



# ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЭТИЛСИЛИКАТОМ-32

**В.А. ВОЙТОВИЧ, И.Н. ХРЯПЧЕНКОВА**

Нижегородский государственный  
архитектурно-строительный университет (ННГАСУ)

**К**ак известно, водно-дисперсионные (ВД) лакокрасочные материалы (ЛКМ) в настоящее время крайне востребованы, поскольку они не горючи, не загрязняют атмосферу парами растворителей, а инструмент и тара после них легко отмываются водой. И хотя используются они большей частью в строительстве (при окрашивании бетонных, кирпичных, деревянных изделий и конструкций), все чаще они начинают применяться для окрашивания промышленных металлических изделий.

В настоящее время ВД ЛКМ главным образом изготавливают на основе поливинилацетатной дисперсии (ПВАД) или на основе различных полиэфиров акриловой или метакриловой кислот.

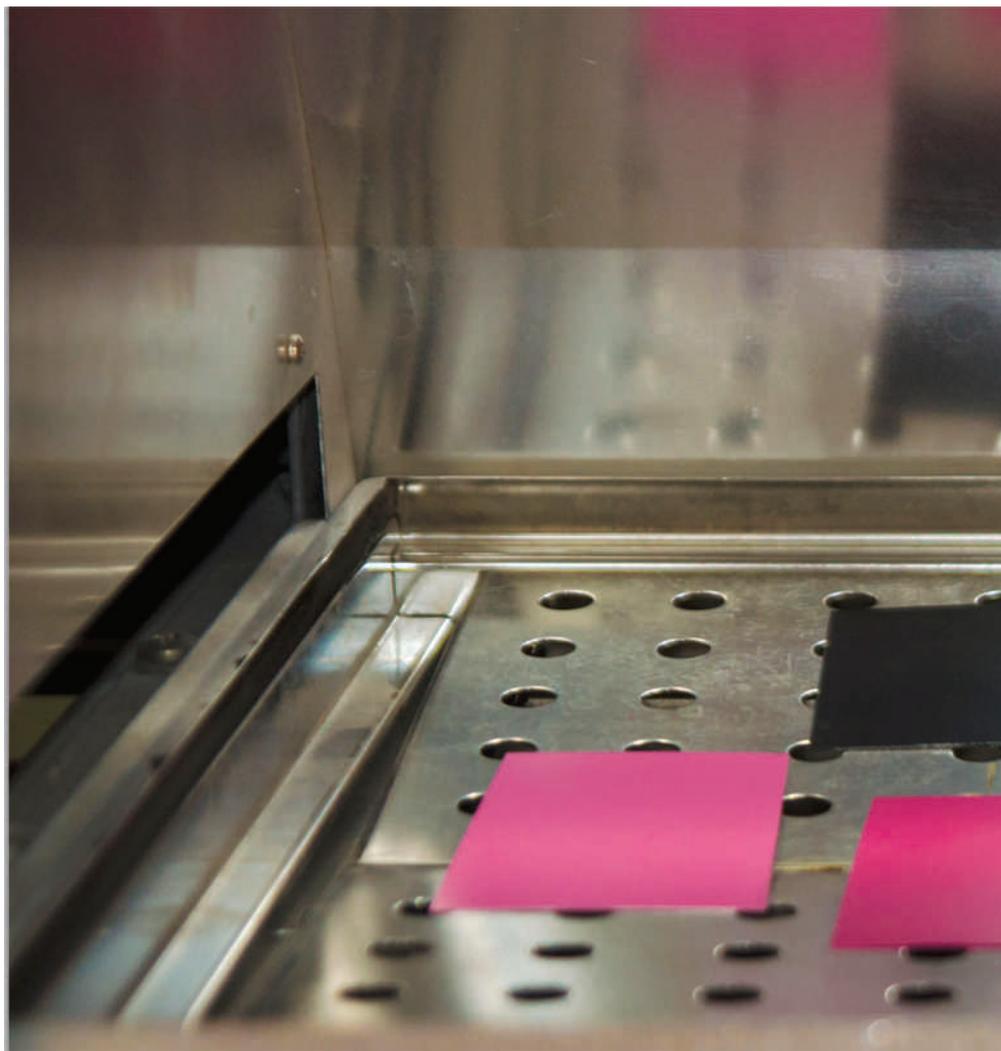
Акрилатные ЛКМ образуют покрытия (ПК), более атмосферостойкие, нежели поливинилацетатные, поэтому первые используют преимущественно для окрашивания фасадов, а вторые – лишь для интерьеров. Однако акрилатные ЛКМ значительно дороже поливинилацетатных, поскольку эфиры акриловых кислот – мономеры для синтеза полиакрилатов – получать намного сложнее, чем винилацетат – мономер поливинилацетата (ПВА). Кроме того, винилацетат производится в России, а эфиры акриловых кислот – это преимущественно импортные продукты. Поэтому актуальна задача повышения качества поливинилацетатных ЛКМ до уровня акрилатных.

