

РОЗРОБКА НОВИХ МОРОЗОСТІЙКИХ ПОКРИВНИХ СКЛАДІВ НА БАЗІ ПОЛІАКРИЛАТІВ

У статті розглянуто вплив пластифікаторів алкілкарбокситаноламінів на фізико-механічні та теплофізичні властивості полімерних плівок при розробці морозостійких покривних композицій. Показано ефективність даних пластифікаторів та розроблено нові морозостійкі покривні склади.

Influence of plastifiers on the physically-mechanical and thermal properties of polymeric films for creation of cold-resistant coverings is investigated. Efficiency of the offered plastifiers it is shown. New cold-resistant polymeric compositions it is developed.

Ключові слова: покриття, акрилат, морозостійкість, пластифікатор.

Постановка проблеми у загальному вигляді

При транспортуванні, зберіганні та експлуатації виробів із шкіри в зимових умовах необхідно, щоб покриття не руйнувались. Особливо це є актуальним для деяких видів шкір для взуття, технічних та лимарних. Волокниста структура шкіри внаслідок різноманітних методів дублення, жирування та висушування характеризуються достатньою еластичністю і є достатньо морозостійкою. Руйнуватися в умовах низьких температур може лише покриття. Тому розробка нових морозостійких покривних складів на базі вітчизняних матеріалів є одним з напрямків удосконалення покривного фарбування шкір [1].

Морозостійкість покриття залежить від багатьох факторів, найважливішими з яких є природа та хімічний склад плівкоутворювача. Найвищою морозостійкістю характеризуються покриття на основі співполімерів бутадієну з іншими мономерами, що пояснюється дуже низькою температурою склування полібутадієну [2].

Аналіз останніх досліджень

Покриття на основі співполімерів акрилатів і метакрилатів мають, як правило, невисоку морозостійкість. Попередні дослідження показали, що полімерні плівки на основі метакрилату мають інтервал склування $-1...+8$ °С, а плівки на основі співполімеру МБМ-3, що характеризується значно кращою морозостійкістю - $-13...-1$ °С тощо [3].

На сьогодні в шкіряному виробництві використовується нова співполімерна акрилова емульсія Рузин-33, що також характеризується підвищеною морозостійкістю. Однак, полімерні плівки, отримані на її основі, мають недостатнє видовження ($\epsilon \approx 700...800$ %), що ускладнює використання даного плівкоутворювача у покривному фарбуванні, особливо для виробництва еластичних шкір.

Постановка завдання

Для досягнення необхідних показників еластичності й тягучості покривних плівок до складу покривних композицій слід вводити пластифікатори, які також дають змогу дещо знизити температуру склування полімеру. Тому основним завданням даного дослідження є вивчення впливу активних пластифікаторів алкілкарбокситаноламінів на фізико-механічні властивості та морозостійкість покривних плівок.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктами досліджень є полімерні плівки, отримані на основі співполімерної акрилової емульсії Рузин-33 та акрилової емульсії Барвакрил (БА) (фірма "Барва"), а також пластифікатори алкілкарбокситаноламіни нафтоєвих і жирних кислот (відповідно АКЕА НК і АКЕА ЖК), детально описані в роботах [3, 4].

Визначення властивостей полімерних плівок та покриття на шкірі виконано за існуючими стандартними методиками [5], а температуру склування (T_c) полімерів визначали за методом диференціальної скануючої калориметрії [6, 7].

Виклад основного матеріалу

Вплив пластифікаторів на властивості полімерних плівок характеризується зміною їх фізико-механічних показників (рис. 1). Виявлено, що пластифікатори АКЕА НК і АКЕА ЖК не лише змінюють фізико-механічні властивості полімерних плівок, але й зміщують інтервал склування полімеру в низькотемпературну область, тобто підвищують морозостійкість (рис. 2).

В результаті досліджень показано, що алкілкарбокситаноламіни АКЕА НК та АКЕА ЖК, при невеликих концентраціях (2,5...7,5 % маси полімеру) проявляють хороші пластифікуючі властивості щодо полімерних плівок, підвищуючи їх модуль еластичності та межу міцності при розриві. Також помітно зростає видовження досліджуваних полімерних плівок, набуваючи максимальних значень близько 1100...1200 % в інтервалі 5,0...10,0 % АКЕА НК та АКЕА ЖК. Пластифікатор АКЕА ЖК проявляє дещо слабший вплив на фізико-механічні характеристики плівок (рис. 1 б).

