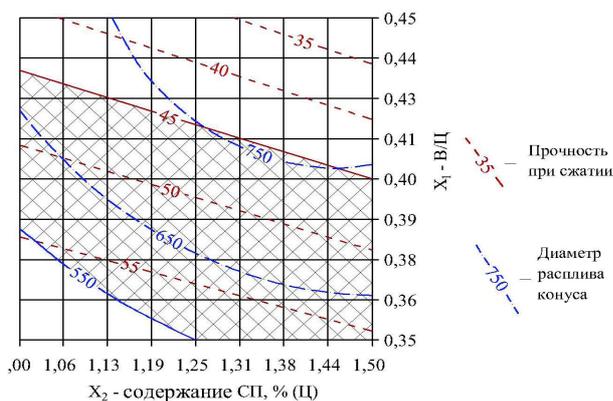


Задача оптимизации решается в соответствии с принятыми граничными значениями функций отклика: подвижность по диаметру распыла конуса должна быть не менее 550 мм (требование к смесям СУБ), прочность при сжатии — не менее 45,0 МПа (требование EN 1504 к цементным бетонам для конструкционного ремонта). Таким требованиям отвечает область оптимальных составов бетонных смесей по величине водоцементного отношения ( $V/C = 0,35...0,4$ ) и содержанию суперпластификатора (СП = 1,25...1,5% от массы цемента) при 10%-ном содержании микрокремнезема от массы цемента в смеси (рис. 3).



Рисунік 3. Область оптимальных составов СУБ

**Выводы.** Выполнена оптимизация состава самоуплотняющегося бетона по величине водоцементного отношения и содержанию поликарбоксилатного СП Adium 150 при 10%-ном содержании от массы цемента в смеси микрокремнезема Elkem Microsilica.

Для обеспечения подвижности смеси по диаметру распыла стандартного конуса не менее 550 мм, предела прочности при сжатии бетона в проектном возрасте не менее 45 МПа, область оптимальных составов лежит в пределах: ( $V/C = 0,35-0,40$ ); (СП = 1,25-1,5%).

#### СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Баженов, Ю.М. Модифицированные высококачественные бетоны / Ю.М. Баженов, В.С. Демьянова, В.И. Калашников. – М.: Изд-во АСВ, 2006. – 368 с.
2. Фаликман, В.Р. Новые эффективные высокофункциональные бетоны // Бетон и железобетон. Оборудование. Материалы. Технологии. – 2011. – №1. – С. 48–54.
3. Okamura, H. Self-Compacting Concrete/ H. Okamura, M. Ouchi// Advanced Concrete Technology.– 2003.– №1. – Р. 5–15.
4. Фаликман, В.Р. Строительно-технические свойства особовысокопрочных быстротвердеющих бетонов / В.Р. Фаликман, Ю.В. Сорокин, О.О. Калашников // Бетон и железобетон. – 2004. – №5. – С. 5–10.
5. Калашников, В.И. Через рациональную реологию в будущее бетонов // Строительные материалы XXI века. Технологии бетонов. 2007. – Часть 1. Виды реологических матриц в бетонной смеси и стратегия повышения прочности бетона и экономии его в конструкциях. – №5. – С. 8–10.
6. Саницкий, М.А. Самоущільнюючі бетони на основі модифікованих цементуючих систем / М.А. Саницкий, О.Р. Позняк, У.Д. Марущак, І.І. Кіракевич // Дні сучасного бетону: XI Міжнар. наук.-практ. конф. Запоріжжя: „Будіндустрія ЛТД”, 2010. – С. 103–108.

Матеріал постуїл в редакцію 13.03.17

#### KOVALENKO O., YUZIUK O. Optimization of composition of self - compacting concrete for repairs of hydrotechnical structures

Application of self compacting concrete (SCC) for the repair and restoration of concrete waterworks provides the ability to carry out works in a short time to fix the conditions of access to structures, reduction of energy and time-consuming process and the most complete filling large defects without vibro. It is necessary to solve the compromise the task - on the one hand, to provide high mobility of the mixture during the molding, on the other - to provide the necessary strength of hardened concrete.

