

Особенности формирования фторолефино-акрилатных композиционных покрытий

Э.А. СУХОЛЕНЦЕВ, Т.В. СУХОЛЕНЦЕВА, С.Б. ЗАЙЧЕНКО, К.Э. СУХОЛЕНЦЕВ, Н.Б. ВЛАДИМИРСКАЯ

НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону
fulcrum81@inbox.ru

Изучен процесс получения покрытий из водных фторолефино-акрилатных композиций. Методом ИК-спектроскопии установлено, что формирование покрытия происходит уже в ходе первого часа с последующим закреплением структуры и образованием принципиально нового материала в течение следующих 24 часов при нормальных условиях.

Ключевые слова: фторолефино-акрилатная композиция, ИК-спектроскопия, микротвердость

The process of obtaining water-soluble coatings out of fluoro olefin acrylic composites is studied. IR spectroscopy is shown to establish that the coating formation takes place already within the first hour, with the subsequent structure hardening and the formation of a principally novel material within the next 24 hours under the normal (standard) conditions.

Keywords: fluoro olefin acrylic composite, IR spectroscopy, microhardness

Производство многих промышленных изделий связано с применением композиций быстроотверждающихся при невысоких температурах [1]. При этом все большее распространение находят композиции на основе олигомер-полимерных и полимер-полимерных смесей, позволяющих путем комбинации и варьирования компонентов получать покрытия с необходимым комплексом свойств, в том числе и с пониженной температурой отверждения. Причем в технологии нанесения покрытий, с учетом мировой тенденции сокращения использования органических растворителей, доля материалов на водной основе неуклонно возрастает [2].

В настоящей работе приводятся результаты исследования процесса образования покрытий из фторолефино-акрилатных смесей, сформированных при нормальных условиях (комнатная температура и атмосферное давление).

Экспериментальная часть

Фторолефины использовались в виде суспензий, представляющих собой взвесь тонкодисперсного полимера в воде, средний размер частиц которых составлял 5–20 нм. Покрытия, получаемые из таких суспензий, сохраняют присущие фторолефинам высокие антиадгезионные, антифрикционные и диэлектрические характеристики, стойкость к перепадам температур и различным агрессивным средам. Однако существенным технологическим недостатком таких покрытий является необходимость их высокотемпературного отверждения [3]. Одним из возможных путей устранения указанного недостатка является введение в систему сополимеров, содержащих гидроксильные и метилольные группы [4], например, акрилатов, которые, благодаря высокой атмосферо-, водо-, масло- и солестойкости, стойкости к УФ-облучению, а также комплексу физико-химических свойств находят широкое применение как пленкообразователи [5].

В качестве акриловой составляющей в композиции выбраны водные дисперсии сополимеров стирола с бутилакрилатом. Средний размер частиц составлял 100–150 нм. Выбор такого материала обусловлен как возможностью пленкообразования при нормальных условиях, так и отсутствием в дисперсии токсичных и пожароопасных растворителей.

Полимер-полимерную смесь готовили путем механического смешения исходных компонентов. Исследуемая композиция представляет собой, таким образом, дисперсию частиц полимеров в единой дисперсионной среде – воде. Выбранные компоненты имеют близкие значения рН (7,4 – для используемой суспензии фторолефина и 7,0 – для акрилатной составляющей), размеры частиц полимеров находятся в наномет-

ровом диапазоне [6]. На поверхности акрилового компонента имеются гидрофильные полярные группы. Все это обеспечивает стабильность системы, формирующей пленку максимально замкнутой структуры с плотной упаковкой частиц и не вызывающей увеличения ее гидрофильности [4].

Доли компонентов варьировались в сторону увеличения фторолефиновой составляющей и, соответственно, уменьшения доли акрилата. Для выбора оптимального состава исследовались смеси, в которых исходные компоненты находились в соотношениях 1:1, 1,5:1, 2:1 (составы 1, 2 и 3 соответственно).

Структурные изменения, происходящие в процессе формирования покрытия из водных фторолефино-акрилатных смесей, изучали с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра Varian Excalibur 3100 FR-IR, реализующего метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Снимались и анализировались спектры как жидких образцов исходных компонентов и исследуемых составов, так и полученных твердых пленок в диапазоне от 3700 см⁻¹ до 400 см⁻¹. Структурообразование изучали в динамике через 1, 24, 25, 40, 85 и 150 часов после приготовления рабочих составов, а также в процессе формирования покрытий на их основе.

Величину рН, основную вязкость исследуемых составов, время высыхания и внешний вид покрытия, его стойкость к статическому воздействию воды определяли по ГОСТ 52020-2003, адгезию покрытия к подложке – по ГОСТ 15140, микротвердость, как косвенный метод определения степени отверждения, измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 20 г.

Используемые композиции перед нанесением на подложки выдерживались при комнатной температуре в течение часа. При этом вязкость находилась в пределах 12–14 с, рН = 7,2–7,0. Пленки наносились на предварительно обезжиренные керамические, бетонные, деревянные и металлические поверхности в два–три слоя разными способами: распылением, кистью, валиком. Сушка покрытий осуществлялась естественным путем при комнатной температуре (18–23°C). Предварительная сушка – 15 мин, окончательная – 24 часа.

Во всех ИК-спектрах установлено присутствие характеристических полос поглощения, положение и интенсивность которых более или менее постоянны. Это позволяет не только подтвердить состав использованных образцов, проследить процесс пленкообразования, но и говорить о послойной однородности полученных покрытий.

