рисунок 3.19).

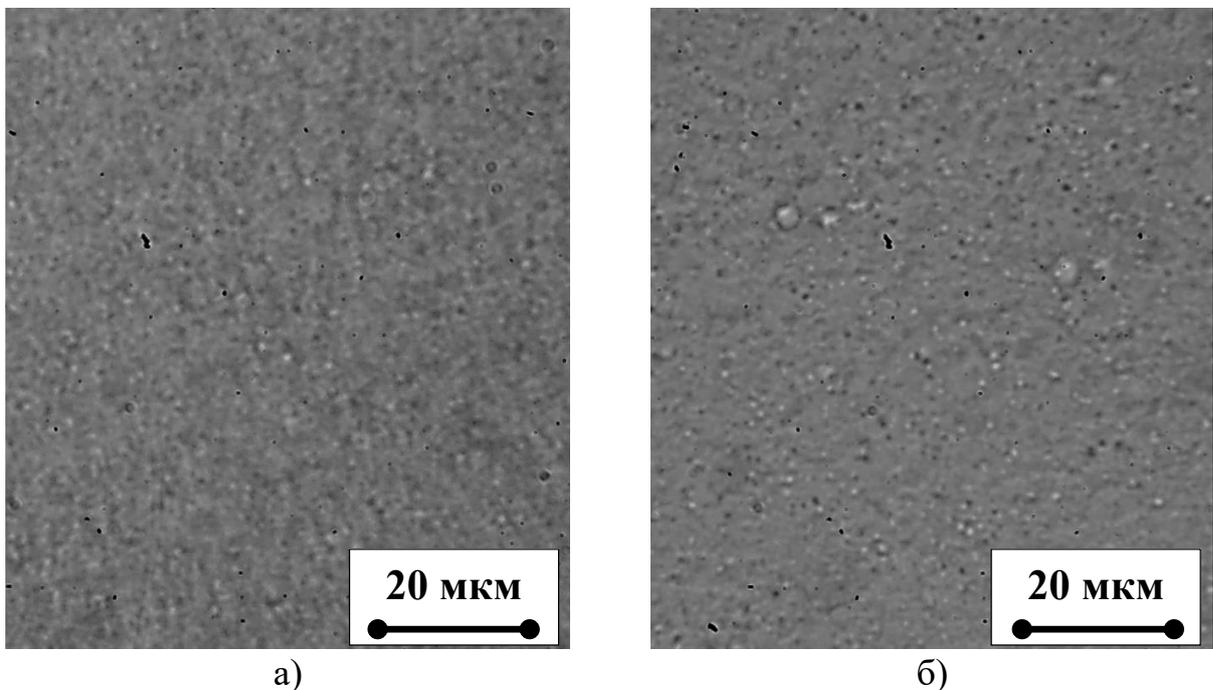


Рисунок 3.19 – Изменение структуры эмульсий ПЭГС, наполненных 0,5 % аэросила, полученных с использованием модифицированного ПВС при:

а – 25 °С, б – 45 °С

На снимках структуры эмульсий, полученных при различных температурах, видны существенные отличия как в распределении частиц по размерам, так и в составе фаз. Эмульсия, полученная при 25 °С, отличается однородностью с небольшими вкраплениями флокулированного аэросила и отдельными каплями размером до 1 мкм. Однако, нагрев до 45 °С приводит к небольшому нарушению устойчивости аэросила в ПЭГС в результате чего часть капель коалесцирует до 5 мкм, а часть аэросила экстрагирует из них в растворитель.

Отсюда возникает новый вопрос: способны ли эти нестабильные структуры к спонтанной коагуляции и гелеобразованию? Для ответа на этот вопрос было решено проверить эмульсии исходных концентраций (таблица 3.3) на их реологическое поведение при повышении и снижении градиента среза (прямой и обратный ход) (рисунки 3.20, 3.21).

Эмульсии ПЭГС, наполненные 0,5 % аэросила с концентрациями выше 50 %, в отличие от эмульсий чистого ПЭГС с концентрацией <50 %, показывают линейный псевдопластический характер течения. При этом величина пластической вязкости при прямом и обратном ходе у обоих составов отличается несущественно. Однако, величина предела текучести падает значительно: для эмульсии, полученной при 25 °С – с 10,8 Н/м² до 6,3 Н/м², а для 45 °С – с 5,4 Н/м² до 3,6 Н/м². Это может свидетельствовать о наличии некоторой величины трения покоя, образованной ассоциатами отдельных частиц, водородными связями или ван-дер-ваальсовым взаимодействием, а также деформацией самих капель при столь плотной упаковке в высококонцентрированной эмульсии.

Поскольку предел текучести сохраняется и при ниспадающем градиенте среза можно говорить о том, что он обеспечивается перекрытием межфазных слоев, формирующих стабилизацию капель эмульсии по стерическому принципу. Это довольно просто проверить, уменьшив концентрацию изучаемых эмульсий ниже 50 % (рисунок 3.21).

При разбавлении обе эмульсии, ожидаемо меняют характер течения на линейный ньютоновский со схожими величинами пластической вязкости при

прямом и обратном ходе. Эмульсия, полученная при 25 °С, ожидаемо имеет меньшую вязкость чем эмульсия, полученная при 45 °С за счет меньшего размера капель.

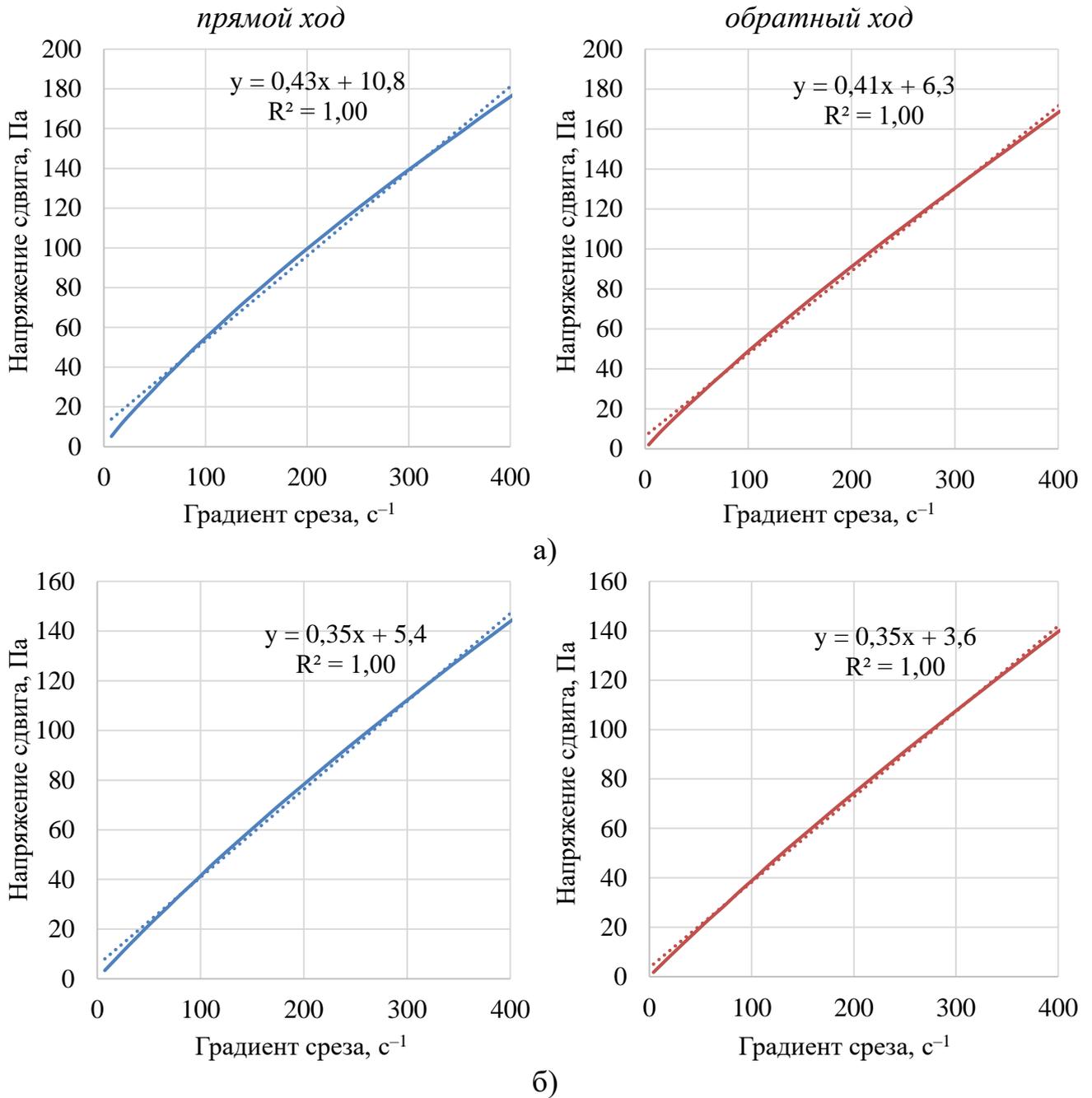
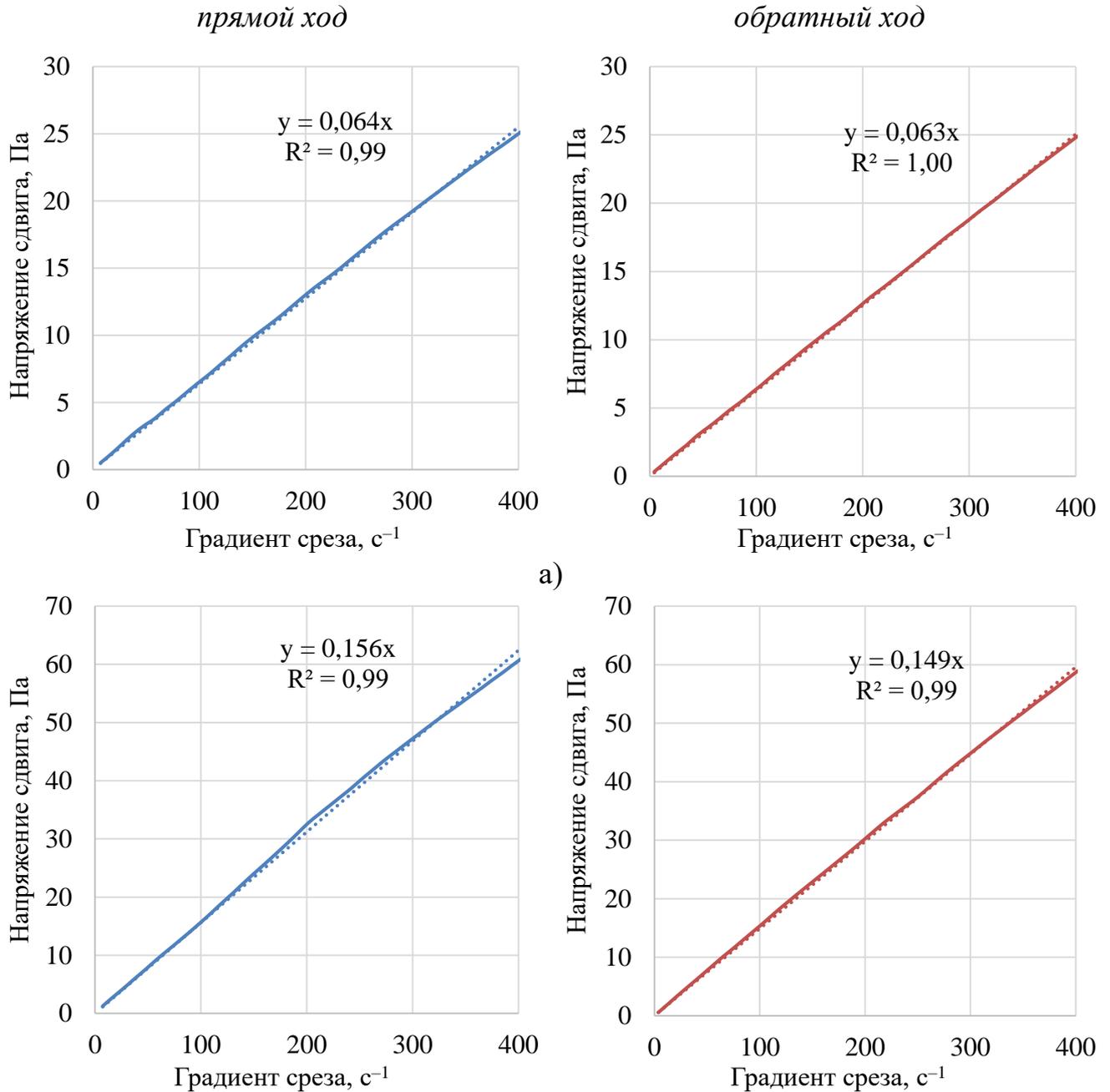


Рисунок 3.20 – Реограммы эмульсии ПЭГС, наполненной 0,5 % аэросила, полученных с использованием модифицированного ПВС при различной температуре эмульгирования: а – 25 °С; б – 45 °С

Поскольку отсутствует предел текучести и характер течения ньютоновский, а концентрации сопоставимы со значениями эмульсий ненаполненного ПЭГС

(таблица 3.2), аналогично можно сделать вывод, что не происходит ни деформации капле, ни образования межмолекулярных связей. А, следовательно, описанный выше предел текучести связан исключительно с перекрытием стерических облаков, стабилизирующих капли эмульсий.



б)

Рисунок 3.21 – Реограммы эмульсии ПЭГС, наполненной 0,5 % аэросила, полученных с использованием модифицированного ПВС, разбавленных до 45 % водного раствора при различной температуре эмульгирования:

а – 25 °С; б – 45 °С

Таким образом, оценка критической концентрации аэросила в составе полиэтилгидросилоксана с помощью дифференцирования эмпирической зависимости динамической вязкости от температуры и концентрации позволяет определить оптимальную степень наполнения ПЭГС и температурный режим его эмульгирования методом инверсии фаз. Для каждой концентрации можно определить границу температур, ниже которой аэросил существует в ПЭГС стабильно, не выпадая в осадок. Даже небольшое введение аэросила (0,5 % от массы ПЭГС) в рациональном температурном режиме позволяет значительно понизить количество воды в системе. Также было определено, что во всех случаях ПВС, модифицированный глутаровым альдегидом, наилучшим из возможных способов стабилизирует капли эмульсии по стерическому принципу, формируя на поверхности плотные оболочки, не вызывая при этом образования каких-либо агрегатов, коагулята и прочих ненужных продуктов межмолекулярного взаимодействия.

3.5 Технология производства водной эмульсии полиэтилгидросилоксана

На основании вышеизложенного экспериментально-исследовательского анализа был предложен способ получения высоконаполненной гидрофобизирующей эмульсии полиэтилгидросилоксана, применяемой в качестве модификатора продуктов лакокрасочной промышленности, в частности – водно-дисперсионных лакокрасочных материалов. Разработанный, в данной работе, способ получения полимерной эмульсии заключается в последовательно выполняемых рецептурно-технологических этапах, представленных на рисунке 3.22 и описываемых феноменологической моделью, показанной на рисунке 3.23.

Каждый этап осуществлялся в пределах строго контролируемых параметров:

– *этапы 1–2 и 5* – $\vartheta_{1,2,5}$ – скорость смешивания, об/мин, $t_{1,2,6}$ – температура смешивания, °С, $\tau_{1,2,6}$ – время смешивания, мин;

– *этап 3* – ϑ_3 – скорость смешивания под вакуумом, об/мин, $t_{3,4}$ – температура нагревания, °С, $\tau_{3,4}$ – время нагревания, мин; p_1 – давление при смешивания, мм рт. ст.;

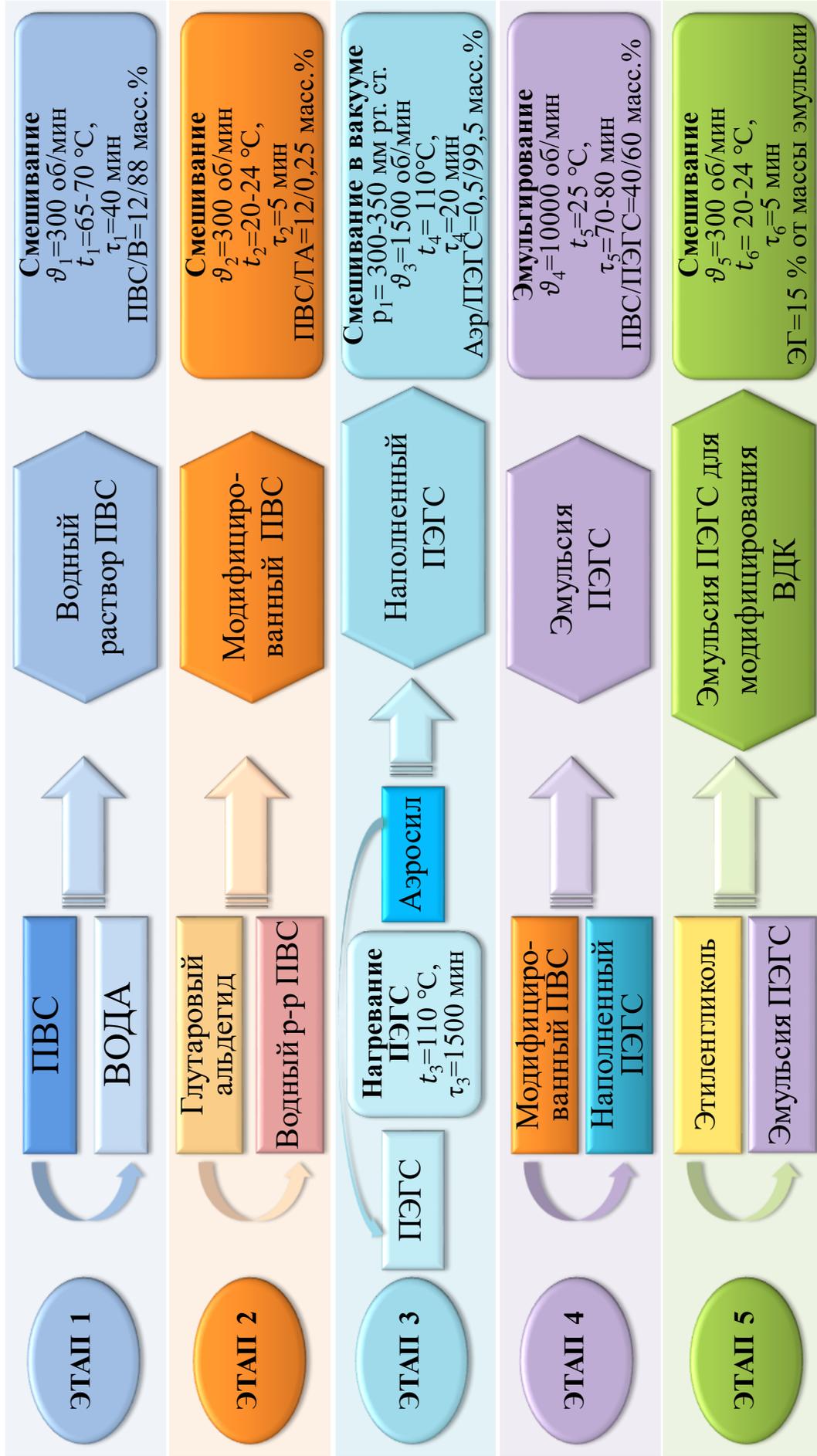
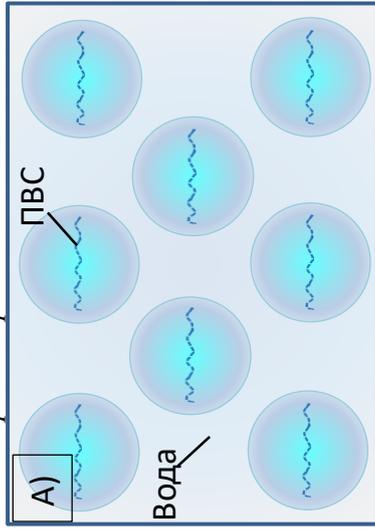


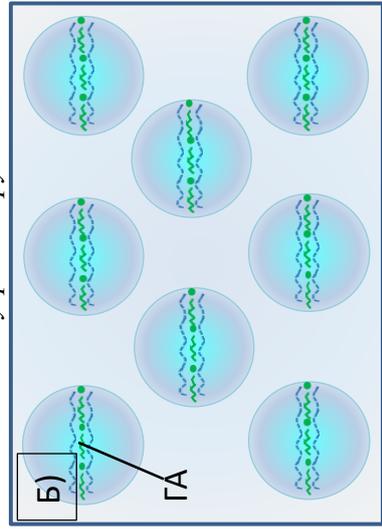
Рисунок 3.22 – Получение гидрофобизирующей эмульсии полиэтилгидросилоксана для модифицирования водно-дисперсионной краски

I этап. Получение водного раствора ПВС

Растворение кристаллов ПВС в воде

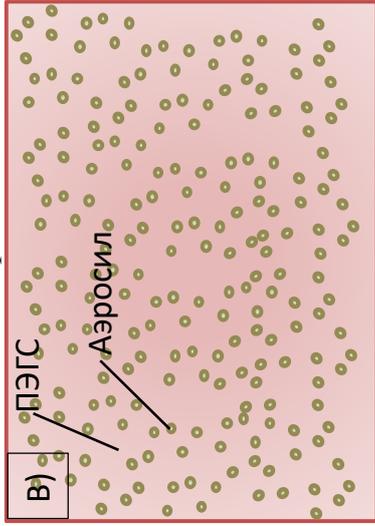


Добавление глутарового альдегида к водному раствору ПВС

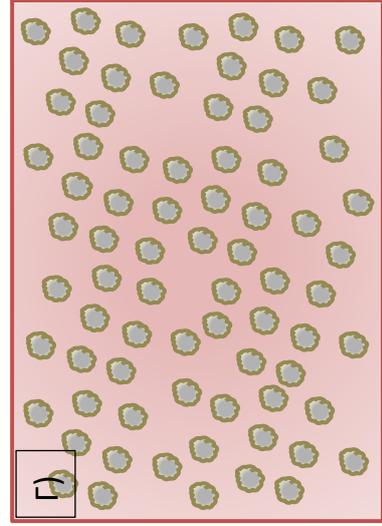


II этап. Загущение ПЭГС аэросилом

Смешивание аэросила и ПЭГС

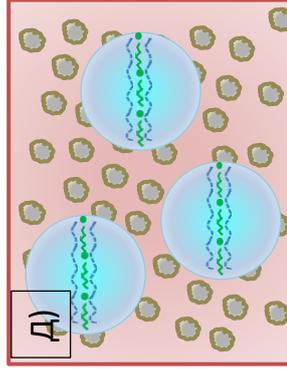


Набухание аэросила в ПЭГС

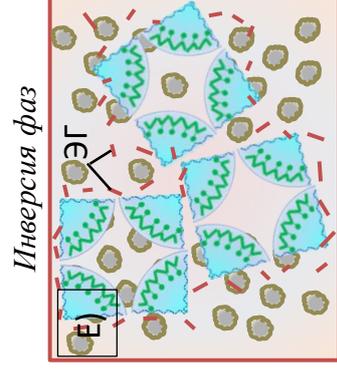
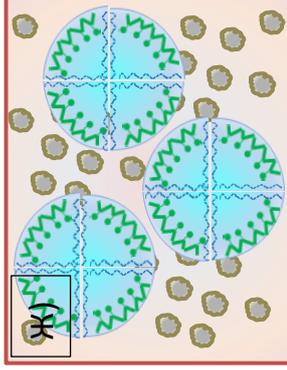


III этап. Получение эмульсии ПЭГС методом инверсии фаз

Введение водного раствора ПВС в ПЭГС



Начало эмульгирования



Эмульсия

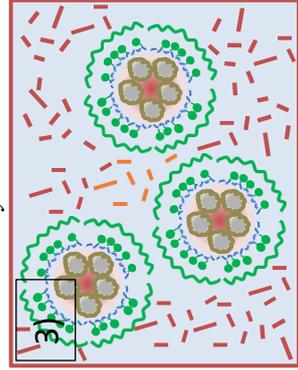


Рисунок 3.23 – Феноменологическая модель формирования гидрофобизирующей эмульсии полиэтилгидросилоксана

– этап 4 – ϑ_4 – скорость эмульгирования, об/мин, t_5 – температура эмульгирования, °С, τ_5 – время эмульгирования, мин.

Этап 1. Получение водного раствора ПВС. Постепенное добавление порошкообразного поливинилового спирта в дистиллированную воду, соотношение компонентов ПВС к воде – 12 к 88 масс.%, с дальнейшим перемешиванием до полного растворения и получения равномерного водного раствора поливинилового спирта, параметры смешивания: скорость – 300 об/мин, температура – 65–70 °С, время – 40 мин (рисунок 3.23, а).

Этап 2. Модифицирование водного раствора ПВС осуществляется путем введения в него модификатора и агента ацеталирования глутарового альдегида при постоянном равномерном перемешивании в течение 5 минут со скоростью 300 об/мин и температуре 20–24 °С, 0,25 масс.% ГА вводится в 12 %-ый водный раствор ПВС (рисунок 3.23, б).

Этап 3. Наполнение полиэтилгидросилоксана, путем введения загустителя – аэросила. Предварительное нагревание ПЭГС в течении 2,5 ч (1500 мин) до температуры 110 °С и введение (без остывания смолы) аэросила, после чего смешивания по технологии «Вазелина» подпри атмосферном давлении 300–350 мм рт. ст. в течении 20 минут со скоростью смешивания 1500 об/мин, соотношение вводимого аэросила к ПЭГС – 0,5 к 99,5 масс.% (рисунок 3.23, в, г).

Этап 4. Получение эмульсии осуществляется при помощи высокоскоростного эмульгирования методом инверсии фаз (рисунок 3.23, ж). Заранее приготовленный модифицированный водный раствор ПВС (этап 2) при помощи диффузора подается в смолу (рисунок 3.23, д) и смешивается со скоростью 10 тыс. об/мин, при температуре 25 °С в течение 70–80 минут. Соотношение наполненного ПЭГС к модифицированному ПВС – 60 к 40 масс.%. На рисунке 3.23 (з) представлена структура капли эмульсии ПЭГС, образованная в результате подобранного в диссертационной работе рецептурно-технологического параметра.

Этап 5. После остывания (до 20–24 °С) к приготовленной эмульсии полиэтилгидросилоксана в количестве 15 масс.% добавляется коалесцент –

этиленгликоль (рисунок 3.23, е), скорость смешивания 300 об/мин, в течение 5 минут.

Для определения структуры будущего получаемого лакокрасочного покрытия и взаимодействия каждого компонента эмульсии от момента нанесения до высыхания модифицированной ВДК важно остановиться на структурообразовании разработанного в работе метода получения эмульсии полиэтилгидросилоксана. Обобщено, вышеописанный механизм получения объемного модификатора для ВД ЛКМ – эмульсии полиэтилгидросилоксана, заключается в 3 укрупнённых этапах, последовательно идущих друг за другом, с соблюдением рецептурно-технологических параметров.

