

УДК 691.175.5/.8

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

Влияние термической активации каолина на защитные свойства водно-дисперсионных стирол-акриловых покрытий

Аннотация

Установлено что, введение термоактивированного каолина способствует увеличению ряда защитных характеристики стирол-акриловых полимерных покрытий. Показана возможность увеличения уровня защитных характеристик стирол-акриловых лакокрасочных покрытий при введении термоактивированных наполнителей. Установлено, что повышенное содержание метакаолина в защитном покрытии приводит к увеличению когезионной прочности.

Ключевые слова: термическая активация, защитные покрытия, стирол-акриловые сополимеры, водно-дисперсионные лакокрасочные материалы.

Известно, что приоритетным направлением в лакокрасочной промышленности является разработка композиций на водной основе. Однако данные ЛКМ уступают по ряду технологических и эксплуатационных характеристик органорастворимым. Нивелировать данный недостаток можно введением различных наполнителей, но не все они способны к активному межмолекулярному взаимодействию (ММВ) с полимерной матрицей. Одним из доступных и распространенных способов является активация минерального наполнителя при высоких температурах (650-700 °С). В этой связи актуальными является исследования по активации наполнителей с целью увеличения ММВ, и как следствие, повышение уровня защитных характеристики лакокрасочных покрытий.

Методы и объекты исследования

В качестве объектов исследования использовали полимерные стирол-акриловые дисперсии марки «Лакротэн®»: Э-21, Э-25 и Э-244 (ООО ПКФ «Оргхимпром»). Для наполнения выбран каолин исходный (ТУ 5729-016-48174985-2003), а также каолин термообработанный (Т-каолин). Получение Т-каолина заключалось в выдержке его при 650-700 °С в течение 2 часов (переход в метакаолин).

Для подтверждения влияния активированного наполнителя (АН) на свойства защитных покрытий проводили частичную замену исходного каолина в рецептуре ЛКМ на 25, 50, 75 и 100 %.

Основные характеристики защитных покрытий определяли согласно методикам ГОСТ: укрывистость (ГОСТ 8784-75), смываемость (ГОСТ 52020-2003), водо- и влагопоглощение (ГОСТ 21513-76), когезионная прочность (ГОСТ 27890-88). Измерение адгезии защитных покрытий проводили на адгезиметре ПСО-5МГ4С (грибок 50x50 мм) и к различным субстратам: цементно-песчаный раствор (ЦПР) и сталь марки 3 (Ст3).

Результаты и обсуждение

Наполнение защитных композиций Т-каолином позволяет снизить значение укрывистости (табл.) на 50 % при 50 % наполнении. Затем происходит увеличение данного показателя до первоначальных значений, что очевидно, происходит в связи со сближением частиц друг с другом, что соответствует литературным данным [2, 3].

Таблица

Укрывистость защитных композиций на Т-каолине

Дисперсия	Укрывистость, г/м ²				
	0 %	25 %	50 %	75 %	100 %
Э-21	136,03	100,23	71,91	82,26	92,32
Э-25	107,69	84,56	75,68	79,13	83,82
Э-244	111,34	95,22	79,73	92,78	104,51

Исследование смываемости (рис. 1) защитных покрытий показало, что замена исходного каолина свыше 25-30 % метакаолином приводит к ее повышению, что, как отмечалось выше, обусловлено сближением частиц. Содержание Т-каолина в количестве 75-100 % приводит к выравниванию значений смываемости по отношению друг к другу. Это, очевидно, можно объяснить тем, что первоначально происходит нарушение сплошности полимерной матрицы, а затем более твердого наполненного слоя, что и объясняет выравнивание значений. При этом стоит отметить, что результаты защитных покрытий на Э-25 и Э-21 свидетельствуют об усиленном межмолекулярном взаимодействии с активированным наполнителем.

