

УДК 54+678,5

**ВПЛИВ КАЛІЙОЛЕЙНОВОГО ПОВЕРХНЕВОАКТИВНОГО
МОДИФІКАТОРА НА СТРУКТУРУ ВОДОЕМУЛЬСІЙНОЇ
СТИРОЛАКРИЛОВОЇ ФАРБИ**

Ф.Г. ФАБУЛЯК, О.Б. ЗАХАРЧЕНКО, Л.Д. МАСЛЕННІКОВА, О.В. ПОЛЯКОВА

Національний авіаційний університет

Результати діелектричних втрат ($tg\delta$) і діелектричної проникності (ϵ') показали, що вміст калійолеїнового поверхневоактивного модифікатора водоемульсійної фарби збільшує дисперсійно-структурне емульгування до вмісту модифікатора 4,2%, при більшому вмісті має місце руйнування емульсійної структури модифікованої фарби

В теперішній час дуже широке застосування в будівництві мають водоемульсійні фарби, які використовуються для проведення оздоблювальних робіт. Якщо для фарб неводного складу – пентафталевих, гліфталевих, силікатних і інших існує велика кількість наукових праць по покращенню їх структурних, експлуатаційних і інтер'єрних, то для водоемульсійних акрилових фарб наукові дослідження відсутні і перш за все емульгування тобто вміст емульгатора для забезпечення необхідної стабільності і створення оптимального дисперсійно-структурного стану. З залученням в емульсійно-дисперсійну основу максимально необхідну кількість інгредієнтів. Це дуже важливо тому що водоемульсійні фарби багатоконпонентні системи. Так, наприклад, фарба, яка реалізується в продажі ЕКО Sniezka – сніжнобіла акрилова емульсія вказує склад: акрилова дисперсія, вода, пігменти і наповнювачі та допоміжні речовини, до яких очевидно має відноситись поверхнево-активна речовина від вмісту якої залежать властивості фарби. Незважаючи на хімічну природу поверхнево-активної речовин Sniezka, представляє науковий інтерес виявити необхідну максимальну додаткову кількість іоногенної речовини для повного формування нового дисперсного структурування.

У зв'язку з цим метою даної роботи є виявлення впливу калій олеїнового поверхнево активної речовини на дисперсійне структурування водоемульсійної стиролакрилової фарби на основі досліджень діелектричної проникності діелектричних втрат.

Для реалізації поставленої мети необхідно розв'язати наступні завдання:

- Провести дослідження і аналіз діелектричних втрат з оцінкою релаксації в діапазоні частот 1–100 кГц і діелектричної проникності;
- По концентраційній залежності діелектричних втрат при максимальній частоті 100 кГц виявити максимальне диспергування структури фарби і вказати на диспергування;
- Охарактеризувати вплив калій олеїнового модифікатора на зміну властивостей фарби.

Наукова новизна роботи:

Вперше встановлено, що для досягнення максимального диспергування необхідно вводити поверхнево-активні речовини в кількості, що відповідає максимальному значенню ϵ' при 100 кГц в концентраційній залежності ϵ' .

Наукова новизна слідує із наступного:

- аналіз проведених концентраційних залежностей показав, що першому повністю дисперсно-структурно сформованому відповідає зразок фарби (5% вмісту модифікатора), який

характеризується найкращим релаксаційним характером в частотній залежності $tg\delta = \varphi(f)$;

- вперше по концентраційній залежності ε' при частоті 100 кГц визначено оптимальний вміст модифікатора 4,2%, який відповідає максимальному значенню ε'_{100} . При більших значеннях концентрацій модифікатора має місце диспергування;
- встановлено, що вміст калійолеїнового модифікатора в фарбі впливає на властивості фарби – зміну поляризаційних ефектів, тобто величину ε' і молекулярну та міжмолекулярну рухливість в емульсійній фарбі.

Практична значимість результатів дослідження полягає в можливості вибору водоемульсійної фарби різних дисперсійно-структурних властивостей.

