
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПАВ НА СВОЙСТВА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ

© 2019 г. В. Ю. Тюканько^{1, *}, А. Н. Дюрягина¹, К. А. Островной¹

¹Северо-Казахстанский Государственный Университет им. М. Козыбаева,
ул. Абая, 18, Петропавловск, 150000 Республика Казахстан

*e-mail: vetal3333@mail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2018 г.

После доработки 13.09.2018 г.

Принята к публикации 08.10.2018 г.

Представлены результаты исследований влияния фосфорсодержащих соединений тетраэтилдиаминотретбутилфосфита и диэтилфосфита на кремнийорганические композиции на основе полифенилсилоксановой смолы. Введение таких соединений улучшает диспергирование алюминиевой пудры в композиции улучшает: смачиваемость алюминиевой/стальной подложек кремнийорганической композицией, блеск и шероховатость покрытий. В составах с максимальным показателем дезагрегации частиц пигмента фиксируется улучшение блеска на 5% и уменьшение шероховатости покрытий на 40%.

Ключевые слова: кремнийорганические эмали, полифенилсилоксан, органические покрытия, фосфорсодержащие добавки, поверхностно-активные вещества, диспергирование, смачивание, блеск и шероховатость покрытий

DOI: 10.1134/S0132665119010116

ВВЕДЕНИЕ

Кремнийорганические лакокрасочные материалы (ЛКМ), сочетая в себе положительные свойства органических и неорганических веществ, имеют большой потенциал при разработке новых покрытий. Одним из наиболее экономичных способов улучшения качества лакокрасочных покрытий (ЛКП) является введение в состав ЛКМ поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1]. В качестве ПАВ в кремнийорганических эмалях традиционно применяют полиэфирные, алкидные и азотсодержащие соединения [2]. В последнее время появились работы, посвященные изучению влияния различных фосфорсодержащих органических веществ (ФОС) на свойства кремнийорганических материалов, в частности фосфорсодержащего бисмалеимида [3], трис(триметилсилил) фосфита [4], бифенилфосфата [5]. В этой связи представлялось целесообразным оценить влияние ФОС в качестве ПАВ в кремнийорганических ЛКМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные материалы. В качестве пленкообразователя использовали полифенилсилоксановый лак КО-85 (далее ПФС) ГОСТ 11066-74 (рис. 1, а). В качестве растворителя использовали толуол ГОСТ 14710-78. В качестве пигмента использовали алюминиевую пудру, марки ПАП-2, ГОСТ 5494-71. В качестве ПАВ использовали две

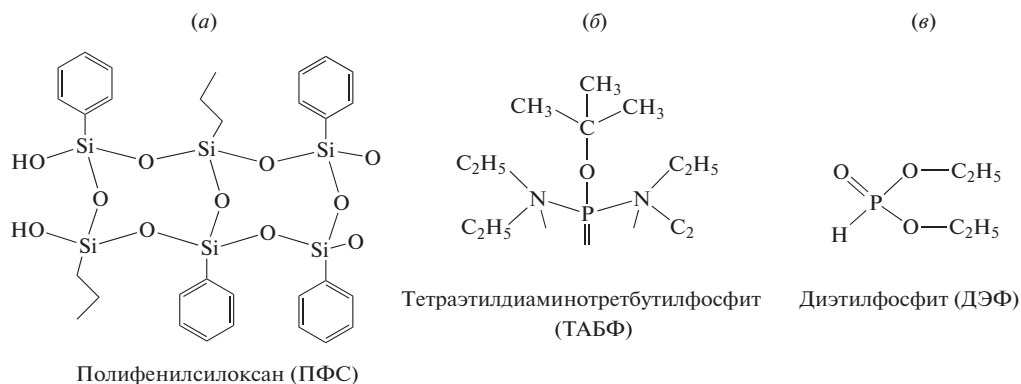


Рис. 1. Химические формулы использованных веществ.

