

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ПЕНОГАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ ПОЛИУРЕТАНОВОЙ СИСТЕМЫ

Т.Н. Чурикова¹, Н.П. Самкова¹, В.В. Авдин²

¹ ОАО «Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности», г. Челябинск

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Разработана методика определения эффективности удаления макро- и микропены из водно-дисперсионной полиуретановой системы. Проведены испытания для однокомпонентного полиуретанового материала резьбового смазочного покрытия. Оценена эффективность использования и совместимость различных пеногасителей с данным материалом.

Ключевые слова: резьбовое смазочное покрытие, пенообразование, водно-дисперсионная система, пеногаситель.

Введение

Применение водоразбавляемых полимерных материалов для резьбовых смазочных покрытий является наиболее экологически безопасным вариантом. Однако у этих систем есть существенные недостатки. Наиболее значимым является пенообразование, которое обусловлено физико-химическим взаимодействием имеющихся в системе ПАВ и воздуха, попадающего в материал при перемешивании, фасовке и нанесении на поверхность. Наличие пены в материале приводит к возникновению дефектов снаружи и внутри покрытия.

Пена, которая образуется в материале, представляет собой пузырьки воздуха, стабилизированные поверхностно-активными веществами. Пузырьки воздуха размером более 50 мкм и стабилизированные слоем ПАВ поднимаются на поверхность и образуют макропену. Пузырьки меньшего диаметра оказываются «запертыми» внутри материала и образуют микропену.

Для удаления пены используют пеногасители, которые проникают в ламеллу пены и разрушают её. Эффективность пеногасителя обуславливается его частичной несовместимостью со средой, что обеспечивает образование капель пеногасителя в системе. Одновременно введение пеногасителя в систему не должно вызывать дефектов покрытия, возникающих при полной несовместимости компонентов. Поэтому подбор пеногасителя – компромиссный процесс [1].

Структура пены неоднородна. В зависимости от содержания воздуха и состава жидкой фазы она может иметь совершенно разные свойства. Важными критериями выбора пеногасителя являются природа полимерной дисперсии, объёмная концентрация твердых компонентов, метод нанесения и условия введения пеногасителя. Таким образом, при разработке резьбового смазочного покрытия следует индивидуально подходить к выбору и дозировке пеногасящих добавок.

В настоящее время в водоразбавляемых материалах используются следующие типы пеногасителей:

– пеногасители на основе минеральных масел. Они обычно состоят из несущего масла, гидрофобных частиц и эмульгаторов. Очень часто при использовании в водных системах эти пеногасители склонны вызывать образование дефектов покрытия из-за алифатической структуры молекул, обладающих высокой гидрофобностью. Данные пеногасители плохо совместимы с водными системами и требуют трудоёмкого процесса введения в систему материала. Для дальнейших испытаний пеногасители этого типа не рассматривались.

– силиконовые пеногасители. Представляют собой полисилоксаны, модифицированные простыми полиэфирами. Они не вызывают ухудшения качества покрытия в отличие от масляных пеногасителей и применяются в незначительных дозировках из-за большой несовместимости со средой.

Физическая химия

– полимерные пеногасители. Это модифицированные жирные кислоты, простые полиамиды или модифицированные амины. Часто пеногасители этого класса наименее эффективны в применении. Однако они эффективны в материалах, где другие материалы плохо совместимы.

– гидрофобные частицы. Чаще всего это поверхностно-модифицированные частицы диоксида кремния, оксида алюминия, воска, мочевины. Данные пеногасители эффективны в применении для многих видов материалов [2, 3].

Экспериментальная часть

Для проведения сравнительных испытаний однокомпонентной водной полиуретановой системы были выбраны пеногасители, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Перечень пеногасителей, используемых для испытаний

Маркировка пеногасителя	Химическая природа пеногасителя	Рекомендуемая концентрация, % масс.
ПС	Полимерный пеногаситель, содержащий полисилоксаны	0,1–1
П	Полимерный пеногаситель, не содержащий силикона	1–2,5
С	Силиконовый пеногаситель, не содержащий гидрофобных частиц	0,1–2
СГ1	Силиконовый пеногаситель, содержащий гидрофобные частицы	0,1–1
СГ2	Силиконовый пеногаситель, содержащий гидрофобные частицы	0,1–1

Первый этап испытаний был проведен для определения действия пеногасителя с плёнкообразующим веществом и диспергирующей добавкой (ПАВ). Концентрации пеногасителя для испытаний были выбраны минимальные из предложенного диапазона.

