

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

Сундуков В.И. – кандидат физико-математических наук, доцент

E-mail: v.sundukov@mail.ru

Сундукова Е.Н. – кандидат химических наук, доцент

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

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

Исследование стирол-акриловой полимерной матрицы для лакокрасочных материалов

Аннотация

В статье изучен ряд стирол-акриловых дисперсий, для производства лакокрасочных материалов марки «Лакротэн®». Методом ядерного магнитного резонанса установлено, что наибольшей подвижностью макромолекул в цепи обладают сополимеры дисперсии Э-244. Дериватографическим методом установлена температура деструкции и косвенно подтверждено увеличенное содержание стирольной составляющей в сополимерах. Проведено исследование адгезионной прочности ненаполненных и наполненных пленок к различным субстратам: цементно-песчаный раствор и сталь марки Ст3.

Ключевые слова: дериватография, стирол-акриловый сополимер, метод ядерного магнитного резонанса, водно-дисперсионные лакокрасочные материалы.

Ранее нами рассмотрена возможность применения активированных наполнителей в стирол-акриловых защитных водно-дисперсионных лакокрасочных материалах [1, 2, 3]. Однако в этих работах не исследовались особенности полимерных дисперсий, используемых в качестве полимерной основы защитных покрытий, в связи, с чем актуальным является изучение молекулярной подвижности, термостабильности и адгезионной прочности стирол-акриловых сополимеров.

Методы и объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны стирол-акриловые сополимеры марки «Лакротэн®» Э-244 и Э-25 производства ООО ПКФ «Оргхимпром» (РФ, Нижегородская область, г. Дзержинск).

Определение подвижности макромолекул цепи полимерной матрицы проводили методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Исследования проводили на ЯМР релаксметре «Протон 20М-Т». Частота резонанса на протонах составляла 20 МГц, время 90° импульса 2,5 мкс, время «парализации» – 10 мкс. Измерения проводились при температуре 36°C.

Поведение образцов стирол-акрилового сополимера при дифференциально-термическом анализе (ДТА) изучали на дериватографе Q-1500D (чувствительность 200 мг, скорость нагрева 10 °C).

Определение адгезионной прочности ненаполненной полимерной пленки к образцам цементно-песчаного раствора (ЦПР) и стали марки Ст3 проводили на адгезиметре ПСО-5МГ4С (размер грибка 50x50 мм).

Обсуждение результатов

Исследование подвижности цепей макромолекул показало (рис. 1), что наибольшей подвижностью обладают макромолекулы стирол-акрилового сополимера марки Э-244, что можно объяснить соотношением стирольной и акриловой части. Однако ввиду малого отличия (~ 10 %) содержания компонентов дисперсий (стирольной и акриловой составляющих) проявление подвижности по данным ядерного-магнитного резонанса отличается незначительно.

Известно, что в силу химического строения (стерических препятствий – фенольных ядер) материалы с большим содержанием стирола будут отличаться большей жесткостью, чем на основе акрилатов. Однако результаты ЯМР-спектроскопии свидетельствуют о незначительном различии в подвижности цепей макромолекул. Это можно объяснить тем, что водородные связи могут быть как внутри-, так и межмолекулярные (рис. 2). Поэтому, чем больше содержание в цепи макромолекул акрилатных звеньев, тем больше вероятность образования таких связей (пунктирные линии), которые обуславливают снижение подвижности макромолекул в цепи.