Авторы полагают, что им удалось хотя бы частично решить эту задачу. Рассмотрим предложенный способ решения.

Как известно, недостаточная атмосферостойкость поливинилацетатных ЛКМ обусловлена низкой водостойкостью твердых тел, образующихся при высыхании ПВАД. Низкая водостойкость является следствием того, что в ПВАД содержится 5–7% (в расчете на сухое вещество) поливинилового спирта (ПВС) – растворимого в воде полимера. Этот полимер находится на поверхности частиц (глобул) ПВА, взвешенных в воде, а также в растворенном состоянии. ПВС в ПВА не растворим. Это приводит к тому, что при высыхании ПВАД (и материалов на ее основе) при комнатной температуре образуются твердые тела, континуум (непрерывная фаза) которых образован ПВС, а ПВА составляет в нем дисперсную фазу, т.е. существует в виде глобул, окруженных ПВС.

При воздействии на такое тело воды ПВС растворяется, и твердое тело разрушается. Кроме того, из-за жесткости ПВА (у этого полимера минимальная температура пленкообразования – 33 °С) его глобулы, соприкоснувшись, не сливаются друг с другом, поэтому между ними в твердом теле возникает много пустот. Это обстоятельство также способствует разрушению твердого тела при контакте с водой.

Для устранения этих явлений к ПВАД добавляют коалесцирующие агенты (КА) – жидкие вещества, способные понижать минимальную температуру пленкообразования ПВА до комнатной и ниже за счет набухания.



При формировании твердых тел из ПВАД, к которой добавлено достаточное количество КА, размягченные глобулы ПВАД деформируются, с их поверхности частично или полностью сползает ПВС.

Размягченные и освободившиеся от «брони», образованной ПВС, глобулы ПВА при высыхании приходят в контакт друг с другом и силами капиллярной контракции вдавливаются одна в другую, сливаясь, подобно капелькам ртути. В результате формируется твердое тело, континуум которого образован ПВА, а ПВС в нем распределен в виде изолированных частиц. У такого тела комплекс физико-механических свойств близок к таковому для тела, полученного из раствора ПВА в органических растворителях.

ПВАД с КА называют пластифицированной. Но следует учитывать, что в реальных твердых телах, образующихся из пластифицированной ПВАД, всегда остается некоторое количество поливинилспиртового континуума, который провоцирует водопоглощение, снижая атмосферостойкость ПК, сформировавшихся из поливинилацетатных ЛКМ.

