

УДК 691.261.2: 667.6

Строганов В.Ф. – доктор химических наук, профессор

E-mail: svf08@mail.ru

Амельченко М.О. – аспирант

E-mail: colbasa-disabled@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Лыгина Т.З. – доктор геолого-минералогических наук, профессор

E-mail: atsic@geolnerud.net

Наумкина Н.И. – кандидат геолого-минералогических наук

Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых

Адрес организации: 420097, Россия, г. Казань, ул. Зинина, д. 4

Возможность регулирования технологических и эксплуатационных свойств стирол-акриловых ЛКМ при применении каолинов различных видов активации

Аннотация

В статье представлены результаты по испытанию стирол-акриловых лакокрасочных покрытий (ЛПК) наполненных каолинами различных видов активации (АК). Исследовано влияние активации на структуры и свойства каолинов с применением методов рентгеноструктурного и ИК-спектроскопического анализов. Установлено, что совместное применение АК в ЛПК при их различном количественном соотношении друг к другу способствует проявлению эффекта синергизма заключающегося в повышении уровня основных технологических и эксплуатационных характеристик (укрывистость, смываемость, адгезионная прочность и т.д.).

Ключевые слова: каолин, активация, стирол-акриловые лакокрасочные покрытия, структура и свойства, синергизм.

Известно, что наполнение лакокрасочных материалов оказывает существенное влияние на свойства покрытий (ЛПК). Повышение уровня защитных характеристик ЛПК может достигаться введением в состав лакокрасочной композиции активных наполнителей, которые способны к образованию межмолекулярных взаимодействий с пленкообразователем. Ранее [1-3] было установлено, что наполнение каолином, активированным: ультразвуком (УЗ-каолин), 3 % раствором уксусной кислоты (УК-каолин) и высокой температурой (Т-каолин) способствует повышению уровня защитных характеристик лакокрасочных покрытий.

Целью данной работы явилось исследование влияния активации каолинов на их структуру и определение возможности регулирования свойств лакокрасочных покрытий при совместном применении УЗ-, УК- и Т-каолинов.

Методы и объекты исследования

В качестве объекта исследования использовали каолин (ТУ 5729-016-48174985-2003).

Воздействие на исходный каолин ультразвуком осуществляли на установке UIP1000hd (20 кГц, 1000 Вт, амплитуда 100 мкм) в течение 10 минут.

Получение кислотно-активированного каолина (УК-каолина) заключалось в экспозиции образца исходного наполнителя в 3 % растворе уксусной кислоты в течение 12 часов. Далее наполнитель отфильтровывался и тщательно промывался водой, а затем подвергался сушке.

Образец термически обработанного каолина заключался в выдержке его при высокой температуре – 650-700 °С.

Определение изменения структуры исходного и активированных каолинов проводили на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker в режиме съемки: геометрия Брегга-Брентано, гониометр θ -2 θ , фиксированные щели 1 мм, Cu K α -излучение, 40 kV, 30 mA, шаг сканирования 0,02°, экспозиция – 1 сек/шаг.

Основные характеристики лакокрасочных покрытий определяли согласно методикам ГОСТ:

- укрывистость и смываемость (ГОСТ 52020-2003);
- водо- и влагопоглощение (ГОСТ 21513-76);
- адгезионная прочность (ГОСТ 32299-2013).

Результаты и их обсуждение

Ранее в работах [4, 5] исследовалось влияние на основные характеристики наполнителей такие как плотность, гидравлическая активность, дисперсность. Кроме того, было установлено что активация не способствует изменению химических связей, за исключением каолина прошедшего высокотемпературную обработку. Однако в вышеуказанных работах не исследовалось влияние активации на структуру каолинита.

Для определения возможных изменений структуры проводился рентгеноструктурный анализ (РСА) исходного и активированных каолинов (рис. 1-4).

