

УДК 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

Исследование влияние кислотной активации каолина на свойства водно-дисперсионных защитных покрытий

Аннотация

Рассмотрено влияние наполнителя – каолина, активированного 3 % раствором уксусной кислоты, на свойства водно-дисперсионных стирол-акриловых защитных покрытий. Проведен дериватографический анализ полученного наполнителя, с целью определения возможного изменения химического состава. Установлено, что наполнение активированным наполнителем увеличивает значение показателя укрывистости, вне зависимости от марки используемой стирол-акриловой дисперсии. Проведен сравнительный анализ эффективности применения наполнителей кислотной и ультразвуковой активации в защитных покрытиях.

Ключевые слова: кислотная активация, модифицированный наполнитель, уксусная кислота, каолин, водно-дисперсионные защитные покрытия, стирол-акриловые дисперсии.

Как известно, одним из способов модификации технологических и эксплуатационных свойств водно-дисперсионных лакокрасочных материалов является их наполнение различными минеральными веществами, кроме того для повышения исходных характеристик часто используют модификацию наполнителей различными методами, что рассмотрено нами ранее [1, 2] на примере модифицированного ультразвуком каолина (УЗ-каолин). Однако, помимо физического воздействия, применяют также химические способы активации, среди которых наиболее часто используется обработка минеральными [3, 4] и органическими кислотами [5, 6, 8].

Исходя из вышесказанного, целью данной работы являлось исследование влияния каолина, обработанного водным раствором уксусной кислоты (УК-каолин), на свойства защитных полимерных покрытий (ЗПК).

Экспериментальная часть

По аналогии с предыдущими работами [2, 7], в качестве полимерной матрицы выбраны стирол-акриловые дисперсии марки «Лакротэн Э-25» и «Лакротэн Э-244».

Для наполнения наряду со стандартными наполнителями (мел, микротальк, микрочаальцит) использовали кислотно-активированный, каолин. Его получение заключалось в обработке исходного образца каолина (ТУ 5729-016-48174985-2003) в течение 12 часов в 3 % растворе уксусной кислоты, в герметично закрытой емкости при 20 ± 2 °С. Затем наполнитель отфильтровывался, тщательно промывался водой до $pH \approx 7$, а затем подвергался сушке при 120 °С до постоянной массы.

Наполнение защитных покрытий проводилось по принципу частичной замены (50 % и 100 %) исходного каолина на кислотно-активированный.

В полученном УК-каолине определялся дисперсный состав на приборе HORIBA LA-950 и его поведение при дифференциально-термическом анализе (ДТА) на дериватографе Q-1500D (чувствительность 200 мг, скорость нагрева 10 °С).

Основные защитные характеристики покрытий определялись согласно методикам ГОСТ. После завершения эксперимента проводился сравнительный анализ защитных покрытий наполненных УЗ- и УК-каолином.

Результаты и их обсуждение

Предварительно рассматривалась возможность изменения химического состава активированного наполнителя в сравнении с исходным, путем сопоставительного анализа дериватограмм исходного (рис. 1) и «кислотного» каолинов (рис. 2) до температуры 700 °С.

