



DOI: 10.15593/2224-9826/2019.1.11
УДК 691.57

СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЗОЛЬ-СИЛИКАТНОЙ КРАСКИ

В.И. Логанина, Е.Б. Мажитов

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, Пенза, Россия

О СТАТЬЕ

Получена: 16 сентября 2018
Принята: 03 декабря 2018
Опубликована: 29 марта 2019

Ключевые слова:

полисиликатное связующее, покрытие, стойкость, межфазное взаимодействие.

АННОТАЦИЯ

Объект исследования – покрытия на основе золь-силикатной краски. Цель исследования – изучение стойкости покрытий в процессе циклического замораживания-оттаивания. Методы исследования: метод определения межфазного поверхностного натяжения жидкости и краевого угла смачивания жидкости на поверхности покрытий с помощью установки KRUSS Easy Drop, метод испытания на морозостойкость путем попеременного замораживания-оттаивания окрашенных растворных образцов, термодинамический метод оценки поверхностной энергии покрытий.

Результаты исследования: приведены сведения о стойкости покрытий на основе золь-силикатной краски в процессе замораживания-оттаивания. Установлено, что покрытия на основе золь-силикатной краски характеризуются более высокой стойкостью силикатных покрытий, изготовленных на основе композиций с использованием полисиликатных связующих веществ. Показано, что покрытия выдержали 50 циклов попеременного замораживания-оттаивания. Определение энергетического состояния покрытий оценивали термодинамическим методом. Измеряли краевой угол смачивания и поверхностное натяжение покрытий. Была рассчитана поверхностная энергия покрытий с помощью критического поверхностного натяжения жидкости на границе с твердым телом. Оценен дисперсионный вклад в межмолекулярное взаимодействие между частицами покрытий. Рассчитаны значения поверхностного натяжения покрытий и значения дисперсионной составляющей поверхностной энергии покрытий – сложной постоянной Гамакера. Выявлено, что после испытаний наблюдается уменьшение значений постоянной Гамакера. Установлено, что после испытания на морозостойкость значения постоянной Гамакера у покрытий на основе золь-силикатной краски выше по сравнению с покрытиями на основе силикатной краски, что свидетельствует о большем сохранении межчастичного взаимодействия в покрытии.

© ПНИПУ

© Логанина Валентина Ивановна – доктор технических наук, профессор, e-mail: loganin@mail.ru.
Мажитов Еркебулан Бисенгалиевич – аспирант, e-mail: mazhitov201090@gmail.com.

Valentina I. Loganina – Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: loganin@mail.ru.
Erkebulan B. Mazhitov – Postgraduate Student, e-mail: mazhitov201090@gmail.com.

DURABILITY OF COATINGS BASED ON SOL SILICATE PAINT

V.I. Loganina, Y.B. Mazhitov

Penza State University of Architecture and Construction, Penza, Russian Federation

ARTICLE INFO

Received: 16 September 2018
Accepted: 03 December 2018
Published: 29 March 2019

Keywords:

polysilicate binder, coatings, resistance, interfacial interaction.

ABSTRACT

Object of study – coatings based on sol silicate paints. The purpose of the study is to study the resistance of coatings in the process of cyclic freezing and thawing. Method for determining the interfacial surface tension of a liquid and the wetting angle of a liquid on the surface of coatings using the KRUSS Easy Drop installation, a frost resistance test method by alternately freezing and thawing colored mortar samples, thermodynamic method for estimating the surface energy of coatings.

The results of the study – provides information on the resistance of coatings based on the sol of silicate paint in the process of freezing and thawing. It has been established that coatings based on sol silicate paints are characterized by a higher resistance of silicate coatings made on the basis of compositions using polysilicate binders. It is shown that the coatings withstood 50 cycles of alternate freezing and thawing. The determination of the energy state of the coatings was evaluated by the thermodynamic method. The wetting angle and the surface tension of the coatings were measured. The surface energy of the coatings was calculated using the critical surface tension of the fluid at the interface with the solid. The dispersion contribution to the intermolecular interaction between the particles of the coatings was estimated. The values of the surface tension of the coatings and the values of the dispersion component of the surface energy of the coatings – the complex Hamaker constant – are calculated. It was revealed that after testing a decrease in the values of the Hamaker constant is observed. It was established that after testing for frost resistance, the values of the Hamaker constant for coatings based on sol of silicate paint are higher compared to coatings based on silicate paint, which indicates a greater preservation of interparticle interaction in the coating.

