

УДК 667.6; 691.175.5/.8

Строганов Виктор Федорович

доктор химических наук, профессор

E-mail: svf08@mail.ru

Амельченко Максим Олегович

кандидат технических наук, ассистент

E-mail: colbasa-disabled@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Влияние наполнителей силикатной природы на свойства стирол-акриловых покрытий

Аннотация

Постановка задачи. Защита строительных сооружений и конструкций лакокрасочными материалами, в частности стирол-акриловыми, является одним из распространенных методов борьбы с коррозией. Известно, что уровень эксплуатационных характеристик покрытий во многом определяются содержанием в их структуре наполнителей, которые могут обладать различной геометрической формой частиц. Цель исследования – провести сравнительный анализ изменения уровня свойств стирол-акриловых сополимеров, наполненных минералами с различной геометрической формой частиц и покрытий на их основе.

Результаты. Исследованы основные эксплуатационные характеристики стирол-акриловых лакокрасочных покрытий, наполненных каолином и волластонитом, обладающих одинаковой химической природой – силикаты, но различной геометрической формой частиц. Показано, что игольчатая структура волластонита позволяет значительно увеличить уровень физико-эксплуатационных свойств лакокрасочных покрытий. Частичная замена волластонита в количестве 25 % на каолин способствует значительному улучшению основных эксплуатационных свойств лакокрасочных покрытий.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что применение наполнителей с различной геометрической формой частиц может способствовать проявлению аддитивного или синергетического эффектов, что в свою очередь позволит регулировать рецептуру с целью получения покрытий с заданным уровнем характеристик.

Ключевые слова: каолин, волластонит, силикатные наполнители, стирол-акриловые сополимеры, защитные полимерные покрытия.

Введение

Применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) является одним из наиболее распространенных и доступных методов защиты различных конструкций и сооружений. Использование ПКМ в различных отраслях промышленности во многом определяется их свойствами. Известно, что одним из путей повышения свойств ПКМ является их модификация различными наполнителями, в частности силикатной природы [1, 2]. Одним из наиболее широко используемых при модификации структуры полимерных материалов наполнителей-силикатов является каолин [3, 4], а одним из перспективных – волластонит [3, 4].

Применение каолина помимо его инертности к химическим реагентам и низкой стоимости, обусловлено также широкими возможностями по его модификации и активации [5, 6], что дополнительно может способствовать усилению структуры и повышению уровня свойств ПКМ, а также проявлению аддитивного и синергетического эффектов [7]. Наполнение полимерных материалов волластонитом представляет интерес в связи с игольчатой структурой минерала, позволяющей повышать прочностные характеристики материалов [8, 9]. Каолин (алюмосиликат) и волластонит (метасиликат кальция) – минералы силикатной природы, различающиеся геометрической формой

частиц, в связи с чем, актуально проведение исследований по определению влияния геометрической формы частиц наполнителей, одной химической природы, на свойства полимерных стирол-акриловых материалов, что и являлось целью данной работы.

Объекты и методы исследований

В качестве объектов исследования использовали: наполнители – каолин (ТУ 5729-016-48174985-2003) и волластонит марки Casiflux F75 (производство Sibelco Group, Бельгия), и стирол-акриловую дисперсию отечественного производства (ООО ПКФ «Оргхимпром») марки «Лакротэн®» – Э-21.

Определение значений основных характеристик проводилось согласно методикам ГОСТ:

- Укрывистость, смываемость – ГОСТ 52020-2003;
- Водо- и влагопоглощение – ГОСТ 21513-76;
- Адгезионная прочность – ГОСТ 32299-2013.

Определение адгезионной прочности полученных лакокрасочных покрытий осуществлялось к высокополярным субстратам – ЦПР (В:Ц = 0,6) и сталь (марка С245).

При проведении исследований применяли типовую базовую рецептуру содержащую мел, тальк, диоксид титана, в которую дополнительно сначала вводился волластонит, который частично заменяли на каолин.