Об'єкти та методи дослідження

Основи фундаментальних досліджень діелектричної релаксації з оцінкою молекулярної рухливості в полімерах закладені в Інституті високомолекулярних сполук Академії наук Росії, Ленінград.

Дослідження проводиться по температурних залежностях діелектричних втрат ($tg\delta$) і діелектричної проникності $\varepsilon' = C_x / C_0$. Оцінювались зміни дипольно-сегментального і дипольно-групового процесів релаксації з молекулярною рухливістю сегментів при високих температурах і груп – при низьких температурах [1,2].

Згідно вказаної теми були проведені дослідження частотних залежностей водоемульсійної стиролакрилатової фарби з вмістом калієво-олеїнової поверхнево-активної речовини в частотному діапазоні 1 кГц–100 кГц. В цьому випадку процеси релаксації великих кінетичних одиниць проявляються при малих частотах і малі релаксуючі фрагменти – при великих частотах.

Були проведені дослідження на мості змінного струму Р в частотному інтервалі від 1,0 кГц до 100,0 кГц водоемульсійної фарби, модифікованої калій-олеїновим модифікатором від 1,0 до 10,0% для виявлення зміни структури водоемульсійної фарби.

Постановка завдання

Виявити вплив калійолеїнового поверхнево активного модифікатора на структуру водоемульсійної стиролакрилатної фарби проведенням дослідження частотних залежностей діелектричних втрат ($tg\delta$) в діапазоні частот 1–100 кГц з аналізом релаксаційних процесів і зміни молекулярної рухливості під впливом різних вмістів поверхнево активної речовини в дисперсійній фарбі.

Результати та їх обговорення

1. Вплив калійолеїнового поверхнево активного модифікатора на діелектричну релаксацію.

На рис. 1 приведені результати досліджень $tg\delta$ вихідної водоемульсійної акрилатної фарби.

Для виявлення впливу калій олеїнового поверхнево активного модифікатора на структуру водоемульсійної стиролакрилатної фарби необхідно було провести дослідження частотних залежностей діелектричних втрат ($tg\delta$) в діапазоні частот 1–100 кГц з аналізом релаксаційних процесів і зміни молекулярної рухливості під впливом різних вмістів поверхнево активної речовини в дисперсійній фарбі [1,2]

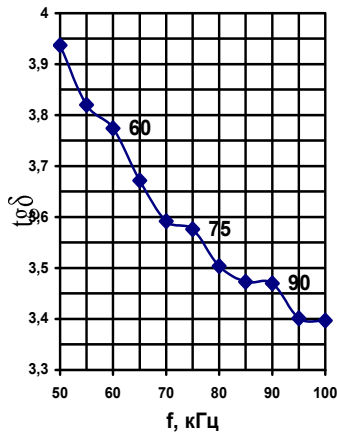


Рис. 1. Залежність діелектричних втрат $tg\delta$ від частот f при відсутності модифікатора в акриловій фарбі

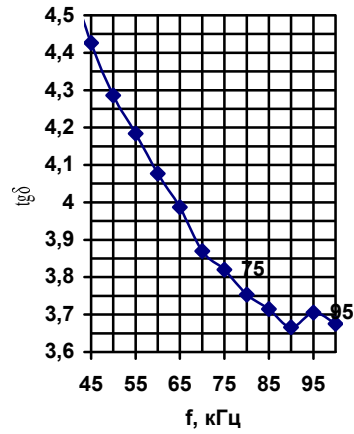


Рис. 3. Залежність діелектричних втрат $tg\delta$ від частот f при вмісті модифікатора калійолеїнового 2% в акриловій фарбі

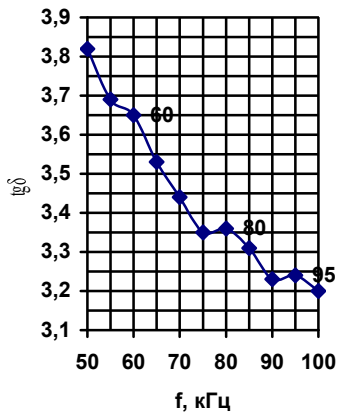


Рис. 2. Залежність діелектричних втрат $tg\delta$ від частот f при вмісті модифікатора калійолеїнового 1% в акриловій фарбі