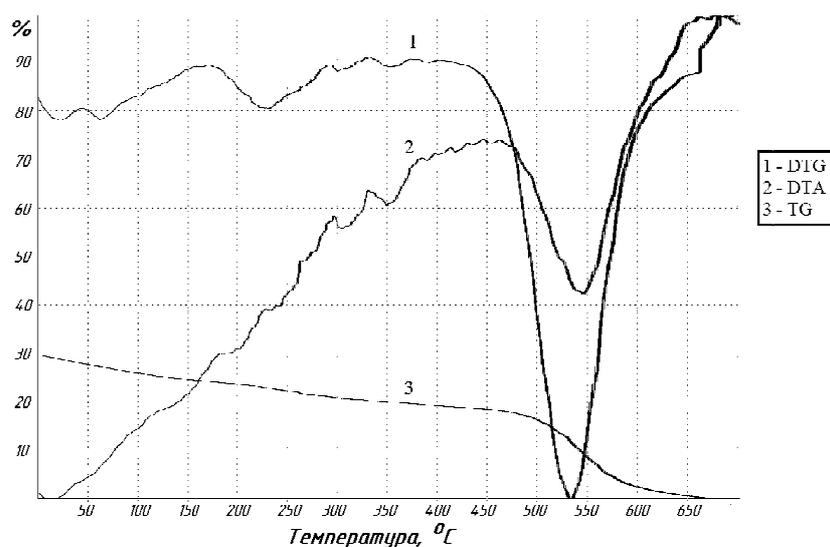


Рис. 1. Дериватографические данные исходного каолина

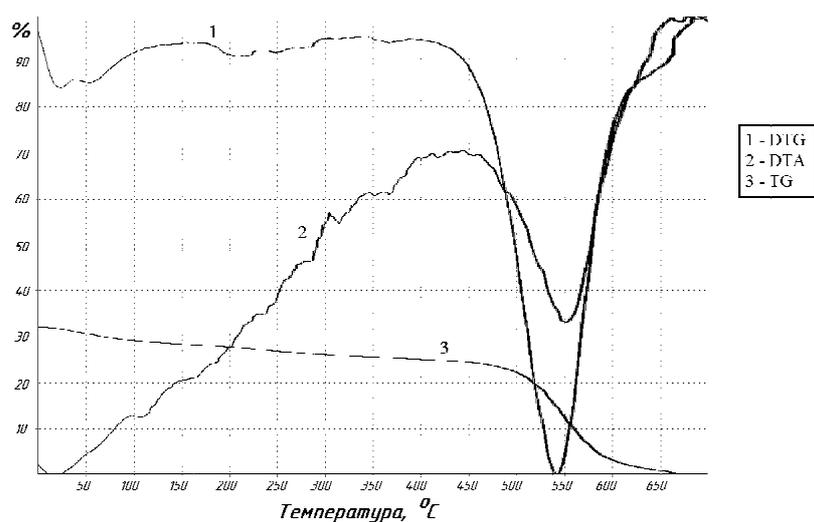


Рис. 2. Дериватографические данные каолина, активированного 3 % раствором уксусной кислоты

При сравнении полученных данных наблюдаются достаточно существенные отличия в кривых потери массы – Tg (рис. 1 и 2). Можно косвенно предположить о наличии в составе исходного наполнителя большого количества компонентов, что можно судить по заметной потере массы образца (10 %) в интервале температур от 0 до 350 °С. Для УК-каолина (рис. 2) 10 % потеря массы происходит в диапазоне от 0 до 500 °С.

Одним из основных параметров ЛКМ является укрывистость (ГОСТ 8784-75). Результаты испытаний по этому показателю (рис. 3 и 4) позволили установить, что:

- УК-каолин уступают по показателю укрывистости УЗ-каолину (относительно ЗПк на основе Э-25). Применение кислотно-активированного наполнителя в составе ЗПк повышает значение показателя на 13 %, в то время как использование ультразвуковой обработки каолина, наоборот, позволяет снизить укрывистость на 9 %;

- улучшение укрывистости композиций наполненных УК-каолином происходит при использовании в качестве полимерной матрицы стирол-акриловой дисперсии Э-244 – снижение на 15 % по сравнению с исходным значением.