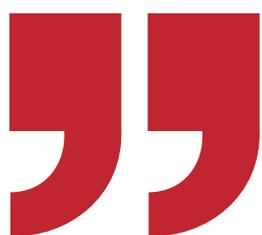
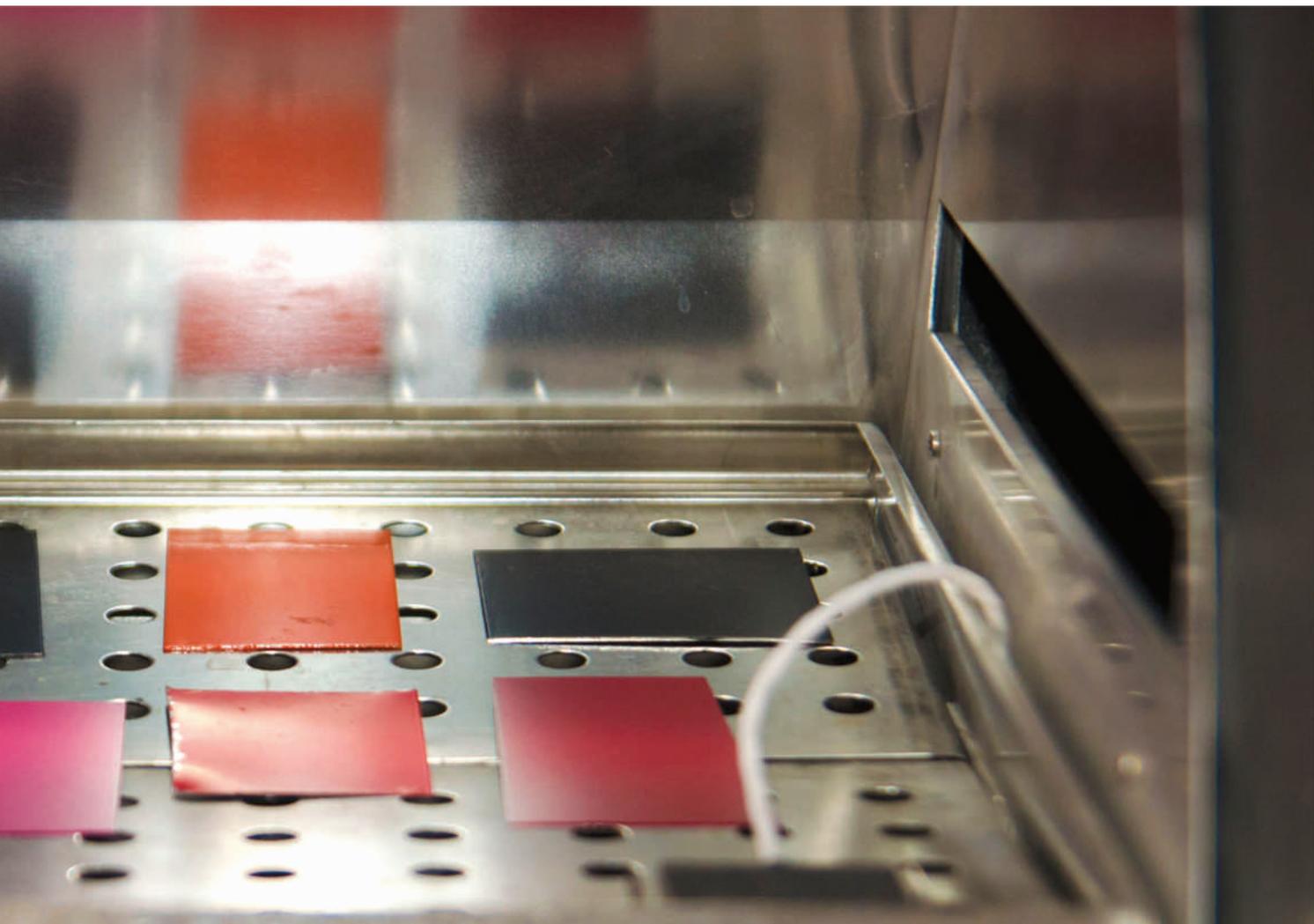
Все известные КА для ПВАД принято разделять на два вида. К первому относят малолетучие

жидкости, например, дибутилфталат (ДБФ). Эти КА остаются в пленках и по окончании процесса образования твердого тела, выполняя роль постоянного пластификатора.

Ко второму виду КА относят легколетучие растворители, например, толуол, трихлорэтилен, целлозолвы. Эти вещества по мере испарения твердого тела испаряются, но все же успевают на короткое время снизить температуру пленкообразования ПВА и обеспечить образование поливинилацетатного континуума. КА такого вида получили название временных или летучих пластификаторов.

К настоящему времени установлено, что для образования поливинилацетатного континуума необходимо 20–25% КА по отношению к ПВА. Использование таких количеств только постоянных пластификаторов, например, ДБФ, приводит к образованию твердых тел с повышенными мягкостью, липкостью, ползучестью, низкой теплоустойчивостью.

Казалось бы, для коалесценции более целесообразно применять смесь из постоянного и временного пластификаторов, составленную так, чтобы пленка была и эластичной, и не слишком мягкой. Но такие смеси почти не применяются, так как их использование лишает ПВАД главного



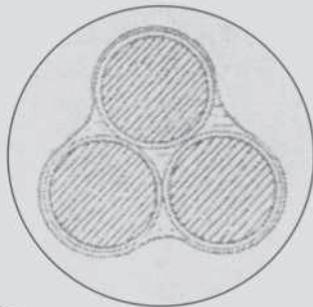
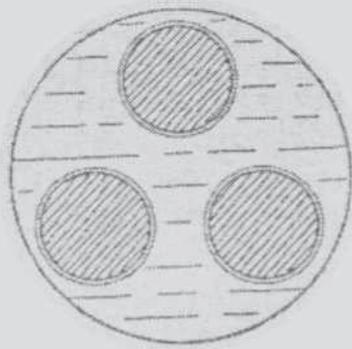
**АКРИЛАТНЫЕ ЛКМ ЗНАЧИТЕЛЬНО ДОРОЖЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫХ, ПОСКОЛЬКУ ЭФИРЫ АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ ПОЛУЧАТЬ НАМНОГО СЛОЖНЕЕ, ЧЕМ ВИНИЛАЦЕТАТ. КРОМЕ ТОГО, ВИНИЛАЦЕТАТ ПРОИЗВОДИТСЯ В РОССИИ, А ЭФИРЫ АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ – ЭТО ПРЕИМУЩЕСТВЕННО ИМПОРТНЫЕ ПРОДУКТЫ. ПОЭТОМУ АКТУАЛЬНА ЗАДАЧА ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫХ ЛКМ ДО УРОВНЯ АКРИЛАТНЫХ.**

преимущества перед растворами полимеров – безвредности и пожарной безопасности.

