

УДК 667.637.222:625.75

Э.А. ТУР, Н.М. ГОЛУБ

Беларусь, Брест, БрГТУ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕГО НА ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗМЕТОЧНЫХ КРАСОК

Плёнкообразующий полимер является основой любого лакокрасочного материала. 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].

Сополимеры метилметакрилата и бутилметакрилата являются одним из современных плёнкообразователей для лакокрасочных материалов (ЛКМ). Они образуют долговечные УФ- и атмосферостойкие покрытия. Эти свойства оказались наиболее ценными для промышленных покрытий: ЛКМ для металлических поверхностей, красок для горизонтальной разметки автомобильных дорог. Для разметочных красок важнейшим показателем является функциональная долговечность. Она зависит от качества используемого материала и уровня эксплуатационной нагрузки (типа и качества дорожного покрытия, интенсивности движения, назначений линий разметки, климатических условий, наличия искривлений и разворотов на автодороге) [2]. Поэтому определяющими при выборе наиболее износостойкого разметочного материала являются натурные испытания.

Для проведения лабораторных и натуральных исследований были выбраны два полимера, полученные методом суспензионной сополимеризации п-бутилметакрилата (БМА) и метилметакрилата (ММА). Оба полимера представляли собой прозрачный мелкий «бисер» и имели среднемассовую молекулярную массу $M_w = 60\ 000 \pm 2000$.

Исследования начали с определения температуры стеклования изучаемых полимеров. Известно, что температура стеклования является важной характеристикой аморфных полимеров. Именно она определяет область работоспособности полимерных материалов и их теплостойкость [3].

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, ДТГ – 1/10; чувствительность по определению температуры – 500 °C/100 деле-

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

Было определено, что исследованные полимеры отличаются друг от друга изменением теплоёмкости (ΔC_p) процесса стеклования, температурой стеклования T_g , а также протеканием самого процесса стеклования. Полимер № 2 показал более высокую термостабильность, что свидетельствует о более узком его молекулярно-массовом распределении [4]. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики полимеров

Показатель	Полимер №1	Полимер №2
Температура начала стеклования, °С	53,6	67,8
Температура стеклования (средняя точка, T_g), °С	58±1	63±1
Изменение теплоёмкости (ΔC_p), Дж/К	0,222	0,430
Параметры процесса:		
- температура начала термоокислительной деструкции, °С	+248	+265
- температура максимума, °С	+300	+318
- температура завершения процесса деструкции, °С	+370	+395
- потеря массы при 500°С, мг	196 (98%)	195 (97,5%)

Для проведения дальнейших исследований были приготовлены растворы полимеров в толуоле с концентрацией 40 % по массе, определены их кислотное число и динамическая вязкость по известным методикам [5]. 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) °С по стандартной методике [5]. Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнительные испытания 40 %-ных растворов полимеров

Наименование полимера	Фактические показатели (сред. значение по 10 измерениям)		
	Кислотное число, мг КОН/г	Вязкость по вискозиметру Брукфилда RV DV-II (шп. 2, скорость 60 об/мин, 25 °С), мПа·с	Твёрдость по Кёнигу, абс. ед
Полимер № 1 $T_g=(58\pm 1)$ °С	9,1	313	5
Полимер № 2 $T_g=(63\pm 1)$ °С	6,4	402	14

Исследования показали, что раствор полимера № 2, обладающего более высокой температурой стеклования, имеет более высокую динамическую вязкость, что свидетельствует о более высокой молекулярной массе полимера, более низкое кислотное число, что свидетельствует о гораздо меньшем количестве концевых групп полимерной цепи [6]. Следствием этого явилась более высокая твёрдость по Кёнигу свободных плёнок полимера № 2. Этот показатель прочности полимерных плёнок является крайне важным и входит в технические требования, предъявляемые к лакокрасочным материалам, работающим под нагрузкой [5].

На основе данных полимеров на лабораторном диссольвере были изготовлены краски для горизонтальной разметки автомобильных дорог по идентичным, предварительно разработанным, рецептурам. Краски содержали достаточно высокое количество пигментов и наполнителей, равномерно распределённых в полимерной матрице. В состав композиции вошли (в % по массе): 12 – полимера, 20 – толуола, 0,7 – диспергатора, 2,5 – пластификатора, 12 – диоксида титана рутильной формы в качестве пигмента, 48 – карбоната кальция в качестве наполнителя и комплекс функциональных добавок.