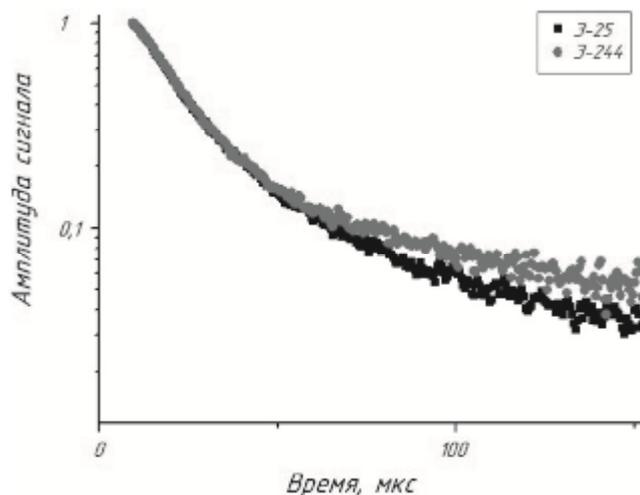


Рис. 1. Результаты ЯМР-спектроскопии образцов стирол-акриловых сополимеров

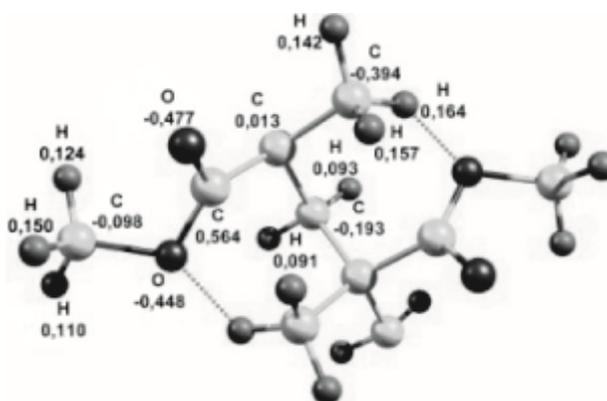


Рис. 2. Квантово-химический расчет полиметилметакрилата

Известно [4, 5], что при повышении содержания стирола в полимере > 60-70 % приводит к повышению температуры деструкции. Исследование поведения образцов дисперсий при нагревании показал (рис. 3-4), что температура их деструкции находится в интервале 250-300 °С: Э-25 ≈ 260 °С, Э-244 ≈ 300 °С. Температура стеклования (по паспортным данным) для пленок из Э-25 = 12 °С, Э-244 = 8 °С, что также свидетельствует о том, что в Э-25 акриловой составляющей содержится больше (по отношению к стиролу), чем в сополимере дисперсии Э-244.

Одной из важных функций связующего вещества в лакокрасочной композиции является обеспечение прочного адгезионного соединения между субстратом и защитным покрытием (ЗПК). В связи с этим проводилось определение адгезионной прочности (АП) к одним из наиболее распространенным материалам применяемым в строительной отрасли: металлу (СтЗ) и бетону (ЦПР).

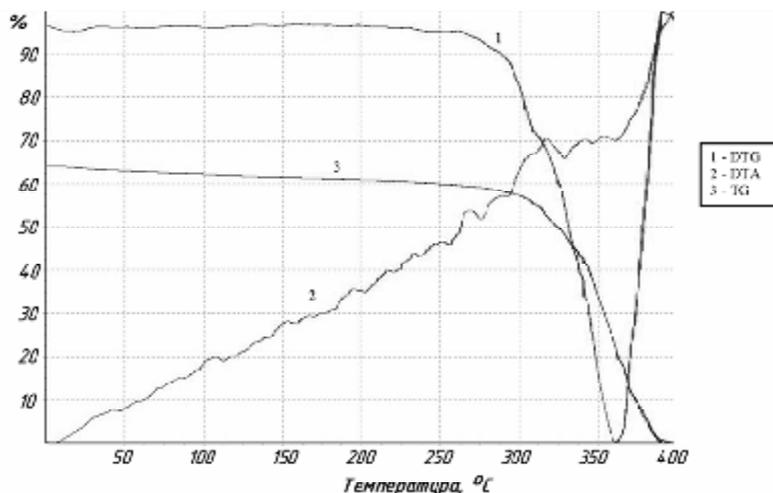


Рис. 3. Результаты дериватографических исследований образца стирол-акрилового сополимера дисперсии Э-25

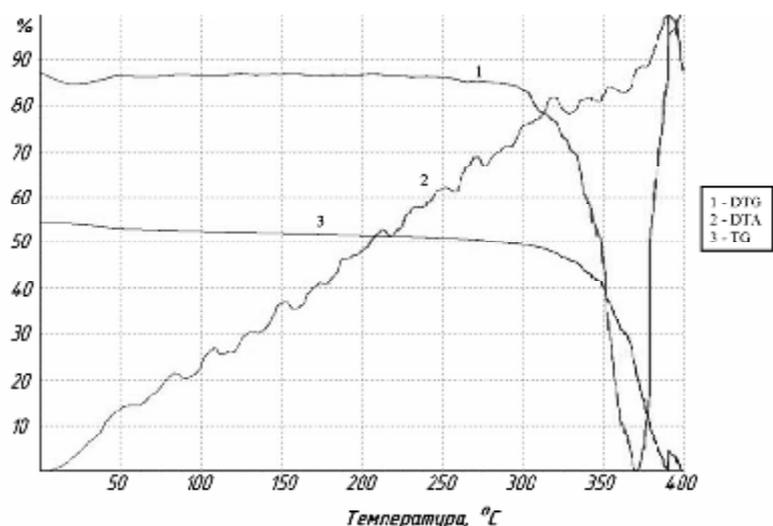


Рис. 4. Результаты дериватографических исследований образца стирол-акрилового сополимера дисперсии Э-244