Лакокрасочные композиции получали следующим способом:

- предварительно смешивали сухие компоненты в заданных соотношениях, затем добавляли дистиллированную воду и функциональные добавки;
- полученную массу помещали в диссольтер и перемешивали при скорости $n = 2000$ об/мин в течение 30 мин. для получения пигментной пасты;
- полученную пасту смешивали со стирол-акриловым пленкообразователем в соотношении 1:0,5 (пигментная паста: пленкообразователь).

Стирол-акриловые композиции, в которых первоначально содержание волластонита составляло 100 % обозначались СА-В, а композиции с содержанием каолина 100 % – СА-К. Частичная замена волластонита на каолин производилась в количествах 25, 50 и 75 %, с соответствующим им обозначением – СА-25, СА-50, СА-75.

Полученные композиции наносили на субстрат (согласно требованиям ГОСТ) для последующих испытаний.

Результаты и их обсуждение

Известно, что каолин и волластонит являются минералами силикатной природы, различающимися геометрической формой частиц. Наполнение полимерных покрытий каолином, наряду с задачей замены в рецептуре дорогостоящего диоксида титана, позволяет повысить такие показатели покрытий, как атмосферостойкость и прочность к механическим воздействиям [3, 4]. Однако следует отметить, что наряду с улучшением значений вышеуказанных показателей введение каолина обуславливает и снижение показателей – водо- и влагопоглощения покрытий.

Волластонит – минерал с игольчатой структурой, введение его в состав защитных покрытий способствует увеличению их физико-механических свойств, в частности адгезионной прочности, при этом отмечается ухудшение показателя укрывистости.

Сравнительный анализ результатов испытаний лакокрасочных покрытий, модифицированных наполнителями: каолином и волластонитом, (табл.) показал, что наполнение волластонитом способствует улучшению основных эксплуатационных показателей лакокрасочных покрытий: отмечается значительное снижение смываемости, водо- и влагопоглощения – в 2-2,7 раза, а также увеличение адгезионной прочности лакокрасочных покрытий к цементно-песчаной и стальной поверхностям.

С целью регулирования свойств покрытий, а также возможности проявления аддитивного или синергетического эффектов, нами проведено наполнение лакокрасочной композиции каолином и волластонитом. Кроме того, учитывая более высокую (по сравнению с каолином) стоимость волластонита, введение каолина является рациональным, с точки зрения снижения стоимости композиции и сохранения уровня защитных характеристик.

Таблица

**Результаты испытаний лакокрасочных покрытий
на основные эксплуатационные характеристики лакокрасочных покрытий**

Показатели свойств	Значение показателей	
	СА-В	СА-К
Укрывистость, г/м ²	72	76
Смываемость, г/м ²	4,6	10,6
Водопоглощение, %	4	7,6
Влагопоглощение, %	3,6	10
Адгезионная прочность, МПа:		
ЦПР	1,53	1,09
С245	1,55	0,8

Как отмечалось выше, исследование влияния наполнителя на свойства лакокрасочных покрытий проводили путем частичной замены в рецептуре волластонита на каолин в количестве 25, 50, 75 и 100 %.

Анализируя результаты по укрывистости (рис. 1а) следует отметить увеличение значений показателя, при его замене в количестве 50 %, что, по-видимому, обусловлено способностью кристаллов волластонита агрегировать вокруг себя частицы других наполнителей [10]. Это свойства игольчатого минерала способствует образованию более плотной структуры покрытий, а, следовательно, и повышению стойкости к механическому воздействию – смываемости, что наиболее заметно при содержании каолина 20-30 % (рис. 1б).