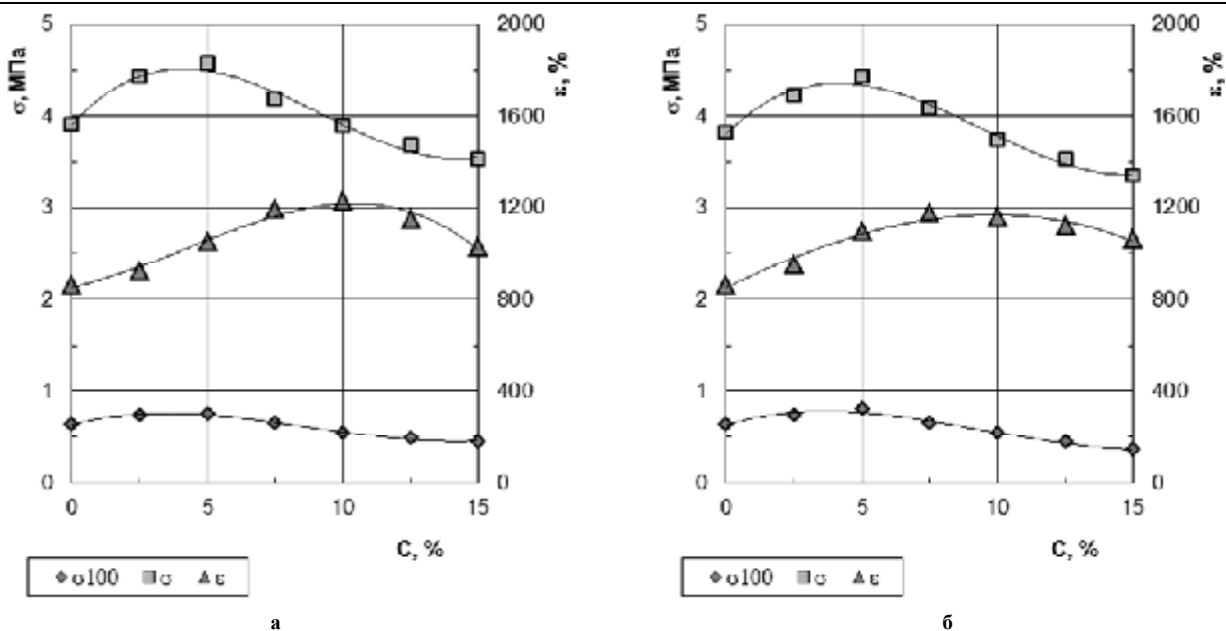


Рис. 1. Вплив пластифікатора АКЕА НК (а) та АКЕА ЖК (б) на фізико-механічні властивості полімерних плівок Рузин-33: s_{100} – модуль еластичності при 100 %-вому видовженні, МПа; s – межа міцності при розриві, МПа; e – відносне видовження при розриві, %

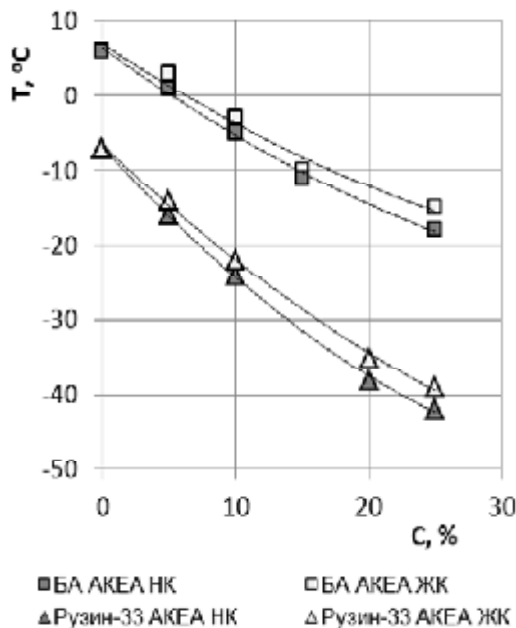


Рис. 2. Вплив природи і вмісту АКЕА на температуру склування полімерних плівок

Більш ефективно зниження температури склування полімерів відбувається під дією пластифікатора АКЕА НК, особливо для полімеру Рузин-33, що характеризується нижчою T_g у порівнянні з Барвакрилом БА (рис. 2). Так, при додаванні 5,0...10,0 % АКЕА НК та АКЕА ЖК від маси полімеру температура склування плівок знижувалась відповідно на 6,0...12,5 та 8,5...16,5 °С.