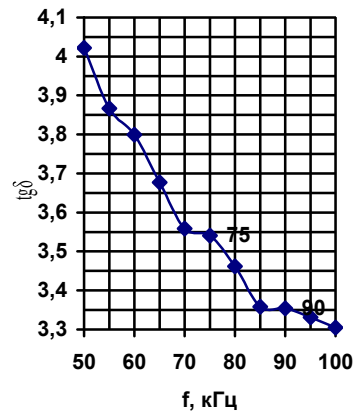


Рис. 4. Залежність діелектричних втрат $tg\delta$ від частот f при вмісті модифікатора калійолеїнового 5% в акриловій фарбі

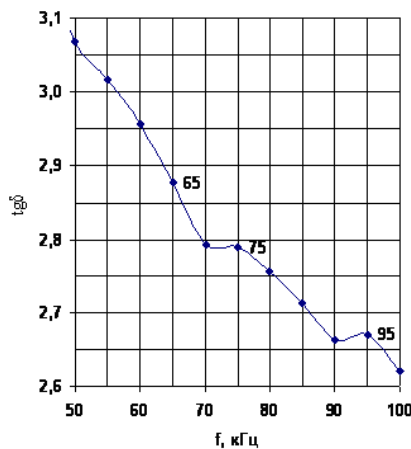


Рис. 5. Залежність діелектричних втрат від частот f при вмісті модифікатора калійолеїнового 10% в акриловій фарбі

Як видно із приведеного графіка досліджувана фарба проявляє 4 релаксаційні процеси у великих частотах при 90 і 75 кГц. В області малих частот (менших 50 кГц) у водоемульсійної акрилатної фарби відсутні релаксуючі кінетичні одиниці великих розмірів, тобто для досліджуваної фарби характерна наявність дипольно-групових процесів релаксації груп атомів з характерною для них індивідуальною рухливістю. Таким чином проведені дослідження вихідного зразка показали існування двох релаксаційних процесів при малих частотах (малі кінетичні одиниці – 90, 75 кГц) і двох процесів при середніх частотах (60, 50 кГц). Іншої марки фарба проявляє процеси при малих частотах (30, 10 кГц).

Вміст у водоемульсійній акрилатній фарбі 1,0% (рис. 2) поверхнево-активної речовини приводить до зміни релаксаційної поведінки, крім процесу релаксації при 60 кГц.

Два інших релаксаційних процеси зміщують в сторону менших частот: 90 кГц до 95 кГц, 75 кГц до 85 кГц, тобто модифікованої фарби з меншими кінетичними релаксаторами. В той час процеси релаксації вихідної фарби з частотою 50 кГц в модифікованій фарбі 1% іоногенної добавки формує більшої величини релаксатори з проявленням їх при 45 кГц. Тобто модифікація фарби 1%-вим модифікатором збільшує рухливість структурних кінетичних одиниць середнього релаксаційного процесу і збільшує рухливість малих релаксаторів.

Аналіз водоемульсійної фарби з вмістом 2% поверхнево активної речовини (рис. 3) показує іншу картину, ніж для чистої водоемульсійної фарби.

Так, процес релаксації дипольно-групової рухливості, який проявлявся при 95 кГц зміщується в сторону малих частот до 90 кГц, що вказує на збільшення рухливості релаксуючих кінетичних одиниць дипольно-групового процесу. Тільки процес при 75 кГц проявляються при тій же частоті, тобто вміст 2% К-ізобутилової поверхнево-активної речовини не змінив структуру фарби, бо процеси проявляються при одній і тій же частоті. Тобто не проходить структурування цього процесу. В той час, процес при 60 кГц вихідного зразка зміщується в сторону високих частот, що показує, що релаксуючі кінетичні одиниці мають меншу кінетичну рухливість. Таким чином, 2%-вий вміст поверхнево активної речовини приводить до зміни рухливості двох процесів при 65 і 95 кГц.