50 г материала с пеногасителем перемешивали в течение 2 мин со скоростью 15 000 об/мин в перемешивающем устройстве с дисковой фрезой. При этом воздух попадал в материал и равномерно распределялся в нём. После перемешивания раствор переливали в мерный цилиндр и измеряли высоту слоя пены. Измерения проводили через каждые 5 мин до момента удаления пены из материала [3].

Для сравнения и расчёта эффективности пеногашения проводили испытания для плёнкообразующего вещества с диспергатором без добавления пеногасителей.

Показатель эффективности пеногашения (ПЭП) рассчитывали следующим образом:

$$\text{ПЭП} = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot 100 \%,$$

где V_1 – высота столба пены без применения пеногасителя, мм, V_2 – высота столба пены с применением пеногасителя, мм [4].

За время удаления основного слоя макропены принимали время, при котором слой макропены уменьшился в два раза.

Одновременно для определения наличия дефектов, вызванных наличием микропены, материал наносили на стеклянную пластинку, закрепленную под углом 25° к перпендикуляру. После сушки пленку оценивают визуально на наличие дефектов, таких как кратеры, проколы или проблемы с розливом (плохая совместимость).

Толщину покрытия измеряли толщиномером «Elkometer 456». Пористость покрытия определяли по стандартной методике с использованием раствора гексацианоферрата(III) калия [5]. Дефекты покрытия (наличие «апельсиновой корки», «вздутий» покрытия, кратеров, растрескиваний, подтёков и пр.) определяли визуально без использования увеличительных приборов.

Обсуждение результатов

По полученным результатам построены зависимости уменьшения высоты слоя пены от времени выдержки, рассчитаны показатели эффективности пеногашения и определено время полного удаления слоя пены из составов с разными пеногасителями. Результаты испытаний представлены в табл. 2 и на рис. 1 и 2.

Таблица 2

Результаты испытаний эффективности действия пеногасителей

Наименование пеногасителя	ПЭП, %	Время удаления основного слоя макропены, мин	Время полного разрушения макропены, мин	Время удаления микропены
П	92,3	25	35	20
С	92,3	25	40	35
ПС	90,7	45	60	45
СГ1	95,4	35	50	30
СГ2	92,3	40	55	40

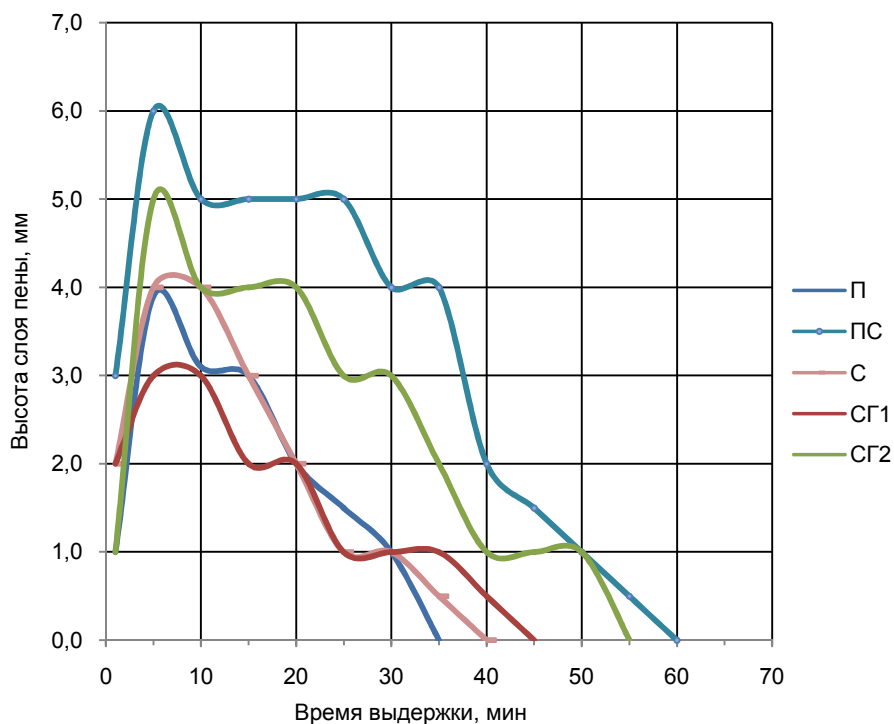


Рис. 1. Зависимости уменьшения слоя макропены от времени выдержки для различных пеногасителей