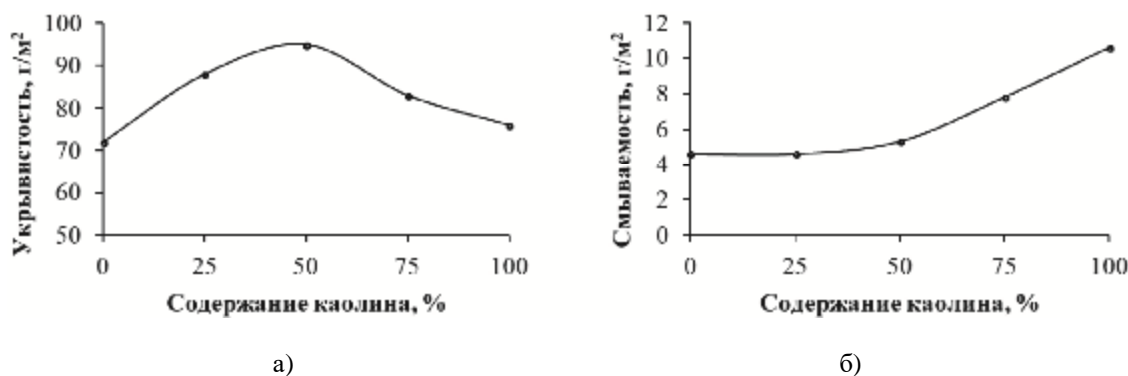


Рис. 1. Укрывистость и смываемость покрытий,
наполненных каолином в различных количественных соотношениях

Для лакокрасочных покрытий, предназначенных для наружной отделки, одним из важных показателей является их стойкость к воздействию воды в виде сплошной (дожди) и газообразной (туманы, испарения) фаз, в связи с чем, проводилось определение водо- (W_n) и влагопоглощения ($W_{пл}$).

При анализе результатов W_n и $W_{пл}$ установлено (рис. 2), что увеличение содержания каолина обуславливает повышение значений водо- и влагопоглощения в 2-3 раза, что наиболее заметно при наполнении в количестве 50-100 %. Следует обратить внимание на снижение уровня значений влагопоглощения (3,1 %) и увеличение этих значений по сравнению с показателем водопоглощения. Очевидно, это связано с особенностями структурного формирования покрытий: одновременным протеканием процессов диффузионного и агрегационного характеров.

Одной из важных физико-механических характеристик является адгезионная прочность (АП) покрытий, так как она косвенно может характеризовать долговечность лакокрасочных покрытий.

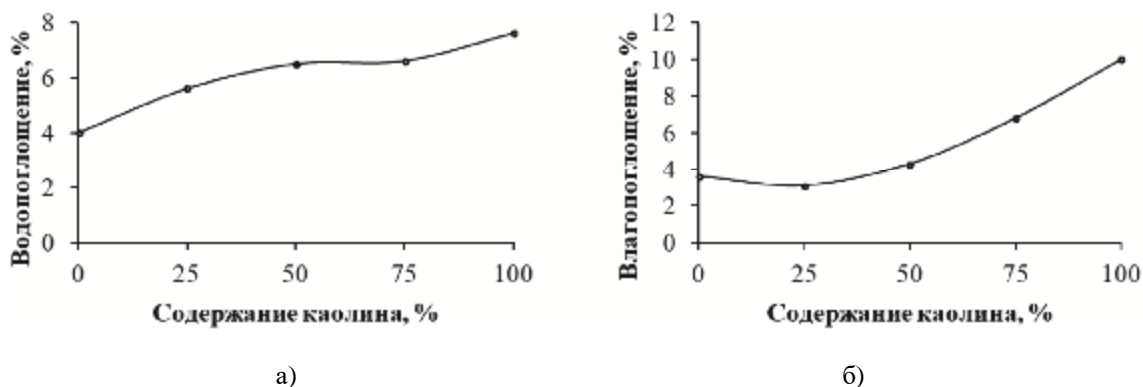


Рис. 2. Водо- и влагопоглощение покрытий, наполненных каолином в различных количественных соотношениях

Известно [11, 12], что адгезионная прочность между пленкообразователем и металлом происходит по функциональным группам полимера и атомам металла на поверхности субстрата. Анализ результатов адгезионной прочности к металлической поверхности (рис. 3) показал, что наиболее значимое повышение АП происходит при содержании каолина в количестве 20-30 % – в 1,8-2,1 раза. Полученные результаты можно объяснить появлением большего количества функциональных групп пленкообразователя, что вызвано способностью волластонита образовывать агрегаты с каолином.