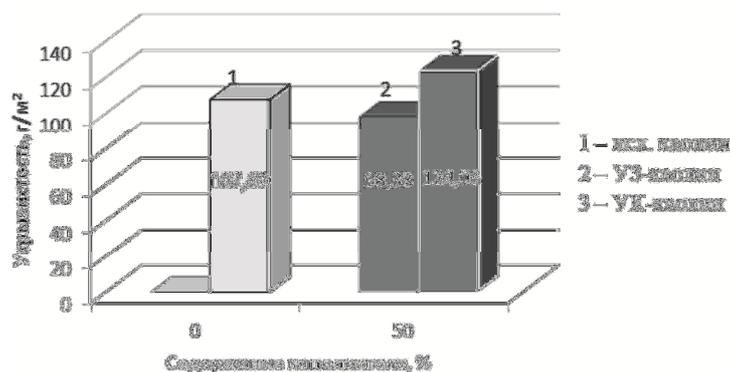


Рис. 3. Укрывистость защитных композиций, на основе стирол-акриловой дисперсии Э-25, с частичной заменой (50 %) исходного каолина на модифицированный

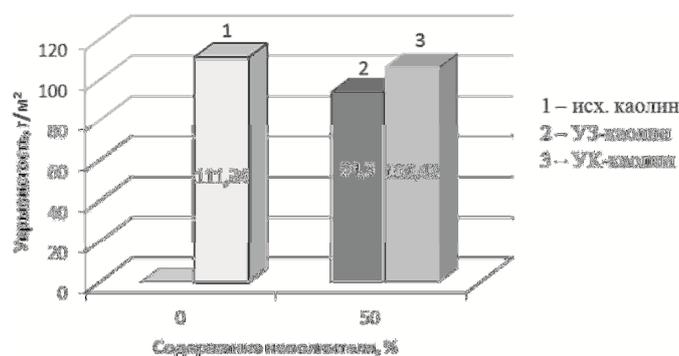


Рис. 4. Укрывистость защитных композиций, на основе стирол-акриловой дисперсии Э-244, с частичной заменой (50 %) исходного каолина на модифицированный

В дополнение к приведенным объяснениям эффекта повышения укрывистости ЗПк, проводились испытания защитных покрытий на смываемость (рис. 5 и 6) по ГОСТ 52020-2003.

Установлено, что:

- показатели смываемости для исходного образца лучший (2,8 г/м²) для стирол-акриловой дисперсии Э-244, что вероятно связано с химическим составом дисперсии и структурой сформировавшегося ЗПк;
- для активированных наполнителей лучшим показателем (3,75 г/м²) обладает покрытие с УК-каолином на основе Э-244;
- следует обратить внимание на относительно равные значения показателей смываемости для ЗПк на УЗ- и УК-каолине, при 50 % наполнении дисперсий Э-25.

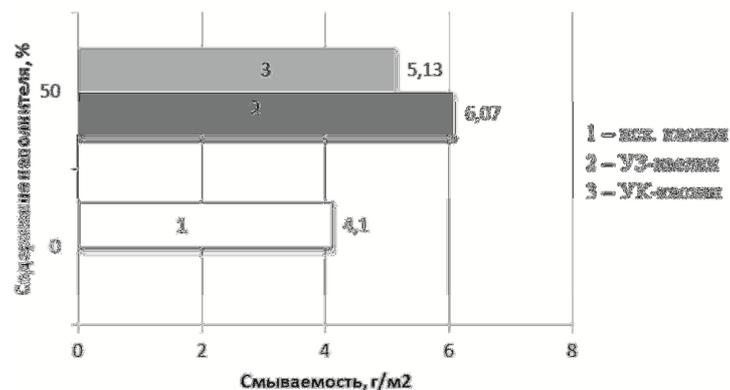


Рис. 5. Смываемость защитных композиций, на основе стирол-акриловой дисперсии Э-25, с частичной заменой (50 %) исходного каолина на модифицированный