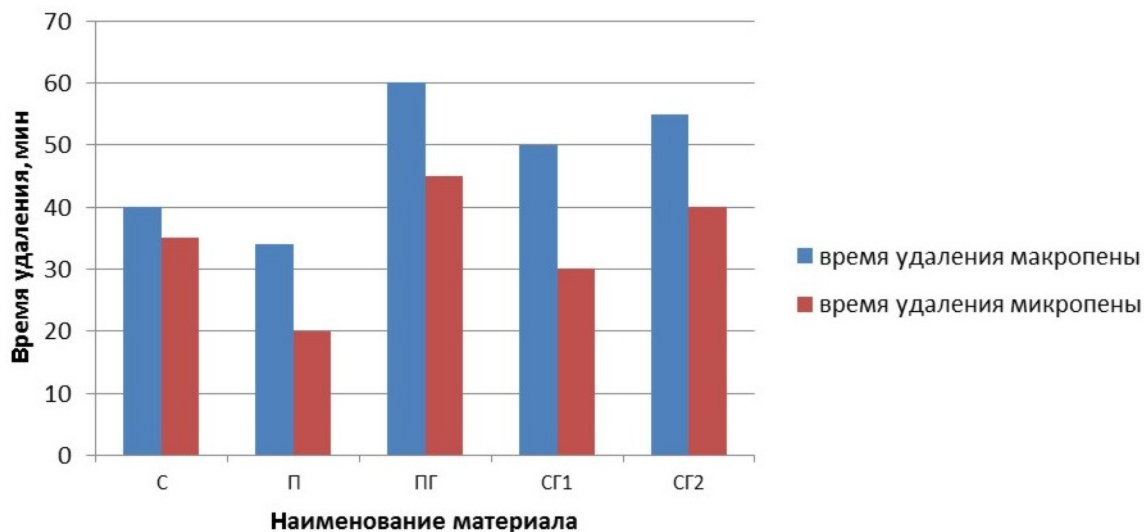


Рис. 2. Время удаления микро- и макропены с применением разных пеногасителей

По установленной зависимости разрушения слоя пены в течение времени пеногасители можно разделить на две группы:

- пеногасители с быстрым эффектом пеногашения;
- пеногасители с замедленным эффектом пеногашения.

К первой группе относятся силиконовый (С) и полимерный (П) пеногасители. При их использовании время удаления основного слоя макропены не превышает 25 мин. Среди этой группы особенно выделяется полимерный пеногаситель (П), у которого время удаления микропены минимальное.

Ко второй группе пеногасителей относятся силиконовые, содержащие гидрофобные частицы (СГ1, СГ2), и полимерный, содержащий полисилоксаны (ПС), пеногасители. Эти пеногасители имеют два этапа удаления пены. После удаления основного слоя скорость разрушения пены замедляется и полное удаление пены происходит уже на втором этапе. Время удаления основного слоя макропены у этих пеногасителей составляет от 35...45 мин, а время полного разрушения пены увеличивается до 60 мин. К этой группе относятся пеногасители разной химической природы, но все пеногасители содержат в своем составе гидрофобные частицы.

При использовании силиконового пеногасителя, содержащего гидрофобные частицы (СГ1), слой пены образовывался наименьший, время полного разрушения пены тоже наименьшее из пеногасителей данной группы и соизмеримо со временем удаления пены для пеногасителей первой группы.

Пеногасители: полимерный, содержащий полисилоксаны (ПС), и силиконовый, содержащий гидрофобные частицы (СГ2), показали наибольшее время разрушения макропены и удаления микропены, поэтому в дальнейших испытаниях данные пеногасители не участвовали.

Так как полимерный (П) и силиконовый (С) пеногасители относятся к первой группе пеногасителей, а пеногасители силиконовый, содержащий гидрофобные частицы (СГ), и полимерный, содержащий полисилоксаны (ПС), – ко второй, то были проведены испытания для смеси пеногасителей П+СГ1, С+СГ1.