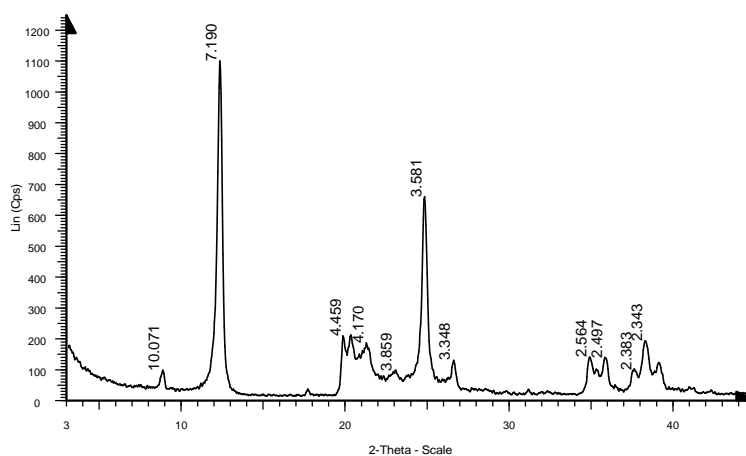


Рис. 1. Результаты рентгеноструктурного анализа исходного каолина

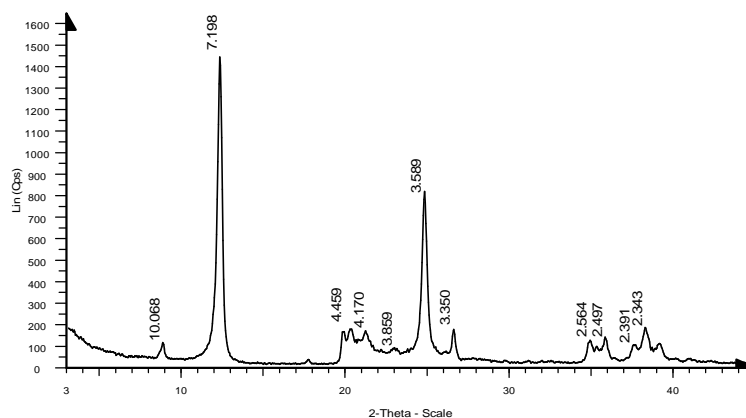


Рис. 2. Результаты рентгеноструктурного анализа УЗ-каолина

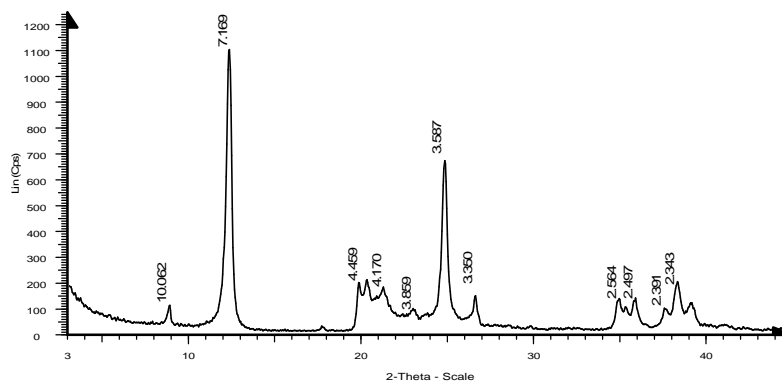


Рис. 3. Результаты рентгеноструктурного анализа УК-каолина

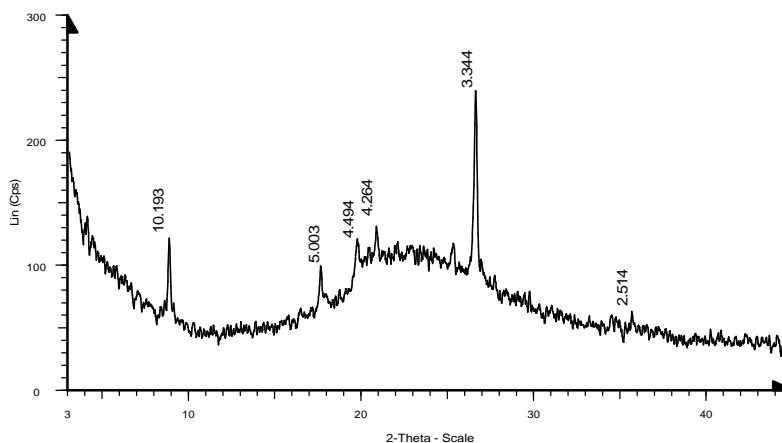


Рис. 4. Результаты рентгеноструктурного анализа Т-каолина

Анализ данных РСА показал, что воздействие ультразвуковых колебаний и 3 %-ого раствора уксусной кислоты не приводит к изменению структуры каолинита, в отличие от термически активированного, где в интервале $2\theta = 15-30^\circ$ наблюдается аморфное гало свидетельствующее об образовании аморфной структуры – 87 %. Полученные результаты коррелируют с ИК-спектроскопическими исследованиями проведенными ранее [5], а также литературными данными [6-8].