Так, описанное выше можем представить в форме феноменологической модели образования молекулярной структуры синтезируемой эмульсии полиэтилгидросилоксана предназначенной для введения в качестве объемного модификатора в состав водно-дисперсионного лакокрасочного материала (рисунок 3.23). Так как I и II этапы – получение водного раствора ПВС и его модифицирование коалесцирующей добавкой, и загущение ПЭГС наноразмерным кремнезёмным компонентом представляют по своей природе вполне логичные и понятные вещи, отдельное внимание в феноменологической модели получения гидрофобизирующей эмульсии полиэтилгидросилоксана стоит уделить III этапу – инверсии фаз. В целом III этап, структурно представленный на рисунке 3.23 – это и есть описанные выше 4 и 5 этапы рецептурно-технологической линии, представленной на рисунке 3.22. Феноменологическая модель наглядно показывает поведение частиц компонентов эмульсии при высокоскоростном эмульгировании (10 тыс. об/мин). Постепенное увеличение модифицированного ПВС, медленно вводимого к загущённому ПЭГС на протяжении всего эмульгирования, обеспечивает расщепление капли дисперсионной среды эмульсии (рисунок 3.23, ж), что и приводит к началу инвертирования эмульсии. В результате эмульгирования эмульсия представляет собой каплю: в ядре – загущенный нанокремнеземом полиэтилгидросилоксан, а оболочка – поливиниловый спирт; в непосредственной близости к капле эмульсии со стороны дисперсионной среды (воды)

сосредотачивается глутаровый альдегид (рисунок 3.24).

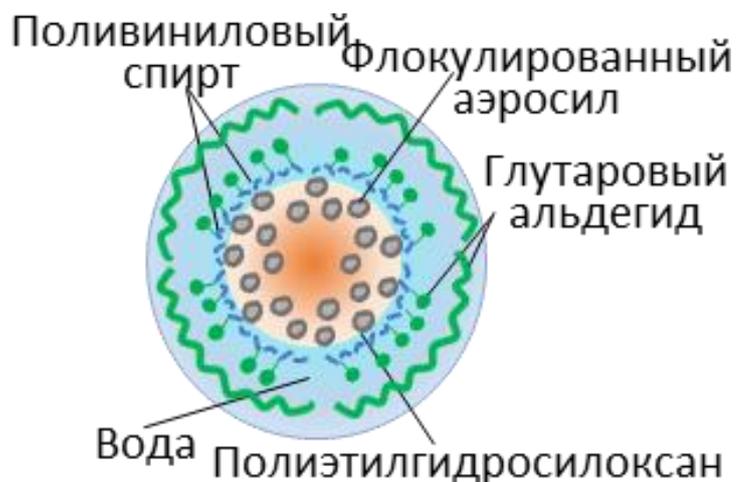


Рисунок 3.24 – Капля эмульсии полиэтилгидросилоксана

Таким образом, на основании проведенного и описанного выше исследования, установлен способ получения гидрофобизирующей эмульсии полиэтилгидросилоксана для модифицирования водно-дисперсионной краски, заключающийся в следующей последовательности и параметрах высокоскоростного эмульгирования: предварительное получение водного раствора поливинилового спирта (ПВС) (смешивание: $\vartheta=300$ об/мин, $t=65-70$ °С, $\tau=40$ мин) и его модифицирование глутаровым альдегидом ($\vartheta=300$ об/мин, $t=20-24$ °С, $\tau=5$ мин); смешивание под вакуумом высокодисперсной нанокремнеземной добавки (аэросила) с полиэтилгидросилоксановой смолой для ее загущения ($p=300-350$ мм рт. ст., $\vartheta=1500$ об/мин, $t=110$ °С, $\tau=20$ мин); смешивание наполненного ПЭГС модифицированным водным раствором поливинилового спирта (эмульгирование: $\vartheta=10$ тыс. об/мин, $t=25$ °С, $\tau=70-80$ мин); добавление в остывшую эмульсию коалесцента – этиленгликоля ($\vartheta=300$ об/мин, $t=20-24$ °С, $\tau=5$ мин).

Гидрофобизирующая эмульсия полиэтилгидросилоксана, выполняющая роль объемно-модифицирующей гидрофобизирующей добавки для повышения водоотталкивающих свойств покрытия из водно-дисперсионного лакокрасочного материала на акриловой основе, полученная таким способом, включает: дисперсную фазу – наполненный полиэтилгидросилоксан – 60,43 масс.%; дисперсионную среду – дистиллированная вода – 34,73 масс.%; эмульгатор дисперсной фазы – поливиниловый спирт – 4,74 масс.%; модификатор ПВС –

глутаровый альдегид – 0,10 масс.%; коалесцент – этиленгликоль 15 масс.% от массы эмульсии.

3.6 Выводы

1. Разработка дизайна сегментированного исследования позволила спрогнозировать методику рецептурно-технологических принципов получения и введения модифицированной гидрофобизирующей эмульсии полиэтилгидросилоксана для повышения качества водно-дисперсионной акриловой краски и определить методы оценки коллоидно-химических и физико-механических свойств как самого лакокрасочного материала, так и покрытия на его основе. Декомпозиция сегментированного эксперимента представлена следующими этапами: изучение коллоидно-химических свойств гидрофобизирующих смол; изучение влияния коалесценто-пластификаторов на эмульгатор эмульсии; подбор параметров получения эмульсии и установлена возможность эмульгирования ПЭГС в диапазоне температур методом инверсии фаз; изучение влияния наноразмерного наполнителя на свойства покрытий ВДК; оценка эффективности гидрофобизации водно-дисперсионной краски на основе акрила (ВД-АК); изучение состава ВД-АК, модифицированной эмульсией полиэтилгидросилоксана.

2. Сравнительный анализ полиэтилгидросилоксана двух производителей показал идентичность значений угла смачивания полимерной пленки, образованной после полного высыхания смолы. Анализ химической идентичности показал уширение области $1020\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ валентных колебаний Si-O-Si кремнийорганической смолы производства ООО «Химпродукт». Значение показателя динамической вязкости для продукта данного производителя, равное $\eta=197\text{ мПа}\cdot\text{с}$, в 9 раз превышает аналогичное значение, зафиксированное для полиэтилгидросилоксана ООО «Силан». Все вышеперечисленные показатели свидетельствуют о более высокой молекулярной массе полиэтилгидросилоксана производства ООО «Химпродукт». Изучение перечисленных параметров позволило установить основные отличительные характеристики смол разных

производителей, указывающие на различие молекулярной массы, которая будет оказывать влияние на эмульгирующую способность полиэтилгидросилоксана и, как следствие, рецептурно-технологические параметры получения гидрофобизирующих водных эмульсий, предназначенных для обработки поверхности различных строительных материалов. Обосновано, что полиэтилгидросилоксан производства ООО «Химпродукт» является более предпочтительным для использования в качестве компонента при получении гидрофобизирующей водной эмульсии.

3. В результате проведенных исследований была выявлена возможность модифицирования эмульгатора гидрофобизирующей эмульсии с целью увеличения угла смачивания. Наиболее подходящим для этих целей является глутаровый альдегид в количестве 0,1–0,25 масс.% от общей массы эмульсии. За счет потенциального ацеталирования поливинилового спирта в процессе эмульгирования при повышенной температуре, увеличивается жесткость макромолекул ПВС, но ухудшается коалесценция частиц эмульсии при высыхании. Наиболее подходящим, из рассмотренных веществ, в качестве коалесцента гидрофобизирующих эмульсий является этиленгликоль, который способен в малых дозах 3–6 масс.% увеличивать угол смачивания сформированных покрытий из немодифицированных эмульсий до 110° и модифицированных глутаровым альдегидом до 125° .

4. Оценка критической концентрации аэросила в составе полиэтилгидросилоксана с помощью дифференцирования эмпирической зависимости динамической вязкости от температуры и концентрации позволяет выявить оптимальную степень наполнения ПЭГС и температурный режим его эмульгирования методом инверсии фаз. Для каждой концентрации определена граница температур, ниже которой аэросил существует в ПЭГС стабильно, не выпадая в осадок. Даже небольшое введение аэросила (0,5 % от массы ПЭГС) в рациональном температурном режиме позволяет значительно понизить количество воды в системе. Также было определено, что во всех случаях ПВС, модифицированный глутаровым альдегидом, наилучшим из возможных способов стабилизирует капли эмульсии по стерическому принципу, формируя на

поверхности плотные оболочки, не вызывая при этом образования каких-либо агрегатов, коагулята и прочих ненужных продуктов межмолекулярного взаимодействия.

5. На основании проведенного и описанного выше исследования, предложен способ высокоскоростного эмульгирования методом инверсии фаз с последовательно выполненными этапами подготовки компонентов полимерной гидрофобизирующей эмульсии. Рецептурно-технологический способ получения гидрофобизирующей эмульсии полиэтилгидросилоксана для модифицирования водно-дисперсионной краски заключается в следующей последовательности и параметрах эмульгирования: предварительное получение водного раствора поливинилового спирта (смешивание: $\vartheta=300$ об/мин, $t=65-70$ °С, $\tau=40$ мин) и его модифицирование глутаровым альдегидом ($\vartheta=300$ об/мин, $t=20-24$ °С, $\tau=5$ мин); смешивание под вакуумом нанокремнеземного наполнителя (аэросила) с полиэтилгидросилоксановой смолой для ее загущения ($p=300-350$ мм рт. ст., $\vartheta=1500$ об/мин, $t=110$ °С, $\tau=20$ мин); смешивание загущенного полиэтилгидросилоксана с модифицированным водным раствором ПВС (эмульгирование: $\vartheta=10$ тыс. об/мин, $t=25$ °С, $\tau=70-80$ мин); добавление в остывшую эмульсию коалесцента – этиленгликоля ($\vartheta=300$ об/мин, $t=20-24$ °С, $\tau=5$ мин). Гидрофобизирующая эмульсия полиэтилгидросилоксана, полученная таким способом, состоит из (масс.% в пересчете на 100 %): дисперсной фазы – полиэтилгидросилоксана – 60,43; дисперсионной среды – дистиллированной воды – 34,73; эмульгатора дисперсной фазы – поливинилового спирта – 4,74; агента ацеталирования ПВС, как коалесцента глутарового альдегида – 0,10.

4 СОСТАВ И СВОЙСТВА ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОЙ КРАСКИ НА ОСНОВЕ АКРИЛА, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭМУЛЬСИЕЙ ПОЛИЭТИЛСИЛОКСАНА

Защита от атмосферного воздействия различных строительных материалов и изделий путем гидрофобизации поверхности, достигаемая формированием на их поверхности лакокрасочного покрытия, широко известный способ. Примитивная защита, заключающаяся в пропитывании льняными и прочими маслами древесной бортовой обшивки и других элементов корпусов кораблей, помогала справляться мореплавателям прошлого как с разрушительным действием воды, так с его последствиями в виде гниения и поражения грибком [80–82].

Современные органорастворимые лакокрасочные материалы с такой задачей справляются намного эффективнее [83, 84], что нельзя сказать о ЛКМ на водной основе [85]. Однако, именно водно-дисперсионные краски являются наиболее перспективным видом ЛКМ за счет множества экономических (вода дешевле и доступнее органического растворителя), и пожарно-экологических причин [мюллер, пот]. Среди проблем, препятствующих их повсеместному использованию, можно отметить [87–89]:

- низкую гидрофобность основного связующего – пленкообразователя, омыленного или стабилизированного ПАВ;
- низкая термодинамическая устойчивость водных дисперсий полимера, легко нарушаемая при повышении ионной силы раствора или смещения адсорбционно-сольватного равновесия;
- низкие механические свойства покрытия (твердость, стойкость к истиранию и т.д.) за счет применения коалесцентов, используемых для увеличения пластичности пленкообразователя и снижения температуры его стеклования;
- низкая плотность и высокая пористость покрытия, вызванная элиминацией и движением воды в высыхаемом покрытии при действии водородных и вандерваальсовых взаимодействий.

Как было отмечено в первой главе, наиболее атмосферостойкие покрытия

получаются за счет применения в составе ВД ЛКМ сополимера акрилата, в составе которого, в свою очередь, в качестве неполярного мономера используется метилметакрилат. Предполагается, что использование данного сополимера совместно с разработанным составом гидрофобизирующей эмульсии в составе ВД ЛКМ позволит улучшить водостойкость и твердость, образованного на его основе покрытия, при характерной для метилметакрилата низкой температуре пленкообразования.

Однако дополнительное введение неотверждаемого полиэтилгидросилоксана и водорастворимого поливинилового спирта может уменьшить механические свойства покрытия (стойкость к истиранию) при низкой степени сродства метилметакрилата к пигментам и наполнителям.

4.1 Гидрофобизирующие свойства покрытия водной эмульсии полиэтилгидросилоксана

Прежде чем приступить к разработке состава акрилового ВД ЛКМ с гидрофобизатором необходимо определиться с функциональным назначением, т.е. определить для каких видов материалов возможно использование водной эмульсии ПЭГС. Разработанный состав гидрофобизирующей эмульсии содержит аэросил, который хоть и способен усиливать межфазную адгезию [90–93], но за счет своей высокой твердости может вызывать снижение пластичности всего покрытия, увеличения хрупкости. Это не влияет на качество обработки фасадных материалов из стекла, керамики и бетона, однако может сказаться отрицательно для покрытий материалов из древесины. Также, дополнительно к сказанному, необходимо отметить, что в предыдущих исследованиях [21, 72] не была проведена оценка гидрофобизирующих свойств водной эмульсии ПЭГС, предназначенных для обработки древесины различных пород.

Для оценки способности к гидрофобизации древесины эмульсией ПЭГС и влияния на неё уже показавшими эффект модификаторов (глиоксаль и глутаровый альдегид) была выбрана древесина с различной структурой, шероховатостью,

плотностью, устойчивостью к влаге, впитывающей способностью и пористостью: сосна, ясень, бук, дуб (таблица 4.1)

Таблица 4.1 – Свойства древесины различных пород [94, 95]

Наименование показателя	Порода древесины			
	Сосна	Ясень	Бук	Дуб
	Значения			
Структура	Косослойная	Пористая	Однородная	Прямослойная
Шероховатость по параметрам ¹ <i>Rp/Rk/Rv</i> , мкм	12,5/16/25	5/20/100	10/16/32	16/16/100
Влажность, %	88	38	80	70
Плотность при стандартной влажности 12 %, кг/м ³	500	690	670	690
Плотность в абсолютно сухом состоянии, кг/м ³	470	720	640	650
Устойчивость к влаге	Высокая	Низкая	Средняя	Высокая
Класс впитывания	Легко впитываемая	Почти не впитываемая	Легко впитываемая	Умерено впитываемая
Пористость, %	69,3	52,9	58,2	57,5

¹*Rp* – параметр шероховатости, показывающий высоту неровностей, расстояние от линии единичных впадин до низшей точки наибольшей впадины профиля в пределах базовой длины; *Rk* – параметр шероховатости, показывающий вертикальное расстояние в микрометрах между линией единичных выступов и линией единичных впадин; *Rv* – параметр шероховатости, характеризующий величину заглубления отдельных впадин ниже основной массы неровностей, созданных в процессе обработки или являющихся анатомическими неровностями [96]

Очевидно, что угол смачивания напрямую зависит от свойств подложки, на которую была нанесена эмульсия. В исследовании использовалась древесина с различной структурой: косослойная (сосна), пористая (ясень), однородная (бук), прямослойная (дуб). Все эти породы являются исходно гидрофильными и имеют угол смачивания приближенный 0° . Наиболее плотным является ясень, у него плохая впитываемость и низкая устойчивость к влаге. Следом по плотности идут бук и дуб со средней и высокой устойчивостью и легко- и умеренно впитывающей поверхностью. Наименее плотным среди представленных является сосна и соответствующей ей хорошей впитываемостью, но при этом высокой устойчивостью к влаге.

Предварительно образцы древесины перед окрашиванием высушивали при температуре $50\text{--}60^\circ\text{C}$ до остаточной влажности 15 %, характерной для фасадных материалов. Само нанесение эмульсии ПЭГС на образцы было произведено окунанием после чего образцы высушивались при комнатной температуре, влажности 15–20 % и длительности 28 суток. После чего для всех образцов определяли угол смачивания (рисунок 4.1).

Анализ угла смачивания поверхности древесины, пропитанной эмульсией ПЭГС без коалесцента и модификатора, показала колебание полученных значений в интервале $100\text{--}112^\circ$. Увеличение угла смачивания наблюдается для покрытий на образцах древесины в следующей последовательности: сосна → ясень → бук → дуб.

Для покрытий на сосне, ясене и буке при увеличении содержания коалесцента – этиленгликоля от 0 до 7 % показатели угла смачивания увеличиваются, а при 7–12 % содержания добавки угол смачивания уменьшается в независимости от вида и концентрации модификатора. Для образца на основе дуба повышение угла смачивания наблюдается при увеличении этиленгликоля от 0 до 5 %, а от 5 до 12 % происходит постепенное снижение значения данного показателя для обеих эмульсий.

С ростом концентрации модификаторов в составе эмульсий наблюдается повышение угла смачивания на всех видах древесины в случае эмульсии с глутаровым альдегидом, а в случае с глиоксалем таких изменений не наблюдается.

Так, при эмульсии с добавлением в качестве модификатора – глутарового альдегида наблюдается следующее изменения значения угла смачивания. В случае применения древесины из сосны наблюдается повышение значения угла смачивания с $98,5^\circ$ до 102° , ясеня с $98,5^\circ$ до $102,5^\circ$, бука с 99° до 103° , дуба с $103,5^\circ$ до 112° .

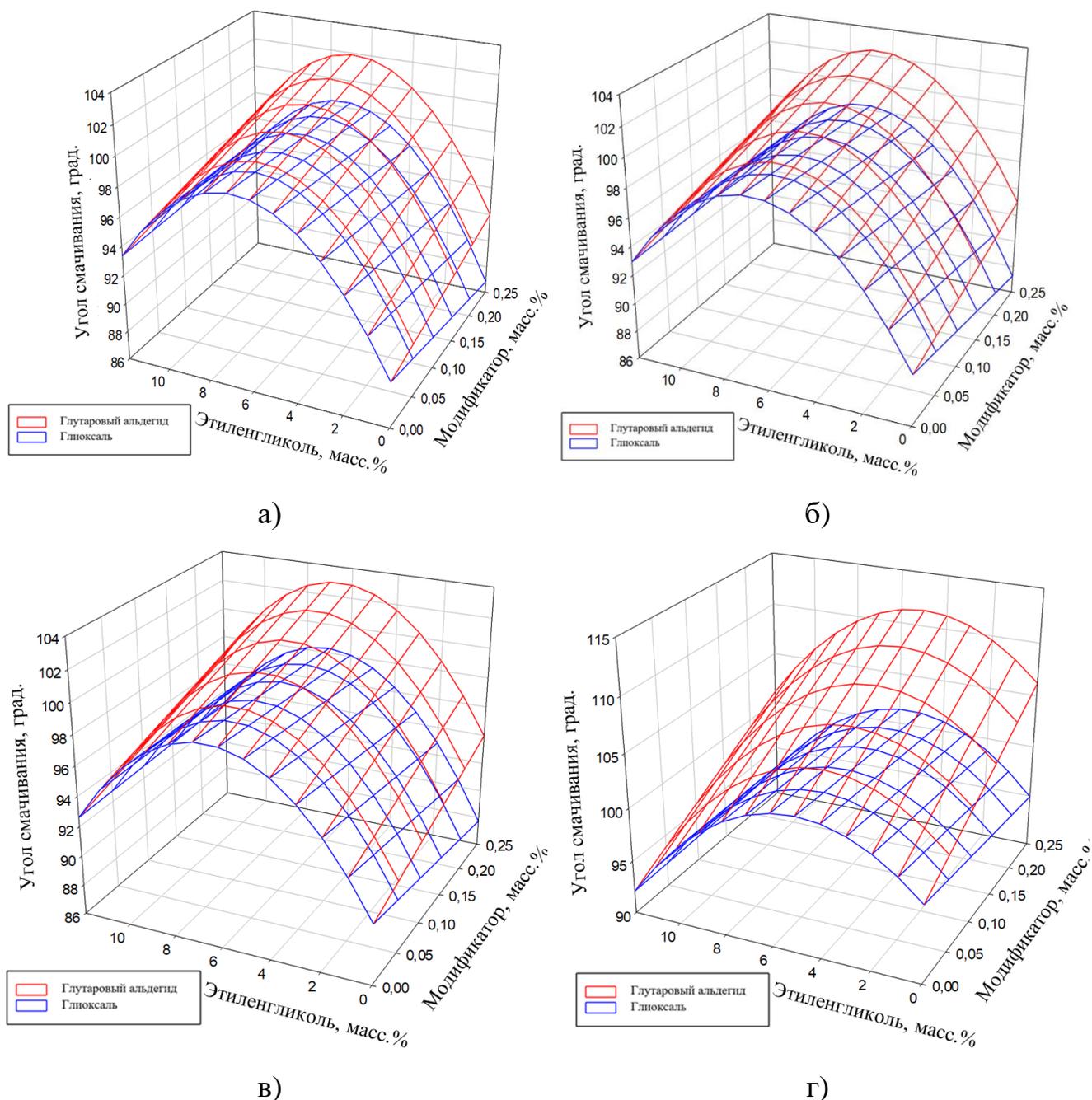


Рисунок 4.1 – Зависимость угла смачивания от концентрации этиленгликоля и вида модификатора в эмульсии, нанесенной на древесину различных пород:
а – сосна; б – ясень; в – бук; г – дуб

Таким образом, для обработки сосны, ясеня и бука можно использовать водную эмульсию ПЭГС с добавлением глутарового альдегида в количестве 0,25 % в качестве модификатора поливинилового спирта и 7 % этиленгликоля в качестве коалесцента соответственно, так как именно данное процентное содержание показало самый большой контактный угол. Для эмульсии, наносимой на дуб достаточно 5 % этиленгликоля.

Как видно, для образцов древесины разных пород, предварительно подготовленных и обработанных одинаковым образом, характер коалесцирования капель ПЭГС, модифицированных глутаровым альдегидом и глиоксалем малой концентрации, совершенно не зависит ни от вида древесины, ни от количества этиленгликоля. Концентрация коалесцента зависит от его объемного содержания в высыхающем покрытии, что для сосны, ясеня и бука впитывающих воду, но слабо взаимодействующих с этиленгликолем, позволяет достичь оптимум при 7 %, а для дуба – 5 %. Это может быть вызвано экстракцией из него спирторастворимых пектинов, флавоноидов и танинов, улучшающих действие коалесцента, в результате чего угол смачивания вырастает по сравнению с другими породами на 5–10 %.

Таким образом, подтверждается положительное действие ранее установленного наиболее рационального модификатора и его концентрации и действия коалесцента. От этих закономерностей можно отталкиваться при дальнейшей разработке состава ВД ЛКМ.

4.2 Влияние наноразмерного наполнителя на свойства водно-дисперсионной краски на акриловой основе

Для разработки рецептуры водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе акриловой дисперсии, образующей гидрофобные покрытия, и оценки влияния на ее свойства наноразмерного кремнезема – аэросила, была выбрана система, состоящая из:

– микронизированного рутила – в качестве пигмента;

- натриевой соли полиакриловой кислоты – в качестве диспергатора;
- карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) – в качестве загустителя.

Поскольку эмульсии полисилоксанов могут приводить к разрушению пены [97–99] было решено отказаться от применения дополнительных добавок-пеногасителей.

Среди используемых в составе красок белых пигментов, таких окись цинка (цинковые белила), основной карбонат свинца (свинцовые белила), сульфат бария (литопон), наилучшим с точки зрения коэффициента преломления является диоксид титана. Помимо своей экологической и химической нейтральности в стандартных условиях диоксид титана рутильной модификации отличается высокой белизной и низкой укрывистостью. Анатазная полиморфная модификация кристаллической решетки диоксида титана имеет меньший по сравнению с рутилом коэффициент преломления (2,55 против 2,7). Ввиду этого он не обеспечивает должной укрывистости, вследствие чего, практически не используется в составах красок. Для покрытий на древесине полезным может оказаться и снижение действия УФ-излучения, характерное для диоксида титана рутильной модификации [93].

Совместное введение рутила и аэросила может непредсказуемо повлиять на критическую объемную концентрацию пигментов (КОКП). Имея разный размер частиц и плотность упаковки в совокупность с различной природой поверхностного слоя и взаимодействия с сополимерами акрилатов, краски на основе пигментных паст с рутилом и аэросилом показывают различные физико-химические свойства как вязкость, устойчивость и деформационно-прочностные свойства, такие как твердость, стойкость к истиранию.

Поскольку рутил и кремнезем по-разному проявляют себя во взаимодействии с акриловой дисперсией и эмульсией ПЭГС, для смеси различного состава может меняться. В частности, проявляются различные деформационно-прочностные свойства.

Ввиду этого логичным является рассмотреть это влияние по отдельности и перед введением гидрофобизирующей эмульсии исследовать влияние различной

концентрации аэросила в разрабатываемом составе ВД ЛКМ на вышеперечисленные свойства.

Ухудшение технически значимых свойств при достижении КОКП происходит за счет снижения когезионных взаимодействий. В случае пигментной пасты на основе аэросила и рутила это можно оценить путем изменения их объемного соотношения. Ввиду этого, были изготовлены пигментные пасты с различным соотношением аэросила и рутила: 3/5; 4/9; 1/3 (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Составы пигментных паст

Компоненты	Составы, %		
	№ 1 (1/3)	№ 2 (4/9)	№ 3 (3/5*)
Вода	79,62	80,25	80,86
Лакротэн В-2	0,84	0,84	0,84
КМЦ	0,48	0,48	0,48
Рутил	16,22	14,80	13,41
Аэросил	2,83	3,62	4,40

* Объемное соотношение кремнезема к рутилу

Пигментную пасту готовили поэтапным диспергированием компонентов в лабораторном диспергаторе Silverson:

– первым этапом происходит перемешивание в воде добавки-диспергатора (Лакротэн В-2) и загустителя (КМЦ) в течение 15 мин при 1–1,5 тыс. об/мин до образования прозрачного однородного раствора;

– следующим этапом полученный водный раствор помещался в стакан-рубашку в который постепенно, малыми дозами вводился рутил и нанокремнезем. Для этого частота вращения фрезы увеличивалась до 8–10 тыс. об/мин, стакан охлаждался проточной водопроводной водой, до полной однородности дисперсии (около 2 часов);

Для проведения испытаний были разработаны 3 состава пигментной пасты (ПП) с различным объемным содержанием аэросила. Ввиду того, что плотность

упаковки рутила в сухом состоянии в три раза выше, чем у аэросила (0,06 и 0,02 об.ед. соответственно) было решено повышать плотность упаковки рутила за счет введения аэросила, чья плотность при этом почти в 2 раза меньше (2,36 против 4,25 г/см³ соответственно). На основании этого были разработаны следующие составы ВД ЛКМ с введением 30 %, 45 % и 60 % аэросила (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Составы водно-дисперсионных красок на основе предложенных ПП

Компоненты ВД ЛКМ	№ состава (объемное содержание аэросила в ПП)								
	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3
	30 %			45 %			60 %		
Акриловая дисперсия, масс. доли (%)	1 (21,7)	1 (19,9)	1 (18,3)	1 (21,1)	1 (19,3)	1 (17,8)	1 (19,0)	1 (17,3)	1 (15,9)
Пигментная паста, масс. доли (%)	3,54 (76,7)	3,96 (78,6)	4,39 (80,3)	3,66 (77,3)	4,1 (79,2)	4,53 (80,8)	4,2 (79,6)	4,7 (81,4)	5,2 (82,9)
Этиленгликоль, масс. доли (%)	0,076 (1,6)	0,076 (1,5)	0,076 (1,4)	0,076 (1,6)	0,076 (1,5)	0,076 (1,4)	0,076 (1,4)	0,076 (1,3)	0,076 (1,2)

В дальнейшем эти пигментные пасты были использованы в качестве основы для приготовления водно-дисперсионной краски (таблица 4.4). Составы ВДК были приготовлены постепенным введением в состав пигментной пасты пленкообразователя и коалесцента в течение не менее 15 мин на четырехлопастной лопастной мешалке при 1,5 тыс. об/мин.