Проведены испытания для смеси силиконового пеногасителя и полимерного пеногасителя, содержащего гидрофобные частицы (С+ПС) (по рекомендации производителя материалов).

В смесях пеногасители использовали в соотношении 1:1. Под концентрацией смесей принимали суммарную концентрацию добавок.

Результаты испытаний смеси пеногасителей представлены на рис. 3–5.

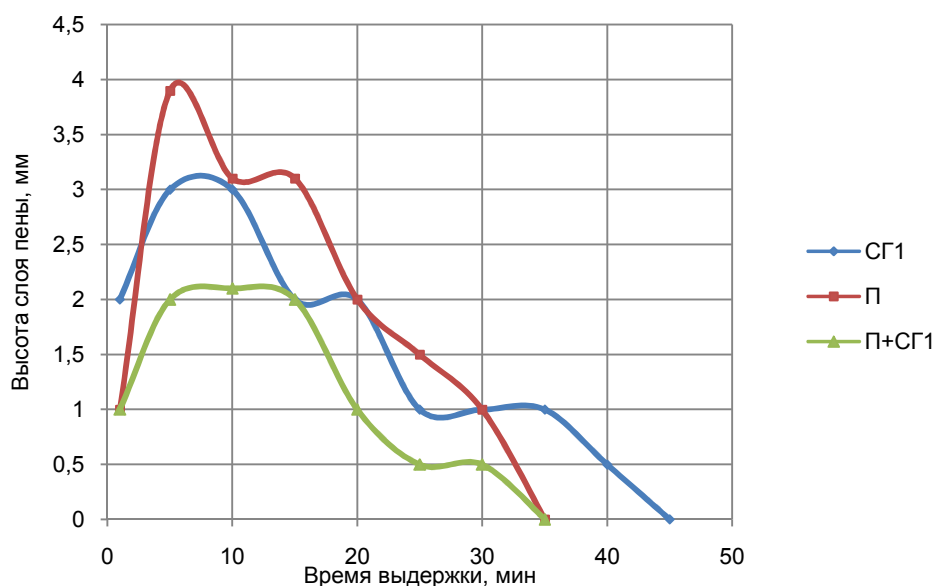


Рис. 3. Зависимости уменьшения слоя макропены от времени выдержки для смеси пеногасителей П+СГ1

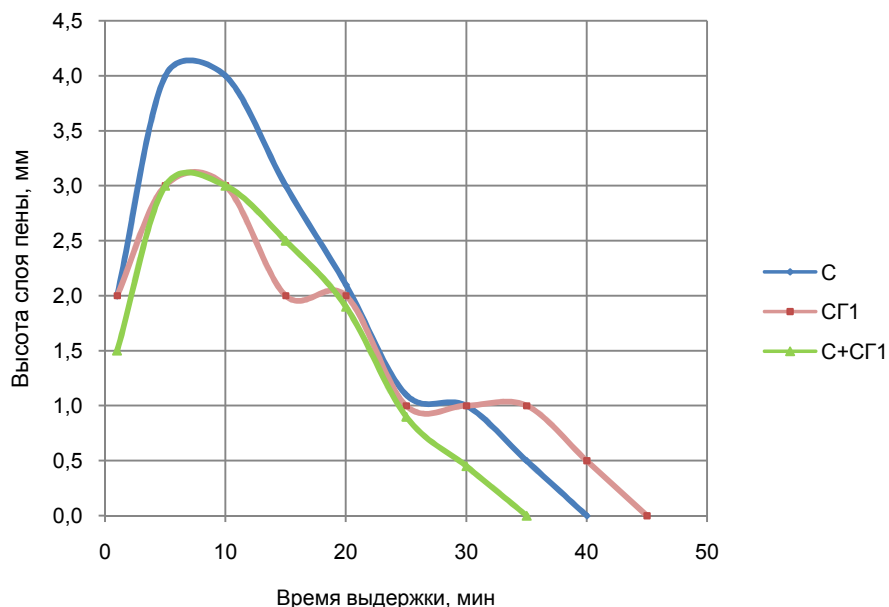


Рис. 4. Зависимости уменьшения слоя пены от времени выдержки для смеси пеногасителей С+СГ1