У випадку спільного використання емульсії Рузин-33 та більш м'якої, але неморозостійкої емульсії Барвакрил за рахунок сприятливих умов полімеризації спостерігається деяке зміцнення структури полімерних плівок, особливо при співвідношенні акрилатів БА:Рузин-33 = 30:70 (у перерахунку на сухий полімер) (рис. 3 а).

Відомо, що морозостійкість полімерних покриттів підвищується при добавках низькомолекулярних пластифікаторів. При невеликих добавках пластифікатору морозостійкість поліпшується лише при використанні м'яких полімерів. Покриття на основі твердих полімерів стають морозостійкими тільки при високих концентраціях пластифікатору [2].

При суміщеному використанні акрилатів пластифікатори більш плавно впливають на міцність та видовження полімерних плівок, таким чином розширюючи інтервал використовуваних концентрацій останніх, що дозволить варіювати властивостями покриттів залежно від призначення шкіри (рис. 3 б). Одночасно, спостерігається і більш інтенсивний вплив на T_g композиційного матеріалу, особливо при невеликому вмісті АКЕА в структурі полімеру.

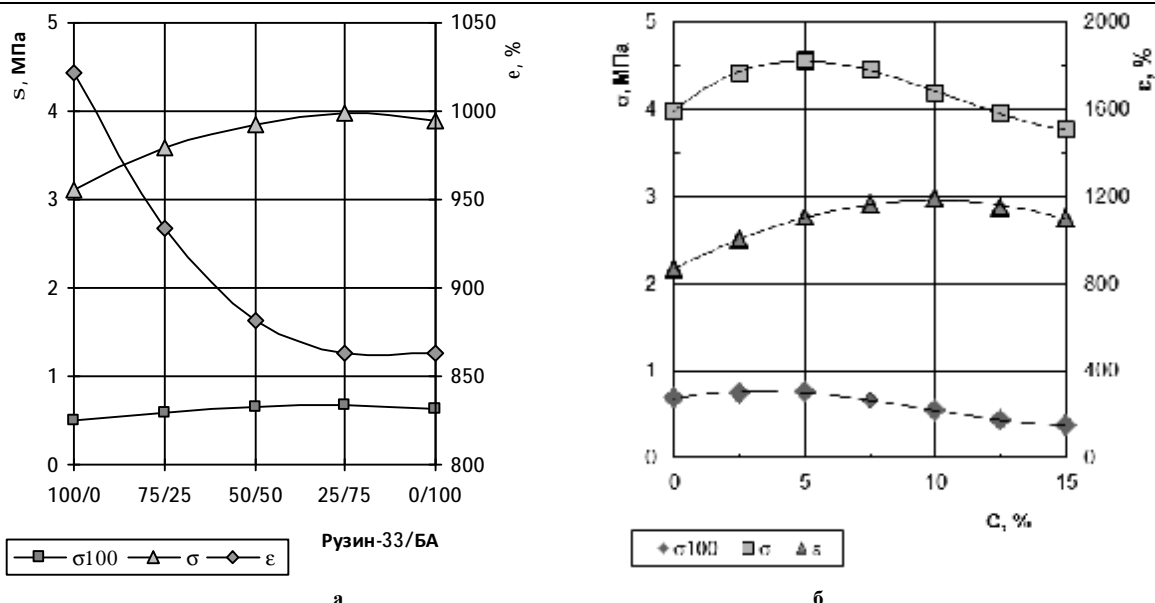


Рис. 3. Вплив природи плівкоутворювача (а) та витрати пластифікатора АКЕА НК (б) на фізико-механічні властивості полімерних композиційних плівок Рузин-33-БА: σ_{100} – модуль еластичності при 100-відсотковому видовженні, МПа; s – межа міцності при розриві, МПа; ϵ – відносне видовження при розриві, %

Отже, суміщення полімерних матеріалів різної твердості та додавання активного пластифікатора, що утворює з полімерними матеріалами фізико-хімічні взаємодії, значно краще підвищує морозостійкість плівок, ніж лише додавання пластифікатора.