Оценку покрытий, полученных из ВД ЛКМ различных составов, проводили по показателям твердости, истираемости и вязкости.

Твердость покрытий в зависимости от состава ВД ЛКМ.

Для изучения влияния содержания аэросила в краске на твердость сформированных из них покрытий полученные составы были нанесены на поверхность стеклянных пластин размером 90×120×1,8 мм по ГОСТ 19007-73

«Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания» при помощи аппликатора КА 1, предназначенного для получения слоев ЛКМ фиксированной толщины. Испытание на твердость производилось при помощи маятника Кенига согласно ГОСТ Р 5233-2021 «Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытия по маятниковому прибору» после полного высыхания образцов в течение 28 суток.

Таблица 4.4 – Параметры наполнения минеральными компонентами водно-дисперсионной краски

Свойства покрытия	№ состава (объемное содержание аэросила в ПШ)								
	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3
	30%			45%			60%		
ОКП	0,29	0,31	0,33	0,30	0,32	0,34	0,33	0,35	0,37
Содержание аэросила в покрытии, масс. %	0,78	0,85	0,91	1,03	1,12	1,20	1,39	1,49	1,59

Таблица 4.5 – Твердость покрытий на поверхности стеклянных пластин

№ состава	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3
Твердость	12	25,3	35,3	27	29,5	34	39,6	45	44,7

Каждое испытание повторялось 3 раза после чего было вычислено средне-арифметическое значение (таблица 4.5). Здесь можно отчетливо увидеть закономерность увеличения твердости покрытия от количества пигментной пасты. Действительно, данная зависимость хорошо согласуется с логичным рассуждением о том, что увеличение количества твердых частиц в составе краски вызывает жесткость и рост твердости все покрытия. Рассмотрев при этом отдельно каждый состав со схожим значением ОКП (№ 1.3, 2.2 и 3.1), но с различным содержанием аэросила в покрытии 0,9, 1,1 и 1,4 % соответственно, видно, как твердость

покрытия резко возрастает при введении аэросила больше 45 % от объема покрытия. Это хорошо показывает, что аэросил является агентом увеличения твердости покрытия, значительно лучшим чем рутил, при этом имеющий по сравнению с ним меньшую плотность (2,2 г/см³ против 4,5 г/см³ соответственно).

Полученные данные с высокой степенью достоверности ($R^2=0,99$) аппроксимируется уравнением квадратичной функции (формула 4.1):

$$H = -1437,89 \times ОКП + 386,15 \times A + 5715,5 \times ОКП^2 + 97,68 \times A^2 - 1814,61 \times ОКП \times A \quad (4.1)$$

где H – твердость, отн.ед., A – концентрация аэросила, масс. доли.

С использованием полученного уравнения была построена объемная поверхностная диаграмма зависимости твердости от ОКП и концентрации аэросила (рисунок 4.2).

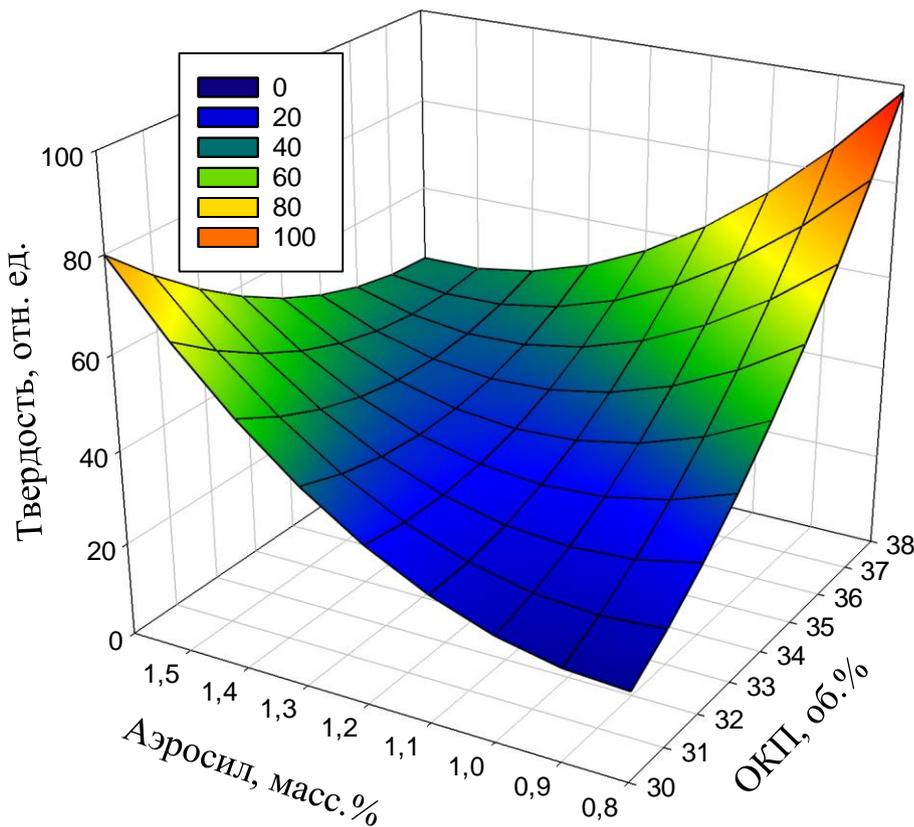


Рисунок 4.2 – Зависимость твердости от ОКП и содержания аэросила в покрытии

При низких величинах ОКП увеличении количества аэросила в покрытии твердость возрастает в квадратичной зависимости. При этом, увеличение ОКП при

постоянно низких концентрациях аэросила показывает практически линейный рост с максимальным значением при ОКП=0,4, что может косвенно говорить о недостижении КОКП в данной области концентраций. Параболический рост твердости при малых значениях ОКП и при увеличении концентрации аэросила говорит о более слабых силах межфазного взаимодействия у наноразмерного кремнезема в отличие от микронизированного рутила. Слабое межфазное взаимодействие также можно отметить и при увеличении ОКП при высоких концентрациях аэросила. Здесь это приводит к разуплотнению покрытия и резкому снижению твердости.

Устойчивость к мокрому истиранию покрытий, содержащих аэросил.

Обратной стороной увеличения твердости покрытий за счет наполнения нанодисперсным компонентом может служить ухудшение межчастичных связей акриловой дисперсии. Каждую частицу акрилового сополимера микронного масштаба в водной среде могут инкапсулировать наночастицы аэросила при избытке последнего. Как следствие, это является основным фактором, снижающим стойкость к механическому истиранию в сухом и влажном состоянии, что плохо повлияет на эксплуатационную стойкость декоративных покрытий. Поэтому разрабатываемые составы были нанесены кистью на деревянные пластины для отверждения при нормальных условиях визуального осмотра качества покрытия (рисунок 4.3) и далее испытаны на мокрое истирание согласно ГОСТ Р 52020-2003 «Материалы лакокрасочные водно-дисперсионные. Общие технические условия» (таблица 4.6).

Ожидается, что увеличение объемного содержания пигментной пасты приводит к ухудшению стойкости к смываемости покрытий всех составов. Сравнивая составы №№ 1.3, 2.2 и 3.1 со схожим значением ОКП, но с различным массовым содержанием аэросила в покрытии 0,9, 1,1 и 1,4 % соответственно, смываемость переходит через некоторый пик значений ($3,43 \rightarrow 5,57 \rightarrow 1,18 \text{ г/м}^2$). При этом добавление аэросила без уменьшения количества рутила в пигментной пасте практически всегда приводит к увеличению смываемости: для составов 1-ой группы с 1,8 до 3,5 г/м^2 , 2-ой – с 1,8 до 7,1 г/м^2 , 3-ей – с 1,2 до 3,6 г/м^2 . Данный

эксперимент хорошо показывает насколько влияние аэросила в составе ВДК на стойкость покрытий к мокрому истиранию неоднозначно и требует дополнительного анализа.

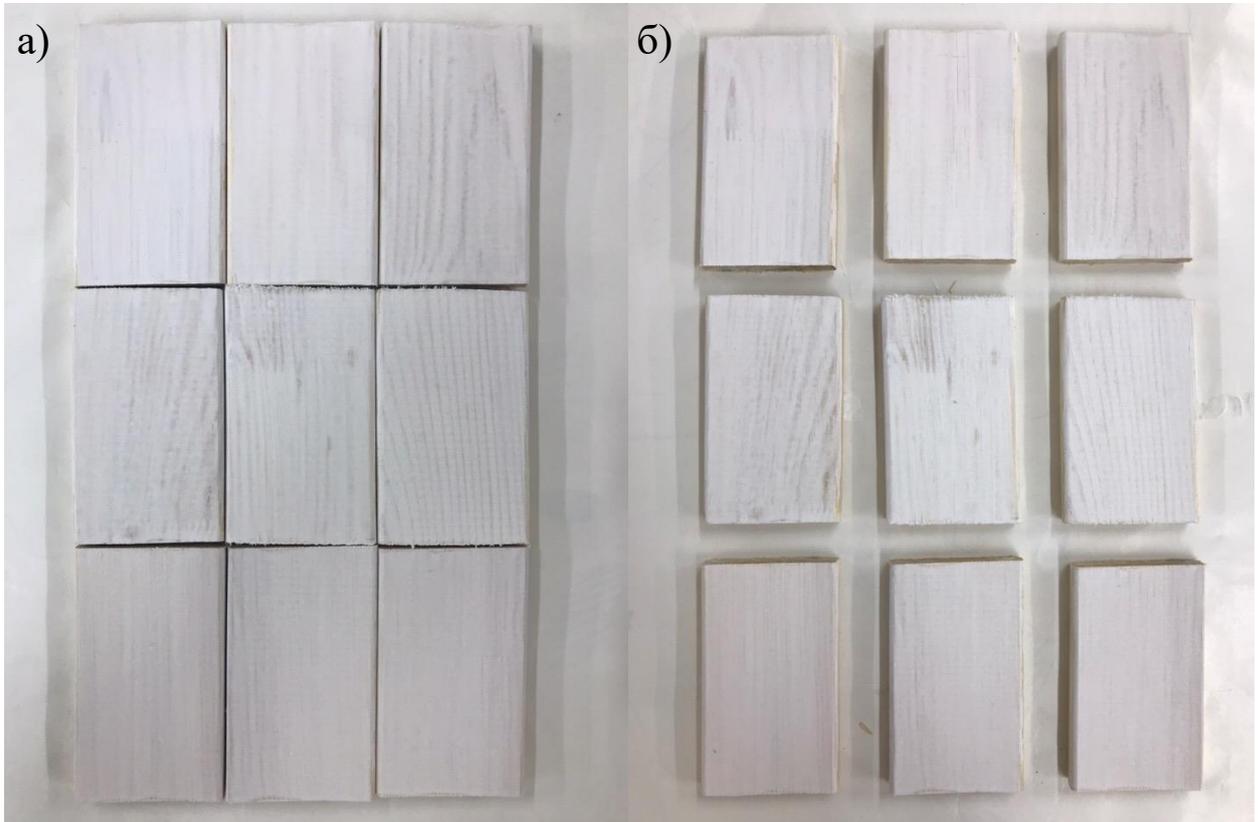


Рисунок 4.3 – Пластины из древесины с нанесенными покрытиями из краски с различным содержанием аэросила до (а) и после (б) испытания на смываемость

Таблица 4.6 – Результаты испытания покрытий на мокрое истирание

№ состава									
Смываемость, г/м ²									

Полученные данные с высокой степенью достоверности ($R^2=0,93$) аппроксимируются уравнением квадратичной функции (формула 4.2):

$$C = -20,12 \times A - 548,96 \times ОКП^2 - 55,38 \times A^2 + 427,12 \times ОКП \times A \quad (4.2)$$

где C – смываемость покрытия, г/м², A – концентрация аэросила, масс. доли.

На основании выведенного уравнения зависимости смываемости от исследуемых факторов была построена поверхностная диаграмма (рисунок 4.4)

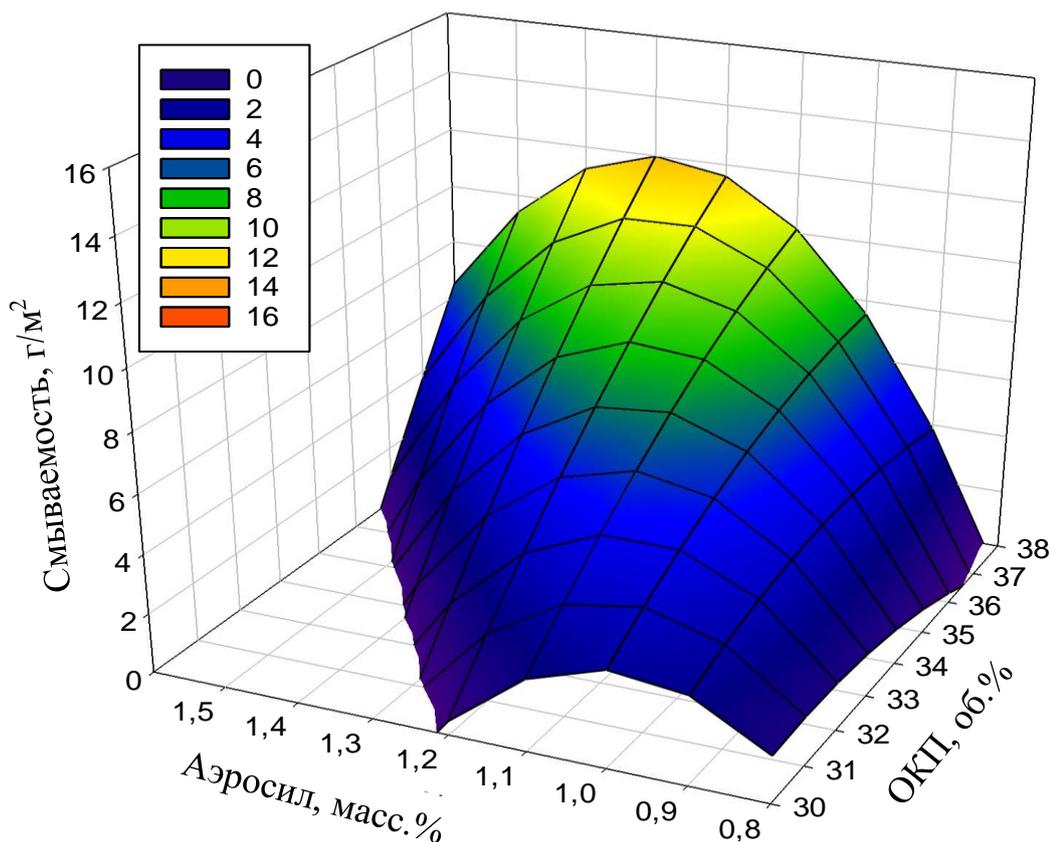


Рисунок 4.4 – Изменение количества смывов с единичной поверхности покрытия при варьировании ОКП и содержания аэросила в ВДК

На рисунке 4.4 хорошо видно, что увеличение концентрации нанокремнезема в покрытии выше 1–1,3 % во всем диапазоне изучаемых ОКП приводит к снижению смываемости. В области высоких концентраций аэросила в покрытии (>1,2 масс. %) и при ОКП <34 % смываемость принимает околонулевые значения. Исходя из этого можно привести два предположения:

1) ввиду низкой истинной плотности аэросила по сравнению с рутилом смываемость, выраженная в массовых долях, при примерно равном объемном количестве показывает низкое значение;

2) при высоком соотношении аэросил/акрил, нанокремнезем связывает частицы полимера высыхающей водной дисперсии и упрочняет всю матрицу.

Уточнить каков именно механизм этого явления можно по данным исследования реологических свойств данных составов ВД ЛКМ.

При дальнейшем повышении ОКП и, как следствие, увеличении количества

рутила, максимум смываемости начинает смещаться с 1 % содержания аэросила в покрытии до 1,4 %.

Интерес вызывает изменение положения экстремума. Поскольку было обнаружено взаимодействие факторов *ОКП* и *A*, тем самым, можно отметить критические точки концентрации аэросила в ВД ЛКМ. Численно определить их можно, продифференцировав функцию смываемости (формула 4.3) по концентрации аэросила *A*:

$$d(C)/d(A) = -20,12 - 2 \times 55,38 \times A + 427,12 \times ОКП \quad (4.3)$$

Функция экстремума тогда будет равна (формула 4.4):

$$A = 3,8563 \times ОКП - 0,1817 \quad (4.4)$$

Данная функция линейная и теоретически пересекает ось ординат при $ОКП = 4,7\%$ (рисунок 4.5).

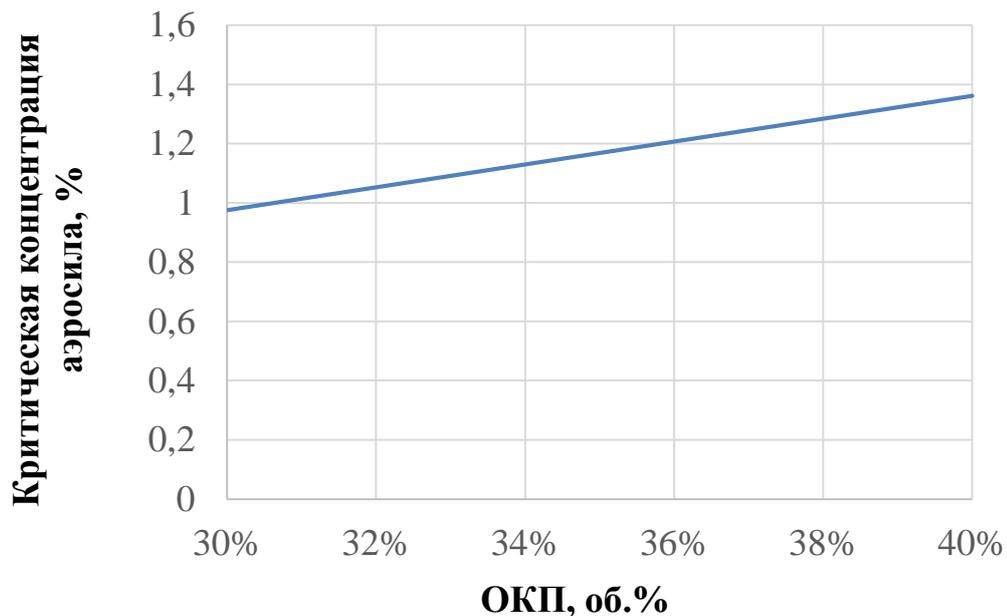


Рисунок 4.5 – Зависимость критической концентрации аэросила от ОКП

Повышение ОКП с 0,3 до 0,4 прямо пропорционально смещает максимум смываемости в область больших концентраций аэросила (с 1 до 1,4 %). Это можно объяснить тем, что аэросил занимает межчастичные пустоты рутила и повышает общую плотность упаковки пигментов и наполнителей. Далее это подтверждается полученными выше данными по твердости, где при росте ОКП в области высоких

концентраций аэросила твердость также линейно растет.

Таким образом, проведенная оценка физико-механических свойств покрытий, содержащих различное количество нанокремнезема при изменении ОКП, показала, что при введении аэросила в состав краски выше критической концентрации происходит уплотнение покрытия в результате чего повышается твердость и уменьшается смываемость. Для достижения требуемых показателей по ГОСТ Р 52020-2003 «Материалы лакокрасочные водно-дисперсионные. Общие технические условия» необходимо поступить одним из способов, а именно: либо повысить концентрацию нанокремнезема в покрытии выше 1,3 % при ОКП <34 %, либо ограничить верхний предел аэросила на уровне 0,8–1 % при ОКП >35 %.

Реотехнологические особенности наполнения ВД ЛКМ аэросилом.

Поскольку выдвинутое выше предположение о возможности уплотнения структуры покрытия описывает только один класс явлений, связанный с высоким наполнением аэросила (>1 %), необходимо изучить возможные дисперсные состояния с низким содержанием аэросила. В дополнение к этому, с возрастанием молекулярной массы высыхающей акриловой дисперсии суммарные силы межмолекулярного взаимодействия могут повышаться на экспоненциальном уровне, тем самым превышая по величине даже валентные силы.

Ввиду этого было решено провести оценку реологического поведения вышеописанных составов пигментных паст и ВДК на их основе методом ротационной вискозиметрии. Для построения и анализа реограмм использовался ротационный вискозиметр Rheotest RN4.1 (Германия). Исследования проводились при помощи цилиндрической системы Searle, которая термостатирует внешний цилиндр. Напряжение сдвига измерялось при подъеме градиенте среза (прямой ход) и его спаде (обратный). Ввиду высокой тиксотропии прямой ход был оценен по модели Гершеля-Балкли, а обратный по модели Шведова-Бингама (рисунок 4.6). Все характеристики, полученные с использованием этих моделей, приведены в таблице 4.7.

Высокая степень наполнения при низком количестве полимерного связующего в состоянии водной дисперсии скорее всего предполагает валентное

или ван-дер-ваальсовое взаимодействие. Ввиду этого, для расчета показателей вязкости необходимо использовать реологические модели в которых учитывается влияние данных межмолекулярных взаимодействий.

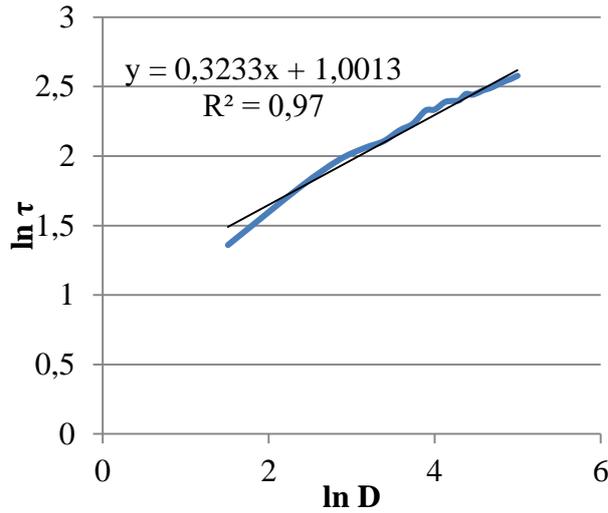
Таблица 4.7 – Реологические характеристики составов ВД ЛКМ

Состав №	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3
Эффективная вязкость	0,82	0,85	0,78	1,22	1,13	0,87	2,72	2,03	1,90
Показатель нелинейности	0,32	0,39	0,31	0,25	0,39	0,39	0,32	0,41	0,36
Пластическая вязкость, Па·с	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,06	0,07	0,05
Предел текучести, Па	2,80	2,13	0,94	1,63	1,23	0,49	2,63	3,33	2,53

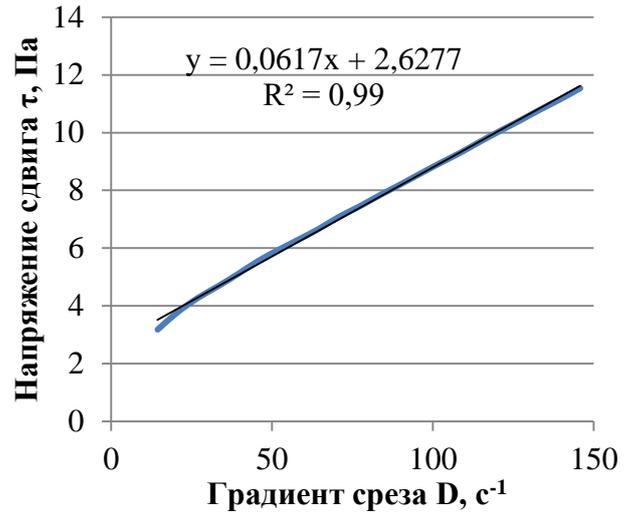
Уравнение Гершеля-Балкли, представленное в логарифмических координатах ($\ln[\tau-\tau_0]=n \cdot \ln D + \ln \eta$), хорошо аппроксимирует зависимость полученные экспериментальные кривые напряжения сдвига от градиента среза. Все составы при испытании на прямом ходу показывают выраженную тиксотропность, что отображается в показателе нелинейности n . Увеличение концентрации аэросила приводит к резкому росту эффективной вязкости, что может свидетельствовать о слабом межфазном взаимодействии.

По полученным данным были построены поверхностные диаграммы зависимости предела текучести и вязкости от количества аэросила и степени наполнения (рисунок 4.7).

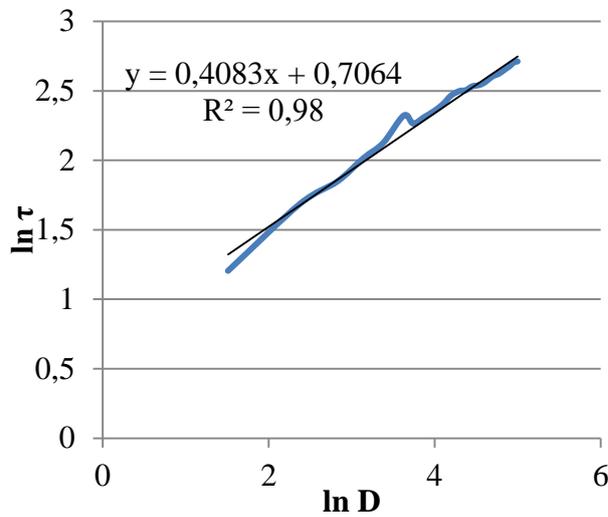
Как видно при малых концентрациях нанокремнезема вязкость системы ожидаемо растет при увеличении ОКП, однако по достижению концентрации нанокремнезема 1 % и выше, межчастичные связи дисперсионной структуры разрушаются и сильно пластифицируются. Также зависимости пластической вязкости от концентрации аэросила и ОКП полностью соотносятся с тенденциями изменения твердости. При высоком соотношении аэросил/акрил, нанокремнезем связывает частицы полимера, повышая пластическую вязкость. Более сильное загущение наступает только при высоком введении аэросила и рутила в состав ВД-ЛКМ.