При изучении спектров образцов растворов, как видно из результатов, приведенных в таблице 1, у всех исследованных

составов обнаружены идентичные полосы поглощения разной интенсивности, соответствующие частотам поглощения валентных колебаний функциональных групп -ОН при $3377,6 \text{ см}^{-1}$, -СН, -СН₂, -СН₃ в области $2959,8 \text{ см}^{-1}$, -СН₂ при 1452 см^{-1} и в области 1423 см^{-1} в цепочке -СН₂-СО-, а также деформационные колебания группы -СН в области 1368 см^{-1} , характерные для всех веществ, содержащих метильную группу и группу -СО-СН₃. Также в спектрах присутствует интенсивная полоса поглощения в области $1700-1697 \text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы, а широкая интенсивная полоса поглощения в области $1644-1640 \text{ см}^{-1}$ характерна для связи С=C и -СН при бензольном кольце. Присутствие фторолефиновой составляющей подтверждают две интенсивные полосы поглощения в области $1212-1211 \text{ см}^{-1}$ и 1153 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям группы С-F [7, 8]. Спектры, соответствующие исследуемым составам, снятые в динамике полностью повторяют картину свежеприготовленных, что свидетельствует об их стабильности. Композиция агрегативно устойчива в течение 6 месяцев.

Наличие на поверхности акрилатов гидрофильных полярных групп способствует повышенной устойчивости системы в целом в результате увеличения размеров гидратных оболочек [4]. И хотя через месяц наблюдается некоторое расслоение смеси, однако ее кинетическая устойчивость легко восстанавливается незначительным механическим перемешиванием. Так как расслоение не сопровождается потерей агрегативной устойчивости композиции, то оно обратимо и не является препятствием для дальнейшего использования исследуемых составов.

Поскольку акрилатная составляющая содержит полярные группы, то следует ожидать, что при пленкообразовании слипание частиц будет проходить при большем обезвоживании системы и, следовательно, при более плотной упаковке частиц в пленкообразующем геле, что и подтверждается на ИК-спектрах пленок.

В процессе формирования покрытий картина спектров меняется. Уже через час после нанесения всех исследуемых составов отмечается отсутствие в спектрах пленок мощной полосы поглощения в области 3377 см^{-1} , что связано с удалением воды в результате коагуляции композиции на подложке. Также исчезает широкая интенсивная полоса поглощения в области $1644-1600 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о происходящем процессе полимеризации. При этом появляется слабоинтенсивная полоса поглощения в области 1602 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям группы -СН ароматического кольца.

В пленке с большей интенсивностью, чем в растворе, повторяются характеристические полосы поглощения при $699-697 \text{ см}^{-1}$, соответствующие конформационным колебаниям группы -СН в производных бензола и группы -CF в области $637-635 \text{ см}^{-1}$. Наблюдаемый сдвиг полос поглощения группы -CF в дальнюю область с $1211-1219 \text{ см}^{-1}$ и 1153 см^{-1} соответственно до 1204 см^{-1} и 1147 см^{-1} , а карбонильной полосы поглощения в ближнюю область с 1697 см^{-1} до 1729 см^{-1} [7, 8], свидетельствуют об изменении структуры исследуемых пленок по сравнению с растворами.

Данные ИК-спектроскопии показали, что реализация пространственно сшитой структуры при формировании пленки происходит уже в течение первого часа по связям С=C, >С=О, С-F. При этом на подложке образуется качественно новое соединение, определяющее в дальнейшем комплекс свойств покрытия, сформированного в нормальных условиях. Изучение свойств покрытий через 1, 24 и 150 часов их формирования позволяют предположить, что аутоадгезионные процессы, происходящие на заключительной стадии пленкообразования, завершаются по истечении 24 часов (табл.1), поскольку за это время микротвердость покрытий, как косвенный показатель степени отверждения, достигает максимальной величины.

Таблица 1. Физико-механические свойства покрытий.

Номер состава, из которого формировалось покрытие	Микротвердость, мПа, покрытия, сформированного за время, час			Водопоглощение, %
	1	24	150	
1	33	47	48	7,1
2	26	32	33	7,5
3	22	29	31	6,8

На подложке, независимо от ее типа, образуется однородная без морщин и кратеров гидрофобная пленка, характеризующаяся низкой способностью сорбировать воду, а также равноудинаковой высокой адгезией.

Выводы

1. Показана принципиальная возможность формирования в нормальных условиях композиционных покрытий из водных растворов, содержащих фторолефины и акрилаты.

2. Полученные результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют об образовании на подложке фактически нового материала, объединяющего в себе свойства как фторолефина, так и акрилата.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта Южного федерального университета №213.01-2014/005ВГ

Литература

1. Чередникова Е.Г. и др. //ЛКМ, 1991, №3. с.30
2. Богомолова Е.П. //ЛКМ, 1991, №5. с.39
3. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена /Обзор информ. М.: НИИТЭХИМ, 1980, 26 с.
4. Толмачев И.А., Верховланцев В.В. Новые воднодисперсионные краски. Л.: Химия, 1979, 104 с.
5. Аристова Л.Н., Плюснина А.И., Зверева Г.В.//ЛКМ, 1991, №3, с.50
6. Герасин В.А. и др. //Успехи химии, 2013, т.82, №4, с.303-332
7. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963, 590 с.
8. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, 472 с.