УДК 667.637.222:625.75

Э.А. Тур

#### ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ВОДОХОЗЯЙСТВЕННОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

**Введение.** Акриловые сополимеры являются одним из современных плёнкообразователей для лакокрасочных материалов (ЛКМ). Они образуют долговечные УФ- и атмосферостойкие покрытия. Эти свойства оказались наиболее ценными для промышленных покрытий: фасадных и интерьерных красок, ЛКМ для металлических поверхностей, красок для горизонтальной разметки автомобильных дорог, защитных покрытий, применяемых в водохозяйственном строительстве для минеральных поверхностей. Для наружных красок важнейшим пока-

зателем является функциональная долговечность. Она зависит как от качества отвержденного покрытия, так и от уровня эксплуатационной нагрузки (в том числе от климатических условий). Поэтому определяющими при выборе наиболее долговечного защитного материала являются натурные испытания.

Основой любого лакокрасочного материала является плёнкообразующий полимер. Его назначение — образовывать когезионную плёнку на конкретной подложке (минеральной, металле, древесине, пластике), обладаю-

Тур Эліна Аркадьевна, к.т.н., доцент, заведующая кафедрой инженерной экології и химії Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267

щую определённым комплексом свойств, а также связывать все нелетучие компоненты покрытия, в особенности пигменты и наполнители, в единую гармоничную композицию [1]. Важнейшие физические свойства, обуславливающие область применения акриловых сополимеров, определяются величиной средней молекулярной массы (среднемассовой, среднечисловой), молекулярно-массовым распределением и температурой стеклования [3]. Температура стеклования позволяет определить состав синтезированного сополимера. Известно [4], что отрегулировать температуру стеклования ( $T_g$ ) в акрилатах при синтезе относительно легко, например, при помощи изменения соотношения метилметакрилата ( $T_g$  гомополимера =  $+105^\circ\text{C}$ ) к *n*-бутилакрилату ( $T_g$  гомополимера =  $+32^\circ\text{C}$ ).  $T_g$  также влияет на свойства дисперсий и вязкость растворов полимеров. Согласно [5], при высоких значениях температуры стеклования увеличивается время сушки полимерной плёнки.

Основой любого лакокрасочного материала является плёнообразующий полимер. Его назначение — образовывать когезионную плёнку на конкретной подложке (минеральной, металле, древесине, пластике), обладающую определённым комплексом свойств, а также связывать все нелетучие компоненты покрытия, в особенности пигменты и наполнители, в единую гармоничную композицию [1]. Важнейшие физические свойства, обуславливающие область применения акриловых сополимеров, определяются величиной средней молекулярной массы (среднемассовой, среднечисловой), молекулярно-массовым распределением и температурой стеклования [3]. Температура стеклования позволяет определить состав синтезированного сополимера. Известно [4], что отрегулировать температуру стеклования ( $T_g$ ) в акрилатах при синтезе относительно легко, например, при помощи изменения соотношения метилметакрилата ( $T_g$  гомополимера =  $+105^\circ\text{C}$ ) к *n*-бутилакрилату ( $T_g$  гомополимера =  $+32^\circ\text{C}$ ).  $T_g$  также влияет на свойства дисперсий и вязкость растворов полимеров. Согласно [5], при высоких значениях температуры стеклования увеличивается время сушки полимерной плёнки.

**Основная часть.** Для проведения исследований были выбраны четыре полимера, полученные методом суспензионной сополимеризации *n*-бутилметакрилата (БМА) и метилметакрилата (ММА). Согласно документации производителей, все полимеры имели среднемассовую молекулярную массу  $M_w = 60\,000 \pm 2\,000$ , представляли собой прозрачный мелкий бисер.

Начальной стадией эксперимента являлось определение температуры стеклования изучаемых полимеров. Стеклование — это процесс, при котором вещество при определённых условиях приобретает механические свойства твёрдого тела, оставаясь по структурным характеристикам жидкостью. Ряд физических свойств стеклующейся системы претерпевает значительные изменения при переходе из высокоэластического (в случае полимеров) состояния к стеклообразному. Температура стеклования — самая популярная и важная характеристика аморфных полимеров. Именно она определяет область работоспособности полимерных материалов и их теплостойкость [3].

Высокоэластичное состояние полимеров — промежуточное между стеклообразным и вязкотекучим или между стеклообразным и деструкцией (для полимеров с прочными междупочечными связями). Соответствующие температурные переходы характеризуются температурой стеклования и температурой текучести. Главным признаком высокоэластичного состояния является способность к значительным обратимым деформациям под воздействием небольших внешних сил. Некоторые линейные полимеры с жёсткой структурой не переходят в высокоэластичное состояние, а разрушаются до того, и наоборот, у полимеров с высокой термодинамической гибкостью, например, каучуков, температуры стеклования достаточно низки [4].