© PNRPU

Введение

Анализ научно-технической литературы убедительно свидетельствует о перспективности нанотехнологии для повышения качества строительных материалов [1–3]. Так, в работах [4, 5] отмечается, что формование материалов из растворов с использованием золь-гель процессов получило интенсивное развитие в технологии керамики и неорганических композитов. Золь кремниевой кислоты находит применение также при получении полисиликатных растворов, которые являются пленкообразователями для силикатных красок. Применение в качестве связующего полисиликатных растворов обеспечивает более высокие эксплуатационные свойства покрытий [6–8].

Нами получены полисиликатные растворы путем взаимодействия стабилизированных растворов коллоидного кремнезема (золей) с водными растворами щелочных силикатов (жидкими стеклами). Применяли золь кремниевой кислоты Nanosil 20 и Nanosil 30, выпускаемые ПК «Промстеклоцентр».

На основе полисиликатного раствора разработана рецептура состава, предназначенного для отделки наружных фасадов и внутренних стен зданий. Применяли калиевое жидкое стекло с модулем $M = 3,29$.

Было установлено, что покрытия на основе полисиликатных растворов характеризуются более быстрым отверждением. Пленки на основе полисиликатных растворов обладают более высокой когезионной прочностью [9, 10].

1. Основная часть

В продолжение дальнейших исследований были проведены испытания на морозостойкость путем попеременного замораживания-оттаивания окрашенных растворных образцов. Образцы были окрашены силикатной и золь-силикатной краской с промежуточной сушкой в течение 20 мин. После отверждения покрытий были проведены испытания на морозостойкость. Оценка внешнего вида покрытий проводили по ГОСТ 9.407–84 «Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида». За «отказ» принималось состояние покрытия, оцененное как АДЗ, АЗ4.

Установлено, что состояние покрытия на основе разработанного состава после 40 циклов испытания оценено как АД1, АЗ1, что соответствует состоянию покрытия с отсутствием изменения цвета, меления, грязеудержания (рис. 1, з). Покрытия на основе силикатной краски более подвержены разрушению (рис. 1, в). Состояние покрытия на основе силикатной краски после 35 циклов оценено как АДЗ, АЗ3. Результаты испытаний показали, что «отказ» покрытия на основе силикатной краски наступил после 40 циклов замораживания-оттаивания, в то время как состояние покрытия на основе полисиликатного раствора оценено как АД2, АЗ2. «Отказ» покрытия на основе полисиликатного раствора наступил после 50 циклов испытаний (рис. 1, е).

Прочность сцепления после 50 циклов испытаний в соответствии с ГОСТ 31149 «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надрега» составила у силикатных покрытий 2 балла, а у покрытий на основе полисиликатного раствора – 1 балл.

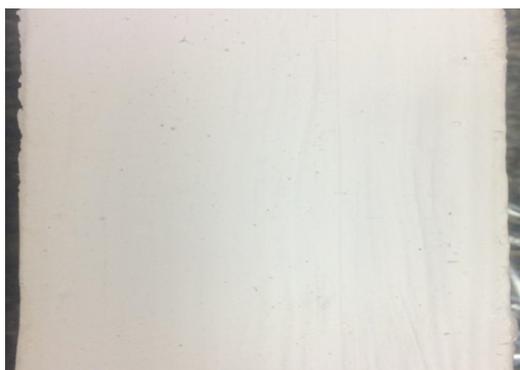
Была рассчитана поверхностная энергия покрытий с помощью критического поверхностного натяжения жидкости на границе с твердым телом (метод Г.А. Зисмана) [11]. Оценивали дисперсионный вклад в межмолекулярное взаимодействие между частицами покрытий, для чего дополнительно определяли значение сложной постоянной Гамакера A^* , которая учитывает комплексное действие двух составляющих – межчастичное взаимодействие между однородными частицами и межфазное взаимодействие на границе «твердое тело – раствор». Методика определения сложной постоянной Гамакера A^* заключалась в следующем: строили функциональную зависимость $\cos \theta = f(\sigma_{ж})$; в качестве жидкости применяли водный раствор спирта с объемной долей до 50 % [12–14].

