

*Викладено результати досліджень впливу поліакриламідів на міжмолекулярні взаємодії. Встановлено існування складного характеру релаксаційної поведінки і зміни молекулярної рухливості, що обумовлюється зміною структури лакофарбової композиції при додаванні різної кількості модифікатора*

*Ключові слова: акрилатний лак, поліакриламід, міжмолекулярні взаємодії*

*Изложены результаты исследований влияния полиакриламида на межмолекулярные взаимодействия. Установлено существование сложного характера релаксационного поведения, а также изменения молекулярной подвижности, что объясняется изменением структуры полиэтилметакрилата при добавлении различного количества модификатора*

*Ключевые слова: акрилатный лак, полиакриламид, межмолекулярные взаимодействия*

*The results of studies of polyacrylamide influence on the intermolecular interactions are stated. The existence of the complex nature of the relaxation behavior, and changes in molecular mobility are ascertained, due to changes in the structure polyethylmetacrylate by adding different amounts of modifier*

*Keywords: acrylic paint, polyacrylamide, intermolecular interactions*

# ВПЛИВ ПОЛІАКРИЛАМІДУ НА МОЛЕКУЛЯРНУ РУХЛИВІСТЬ ПОЛІЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

**Л.Д. Масленнікова**

Кандидат хімічних наук, професор  
Кафедра хімії і хімічної технології  
Національний авіаційний університет  
пр. Комарова, 1, м. Київ, Україна 03680  
Контактний тел.: (044) 406-79-01  
E-mail: post@nau.edu.ua

**А.В. Літвінчук**

Викладач  
Київський електромеханічний технікум  
пр. Повітрофлотський, 35, м. Київ, 03037  
Контактний тел.: 063-146-63-92  
E-mail: antoninalitv@mail.ru

**Н.В. Колоніарі**

Інженер ДНДІ «Еластик»  
вул. Празька, 5, м. Київ, 02090  
Контактний тел.: 063-401-10-39  
E-mail: chica\_ua@mail.ru

**О.О. Нагорняк**

Хімік-аналітик  
ВАТ Київмедпрепарат  
вул. Саксаганського, 139, м. Київ, 01032  
контактний телефон: 093-250-89-83  
E-mail: onagornyak1@arterium.ua

## 1. Вступ

Лакофарбові матеріали – один з найбільш широко застосовуваних видів хімічної продукції. Вони займають одне із провідних місць в хімічному виробництві (у промислово розвинутих країнах на їх долю припадає близько 10% загального обсягу виробництва хімічної галузі). В останнє десятиліття в лакофарбовій промисловості спостерігається тенденція до створення матеріалів, які немістять або містять дуже малу кількість органічних розчинників. Створення екологічно чистої лакофарбової продукції – одне з головних напрямів у виробництві лакофарбових матеріалів. Використання лакофарбових матеріалів на водній основі дозволяє не лише зробити процес фарбування практично нешкідливим і пожегобезпечним, але й зекономити на вартості розчинників, вентиляції і заходах з техніки

безпеки. Крім того, використання таких лакофарбових матеріалів забезпечує ряд технологічних переваг: фарбування при підвищеній вологості повітря, нанесення фарби різними методами, швидке висихання покриття та ін.

Вдосконалення і зміна властивостей поліакрилатного дисперсного лаку поліакриламідом входить в загальну науково-технічну проблему в розробці нових ЛФМ та покриттів. Тому модифікація акрилатної лакової водної емульсії з використанням ПАА, що містить у своєму складі бокові амідні групи, які являють собою карбонільні групи з від'ємним зарядом і  $\text{NH}_2$  групи з позитивним зарядом здатні до взаємодії з позитивними і негативними зарядами акрилового дисперсного лаку, являється актуальною, а тому мету роботи можна сформулювати наступним чином:

Мета і завдання дослідження. Модифікація акрилатного лаку з оцінкою зміни структурних особливостей і молекулярної рухливості модифікованого лаку діелектричною релаксаційною спектроскопією в інтервалі частот 1 кГц – 100 кГц. Завдання дослідження полягало у вирішенні наступних задач:

- одержання зразків лакофарбової композиції з різним вмістом поліакриламідю;
- дослідження впливу модифікатора на діелектричні втрати і діелектричну проникність композиції;
- аналіз зміни структурних особливостей і молекулярної рухливості модифікованого лаку.

Дослідження в цьому напрямі слугують основою для подальшого вивчення способів модифікації дисперсного поліакрилатного лаку поліакриламідом. Одержані результати дозволять розширити можливості регулювання дисперсних лаків на основі етилметакрилату з одержанням матеріалу технічного призначення з оптимальними властивостями.

## 2. Експериментальна частина

Дослідження тангенсу кута діелектричних втрат і проникності полімерів у широкому інтервалі температур і циклічних частот – один із найбільш зручних методів вивчення молекулярної і надмолекулярної будови полімерів, молекулярних взаємодій і релаксаційних явищ.