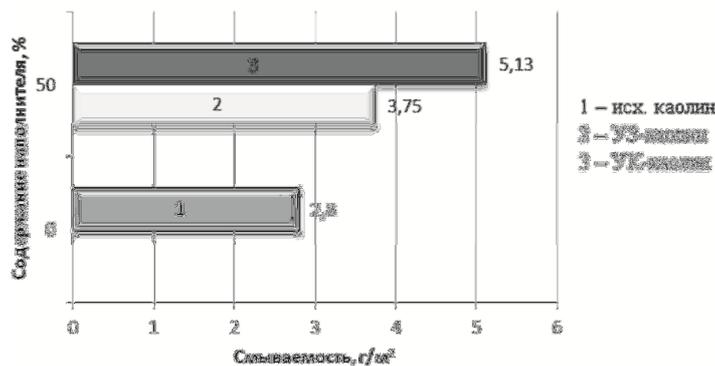


Рис. 6. Смываемость защитных композиций, на основе стирол-акриловой дисперсии Э-244, с частичной заменой (50 %) исходного каолина на модифицированный

Можно предположить, что в случае УЗ-каолина повышение смываемости происходит предположительно, из-за неполного смачивания частиц наполнителя ввиду недостатка полимерной матрицы [2]. В случае применения УК-каолина можно предположить возможность образования конгломератов, которые неравномерно распределяются в полимерной матрице. Однако сравнение среднего размера частиц исходного каолина (рис. 7) и УК-каолина (рис. 8) не свидетельствует о значительном отличии в дисперсных составах – средний размер частиц исходного наполнителя ~ 30 мкм, и 25 мкм у кислотно-обработанного. Это противоречие может объясняться особенностями активных центров в УЗ- и УК-каолинах.

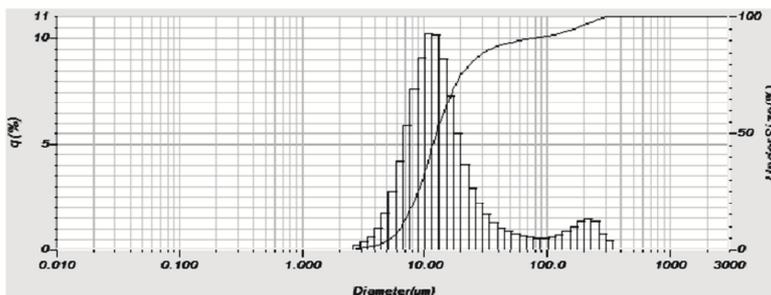


Рис. 7. Дисперсное распределение частиц исходного каолина

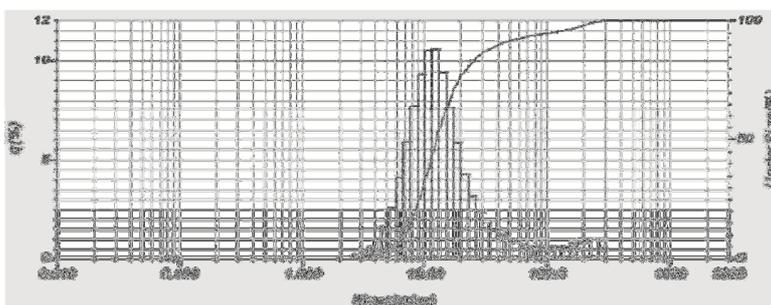


Рис. 8. Дисперсное распределение частиц каолина, активированного 3 % раствором уксусной кислоты

Далее проводились испытания по определению водопоглощения (ГОСТ 21513-76) полученных защитных покрытий (рис. 9-10).

Видно, что применение УЗ-каолина в защитных покрытиях на основе Э-25, позволяет снизить исходный показатель водопоглощения в 1,5 раза, что нельзя сказать о ЗПк с УК-каолином, у которых происходит незначительное повышение этого показателя (в сравнении с исходным).

Похожая «картина» наблюдается и при анализе результатов защитных покрытий на основе Э-244, но стоит заметить, что разница между ЗПк на основе УЗ-каолина и кислотно-активированным – незначительная. Однако полученное значение показателей водопоглощения защитных покрытий на основе модифицированных наполнителей все же выше исходного в 1,5 раза.