разновидности ФОС: тетраэтилдаминонтретбутилфосфит (ТАБФ) и диэтилфосфит (ДЭФ), структурные формулы которых представлены на рис. 1, б, в.

Выбор данных ФОС в качестве ПАВ обоснован дифильной природой их молекул и тем, что данные соединения были впервые синтезированы на кафедре органической химии Карагандинского Государственного университета и была предпринята попытка найти им практическое применение.

Методика и проведение экспериментов. Влияние ФОС на кремнийорганические композиции оценивали по их смачивающей и диспергирующей активности (в суспензиях) и влиянию на блеск и шероховатость покрытий.

Для количественной оценки диспергирующего эффекта использовали метод компьютерно-оптической микроскопии, который позволяет непосредственно зафиксировать изменения линейных размеров дисперсий. Компьютерно-оптическую микроскопию проводили на приборе СОМ1. Методику пробоподготовки отрабатывали на эталонных объектах. Калибровка прибора СОМ1 на стандартизированных объектах показала, что погрешность измерений не превышает 1.3% (отн.).

Содержание ФОС варьировали от 0 до 2 г/дм³. Приготовление суспензий ЛКМ осуществляли при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в герметичном реакторе (объемом 0.2 ± 0.01 дм³, коэффициент заполнения – 0.60), снабженном перемешивающим устройством (импеллерная мешалка, частота оборотов – 300 мин^{-1}). Лак КО-85 (8.65 г) разбавляли толуолом (1 г), и в дальнейшем в заданных количествах вводили ФОС и алюминиевую пудру (0.35 г). Смесь тщательно перемешивали в течение 30 мин и затем с помощью пневмодозатора (объем капли 0.02 мл) производили пробоотбор. Пробы выдерживали (между предметным и покровным стеклами) под статической нагрузкой ($P = 15 \text{ г/см}^2$) в течение 1 мин и подвергали компьютерно-микрооптическому сканированию. Развитие процессов дезагрегации контролировали по изменениям среднестатистического диаметра частиц пигмента ($d_{\text{ср}}$).

Смачивающую активность ФОС изучали на алюминиевых (алюминиевый сплав, марки А85 ГОСТ 11069)/стальных (стальные пластины, марки 08кп ГОСТ 1050) подложках. При проведении исследований определяли: поверхностное натяжение в статическом режиме по методу “наибольшего давления пузырьков воздуха” на приборе Ребиндера на границе фаз “раствор полифенилсилоксана/вода” – $\delta_{\text{жк}}$ (мДж/м²) и “раствор полифенилсилоксана/воздух” – $\delta_{\text{жг}}$ (мДж/м²) [6]. Краевые углы смачивания на границе “раствор полифенилсилоксана/алюминий/вода” (θ°) и “раствор полифе-

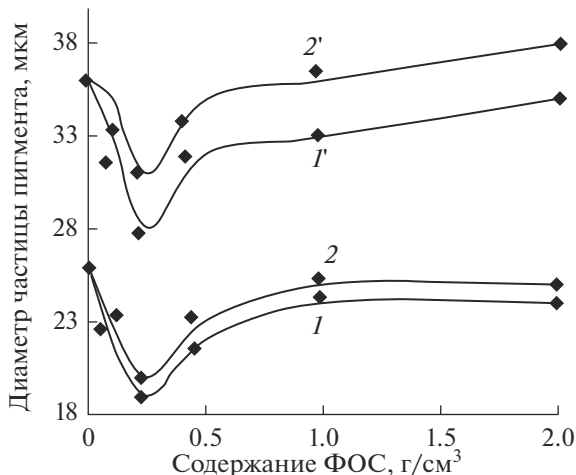


Рис. 2. Влияние содержания ФОС на диаметр частиц пигмента: 1 – ТАБФ; 2 – ДЭФ (при содержании растворителя 10%); 1' – ТАБФ; 2' – ДЭФ (при содержании растворителя 50%).