Данные измерения краевого угла показали, что для всех исследуемых образцов наблюдается линейная зависимость $\cos \theta = f(\sigma_{ж})$ (рис. 2). Экстраполируя зависимость $\cos \theta = f(\sigma_{ж})$ на $\cos \theta = 1$, получали значение критического поверхностного натяжения твердой поверхности (покрытия). Энергию взаимодействия между частицами покрытия оценивали по значению постоянной Гамакера, рассчитанной по уравнению

$$\cos \theta = 1 + \frac{A^*}{12\pi h_{\min}^2 \sigma_{ж}}, \quad (1)$$

где h_{\min} – наименьшая толщина пленки, которая соответствует ван-дер-ваальсовому расстоянию (0,24 нм); $\sigma_{ж}$ – поверхностное натяжение жидкости; A^* – сложная постоянная Гамакера при взаимодействии жидкости с твердым телом на границе с воздухом.

Для расчета сложной постоянной Гамакера были построены функциональные зависимости $\cos \theta - 1 = f(1/\sigma_{ж})$ (см. рис. 2, 3).



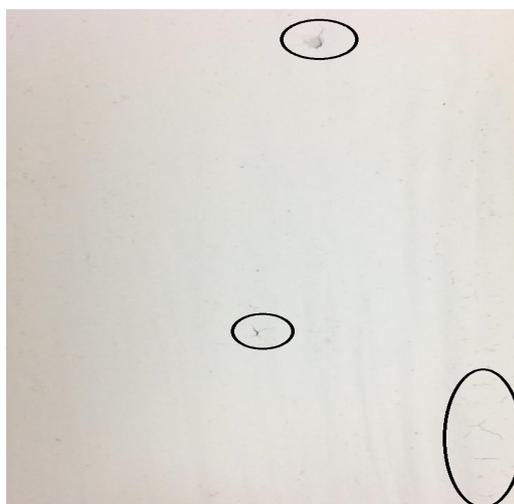
a



б



в



г



д



е

Рис. 1. Внешний вид покрытий: *a, в, д* – на основе силикатной краски;
б, г, е – на основе полисиликатного раствора; *a, б* – до испытаний;
в, г – после 40 циклов испытаний; *д, е* – поле 50 циклов испытаний

Fig. 1. Appearance of coatings: *a, b, d* – based on silicate paint;
b, g, e – on the basis of a polysilicate solution; *a, b* – before the tests;
c, d – after 40 test cycles; *d, e* – field 50 test cycles

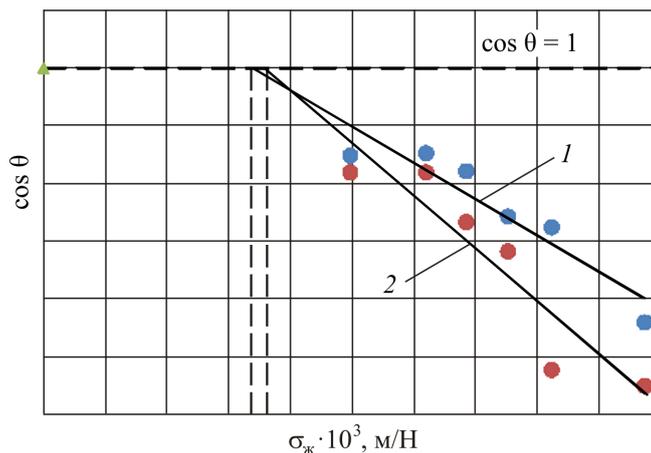


Рис. 2. Зависимость $\cos \theta = f(\sigma_{\text{ж}})$: 1 – на покрытии на основе силикатной краски;
2 – на покрытии на основе золь-силикатной краски
Fig. 2. The dependence $\cos \theta = f(\sigma_{\text{ж}})$: 1 – on the coating based on silicate paint;
2 – on the coating based on sol silicate