Особенности этого состояния вызваны тем, что тепловые колебания молекул становятся достаточно высокоэнергичными для того, чтобы отдельные звенья взаимодействующих полимерных цепей могли разрывать связи друг с другом, но при этом молекулярные нити в целом остаются связанными. Это приводит к тому, что клубки полимерных нитей достаточно легко могут распутываться, а сами нити — вытягиваться в линию, но при этом ближний порядок расположения макромолекул сохраняется. Значительную роль играют в этом поперечные связи между молекулами, которые не позволяют им скользить друг относительно друга. Полимеры без таких связей, например, невулканизированный каучук, тоже имеют некоторую сцеплённость своих нитей, за счёт перехлёстывания, зацепления петель, но такие связи непрочны (хотя они легко восстанавливаются, когда на материал перестаёт действовать внешняя сила), потому эти полимеры имеют гораздо большую пластичность [5].

Поскольку переходы между состояниями у полимеров отличаются от резких фазовых переходов обычных веществ, температурные рамки высокоэластичного состояния не являются постоянными, даже для одного и того же вещества, и зависят от режима нагревания, количества прошедших циклов нагревания-охлаждения, и других параметров. Зависят они и от степени полимеризации вещества, причём, из-за того, что температура стеклования определяется энергией взаимодействия отдельных звеньев полимерных нитей, она почти не зависит от количества этих звеньев, температура же текучести — зависит от взаимодействия макромолекул целиком, потому растёт вместе с их длиной. Таким образом, температурный диапазон высокоэластичного состояния расширяется, вместе с увеличением степени полимеризации вещества, и наоборот, уже у олигомеров эта стадия практически отсутствует [6].

Температура стеклования — это температура, при которой полимер при охлаждении переходит из высокоэластического или вязкотекучего в стеклообразное состояние. Поскольку этот переход осуществляется в интервале температур, достигающих нескольких десятков градусов, температура стеклования характеризует его условно и зависит от скорости охлаждения и способа определения. переход в стеклообразное состояние обычно происходит в довольно широком диапазоне температур.

Температура стеклования определяется химическим составом и строением цепи полимера. Наиболее низкие значения температуры стеклования характерны для неполярных полимеров с гибкими макромолеку-

лами, наиболее высокие — для полярных с жесткими макромолекулами. Точные значения температуры стеклования для высококристаллических полимеров пока не известны из-за невозможности разделить в образце аморфную и кристаллическую части [4].

В области малых значений молекулярной массы полимера, когда он при нагревании переходит от стеклообразного состояния в вязкотекучее, температура стеклования повышается с ростом молекулярной массы. Как только молекулярная масса достигает значения молекулярной массы статистического сегмента макромолекулы, температура стеклования практически перестает зависеть от молекулярной массы [7].

Введение пластификатора снижает температуру стеклования полимера согласно правилам мольных либо объемных долей, хотя в ряде случаев эти правила не выполняются. Введение наполнителя обычно приводит к повышению температуры стеклования полимерного материала, однако при малых концентрациях наполнителя, температура стеклования может снижаться [3].

Температура стеклования является важной эксплуатационной характеристикой полимерного материала, так как она соответствует верхней температурной границе теплостойкости пластмасс и нижней границе морозостойкости каучуков и резин.

Температура стеклования существенно зависит от частоты и интенсивности воздействия на полимер. Поэтому различные методы определения температуры стеклования могут давать несовпадающие значения [4].

Температуры стеклования полимеров определяли при помощи метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на термоаналитической системе TA-4000 «Mettler Toledo» (Швейцария), оснащённой программной опцией «STAR». Режим работы дериватографа следующий: чувствительность по определению массы — 200 мг/100 делений; чувствительность сигнала ДТА — 1/5, ДТТ — 1/10; чувствительность по определению температуры — 500 °C/100 делений; скорость нагрева / охлаждения

Таблица 1. Проектные характеристики исследованных сополимеров

Показатель	Полимер №1 PARALOID (США)	Полимер №2 ELVACITE (США)	Полимер №3 NEOCRIL (Нидерланды)	Полимер №4 DEGALAN (Германия)
Проектная температура стеклования (средняя точка, $T_g$ ), °C	62	61	61	64
Заявленная среднемассовая молекулярная масса $M_w$ ( $\pm 2$ )	59 000	60 000	60 000	60 000

Известно [4, 6], что важнейшей особенностью полимеров при определении температуры стеклования, является их зависимость от термической и механической предыстории.