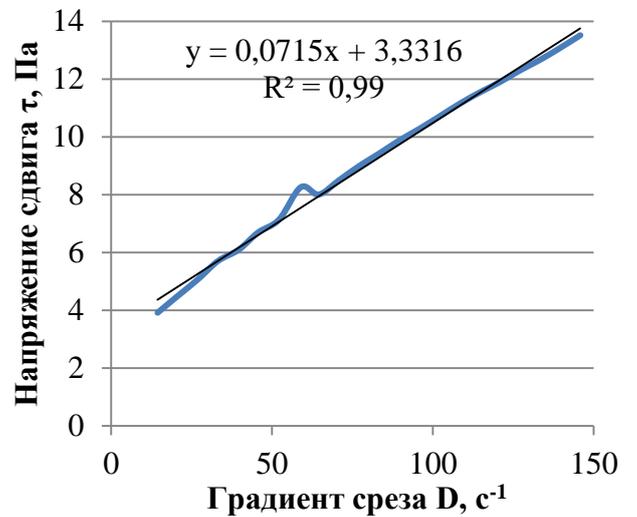
Состав №1.1 – прямой ход



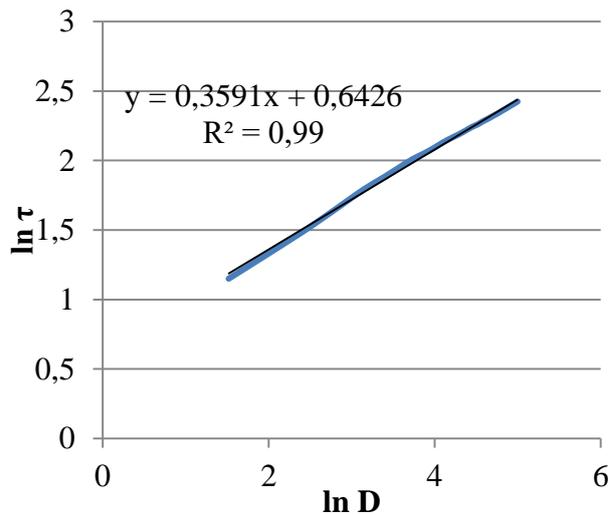
Состав №1.1 – обратный ход



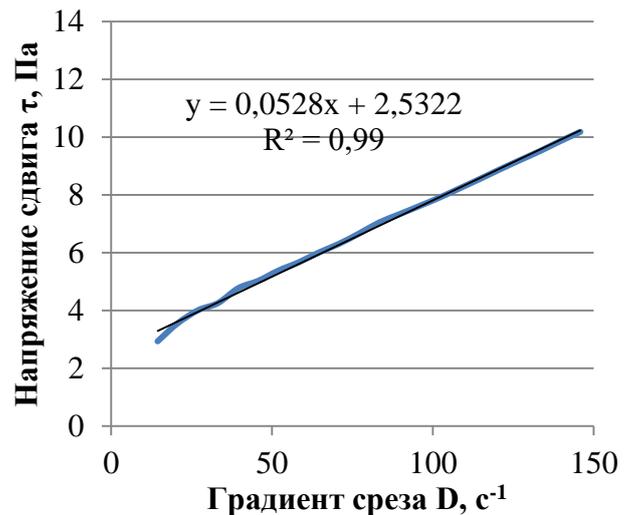
Состав №1.2 – прямой ход



Состав №1.2 – обратный ход



Состав №1.3 – прямой ход



Состав №1.3 – обратный ход

Рисунок 4.6 – Пример определения реологических характеристик ВД ЛКМ

для составов 1 группы

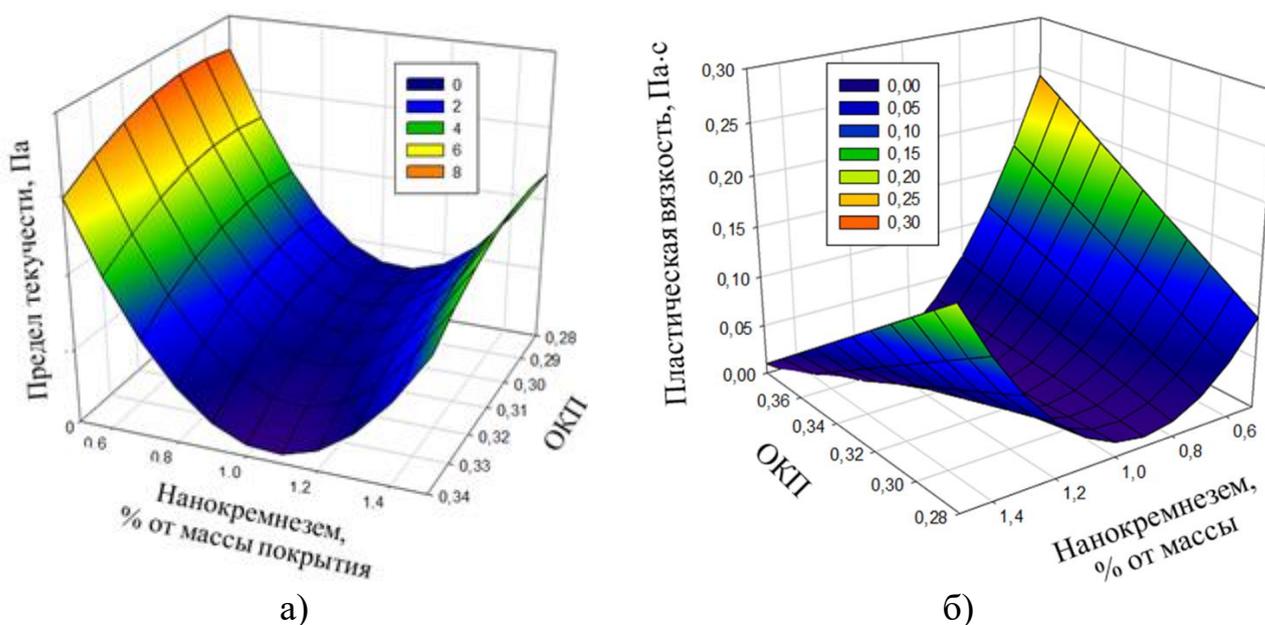


Рисунок 4.7 – Зависимость предела текучести (а) и пластической вязкости (б) от ОКП и содержания нанокремнезема в покрытии

Предел текучести также стремится к нулю, в результате чего система становится ньютоновской. Однако влияние ОКП на его величину остается малым. Такое поведение можно объяснить образованием ассоциатов между частицами акрила при малом количестве аэросила, купированием ван-дер-ваальсовых взаимодействий при 0,9–1,1 % аэросила и увеличения размера частиц акрила при более высоких концентрациях.

Исходя из этого, был определен оптимальный состав пигментной пасты и рациональный уровень ее введения в состав водно-дисперсионной краски (таблица 4.8). При ОКП = 40 % и содержании аэросила $\leq 0,39$ %, получаемые покрытия имеют твердость 130 отн. ед. и удовлетворяющую требованиям ГОСТ Р 52020-2003 стойкость к смыванию $\leq 3,5$ г/м².

Таблица 4.8 – Состав водно-дисперсионного лакокрасочного материала

Наименование компонента	Содержание, масс. %
Акриловая дисперсия	51,69
Вода	25,91
Этиленгликоль	3,94
Лакротэн В-2	0,7

Наименование компонента	Содержание, масс. %
КМЦ	0,14
Рутил	17,21
Аэросил	0,39

Таким образом, всесторонне изучив влияние аэросила на свойства ВД ЛКМ и покрытий на их основе можно отметить, что значительное влияние аэросила происходит при его концентрации в покрытии более 1 % и именно при низких величинах ОКП. В связи с этим, для эффективного использования разработанной эмульсии, содержащей 0,5 % аэросила, в составе фасадных красок необходимо обеспечить высокое ОКП > 0,4.

4.3 Гидрофобизация водно-дисперсионной краски на основе акрила, модифицированной водной эмульсией полисилоксана

В предыдущих исследованиях [23] был предложен способ получения водной эмульсии полигидросилоксана ГКЖ-94 на основе модифицированного глутаровым альдегидом поливинилового спирта. Ее отличительными особенностями являются способность к коагуляции при высыхании под действием коалесцентом и высокая эффективность на развитых поверхностях таких материалов как мелкозернистый бетон и фибробетон [21, 30]. Однако, покрытие, образованное данной эмульсией, является неустойчивым к механическим воздействиям.

В качестве такой базовой основы, обладающей достаточными механическими и декоративно-защитными свойствами, был выбран водно-дисперсионный лакокрасочный материал (ВД ЛКМ) (или водно-дисперсионная краска), применяемый для окраски стен и потолков. Водно-дисперсионные краски на основе акриловых дисперсий являются наиболее универсальными: устойчивы к расслоению, имеют высокую пигментную емкость, просты в применении и быстро высыхают. Покрытия на их основе хорошо сохраняют цвет, выдерживают

интенсивное УФ-излучение, имеют высокую влаго- и газопроницаемость, адгезию, устойчивы к механическим воздействиям, но при этом достаточно эластичны [40].

На основе акриловой дисперсии А-128, характеристики которой указаны в главе 2.1, 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 при характерных ей малых скоростях сдвига.

Для теоретического определения ОКП при вязкости, необходимой для структурированности краски ($\eta=0,05-0,5$ Па·с) [97], можно воспользоваться уравнением Гута-Гольда (формула 4.5):

$$\eta = \eta_0 (1 + 3\varphi + 23\varphi^2) \quad (4.5)$$

где η – вязкость ВД ЛКМ, η_0 – вязкость акриловой дисперсии, φ – ОКП.

Расчетная вязкость системы при ОКП=75 % для пигментной пасты из талька, кальцита и рутила составила 0,49 Па·с, что меньше 0,5 Па·с заданной величины структурированности [91, 92]. В виду этого интерес вызывает дальнейшее повышение ОКП, выше расчетного значения критической объемной концентрации пигментов (КОКП) и возможная корреляция значения КОКП с реологическими данными по результатам эксперимента. Для проведения реологических исследований были изготовлены три состава ВД ЛКМ с ОКП=75; 0,8; 0,85,

Составы ВД ЛКМ с заданным значением ОКП, соответствующие ГОСТ Р 52020-2003, были приготовлены последовательным перетиром пигментной пасты на лабораторном диссольвере и дальнейшим вводом в нее акриловой дисперсии и функциональных добавок до достижения требуемых технологических характеристик [97].

Можно сделать однозначный вывод о том, что при объемной концентрации пигмента 80 % и выше образуется покрытие толщиной более 200 мкм без потеков, но с видимыми следами нанесения (рисунок 4.8). Если говорить о нанесении кистью, то покрытие с ОКП>80 %, при высоких скоростях сдвига имеющие

вязкость выше 0,2 Па·с (рисунок 4.9), показывают склонность к образованию рельефа. Это явление можно использовать для придания декоративности покрытиям стен и потолков.

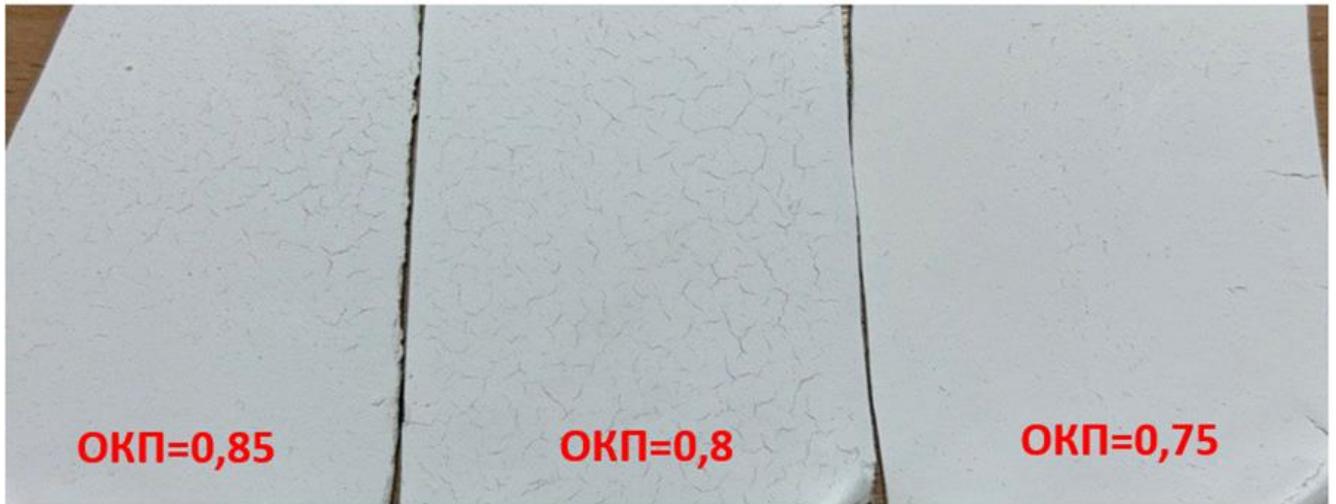


Рисунок 4.8 – Характер покрытия ВД ЛКМ с различным ОКП

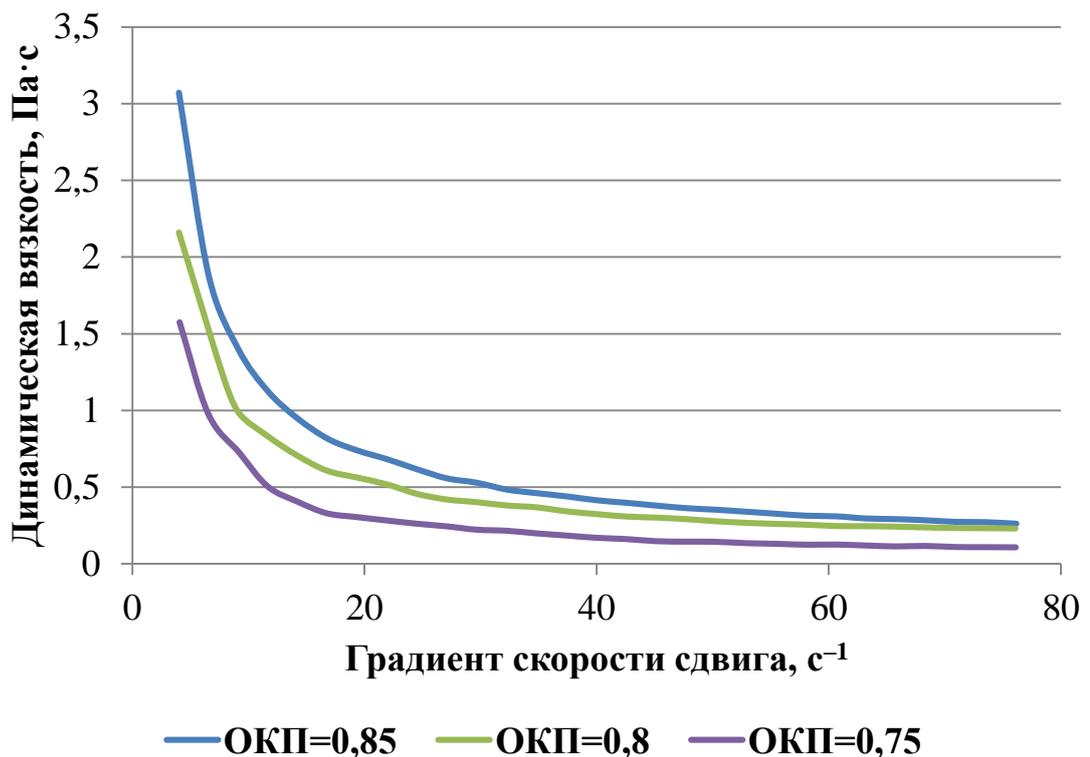


Рисунок 4.9 – Реограмма краски при различной ОКП

Механическая прочность лакокрасочных материалов для внутренней отделки помещения определяется как стойкость покрытия к влажному истиранию

(смываемость) по ГОСТ 32300–2013 «Материалы лакокрасочные. Метод определения стойкости покрытий к влажному истиранию и их способности к очистке», что имитирует процесс мойки и санации помещений. Для испытаний на смываемость изготовленные образцы ВД ЛКМ с ОКП=0,65; 0,7; 0,75; 0,8; 0,85, были нанесены на поверхность древесины и испытаны (рисунок 4.10). При достижении критической объемной концентрации пигментов, находящийся в области 0,75–0,80 ОКП, происходит резкое увеличение показателя смываемости, связанного с разрушительным действием воды на покрытие с дефицитным содержанием акрилового сополимера, в результате чего происходит скачкообразный рост разрушения покрытия. Введение гидрофобизатора может снизить данное разрушительное действие воды.

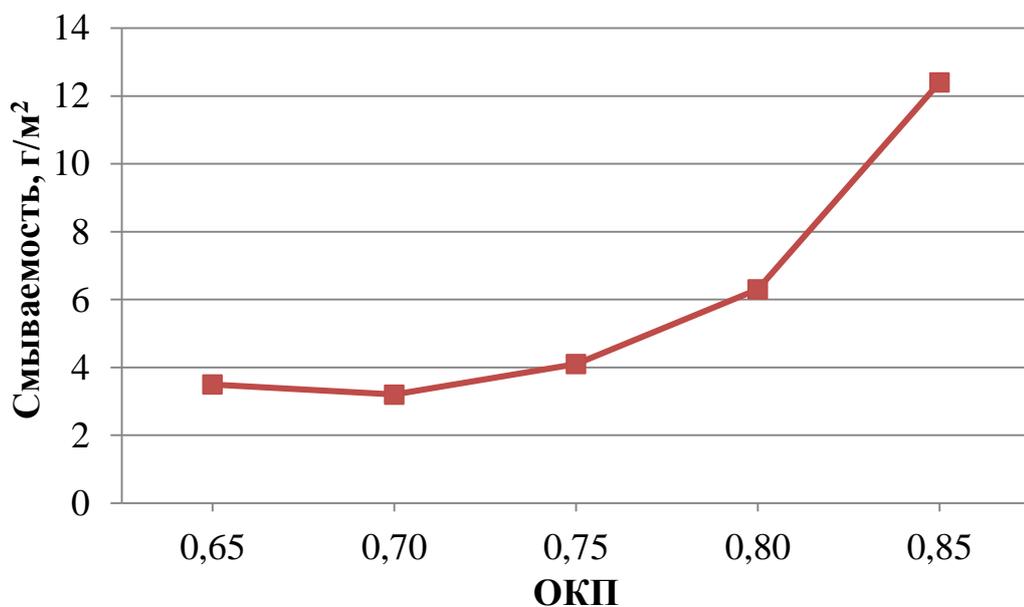


Рисунок 4.10 – Зависимость смываемости с поверхности лакокрасочного покрытия в зависимости от значения ОКП

Определение эластичности, твердости, адгезии, абразивного износа и других физико-механических свойств ВД ЛКМ для внешних работ согласно ГОСТ Р 52020–2003 не требуется.

Для улучшения гидрофобных свойств покрытия было решено использовать водную эмульсию полигидросилоксана в качестве функциональной добавки в ВД ЛКМ. Обычно, лакокрасочное покрытие формируется нанесением краски на

мелкозернистый бетон, штукатурку или шпатлевку с характерной толщиной 0,3 мм и выше, что немного сглаживает развитый рельеф минеральной поверхности. Однако, для сравнительной оценки влияния ОКП и эмульсии полигидросилоксана на угол смачивания, было решено для нанесения составов ВД ЛКМ в качестве модельной использовать поверхность гладких стеклянных подложек.

Были изготовлены 16 составов ВД ЛКМ с постоянным значением сухого остатка 65 %, с содержанием акриловой дисперсии 32 %, с различным значением ОКП=50, 60, 70 и 80 % и добавлением гидрофобизирующей эмульсии в количестве 3, 6, 9 % от массы ВД ЛКМ (результаты отражены в публикациях автора диссертации [100, 101]). После 7 суток высыхания при комнатной температуре образцы были испытаны на приборе KRUSS для определения угла смачивания водой (рисунок 4.11). Полученные данные были аппроксимированы уравнением квадратичной регрессии с коэффициентом доверительной вероятности $R^2=0,96$ (формула 4.6):

$$KV=154,04 \times ОКП - 57,06 \times \mathcal{E} - 108,99 \times ОКП^2 - 620,54 \times \mathcal{E}^2 - 602,76 \times ОКП \times \mathcal{E} \quad (4.6)$$

где KV – контактный угол, град., $ОКП$ – объемная концентрация пигментов, масс. доли эквивалентного объема, \mathcal{E} – добавка гидрофобизирующей эмульсии, масс. доли ед.

Увеличение количества добавляемой гидрофобизирующей эмульсии приводит к практически линейному увеличению угла с 50° до 65° при малых значениях ОКП <50 %. Более высокую интенсивность роста значения угла смачивания при добавлении эмульсии показывают составы с ОКП >80 %. Это может быть связано как с лучшим взаимодействием полисилоксана с минеральными частицами пигментов и наполнителей, так и с более развитой структурой поверхности покрытий со сниженным значением акрилового пленкообразователя. Косвенно оценить влияние самой поверхности можно по параболической зависимости угла смачивания от ОКП при отсутствии добавки гидрофобизирующей эмульсии. Здесь можно выделить пиковое значение угла смачивания в 55° при ОКП=70 % снижающееся при дальнейшем увеличении ОКП. Это можно объяснять той же гидрофильностью минеральной части ВД ЛКМ, что

дает синергетический эффект при взаимодействии с полисилоксаном. Однако, данный результат все равно нельзя считать положительным, поскольку требуемая гидрофобизация покрытия $>90^\circ$ достигается только при высоких ОКП $>80\%$, что, безусловно, снижает стойкость таких покрытий к механическим воздействиям.

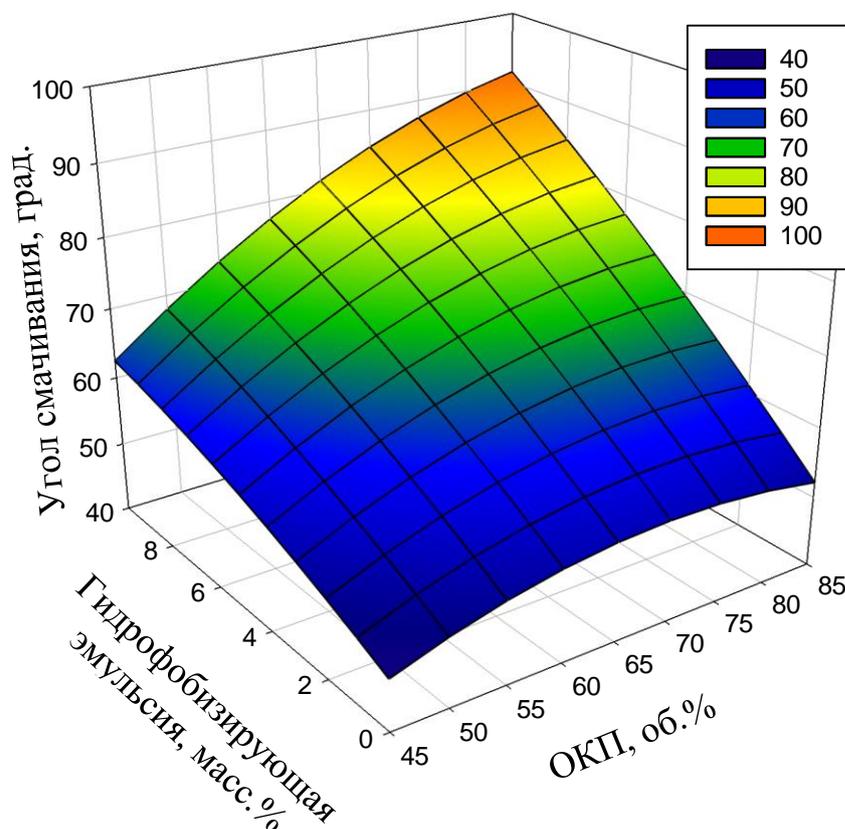


Рисунок 4.11 – Характер зависимости угла смачивания водой покрытия из ВД ЛКМ с различным уровнем ОКП и количеством введенной гидрофобизирующей эмульсии

Для комплексного понимания характера смачивания покрытий, сформированных из исследуемых составов ВД ЛКМ, было решено провести испытания на определение угла смачивания диодметаном (рисунок 4.12). Данные также, аналогично (формуле 4.6), были аппроксимированы уравнением квадратичной регрессии с коэффициентом доверительной вероятности $R^2=0,98$ (формула 4.7):

$$KY=185,6 \times ОКП + 163,1 \times Э - 157,7 \times ОКП^2 - 4361,8 \times Э^2 + 732,7 \times ОКП \times Э \quad (4.7)$$

Характер смачивания исследуемых покрытий ВД ЛКМ диодметаном в целом повторяет характер смачивания водой, за исключением значений

абсолютных величин.

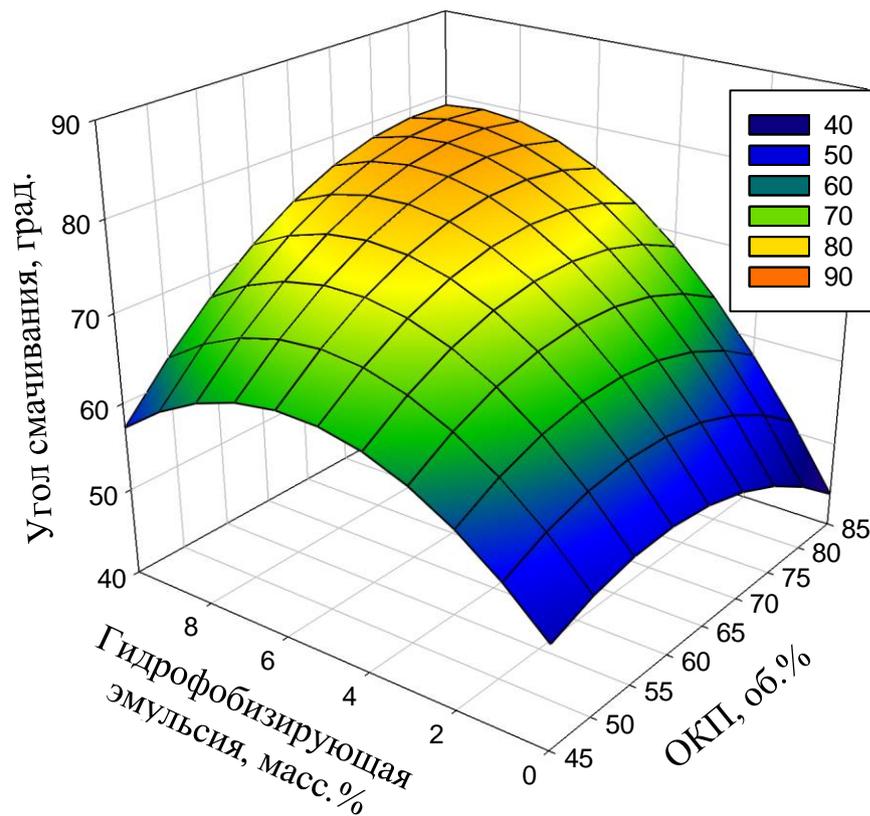


Рисунок 4.12 – Характер зависимости угла смачивания дийодметаном покрытия из ВД ЛКМ с различным уровнем ОКП и количеством введенной гидрофобизирующей эмульсии

Так, покрытиям не удалось достичь олеофобности даже при высоком уровне ОКП и количестве введенной эмульсии. Также визуально можно отметить критический излом кривых при более низких концентрациях гидрофобизатора (6–8 %) и ОКП (70–80 %) по сравнению с единственным экстремумом у диаграммы смачивания водой (рисунок 4.11). Теоретически данное расхождение можно объяснить увеличивающейся шероховатостью поверхности и связанной с ней площадью поверхности. Механизм изменения угла смачивания на шероховатой поверхности описывается уравнением Венцеля–Дерягина (формула 4.8):

$$\cos \theta_{ш} = R_{\Delta} \cos \theta \quad (4.8)$$

где R_{Δ} – соотношение площади действительной поверхности к ее проекции на плоскость, θ и $\theta_{ш}$ – краевой угол смачивания гладкой и шероховатой поверхности соответственно, град.