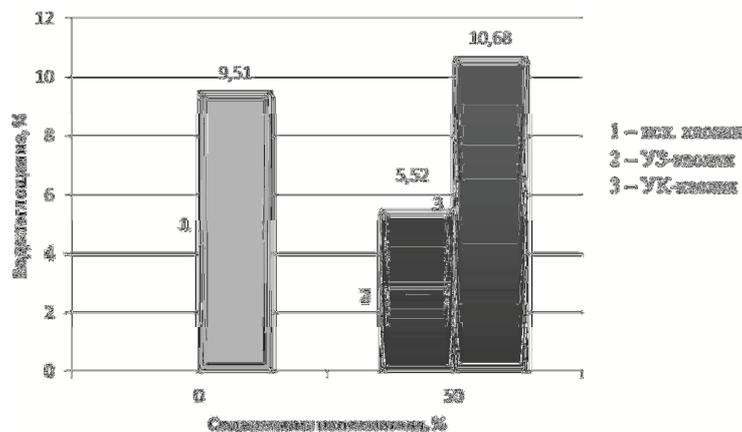


Рис. 9. Водопоглощение защитных композиций, на основе стирол-акриловой дисперсии Э-25, с частичной заменой (50 %) исходного каолина на модифицированный

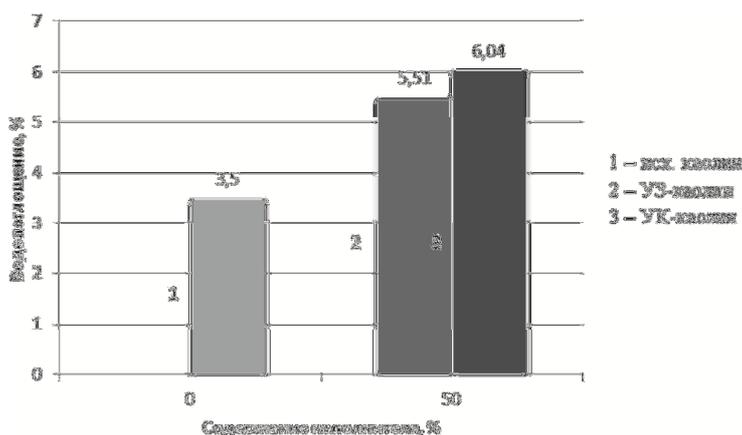


Рис. 10. Водопоглощение защитных композиций, на основе стирол-акриловой дисперсии Э-244, с частичной заменой (50 %) исходного каолина на модифицированный

Выводы

Таким образом, сравнительный анализ результатов показал, что применение каолина, прошедшего ультразвуковую обработку, в составе ЗПк, положительно влияет на основные эксплуатационные характеристики, вне зависимости от марки используемой полимерной матрицы, по сравнению с ЗПк на основе кислотно-активированного наполнителя. Однако стоит, отметить тот факт, что защитные полимерные покрытия на основе УК-каолина имеют лучшие показатели (по сравнению с УЗ-каолином), в случаях использования стирол-акриловой дисперсии Э-244. Можно предположить возможность получения дополнительной информации при исследовании кислотно-основных характеристик наполненных и исходных ЗПк, что будет выполняться при завершении этих исследований.

Список библиографических ссылок

1. Строганов В.Ф., Безчервтная И.В., Амелеченко М.О. Исследование и разработка защитных и гидроизоляционных водно-дисперсионных полимерных покрытий // Известия КГАСУ, 2012, № 2 (20). – С. 200-206.