Авторы первыми предположили, что временным пластификатором, удовлетворяющим требованиям безопасности, может быть тетраэтоксисилан (ТЭС) – полный этиловый эфир ортокремниевой кислоты.

Теоретическими основаниями для этой гипотезы послужили следующие соображения:

- 1) поскольку ТЭС – сложный эфир, он тоже должен оказывать на ПВА растворяющее действие, как ДБФ или другие сложные эфиры, применяемые в качестве КА;
- 2) ТЭС – малотоксичное вещество;
- 3) летучесть ТЭС невелика (при 17 °С давление его паров в 60 и 48 раз ниже, чем у толуола и трихлорэтилена соответственно);
- 4) при контакте с водными системами ТЭС подвергается гидролитической поликонденсации, в результате чего образуются полимерная кремниевая кислота и этанол;
- 5) исчезновение ТЭС как химического агента не повлечет за собой потерю системой способности к коалесценции, поскольку взамен одного КА, эфира, появляется другой – этанол, причем из 1 моля ТЭС образуется 4 моля этанола;



### Схема образования пленок из поливинилацетатной дисперсии

**Вверху** – капля эмульсии с глобулами полимера: редкая штриховка – вода; заштрихованные круги – поливинилацетат; незаштрихованные кольца, окаймляющие глобулы, – поливиниловый спирт.  
**В середине** – капля эмульсии, потерявшая большую часть воды: глобулы пришли в контакт.  
**Внизу** – слияние глобул: слева – непластифицированной эмульсии; справа – пластифицированной.



6) в качестве КА этанол не используют, так как его введение в ПВАД вызывает коагуляцию из-за локального пересыщения в зоне прилипания;

7) в данном случае этанол не может оказать такого воздействия, поскольку его образование происходит в виде единичных молекул: постепенно и равномерно по всему объему системы;

8) по мере образования этанол будет диффундировать в глобулы ПВА, вызывая их набухание и, таким образом, в водной среде не возникнет таких его концентраций, которые могли бы обусловить разрушение ПВАД;

9) наконец мы предположили, что продукт гидролитической поликонденсации ТЭС – полимерная кремниевая кислота – должна «сшивать» ПВС по гидроксильным группам и тем самым повышать не только водо-, но и теплоустойчивость и прочностные показатели твердых тел, образующихся из ПВАД.

Схемы химических реакций, иллюстрирующих гидролитическую поликонденсацию ТЭС, были приведены нами ранее.



**ПРИ СИНТЕЗЕ ТЭС ОБРАЗУЕТСЯ ПОБОЧНЫЙ ПРОДУКТ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩИЙ СОБОЙ СМЕСЬ ТЭС. ЭТОТ ПРОДУКТ ПОЛУЧИЛ НАЗВАНИЕ ЭТИЛСИЛИКАТ-32 (ЭТС-32). СТОИМОСТЬ ЕГО СОПОСТАВИМА СО СТОИМОСТЬЮ ПВАД, ТАК ЧТО ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕ ПРИВЕДЕТ К УДОРОЖАНИЮ КОМПОЗИЦИЙ.**

Проведенные нами эксперименты показали, что вышеизложенные теоретические предположения верны. При определении физико-механических свойств (водо-, теплостойкость, сопротивление разрыву) обнаружилось, что ТЭС заметно их улучшает.

Но ТЭС стоит дороже ПВАД, поэтому его использование приведет к повышению цены ЛКМ, приготовленных на ее основе.

При синтезе ТЭС образуется побочный продукт, представляющий собой смесь ТЭС, гексаэтоксидилоксана и октаэтокситрисилоксана. Этот продукт получил название этилсиликат-32 (ЭТС-32). Стоимость его сопоставима со стоимостью ПВАД, так что его использование не приведет к удорожанию композиций на основе этой дисперсии. Кроме того, ЭТС-32 повсеместно доступен, поскольку на его основе изготавливают оболочковые формы для литья по выплавляемым моделям, и такая технология используется

толщиной 1 мм. Время выдержки в воде составляло 4 ч.