Для того, чтобы разобраться в этой проблеме и на основании полученных данных угла смачивания поверхности покрытия, сформированного из ВД ЛКМ с введенной добавкой гидрофобизирующей эмульсии, были построены диаграммы зависимостей свободной энергии поверхности (СЭП), ее полярной и дисперсной составляющей от степени ОКП и количества введения эмульсии (рисунок 4.13)

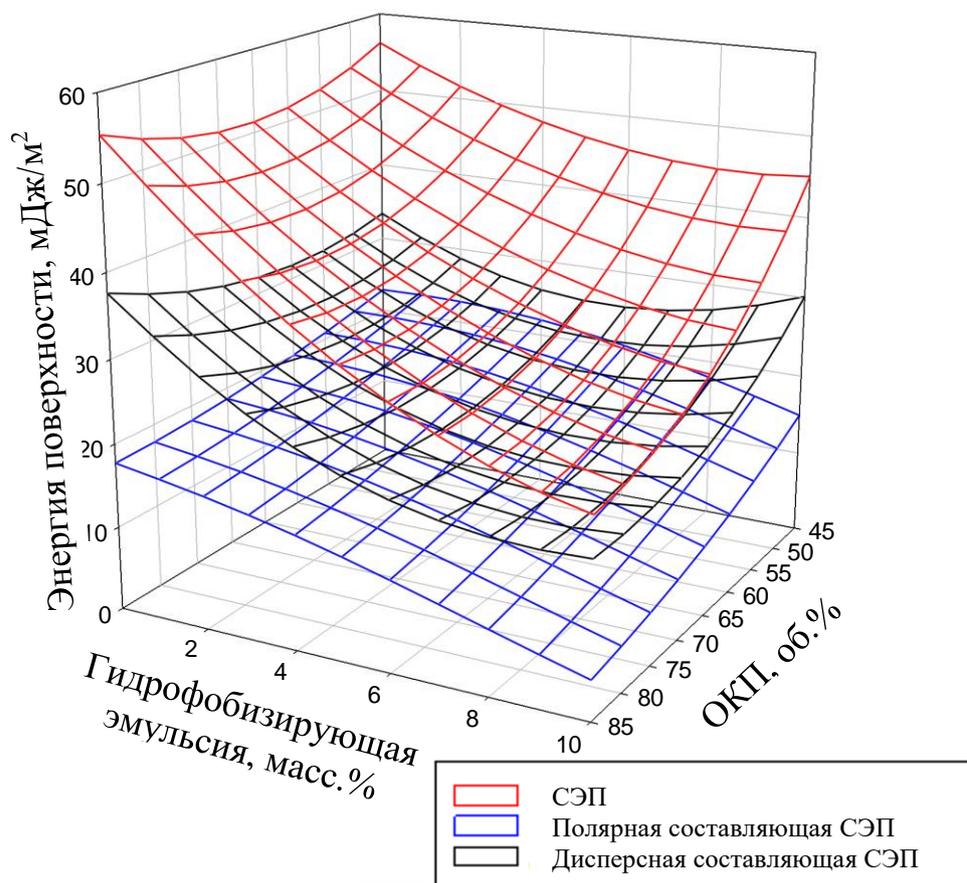


Рисунок 4.13 – Характер зависимости свободной энергии поверхности, ее полярной и дисперсной составляющих для покрытия из ВД ЛКМ с различным уровнем ОКП и количеством введенной гидрофобизирующей эмульсии

Полярная составляющая СЭП показывает почти линейное снижение при повышении количества вводимой гидрофобизирующей эмульсии в состав ВД ЛКМ. Небольшой рост СЭП происходит при снижении ОКП, причем намного интенсивнее при повышении количества вводимой эмульсии. Это можно связать со сплошностью покрытия и выходом на поверхность минеральной части пигментов и наполнителей. Значение дисперсной составляющей, наоборот, слабо коррелируется с уровнем ОКП, однако резко падает при повышении количества

эмульсии до 5 %. При концентрациях эмульсии от 6 до 10 % не происходит сколько-либо значительного изменения энергии дисперсного взаимодействия. Это совпадает с расположением критического излома на графике зависимости дийодметаном от состава ВД ЛКМ (см. рисунок 4.12), что объясняется его снижением энергии Ван-дер-Ваальса.

Вышеописанное поведение полярной составляющей СЭП можно объяснить неоднородностью, расслаиваемостью и воздухововлечением смеси акриловой дисперсии и эмульсии гидрофобизатора. Основным способом борьбы с данным явлением является введения в состав ВД ЛКМ коалесцентов, к тому же рациональный подбор коалесцентов позволяет улучшить взаимодействие капель эмульсии с частицами акриловой дисперсии.

Одним из путей повышения эффективности работы эмульсии полисилоксана в качестве гидрофобизирующей добавки для ВД ЛКМ может являться улучшение взаимодействия капель эмульсии с частицами акриловой дисперсии за счет рационального подбора коалесцента.

Наилучшими коалесцентами для акриловых дисперсий являются эфиры многоатомных спиртов, такие как этилцеллозольв, бутилцеллозольв, тексанол и т.п. Однако, при высокой концентрации в составе ВД ЛКМ такие коалесценты могут увеличивать гидрофильность покрытий [91, 98, 99]. При этом ранее было доказано положительное влияние этиленгликоля в качестве коалесцента для эмульсий полисилоксана [35]. Поэтому этиленгликоль наилучшим образом подойдет для избирательной коалесценции полисилоксана, слабо затрагивающий акриловый пленкообразователь.

Для улучшения протекания избирательной коалесценции полисилоксана в состав эмульсии вводились в концентрациях 2, 5 и 8 % от массы самой ВД ЛКМ (без учета эмульсии). Для оценки совместной коалесценции акриловой дисперсии и капель эмульсии использовали пластины из стекла листового бесцветного (по ГОСТ 111-2014).

Из диаграммы (рисунок 4.14) следует, что при введении этиленгликоля в состав ВД ЛКМ без гидрофобизирующей эмульсии за счет возрастающей

лиофильности покрытия значение угла смачивания начинает стремительно падать на 25 % при концентрации 4,5 % и выше. Однако, при исходном содержании этиленгликоля в составе ВД ЛКМ 3 % и при введении эмульсии от 4 % по массе в состав ВД ЛКМ угол смачивания такого покрытия начинает показывать значения $>90^\circ$ во всем изучаемом диапазоне концентраций этиленгликоля, то есть увеличение на 12,5 %. Особым обстоятельством здесь является то, что соотношение гидрофобизирующей эмульсии к этиленгликолю составляет примерно 1:1 при гидрофобном характере смачивания поверхности, что сильно отличается от нанесения самой эмульсии на поверхности стекла, где оптимальным являлось соотношение 10:1.

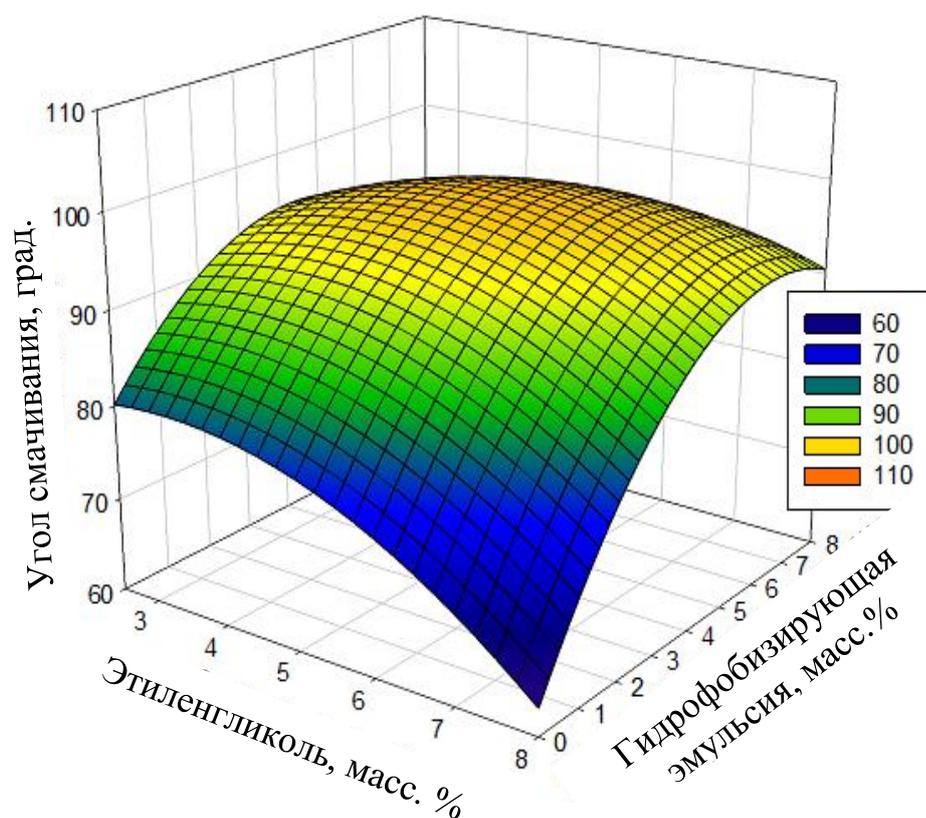


Рисунок 4.14 – Характер изменения угла смачивания в зависимости от количества введенной гидрофобизирующей эмульсии и этиленгликоля в состав ВД ЛКМ

Рациональной концентрацией введения эмульсии в состав ВД ЛКМ является 5–5,5 % при содержании этиленгликоля в эмульсии 4,5–5,5 %. Данный состав обеспечивает значение угла смачивания $99,4^\circ$. Гидрофильная поверхность,

образованная контрольным составом ВД ЛКМ, имеет невысокие значения угла смачивания, а именно 80° . Введение эмульсии с этиленгликолем в качестве функциональной добавки в ВД ЛКМ в малых концентрациях 5–5,5 % является достаточным для достижения значений угла смачивания, характерных для гидрофобных поверхностей. Таким образом, обеспечивается создание гидрофобного покрытия со схожими параметрами угла смачивания по сравнению с чистым покрытием гидрофобизирующей эмульсии на стекле. Снижение значений угла смачивания для поверхности, образованной ВД ЛКМ с добавкой 5–5,5 % гидрофобизирующей эмульсии по сравнению со значениями угла смачивания поверхности, образованной чистой гидрофобизирующей эмульсией, составляют не более 5 %.

В результате проведенных исследований предложен способ использования гидрофобизирующей эмульсии в качестве добавки для акриловой водно-дисперсионной краски. Введение в состав водно-дисперсионной краски с ОКП 70–80 % гидрофобизирующей эмульсии в диапазоне 5–5,5 % совместно с коалесцирующим действием этиленгликоля (4,5–5,5 %) позволяет получить гидрофобное покрытие со значением угла смачивания вплоть до 100° , сопоставимым со значением угла при нанесении покрытия из чистой водной эмульсии полиэтилгидросилоксана, но при меньшем расходе эмульсии. Таким образом, достигнуто увеличение угла смачивания на 12,5 % по сравнению с контрольным гидрофильным покрытием из водно-дисперсионной акриловой краски.

4.4 Свойства покрытий из ВД-АК, модифицированной гидрофобизирующей эмульсией полиэтилгидросилоксана

В предыдущей главе были разработаны условия применения гидрофобизирующей водной эмульсии в составе ВД ЛКМ в качестве объемно-модифицирующего компонента – добавки гидрофобизатора – для получения гидрофобных покрытий, а именно: поддержание ОКП на уровне 70–80 %, введение

гидрофобизирующей эмульсии в диапазоне 5–5,5 % и коалесцента – этиленгликоля в концентрации 4,5–5,5 %. При этом 0,5 % содержание аэросила в эмульсии не должно отрицательно повлиять на смываемость и остальные свойства лакокрасочных покрытий, поскольку, как показали исследования в главе 4.3, эту концентрацию аэросила в составе ВД ЛКМ (около 0,025 %) можно считать ничтожной. Однако невысыхающие масла, например, как используемый в диссертационной работе полиэтилгидросилоксан, могут сильно снижать скорость высыхания полимеризационных пленкообразователей [102], таких как акриловый сополимер и непредсказуемо повлиять на условную вязкость, смываемость высохшего покрытия и другие стандартные технические характеристики ВД ЛКМ.

Для установления соответствия нормативной документации водно-дисперсионной акриловой краски объемно-модифицированной эмульсией полиэтилгидросилоксана, разработанный в диссертационной работе состав был проанализирован по основным техническим требованиям в соответствии с ГОСТ Р 52020-2003 «Материалы лакокрасочные водно-дисперсионные. Общие технические условия». Результаты испытаний фасадной краски с добавкой гидрофобизатора были противопоставлены техническим характеристикам ВД ЛКМ марки ВД-АК-111 по ГОСТ 28196-89 «Краски водно-дисперсионные. Технические условия» (таблица 4.9).

Для проведения испытаний краску необходимо предварительно размешать и определить степень перетира, рН, массовую долю нелетучих веществ и морозостойкость. При необходимости остальные показатели определяются после разбавления краски питьевой водой по ГОСТ 2874 с жесткостью ($1/2 \text{ CaCl}_2$) не более $7,0 \text{ моль/м}^3$, конденсатом или дистиллированной водой по ГОСТ 6709 до вязкости 40–80 с по вискозиметру типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм (или ВЗ-4) при температуре $(20,0 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ при нанесении кистью. Затем фильтруют через сетку N 1 по ГОСТ 6613 или два слоя марли и наносят на подготовленные по ГОСТ 8832, разд. 3, пластинки.

Таблица 4.9 – Сравнение характеристик ВД-АК объемно-модифицированной гидрофобизирующей эмульсией ПЭГС с ВД-АК-111

№ п/п	Наименование показателя	Разработанная краска с гидрофобизирующей эмульсией	ВД-АК-111 по ГОСТ 28196-89	Требования ГОСТ Р 52020–2003	Метод испытаний
1	Условная вязкость по вискозиметру типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре (20±0,5) °С, с	100	>80	>14	ГОСТ 8420-2022, ISO 2431:2019
2	Массовая доля нелетучих веществ, %	60	56–62	>50	ГОСТ 31939–2012, ISO 3251:2019
3	рН краски	8,8	>8,5	6,5–9,5	ГОСТ Р 52020–2003, ISO 976:2013
4	Степень перетира, мкм	5	<40	<70	ГОСТ 31973–2013, ISO 1524:2000
5	Укрывистость высушенной пленки, г/м ²	84,5	<140	–	ГОСТ 8784–75, ISO 2814:2006
6	Время высыхания до степени 3 при температуре (20±0,5) °С, м	55	<60	<60	ГОСТ 19007–2023, ISO 9117-5:2012
7	Стойкость покрытия к статическому воздействию воды при температуре (20±0,5) °С, ч	>12	>12	>12	ГОСТ 9.403–80, ISO 2812–2:2007
8	Смываемость пленки, г/м ²	3,4	–	3,5	ГОСТ Р 52020-2003

Цвет и внешний вид плёнки определялись на деревянных пластинках размером 50x100 мм и толщиной 5-6 мм с нанесённой на них краской в два слоя. Деревянные пластинки также использовались для определения стойкости плёнки краски к статическому воздействию – для этого краска наносилась на обе стороны в два слоя и на боковые стороны. Продолжительность сушки между слоями составляла 1 ч при температуре (20 ± 2) °С.

Для определения времени высыхания и укрывистости краски использовались стеклянные пластины специального назначения размером 90x120 мм и толщиной 1,2 мм. Время высыхания определялось после нанесения краски в один слой, а укрывистость – в несколько слоёв, при этом второй и последующие слои подвергались сушке в течение 1 ч при температуре (20 ± 2) °С, затем 1,5 ч при температуре (60 ± 2) °С и охлаждению в течение 0,5 ч при температуре (20 ± 2) °С.

Массовую долю летучих (X) и нелетучих (X₁) веществ определяли методом нагревания пробы. Согласно методу, в течение заданного промежутка времени или до достижения постоянной массы исследуемого лакокрасочного материала проба подвергается нагреванию при определенной температуре. Далее проводится определение массовой доли летучих и нелетучих веществ в пробе, равное разности результатов взвешивания до и после нагревания. В чашки были отобраны пробы массой 1,80–2,20 г, которые нагревали в течение 3 ч при температуре (105 ± 2) °С согласно ГОСТ 17537-72.

Среднее арифметическое значение массовой доли летучих веществ $X=40$ %, определенное по результатам трех измерений:

$$\begin{aligned} 1) X &= \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% = \frac{2,1 - 1,25}{2,1} \cdot 100\% = 40,4 \%; \\ 2) X &= \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% = \frac{2,2 - 1,33}{2,2} \cdot 100\% = 39,5 \%; \\ 3) X &= \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% = \frac{2,19 - 1,31}{2,19} \cdot 100\% = 40,2 \%. \end{aligned}$$

Среднее арифметическое значение массовой доли нелетучих веществ $X_1=60$ %, определенное по результатам трех измерений:

$$1) X_1 = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\% = \frac{1,25}{2,1} \cdot 100\% = 59,6 \%;$$

$$2) X_1 = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\% = \frac{1,33}{2,2} \cdot 100\% = 60,5 \%;$$

$$3) X_1 = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\% = \frac{1,31}{2,19} \cdot 100\% = 59,8 \%.$$

Таким образом, полученные результаты соответствуют требованиям ГОСТ Р 52020-2003, ограничивающему массовую долю нелетучих веществ в значении не менее 50 %.

Высыхание до степени 3 определяли методом оценки прилипания бумаги к покрытию под грузом заданной массы.

Листок бумаги берут за край при помощи пинцета и помещают его на пластинку, предварительно окрашенную испытуемым лакокрасочным материалом. Сверху на (30 ± 2) секунд кладут резиновый диск, в центр которого устанавливается гиря массой 200 г. После выдержки их снимают, окрашенную пластинку с листком бумаги ребром постукивают о деревянную плоскую горизонтальную поверхность, не поднимая исследуемый образец выше 28-32 мм. При этом если не наблюдается прилипания бумаги к лакокрасочному покрытию, то, согласно ГОСТ 19007-2023, степень высыхания 3 считается достигнутой.

Среднее арифметическое значение времени высыхания до степени 3 составило 55 мин, определенное по результатам трех измерений:

$$1) Ст3 = 60 \text{ мин};$$

$$2) Ст3 = 55 \text{ мин};$$

$$3) Ст3 = 50 \text{ мин}.$$

Таким образом, установлено, что время высыхания покрытия из модифицированной ВД ЛКМ до степени 3 соответствует требованиям ГОСТ Р 52020-2003, который ограничивает значение данного показателя – не более 60 мин.

Условную вязкость определяли по времени непрерывного истечения лакокрасочного материала через калиброванное сопло вискозиметра.

Вискозиметр ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм закрепляли на штативе и устанавливали с помощью уровня в горизонтальном положении. Под сопло вискозиметра ставили сосуд. Отверстие сопла вискозиметра закрывали пальцем. Испытуемый материал наливали в вискозиметр с избытком таким образом, чтобы

образовался выпуклый мениск над верхним краем вискозиметра. Наполняли вискозиметр медленно, чтобы предотвратить образование пузырьков воздуха. Избыток материала и образовавшиеся пузырьки удаляли при помощи стеклянной пластинки, или шпателя, или алюминиевого диска, сдвигаемых по верхнему краю воронки в горизонтальном направлении таким образом, чтобы не образовалась воздушной прослойки.

Открывали отверстие сопла и одновременно с появлением испытуемого материала из сопла включали секундомер. В момент первого прерывания струи испытуемого материала секундомер останавливали и отсчитывали время его истечения.

За результат испытания принимают среднее арифметическое значение результатов двух измерений времени истечения материала в секундах.

$$1) t = 102 \text{ с};$$

$$2) t = 108 \text{ с}.$$

Поскольку два измерения отличаются друг от друга более чем на 5 %, выполняли третье измерение. Из трех измерений выбирали два, отличающихся менее чем на 5 %.

$$3) t = 98 \text{ с}.$$

Среднее арифметическое значение от двух выбранных измерений (1 и 3) составляет $X=t=100$ с.

В результате показано соответствие требованиям ГОСТ Р 52020-2003, ограничивающим условную вязкость по вискозиметру ВЗ-246 диаметром сопла 4 мм, с, не менее 14 с.

Степень перетира определяли при помощи прибора «Клин» (гриндометра). Клинообразный паз гриндометра заполняется лакокрасочной пробой, после чего в месте появления видимых частиц или начала штрихов определяется глубина паза в мкм.

На горизонтальную поверхность была установлена измерительная плита гриндометра «Клин». Тщательно перемешанный испытуемый материал в

достаточном для заполнения всего паза количестве помещался за верхний предел шкалы прибора. При этом попадание пузырьков воздуха не допускалось.

Скребок, установленный перпендикулярно к измерительной поверхности и к длине паза, с небольшим нажимом равномерно перемещают вдоль поверхности под углом 90° . При этом испытуемый материал должен полностью заполнять паз, а измерительная поверхность - оставаться незагрязнённой. Время испытания составляет не более 3 с от максимального значения шкалы за нуль.

Осмотр поверхности испытуемого материала производился на свету перпендикулярно длине паза под углом $20-30^\circ$ к измерительной поверхности за время не более 6 с. Положение границ видимых частиц и агломератов или начало штрихов соответствовало показанию шкалы измерительной поверхности прибора.

Общее время, необходимое для проведения одного испытания, не должно превышать 10 с.

Положение верхнего края полосы шириной 2-3 мм, содержащей от 5 до 10 видимых частиц и агломератов, принималось за границу видимых частиц и агломератов. Отдельные частицы и агломераты, расположенные вне границы основного количества этих частиц, не учитывались.

Среднее арифметическое значение степени перетира по Клину составило 5 мкм, определенное по результатам трех измерений, в которых все значения составили 5 мкм. Полученное значение соответствует требованиям ГОСТ Р 52020-2003, ограничивающим степень перетира – не более 70 мкм.

Укрывистость лакокрасочного материала определяли визуальным методом по ГОСТ 8784-75. На стеклянную пластину, под которую подложена черно-белая контрастная пластинка или шахматная доска, наносили исследуемый лакокрасочный материал в несколько слоёв до тех пор, пока стеклянная пластинка не стала непрозрачной. По рекомендации производителя разбавление краски по загрунтованной поверхности не требуется. В данном испытании стеклянная пластина не нуждается в грунтовании поскольку была изготовлена из плотного боросиликатного стекла и предварительно подготовлена по ГОСТ 8832-76 (раздел 3).

Нанесение лакокрасочного материала производилось в два слоя на стеклянную пластинку размером 180x240 мм с точностью до второго десятичного знака, площадь покрытия составляла 180x225 мм. Исследуемый образец клали на контрастную пластинку или шахматную доску и при рассеянном дневном свете наблюдали на просвет. Если белые и чёрные поля просвечивали, то на пластинку дополнительно наносились слои краски до тех пор, пока стеклянная пластинка не станет непрозрачной. Далее проводилось взвешивание пластинки с точностью до второго десятичного знака до и после высыхания лакокрасочного материала на поверхности. Потёки краски перед взвешиванием и сушкой были предварительно удалены с обратной стороны и рёбер пластинки. Перед каждым последующим нанесением слоя лакокрасочный материал перемешивали. Испытание было проведено на трёх пластинках.

Среднее арифметическое значение укрывистости высушенной пленки ($D=84,5 \text{ г/м}^2$) вычисляли по результатам трех измерений:

$$1) D = (m_1 - m_0) \cdot 92,6 = (77,30 - 76,35) \cdot 92,6 = 87,99 \text{ г/м}^2;$$

$$2) D = (m_1 - m_0) \cdot 92,6 = (74,72 - 73,81) \cdot 92,6 = 83,93 \text{ г/м}^2;$$

$$3) D = (m_1 - m_0) \cdot 92,6 = (80,52 - 79,64) \cdot 92,6 = 81,70 \text{ г/м}^2.$$

где m_0 – масса неокрашенной стеклянной пластинки, г;

m_1 – масса пластинки с высушенной пленкой, г.

Результаты необходимо считать факультативными, поскольку в ГОСТ Р 52020-2003 нет требований к укрывистости.

Морозостойкость определяли методом многократного попеременного замораживания и оттаивания.

Испытуемым водно-дисперсионным материалом заполняли банку до половины объема, закрывали крышкой, помещали в морозильную камеру и выдерживали в течение 6 ч при температуре минус $(40 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, после чего банку с испытуемым образцом вынимали и оставляли при комнатной температуре в течение 18 ч. Вновь помещали банку в морозильную камеру на 6 ч. Цикл замораживания–оттаивания повторяли пять раз.

Затем ВД ЛКМ перемешивали и наносили на стеклянную пластинку, равномерно распределяя его стеклянной палочкой (испытуемый образец). Аналогично готовили контрольный образец из испытуемого материала, не подвергавшегося замораживанию. Испытуемый образец сопоставляли с контрольным образцом при рассеянном дневном свете или искусственном дневном освещении.

ВД ЛКМ можно считать морозостойким, поскольку после пяти циклов в тонком слое испытуемого материала не появились комочки.

Результаты необходимо считать факультативными, поскольку в ГОСТ Р 52020-2003 нет требований к морозостойкости. Однако, следует отметить, что замерзание данного образца ВД ЛКМ происходило при температуре на 5 °С ниже относительно стандартных составов, таких как ВД-АК-111.

Смываемость пленки определяли методом мокрого истирания. Метод заключается в линейном перемещении по поверхности образца щетки с натуральной щетиной с длиной хода каретки (100 ± 10) мм, числом двойных ходов в минуту, равном 30 ± 5, и нагрузкой на щетку (100 ± 5) г.

Окрашенную пластинку помещали в держатель образцов устройства для определения смываемости, приводили щетку в движение, одновременно включая секундомер. Затем в течение 30 с на верхнюю часть пластинки из бюретки подали 25 см³ воды. Смывные воды собирали в выпарительную чашку, находящуюся под пластинкой. Через 30 с щетку останавливали и промывали небольшими порциями воды до полного удаления частиц ВД ЛКМ. Все промывные воды собирали в ту же чашку и выпаривали на водяной бане или электроплитке до удаления воды, затем чашку выдерживали в сушильном шкафу при температуре (105 ± 2) °С до постоянной массы, охлаждали до комнатной температуры и взвешивали.

Среднее арифметическое значение смываемости $X=3,4$ г/см², определенное по результатам двух измерений:

$$1) X = \frac{m - m_0}{S} = \frac{456,5 - 324,6}{40} = 3,3 \text{ г/см}^2;$$

$$2) X = \frac{m - m_0}{S} = \frac{483,3 - 342,2}{40} = 3,5 \text{ г/см}^2.$$

Согласно требованиям ГОСТ Р 52020-2003, смываемость должна быть не более $3,5 \text{ г/см}^2$, следовательно полученное значение соответствует требованиям.

Стойкость к статическому воздействию воды определялась методом погружения образцов в жидкость и последующей выдержке в ней в течение заданного времени. Метод позволяет определять декоративные свойства покрытий после воздействия на них жидкостей.

В наполненный жидкостью эксикатор вертикально на $2/3$ высоты или полностью помещались исследуемые образцы, при этом расстояние между ними и стенками эксикатора составляло не менее 10 мм. Для обеспечения вертикального положения образцов использовались стеклянные палочки, установленные над жидкостью в верхней части эксикатора и опирающиеся концами в его стенки: стержни к ним, подвешивались за крючки, а пластинки зажимались между палочками.