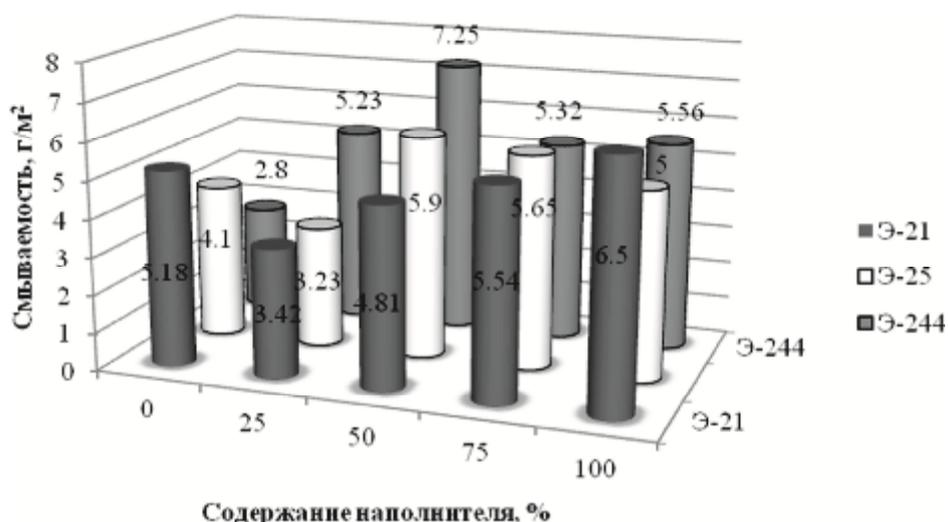


Рис. 1. Смываемость защитных покрытий наполненных Т-каолином

Анализ результатов водопоглощения ($W_{пл}$) защитных покрытий на водной дисперсии Э-21 и Э-244 показал (рис. 2), что повышение значения $W_{пл}$, а затем замедление, характеризуемое выходом на «плато» может свидетельствовать об образовании более плотной структуры препятствующей ускоренному проникновению воды.

Влагопоглощение ($W_{пл}$) защитных покрытий (рис. 3) снижается при замене исходного каолина на Т-каолин, а затем происходит выход на постоянное значение. Стоит отметить, что наиболее заметное влияние активированный наполнитель оказывает на ЗПк на дисперсии Э-25 – снижение $W_{пл} \approx 17\%$, а $W_{пл} \approx 70\%$, что, по-видимому, обусловлено аморфной структурой Т-каолина [4, 5] и химическим строением самой дисперсии, которые способствуют образованию более плотной структуры при повышенном содержании в покрытии АН.

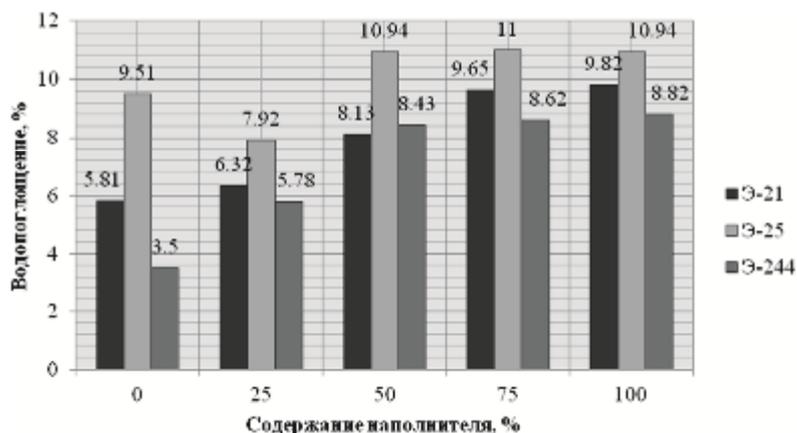


Рис. 2. Водопоглощение защитных покрытий наполненных Т-каолином

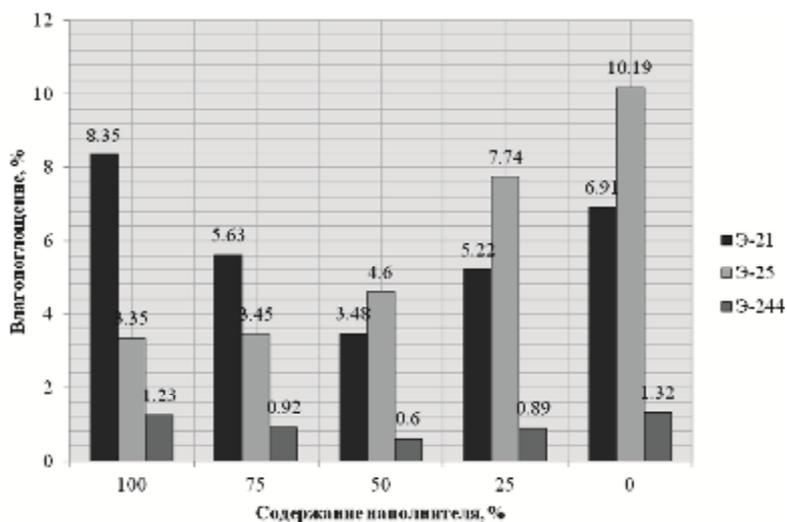


Рис. 3. Влагопоглощение защитных покрытий наполненных Т-каолином

Анализ результатов исследования адгезионной прочности защитных покрытий к цементно-песчаному раствору показал (рис. 4), что для ЗПк на дисперсии Э-25 максимальное значение адгезии наблюдается при 25 % наполнении, для ЗПк на Э-21 – при 100 %. Менее заметен эффект от введения Т-каолина у защитных покрытий на дисперсии Э-244. Объяснить такое поведение кривых можно проанализировав результаты испытаний по определению адгезионной прочности к субстрату другой природы.