Эксперимент показал, что водопоглощение образцов, изготовленных из ПВАД, содержащей 0, 2, 4 и 8% ЭТС-32, составило 38, 26, 17 и 13% соответственно, а 10–15% – это показатель водостойкости твердых тел, получаемых из акриловых дисперсий.

ЭТС-32 позволяет улучшать еще ряд свойств твердых тел, образующихся из ПВАД, в том числе существенных для лакокрасочных ПК, в частности теплостойкость и адгезионную прочность. В процессе изготовления ЛКМ, где в качестве пигмента использовался диоксид титана, было установлено, что ЭТС-32 способствует его диспергированию.

На основе ПВАД, модифицированной ЭТС-32, авторам удалось создать грунтовки – модификаторы продуктов коррозии марок ВД-ВА-01 ГИСИ и ВД-ВА-012 ЖТ. В этих кодовых обозна-

нетрадиционный ЛКМ – беспиgmentную краску зеленого цвета.

Как известно, в настоящее время ЛКМ зеленого цвета изготавливают, используя в качестве пигмента оксид трехвалентного хрома – дорогое импортное вещество (поставляется в Россию из Казахстана и стран дальнего зарубежья).

При разработке рецептуры этого ЛКМ удалось обнаружить и реализовать такое свойство этанола, образующегося при гидролитической поликонденсации ЭТС-32, как способность восстанавливать без специального ультрафиолетового облучения ионы шестивалентного хрома в трехвалентные, обладающие интенсивным зеленым цветом. Этанол, если его специально вводить в ПВАД, содержащую в качестве донора иона шестивалентного хрома бихромат аммония, этот ион не восстанавливает.

Явление более высокой активности вещества *in statu nascendi* (в момент рождения) по срав-



практически на всех машиностроительных заводах, особенно авиа- и автостроительных.

Учитывая все вышесказанное, авторы проводили дальнейшие исследования на ПВАД, модифицированной ЭТС-32.

Как уже было отмечено, основной минус ЛКМ на основе ПВАД по сравнению с акриловыми ЛКМ – меньшая атмосферостойкость ПК. Причина этого – меньшая водостойкость твердых тел, получаемых из ПВАД, по сравнению с изготавливаемыми из акриловых дисперсий.

Под водостойкостью твердого тела понимают его способность сохранять физико-механические свойства при контакте с водой. В нашей стране водостойкость определяют в соответствии с ГОСТ 10315-75 «Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения влагостойкости и водостойкости» практически по одному показателю – водопоглощению, т.е. привесу образца, погруженного в воду на 2, 4, 24 или 48 ч. Авторы определяли водопоглощение на образцах-дисках диаметром 10 мм и

чениях марок аббревиатура ГИСИ расшифровывается как Горьковский инженерно-строительный институт (где и была разработана эта грунтовка), а аббревиатура ЖТ означает «железнодорожный транспорт». Эта грунтовка была разработана авторами совместно с ВНИИ железнодорожного транспорта и применялась для окрашивания грузовых вагонов.

Испытания ПК, образованных этими грунтовками, параллельно с ПК, образованными грунтовками – модификаторами продуктов коррозии, изготовленными на стирол-акриловой дисперсии РУЗИН-12 показало, что их атмосферостойкость примерно одинакова.

Грунтовка ВД-ВА-01 ГИСИ в бывшем СССР изготавливалась на четырех заводах, ВД-ВА-012 ЖТ – на одном, и обе с успехом использовались на десятках объектов.

В настоящее время изготавливается лишь одна аналогичная грунтовка – модификатор продуктов коррозии ВЛАДАН. На основе ПВАД, модифицированной ЭТС-32, удалось создать

к такому же веществу «в возрасте» химикам хорошо известно. Проявилось оно и в описанных обстоятельствах.

Для получения водно-дисперсионной краски зеленого цвета потребуется 10–15 кг традиционного пигмента на 100 кг ЛКМ, а бихромата аммония для зеленого цвета такой же интенсивности достаточно всего 2,5 кг. Стоимость его намного ниже, к тому же он производится в России.

Таким ЛКМ был окрашен фасад здания Московского вокзала в Нижнем Новгороде. Образованное им ПК простояло около 4-х лет без изменения цвета, без образования трещин и отслаивания, но было перекрашено другим ЛКМ из-за сильного загрязнения. Следует отметить, что попытки очистить фасад от этого ПК оказались весьма трудоемкими вследствие высокой адгезионной прочности, поэтому и было принято решение промыть фасад водой и перекрасить. ■