нилсилоксана/сталь/вода” (θ°), определяли по методу “избирательного смачивания” проекцией капли в изотермических условиях, при температуре 298 К (на школьном проекторе) [6]. Гистерезис смачивания отсутствовал, ввиду выдержки капли перед замером в течение 30 мин. Объем капли был одинаков и составлял 0.02 мл. Методику замера краевых углов смачивания отрабатывали на эталонных объектах. Краевой угол смачивания фиксировали водой и толуолом фторопласта/стали/алюминия, полученные значения соответствовали литературным данным, погрешность измерений не превышает 1% (отн.).

Блеск покрытий определяли согласно ISO 2813:1994 на блескомере ФБ-2. Шероховатость ЛКП определяли на микроскопе двойном МИС-11 (согласно стандартизированной методики). В рамках исследований нанесение и испытания ЛКП проводили согласно ГОСТ 11066-74, по следующим характеристикам: внешний вид пленки, продолжительность высыхания (τ , ч), твердость (x , у. е.), блеск (%) и шероховатость покрытий (Rz).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование диспергирующей активности ФОС. Введение в композиции ФОС улучшает диспергирование пигмента. Наибольшее дезагрегация размельчение частиц пигмента наблюдается при содержании ФОС – 0.25 г/дм³ (рис. 2).

При увеличении содержания ФОС в композиции свыше 0.25 г/дм³ фиксировали агрегацию частиц пигмента (рис. 2). По мере увеличения времени выдержки суспензий и содержания в них растворителя отмечали развитие процессов агрегации частиц пигмента.

Исследование поверхностной и смачивающей активности ФОС. Введение ФОС в композиции уменьшает поверхностное натяжение на границе “раствор ПФС/воздух” и “раствор ПФС/вода”. Минимальное поверхностное натяжение характерно для растворов с содержанием ФОС 0.25–0.5 г/дм³.

Введение ФОС в композиции полифенилсилоксанов улучшает их смачиваемость алюминиевой/стальной подложек. При содержании ТАБФ 2г/дм³ в 30%-м растворе

Таблица 1. Влияние содержания ФОС на изменение работы смачивания 30% раствора ПФС алюминиевой подложки, ($\Delta W_{см.}$, мДж/м²)

Вид ПАВ	Содержание ФОС в композиции, г/дм ³				
	0	0.25	0.5	1	2
ДЭФ	–	0.7	4	6	6.4
ТАБФ	–	6	6	6.1	7.4

ПФС (промышленный лак) краевой угол смачивания водой алюминиевой подложки уменьшился на 16°, для стальной аналогичное изменение составило 31°. По-видимому, межфазный слой, который был сформирован в присутствии ФОС, обладает значительно меньшей гидрофобностью.

О количественном изменении характера взаимодействия твердой поверхности со смачивающей жидкостью в результате адсорбции ПАВ можно судить по работе смачивания ($W_{см.}$). Работа смачивания определяется, как разность: $\delta_{тж_1} - \delta_{тж_2}$ и в соответствии с уравнением Юнга может быть вычислена как:

$$W_{см.} = \delta_{ж_1ж_2} \cos\theta. \quad (1)$$

Шероховатость поверхности стальной/алюминиевой подложек составляла Ra 0.01 мкм (Rz 0.05 мкм) и не учитывалась при расчете работы смачивания по уравнению (1). Величиной, количественно характеризующей влияние адсорбции ПАВ на поверхностное натяжение на границе “жидкость/твердое”, является “изменение работы смачивания” $\Delta W_{см.}$. Данное изменение работы смачивания находили по формуле (2):

$$\Delta W_{см.} = W_{см.ПАВ} - W_{см.} \quad (2)$$

Изменение работы смачивания в 30% растворе ПФС при введении ФОС, представлено в табл. 1.

Из двух исследованных ФОС наибольшее изменение работы смачивания характерно для ТАБФ.