Различные условия синтеза и переработки, термические и механические воздействия могут приводить к изменению энергетического состояния застеклованного полимера. Это проявляется в величине теплового баланса при нагревании: для повышения энтальпии твёрдых полимеров с различной предысторией до одного и того же уровня в эластическом состоянии затрачивается разное количество теплоты. При этом по величине площади под кривой энергограмм образцов с разной термической предысторией можно оценить величину межмолекулярного взаимодействия. Соответствующая природа наблюдаемых изменений может быть расшифрована инфракрасной спектроскопией [4].

10 град/мин. В качестве продуваемого газа использовали воздух, в качестве хладагента — жидкий азот. Метод ДСК позволяет регистрировать тепловой поток, который характеризует происходящие в полимере изменения в результате нагрева или охлаждения.

Рабочая ячейка ДСК оснащена керамическим сенсором, печью из серебра с плоской нагревательной пластиной. В TA-4000 (модуль ДСК-30) в качестве датчика-регистратора теплового потока, идущего от изучаемого образца или к нему, используется обычная схема ДТА приборов, но в данном случае вместо одной термопары находится пять плоских термопар из Ni – Au, уложенных на круглую стеклянную пластинку — подложку методом вакуумного напыления и соединённых в виде дифференциальных батарей: одна для образца, другая — для эталона. Обе батареи покрыты сверху тонкой пленкой из  $Al_2O_3$  для предохранения их от коррозии и механических повреждений. В центре батарей из термопар для образца и эталона имеются небольшие отверстия, куда вкладываются рабочие маленькие тигли из алюминия. В этом методе образец и эталон нагреваются или охлаждаются с одинаковой скоростью, причем их температуры поддерживаются одинаковыми. В качестве эталонного вещества в TA-4000 используется пустой запаянный тигель того объема, который используется для образца.

Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока от температур. Температура стеклования зависит не только от способа обработки результатов, но и от используемой скорости нагрева. Влияние скорости нагрева на результаты объясняется не неправильной калибровкой прибора, а особенностью кинетики перехода стеклования. Таким образом, результаты различных измерений переходов стеклования можно сравнивать только в том случае, если используются одинаковые скорости нагрева-охлаждения и одинаковые методы обсчета [3].

Проектные характеристики исследованных сополимеров приведены в таблице 1.

Высокотемпературный отжиг, которому подвергается полимер при определении температуры стеклования методом дифференциальной сканирующей калориметрии, приводит к значительной трансформации основной структуры полимера, что связано с термодинамически неравновесным состоянием материала, полученного обычным технологическим путем (в частности, методом суспензионной сополимеризации) [6]. Тепловая обработка реорганизует структуру полимера к состоянию с меньшей свободной энергией поверхности. Механизм реорганизации сложен и неоднозначен. Высокотемпературный отжиг значительно увеличивает степень кристалличности исходного материала (от 26% до 33 ÷ 34%) [7].

Было определено, что полимеры отличаются друг от друга не только температурой стеклования  $T_g$  но и

протеканием самого процесса стеклования. В таблице 2 представлены значения температур стеклования различных акриловых полимеров. Циклы (прогоны) «плавление-стеклование» повторяли дважды. Было выявлено, что для некоторых проб полимеров наблюдается достаточно большое отклонение температуры стеклования от проектного значения (таблица 1) при первом прогоне.

Кривые процесса стеклования большинства образцов характеризуются узким высоким эндопиком температуры при средней температуре стеклования на первом цикле «плавление-стеклование». Закалка образцов приводит к дальнейшему разупорядочению структуры, молекулярным перегруппировкам и удалению остаточного мономера [6]. Этот процесс отражает второй цикл — повторное «плавление-стеклование». На этом этапе происходит уменьшение либо полное исчезновение эндопика у температуры стеклования. За счёт этого стеклование протекает не только при более высокой температуре, но и в более широком интервале температур. Области стеклования акриловых полимеров приведены в таблице 2.

Для выявления причин такого разброса температур стеклования были проведены теоретические расчёты зависимости температур стеклования от состава сополимера метилметакрилата и n-бутилакрилата по уравнению Фокса-Флори (формула 1):

$$1/T_g = \omega_{MMA} / T_{g, PMMA} + \omega_{BA} / T_{g, PBA}, \quad (1)$$

где  $T_g$  — температура стеклования полимера, °C;  $T_{g, PMMA}$  — температура стеклования полиметилметакрилата, °C;  $T_{g, PBA}$  — температура стеклования полибутилакрилата, °C;  $\omega$  — массовые доли звеньев метилметакрилата и n-бутилакрилата соответственно, %.