Додавання пігментів у вигляді пігментних паст з різними за природою зв'язуючими речовинами також істотно впливає на фізико-механічні показники покриття. Для отримання покривних фарб використовували коричневий пігментний концентрат на основі казеїну та безказеїнову пігментну пасту на основі метилцелюлози, які готувалися з використанням одного мінерального пігменту редоксайду. До складу покривних фарб входили наступні компоненти, мас. ч.:

пігментний концентрат (25 %-вий)	- 0...24
воскова емульсія (20 %-ва)	- 2
емульсія Рузин-33 (38%-ва)	- 25
емульсія БА (40 %-ва)	- 11
пластифікатор АКЕА НК	- 0,7...1,4
вода	до 100

Окремо формувалися покриття з використанням казеїнового пігментного концентрату та безказеїнової пігментної пасту. Результати досліджень свідчать, що вміст пігменту в покривній плівці та природа зв'язуючого помітно впливають на фізико-механічні характеристики покриття (рис. 4).

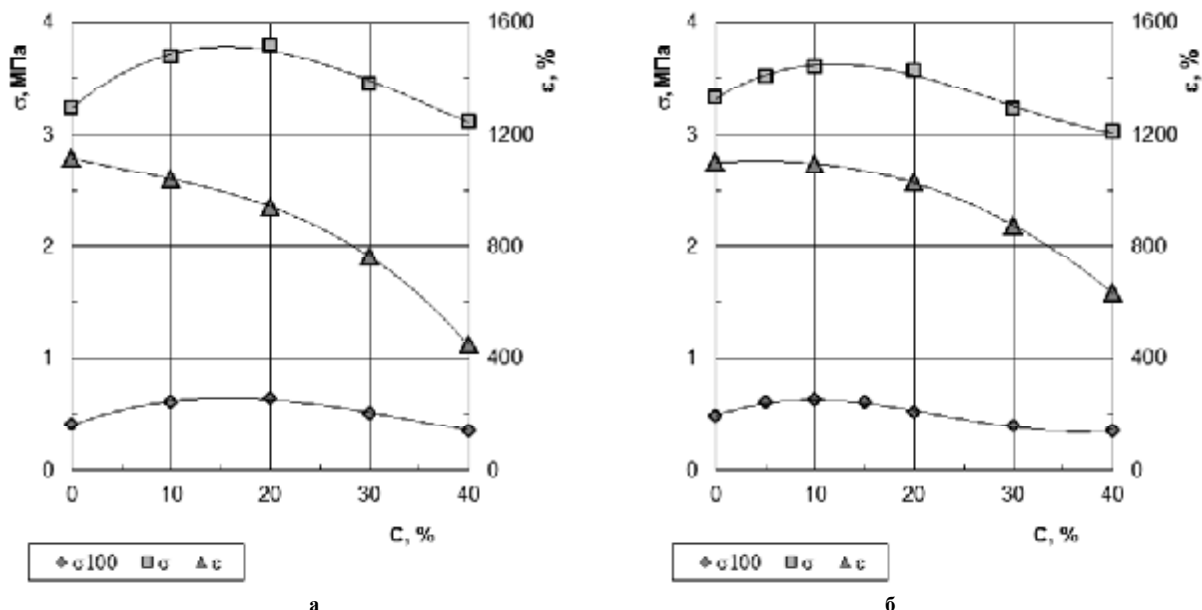


Рис. 4. Вплив вмісту пігменту і природи зв'язуючого казеїну (а) та метилцелюлози (б) на фізико-механічні властивості полімерних плівок: σ_{100} – модуль еластичності при 100-відсотковому видовженні, МПа; s – межа міцності при розриві, МПа; ϵ – відносне видовження при розриві, %

Так, абсолютні значення показників міцності покриттів нижчі, ніж аналогічні характеристики чистих полімерних плівок, що пояснюється присутністю в останньому випадку в покривній плівці окрім полімерів ще й інших компонентів, які можна розглядати як наповнювачі полімерних плівок. Збільшення вмісту пігментів у покривній фарбі помітно знижує характеристики покриття, однак у всіх випадках спостерігаються максимальні значення міцності та еластичності плівок. Така закономірність пояснюється більш компактним формуванням об'єму покриття при додаванні невеликих кількостей пігментів та поступовим розпушуванням їх структури при подальшому зростанні вмісту пігментів у покривних плівках.