Исследование межмолекулярных взаимодействий в растворе диэлектрометрией и вискозиметрией. Для определения диэлектрометрических характеристик и вязкости растворов ФОС после приготовления выдерживали 24 ч при температуре 298°K. Динамическую вязкость растворов измеряли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-1 ($d = 0.56$ мм) в термостатируемом режиме при температуре 298 K, погрешность измерений не превышает 1.5% (отн.) [6]. Ориентационную и деформационную поляризации регистрировали по периодам заряда и разряда емкостного датчика стабильным током при частоте 10 кГц, на приборе ПДЭ-1-100. Экспериментальные значения диэлектрической проницаемости (ϵ') и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) использовали для нахождения дипольно-сегментального коэффициента потерь ϵ'' ($\epsilon'' = \epsilon' \text{tg}\delta$), который повышается с ростом молекулярной подвижности полимеров. Погрешность измерений не превышает 1.2% (отн.).

Введение ФОС в растворы ПФС уменьшает дипольно-сегментальный коэффициент потерь (ϵ'') с 22.5 до 10 (для ТАБФ при его содержании 1г/дм³). Уменьшение молекулярной подвижности цепей молекул полифинилсилоксанов находит свое подтверждение и в росте динамической вязкости растворов с 17.3 до 17.6 (для ТАБФ при его содержании 1г/дм³).

Влияние ФОС на качество ЛКП. Влияние ФОС на время сушки ЛКП выявлено не было. Время отверждения покрытия (согласно ГОСТ 19007-73) в присутствии ФОС, оставалось на уровне нормы (2 ч, ГОСТ 11066-74). Введение ФОС вызвало уменьшение твердости ЛКП горячей сушки (3 ч при $350 \pm 5^\circ\text{C}$), относительно базового вариан-

та. Для ТАБФ данное уменьшение составило – 0.05 у. е., для ДЭФ – 0.1 у. е. Для покрытий холодного отверждения (24 ч при $20 \pm 5^\circ\text{C}$) данного эффекта не обнаружено. Введение ФОС увеличивает блеск на 5% и уменьшает шероховатость поверхности ЛКП на 40% (с 5 до 3мкм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные ФОС улучшают диспергирование пигмента. Наиболее эффективным диспергатором является ТАБФ. Максимальное диспергирующее действие ФОС обеспечивается при их содержании в композиции на уровне 0.25 г/дм³.

ФОС в композиции уменьшают гидрофобность алюминиевой и стальной подложки. В промышленном лаке (30% раствор ПФС) наиболее эффективной добавкой-смачивателем является ТАБФ.

Введение ФОС улучшает блеск и шероховатость ЛКП. В составах с максимальными показателями дезагрегации частиц пигмента фиксируется улучшение блеска на 5% и уменьшение шероховатости на 40%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Островной К.А.* Модифицирование композитов поверхностно-активными веществами. Петропавловск: Издательство СКГУ, 2005. С. 184.
2. *Sasikumar A.* Studies on novel silicone/ phosphorus/sulphur containing nano-hybrid epoxy anticorrosive and antifouling coatings // *Progress in Organic Coatings*. V. 68. I. 3. 2010. P. 189–200.
3. *Ananda Kumara S., Denchevb Z.* Development and characterization of phosphorus-containing silyconized epoxy resin coatings // *Progress in Organic Coatings*. V. 66. Iss. 1. September 2009. P. 1–7.
4. *Andrea Alcantara-Garciaa, A. Garcia-Casasa, A. Jimenez-Morales.* Electrochemical study of the synergic effect of phosphorus and cerium additions on a sol-gel coating for Titanium manufactured by powder metallurgy // *Progress in Organic Coatings*, 12 February 2018.
5. *Januszewski R., Dutkiewicz M., Maciejewski H., Marciniak B.* Synthesis and characterization of phosphorus-containing, silicone rubber based flame retardant coatings // *Reactive and Functional Polymers*. V. 123. February 2018. P. 1–9.
6. *Малахова А.Я.* Практикум по физической и коллоидной химии. Минск: “Вышэйш. школа”, 1974. С. 335.