Различная структура и по-видимому природа активных центров наполнителей предполагали возможные изменения уровня характеристик ЛПК при их совместном применении в рецептуре лакокрасочного материала, в связи с чем были рассмотрены варианты количественного соотношения активированных каолинов (табл. 1).

Ранее [1-3] установлено, что количества АН при котором достигаются наиболее высокий уровень характеристик равняется 45 %, а количество исходного каолина не изменялось – 55 %. Активированные наполнители варьировались в пределах 45 %.

В качестве пленкообразующего вещества выбрана одна из распространенных среди производителей лакокрасочных материалов стирол-акриловая дисперсия марки «Лакротэн®» Э-21 производства ООО ПКФ «Оргхимпром» (Нижегородская область, г. Дзержинск).

Таблица 1

Количественное соотношение активированных наполнителей

Вариант соотношения	Содержание наполнителей, %			Исх. каолин
	УЗ-каолин	УК-каолин	Т-каолин	
1	10	20	15	55
2	15	15	15	
3	20	10	15	
4	15	20	10	
5	15	10	20	
6	10	15	20	

В лакокрасочных покрытиях определяли следующие показатели: укрывистость, смываемость, водо- и влагопоглощение, а также адгезионную прочность к цементно-песчаной и стальной (Ст3) поверхностям.

Установлено (табл. 2), что наиболее высокие показатели наблюдаются у покрытий с вариантом соотношения № 3. Кроме того, при совместном использовании активированных каолинов проявляется эффект синергизма, то есть значения исследованных показателей выше, чем если бы использовался наполнитель одного вида активации (табл. 3). Такие результаты, на наш взгляд, обуславливаются вкладом активированных каолинов кристаллической и аморфной структуры с различным дисперсным интервалом при их совместном использовании.

Таблица 2

Результаты испытаний композиций с активированными наполнителями

Наименование показателя	Значение показателей					
	Вар. 1	Вар. 2	Вар. 3	Вар. 4	Вар. 5	Вар. 6
Укрывистость, г/м ²	93,2	109	105,3	101,1	93,4	95,2
Смываемость, г/м ²	3,07	5,42	2,65	0,25	1,70	1,68
Водопоглощение, %	12,4	20,5	10,7	12,3	17,0	17,0
Влагопоглощение, %	9,6	6,3	4,1	12,5	3,3	4,5
Адгезия, МПа:						
ЦПР	1,82	1,7	2,35	1,55	1,63	1,57
СтЗ	0,83	1,83	1,79	0,62	0,58	0,82

Таблица 3

Значения показателей ЛПК при содержании одного вида активированного каолина

Наименование показателя	Значение показателя		
	УЗ-каолин	УК-каолин	Т-каолин
Укрывистость, г/м ²	98,4	124,3	100
Смываемость, г/м ²	1,41	5,01	3,42
Водопоглощение, %	6,2	6,23	6,3
Влагопоглощение, %	3,5	7,1	5,2
Адгезия, МПа:			
ЦПР	1,25	1,33	1,10
СтЗ	1,60	1,56	1,42

Выводы

Таким образом, методом рентгеноструктурного анализа установлено, что высокотемпературная обработка исходного каолина приводит к образованию аморфной структуры – 87 %, что соответствует литературным данным [6-8]. Показано, что совместное применение активированных наполнителей способствует проявлению эффекта синергизма, заключающегося в повышении основных характеристик лакокрасочных покрытий, в сравнении с покрытиями наполненных одним из видов активированного наполнителя.