В каждый эксикатор помещались испытуемые образцы только с одинаковым покрытием. При испытаниях, требующих нагрева, допускается использовать стеклянные стаканы. Уровень жидкости в процессе испытаний поддерживался на одном уровне. После испытаний образцы были извлечены, просушены фильтровальной бумагой без промывки и использованы при исследованиях декоративных и защитных свойства покрытий.

Изменения свойств определяли путём сравнения с контрольным образцом невооруженным глазом или с помощью лупы.

Фиксировались изменения, происшедшие с покрытием на расстоянии не менее 10 мм от края образца, такие как: изменение блеска, оттенка, побеление пленки, появление пузырей, отслаивание, сморщивание пленки, коррозия, время, через которое снова восстанавливается блеск или оттенок и т.п.

Видимых изменений после выдержки образцов в жидкости в течении 12 часов выявлено не было, следовательно, они полностью соответствуют требованиям ГОСТ Р 52020-2003, ограничивающим стойкость к статическому воздействию воды не менее 12 ч.

Результаты проверки требованиям ГОСТ Р 52020–2003 «Материалы лакокрасочные водно-дисперсионные. Общие технические условия» и ГОСТ 28196–89 «Краски водно-дисперсионные. Технические условия» опытно-промышленной партии показали, что образцы высоконаполненной краски, содержащей разработанную гидрофобизирующую добавку, показывают высокие характеристики в области укрывистости, степени перетира, массовой нелетучей доли, и, при этом, не только полностью соответствует ГОСТ Р 52020-2003, но и не уступает по качеству стандартному составу ВД ЛКМ марки ВД-АК-111 по ГОСТ 28196-89.

Таким образом, доказана возможность использования модифицированной эмульсии ПЭГС, содержащей 0,5 % аэросила, в качестве гидрофобизирующей добавки для водно-дисперсионных лакокрасочных материалов на основе сополимеров акрилатов. Введение в состав ВД ЛКМ модификатора, содержащего в своей основе невысыхающее масло ПЭГС, не вызывает ухудшения качества как краски, так и покрытия на его основе.

4.5 Феноменологическая модель процессов структурообразования гидрофобного покрытия из акриловой ВД-АК, модифицированной эмульсией полиэтилгидросилоксана

Основываясь на результатах проведенного цикла исследований и исходя из установленных экспериментальных данных по изучению коллоидно-химических свойств как состава водной эмульсии на основе полиэтилгидросилоксана, так и установленной возможности модифицирования ею ВД-АК, а также базируясь на проведенном анализе научной литературы по вопросам взаимодействия компонентов в системах гидрофобизирующих составов, представлена феноменологическая модель процессов структурообразования гидрофобного лакокрасочного покрытия из водно-дисперсионной акриловой краски, модифицированной эмульсией полиэтилгидросилоксана (рисунок 4.15).

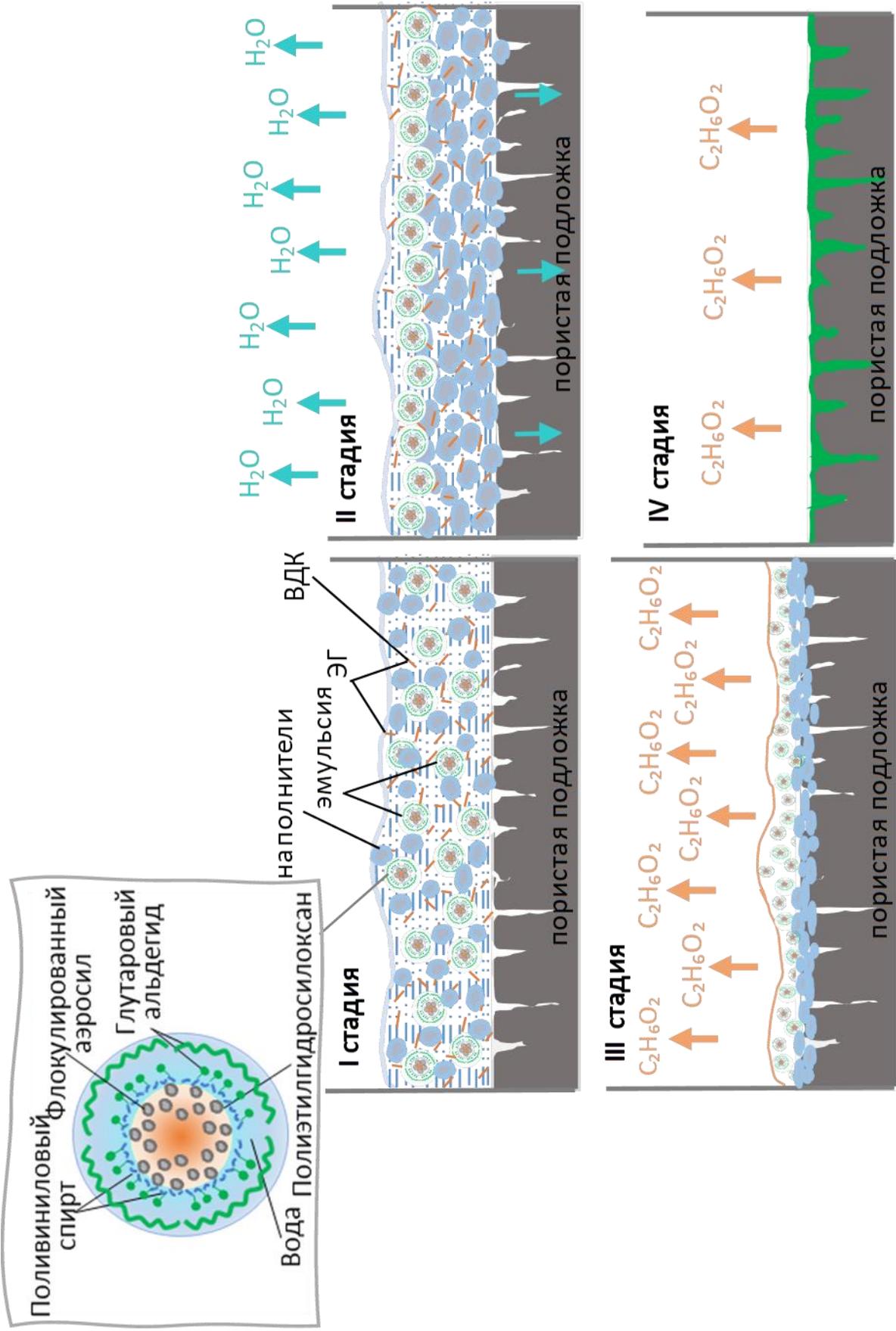


Рисунок 4.15 – Феноменологическая модель процессов структурообразования гидрофобного лакокрасочного покрытия из модифицированной эмульсией полиэтилгидросилоксана ВД-АК

Начальный этап (*стадия I*) формирования структуры лакокрасочного покрытия из модифицированной водной эмульсией ПЭГС ВД-АК заключается в ее нанесении на капиллярно-пористую поверхность строительного материала. После чего, находящиеся в составе ВДК частицы акрилового сополимера из-за испарения воды сближаются и диффундируют в объемном слое покрытия (*стадия II*). Далее, на *стадии III*, параллельно с водной частью происходит постепенное испарение этиленгликоля, сопровождающееся диффундированием капель ПЭГС в межчастичном пространстве лакокрасочного слоя. Завершающим этапом в формировании гидрофобного покрытия (*стадии IV*) является процесс твердения покрытия из ВДК с разработанной гидрофобизирующей добавкой, который необходимо рассматривать из парадигмы избирательная коалесценция дисперсных фаз, а именно: по мере испарения воды, частицы ВДК сближаются и агломерируют за счет дальнедействующих ван-дер-ваальсовых взаимодействий, которые при дальнейшем высыхании агрегируют с разрушением адсорбционно-гидратных оболочек дисперсионных частиц, и, поскольку испарение этиленгликоля происходит намного позже воды, капли смолы ПЭГС успевают диффундировать в межграницном пространстве на поверхность и там уже коалесцируют с образованием гидрофобной пленки.

Таким образом, предложена модель структурообразования лакокрасочного покрытия гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС как объемно-модифицирующей добавки ВДК на акриловой основе, заключающаяся в поэтапном преобразовании полифункционального компонента разработанной гидрофобизирующей добавки с формированием гидрофобной пленки с развитой структурой: при нанесении модифицированной ВДК на поверхность капиллярно-пористого материала происходит испарение воды, сопровождающееся сближением и диффундированием частиц акрилового сополимера; медленное испарение этиленгликоля, сопровождающееся диффундированием капель ПЭГС в межчастичном пространстве лакокрасочного слоя; последующая избирательная коалесценция дисперсной фазы на поверхности полимерного слоя с образованием гидрофобной пленки. Таким образом, путем введения в состав акриловой ВДК

(ОКП 70–80 %) гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС в диапазоне 5–5,5 масс.% совместно с дополнительным введением полифункционального компонента этиленгликоля (4,5–5,5 масс.%) позволяет получить гидрофобное покрытие со значением угла смачивания вплоть до 100°.

4.6 Технология и технико-экономическое обоснование эффективности производства получения ВД-АК, объемно-модифицированной гидрофобизирующей эмульсией полиэтилгидросилоксана

Технология получения ВД-АК, модифицированной эмульсией ПЭГС.

В рамках диссертационной работы была разработана технологическая схема производства гидрофобизирующей эмульсии полиэтилгидросилоксана и водно-дисперсионного лакокрасочного материала, для которого данная эмульсия использована в качестве модифицирующего компонента.

Технология получения эмульсии (рисунок 4.16) базируется на основе подобранных рецептурно-технологических режимов, согласно ранее представленной схемы (см. рисунок 3.22).

Начальным этапом производства эмульсии полиэтилгидросилоксана, по инверсионной технологии, является получение и модифицирование водного раствора поливинилового спирта (ПВС), используемого в качестве эмульгатора получаемой эмульсии. Для этого из расходной емкости (3) при помощи счетчика-дозатора жидкости с насосом (4) вливается вода в реактор (8), после чего туда же, при помощи весового дозатора (2) расходного бункера (1) всыпается ПВС. После загрузки всех необходимых компонентов в реактор (8) при постоянной скорости и температуре смешивания, контролируемой при помощи термостата (9), процесс осуществляется до полного растворения кристаллов ПВС. Затем, после завершения приготовления водного раствора ПВС и его охлаждения, туда же из расходной емкости (5) при помощи счетчика-дозатора (6) поступает модификатор и агент ацеталирования – глутаровый альдегид (ГА) и перешивается до однородности.

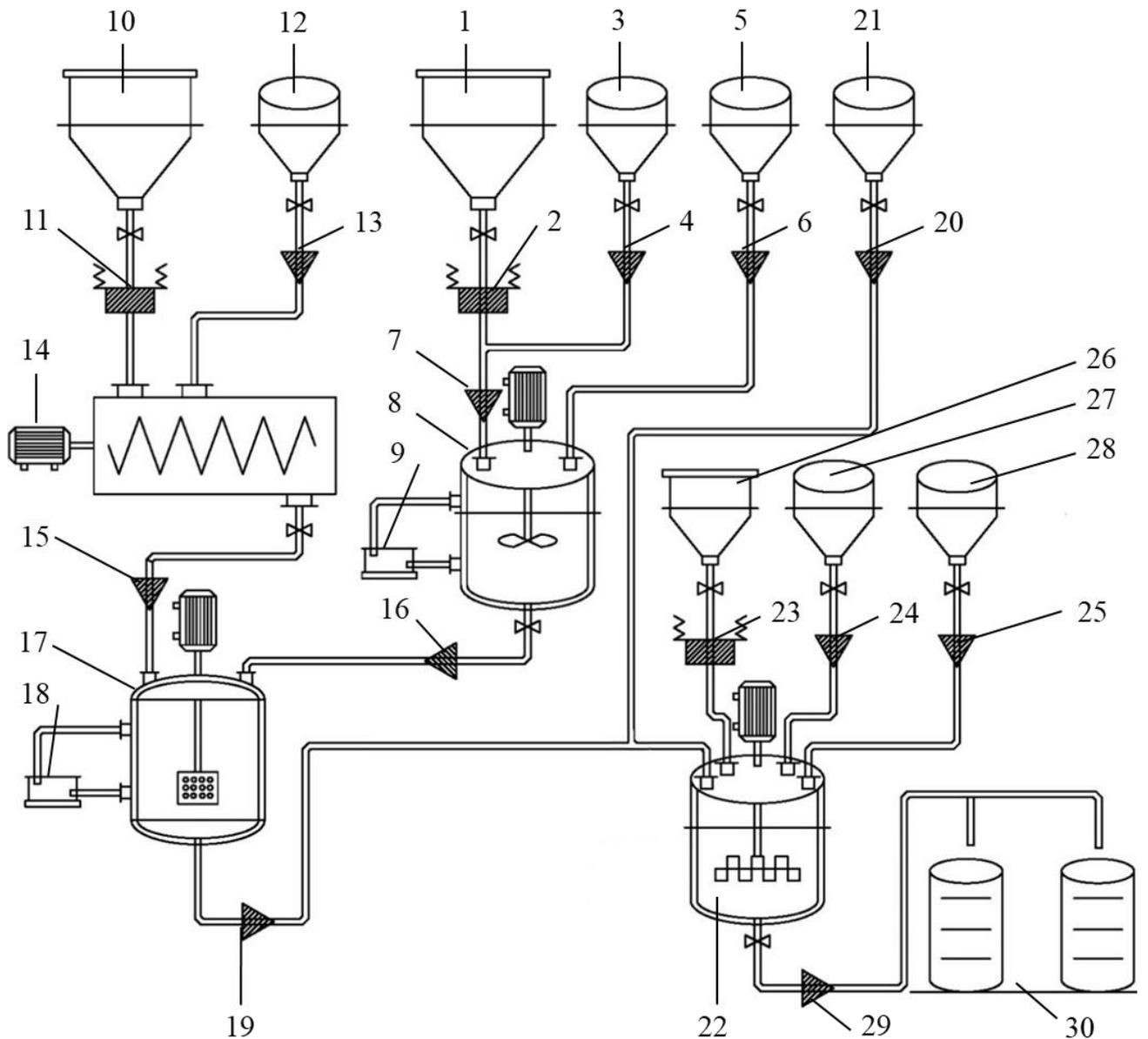


Рисунок 4.17 – Технологическая схема получения ВД-АК объемно-модифицированной гидрофобизирующей эмульсией полиэтилгидросилоксана

1 – Расходный бункер с ПВХ; 2, 11, 23 – Весовой дозатор расходного бункера;

3 – Расходная емкость с водой; 4, 6, 7, 13, 16, 19, 20, 24, 25, 29 – Счетчик-дозатор жидкости с насосом; 5 – Расходная емкость глутарового альдегида; 8 – Реактор для синтеза водного раствора ПВХ; 9, 18 – Термостат; 10 – Расходный бункер аэросила; 12 – Расходная емкость ПЭГС; 14 – Реактор-смесителя для загущения ПЭГС; 17 – Смеситель; 21 – Расходная емкость ЭГ; 22 – Реактор для получения ВД-АК; 26 – Расходный бункер пигмента с наполнителем; 27 – Расходная емкость с акриловой дисперсией; 28 – Расходная емкость с водой и добавками;

30 – Тарирование готовой продукции

Следующим этапом осуществляется подготовка основного компонента и дисперсной фазы эмульсии – кремнийорганической полиэтилсилоксановой смолы на основе полиэтилгидросилоксана. Из расходного бункера (10) при помощи весового дозатора (11) в реактор-смеситель (14) высыпается нанокремнеземная добавка (аэросил), одновременно с этим из расходной емкости (12) туда же подается, при помощи дозатора жидкости с насосом (13), смола ПЭГС и перемешивается при постоянном атмосферном давлении.

Заключительным этапом в приготовлении эмульсии служит добавление при помощи дозатора жидкости с насосом (16) модифицированного ПВС в смеситель (17), куда предварительно был помещен, при помощи дозатора (15), наполненный ПЭГС. В смесителе (17) методом высокоскоростного эмульгирования при постоянной температуре, контролирующейся термостатом (18), происходит смешение дисперсионной среды с дисперсной фазой эмульсии до образования инверсии фаз и сопутствующей молекулярной структуры.

Готовая охлажденная эмульсия ПЭГС из реактора (17) при помощи счетчика дозатора (19) дозированно подается в реактор для синтеза ВД-АК (22). Туда же, из расходной емкости (21) посредством счетчика-дозатора жидкости с насосом (20) подается коалесцент эмульсии и антифриз краски – этиленгликоль. В реактор (22) из расходного бункера (26) и расходных емкостей (27) и (28) при помощи весового дозатора (23) и двух счетчиков-дозаторов жидкостей с насосом (24, 25) подавались пигмент с наполнителем, акриловая дисперсия и вода с добавками, соответственно. Готовая акриловая ВДК модифицированная гидрофобизирующей водной эмульсией ПЭГС разливалась при помощи счетчика-дозатора жидкости с насосом (29) в готовые тары (30) для дальнейшей транспортировки на склад готовой продукции.

Наглядное представление функциональной роли компонентов водной эмульсии ПЭГС, используемой в качестве модификатора, обеспечивающего повышение гидрофобности ВД-АК, показывает двойственную роль этиленгликоля: как коалесцента эмульсии и антифриза (рисунок 4.17).

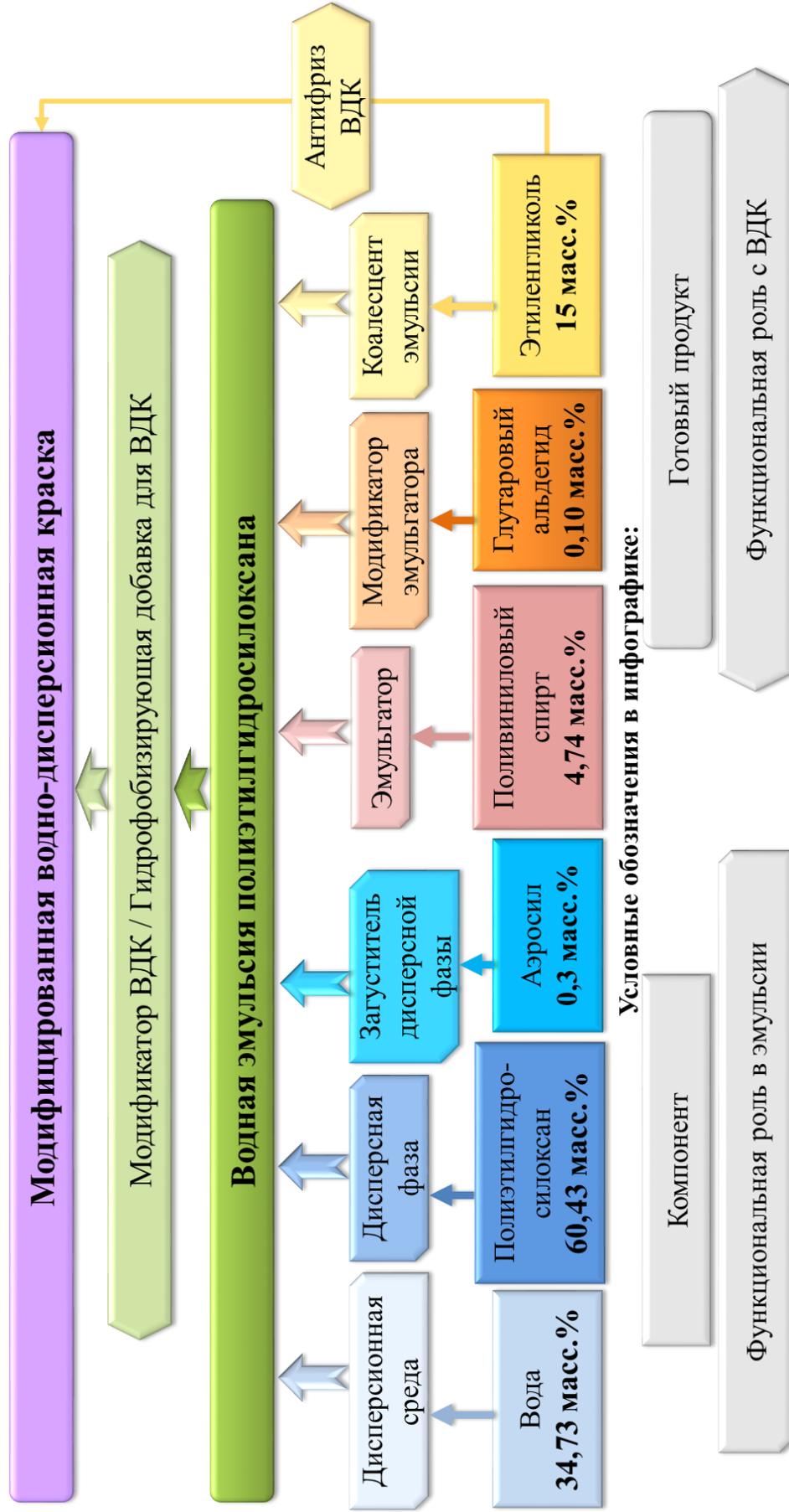


Рисунок 4.17 – Функциональный состав ВДК, модифицированной водной эмульсией полиэтилгидросилоксана

Финансовая поддержка исследования и апробация диссертационного исследования. Работа выполнялась при финансовой поддержке в рамках реализации государственного задания Минобрнауки РФ № FZWN-2023-0006.

Для апробации и внедрения результатов работы разработаны технологические регламенты на производство водной эмульсии полиэтилгидросилоксана (приложение Б) и на производство водно-дисперсионного лакокрасочного материала модифицированного водной эмульсией полиэтилгидросилоксана (приложение В).

Апробация разработанных технологий промышленного синтеза была проведена на предприятии ООО Завод «Краски КВИЛ» (г. Белгород), с которым у БГТУ им. В.Г. Шухова имеется договор о научно-образовательном и где проходит апробация инновационных разработок в рамках программы импортозамещения. Факт апробации зафиксирован актами выпуска опытных партий водной эмульсии полиэтилгидросилоксана для гидрофобизации строительных материалов (приложение Г) и водно-дисперсионного лакокрасочного материала модифицированного водной эмульсией полиэтилгидросилоксана (приложение Д) на соответствующих действующих технологических линиях.

На основании проведенных испытаний подписан протокол о намерениях о принятии к внедрению разработанных материалов согласно технологическим регламентам и их производстве при наличии соответствующих заказов со стороны потребителей (приложение Е).

Теоретические положения, результаты экспериментальных исследований и промышленной апробации, полученные при выполнении диссертационной работы, используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлению 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», магистров по направлению 28.04.03 «Нanomатериалы», что отражено в рабочих программах ряда дисциплин (приложение Ж).

Таким образом, в соответствии с проведенными исследованиями разработана

технологическая схема производства водно-дисперсионного лакокрасочного материала модифицированного водной эмульсией полиэтилгидросилоксана, как гидрофобизирующей добавкой; проведена полупромышленная апробация предложенных технологических решений.

Технико-экономическое обоснование эффективности производства ВД-АК объемно-модифицированной гидрофобизирующей эмульсией полиэтилгидросилоксана.

В результате доказанной в процессе исследования эффективности оптимизации состава водно-дисперсионного лакокрасочного материала на акриловой основе, путем добавления водной эмульсии полиэтилгидросилоксана и достижения повышения эксплуатационных и гидрофобных свойств разрабатываемого композиционного материала, представлено технико-экономическое обоснование эффективности производства ВД-АК объемно-модифицированной гидрофобизирующей эмульсией полиэтилгидросилоксана. Оценка проводилась путем сравнения исследуемого покрытия, образованного разработанной в данной диссертационной работе акриловой дисперсии модифицированной эмульсией ПЭГС с использованием модификаторов и коалесцентом на основании калькуляции себестоимости производства.

Предприятие, специализирующееся на выпуске лакокрасочной продукции в городе Белгород, было выбрано для производства экспериментальной партии модифицированного водно-дисперсионного лакокрасочного материала. Основные данные для расчета базовой калькуляции учитывались исходя из показателей, корректных для Белгородской области. Основой для расчета является показатель оптимального объема выпуска, который исходя из данных по загрузке оборудования для производства лакокрасочной продукции на данном предприятии составляет 3 тонны.

Затраты труда включают в себя трудозатраты основного рабочего персонала, задействованного в производстве, а также инженерно-технических сотрудников, обеспечивающих контроль технологии и качества на каждом этапе согласно технологической схеме производства. Для работы на производстве необходимо 3

человека: оператор линии производства модифицирующего компонента – полигидросилоксановой эмульсии, оператор линии производства водно-дисперсионного лакокрасочного материала, оператор линии фасовки. Для контроля технологических процессов и качества материала необходим 1 сотрудник инженерно-технической службы – технолог.

Технология производства ВД-АК, модифицированной водной эмульсией ПЭГС, предполагает параллельные процессы производства составляющих компонентов эмульсии: эмульгирующего компонента, гидрофобизирующего компонента, время приготовления модификатора составляет 140 минут, включая время дозирования (20 мин) и смешивания (120 мин). Производство готового продукта, включая время производства модификатора составляет 220 минут, из которых 20 минут уходит на дозирование, 40 минут – на смешивание и приготовление самого лакокрасочного материала и 20 минут на фасовку готового продукта. Технолог согласно усредненной фотографии рабочего дня, затрачивает 40 минут на контроль производства и качества продукции – по 20 минут на производство модификатора и лакокрасочного материала соответственно. Базовая калькуляция себестоимости включает необходимое количество человеко-часов, а также размер страховых взносов, уплачиваемых в обязательно порядке с заработной платы каждого сотрудника, который составляет 30,2 % от фонда оплаты труда.

Размер заработной платы одной смены сотрудников в количестве 3 человек составляет 9000 рублей, соответственно стоимость человека-часа составляет 9000 рублей/3 человека/8 часов = 375 руб/чел×ч. Стоимость 1 человеко-часа инженерно-технического работника фиксирована и составляет 1000 руб/чел×ч.

Статья затрат на эксплуатацию машин и механизмов, включает в себя затраты на электроэнергию для работы основного производственного оборудования и амортизационных затрат.

Суммарное энергопотребление всех технологических линий производства как модифицирующего компонента, так и основного готового продукта, и линии фасовки составляет 60 кВт/ч, стоимость 1 кВт электроэнергии для промышленных

предприятий составляет 6 руб/кВт. Соответственно, стоимость затрат на электроэнергию, соотносимая на стоимость 1 маш/часа производственной линии, составляет $60 \text{ кВт/час} \times 6 \text{ руб/кВт} = 360 \text{ руб/час}$.