У полімерах процес орієнтації диполів ускладнений великими розмірами молекул і сегментів, внаслідок чого він протікає в часі. Тому при дії на полімерний діелектрик змінного електромагнітного поля виникає зрушення фаз між вектором електричної складової і вектором сумарного електричного моменту, обумовленого поляризацією діелектрика, на кут  $\delta$ , який називається кутом діелектричних втрат. Це призводить до втрати частини енергії зовнішнього електромагнітного поля, прикладеного до полімерного діелектрика, внаслідок переходу в енергію у формі теплоти (діелектричні втрати), оскільки прагнення диполів орієнтуватися «по полю» приводить до переміщення різних груп атомів, пов'язаного з тертям.

Електрична провідність, діелектричні втрати та діелектрична проникність полімерів залежать від хімічного складу і структури мономерної ланки, будови макроланцюгів, способу їх укладки. Від молекулярної взаємодії в полімерах залежать рухливості вільних іонів, час релаксації і його температурні залежності, ефективні дипольні моменти мономерної ланки.

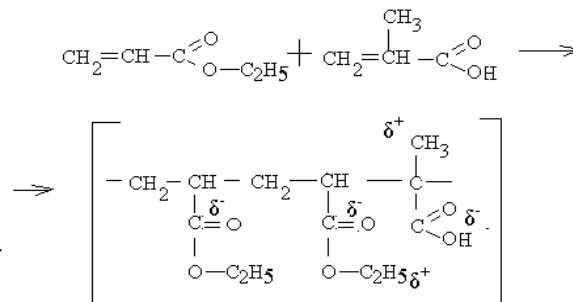
Діелектричні дослідження проводились з використанням мосту змінного струму Р5083 при частотній залежності від 5 до 100 кГц.

Міст змінного струму Р5083 призначений для автоматичного вимірювання:

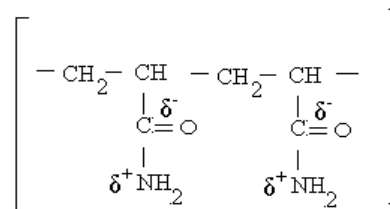
- ємності (С);
- індуктивності (L);
- активного опору (R);
- тангенса кута втрат (tg  $\delta$ );
- тангенса кута зсуву (tg  $\phi$ );
- процентних відхилень об'єктів вимірювань від заданого значення з поданням результатів вимірювання у цифровому вигляді.

За результатами вимірювань побудовані графіки залежності тангенса кута діелектричних втрат від частоти.

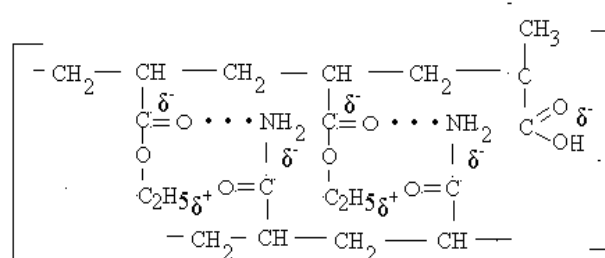
Акрилова емульсія являється продуктом взаємодії етилакрилату і метакрилової кислоти, хімізм одержання лаку можна зобразити наступним чином:



Як видно із приведеного хімізму процесу формування емульсійного лакового продукту акрилатний полімер містить негативно заряджені карбонільні групи, тобто містить надлишковий від'ємний заряд, та позитивний заряд  $\text{CH}_3$  групи. Аналогічно, надлишкові заряди містяться і в ПАА:



В зв'язку з цим, взаємодію ПАА з акрилатним полідисперсним лаком можна представити наступним чином:



Для приготування зразків була взята емульсія на основі етилметакрилату, у якості модифікатора використали ПАА.

Для виконання дослідів використовували зразки емульсії, що містить 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0, 5,0, 10,0 і 20,0 %, мас. модифікатора.

Зразки готували наступним чином: до 50 г фарби додавали 0,05 г, 0,1 г, 0,2 г, 0,4 г, 0,5 г і 2,5 г диспергатора, що становить відповідно 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,0 і 5,0 %, мас. Суміш ретельно перемішували і наносили пензликком на фільтрувальний папір. Зразки сушили протягом 12 діб при температурі 25 °С.

Дослідження молекулярної рухливості кінетичних одиниць дисперсної лакофарбової акрилополіакриламідної композиції показало, що якщо для вихідної системи (рис. 1) проявлялось три максимуми

дипольно-групового і один максимум дипольно-сегментального процесу, то для системи, що містить 0,5%; 1%; 2%; 4%; 6%; 8%; 10% ПАА можна спостерігати істотну зміну сегментальної рухливості кінетичних одиниць трьохмірної сітки. Це відбувається внаслідок того, що вказаних вище системах існує великий набір взаємодій полімерних ланцюгів, що призводить до складної поведінки молекулярної рухливості.