Результаты расчётов представлены на рисунке 1. На график нанесены наиболее характерные экспериментальные точки семи из двенадцати проб полимеров. На сплош-

ной линии указаны расчётные значения средней температуры стеклования ( $T_g$ ), т. е. середины интервала стеклования. Точки в виде треугольников в поле графика соответствуют началу интервала стеклования. Легко заметить, что экспериментальные значения распределены в достаточно большом интервале составов сополимеров. Температуре стеклования технического задания (61–64°C), согласно расчётам, произведенным по формуле 1, должен соответствовать состав сополимера, содержащий около 31% (по массе) метилметакрилата (ММА). В исследованных сополимерах содержание ММА колеблется в пределах от 23 до 33% (по массе). Пониженное содержание ММА должно, предположительно, отрицательно влиять на эксплуатационные свойства композиционных материалов на основе данных сополимеров. Особый интерес представляют данные по началу интервала стеклования, т.е. по началу перехода сополимеров в высокоэластическое состояние. Согласно полученным экспериментальным данным, сополимеры с низким содержанием ММА начинают переходить в высокоэластическое состояние уже при 55°C (первый прогон процесса «плавление-стеклование»).

Для полимеров, не подвергающихся нагреву в процессе переработки (например, растворяемых в органических растворителях при производстве красок), реальной является именно температура стеклования, полученная при первом цикле.

Для проведения дальнейших исследований были приготовлены 40%-ные растворы полимеров в толуоле, определены их кислотное число и динамическая вязкость по известным методикам [8]. Также были изготовлены свободные плёнки полимеров толщиной 100 мкм на стеклянных подложках и определена их твёрдость по Кёнигу через 24 часа сушки при температуре (20±2)°C по стандартной методике [5]. Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Таблица 2. Области стеклования исследованных акриловых полимеров

№ полимера и пробы	I цикл «плавление-стеклование»			II цикл «плавление-стеклование»		
	Средняя температура стеклования (Midpoint) $T_g$ , °C	область стеклования (начало-окончание)		Средняя температура стеклования (Midpoint) $T_g$ , °C	область стеклования (начало-окончание)	
		$T_{нач.}$ (Onset), °C	$T_{оконч.}$ (Endpoint), °C		$T_{нач.}$ (Onset), °C	$T_{оконч.}$ (Endpoint), °C
1 проба 1	61,5	61,33	63,14	63,03	55,61	67,91
		1,81			12,3	
1 проба 2	61,3	61,00	63,2	61,94	53,96	67,54
		2,2			13,58	
1 проба 3	61,59	61,33	63,37	62,68	55,15	67,68
		2,04			12,53	
2 проба 1	61,11	57,89	63,93	66,24	56,71	71,11
		6,04			14,4	
2 проба 2	61,67	58,23	64,32	67,51	58,64	70,94
		6,09			12,3	
2 проба 3	61,07	57,9	63,68	63,23	55,58	69,51
		5,78			13,93	
3 проба 1	61,04	58,04	63,55	63,07	54,87	68,75
		5,51			13,88	
3 проба 2	60,70	58,15	62,98	64,36	56,95	69,15
		4,83			12,2	
3 проба 3	60,38	57,39	63,83	64,72	57,66	69,07
		6,44			11,41	
4 проба 1	55,0	45,87	60,38	62,88	53,82	68,96
		14,51			15,14	
4 проба 2	56,99	51,01	60,58	60,32	52,31	66,32
		9,57			14,01	
4 проба 3	56,4	50,24	59,34	58,96	51,22	65,88
		9,1			14,66	

Таблица 3. Сравнительные испытания 40%-ных растворов полимеров

Наименование полимера	Фактические показатели (среднее значение по 10 измерениям)		
	Кислотное число, мг КОН/г	Вязкость по вискозиметру Брукфилда RV DV-II (шпиндель 2, скорость 60 об/мин, 25°C), мПа·с	Твёрдость по Кёнигу, абс. ед.
Полимер №1	6,3	412	14
Полимер №2	6,2	425	15
Полимер №3	6,5	407	14
Полимер №4	9,2	315	5