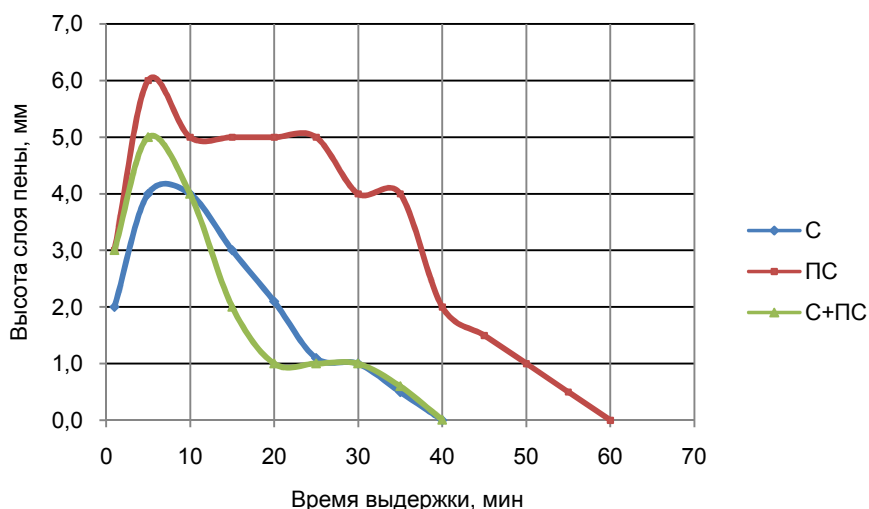


Рис. 5. Зависимость уменьшения слоя пены от времени выдержки для смеси пеногасителей С+ПС

Добиться уменьшения первоначального объема пены удалось при использовании смеси П+СГ1, а уменьшения времени удаления пены – при использовании смеси С+СГ1.

Применение смеси пеногасителей С+ПС не позволило улучшить результаты пеногашения. Объем пены образовался больше, чем при использовании силиконового пеногасителя, время полного удаления пены тоже осталось тем же.

Особенно актуально для низковязких ненаполненных водных систем, не требующих длительного перемешивания, применение пеногасителей, действующих максимально быстро, поэтому дальнейшие испытания проводились для следующих типов:

- полимерный пеногаситель (П);
- силиконовый пеногаситель (С);
- смесь пеногасителей П+СГ1 и С+СГ1.

Пеногаситель силиконовый, содержащий гидрофобные частицы (СГ1), решено использовать из-за незначительного образования максимального слоя пены. Испытания проведены для различных концентраций пеногасителей, результаты представлены в табл. 3, на рис. 6 и 7.

Результаты испытаний эффективности действия пеногасителей

Наименование пеногасителя	Концентрация пеногасителя, %	ПЭП, %	Время удаления основного слоя пены, мин	Время полного разрушения пены, мин	Время удаления микропены, мин	Наносимость материала
С	0,3	92,3	20	40	35	Удовлетв.
	1,0	93,8	20	35	30	Удовлетв.
	2,0	95,5	15	30	25	Разрыв пленки
П	0,3	92,3	20	35	20	Удовлетв.
	1,0	92,5	20	35	15	Удовлетв.
	2,0	96,9	15	25	10	Удовлетв.
СГ1	0,3	95,4	25	45	30	Удовлетв.
	1	96,9	15	30	20	Удовлетв.
П+СГ1	0,3	96,9	25	35	25	Удовлетв.
	1,0	96,9	20	25	20	Удовлетв.
	2,0	97,6	15	20	20	Удовлетв.
С+СГ1	0,3	93,8	25	40	30	Удовлетв.
	1,0	95,3	20	35	25	Удовлетв.
	2,0	95,3	20	35	25	Разрыв плёнки