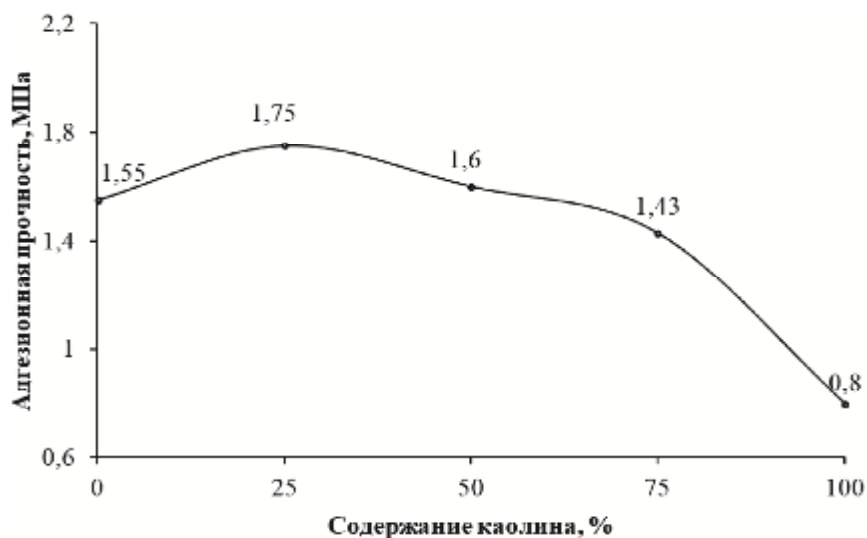


Рис. 3. Адгезионная прочность покрытий, наполненных каолином в различных количественных соотношениях к стальной поверхности

Очевидно, что проявление описанного эффекта окажет негативное влияние на адгезионную прочность лакокрасочных покрытий в случае нанесения их на пористую подложку, что подтверждается результатами по определению АП к цементно-песчаной поверхности (рис. 4). Частичная замена волластонита на каолин способствует повышению адгезионной прочности покрытий с 1,53 до 1,64 МПа. Можно предположить, что образование агрегатов между частицами игольчатого минерала и более дисперсными – каолина приводит к перекрыванию ими пор на цементно-песчаной поверхности в связи, с чем повышение АП происходит незначительно. Дальнейшее снижение адгезионной прочности при повышении содержания каолина обусловлено увеличением содержания в полимерной матрице мелкодисперсных частиц.

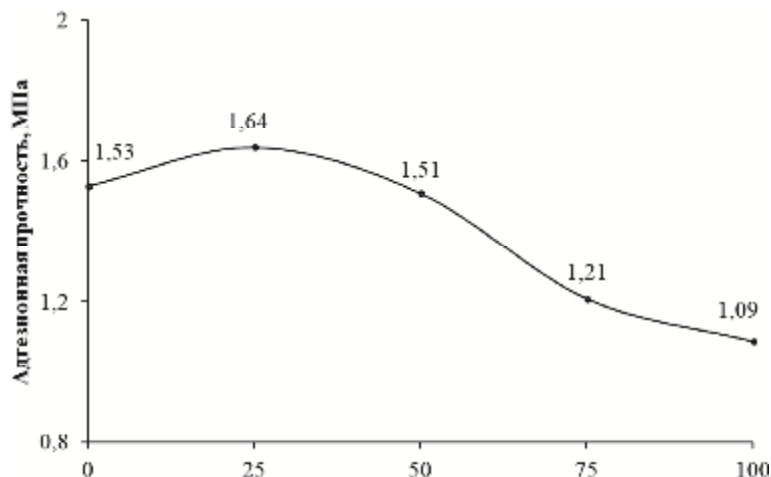


Рис. 4. Адгезионная прочность покрытий, наполненных каолином в различных количественных соотношениях к цементно-песчаной поверхности