Результаты испытаний приведены в таблице, из которых видно, что наибольшей адгезией к образцам ЦПР обладают покрытия ненаполненной стирол-акриловой дисперсии Э-244, а к СтЗ – Э-25. Далее проводилось наполнение полимерной матрицы, в результате чего установлено, что введение наполнителей способствует понижению адгезии к цементно-песчаному раствору на 13-16 %, и увеличению АП на 5-7 % к стальной поверхности. Кроме того также исследовалась возможность наполнения полимерной матрицы активированными наполнителями, что позволило увеличить значения адгезионной прочности на 10-30 %, в сравнении с обычным наполнителем [6].

Таблица

Адгезионная прочность ненаполненных и наполненных стирол-акриловых защитных покрытий

| Дисперсия | СтЗ | ЦПР |
|-----------|-----------|-----------|
| Э-25 | 1,21/1,26 | 1,61/1,40 |
| Э-244 | 1,20/1,34 | 2,01/1,68 |

* без наполнения / с наполнением

Таким образом, установлено, что наибольшей подвижностью макромолекул в цепи обладают сополимеры дисперсии Э-244, что обусловлено соотношением стирольной и акриловой частей, а более высокая подвижность макромолекул способствует повышению уровня адгезионной прочности, наполнение дисперсий приводит к понижению АП на 13-16 % для цементно-песчаного раствора и повышению ее к стальной поверхности на 5-7 %. Также установлено, что температура деструкции образцов находится в интервале 250-300 °С.

Список библиографических ссылок

1. Строганов В.Ф., Амельченко М.О., Сабахова Г.И. Исследование основных прочностных и технологических характеристик наполненных водно-дисперсионных защитных покрытий // Вестник КХТИ, 2013, № 22. – С. 31-33.
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. Исследование влияния модифицированного наполнителя на защитные свойства ВД-ЛКМ // Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал, 2014, № 2 (2). – С. 116-124.
4. Шорыгина Н.В. Стирол, его полимеры и сополимеры. – М.-Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1950. – 124 с.
5. Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. – М.: Химия, 1971. – 616 с.
6. Строганов В.Ф., Амельченко М.О. Адгезия защитных покрытий наполненных модифицированным наполнителем // Клеи. Герметики. Технологии, 2015, № 6. – С. 25-28.

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

Sundukov V.I. – candidate of physical and mathematical sciences

E-mail: v.sundukov@mail.ru

Sundukova E.N. – candidate of chemical sciences

Kazan State University of Architecture and Engineering

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

Research of styrene-acrylic binder for paints and lacquer materials

Resume

The article examined a number of styrene-acrylic dispersions for the production of paints and lacquer materials brand «Lakroten®». Nuclear magnetic resonance revealed that the greatest mobility of macromolecules in copolymer chains have a series of E-244, which is caused by different ratios of the acrylic and styrene components. This assumption is confirmed by derivatographic method by which the set ceiling temperature of styrene-acrylic copolymer in the range of 250-300 °С. Further research was conducted adhesion strength of unfilled and filled films to various substrates: cement-sand mortar, and steel grade St3. The introduction of fillers helps to reduce adhesion to the cement-sand mortar by 13-16 %, and increased by 5-7 % to the steel surface. In addition, we investigated the possibility of filling the activated fillers.

Keywords: derivatography, styrene-acrylic copolymer, method of nuclear magnetic resonance, water-borne paints.

Reference list

1. Stroganov V.F., Amelchenko M.O., Sabahova G.I. Research of the main strength and technical characteristics of the filled water and dispersive coatings // Vestnik KHTI, 2013, № 22. – P. 31-33.
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. 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.
4. Shorygina N.V. Styrene, its polymers and copolymers. – M.-L.: Gosudarstvenoe nauchno-tehnicheskoe izdatel'stvo himicheskoy literatury, 1950. – 124 p.
5. Losev I.P., Trostyanskaya E.B. Chemistry of synthetic polymers. – M.: Himiya, 1971. – 616 p.
6. Stroganov V.F., Amelchenko M.O. Adhesion of the coatings filled modified filler // Klei. Germetiki. Tehnologii, 2015, № 6. – P. 25-28.