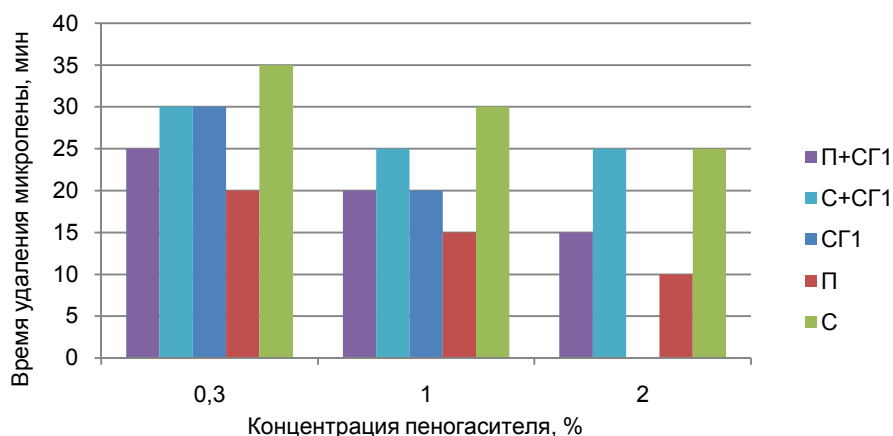


Рис. 6. Время разрушения микропены с применением пеногасителей в разных концентрациях

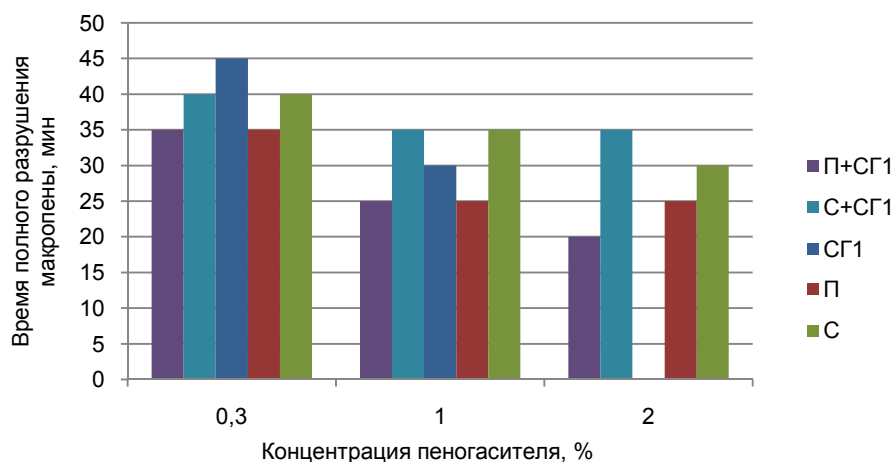


Рис. 7. Время разрушения макропены с применением пеногасителей в разных концентрациях

Наиболее приемлемые результаты одновременного удаления микро- и макропены получены при использовании смеси пеногасителей П+СГ1. Можно предположить, что действие пеногасителей различно, но при совместном присутствии синергизм действия благоприятно влияет на эффективность удаления пены.

При введении смеси пеногасителей С+СГ1 не удалось уменьшить скорость удаления макропены. При этом эффективность удаления микропены смеси пеногасителей ухудшилась по сравнению с применением силиконового пеногасителя, содержащего гидрофобные частицы. Возможно, что при совместном присутствии пеногасителей одинаковой природы их механизмы воздействия на пену приобрели конкурирующий характер, и это сказалось на эффективности удаления пены.

Многокомпонентная рецептура водоразбавляемого материала резьбового смазочного покрытия содержит компоненты, которые могут влиять как на пенообразование и стабильность пены, так и на эффективность ее удаления, поэтому пеногаситель обязательно должен быть протестирован с системой материала.

Для получения информации о совместимости с системой материала покрытия испытания были проведены для полимерного пеногасителя (П) и смеси пеногасителей П+СГ1 с минимально и максимально допустимыми концентрациями (0,5 % масс. и 2 % масс.). Оценивали время удаления макропены, а также наличие дефектов и микропены при нанесении.

Увеличение концентрации пеногасителей до максимально допустимой резко уменьшает максимальный объём пены и сокращает время полного удаления макропены из материала. При введении смеси пеногасителей эффективность действия возможна при низких концентрациях [6]. Однако для смеси пеногасителей наблюдали увеличение действия пеногашения при более высоких концентрациях.

После выдержки материала в течение 4 часов (время, необходимое для получения стабильного состава) наличие микропены и дефектов покрытия не наблюдали. Результаты испытаний представлены в табл. 4 и на рис. 8.