Таким образом, показано, что наполнение покрытий волластонитом способствует увеличению уровня показателей свойств лакокрасочных покрытий – значительное повышение значений происходит для показателей адгезионной прочности к высокополярным субстратам (сталь и бетон), смываемости, влагопоглощения. Однако учитывая высокую стоимость игольчатого наполнителя рациональным является частичная замена его на каолин, как минерал, обладающий более низкой стоимостью, чем волластонит, и одной с ним химической природы – силикат. Показано, что введение двух наполнителей одной химической природы, но с разной геометрией частиц может способствовать проявлению аддитивного эффекта, что в дальнейшем позволит регулировать рецептуру полимерных композиционных материалов с целью получения покрытий с заданными характеристиками.

Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о возможном проявлении аддитивного характера взаимодействия между силикатными наполнителями – каолином и волластонитом. Введение в состав рецептуры композиции наполнителя игольчатой структуры, по-видимому, позволяет нивелировать низкие значения свойств покрытий, наполненных каолином, без значительного ухудшения, а в некоторых случаях и улучшения значений их основных эксплуатационных показателей. Полученные результаты свидетельствует о возможности регулирования рецептур стирол-акриловых композиций с целью получения лакокрасочных покрытий с заданным уровнем характеристик или модифицировать их с целью снижения стоимости без ухудшения защитных свойств.

Список библиографических ссылок

1. Ehrenstein G. W., Pongratz S. Resistance and stability of polymers. Munich : Hanser Publishers, 2013. 1459 p.
2. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. СПб. : Химиздат, 2008. 448 с.
3. Xanthos M. Functional Fillers for Plastics. Second edition. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 531 p.
4. Rothon R. N. Fillers for polymer applications. Chester : Springer, 2017. 489 p.
5. Разговоров П. Б. Инфракрасные спектры систем на основе активированного каолина // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. № 6. С. 39–42.

6. Изотов В. С., Мухаметрахимов Р. Х., Галаутдинов А. Р. Исследование влияния активных минеральных добавок на реологические и физико-механические свойства гипсоцементно-пуццоланового вяжущего // Строительные материалы. 2015. № 5. С. 20–23.
7. Строганов В. Ф., Амельченко М. О., Лыгина Т. З., Наумкина Н. И. Возможность регулирования технологических и эксплуатационных свойств стирол-акриловых ЛКМ при применении каолинов различных видов активации // Известия КГАСУ. 2016. № 2 (36). С. 207–211.
8. Коробщикова Т. С., Орлова Н. А. Исследование влияния фактора анизотропии волластонита на прочностные характеристики полимерных материалов // Ползуновский вестник. 2011. № 4/2. С. 273–275.
9. Somtürk S. M., Emek I. C., Senler S., Eren M., Zeki Kurt S., Orbay M. Effect of wollastonite extender on the properties of exterior acrylic paints // Progress in organic coatings. 2016. Vol. 93. P. 34–40.
10. Тильнина В. А., Ткач В. Р., Эйрих В. И. Волластонит – уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М. : Руды и металлы, 2003. 144 с.
11. Степин С. Н., Николаева Т. В., Катнов В. Е. Водная стирол-акриловая дисперсия для антикоррозионных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. № 7. С. 25–28.
12. Николаева Т. В., Родионов Д. А., Степин С. Н. Новая дисперсия ООО «ПКФ «Оргхимпром» для производства высококачественных антикоррозионных грунтовок // Лакокрасочная промышленность. 2008. № 6. С. 7–10.