2. Строганов В.Ф., Амелченко М.О. Исследование влияния модифицированного наполнителя на защитные свойства ВД-ЛКМ // Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал, 2014, № 2 (2). – С. 116-124.
3. Carroll D., Starkey H.C. Reactivity of clay minerals with acids and alkalies // Clays and Clay Minerals, 1971, Vol. 19. – P. 321-333.
4. Панкина Г.В., Чернавский П.А., Локтева Е.С., Лунин В.В. Оптимизация кислотной обработки бентонитовых глин отечественных месторождений // Вестник Московского Университета. Серия 2: Химия, 2010, Т. 51, № 2. – С. 75-80.
5. Eze K.A., Nwadiogbu J.O., Nwankwere E.T. Effect of acid treatments on the physicochemical properties of kaolin clay // Applied science research, 2012, № 4 (2). – P. 792-794.
6. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б. Физико-химические процессы, протекающие при введении каолиновых глин в растительные масла // Химия растительного сырья, 2010, № 2. – С. 159-164.
7. Строганов В.Ф., Амелченко М.О. Исследование влияния модифицированного наполнителя в составе водно-дисперсионных стирол-акриловых защитных покрытий // Материалы VIII Международной научно-технической конференции «Механика разрушения строительных материалов и конструкций», 2014. – С. 318-322.
8. Huang W.H., Keller W.D. Dissolution of clay minerals in dilute organic acids at room temperature // The American mineralogist, 1971, Vol. 56. – P. 1082-1095.

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

Study the effect of acid activated kaolin on the properties of waterborne coatings

Resume

Influence of the kaolin activated by 3 % solution of acetic acid on properties of waterborne styrene – acrylic coatings is considered. It is carried out derivatographic and dispersion analyses of the activated filler for the purpose of definition of possible changes of a chemical composition and dispersion of particles of a kaolin. It is established that acid treatment of filler allows lowering the content of foreign impurity and doesn't influence the mean size of kaolin particles. The analysis of the data obtained after tests in accordance with GOST allowed establishing that filling by the acid activated filler increases value of an indicator of covering ability, water absorption and washability for coatings based on the styrene – acrylic dispersion «Lakroten E-25» brand. However, it should be noted that application as a polymeric matrix of dispersion «Lakroten E-244» brand allows to achieve improvement of coating. The carried-out comparative analysis demands research of the acid-base analyses of the protective coatings filled by acid activated kaolin for the purpose of detailed studying of processes occurring when it forming.

Keywords: acid treatment, modified filler, acetic acid, kaolin, water-based coatings, styrene-acrylic dispersion.

Reference list

1. Stroganov V.F., Bezchvertnaya I.V., Amelchenko M.O. Research and development of protective and water-proof water-dispersion polymer coatings // News of the KSUAE, 2012, № 2 (20). – P. 200-206.
2. Stroganov V.F., Amelchenko M.O. Research of the filler modified by ultrasound on protective properties of water-borne paint // Polimery v stroitel'stve: scientific internet-journal, 2014, № 2 (2). – P. 116-124.

3. Carroll D., Starkey H.C. Reactivity of clay minerals with acids and alkalies // *Clays and Clay Minerals*, 1971, Vol. 19. – P. 321-333.
4. Pankina G.V., Chernavskiy P.A., Lokteva E.S., Lunin V.V. Optimization of acidic treatment of bentonitic clays from the national layers // *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Ser. 2: Chemistry*, 2010, Vol. 51, № 2. – P. 75-80.
5. Eze k.A., Nwadiogbu J.O., Nwankwere E.T. Effect of acid treatments on the physicochemical properties of kaolin clay // *Applied science research*, 2012, № 4 (2). – P. 792-794.
6. Prokof'ev V.Yu., Razgovorov P.B. Physicochemical processes occurring at introduction of kaolin clays into vegetable oils // *Chimiya rastitel'nogo sir'ya*, 2010, № 2. – P. 159-164.
7. Stroganov V.F., Amelchenko M.O. Research of the modified filler in the water-based styrene-acrylic protective coating // *Materials of VIII international scientific and technical conference «Mechanic and destruction of building construction and materials»*, 2014. – P. 318-322.
8. Huang W.H., Keller W.D. Dissolution of clay minerals in dilute organic acids at room temperature // *The American mineralogist*, 1971, Vol. 56. – P. 1082-1095.