Таблица 4

Результаты испытаний эффективности действия пеногасителей

Пеногаситель	Концентрация пеногасителя, % масс.	Время полного разрушения макропены, мин	Время удаления основного слоя макропены, мин	Время удаления микропены, мин
П	0,5	120	60	50
	2	55	25	35
П+СГ1	0,5	80	40	35
	2	35	15	30

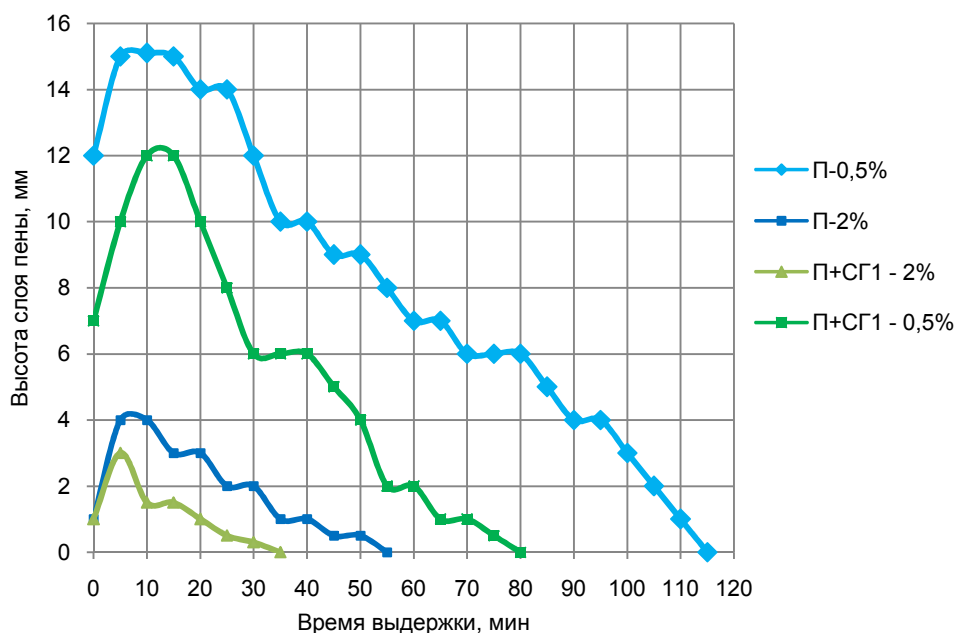


Рис. 8. Зависимость уменьшения макропены от времени выдержки для выбранных пеногасителей

Физическая химия

Наиболее эффективной для материала резьбового смазочного покрытия оказалась смесь пеногасителей. Введение смеси пеногасителей позволило уменьшить объём пены и сократить время удаления пены из системы.

Так как любой компонент материала резьбового смазочного покрытия может влиять на свойства самого покрытия, проведены испытания качества полученного покрытия. Результаты испытаний представлены в табл. 5.

Таблица 5

Физико-механические свойства резьбового смазочного покрытия, содержащего различные пеногасители

Наименование показателя	Требования к покрытию	Наименование пеногасителя	
		П	П+СГ1
Средняя толщина пленки, мкм	30–40	35,5	37,0
Адгезия покрытия методом решетчатых надрезов, балл	0	0	0
Пористость покрытия	Отсутствие пор	Отсутствие пор	Отсутствие пор
Дефекты покрытия	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие

Введение полимерного пеногасителя (П) и смеси пеногасителей (П+СГ1) не ухудшило свойств покрытия, поэтому данные пеногасители могут быть использованы для удаления пены в однокомпонентной полиуретановой системе резьбового смазочного покрытия.

Заключение

В результате исследований разработана методика определения эффективности пеногасителей для резьбового смазочного покрытия. Установлено, что с помощью данной методики возможно оценить эффективность применения пеногасителя для водной полиуретановой системы резьбового смазочного покрытия в лабораторных условиях на стадии разработки материала.

Применение смеси полимерного пеногасителя и силоконового пеногасителя, содержащего гидроробные частицы, позволяет получить наилучшие результаты по удалению микро- и макропены.

Введение этих пеногасителей в систему материала не повлияло на свойства самого покрытия, что позволяет использовать данные компоненты при производстве материала резьбового смазочного покрытия.