Stroganov Victor Fedorovich

doctor of chemical sciences, professor

E-mail: svf08@mail.ru

Amelchenko Maxim Olegovich

candidate of technical sciences, assistant

E-mail: colbasa-disabled@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

Effect of silicate fillers on the properties of styrene-acrylic coatings**Abstract**

Problem statement. Protection of building construction and structures with paint and lacquer materials, in particular styrene-acrylic, is one of the most common methods against corrosion. It is known that the level of performance of coatings is largely determined by the content of fillers in their structure, which may have different geometric shapes of particles. The aim of the study is to carry out a comparative analysis of the change in the level of properties of styrene-acrylic copolymers filled by silicate minerals with different geometric shapes and coatings based on them.

Results. The main performance characteristics of styrene-acrylic paint coatings, filled by kaolin and wollastonite, possessing the same chemical nature – silicates, but with different geometric shapes of particles – were investigated. It is shown that the acicular structure of wollastonite allows a significant increase in the level of physical and operational properties of paint coatings. Partial replacement of wollastonite in an amount of 25 % by kaolin contributes to a significant improvement in the basic performance properties of paint coatings.

Conclusions. The significance of the obtained results for the construction industry is that the use of fillers with different geometric shapes of particles can promote the manifestation of additive or synergistic effects, which in turn will allow to regulate the formulation in order to obtain coatings with a specified level of performance.

Keywords: kaolin, wollastonite, silicate fillers, styrene-acrylic copolymers, polymer coatings.

References

1. Ehrenstein G. W., Pongratz S. Resistance and stability of polymers. Munich : Hanser Publishers, 2013. 1459 p.
2. Yakovlev A. D. Chemistry and technology of paint and lacquer coatings. SPb. : Himizdat, 2008. 448 p.
3. Xanthos M. Functional Fillers for Plastics. Second Edition. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. 531 p.
4. Rotho R. N. Fillers for polymer applications. Chester : Springer, 2017. 489 p.
5. Razgovorov P. B. Infrared spectra of systems based on activated kaolin // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Seriya: Himiya i himicheskaya tekhnologiya. 2007. Vol. 50. № 6. P. 39–42.
6. Izotov V S., Mukhametrahimov R. H., Galautdinov A. R. Investigation of the effect of active mineral additives on the rheological and physico-mechanical properties of a gypsum cement-pozzolanic astringent // Stroitel'nye materialy. 2015. № 5. P. 20–23.
7. Stroganov V. F., Amel'chenko M. O., Lygina T. Z., Naumkina N. I. Possibility of regulation of technological and performance characteristics styrene-acrylic paints and lacquers materials filled by kaolins of different types of activation // Izvestiya KGASU. 2016. № 2 (36). P. 207–211.
8. Korobshchikova T. S., Orlova N. A. Investigation of the influence of the anisotropy factor of wollastonite on the strength characteristics of polymer materials // Polzunovskij vestnik. 2011. № 4/2. P. 273–275.
9. Somtürk S. M., Emek I. C., Senler S., Eren M., Zeki Kurt S., Orbay M. Effect of wollastonite extender on the properties of exterior acrylic paints // Progress in organic coatings. 2016. Vol. 93. P. 34–40.
10. Til'nina V. A., Tkach V. R., Eirikh V. I. Wollastonite – unique multi-purpose mineral raw materials. M. : Rudy i metally, 2003. 144 p.
11. Stepin S. N., Nikolaeva T. V., Catnov V. E. Water styrene-acrylic dispersion for anticorrosion coatings // Lakokrasochnye materialy i ih primenenie. 2014. № 7. P. 25–28.
12. Nikolaeva T. V., Rodionov D. A., Stepin S. N. The new dispersion by PKF Orgkhimprom LLC for the production of high-quality anticorrosive primers // Lakokrasochnaya promyshlennost'. 2008. № 6. P. 7–10.