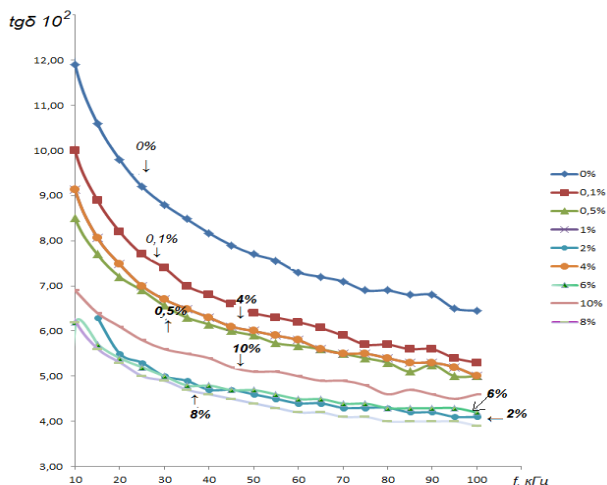


Рис. 1. Графік залежності тангенса кута діелектричних втрат модифікованого акрилатного лаку поліакриламідом, вмістом 0,1%; 0,5%; 1%; 2%; 4%; 6%; 8%; 10% та не модифікованого акрилатного дисперсного лаку

Підвищення вмісту ПАА в акрилатному дисперсному лаці приводить до зменшення значення тангенса кута діелектричних втрат, по відношенню до вихідного зразка, такі процеси свідчать про зростання щільності упаковки і відповідно про можливу зміну фізико-механічних властивостей покриття одержаного на основі такої композиції.

На рис.2 представлено графік залежності питомого опору від різного вмісту ПАА. З графіку видно, що при вмісті ПАА 4% проявляється максимальне значення опору, що свідчить про високий ступінь взаємодії макромолекул функціональних груп ПАА та етилметакрилату. При додаванні до акрилату поліакриламідом в кількості 1%, опір є найменшим, відповідно можна зробити висновок, що система є провідною за рахунок наявності вільних функціональних груп, що не провзаємодіяли.

Отже, досліджено міжмолекулярні взаємодії що виникають в дисперсному акрилатному лаці при додаванні різного вмісту поліакриламідом. Встановлено існування складного характеру релаксаційної поведінки і зміни молекулярної рухливості, що обумовлюється зміною структури лакофарбової композиції при додаванні різної кількості модифікатора та утворенням нових зв'язків.

Таким чином, викладені результати вказують на можливі підходи в регуляції властивостей сумішевої системи ПАА – акрилатний дисперсний лак, а також, як було вказано раніше, на регуляцію рухливості кінетичних одиниць модифікацією акрилатного лаку поліакриламідом, що створює як збільшення так і змен-

шення дипольно-групових та дипольно-сегментальних процесів.

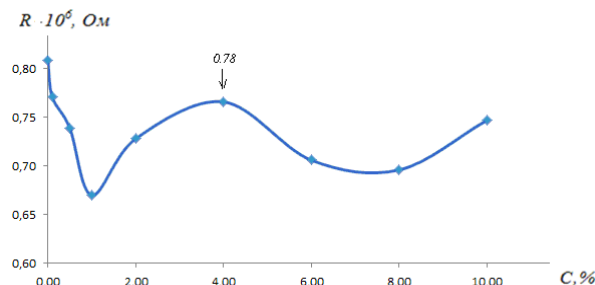


Рис. 2. Залежність питомого опору покриттів утворених дисперсною акрилатною композицією з різним вмістом ПАА

## Висновки

На основі проведених досліджень властивостей поліакрилатного покриття модифікованого поліакриламідом можна зробити наступні висновки:

1. Результати досліджень модифікованих поліакрилатних матеріалів показали на існування можливостей модифікації в широкій області із-за наявності в поліакрилаті і модифікаторі надлишкового і надлишкового зарядів.
2. Установлено, що при додаванні до етилметакрилату поліакриламідом діелектрична релаксація груп атомів дипольно-групових та дипольно-сегментальних процесів зміщується в сторону високих частот, це вказує на збільшення молекулярної рухливості. Проте важливою умовою модифікації є кількість введеного ПАА до композиції, при певних концентраціях піки процесів релаксації помітно зміщуються в сторону низьких частот, тобто молекулярна рухливість стає меншою.
3. Частотні залежності тангенса кута діелектричних втрат для композицій з різним вмістом ПАА показали, що зі збільшенням концентрації ПАА, значення тангенса кута діелектричних втрат зменшується по відношенню до вихідного зразка. Такі процеси свідчать про зростання щільності упаковки, відповідно на зміну механічних властивостей покриття утвореного на основі такої композиції.

## Література

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. - 2 изд., М., 1968 – 536 с.
2. Фабуляк Ф.Г., Иванов С.В., Масленникова Л.Д. Полимерное материаловедение: Учебник. – К.: Книжково-видавничтво НАУ, 2006. – 196 с.
3. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. Л.: Химия, 1979. 61 с.
4. Релаксационные явления в полимерах/ Под ред. Ю.В. Зеленова. – Л.: Химия, 1972. – 376 с.