Слід відмітити, що при використанні казеїнового пігментного концентрату спостерігаються дещо вищі показники міцності плівок у порівнянні з пігментною пастою на основі метилцелюлози, однак тягучість плівок, яка характеризується відносним видовженням при розриві, зберігає кращі показники у останньому випадку. Це явище можна пояснити деякою жорсткістю казеїну, який додається до покривної фарби разом з концентратом.

Крім хороших фізико-механічних властивостей покриття має характеризуватись рядом експлуатаційних характеристик, таких як адгезія до шкіри, стійкість до багаторазового вигину та гігієнічними показниками. Для вивчення цих властивостей на напівфабрикат типу "красі" наносили покривні композиції, що відрізнялись вмістом пігментного концентрату. Склади покривних композицій наступні, (мас. ч.):

пігментна паста (25 %-ва)	- 0...24
воскова емульсія (20 %-ва)	- 2
емульсія Рузин-33 (38%-ва)	- 25
емульсія БА (40 %-ва)	- 11
пластифікатор АКЕА НК	- 1,1
вода	до 100

Результати досліджень свідчать про те, що всі варіанти покриття на шкірі мають високі показники адгезії покривної плівки. Максимальні значення адгезії покриття спостерігаються при вмісті казеїнового пігментного концентрату 5...8 % від маси полімерів. З підвищенням вмісту пігменту в покривному складі адгезія покриття поступово знижується, що цілком пояснюється зниженням фізико-хімічної взаємодії та зменшенням зв'язків водневих та сил Ван-дер-Ваальса між полімером та білком шкіри. Однак, показники адгезії в усіх варіантах задовольняють технологічні вимоги.

Стійкість до багаторазового вигину та мокрого тертя знижується зі збільшенням кількості пігменту в покривному складі. При використанні пігментних паст на основі метилцелюлози досліджувані показники мають дещо вищі значення у порівнянні з казеїновими концентратами за умови однакової кількості пігменту в покритті.

Важливими показниками покриття на шкірі є гігієнічні властивості. Паропроникність та повітропроникність незначною мірою знижуються при зростанні кількості пігменту в покритті. При використанні казеїнових концентратів гігієнічні властивості дещо вищі. Показники відносної паропроникності не поступаються аналогічному показнику взуттєвих шкір.

Отже, на основі отриманих показників якості покриття можна запропонувати для подальших досліджень покривні композиції наступного складу, (мас. ч.):

пігментна паста (25 %-ва)	- 5...8
воскова емульсія (20 %-ва)	- 2
емульсія Рузин-33 (38%-ва)	- 25
емульсія БА (40 %-ва)	- 11
пластифікатор АКЕА НК чи АКЕА ЖК	- 1,1...1,3
вода	до 100

Дані покривні складу забезпечують отримання покривних плівок на шкірі з високими фізико-механічними властивостями, експлуатаційними й гігієнічними показниками та морозостійкістю. Однак, необхідно виконати додаткові дослідження впливу співвідношення складових покривної композиції на властивості покриття та провести оптимізацію покривного складу і процесу формування покриття.

Висновки

Досліджено властивості полімерних плівок на основі нової співполімерної акрилової емульсії Рузин-33. Показано, що при суміщенні її з емульсією Барвакрил та під впливом активних пластифікаторів алкілкарбокситаноламінів відбувається покращення фізико-механічних показників полімерних плівок та зниження температури склування полімерного матеріалу. Розроблені на основі даних полімерних композицій та пластифікаторів покривні складу дають змогу отримати покриття на шкірі з високими показниками міцності, експлуатаційними та гігієнічними властивостями. Необхідно також провести оптимізацію розробленого покривного складу і процесу формування покриття.

Література

1. Зурабян К.М. Отделка кож / К.М. Зурабян, Л.И. Байдакова. – М. : Легк. и пищ. пром-сть, 1984. – 184 с.
2. Дубиновский М.З. Покрывное крашение кож / Дубиновский М.З. – М. : Легпромбыгиздат, 1985. – 121 с.
3. Касьян Э.Е. Калориметрические исследования модифицированных полиакрилатов / Э.Е. Касьян,

А.Г. Данилкович, В.А. Виленский // Изв. вузов. Технол. легкой пром-сти. –1989. – № 4. – С. 59–62.