Список библиографических ссылок

1. Строганов В.Ф., Амельченко М.О. Исследование и разработка защитных и гидроизоляционных водно-дисперсионных полимерных покрытий // Известия КГАСУ, 2012, № 2 (20). – С. 200-206.
2. Строганов В.Ф., Амельченко М.О. Исследование влияние кислотной активации каолина на свойства водно-дисперсионных защитных покрытий // Известия КГАСУ, 2014, № 4 (30). – С. 284-290.
3. Строганов В.Ф., Амельченко М.О. Влияние термической активации каолина на защитные свойства водно-дисперсионных стирол-акриловых покрытий // Известия КГАСУ, 2015, № 4 (34). – С. 293-298.
4. Строганов В.Ф., Амельченко М.О., Усманов Р.А. Влияние ультразвуковой обработки каолина на его дисперсность и сорбционные свойства // Известия КГАСУ, 2015, № 3 (33). – С. 147-152.
5. Строганов В.Ф., Амельченко М.О., Потапова Л.И. Влияние кислотной и термической активации каолина на его дисперсность, химический состав и сорбционные свойства // Известия КГАСУ, 2016, № 1 (35). – С. 192-198.
6. Айлер Р. Химия кремнезема. Том 2. – М.: Мир, 1982. – 857 с.
7. Либау Ф. Структурная химия силикатов. – М.: Мир, 1988. – 412 с.
8. Pić B.R, Mitrović A.A., Miličić L.R. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin // Hemijska industrija, 2010, Vol. 64, № 4. – P. 351-356.

Stroganov V.F. – doctor of chemical sciences, professor

E-mail: svf08@mail.ru

Amelchenko M.O. – post-graduate student

E-mail: colbasa-disabled@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Lygina T.Z. – doctor of geology-mineralogical sciences, professor

E-mail: atsic@geolnerud.net

Naumkina N.I. – candidate of geology-mineralogical sciences

Central Scientific Research Institute of Geology of Industrial Minerals

The organization address: 420097, Russia, Kazan, Zinina st., 4

**Possibility of regulation of technological and performance characteristics
styrene-acrylic paints and lacquers materials filled by kaolins
of different types of activation**

Resume

The article presents the results on the structure of various types of activated kaolin: ultrasonic treatment, acid activation, exposure to high temperatures. It is found that the high activation promotes the formation of an amorphous structure, which is confirmed by X-ray analysis - presence of an amorphous halo range $2\theta = 15-30^\circ$, ultrasound and acid treatment does not destroy the structure of the filler that has been previously demonstrated using the method of IR spectroscopy study. It is shown that the combined use of activated kaolin, with their different quantitative ratio to one another contributes to the manifestation of synergy. Increasing the basic lacquer coating characteristics on the dispersion E-21 (coverage, washability, water and moisture absorption, the adhesive strength) occurs at 1,2-1,4, which is apparently due to the presence in the paint filling amount of the amorphous and crystalline structures.

Keywords: kaolin, activation, styrene-acrylic coatings, structure and properties, synergy effect, X-ray diffraction analysis.

Reference list

1. Stroganov V.F., Bezchvertnaya I.V., Amelchenko M.O. Research and development of protective and water-proof water-dispersion polymer coatings // *Izvestiya KGASU*, 2012, № 2 (20). – P. 200-206.
2. Stroganov V.F., Amelchenko M.O. Study the effect of acid activated kaolin on the properties of waterborne coatings // *Izvestiya KGASU*, 2014, № 4 (30). – P. 284-290.
3. Stroganov V.F., Amelchenko M.O. Effect of kaolin thermal activation on the protective properties of styrene-acrylic water-borne coatings // *Izvestiya KGASU*, 2015, № 4 (34). – P. 293-298.
4. Stroganov V.F., Amelchenko M.O., Usmanov R.A. Influence of ultrasonic processing of a kaolin on its dispersion and sorption properties // *Izvestiya KGASU*, 2015, № 3 (33). – P. 147-152.
5. Stroganov V.F., Amelchenko M.O., Potapova L.I. Influence of acid and thermal activation of kaolin on its dispersion, chemical composition and sorptive properties // *Izvestiya KGASU*, 2016, № 1 (35). – P. 192-198.
6. Iler R. The chemistry of silica. Part 2. – M.: Mir, 1982. – 857 p.
7. Liebau F. Structural chemistry of silicates. – M.: Mir, 1988. – 412 p.
8. Ilić B.R., Mitrović A.A., Miličić L.R. Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin // *Hemijaska industrija*, 2010, Vol. 64, № 4. – P. 351-356.