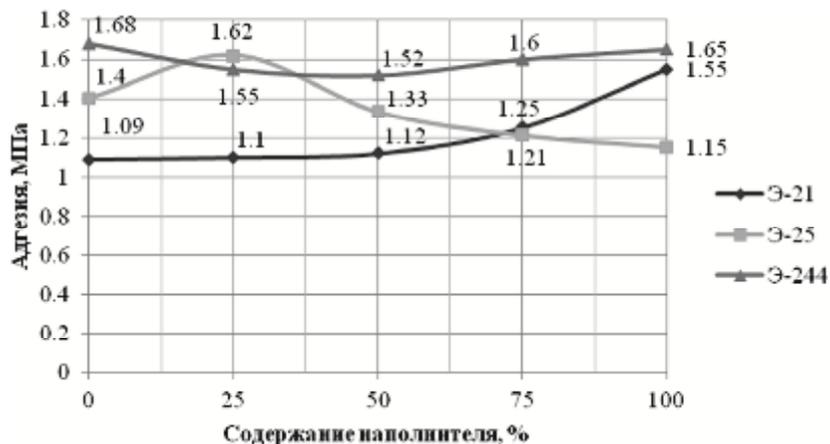


Рис. 4. Адгезионная прочность модифицированных образцов защитных покрытий к ЦПР

Кривые зависимости адгезионной прочности к Ст-3 от содержания в защитных покрытиях активированного наполнителя (рис. 5) в полимере имеют экстремальный характер: 50-60 % (для ЗПк на Э-21) и 60-70 % (для ЗПк на Э-25 и Э-244).

Известно [6, 7], что контакт между защитным покрытием и полимерной матрицей происходит по атомам металла и функциональным группам полимерной матрицы, а введение активированного наполнителя, по-видимому, приводит к «переориентации» функциональных групп полимера к активным центрам наполнителя (т.е. увеличение когезионной прочности материала), что как следствие приводит к понижению адгезионного контакта.

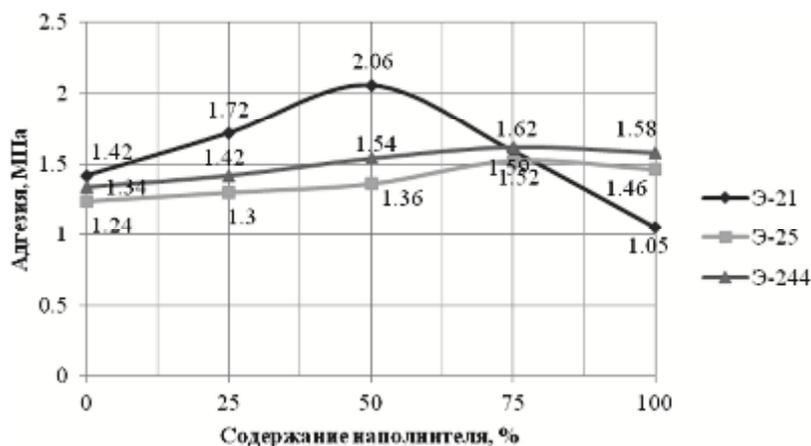


Рис. 5. Адгезионная прочность модифицированных образцов защитных покрытий к Ст3

Для подтверждения предположения о «переориентации» функциональных групп полимера к активным центрам АН, при увеличении его содержания, проводили испытания по определению когезионной прочности (рис. 6) защитных покрытий. На графиках можно заметить, что понижение адгезионной прочности характеризуется повышением когезионной ($\sigma_{\text{ко}}$), при этом стоит отметить, что значения $\sigma_{\text{ко}}$ превышают значения адгезионной прочности, что может свидетельствовать о значительном влиянии активированных наполнителей на формирование защитных покрытий.