Для расчета сложной постоянной Гамакера были построены функциональные зависимости $\cos \theta - 1 = f(1/\sigma_{\text{ж}})$. На рис. 3, 4 представлены результаты для покрытий на основе силикатной и золь-силикатной краски.

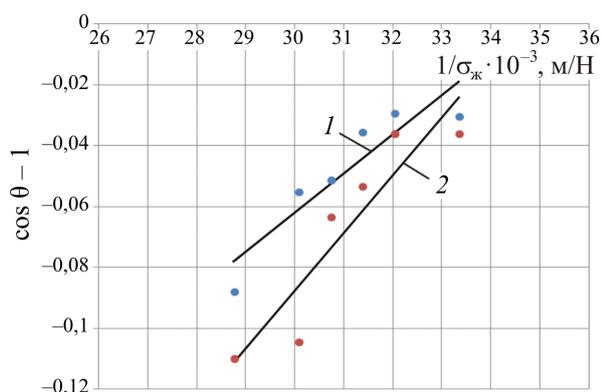


Рис. 3. Функциональная зависимость вида $\cos \theta - 1 = f(1/\sigma_{\text{ж}})$ до испытаний покрытий на основе: 1 – силикатной краски; 2 – золь-силикатной краски
Fig. 3. The functional dependence of the form $\cos \theta - 1 = f(1/\sigma_{\text{ж}})$ before testing coatings based on: 1 – silicate paint; 2 – sol of silicate paint

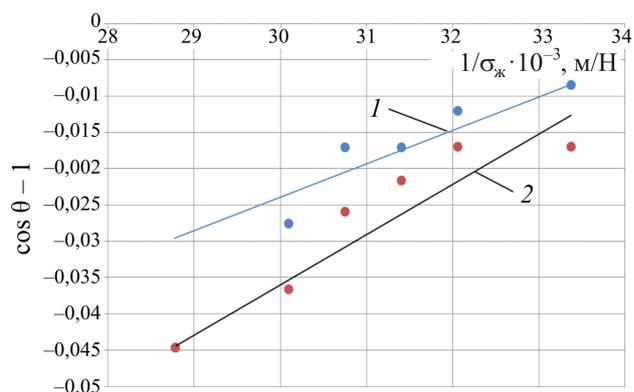


Рис. 4. Функциональная зависимость вида $\cos \theta - 1 = f(1/\sigma_{\text{ж}})$ после 50 циклов испытаний покрытий на основе: 1 – силикатной краски; 2 – золь-силикатной краски
Fig. 4. Functional dependence of the form $\cos \theta - 1 = f(1/\sigma_{\text{ж}})$ after 50 test cycles of coatings based on: 1 – silicate paint; 2 – sol of silicate paint

В таблице представлены рассчитанные значения поверхностного натяжения покрытий и постоянной Гамакера A^* .

Анализ экспериментальных данных, приведенных на рис. 2–4 и в таблице, свидетельствует о практически одинаковом значении критического поверхностного натяжения покрытий, что, видимо, объясняется практически одинаковой природой компонентов, составляющих покрытие.

Значения поверхностного натяжения силикатных покрытий

Surface tension values of silicate coatings

| Вид покрытия | Значение критического поверхностного натяжения покрытия, мН/м | Значение постоянной Гамакера $A^* \cdot 10^{-20}$, Дж* |
|--|---|---|
| На основе калиевого жидкого стекла | 28,4 | <u>2,85</u> 1,048 |
| На основе калиевого полисиликатного раствора | 28,7 | <u>4,09</u> 1,524 |

Примечание. * Над чертой приведены значение постоянной Гамакера для покрытий до испытания на морозостойкость, под чертой – после испытания.