При розгляді релаксаційної поведінки модифікованої водоемульсійної фарби 5%-вим К-олеїновим модифікатором (рис. 4) видно, що практично не проявляється дипольно-груповий процес в області 90–95 кГц.

Тобто, можна стверджувати, що іоноген ній модифікатор обмежує рухливість дипольно-групового процесу. Але, в той час, при частоті 75 кГц має місце чітко виражений процес релаксації, який слід віднести до релаксації значно більших кінетичних одиниць, ніж релаксаторів релаксаторів в дипольно-груповому процесі. Якщо порівнювати цей процес із релаксаційним процесом, який проявляється при 75 кГц чистої фарби, то бачимо більш інтенсивний його прояв із більшою шириною лінії процесу релаксації. Аналогічно процес при 60 кГц для даної модифікації фарби проявляється таким же чином, як і у вихідному зразку. Таким чином, можна зробити висновок, що вміст поверхнево активної речовини 5% тільки нівелірує (розтирає) дипольно-груповий процес, тобто обмежує рух його кінетичних одиниць.

Зовсім інші зміни релаксаційної поведінки в порівнянні з вихідного фарбою мають місце в модифікованій фарбі 10%-вим модифікатором (рис. 5).

В цьому випадку спостерігаються зміщення всіх чотирьох релаксаційних процесів в порівнянні з

рис. 1 вихідної фарби. Процес релаксації 90 кГц зміщується в сторону менших частот до 90 кГц. Як і в зразку з вмістом 1,0% модифікатора, тобто кількісний вміст поверхневого активної речовини формує однакової активності релаксатори.

Процес релаксації вихідної фарби (75кГц) зміщується також в сторону менших частот до 83 кГц, тобто зменшується рухливість групового релаксаційного процесу.

Особлива відмінність релаксації вихідного зразка при 60 кГц заключається в тому, що має місце зміщення його в сторону більших частот, тобто молекулярна рухливість збільшується. Збільшується рухливість релаксуючих одиниць такого процесу при 50 кГц (вихідного) до частоти 35 кГц. Тобто тут є заміна збільшення структурно-молекулярної рухливості кінетичних релаксаторів.

Таким чином вміст модифікатора в кількості 10% суттєво впливає на зміну характеру протікання релаксації як при малих так і при середні частотах, при яких проявляються максимуми $tg\delta = \varphi(f)$.

Викладені результати досліджень показали, що модифікація водоемульсійної фарби К-олеїновим модифікатором суттєво впливає на проходження структурно-молекулярних релаксаційних процесів, змінює структуру фарби і молекулярні взаємодії між компонентами, що впливає на властивості емульсії і експлуатаційні характеристики.

2. Вплив калійолеїнового модифікатора на зміну діелектричної проникності фарби.

Як видно із результатів досліджень ε' (рис. 6) для вихідного зразка частотна залежність має характер монотонно спадаючої кривої, то є величини певного значення ε' при частоті 100 кГц (ε'_{100}). Аналогічний характер мають залежності $\varepsilon' = \varphi(f)$ для досліджуваних зразків різних вмістів поверхнево активної речовини. Однак для виявлення максимального вмісту поверхневоактивної речовини необхідно розглянути зміну ε' від вмісту модифікатора (рис. 7)

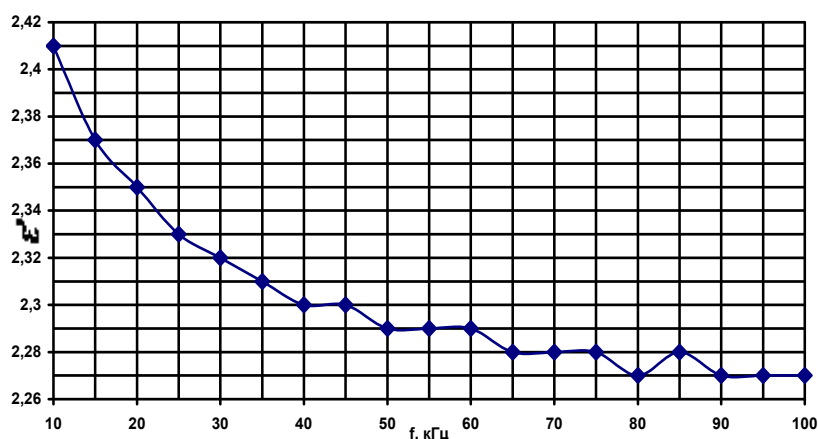


Рис. 6. Залежність діелектричної проникності ε' від частот f при відсутності модифікатора в акриловій фарбі