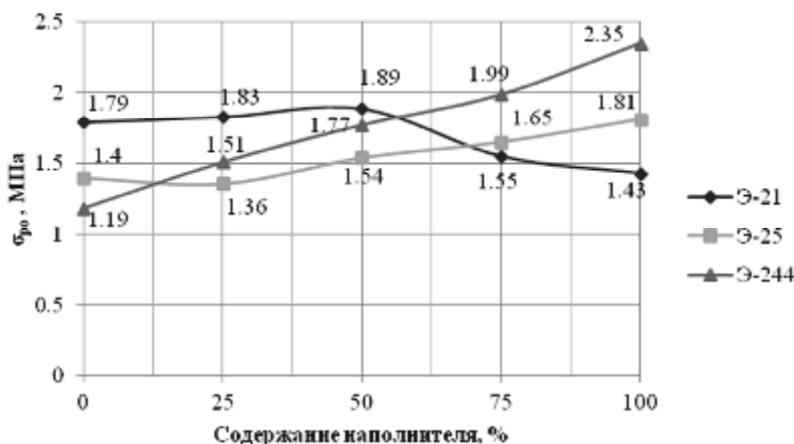


Рис. 6. Когезионная прочность модифицированных защитных покрытий

Таким образом, по проделанной работе можно сделать следующие выводы:

1. Частичная замена исходного каолина на Т-каолин позволяет улучшить ряд защитных характеристик покрытий (водо- и влагопоглощение), а также снизить значение показателя укрывистости на 50 %.

2. Наиболее оптимальный интервал наполнения при частичной замене ~30-40 %. Ввиду однородности размеров частиц в композиции превышение данного интервала

приводит к укрупнению – агрегации (учитывая высокую активность АН) и, как следствие, к формированию дефектов в защитном покрытии, в виде микротрещин.

3. Наполнение Т-каолином оказывает значительное влияние на адгезионную прочность к исследованным субстратам: цементно-песчаным растворам и СтЗ. Установлено, что понижение адгезионной прочности связано с повышением когезионного разрыва, что обуславливается вовлечением функциональных групп полимерной матрицы в межмолекулярное взаимодействие с активными центрами на поверхности наполнителя, ввиду повышенного их содержания в полимере.

Список библиографических ссылок

1. Скороходова О.Н. Итоги работы предприятий лакокрасочной отрасли в 2014 г. // Лакокрасочная промышленность, 2015, № 4. – С. 10-13.
2. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок. – М.: Химия, 1990. – 384 с.
3. Ламбурн. Р. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика. – СПб.: Химия, 1987. – 512 с.
4. Либану Ф. Структурная химия силикатов. – М.: Мир, 1988. – 412 с.
5. Пустовгар А.П., Бурьянов А.Ф., Васильев Е.В. Применение метакеолина в сухих строительных смесях // Строительные материалы, 2010, № 10. – С. 78-81
6. Степин С.Н., Николаева Т.В., Катнов В.Е. Водная стирол-акриловая дисперсия для антикоррозионных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение, 2014, № 7. – С. 29-31.
7. 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 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

Effect of kaolin thermal activation on the protective properties of styrene-acrylic water-borne coatings

Resume

It is known that the priority direction in paint industry is development of water-based compositions. However water-based paints concede on a number of technical and operational characteristics solvent-borne paints. It is possible to level this shortcoming introduction of various fillers, but not all of them are capable to active intermolecular interaction with a polymeric matrix. One of available and widespread ways is activation of mineral filler at high temperatures (650-700 °C). In this regard increase of level protective characteristics of protective coatings is actual researches on activation of fillers for the purpose of increase intermolecular interaction as a result.

It is established that, introduction of the thermoactivated kaolin promotes increase in a row protective characteristics styrene-acrylic polymeric coverings. Possibility of increase in level of protective characteristics styrene-acrylic paint and varnish coverings is shown at introduction of the thermoactivated fillers. It is established that the raised maintenance of a metakaolin in protective coatings leads to increase in cohesive durability.

Keywords: thermal activation, protective coatings, styrene-acrylic copolymers, water-borne paints.

Reference list

1. Skorohodova O.N. The outcome of the coatings industry enterprises in 2014 // Paint & coatings industry, 2015, № 4. – P. 10-13.
2. Orlova O.V., Fomicheva T.N. Technology of paints and lacquers materials. – M.: Himiya, 1990. – 384 p.
3. Lambourne R. Paints and surface coatings: theory and practice. – SPb.: Himiya, 1987. – 512 p.
4. Liebau F. Structural chemistry of silicates: structure, bonding, and classification. – M.: Mir, 1988. – 412 p.
5. Pustovgar A.P., Bur'yanov A.F., Vasil'ev E.V. The application of metakaolin in dry mixes // Construction materials, 2010, № 10. – P. 78-81.
6. Stepin S.N., Nikolaeva T.V., Katnov V.E. Water styrene-acrylic dispersion for anticorrosion coatings // Russian coatings journal, 2014, № 7. – P. 29-31.
7. Nikolaeva T.V., Rodionov D.A., Stepin S.N. New dispersion of PKF «Orghimprom» for the production of high-quality anti-corrosion primers // Paint & coatings industry, 2008, № 6. – P. 7-10.