Расчет амортизационных затрат составляется на основе данных о стоимости технологического оборудования и срока службы. Данные затраты распределяются равномерно на весь период эксплуатации оборудования. Величина амортизационных отчислений, соотносимая на стоимость 1 маш/часа составляет: стоимость установки, а именно 5 000 000 рублей, из которых установка по производству модификатора – 3 200 000 рублей, а установка по производству ВД ЛКМ – 1 800 000 рублей, срок службы 10 лет, среднее рабочее время, принятое по 2024 году, при 40-часовой рабочей неделе – 1978 часов, соответственно $3\,200\,000 \text{ рублей} / 10 \text{ лет} / 1978 \text{ часов} = 161,78 \text{ руб/час}$; $1\,800\,000 \text{ рублей} / 10 \text{ лет} / 1978 \text{ часов} = 91 \text{ руб/час}$;

Стоимость затрат на потребление сырьевых компонентов рассчитывается соответственно из оптимального конечного состава, разработанного в рамках написания диссертационной работы. Составы эмульсии и ВД-АК, а также рыночная стоимость данных компонентов приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Составы и рыночная стоимость компонентов эмульсии и ВД-АК

Наименование компонентов	Содержание масс. %	Стоимость, руб./кг
Состав эмульсии		
Полиэтилгидросилоксан	60,13	1299
Аэросил	0,3	1950
Глутаровый альдегид	0,1	259
Поливиниловый спирт	4,74	765
Вода	34,73	19
Состав водно-дисперсионной акриловой краски		
Акриловая дисперсия	32,30	200
Вода	12,35	19

Наименование компонентов	Содержание масс. %	Стоимость, руб./кг
Этиленгликоль	5,00	215
Натриевая соль полиакриловой кислоты (Лакротэн В-2)	1,30	175
Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)	0,1	540
Рутил	43,95	1300
Эмульсия ПЭГС	5,00	1058,71

Нормативная калькуляция на производство гидрофобизирующей эмульсии представлена в таблице 4.11. Нормативная калькуляция рассчитывалась с учетом накладных расходов в размере 4% и рентабельности в 20% от суммы прямых затрат и накладных расходов. Согласно расчетам, себестоимость модифицирующей эмульсии составляет 1058,42 руб. за 1 кг.

Таблица 4.11 – Нормативная калькуляция на производство гидрофобизирующей эмульсии

№ п/п	Наименование элемента затрат	Единица измерения	Кол-во	Цена за ед. измерения, руб.	Общая стоимость, руб.	Комментарий
	Заработная плата – основной производственный персонал	чел/ч				1 человек
	Заработная плата – ИТР	чел/ч				1 человек, Затраты времени по ФРД – 20 мин
	Страховые взносы 30,2			367,69		
ИТОГО				1585,19		Время производства 140 мин
Машины и механизмы						
	Затраты на электроэнергию для работы установки	маш/ч				Энергопотребление 60 кВт/час, Стоимость 1 кВт – 6 руб.
	Амортизация установки по производству	маш/ч				
ИТОГО				1043,56		Рабочее время при 40-часовой рабочей неделе в 2024 году – 1978 часов

№ п/п	Наименование элемента затрат	Единица измерения	Кол-во	Цена за ед. измерения, руб.	Общая стоимость, руб.	Комментарий	
Материалы (без НДС)						Содержание в	Стоимость руб./кг
	ПЭГС	т			1954225		
	Аэросил	т			14625		
	Глутаровый альдегид	т			6		
	ПВС	т			4		
	Вода	т					
ИТОГО							
Складские расходы 2 %							
Итого затраты на приобретение материалов со складскими расходами, руб.							
Итого затраты на приготовление 3 т							
Итого затраты на приготовление 1 кг							
Накладные расходы 4 %							
Итого себестоимость, руб.							
Рентабельность 20 %							
Всего стоимость за 1 кг с НДС 20%, руб.							

По аналогии произведен расчет себестоимости лакокрасочного материала модифицированного эмульсией ПЭГС (таблица 4.12). Себестоимость ВД-АК модифицированной гидрофобизирующей эмульсией ПЭГС составляет 896,16 руб. за 1 кг.

Таблица 4.12 – Нормативная калькуляция на производство ВД-АК, модифицированной гидрофобизирующей эмульсией

№ п/п	Наименование элемента затрат	Единица измерения	Кол-во	Цена за ед. измерения, руб.	Общая стоимость, руб.	Комментарий
1	Заработная плата – основной производственный персонал	чел/ч	2,67	375	1001,25	2 человек
	Заработная плата – ИТР	чел/ч	0,34	1000	340	1 человек, Затраты времени по ФРД – 20 мин
2	Страховые взносы 30,2%			405,06		
ИТОГО				1746,31		Время производства 80 мин
Машины и механизмы						
1	Затраты на	маш/ч	0,67	360	241,20	Энергопотребление

№ п/п	Наименование элемента затрат	Единица измерения	Кол-во	Цена за ед. измерения, руб.	Общая стоимость, руб.	Комментарий	
	электроэнергию для работы установки					60 кВт/час, Стоимость 1 кВт – 6 руб.	
2	Амортизация установки по производству	маш/ч	0,67	91	60,97	1 800 000 /срок службы 10 лет	
ИТОГО					302,17	рабочее время при 40-часовой рабочей неделе в 2024 году – 1978 часов	
Материалы (без НДС)						Содержание в 100 %	Стоимость руб./кг
1	Акриловая дисперсия	т	0,969	166670	161500	32,30	166,67
2	Вода	т	0,120	15840	1894,80	12,35	15,84
3	Этиленгликоль	т	0,150	179170	26875,00	5,00	179,17
4	Лакротэн В-2	т	0,039	145830	5687,5	1,30	145,83
5	КМЦ	т	0,003	45000	1350,00	0,10	450
6	Рутил	т	1,319	1083330	1428375,00	43,95	1083,33
7	Эмульсия	т	0,150	882020	132302,50	5,00	882,02
ИТОГО					1757985,00	100 %	
Складские расходы 2 %					35159,70		
Итого затраты на приобретение материалов со складскими расходами, руб.					1793144,00		
Итого затраты на приготовление 3 т					1795193,00		
Итого затраты на приготовление 1 кг					598,39		
Накладные расходы 4 %					23,94		
Итого себестоимость, руб.					622,33		
Рентабельность 20 %					124,47		
Всего стоимость за 1 кг с НДС 20%, руб.					896,16		

Далее для оценки технико-экономической эффективности производства ВД ЛКМ, модифицированной гидрофобизирующей эмульсией, производилось сравнение стоимости с комплексным покрытием, образованным акриловой краской ВД-АК 111, затем обработанным гидрофобизирующим составом Типром К Люкс (ООО «ПК САЗИ») для достижения свойств гидрофобности покрытия.

В ходе проведенных исследований выявлено, что Типром К Люкс производства ООО «ПК САЗИ» имеет эмульсионную структуру и позволяет получать покрытия с высокими показателями угла смачивания, что соответствует заявлениям производителя. Согласно описанию, Типром К Люкс представляет собой кремнийорганическую эмульсию на основе полисилоксанов, готовую к

использованию, подходящую для обработки поверхностей различных видов строительных материалов.

Таблица 4.13 – Сравнительный анализ стоимости гидрофобного покрытия

Наименование материала, образующего покрытие	Рыночная стоимость, с НДС	Оптимальный расход	Общая стоимость покрытия, руб./м ²
1 слой ВД ЛКМ, модифицированная водной эмульсией ПЭГС	896,16 руб./кг	150 г/м ²	134,42
1 слой: ВД-АК 111	126,67 руб./кг	150 г/м ²	19,00
2 слой: Типром К Люкс	670 руб./л	300 мл/м ²	201,00
ИТОГО			220,00

Таким образом, доказана экономическая эффективность применения ВД-АК объемно-модифицированной гидрофобизирующей эмульсией полиэтилгидросилоксана. Сравнительный анализ двух покрытий показал, что стоимость 1 м² покрытия образованного разработанной водно-дисперсионной акриловой краской, модифицированной гидрофобизирующей эмульсией ПЭГС составляет 134,42 рубля, что на 38,9 % дешевле аналогичного по гидрофобным свойствам двухслойного покрытия, образованного краской марки ВД-АК 111 и гидрофобизирующей кремнийорганической эмульсией на основе полисилоксанов Типром К Люкс производства ООО «ПК САЗИ», наиболее приближенного по составу к разработанной водной эмульсии ПЭГС.

4.7 Выводы

1. Для оценки гидрофобизирующих свойств разработанной эмульсии ПЭГС и подтверждения положительного действия установленного наиболее рационального модификатора и его концентрации, а также действия коалесцента, была выбрана древесина с различной структурой, шероховатостью, плотностью, устойчивостью к влаге, впитывающей способностью и пористостью: сосна, ясень,

бук, дуб. Установлено, что использование водной эмульсии ПЭГС с добавлением глутарового альдегида в количестве 0,25 % в качестве модификатора поливинилового спирта и 7 % этиленгликоля в качестве коалесцента соответственно, позволяет получать покрытия с максимальным значением контактного угла. При этом для эмульсии, наносимой на дуб, достаточно 5 % этиленгликоля в составе эмульсии.

2. Всесторонне изучив влияние аэросила на свойства ВД ЛКМ и покрытий на их основе можно отметить, что значительное влияние аэросила происходит при его концентрации в покрытии более 1 % и именно при низких величинах ОКП. В связи с этим, для эффективного использования разработанной эмульсии, содержащей 0,5 % аэросила, в составе краски необходимо обеспечить высокое ОКП > 0,4.

3. В результате проведенных исследований предложен способ использования гидрофобизирующей эмульсии в качестве добавки для акриловой водно-дисперсионной краски. Введение в состав водно-дисперсионной краски с ОКП 70–80 % гидрофобизирующей эмульсии в диапазоне 5–5,5 % совместно с коалесцирующим действием этиленгликоля (4,5–5,5 %) позволяет получить гидрофобное покрытие со значением угла смачивания вплоть до 100°, сопоставимым со значением угла при нанесении покрытия из чистой водной эмульсии полиэтилгидросилоксана, но при меньшем расходе эмульсии. Таким образом, достигнуто увеличение угла смачивания на 12,5 % по сравнению с контрольным гидрофильным покрытием из водно-дисперсионной акриловой краски.

4. Результаты проверки требованиям ГОСТ Р 52020–2003 «Материалы лакокрасочные водно-дисперсионные. Общие технические условия» и ГОСТ 28196–89 «Краски водно-дисперсионные. Технические условия» опытно-промышленной партии показали, что образцы высоконаполненной краски, содержащей разработанную гидрофобизирующую добавку, показывают высокие характеристики в области укрывистости, степени перетира, массовой нелетучей доли, при этом не только полностью соответствует ГОСТ Р 52020-2003, но и не уступает по качеству стандартному составу ВД ЛКМ марки ВД-АК-111 по ГОСТ 28196-89. Доказана

возможность использования модифицированной эмульсии ПЭГС, содержащей 0,5 % аэросила, в качестве гидрофобизирующей добавки для водно-дисперсионных лакокрасочных материалов на основе сополимеров акрилатов. Введение в состав ВД ЛКМ модификатора, содержащего в своей основе невысыхающее масло ПЭГС, не вызывает ухудшения качества как краски, так и покрытия на его основе.

5. Предложена модель структурообразования лакокрасочного покрытия гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС как объемно-модифицирующей добавки ВДК на акриловой основе, заключающаяся в многоэтапном преобразовании полифункционального компонента разработанной гидрофобизирующей добавки с формированием гидрофобной пленки с развитой структурой: при нанесении модифицированной ВДК на поверхность капиллярно-пористого материала происходит испарение воды, сопровождающееся сближением и диффундированием частиц акрилового сополимера; медленное испарение этиленгликоля, сопровождающееся диффундированием капель ПЭГС в межчастичном пространстве лакокрасочного слоя; последующая избирательная коалесценция дисперсной фазы на поверхности полимерного слоя с образованием гидрофобной пленки. Таким образом, путем введения в состав акриловой ВДК (ОКП 70–80 %) гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС в диапазоне 5–5,5 масс.% совместно с дополнительным введением полифункционального компонента этиленгликоля (4,5–5,5 масс.%) позволяет получить гидрофобное покрытие со значением угла смачивания вплоть до 100° .

6. В соответствии с проведенными исследованиями разработана технологическая схема производства водно-дисперсионного лакокрасочного материала модифицированного водной эмульсией полиэтилгидросилоксана, как гидрофобизирующей добавкой; проведена полупромышленная апробация предложенных технологических решений; представлен технико-экономический расчет производства модифицированной ВД ЛКМ.

7. Доказана экономическая эффективность применения ВД-АК объемно-модифицированной гидрофобизирующей эмульсией полиэтилгидросилоксана. Сравнительный анализ двух покрытий показал, что стоимость 1 м^2 покрытия

образованного разработанной водно-дисперсионной акриловой краской, модифицированной гидрофобизирующей эмульсией ПЭГС составляет 134,42 рубля, что на 38,9 % дешевле аналогичного по гидрофобным свойствам двухслойного покрытия, образованного краской марки ВД-АК 111 и гидрофобизирующей кремнийорганической эмульсией на основе полисилоксанов Типром К Люкс производства ООО «ПК САЗИ», наиболее приближенного по составу к разработанной водной эмульсии ПЭГС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено решение научной задачи по повышению гидрофобности покрытий из ВДК на акриловой основе путем использования модифицированной коллоидно-устойчивой водной эмульсии смолы ПЭГС как объемно-модифицирующей гидрофобизирующей добавки в составе краски. Предложен механизм структурообразования гидрофобного лакокрасочного покрытия из ВДК, модифицированной водной эмульсией ПЭГС, на капиллярно-пористой поверхности строительного материала, на примере древесины различной породы.

Разработан способ получения гидрофобизирующей эмульсии полиэтилгидросилоксана для модифицирования водно-дисперсионной краски, заключающийся в следующей последовательности и параметрах высокоскоростного эмульгирования: предварительное получение водного раствора поливинилового спирта (ПВС) (смешивание: $\vartheta=300$ об/мин, $t=65-70$ °С, $\tau=40$ мин) и его модифицирование глутаровым альдегидом ($\vartheta=300$ об/мин, $t=20-24$ °С, $\tau=5$ мин); смешивание под вакуумом высокодисперсной нанокремнеземной добавки (аэросила) с полиэтилгидросилоксановой смолой для ее загущения ($p=300-350$ мм рт. ст., $\vartheta=1500$ об/мин, $t=110$ °С, $\tau=20$ мин); смешивание наполненного ПЭГС модифицированным водным раствором поливинилового спирта (эмульгирование: $\vartheta=10$ тыс. об/мин, $t=25$ °С, $\tau=70-80$ мин); добавление в остывшую эмульсию коалесцента – этиленгликоля ($\vartheta=300$ об/мин, $t=20-24$ °С, $\tau=5$ мин).

Определены условия получения эмульгатора гидрофобизирующей полиэтилгидросилоксановой смолы, основанные на принципе ацеталирования поливинилового спирта, заключающемся во введении на стадии его растворения в воде диальдегидов в низких (для сшивки ПВС) концентрациях. Показано, что за счет пространственных факторов (кратность цепи) и взаимодействия с гидроксильными группами ПВС, без аморфизации последнего, глутаровый

альдегид улучшает эмульгирующую способность ПВС при введении в количестве 0,2–0,3 масс.%. В результате угол смачивания покрытия (водой), образованного эмульсией ПЭГС, достигает 125°.

Предложен критерий выбора температурного режима эмульгирования методом инверсии фаз полиэтилгидросилоксана, содержащего флокулированный в матрице аэросил, находящийся в виде устойчивого кластера за счет адгезионно-когезионных взаимодействий матрицы и наполнителя, имеющих химическое сродство (Si). Критерий выбора обоснован оценкой критической концентрации ПЭГС, определяемой по средствам дифференцирования уравнения эмпирической зависимости пластической вязкости от температуры и концентрации аэросила. Уменьшение температуры эмульгирования ниже расчетной по этому показателю при заданной концентрации аэросила позволяет получать монодисперсные однородные и стабильные микроэмульсии ПЭГС с использованием в качестве эмульгатора модифицированного водорастворимого полимера – поливинилового спирта. Это позволяет для каждой концентрации определять границу температур, ниже которой аэросил проявляет седиментационную устойчивость в среде ПЭГС.

Проведена адаптация метода инверсии фаз для получения гидрофобизирующей водной эмульсии на основе полиэтилгидросилоксана, заключающаяся в предварительном загущении ПЭГС наноразмерным кремнеземным наполнителем (аэросилом). Установленная критическая концентрация аэросила (0,5 масс.%) в составе наполненного ПЭГС, позволяет провести инверсию фаз, а снижение температурного режима эмульгирования с 45 до 25 °С обеспечивает стабильность дисперсной фазы эмульсии ПЭГС без отделения и выпадения нанокремнезема в осадок, с сохранением однородной структуры и уменьшением размера капли до 1 мкм за счет синергизиса межфазного слоя.

Разработаны состав и технология получения водной эмульсии полиэтилгидросилоксана, выполняющей роль объемно-модифицирующей гидрофобизирующей добавки для повышения водоотталкивающих свойств покрытия из водно-дисперсионного лакокрасочного материала на акриловой

основе. Эмульсия включает: дисперсную фазу – наполненный полиэтилгидросилоксан – 60,43 масс.%; дисперсионную среду – дистиллированная вода – 34,73 масс.%; эмульгатор дисперсной фазы – поливиниловый спирт – 4,74 масс.%; модификатор ПВС – глутаровый альдегид – 0,10 масс.%; коалесцент – этиленгликоль 15 масс.% от массы эмульсии.

Предложена модель структурообразования лакокрасочного покрытия гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС как объемно-модифицирующей добавки ВДК на акриловой основе, заключающаяся в многоэтапном преобразовании полифункционального компонента разработанной гидрофобизирующей добавки с формированием гидрофобной пленки с развитой структурой: при нанесении модифицированной ВДК на поверхность капиллярно-пористого материала происходит испарение воды, сопровождающееся сближением и диффундированием частиц акрилового сополимера; медленное испарение этиленгликоля, сопровождающееся диффундированием капель ПЭГС в межчастичном пространстве лакокрасочного слоя; последующая избирательная коалесценция дисперсной фазы на поверхности полимерного слоя с образованием гидрофобной пленки. Таким образом, путем введения в состав акриловой ВДК (ОКП 70–80 %) гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС в диапазоне 5–5,5 масс.% совместно с дополнительным введением полифункционального компонента этиленгликоля (4,5–5,5 масс.%) позволяет получить гидрофобное покрытие со значением угла смачивания вплоть до 100°.

Теоретические положения диссертационной работы, результаты экспериментальных исследований могут быть *рекомендованы* для внедрения на предприятиях лакокрасочной промышленности при производстве водных дисперсий; при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Химия».

Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в направлении: расширения спектра сырьевой базы высокодисперсных материалов для стабилизации полиэтилгидросилоксановой смолы; изучения влияния эмульсии ПЭГС на гидрофобные свойства других материалов лакокрасочной промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кондратенко, Ю.А.* Улучшение физико-механических и антикоррозионных свойств покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы / Ю.А. Кондратенко, Н.К. Голубева, А.Г.Иванова, В.Л. Уголков, Т.А. Кочина, О.А. Шилова // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94, № 10-11. – С. 1309–1319.
2. *Шилова, О.А.* Исследование процесса биообрастания экологически безопасных лакокрасочных покрытий в естественных условиях белого моря / О.А. Шилова, В.В. Халаман, А.Ю. Комендантов, Ю.А. Кондратенко, Л.Н. Ефимова, И.Н. Цветкова, Т.А. Кочина // Физика и химия стекла. – 2021. – Т. 47. – № 2. – С. 209–228.
3. *Логанина, В.И.* Оценка супергидрофобных свойств покрытий на основе акриловой смолы / В.И. Логанина, К.А. Сергеева // Региональная архитектура и строительство. – 2020. – № 1(42). – С. 98–103.
4. *Кузина, Е.А.* О важности подбора режима гидрофобизации для получения стойких супергидрофобных покрытий / Е.А. Кузина, Ф.Ш. Омран, А.М. Емельяненко, Л.Б. Бойнович // Коллоидный журнал. – 2023. – Т. 85, № 1. – С. 63–70.
5. *Войтович, В.А.* И водно-дисперсионные назовут революционными / В.А. Войтович, И.Н. Хряпченкова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2023. – № 5(554). – С. 20–24.
6. *Конторов, А.М.* Кремнийорганические (силиконовые) смолы: классификация, получение, свойства и применение. сравнение отечественных и импортных смол. Обзор / А.М. Конторов, А.Ю. Глущенко // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т. 72. – № 12. – С. 79–97.
7. Hydrophobic coatings market [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.alliedmarketresearch.com/hydrophobic-coatings-market>.
8. Global Silicones and Siloxanes Market [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.expertmarketresearch.com/reports/silicones-and-siloxanes-market>.

9. *Ибрагимов, М.А.* Анализ рынка кремнийорганической продукции на примере проекта «Строительство отдельного промышленного производства метилхлорсиланов» АО «КЗСК-силикон» / М.А. Ибрагимов // Инновации и инвестиции. – 2019. – № 10. – С. 343–348.

10. *Григорьев, Д.В.* Исследование механических характеристик полимерных композиционных материалов на основе акриловых гидрогелей и неорганических наночастиц методом осцилляционной реометрии / Д.В. Григорьев, Е.В. Сивцов, М.В. Успенская // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2023. – № 65 (91). – С. 42–46.

11. *Никулина, М.В.* Проблемы гидрофобизации в отделочных материалах / М.В. Никулина, Э.М. Ишмухаметов, А.В. Абзалилова [и др.] // Междунар. научн.-техн. конф. молодых ученых. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2020. – С. 1502–1506.

12. *Никулина, М.В.* Опыт применения различных эмульсий для модификации цементных и цементно-известковых систем / М.В. Никулина, А.И. Голикова, С.В. Неровная, А.В. Абзалилова // Образование. Наука. Производство: материалы XII Междунар. молодежного форума. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2020. – С. 468–472.

13. *Никулина, М.В.* Разработка способов модификации пигментов на основе отходов гидродобычи руд / М.В. Никулина, К.П. Мальцева // Междунар. научн.-техн. конф. молод. уч. БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – С. 617–620.

14. *Герасимова, Л.Г.* Пигменты и наполнители из техногенных отходов / Л.Г. Герасимова, Л.А. Галтунурова // Строительные материалы. – 2002. – № 4. – С. 32–33.

15. *Никулина, М.В.* Методы определения щелочестойкости пигментов для строительных материалов / М.В. Никулина, Е.Ю. Индина // Междунар. научн.-техн. конф. молод. уч. БГТУ им. В.Г. Шухова, посв. 160-летию со дня рождения В.Г. Шухова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2013. – С. 225–227.

16. *Нелюбова, В.В.* Разработка способа модификации пигментов / В.В.

Нелюбова, **М.В. Никулина** // Научные технологии и инновации: Юбилейная Международ. научн.-практ. конф., посвященной 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – С. 264–266.

17. *Костылева, О.А.* Сравнение свойств и косвенная оценка эффективности противокоррозионных цинксодержащих пигментов, используемых в ЛКМ / О.А. Костылева, **М.В. Никулина** // Международ. научн.-техн. конф. молод. уч. БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. – С. 378–381.

18. *Никулина, М.В.* Проблемы применения существующих на рынке защитных покрытий для строительных материалов / М.В. Никулина, Э.М. Ишмухаметов, А.Ю. Есина // Природоподобные технологии строительных композитов для защиты среды обитания человека: сб. материалов II Международ. онлайн-конгресс, посвященный 30-летию каф. «Строительного материаловедения, изделий и конструкций». – Белгород: Изд-во БГТУ, 2019. – С. 592–596.

19. *Орехов, С.А.* Гидрофобизация минеральных систем / С.А. Орехов, С.А. Дергунов // Международ. научн.-техн. конф. «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии». – Казань: Изд-во КГАСУ, 2010. – С.206–210.

20. *Соловьев, В.И.* Бетоны с гидрофобизирующими добавками. – Алма-Ата: Наука, 1990. – 112 с.

21. *Кожухова, М.И.* Особенности гидрофобизации мелкозернистых бетонных поверхностей / М.И. Кожухова, В.В. Строкова, К.С. Соболев // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2014. – № 4. – С. 33–35.

22. *Огурцова, Ю.Н.* Влияние состава мелкозернистого бетона на степень пропитки матрицы содержимым гранулированного наноструктурирующего заполнителя / Ю.Н. Огурцова, В.В. Строкова, Л.Н. Боцман, А.В. Ищенко, М.В. Лабузова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 5. – С. 70–73.

23. *Строкова, В.В.* Модификация кремнийорганических эмульсий для создания гидрофобных поверхностей и снижения пылеоседания / В.В. Строкова, **М.В. Никулина**, Э.М. Ишмухаметов [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2023. – Т. 31. – № 3. – С. 348–354. – DOI 10.15372/KhUR2023475.

24. *Кузьмин, Е.О.* Физико-механические свойства композитов с применением полимеров / Е.О. Кузьмин, П.С. Баскаков, В.В. Строкова // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона. – 2019. – № 11. – С. 259–262.
25. ТИПРОМ - Гидрофобизаторы, антисептики и очистители [Электронный ресурс]. URL: <https://tiprom.ru/> (дата обращения: 21.12.23)
26. NEOMID- профессиональное качество в каждом продукте! [Электронный ресурс]. URL: <https://neomid.ru/> (дата обращения: 21.12.23)
27. «Полипласт» – российская уникальная вертикально-интегрированная компания [Электронный ресурс]. URL: <https://polyplast-un.ru> (дата обращения: 21.12.23)
28. *Никулина, М.В.* Сравнение гидрофобизирующей способности полисилоксанов с различной структурой водного раствора / М.В. Никулина // Вестник науки. – 2023. – Т. 4. – № 12(69). – С. 1180–1185.
29. *Дунаев, В.М.* Перспективные направления исследований и разработок в технологии синтеза акрилуретановых пленкообразующих материалов ультрафиолетового отверждения / В.М. Дунаев, А.С. Дринберг, М.В. Успенская // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2024. – № 4 (563). – С. 28–31.
30. *Кожухова, М.И.* Комплексное силоксановое покрытие для супергидрофобизации бетонных поверхностей / М.И. Кожухова, И. Флорес - Вивиан, С. Рао, В.В. Строкова, К.Г. Соболев // Строительные материалы. – 2014. – № 3. – С. 26–30.
31. *Минаков, Г.С.* Пористые полимерные нанокпозиционные материалы для охраны окружающей среды / Г.С. Минаков, С.А. Широких, Д.Ю. Корнилов, М.Ю. Королева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2022. – Т. 30, № 1. – С. 56–67.
32. *Иванова, Я.О.* Наноэмульсии с амарантовым и облепиховым маслами / Я.О. Иванова, М.М. Костромичева, Е.Н. Офицеров, М.Ю. Королева // Коллоидный журнал. – 2022. – Т. 84, № 1. – С. 34–41.
33. *Дринберг, А.С.* Изучение и разработка супергидрофобных покрытий на

основе двуоксида кремния / А.С. Дринберг, Г.К. Ивахнюк, Т.Э. Маметнабиев, Г.Р. Недведский // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48. – № 1. – С. 69–74.

34. *Ишмухаметов, Э.М.* К вопросу использования полимерных связующих для консолидации пылеватых частиц глинистых пород / Э.М. Ишмухаметов, А.В. Абзалилова, **М.В. Никулина**, П.С. Баскаков // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения–2020): сб. материалов Российской конф. с междунар. участием. – Сыктывкар: Изд-во ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 2020. – С. 276–277.

35. *Ищенко, А.В.* Стабилизация и коалесценция гидрофобизирующих эмульсий на основе полисилоксановой жидкости / А.В. Ищенко, П.С. Баскаков, В.В. Строкова, А.О. Молчанов // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия. – 2018. – Т. 4(70). – № 2. – С. 203–213.