Важливою особливістю рівноважної поведінки ε' є те, що вона оцінює вплив модифікатора на діелектричні властивості і дає можливість визначити оптимальний вміст калійолеїнового модифікатора на властивості фарби по концентраційній залежності рівноважного значення ε' від вмісту модифікатора (рис. 3.7).

Як видно із приведеного рисунка (рис. 7) залежність рівноважної діелектричної проникності ε' від вмісту модифікатора описується кривою з експериментальним значенням при вмісті його 4,2%, що

являється оптимальним вмістом модифікатора.

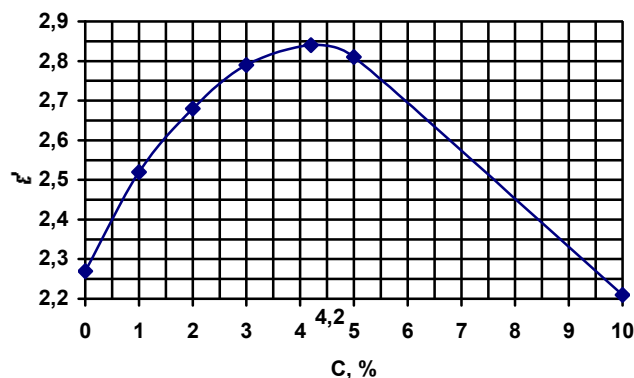


Рис. 3.7. Залежність діелектричної проникності ε' від частоти f при різному відсотковому вмісті модифікатора каліюлеїнового в акриловій фарбі

Аналіз залежності оптимальної рівноважної концентрації від вмісту модифікатора (рис. 7) показує, що на відрізку $x_1 - x_2$ має місце диспергування, а на ділянці $x_2 - x_3$ – дедиспергування. Це вказує на можливість вибору модифікованої фарби з більшим або меншим ефектом структурного диспергування. Таким чином викладені результати досліджень показали, що для досягнення максимального диспергування водоемульсійної фарби необхідно додатково вводити в фарбу поверхневоактивну речовину в кількості, що відповідає максимальному значенню ε' при 100 кГц в концентраційній залежності ε' .

Висновки

1. Вперше проведені діелектричні дослідження водоемульсійної акрилової фарби з вмістом каліюлеїнової поверхневоактивної речовини від 1,0 до 10,0%. Установлено, що вміст іоногенного модифікатора впливає на характер релаксаційної поведінки з більш чіткими релаксаційними процесами, які обумовлені збільшенням рихлості упаковки структури фарби.

2. Вперше із проведених концентраційних залежностей установлено, що першому повністю дисперсно-структурному сформованому відповідає зразок фарби (5% вмісту модифікатора), який характеризується найкращим релаксаційним характером в частотній залежності $tg\delta = \varphi(f)$.

3. По концентраційній залежності ε' при частоті 100 кГц визначено оптимальний вміст модифікатора (4,2%), який відповідає екстремальному значенню ε'_{100} . При більших значеннях концентрації модифікатора має місце дедиспергування.

4. Установлено, що вміст каліюлеїнового модифікатора в фарбі впливає на властивості фарби, - і молекулярну та міжмолекулярну рухливість в емульсійній фарбі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Фабуляк Ф.Г. Молекулярное тепловое движение в поверхностных слоях полимеров. –К.: Наук. думка, –1991. –304 с.
2. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. – М.: Химия, –1978. –544 с.
3. Релаксационные явления в полимерах / Под ред. Г.М. Баргенсва, Ю.В. Зеленева. – .: Химия, –1972. –373 с.

Надійшла 17.01.2011