

Научный журнал

ВЕСТНИК  
Тверского  
Государственного  
Университета

№ 2, 2017

КИМИХ  
Серия:



УДК 667.6

## ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЬ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА АКРИЛАТА АММОНИЯ

И.И. Осовская, С.А. Львова

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных  
технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург  
*Высшая школа технологии и энергетики*

Исследуется возможность замены в водоэмulsionионных красках дорогостоящего пленкообразователя гуммиарабика на раствор сополимера акрилата аммония – Синтрайн. Изучается состав раствора, определяются его поверхностные свойства, пленкообразующая способность.

**Ключевые слова:** сополимер акрилата аммония, гуммиарабик, пленкообразование, физико-химические свойства, ИК-спектроскопия, метод Дю Нуи.

Лакокрасочные материалы на водной основе, отвечающие современным экологическим требованиям, занимают одно из ведущих мест в ассортименте лакокрасочной продукции. Наряду с водными лакокрасочными материалами промышленного и бытового назначения с каждым годом возрастает потребность в водных красках для художественного творчества. В настоящее время всё большее значение приобретают материалы, производство и применение которых не связано с использованием токсичных пожароопасных органических веществ [1–6]. Использование водных лакокрасочных материалов растворенного и диспергируемого типа позволяет не только сделать процесс окрашивания безвредным и пожаробезопасным, но и приводит к снижению себестоимости продукции. Исследование направлено на использование экологически чистых пленкообразователей для художественных красок, в частности, гуммиарабика и недавно появившегося на внешнем рынке раствора сополимера акрилата аммония, известна его многофункциональность. Он может быть использован в качестве пленкообразователя, диспергатора пигментов и наполнителей, эмульгатора, стабилизатора и регулятора вязкости [7]. В водных красках художественного назначения традиционно в качестве пленкообразователя используют природную смолу – гуммиарабик. Исследованию гуммиарабика посвящено много работ. При всех своих преимуществах он имеет ряд недостатков:

- после встряхивания растворов гуммиарабика образуется хрупкая пленка, что требует использование значительного количества

пластификатора (15–25 масс. %) в рецептурах гуашевых и акварельных красок;

- высокая цена гуммиарабика.

В связи с этим расширение сырьевой базы пленкообразователей для водных красок художественного назначения при достижении высоких технологических и декоративных свойств материалов является одной из насущных задач современной технологии получения воднодисперсионных красок. В связи с этим каждое появление нового продукта вызывает потребность и необходимость его изучения.

В литературе отсутствуют публикации, раскрывающие свойства раствора сополимера акрилата аммония «Синтрайна». В связи с этим одной из задач данного исследования явилось определение состава изучаемого пленкообразователя. С этой целью использовали метод ИК-спектроскопии. ИК-спектр снимали на спектрометре Bruker Vernex 70 с применением микроприставки однократного отражения Pike с отражательным элементом ZnSe. Диапазон регистрации спектра 4000–600  $\text{cm}^{-1}$ , число сканов 40 (рис. 1).