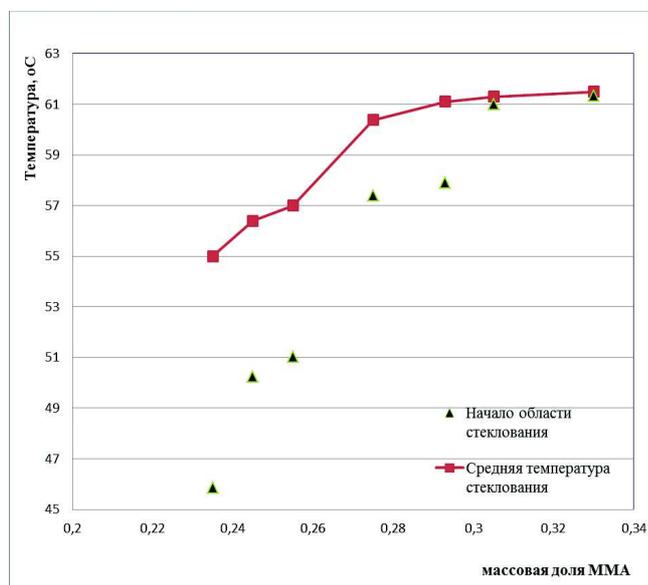


Рисунок 1. Экспериментальные температуры стеклования полимеров

Исследования показали, что раствор полимера №4, обладающего более низкой средней температурой стеклования при I цикле с более низкой температурой начала стеклования, имеет наименьшую динамическую вязкость, что свидетельствует о более низкой молекулярной массе полимера, более высокое кислотное число, что свидетельствует о гораздо большем количестве концевых групп полимерной

цепи [6]. Следствием этого явилась самая низкая твёрдость по Кёнигу свободных плёнок полимера №4. Этот показатель прочности полимерных плёнок является крайне важным и входит в технические требования, предъявляемые к лакокрасочным материалам, работающим под нагрузкой [9].

На основе данных четырёх полимеров на лабораторном диссольтвере были изготовлены краски по идентичным, предварительно разработанным, рецептурам. Краски содержали достаточно высокое количество пигментов и наполнителей, равномерно распределённых в полимерной матрице. В состав композиции вошли: 11,5 масс.% полимера, 19 масс.% толуола, 0,7 масс.% диспергатора, 2,7 масс.% пластификатора, 11 масс.% диоксида титана рутильной формы в качестве пигмента, 49 масс.% микромарморного наполнителя и комплекс функциональных добавок.

Так как высоконаполненные краски — это многокомпонентные гетерогенные системы с высокоразвитыми поверхностями раздела фаз, механизм формирования покрытий достаточно сложен. Без проведения предварительных лабораторных испытаний довольно сложно судить о стойкости покрытия как к статическому воздействию воды, так и к воздействию щелочных сред (новые бетонные и железобетонные конструкции и изделия гидротехнических сооружений). Многие эксплуатационные показатели напрямую зависят не только от рецептуры, но и от физико-химических свойств плёнообразующего полимера [10]. Результаты лабораторных испытаний красок, изготовленные на основе исследованных полимеров, и произведенных по стандартным методикам [8], приведены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты лабораторных испытаний красок

Наименование показателя	Величина показателя			
	Краска на основе полимера			
	№1	№2	№3	№4
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с соплом 4 мм при t = 21°C, с	90	92	89	79
Массовая доля нелетучих веществ, %	77	77	77	77
Время высыхания до степени 2, мин	6	6	6	6
Время высыхания до степени 3, мин	8	8	9	10
Коэффициент диффузного отражения (белизна), %	85,2	85,3	85,3	85,2
Укрывистость высушенной пленки, г/м <sup>2</sup>	155	155	155	155
Эластичность пленки при изгибе через 48 часов, Ø стержня, мм	12	10	12	12
Твёрдость пленки эмали по прибору ТМЛ, маятник А (по Кёнигу) через 48 часов, усл. ед.	0,25	0,27	0,25	0,23
Адгезия, Н/см, не менее:				
— к асфальтобетону	6,7	6,9	6,8	5,8
— к цементобетону и стеклу	9,7	9,9	9,7	8,8
Устойчивость лакокрасочного покрытия к действию 10%-го водного раствора NaOH в течение 24 часов	нет	устойчиво	нет	нет
Водопоглощение плёнки (на стекле) при толщине сухого слоя 370-380 мкм через 24 часа, %	0,27-0,3	0,23-0,25	0,27-0,3	0,41-0,45