Значение постоянной Гамакера для покрытий на основе полисиликатного раствора, составляющее $4,09 \cdot 10^{-20}$ Дж, выше по сравнению с покрытиями на основе силикатных красок. Это подтверждают данные о более высокой прочности покрытий на основе полисиликатных растворов [15]. Более высокое значение постоянной Гамакера для покрытий на основе полисиликатного раствора после испытания на морозостойкость, равное $1,524 \cdot 10^{-20}$ Дж, свидетельствует о большем сохранении межчастичного взаимодействия в покрытии.

Заключение

В статье приведены сведения о стойкости покрытий на основе золь-силикатной краски в процессе циклического замораживания-оттаивания. Установлено, что покрытия на основе золь-силикатной краски характеризуются более высокой стойкостью силикатных покрытий, изготовленных на основе композиций с использованием полисиликатных связующих веществ.

Библиографический список

1. Королев Е.В. Проблемы и перспективы нанотехнологии в строительстве // Известия КазГАСУ. – 2011. – № 2 (16). – С. 200–208.
2. Improvement of photocatalytic activity of silicate paints by removal of K_2SO_4 / B. Tryba [и др.] // Atmospheric environment. – 2015. – Т. 115. – С. 47–52.
3. Effect of organic montmorillonite on the performance of modified waterborne potassium silicate zinc-rich anti-corrosion coating / Li Sanxi, Ding Junyong, Shawgi Nazar, Qi Shan // Research on chemical intermediates. – 2016. – Vol. 42, iss. 4. – P. 3507–3521. DOI: 10.1007/s11164-015-2228-6
4. Figovsky O., Borisov Yu., Beilin D. Nanostructured binder for acid-resisting Building materials // J. Scientific Israel-Technological Advantages. – 2012. – Vol. 14, no. 1. – P. 7–12.
5. Логанина В.И., Давыдова О.А. Известковые отделочные составы на основе золь-гель технологии // Строительные материалы. – 2009. – № 3. – С. 50–51.
6. Получение и применение гидрозолей кремнезема / под ред. Ю.Г. Фролова. – М.: Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1979. – 146 с.
7. Айлер Р. Химия кремнезема: в 2 т. – М.: Мир, 1982.
8. Eco-friendly, acrylic resin-modified potassium silicate as water-based vehicle for anticorrosive zinc-rich primers / Goodarzi Iman Mirzaie [и др.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2014. – Vol. 13, iss. 12.

9. Loganina V.I., Kislitsyna S.N., Mazhitov Y.B. Structure and properties of the modified binding for silicate paints // *Materials Science Forum*. – 2018. – Vol. 931. – P. 469–474.
10. Логанина В.И., Мажитов Е.Б. Формирование качества внешнего вида покрытий на основе полисиликатных растворов // *Региональная архитектура и строительство*. – 2018. – № 3 (36). – С. 75–79.
11. Зисман Г.А., Тодес О.М. Курс общей физики: для вузов. – 3-е изд., стер. – М.: Наука, 1967–1968.
12. Критерий оценки энергетических свойств поверхности / М.А. Фролова, А.С. Тutyгин, А.М. Айзенштадт, В.С. Лесовик, Т.А. Махова, Т.А. Поспелова // *Наносистемы: физика, химия, математика*. – 2001. – № 2 (4). – С. 120–125.
13. Айзенштадт А.М., Фролова М.А., Тutyгин А.С. Основы термодинамики высокодисперсных систем горных пород для строительных композитов (теория и практика). – Архангельск: ИПЦ САФУ, 2013. – 113 с.
14. Оценка активности наноструктурированных вяжущих термодинамическим методом / В.В. Строкова, А.М. Айзенштадт, М.Н. Сивальнева, В.А. Кобзев, В.В. Нелюбова // *Строительные материалы*. – 2015. – № 2. – С. 3–9.
15. Логанина В.И., Кислицина С.Н., Мажитов Е.Б. Длительная прочность покрытий на основе золь-силикатной краски // *Вестник МГСУ*. – 2018. – Т. 13, вып. 7. – С. 877–884.