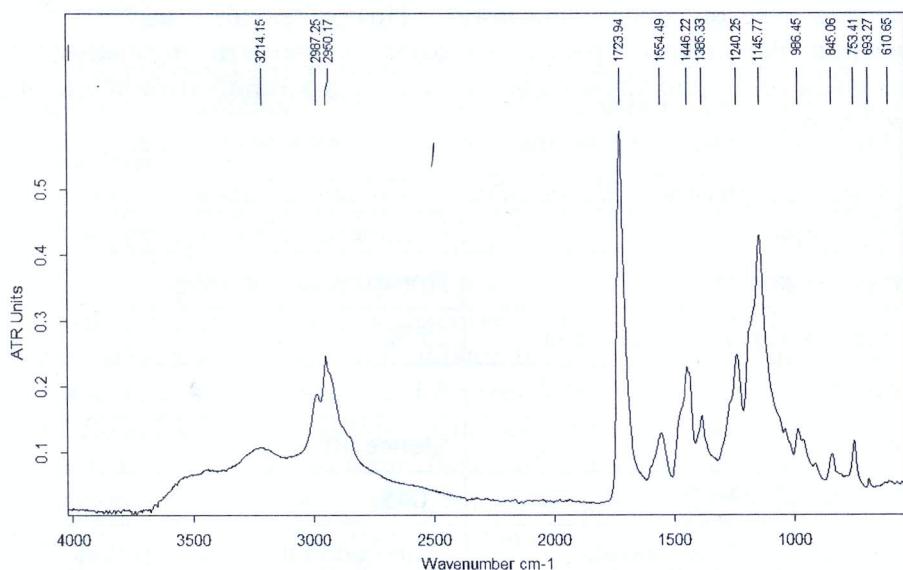


Рис. 1. ИК-спектр сополимера акрилата аммония

В спектре образца имеется широкая полоса в области 3500–3000  $\text{cm}^{-1}$ , которая относится к внутренним межмолекулярным водородным связям с участием OH групп в полимерах. На фоне этой широкой полосы видны две полосы 3450 и 3214  $\text{cm}^{-1}$ , которые можно отнести к валентным колебаниям  $\text{NH}_4^+$  или деформационным  $\text{NH}_3^+$ . Полосы в области 2990 – 2820  $\text{cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  групп. Полоса 1724  $\text{cm}^{-1}$  относится к колебанию C=O сложноэфирной

группы, полосы 1554 и 1440  $\text{см}^{-1}$  – к колебаниям группы  $\text{COO}^-$ . Таким образом, можно предположить, что соединение является сополимером метилакрилата и аммонийной соли полиакриловой кислоты. В табл. 1 представлены свойства изучаемого раствора «Синтрайна».

Для выяснения природы исследуемого раствора полимера применили метод отрыва кольца на приборе Дю Нуи [8]. Как видно из рис. 2, поверхностное натяжение понижается во всей области концентраций полимера. Снижение поверхностного натяжения связано с наличием гидрофильных и гидрофобных групп, за счет которых полимер адсорбируется на поверхности воды без образования ассоциатов. Отсутствие критической концентрации мицеллообразования, типичной для поверхностно-активных растворов, свидетельствует об отсутствии поверхностной активности изучаемого раствора. Таким образом, на основании экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что этот раствор обладает признаками истинного раствора, в котором полимер диспергирован до молекулярного состояния и молекулы равномерно распределены в растворителе, вследствие чего он представляет собой однородную гомогенную устойчивую систему. Практический вывод: при составлении рецептуры краски необходимо вводить поверхностно-активное вещество для улучшения растворения компонентов и адгезии краски к бумаге.

Таблица 1

## Химические и физические свойства сополимера акрилата аммония

Тип полимера	Сополимер акрилата аммония
Физическая форма	Прозрачный раствор
Содержание твердого вещества	25 %
pH при 22 °C	8.1
Вязкость	Менее 400 МПа с
Плотность при 22 °C	1,045
Цикл разморозки–заморозки	Неизменна после 4-го цикла
Стабильность при 52 °C	Неизменна после 2 месяцев
Сорбция над парами воды $P/P_0=0.84$	0,45 %
Сорбция паров над насыщенным раствором KCl $P/P_0=0.84$	0,5 %

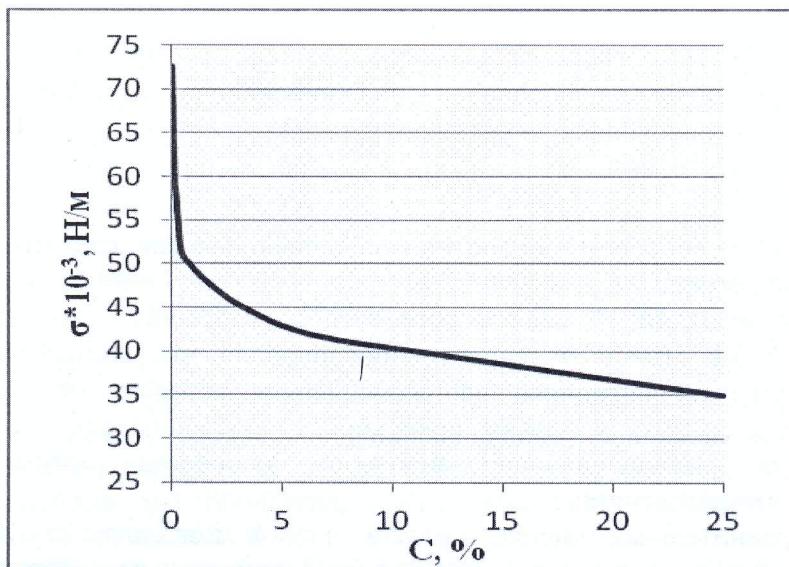


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения раствора «Синтрайна» от концентрации