Массовую долю нелетучих веществ, коэффициент диффузного отражения, адгезию к стеклу, водопоглощение и твердость определяли на стекле для фотографических пластинок размером 90×120×2 мм. Эластичность определяли на пластинках прямоугольной формы из алюминиевых лент размером 150×20 мм, толщиной 0,25–0,32 мм. Для определения коэффициента диффузного отражения, эластичности, времени высыхания краски наносили в один слой толщиной 90–120 мкм. Для определения твердости и адгезии к стеклу краски наносили в два слоя толщиной 200–250 мкм. Продолжительность сушки каждого слоя — 1 ч при температуре (20±2)°С. Для определения адгезии краски наносили на подложку в два слоя кистью или аппликатором. Продолжительность сушки каждого слоя составляла 10 мин. После нанесения второго слоя на краски сразу же накладывали стеклоткань, заранее обезжиренную ацетоном и высушенную, таким образом, чтобы оставшийся свободным участок стеклоткани мог быть отогнут в противоположном направлении на длину, превышающую длину подложки на 20–30 мм. Стеклоткань плотно прижимали кистью к подложке и поверх нее наносили один слой краски толщиной 80–120 мкм, полностью смачивая стеклоткань и удаляя все неровности и пузыри. Общая толщина сухой пленки под стеклотканью 150–200 мкм. Для определения укрывистости материалы наносили послойно. Толщина мокрого слоя — 20 мкм. Первый и последующие слои сушили в течение 10 мин при температуре (20±2)°С. Количество образцов для испытания каждого показателя — не менее 5 [8].

При определении массовой доли нелетучих веществ навеску краски массой (2,0±0,2) г выдерживали в течение 3 ч в термощкафу при температуре (105±2)°С, после чего взвешивали. Последующее взвешивание осуществляли через каждые 30 мин до достижения постоянной массы. Коэффициент диффузного отражения определяли на приборе ФБ-2 с геометрией 45° / 0°. Измерения производили согласно инструкции к прибору. Укрывистость определяли по методу шахматной доски. После полного укрытия окрашенную стеклянную пластинку сушили в течение 1 ч при температуре (20±2)°С и взвешивали с точностью до 0,0002 г. Адгезию определяли методом отслаивания.

Водопоглощение определяли на стеклянных подложках. Толщина сухого слоя составляла 370–380 мкм. Полученные покрытия сушили 24 ч при температуре (20±2)°С, погружали в дистиллированную воду и выдерживали в термостате 24 ч при (20±2)°С. После извлечения из воды стеклянные пластинки с покрытиями осушали фильтровальной бумагой и взвешивали с точностью до 0,001 г. Водопоглощение  $W$  (%) рассчитывали по формуле (3):

$$W = (m_2 - m_1) \cdot 100 / (m_1 - m_0), \quad (3)$$

где  $m_0$  — масса чистой пластинки, г;  $m_1$  — масса пластинки с покрытием до испытания, г;  $m_2$  — масса пластинки с покрытием после испытания, г.

За результат принимали среднее арифметическое трёх параллельных измерений, округлённых до 0,1 г. Допускаемое расхождение между измерениями не превышало 10% относительно среднего результата.

Исследование твёрдости полимерных плёнок (по Кёнигу) выявили существенные различия между поли-

мерами. Плёнка сополимера с более высокой температурой стеклования и, соответственно, с более высоким содержанием ММА, показала самую высокую твёрдость.

Определяющими показателями при лабораторных испытаниях красок и покрытий явились не только твёрдость, но и адгезия отвержденного покрытия к подложке и водопоглощение плёнок. Согласно данным таблицы 4, несомненно, лучшими физико-механическими показателями обладает краска на основе полимера №2, имеющего более высокую температуру стеклования. Её полимерная плёнка обладает более высокой твёрдостью и адгезией к подложке. Низкое водопоглощение данной плёнки свидетельствует о более высокой её сплошности, низкой пористости и даёт возможность предположить, что при эксплуатации такой материал будет обладать более высокой долговечностью.

**Заключение.** Лабораторные испытания продемонстрировали прямую зависимость физико-механических показателей красок для минеральных поверхностей гидротехнических сооружений от физико-химических характеристик плёнокообразователей — акриловых сополимеров, на основе которых краски были изготовлены. При повышении температуры стеклования полимера на 7°С, снижении кислотного числа раствора полимера с 9,2 до 6,2 мг КОН/г и увеличении твёрдости свободных плёнок полимера с 5 до 15 абс. ед. значительно улучшились физико-механические и эксплуатационные показатели красок (твёрдость, адгезия, эластичность и водопоглощение). Отличительной особенностью ЛКП на основе полимера с более высокой температурой стеклования и меньшим количеством концевых групп полимерной цепи (№2) является низкое водопоглощение в сочетании с высокими физико-механическими показателями. Кроме того, лучшая из красок (на основе полимера №2) показала устойчивость лакокрасочного покрытия к действию 10%-го водного раствора NaOH в течение 24 часов, что является крайне важным при нанесении материалов на свежий бетон и железобетонные конструкции гидротехнических сооружений, постоянно работающих с водой под напором и склонных к коррозии бетона I вида (по Москвину) — коррозии выщелачивания.

#### СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Протеклаус, П. Мишке; пер. с англ. под ред. Л.Н. Машляковского. — М.: Пэйнт-Медиа, 2004. — 548 с.
2. Зотова, Н.С. Применение акриловых смол при производстве лакокрасочных материалов / Н.С. Зотова // Лакокрасочная промышленность. — 2008. — №9. — С. 20–21.
3. Крыжановский, В.К. Технические свойства полимерных материалов / В.К. Крыжановский. — СПб.: Профессия, 2003. — 203 с.
4. Ростиашвили, В.К. Стеклование полимеров / В.Г. Ростиашвили, В.И. Иржак, Б.А. Розенберг. — Л.: Химия, 1987. — 192 с.
5. Привалко, В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров / В.П. Привалко. — Л.: Химия, 1986. — 240 с.
6. Берштейн, В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А. Берштейн, В.М. Егоров. — Л.: Химия, 1990. — 256 с.

7. Барановский, В.М. Теплофизические свойства модифицированных полимеров / В.М. Барановский. – Киев, 1983. – 126 с.

8. Карякина, М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.

9. Охрименко, И.С. Химия и технология плёнообразующих веществ / И.С. Охрименко, В.В. Верховланцев. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.

10. Тур, Э.А. Влияние состава акриловых сополимеров на физико-механические, технологические и эксплуатационные показатели экологичных разметочных материалов / Э.А. Тур, Н.М. Голуб // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2014. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 125–129.

Материал поступил в редакцию 25.02.17

**TUR E.A. The effect of physico-chemical properties of acrylic copolymers on the performance of protective coatings applied to water-management construction**

The differential scanning calorimetry were investigated in the glass transition temperature and analyzed the intervals of the glass transition of the copolymers. According to the equation of Fox-Flory calculated the compositions of the copolymers. According to the obtained experimental data it is determined that the copolymers with low contents of methyl methacrylate are beginning to move in the rubbery state at much lower temperatures. Laboratory testing of paint has demonstrated a direct dependence of physical-mechanical, technological and operational characteristics of the composition and physico-chemical properties of acrylic copolymers.

УДК 625.711+624.131

Д.С. Козловский, О.Н. Натарова

**ОСОБЕННОСТИ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ И ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕССЫ УПЛОТНЕНИЯ ЗЕМЛЯНОГО ПОЛОТНА И ОСНОВАНИЙ ДОРОЖНЫХ ОДЕЖД**

**Введение.** Как показывает практика поведение грунтов под нагрузками всегда сопровождается сложными процессами, т. к. нарушается их начальное состояние, и в грунтах возникают специфические процессы, осложняющие эксплуатацию дорожных конструкций. Ошибочная оценка их деформационно-прочностных характеристик часто бывает причиной деформаций и повреждений дорожных конструкций, поэтому необходимо не только правильно оценить свойства грунтов, но и в ряде случаев разработать способы улучшения их строительных свойств.

В современных условиях в связи с повышением требований к прочности и ровности покрытий автомобильных дорог возрастают требования к стабильности земляного полотна. За последние 20–25 лет удельная стоимость земляного полотна в общей стоимости дороги повысилась с 6–12% до 16–26%. Деформации земляного полотна, вызванные его недостаточной стабильностью, протекают длительное время и служат одной из основных причин деформаций покрытия, а в отдельных случаях и его полного разрушения.

**Анализ и методика исследований.** Анализ имеющихся данных [1] и наши исследования по влиянию степени уплотнения земляного полотна на ровность покрытия, уже после первого года эксплуатации, позволил построить график связи ровности покрытия и степени уплотнения грунтов (рис. 1).



**Рисунок 1. Зависимость ровности покрытия от степени уплотнения грунтов земляного полотна**

В настоящее время величина требуемого коэффициента уплотнения  $K_y$  для разных условий принята равной 0,92–1,0 стандартной плотности.

Следует отметить, что нормами [2] предусмотрен минимальный коэффициент уплотнения  $K_y^{min}$ . Вместе с тем только в тех случаях, когда плотность грунта не ниже требуемой, можно ожидать, что земляное полотно будет стабильным и в нем практически будут отсутствовать деформации консолидации.

*Козловский Денис Станиславович, старший преподаватель кафедры геотехники и транспортных коммуникаций Брестского государственного технического университета.*

*Натарова Оксана Николаевна, старший преподаватель кафедры геотехники и транспортных коммуникаций Брестского государственного технического университета. Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267*