36. *Wang, B.* Antibacterial silicylacrylate copolymer emulsion for antifouling coatings / B. Wang, Zh. Wu, D. Zhang, R.-M. Wang, P. Song, Yu. He // Progress in Organic coatings. – 2018. – Vol. 118. – № 5. – Pp. 122–128.

37. *Нурштаева, А.В.* Свойства эмульсий и свободных эмульсионных (свободных) пленок, стабилизированных кремнеземом, модифицированных гексиламином / А.В. Нурштаева, А.А. Шумкина // Коллоидный журнал. – 2013. – Т. 75. – №3. – С. 359.

38. *Чухланов, В.Ю.* Гидрофобизирующая жидкость для бетонных и железобетонных конструкций / В.Ю. Чухланов, Н.Ю. Никонова, А.Н. Алексеенко // Строительные материалы. – 2003. – № 12. – С. 38–39.

39. *Кожухова, М.И.* Оценка эффективности применения гидрофобных водных эмульсий с 471 содержанием нано- и микроразмерных частиц для модификации мелкозернистого бетона / М.И. Кожухова, И.Л. Чулкова, А.Н. Хархардин, К.Г. Соболев // Строительные материалы. – 2017. – № 5. – С. 92–97.

40. *Баскаков, П.С.* Влияние щелочного воздействия на свойства акриловых и стирол-акриловых дисперсий для водных лакокрасочных материалов / П.С.

Баскаков, В.В. Строкова, К.П. Мальцева // Строительные материалы. – 2015. – № 12. – С. 81–84.

41. Есина, А.Ю. Основные способы получения поливинилового спирта / А.Ю. Есина, **М.В. Никулина**, Л.Н. Боцман // Инженерные задачи: проблемы и пути решения: сб. материалов V Всерос. (национальной) науч.-практ. конф. Высшей инженерной школы САФУ. – Архангельск: Изд-во САФУ, 2019. – С. 40–42.

42. *Сабитов, Е.Е.* Исследование свойств композиции бетона с использованием полимерной эмульсии / Е.Е. Сабитов, Д.С. Дюсембинов, Д.О. Базарбаев // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2020. – Т. 22. – № 1. – С. 133–139.

43. *Капустин, В.М.* Использование восковых эмульсий в качестве гидрофобизирующих добавок к бетонам / В.М. Капустин, Д.Ю. Махин, В.А. Давидович // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. – № 4. – С. 7–11.

44. *Хозин, В.Г.* Цементные композиции, модифицированные водной эмульсией эпоксидного олигомера / В.Г. Хозин, А.А. Абдулхакова, И.А. Старовойтова, Е.С. Зыкова // Строительные материалы. – 2017. – № 5. – С. 73–77.

45. *Авраменко, А.С.* Образные и функциональные трансформации зданий в среде современного города. / А.С. Авраменко, В.И. Лучкова // Новые идеи нового века – 2010: материалы Десятой междунар. научн. конф. ИАС ТОГУ. – Хабаровск: Изд-во ТОГУ, 2010. – Т. 1. – С. 204–211.

46. *Фрессель, Ф.* Ремонт влажных и поврежденных солями строительных сооружений. – М.: Изд-во Пейнт-Медиа, – 2006. – 320 с.

47. *Marmur, A.* Wetting of hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be / A. Marmur // Langmuir. – 2003. – Vol. 19(20). – Pp. 8343–8348.

48. *Di Mundo, R.* Recent advances in hydrophobic and icephobic surface treatments of concrete / R. Di Mundo, C. Labianca, G. Carbone, M. Notarnicola // Coatings. – 2020. – Vol.10. – Pp 449–484.

49. *Войтович, В.А.* Гидрофобизация строительных конструкций и изделий: учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки

«Строительство» / В.А. Войтович, И.Н. Хряпченкова. – Нижний Новгород, 2015. – 45 с.

50. *Черняева, Ю.А.* Методы исследования и области применения гидрофобных строительных материалов / Ю.А. Черняева, Ю.Н. Огурцова // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона. – 2014. – № 4. – С. 107–110.

51. *Хигерович, М.И.* Гидрофобно–пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов / М.И. Хигерович, В.Е. Байер. – М.: Стройиздат, 1979. – 126 с.

52. *Бернт, Д.Д.* Формирование олеофобных структур оптически-прозрачных бинарных покрытий, осаждаемых реакционным распылением в аргон-азот-кислородной плазме магнетронного разряда: дисс. канд. физ.-мат. наук: 01.04.08 / Бернт Дмитрий Дмитриевич, МИФИ. – М. – 2019. – 156 с.

53. *Придатко, А.В.* Анализ подходов к математическому описанию характеристик материалов с повышенной гидрофобностью / А.В. Придатко, А.В. Миронюк, В.А. Свидерский // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – Т. 5. – № 5(77). – С. 30–41. – DOI 10.15587/1729-4061.2015.50647.

54. *Соловьев, В.И.* Бетоны с гидрофобизирующими добавками. – Алма-Ата: Изд-во Наука, – 1990. – 112 с.

55. *Muzenski, S.* Durability of superhydrophobic engineered cementitious composites / S. Muzenski, I. Flores-Vivian, K. Sobolev // Construction and Building Materials. – 2015. – Vol. 81. – Pp. 291–297.

56. *Chen, H.* The effect of superhydrophobic nano-silica particles on the transport and mechanical properties of hardened cement pastes / H. Chen, P. Feng, Y. Du, J. Jiang, W. Sun // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 182. – Pp. 620–628.

57. *Dong, B.* Simple fabrication of concrete with remarkable self-cleaning ability, robust superhydrophobicity, tailored porosity, and highly thermal and sound insulation. / B. Dong, F. Wang, H. Abadikhah, L. Hao, X. Xu, S.A. Khan, G. Wang, S. Agathopoulos // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2019. – Vol. 11. – Pp. 42801–42807.

58. *Tittarelli, F.* The effect of silane-based hydrophobic admixture on corrosion of reinforcing steel in concrete / F. Tittarelli, G. Moriconi // *Cement and Concrete Research*. – 2008. – Vol. 38. – 1354–1357.
59. *Пот, У.* Полиэфирные и алкидные смолы / У. Пот. – М.: Пэйнт–Медиа, 2009. – 232 с.
60. *Шальнова, Л.И.* Структурно-морфологические и функциональные свойства пленок полимераналогов (со)поливинилсукцинатов / Л.И. Шальнова, Н.А. Лавров // *Пластические массы*. – 2024. – № 3. – С. 11–14.
61. *Medeiros, M.H.F.* Reducing water and chloride penetration through silicate treatments for concrete as a mean to control corrosion kinetics / M.H.F. Medeiros, P. Castro-Borges, D.M. Aleixo, V.A. Quarcioni, C.G.N. Marcondes, P. Helene // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2012. – Vol. 7. – Pp. 9668–9681.
62. *Dai, J.-G.* Water repellent surface impregnation for extension of service life of reinforced concrete structures in marine environments: The role of cracks / J.-G. Dai, Y. Akira, F. Wittmann, H. Yokota, P. Zhang, // *Cement and Concrete Composites*. – 2010. – Vol. 32. – Pp. 101–109.
63. *Thompson, J.* Characterization of silicate sealers on concrete / J. Thompson, M. Silsbee, P. Gill, B. Scheetz // *Cement and Concrete Composites*. – 1997. – Vol. 27. – Pp. 1561–1567.
64. *Фиговский, О.Л.* Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых нанокпозиционных материалов / О.Л. Фиговский // *Инженерный вестник Дона*. – 2014. – Т. 29. – № 2. – С. 117.
65. *Ferrara, L.* Siloxanes in Concrete: From Manual Application of Water-Proofing Treatments to Mix-Design Addition for Concrete Hydrophobicity/ L. Ferrara, A. Pattarni // *Key Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 711. – Pp. 263–268.
66. *Zhang, M.* Lotus effect in wetting and self-cleaning / M. Zhang, Sh. Feng, L. Wang, Y. Zheng // *Biotribology*. – 2016. – Vol. 5. – P. 31–43.
67. *Abdulhussein, A.T.* Current trend in fabrication of complex morphologically tunable superhydrophobic nano scale surfaces / A.T. Abdulhussein, G.K. Kannarpady,

A.V. Wright, A. Ghosh, Al. S. Biris // Applied Surface Science. – 2016. – Vol. 384. – P. 311–322.

68. *Косенок, Я.А.* Разработка новых гидрофобизирующих эмульсий для производства теплоизоляционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками. / Я.А. Косенок, О.И. Тюленкова, В.Е. Гайшун, Т.А. Савицкая, И.М. Кимленко, И.А. Саростенко // Междунар. юбилейная науч.-практ. конф. посвященная 90-летию Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины: Материалы конференции. – Гомель: Изд-во ГГУ им. Ф. Скорины. – 2020. – С. 113–116.

69. *Кожухова, М.И.* Изучение характеристик стабильности силоксановых гидрофобизирующих водных эмульсий / М.И. Кожухова, К.Г. Соколов, И.Л. Чулкова, В.В. Строкова // Строительные материалы. – 2018. – № 4. – С. 61–64.

70. *Черная, Н.В.* Исследование гидрофобизирующего действия разработанных канифольных эмульсий на бумагу и картон / Н.В. Черная, Н.А. Герман, Т.В. Чернышева, О.А. Мисюров, С.А. Дашкевич // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2023. – № 1(265). – С. 62–70. – DOI 10.52065/2520-2669-2023-265-1-7.

71. *Ищенко, А.В.* Изучение структурной гетерогенности концентрированных эмульсий элементоорганических олигомеров / А.В. Ищенко, П.С. Баскаков, Е.Н. Губарева, В.В. Строкова, Л.Н. Боцман // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т.56. – № 10. – С.161–167.

72. *Ищенко, А.В.* Разработка и коллоидно-химические свойства гидрофобизирующих эмульсий полисилоксана: дисс. канд. техн. наук: 02.00.11 / Ищенко Алина Валентиновна. – Белгород, 2019. – 198 с.

73. Бараш, Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса / Ю.С. Бараш. – М.: Наука, 1988. – 344 с.

74. **Баскакова, М.В. (Никулина, М.В.)** Оценка коллоидно-химических свойств полиэтилгидросилоксана различных производителей как компонента эмульсий / М.В. Баскакова, В.В. Строкова, А.Ю. Рязанова, П.С. Баскаков //

Бутлеровские сообщения. – 2024. – Т. 78. – № 6. – С. 92–98. – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-78-6-92.

75. *Vervoort, M.S.* Behaviour of hydrogels swollen in polymer solutions under mechanical action / M.S. Vervoort // Ph. D Thesis. Ecole des Mines de Paris. – 2006. – P. 212.

76. *Строкова, В.В.* Анализ способов получения алкидной эмульсии на водной основе / В.В. Строкова, Э.М. Ишмухаметов, А.Ю. Есина, М.А. Степаненко, И.Ю. Маркова, П.С. Баскаков, А.А. Голец, **М.В. Никулина**, Н.А. Шаповалов // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25. – № 7. – С. 43–48.

77. *Строкова, В.В.* Оценка влияния эмульгатора на свойства алкидной эмульсии на водной основе / В.В. Строкова, Э.М. Ишмухаметов, А.Ю. Есина, М.А. Степаненко, И.Ю. Маркова, **М.В. Никулина** // Chemical Bulletin. – 2022. – Т. 5. – № 3. – С. 39–48.

78. *Розенберг, М.Э.* Полимеры на основе винилацетата / М.Э. Розенберг. – Л.: Химия, 1983. – 176 с.

79. *Паньшина, С.Ю.* Тетраметилолгликолурил в реакциях с ароматическими аминами / С.Ю. Паньшина, О.В. Пономаренко // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Междунар. научн.-практ. конф. студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга. – Томск, Изд-во ТПУ, 2020. – С. 217–218.

80. *Бовтрель, А.Ю.* Исследование современных биовлагозащитных препаратов для обработки древесины и деревянных конструкций / А.Ю. Бовтрель, И.К. Божелко, П.С. Нехведович, И.В. Генюш // Труды БГТУ. Серия 1: Лесное хозяйство, природопользование и переработка возобновляемых ресурсов. – 2024. – № 2(282). – С. 187–193.

81. *Скугорева, С.Г.* Биозащита древесины от микробных повреждений (обзор) / С.Г. Скугорева, Л.И. Домрачева, Л.В. Трефилова, П.А. Стариков, Т.Я. Ашихмина // Теоретическая и прикладная экология. – 2023. – № 1. – С. 6–15.

82. *Леонович, А.А.* Особенности модифицирования древесных волокон, используемых для заполнения деревянных конструкций / А.А. Леонович, М.Г. Глазунова // Системы. Методы. Технологии. – 2022. – № 2(54). – С. 171–175.

83. *Альменбаев, М.М.* Влияние лакокрасочных материалов на пожароопасные свойства древесины / М.М. Альменбаев, Б.Б. Серков, А.Б. Сивенков // Известия ЮФУ. Технические науки. – 2013. – № 8(145). – С. 80–90.

84. *Соколова, В.А.* Использование новых лакокрасочных материалов в качестве защитно-декоративной отделки древесины и древесных материалов / В. А. Соколова, В. В. Беспалова // Леса России: политика, промышленность, наука, образование: матер. Всероссийской V научн.-техн. конф.-вебинара / Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова. – Санкт-Петербург: Политех-Пресс, 2020. – С. 239–240.

85. *Елагина, Е.Р.* Исследование способности лакокрасочных материалов смачивать древесину / Е.Р. Елагина // Проблемы и перспективы устойчивого развития промышленности в XXI веке: от теории к практике : матер. Междунар. студ. конф. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова, 2024. – С. 92–95.

86. *Соколова, В.А.* Инновационные решения маркировки древесины водно-дисперсионными лакокрасочными материалами / В. А. Соколова, В. Ю. Пегов // Наука и инновации в технических университетах : Материалы Двенадцатого Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых / Ответственный редактор В.Э. Гасумянц. – Санкт-Петербург: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого", 2018. – С. 52–54.

87. *Цой, Ю.И.* Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств водно-дисперсионных лакокрасочных материалов для отделки древесины / Ю.И. Цой, А.К. Блинов, В.Ю. Поликарпов // Системы. Методы. Технологии. – 2019. – № 4(44). – С. 78–84.

88. *Гайдук, С.С.* Оценка физико-механических показателей лакокрасочных покрытий древесины / С.С. Гайдук, Т.А. Касперович // Труды БГТУ. Серия 1:

Лесное хозяйство, природопользование и переработка возобновляемых ресурсов. – 2019. – № 2(222). – С. 232–237.

89. Орлов, А.А. Исследование свойств термомодифицированной древесины и параметров сформированных лакокрасочных покрытий на ее поверхности / А.А. Орлов, Г.А. Логинова, Н.А. Романова // Системы. Методы. Технологии. – 2016. – № 2(30). – С. 138–144.

90. Котенева, И.В. Увеличение адгезии акриловых покрытий к поверхности древесины / И.В. Котенева, И.А. Котлярова, В.И. Сидоров, Н.А. Ермакова // Вестник МГСУ. – 2010. – № 4-1. – С. 121–126.

91. Ермилов, П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. – Л.: Изд-во Химия, 1987. – 200 с.

92. Индейкин, Е.А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е.А. Индейкин, Л.Н. Лейбзон, И.А. Толмачев. – Л.: Изд-во Химия, 1986. – 160 с.

93. Казакова, Е.Е. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения / Е.Е. Казакова, О.Н. Скороходова. – М.: изд-во ООО «Пэйнт-Медиа». – 136 с.

94. Швамм, Е.Е. Физика древесины: учебно-методическое пособие для выполнения лабораторных работ для обучающихся по направлению 35.03.02 «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств» всех форм обучения / Е.Е. Швамм. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2015. – 28 с.

95. Глебов, И.Т. Физика древесины: Учебное пособие / И.Т. Глебов. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2018. – 80 с.

96. Рыбин, Б.М. Стандартизация шероховатости поверхности древесины и древесных материалов / Б.М. Рыбин, В.Г. Санаев, Д.В. Кириллов // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник. – 2012. – № 3. – С. 109–114.

97. Строкова, В.В. Уточнение методики расчета критической объемной концентрации пигментов в составе лакокрасочных материалов / В.В. Строкова, П.С.

Баскаков, К.П. Мальцева // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2015. – № 6. – С. 144–148.

98. *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.

99. *Толмачев, И.А.* Новые воднодисперсионные краски / И.А. Толмачев, В.В. Верховланцев. – Л.: Химия, 1979. – 200 с.

100. *Никулина, М.В.* Гидрофобизация водно-дисперсионного лакокрасочного материала эмульсией полиэтилгидросилоксана / М.В. Никулина, А.Ю. Рязанова, В.В. Строкова, П.С. Баскаков, А.В. Абзалилова, Е.Н. Губарева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2024. – № 4. – С. 451–456.

101. *Stroкова, V.V.* Influence of a hydrophobic emulsion on the surface properties of coatings of water-dispersion acrylic paint / V.V. Stroкова, **M.V. Nikulina**, P.S. Baskakov, A.V. Abzalilova, A.Yu. Esina // Materials Science Forum. – 2021. – Vol. 1040. – P. 165–171.

102. *Симунова, С.С.* Термоотверждение полимерных покрытий / С.С. Симунова, Е.В. Клейн, В.К. Горшков // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, № 6. – С. 39–41.

ПРИЛОЖЕНИЯ

**Рабочие составы эмульсии с различными видами и количествами
модификаторов и коалесценто в составе гидрофобизирующей эмульсии**

Модификатор, масс. %		Коалесцент, масс. %		Угол смачивания, °
Контроль	0	Контроль	0	96,9
		Глиоксаль	0,5	94,7
			2	95,9
		Глутаровый альдегид	0,5	91,6
			2	93,3
		ТМГУ	0,5	94,4
			2	90,9
		Этиленгликоль	8	104,1
			15	103,7
		Пропиленгликоль	8	100,1
			15	104,0
		Глицерин	8	96,9
			15	96,9
		Глиоксаль	5	Глиоксаль
2	97,4			
10	0,5		103,4	
	2		104,6	
5	Глутаровый альдегид		0,5	95,1
			2	94,3
10			0,5	102,3
			2	101,5
5	ТМГУ		0,5	97,2
			2	94,3
10			0,5	104,4
			2	101,4
5	Этиленгликоль		8	103,4
			15	100,1
10			8	106,6
			15	100,0
5	Пропиленгликоль		8	100,8
			15	101,9
10			8	105,6
			15	104,7
5	Глицерин		8	97,7
			15	96,2
10			8	103,2
			15	100,2
Глутаровый альде	0,2	Глиоксаль	0,5	100,0
			2	98,9
			0,5	96,6

			2	90,4
	0,2	Глутаровый альдегид	0,5	97,2
			2	98,8
	0,5		0,5	94,6
			2	93,2
	0,2	ТМГУ	0,5	101,6
			2	96,7
	0,5		0,5	99,2
			2	91,7
	0,2	Этиленгликоль	8	109,4
			15	106,8
	0,5		8	104,1
			15	98,3
	0,2	Пропиленгликоль	8	104,8
			15	105,0
	0,5		8	98,1
15			93,9	
0,2	Глицерин	8	103,2	
		15	102,1	
0,5		8	99,6	
		15	96,8	
ТМГУ	5	Глиоксаль	0,5	97,9
			2	101,7
	10		0,5	99,2
			2	106,8
	5	Глутаровый альдегид	0,5	93,2
			2	99,2
	10		0,5	94,5
			2	104,6
	5	ТМГУ	0,5	94,1
			2	91,1
	10		0,5	94,5
			2	92,8
	5	Этиленгликоль	8	102,9
			15	102,1
	10		8	102,5
			15	102,3
5	Пропиленгликоль	8	98,8	
		15	104,3	
10		8	98,5	
		15	104,1	
5	Глицерин	8	95,9	
		15	96,2	
10		8	96,5	
		15	96,6	

**Титульный лист технологического регламента на производство
водной эмульсии полиэтилгидросилоксана**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА**

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной
и инновационной деятельности,
д-р техн. наук, профессор
Т.М. Давыденко
«7» сентября 2023г.



ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
на производство водной эмульсии полиэтилгидросилоксана

СОГЛАСОВАНО
Генеральный директор
ООО Завод «Краски КВИИ»
К.В. Ковалев
«7» сентября 2023г.



РАЗРАБОТАНО
Научный руководитель:
д-р техн. наук, профессор
В.В. Строкова
«4» сентября 2023г.

Исполнители:
Канд. техн. наук, доцент
П.С. Баскаков
«4» сентября 2023г.

Канд. техн. наук
А.В. Абзалилова
«4» сентября 2023г.

Аспирант
М.В. Никулина
«4» сентября 2023г.

Инженер
А.Ю. Рязанова
«4» сентября 2023г.

Белгород 2023г.

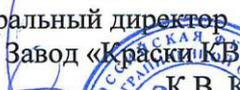
Титульный лист технологического регламента на производство водно-дисперсионного лакокрасочного материала модифицированного водной эмульсией полиэтилгидросилоксана

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. В.Г. ШУХОВА**

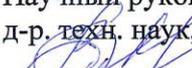
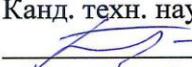
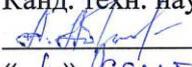
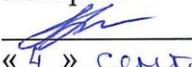
УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной
и инновационной деятельности,
д-р пед. наук, профессор
 Т.М. Давыденко
«15» сентября 2023 г.



ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
на производство водно-дисперсионного лакокрасочного материала
модифицированного водной эмульсией полиэтилгидросилоксана

СОГЛАСОВАНО
Генеральный директор
ООО Завод «Краски КВИЛ»
 К.В. Ковалев
«7» сентября 2023 г.



РАЗРАБОТАНО
Научный руководитель:
д-р. техн. наук, профессор
 В.В. Строкова
«4» сентября 2023 г.
Исполнители:
Канд. техн. наук, доцент
 П.С. Баскаков
«4» сентября 2023 г.
Канд. техн. наук
 А.В. Абзалилова
«4» сентября 2023 г.
Аспирант
 М.В. Никулина
«4» сентября 2023 г.
Инженер
 А.Ю. Рязанова
«4» сентября 2023 г.

Белгород 2023 г.

**Акт выпуска опытной партии водной эмульсии
для гидрофобизации строительных материалов**



АКТ

**Выпуска опытной партии водной эмульсии полиэтилгидросилоксана
для гидрофобизации строительных материалов**

Комиссия в составе: **представители ООО Завод «Краски КВИЛ»:**

генеральный директор К.В. Ковалев

представители от БГТУ им. В.Г. Шухова:

д-р техн. наук, профессор В.В. Строкова

канд. техн. наук, доцент П.С. Баскаков

канд. техн. наук А.В. Абзалилова

аспирант М.В. Никулина

инженер А.Ю. Рязанова

участвовала в выпуске опытных партий водной эмульсии полиэтилгидросилоксана для гидрофобизации строительных материалов, изготовленных на действующей технологической линии.

Выпущенная продукция соответствует требованиям ГОСТ 33290-2015. Разработанные составы приняты к внедрению, продукция будет производиться при наличии соответствующих заказов со стороны потребителей.

От ООО Завод «Краски КВИЛ»

К.В. Ковалев



от БГТУ им. В.Г. Шухова

В.В. Строкова

П.С. Баскаков

А.В. Абзалилова

М.В. Никулина

А.Ю. Рязанова

23.10.2023 г.

Акт выпуска опытной партии водно-дисперсионного лакокрасочного материала модифицированного водной эмульсией полиэтилгидросилоксана



АКТ
Выпуска опытной партии
водно-дисперсионного лакокрасочного материала
модифицированного водной эмульсией полиэтилгидросилоксана

Комиссия в составе: **представители ООО Завод «Краски КВИЛ»:**

генеральный директор К.В. Ковалев

представители от БГТУ им. В.Г. Шухова:

д-р техн. наук, профессор В.В. Строкова

канд. техн. наук, доцент П.С. Баскаков

канд. техн. наук А.В. Абзалилова

аспирант М.В. Никулина

инженер А.Ю. Рязанова

участвовала в выпуске опытных партий водно-дисперсионного лакокрасочного материала на акриловой основе модифицированного водной эмульсией полиэтилгидросилоксана, изготовленных на действующей технологической линии.

Выпущенная продукция соответствует требованиям ГОСТ 33290-2015. Разработанные составы приняты к внедрению, продукция будет производиться при наличии соответствующих заказов со стороны потребителей.

От ООО Завод «Краски КВИЛ»

_____ К.В. Ковалев



от БГТУ им. В.Г. Шухова

_____ В.В. Строкова

_____ П.С. Баскаков

_____ А.В. Абзалилова

_____ М.В. Никулина

_____ А.Ю. Рязанова

23.10.2023 г.

Протокол о намерениях

ПРОТОКОЛ О НАМЕРЕНИЯХ

г. Белгород

« 9 » ноября 2023г.

Водно-дисперсионный лакокрасочный материал модифицированный водной эмульсией полиэтилгидросилоксана предназначен для поверхностной обработки строительных материалов и получения функционального покрытия, характеризующегося повышенной гидрофобностью.

В диссертационной работе Баскаковой М.В. доказана эффективность использования полиэтилгидросилоксановой смолы в виде эмульсии на водной основе для применения ее в качестве гидрофобизатора и модификатора водно-дисперсионных лакокрасочных материалов, применяемых для окрашивания фасадов из любого вида строительных материалов на цементной основе. Модифицированный эмульсией водно-дисперсионный лакокрасочный материал, позволяет получать покрытия, характеризующиеся повышенной устойчивостью к механическим нагрузкам и атмосферным воздействиям.

В связи с вышеизложенным, мы, нижеподписавшиеся директор ООО Завод «Краски КВИЛ» Ковалев К.В. и первый проректор ФГБОУ ВО Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова д.т.н., проф. Е.И. Евтушенко, составили настоящий протокол о том, что результаты работы по разработке водно-дисперсионного лакокрасочного материала, модифицированного разработанной эмульсией полиэтилгидросилоксана, приняты к внедрению согласно технологическому регламенту и будут производиться при наличии соответствующих заказов со стороны потребителей.

Генеральный директор
ООО Завод «Краски КВИЛ»



К.В. Ковалев

Первый проректор
ФГБОУ ВО БГТУ им. В.Г. Шухова



Е.И. Евтушенко

Справка о внедрении результатов работы в учебный процесс

УТВЕРЖДАЮ
 Проректор по цифровой
 трансформации и образова-
 тельной деятельности
 БГТУ им. В.Г. Шухова,
 канд. техн. наук, доцент
 В.М. Поляков
 «19» февраля 2024 г.


СПРАВКА**о внедрении результатов научно-исследовательской работы
в учебный процесс**

Теоретические положения, результаты экспериментальных исследований и промышленной апробации, полученные при выполнении диссертационной работы М.В. Баскаковой «Разработка и коллоидно-химические свойства водной эмульсии полиэтилгидросилоксана как гидрофобизирующей добавки для водно-дисперсионного лакокрасочного материала», используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлению 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», магистров по направлению 28.04.03 «Нanomатериалы», что отражено в рабочих программах дисциплин «Коллоидная химия», «Физическая и коллоидная химии», «Общая технология наносистем и наноматериалов» и «Современные модификаторы композитов различного назначения и состава».

Зам. зав. кафедрой теоретической
и прикладной химии,
канд. хим. наук, профессор



Л.В. Денисова

Зам. зав. кафедрой материаловедения
и технологии материалов,
канд. техн. наук, доцент



Л.Н. Боцман