Из раствора сополимера акрилата аммония получены пленки при различных условиях. Как известно, далеко не все растворы синтетических полимеров при высушивании на воздухе при комнатной температуре способны формировать сплошные гомогенные пленки. Получение пленок выполнено нами при температуре 23 °C, поэтому в этом случае приходится значительно усложнять систему, вводя в неё пластификаторы [9; 10]. Для улучшения пластичности пленки в раствор был введен пластификатор, в качестве которого использовали глицерин. Экспериментальные данные показали, что оптимальное значение содержания пластификатора составляет 8 % от массы полимера. Однако время высыхания таких пленок было высоким и составляло 60 мин. Для ускорения сушки в раствор был добавлен коалесцент, а именно этилацетат в количестве 7 % от массы полимера. Добавка этилацетата улучшила слипание полимерных частиц в процессе формирования пленки, обеспечила дополнительную пластификацию полимера, увеличила скорость обезвоживания. Время высыхания такой пленки сократилось более чем в три раза.

В табл. 2 дана сравнительная характеристика свойств пленкообразующих систем гуммиарабика и «Синтрайна», полученных в одинаковых условиях температуры, концентрации пластификатора и коалесцента. Определение блеска и белизны выполнено фотоэлектрическим методом на блескомере ФБ-2. Как видно из табл. 2, изучаемый пленкообразователь – сополимер акрилата аммония не уступает по изучаемым свойствам гуммиарабику

Таблица 2

Свойства пленок на основе гуммиарабика и Синтреина

Пленкообразующая система	Белизна, %	Блеск, %
Гуммиарабик	91	4
Синтреин	95	4

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- Исследование зависимости поверхностного натяжения SYNTRAN KL 219-CG от концентрации показало, что данный раствор имеет признаки истинного раствора. Таким образом, необходимо введение в рецептуру краски поверхностно-активного вещества для улучшения растворения компонентов и увеличения адгезионной способности композиции.
- Сравнительная оценка свойств пленок показала: изучаемый сополимер акрилата аммония не уступает дорогостоящему гуммиарабику.
- Изучение ИК-спектров выявило, что «Синтреин» является сополимером метилакрилата и аммонийной соли полиакриловой кислоты.
- Полученные результаты могут служить основой для синтеза отечественного продукта со свойствами, не уступающими Синтреину.

### Список литературы

- Краски, покрытия и растворители / Д. Стойе, В. Фрейтаг (ред.); пер. с англ. 2-го изд. под ред. Э.Ф. Ицко. СПб.:Профессия, 2012. 528 с.
- Батталини Т. Акриловые краски: основные характеристики и применение. М.: Эксмо, 2006. 79 с.
- Хайлен В. Добавки для водорастворимых лакокрасочных материалов: перевод с английского. М.: Пэйт-Медиа, 2011. 176 с.
- Григорьева М. Е. Разработка водно-дисперсионных лакокрасочных материалов противокоррозионного назначения на основе латексов фосфорсодержащих стирол-акрилатных сополимеров / Дисс. ... канд. Техн. наук. 2008. 103 с.
- Технология полимерных материалов: учеб. пособие/ А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов и др.; под общ. ред. В.К. Крыжановского. СПб.: Профессия, 2008. 544 с.
- Wohlfarth C., CRC Handbook of thermodynamic data of copolymer solutions. CRC press, 2001. 504 с.
- <http://www.interpolymer.com/contentmgr/showdetails.php?id=796>
- Lvova S.A. Osovskaya I.I. Kovzhina A.A. //12<sup>th</sup> International Saint- Petersburg Conference Scientists. Saint- Petersburg, 2016. Р. 109.
- Хасанов А.И. Ефремов Е.А. Хасanova М.И. Гарипов Р.М. // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 11. С.53-59.
- [http://www.eastman.com/Literature\\_Center/M/MR329.pdf](http://www.eastman.com/Literature_Center/M/MR329.pdf)

## FILM FORMER BASED ON AMMONIUM ACRYLATES COPOLYMER

I.I. Osovskaya, S.A. Lvova

St.Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, The Higher School of technology and power engineering

The purpose of my researches is using of solution ammonium acrylates copolymer in art paints and replacement of expensive arabic gum. The significance of a problem is explained by an insufficient use of pollution-free water-soluble polymers in coating compositions. In the work, the surface characteristics and film-forming ability, structure of ammonium acrylates copolymer are analyzed.

**Keywords:** ammonium acrylates copolymer, arabic gum, film-forming, IR spectroscopy, method du Nouy.

### Об авторах:

ОСОВСКАЯ Ираида Ивановна – кандидат химических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, e-mail: iraosov@mail.ru

ЛЬВОВА Светлана Александровна – магистр, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Высшая школа технологии и энергетики, e-mail: lsa.sveta@yandex.ru