4. Касьян Э.Е. Коллоидно-химические свойства акриловых грунтующих композиций, содержащих алкилкарбокситаноламины / Э.Е. Касьян, А.Г. Данилкович, А.Г. Жиготский // Изв. вузов. Технол. легкой пром-сти. – 1989. – № 5. – С. 64–67.

5. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра / Данилкович А.Г.– К. : Фенікс, 2006. – 340 с.

6. Касьян Е.С. Теплофізичні властивості поліуретанбарвників / Е.С. Касьян // Вісник Хмельницького національного університету. – 2009. – № 1. – С. 154–160.

7. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров / Годовский Ю.К. – М. : Химия, 1976. – 216 с.

Рецензент: д.т.н. Либа В.П.
Надійшла 13.2.2012 р.

УДК 628.314.2

Е.Г. КУЗНЕЦОВА, Ю.Г. САРИБЕКОВА
Херсонский национальный технический университет

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПОСЛЕ ПРОМЫВКИ ШЕРСТИ

В работе исследована эффективность катионных и анионных производных полиакриламидных флокулянтов для очистки сточных вод после промывки шерсти. Показано влияние на очистку воды концентрации, времени дозировки флокулянта.

The efficacy of cationic and anionic is derived polyacrylamide flocculants for wastewater treatment of wool scouring. Shows the effect of concentration water treatment and dosage and dosing unit, time.

Ключевые слова: флокулянт, коагулянт, сточные воды, очистка.

Введение

Очистка природных и сточных вод тесно связана с охраной окружающей среды и является актуальной проблемой современности. В последние десятилетия отмечено значительное повышение в сточных водах текстильных предприятий содержания синтетически поверхностно-активных веществ (ПАВ), нефтепродуктов, тяжелых металлов и других загрязнений [1]. Сточные воды фабрик первичной обработки шерсти (ПОШ) содержат загрязнения, которые удаляются из волокон шерсти, а также реагенты, используемые при промывке. Наиболее распространенной технологией очистки сточных вод является реагентная очистка коагулянтами и флокулянтами [2–4].

Постановка проблемы

Очистка сточных вод флокулянтами и коагулянтами характеризуется низкими капитальными и эксплуатационными затратами по сравнению с другими методами очистки. Так, в результате их применения на фабриках ПОШ достигается эффективность удаления взвешенных веществ более 80%, органических веществ более 75%, а также наблюдается снижение величины ХПК до 1200 мг/л [5].

Механизм действия коагулянтов и флокулянтов основан на извлечении из воды стабилизированных и нестабилизированных поверхностно-активными веществами коллоидных и тонкодисперсных загрязнений дисперсностью менее 100 нм. К ним относятся гидрофобные (жиры, масла) и гидрофильные (белки) органические соединения и минеральные примеси (глинистые частицы). Одновременно происходит извлечение растворенных органических и минеральных загрязнений, которые адсорбируются продуктами гидролиза коагулянтов или вступают в химическое взаимодействие с реагентами, образуя труднорастворимые соединения. К таким веществам относятся анионные и катионные ПАВ, комплексные анионы металлов [6].

Многочисленные исследования [7, 8], проведенные в нашей стране и за рубежом, показали, что процесс флокуляции определяется целым рядом факторов. К ним относятся: характеристики дисперсной фазы и среды, свойства коагулянтов и флокулянтов, их концентрация, условия введения, температура среды, а также состав исходной сточной воды. Влияние этих факторов на очистку сточных вод подробно охарактеризовано в монографии Абрамова Л.И. и Запольского А.К. [9], где представлены основные закономерности очистки природных и сточных вод полиакриламидом и его анионными и катионными производными в отсутствие и в присутствии минеральных коагулянтов, а также рассмотрены наиболее эффективные способы интенсификации водоочистки.

В опытах поставленных Вейцером Ю.И. и Минцом Д.М [5] были рассмотрены теоретические основы процесса флокуляции неионными флокулянтами в комплексе с коагулянтами, что в свою очередь позволяет решить практические вопросы по повышению эффективности очистки сточных вод от высокодисперсных загрязнений.

Однако, несмотря на то, что минеральные коагулянты и полимерные флокулянты уже давно применяются в процессах очистки воды, а также флокулирующие свойства их водных растворов