Литература

1. Котельников, Д.В. Методика подбора пеногасителей для систем водно-дисперсионных материалов / Д.В. Котельников. – <http://www.vapa.ru/upload/coltabl/o%20metodike%20podbora%20prnogasiteley.pdf>
2. Еврохим-1, Добавки для лакокрасочных материалов. – <http://chem.eurohim.ru/catalog/PaintsVarnishesAdditives/Group588/sGroup609/ProductList.htm>
3. Evonikindustries, Краткий каталог продукции. – <http://промкаталог.рф/ProtectedDocuments/1501135.pdf>
4. Тихомиров, В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения / В.К. Тихомиров. – М.: Химия, 1983.
5. Корякина, М.И. Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю производств лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Корякина. – М.: Химия, 1989. – С. 148–149.
6. Шинкович, Д.Н. Разработка пеногасящей системы для водно-дисперсионной краски для окрашивания пластмасс / Д.Н. Шинкович, А.А. Мартинкевич, Н.Р. Прокопчук // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2014. – № 4. – С. 18–21.

Чурикова Татьяна Николаевна – ведущий инженер сектора химико-технологических исследований отдела ПИТСиП, ОАО «РосНИТИ». 454139, г. Челябинск, ул. Новороссийская, 30. E-mail: churikova@rosniti.ru

Самкова Нина Петровна – начальник сектора химико-технологических исследований отдела ПИТСиП, ОАО «РосНИТИ». 454139, г. Челябинск, ул. Новороссийская, 30. E-mail: samkovanp@rosniti.ru

Авдин Вячеслав Викторович – декан Химического факультета, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: avdinvv@susu.ru

Поступила в редакцию 9 марта 2017 г.

DETERMINATION OF EFFECTIVENESS FOR DEFOAMING AGENTS IN A SINGLE-COMPONENT POLYURETHANE SYSTEM

T.N. Churikova¹, churikova@rosniti.ru
N.P. Samkova¹, samkovanp@rosniti.ru
V.V. Avdin², avdinvv@susu.ru

¹ The Russian Research Institute of the Tube & Pipe Industries Joint Stock Company,
Chelyabinsk, Russian Federation

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The procedure to determine effectiveness of removing macro- and micro foam from a water-dispersible polyurethane system has been developed. Testing for single-component polyurethane material of thread coating has been performed. Effectiveness of usage and compliance of various defoaming agents with the studied material have been evaluated.

Keywords: thread coating, foam forming, water-dispersible system, defoaming agent.

References

1. Kotel'nikov D.V. *Metodika podbora penogasitelej dlja system vodno-dispersionnyh materialov* [The Method of Selection of Defoamer for Systems Water-Dispersion Materials] Available at: <http://www.vapa.ru/upload/coltabl/o%20metodike%20podbora%20prnogasiteley.pdf> (accessed 03.04.2017).
2. Evrokhim-1 *Dobavki dlya lakokrasochnykh materialov* [Additives for Coatings]. Available at: <http://chem.eurohim.ru/catalog/PaintsVarnishesAdditives/Group588/sGroup609/ProductList.html> (accessed 01.02.2017).
3. Evonik industries *Kratkiy katalog produktsii* [Tego-Power for Plastic Coatings]. Available at: <http://www.tego.de/sites/dc/Downloadcenter/Evonik/Product/Tego/en-us/Brochures/tego-power-for-plastic-coatings.pdf> (accessed 22.03.2017).
4. Tikhomirov V.K. *Peny. Teoriya i praktika ikh polucheniya i razrusheniya* [Foam. Theory and Practice of Their Production and Destruction] Moscow, Chemistry Publ., 1983.
5. Koryakina M.I. *Laboratornyy praktikum po tekhnicheskomu analizu i kontrolyu proizvodstv lakokrasochnykh materialov i pokrytiy* [Laboratory workshop on technical analysis and control of production of paints and coatings]. Moscow, Khimiya Publ., 1989, pp. 148–149.
6. Shinkovich D.N., Martinkevich A.A., Prokopchuk N.R. [Development Defoamer System for Water-Dispersion Paints for Coloring Plastics]. *The Works of BGTU. Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology*, 2014. no. 4, pp. 18–21. (in Russ.)

Received 9 March 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Чурикова, Т.Н. Эффективность действия пеногасителей для однокомпонентной полиуретановой системы / Т.Н. Чурикова, Н.П. Самкова, В.В. Авдин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 2. – С. 31–39. DOI: 10.14529/chem170204

FOR CITATION

Churikova T.N., Samkova N.P., Avdin V.V. Determination of Effectiveness for Defoaming Agents in a Single-Component Polyurethane System. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 2, pp. 31–39. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170204