References

1. Korolev E.V. Problemy i perspektivy nanotekhnologii v stroitel'stve [Problems and prospects of nanotechnology in construction]. *Izvestiia KazGASU*, 2011, no. 2 (16), pp. 200–208.
2. Tryba B. et al. Improvement of silicate paints by K_2SO_4 . *Atmospheric environment*, 2015, vol. 115, pp. 47–52.
3. Li Sanxi, Ding Junyong, Shawgi Nazar, Qi Shan. Waterborne potassium silicate zinc-rich anti-corrosion coating. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, vol. 42, iss. 4, pp. 3507–3521. DOI: 10.1007 / s11164-015-2228-6
4. Figovsky O., Borisov Yu., Beilin D. Nanostructured binder for acid-resisting building materials. *J. Scientific Israel-Technological Advantages*, 2012, vol. 14, no. 1, pp. 7–12.
5. Loganina V.I., Davydova O.A. Izvestkovye otdelochnye sostavy na osnove zol'-gel' tekhnologii [Ivestic finishing compositions based on sol-gel technology]. *Stroitel'nye Materialy*, 2009, no. 3, pp. 50–51.
6. Poluchenie i primeneniye gidrozolej kremnezema [Preparation and use of silica hydrosols]. Ed. Yu.G. Frolov. Moscow, 1979.
7. Ajler P. Himiya kremnezema [Chemistry of silica]. Moscow, Mir, 1982.
8. Goodarzi Iman Mirzaie et al. Eco-friendly, acrylic resin-modified potassium silicate as water-based vehicle for anticorrosive zinc-rich primers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, vol. 13, iss. 12.
9. Loganina V.I., Kislitsyna S.N., Mazhitov Y.B. Structure and properties of the modified binding for silicate paints. *Materials Science Forum*, 2018, vol. 931, pp. 469–474.
10. Loganina V.I., Mazhitov E.B. Formirovaniye kachestva vneshnego vida pokrytij na osnove polisilikatnykh rastvorov [Formation of the quality of the appearance of coatings based on polysilicate solutions.]. *Regional architecture and construction*, 2018, no. 3 (36), pp. 75–79.
11. Zisman G.A., Todes O.M. Kurs obshchej fiziki [The course of general physics]. 3rd ed. Moscow, Science, 1967–1968.

12. Frolova M.A., Tutygin A.S., Ajzenshtadt A.M., Lesovik V.S., Mahova T.A., Pospelova T.A. Kriterij ocenki ehnergeticheskikh svojstv poverhnosti [A criterion for evaluating the energy properties of a surface.]. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 2001, no. 2 (4), pp. 120–125.

13. Ajzenshtadt A.M., Frolova M.A., Tutygin A.S. Osnovy termodinamiki vysokodispersnyh sistem gornyh porod dlya stroitel'nyh kompozitov (teoriya i praktika) [Fundamentals of thermodynamics of highly dispersed systems of rocks for building composites (theory and practice)]. Arkhangelsk, NPA NAFU, 2013, 113 p.

14. Strokova V.V., Ajzenshtadt A.M., Sival'neva M.N., Kobzev V.A., Nelyubova V.V. Ocenka aktivnosti nanostrukturirovannyh vyazhushchih termodinamicheskim metodom [Assessment of the activity of nanostructured binders by the thermodynamic method]. *Building materials*, 2015, no. 2, pp. 3–9.

15. Loganina V.I., Kislicina S.N., Mazhitov E.B. Dlitel'naya prochnost' pokrytij na osnove zol' silikatnoj kraski [The durability of coatings based on sol silicate paint]. *Vestnik MGSU*, 2018, vol. 13, iss. 7, pp. 877–884.