Перед натурными испытаниями были проведены сравнительные анализы вязкости красок в лабораторных условиях. Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Сравнительный анализ вязкости красок

Наименование показателя	Краска №1	Краска №2
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с соплом 4 мм при $t = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$	79	89
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с соплом 4 мм при $t = 19\text{ }^{\circ}\text{C}$	86	96
Динамическая вязкость по вискозиметру Брукфилда RV DV-II, мПа·с, ($t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, шпиндель 4, скорость 50 об/мин)	1279	1626

Кроме того, большой интерес представляло исследование водопоглощения высохших лакокрасочных покрытий до проведения натуральных испытаний. Так как высоконаполненные краски – это многокомпонентные гетерогенные системы с высокоразвитыми поверхностями раздела фаз, механизм формирования покрытий достаточно сложен. Без проведения предварительных лабораторных испытаний трудно судить о стойкости покрытия к статическому воздействию воды, так как этот показатель напрямую зависит не только от рецептуры, но и от физико-химических свойств плёнокообразующего полимера.

Для определения водопоглощения краски наносили на стеклянные подложки аппликатором. Толщина мокрого слоя составляла 390–400 мкм.

Полученные лакокрасочные покрытия сушили в течение 24 ч при температуре (20 ± 2) °С, погружали в дистиллированную воду и выдерживали в течение 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:

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

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.

Водопоглощение покрытия на основе полимера № 1 составило 0,41 % по массе, а покрытия на основе полимера № 2 – 0,3 % по массе (среднее по четырём образцам).

Таким образом, лакокрасочное покрытие (ЛКП) на основе полимера № 2, имеющего более высокую температуру стеклования, твёрдость плёнки и термическую стабильность, отличается более низким водопоглощением (0,3 %), что свидетельствует о более низкой проницаемости плёнки, её устойчивости к статическому воздействию воды. Кроме того, краска на основе полимера № 2 имеет более высокую вязкость, как и предполагалось после определения вязкости растворов полимеров.

Заключительной стадией сравнительного анализа полимеров с различными физико-химическими характеристиками явились натурные испытания. Краски, изготовленные на основе полимеров № 1 и № 2, наносили механизированным способом при помощи специальной разметочной техники на асфальтобетонное дорожное полотно в микрорайоне Дубровка (г. Брест). Устройство разметки осуществляли как со световозвращающими стеклошариками, так и без них. Распределение стеклошариков для получения световозвращающей разметки производили поверх свежешелюженного слоя краски. Разметку производили в сухую погоду по сухому, очищенному от грязи и пыли дорожному покрытию при установившейся температуре воздуха и покрытия. Расход краски составил 750 г/м². Расход стеклошариков составил 450 г/м². За износом лакокрасочного покрытия наблюдали в течение 5 месяцев. Результаты натурных испытаний представлены в таблице 4.

Натурные испытания продемонстрировали прямую зависимость эксплуатационных показателей разметочных красок от физико-химических характеристик плёнкообразователей – акриловых сополимеров. При повышении температуры стеклования полимера на 5 °С (с 58 до 63 °С), снижении кислотного числа раствора полимера с 9,1 до 6,4 мг КОН/г и увели-

чении твёрдости свободных плёнок полимера с 5 до 14 абс. ед. износ ЛКП снизился в 2 раза (от 30 до 15 %) при нанесении красок без посыпки стеклошариками и почти в 3 раза (от 20 до 7 %) при нанесении красок с посыпкой стеклошариками, имеющими адгезионно-флотационную обработку.

Таблица 4 – Результаты натуральных испытаний

Условия нанесения ЛКП и срок эксплуатации	Износ ЛКП при натуральных испытаниях, % площади поверхности	
	ЛКП №1	ЛКП №2
Без посыпки стеклошариками (тасф = 35 °С, твозд = 32 °С), 5 мес.	30	15
С посыпкой стеклошариками фракции 125–600 мкм с адгезионно-флотационной обработкой (тасф = 35 °С, твозд = 32 °С), 5 мес.	20	7
Без посыпки стеклошариками (тасф = 28 °С, твозд = 25 °С), 4 мес.	40	15
С посыпкой стеклошариками фракции 125–600 мкм с адгезионно-флотационной обработкой (тасф = 28 °С, твозд = 25 °С), 4 мес.	30	15
С посыпкой стеклошариками фракции 125–600 мкм с адгезионно-флотационной обработкой (тасф = 12 °С, твозд = 10,5 °С), 4 мес.	15	2

Отличительной особенностью ЛКП на основе полимера с более высокой температурой стеклования и меньшим количеством концевых групп полимерной цепи явилось низкое водопоглощение в сочетании с высокими физико-механическими показателями, в том числе – с низким износом, определённым при натуральных испытаниях.

Натурные испытания явились заключительной стадией разработки рецептуры красок для горизонтальной разметки автомобильных дорог и отразили реальный срок службы лакокрасочных покрытий на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зотова, Н.С. Применение акриловых смол при производстве лакокрасочных материалов / Н.С. Зотова // Лакокрасоч. пром-сть. – 2008. – № 9. – С. 20–21.
2. Костова, Н.З. Правила выбора материалов для горизонтальной разметки автодорог в зависимости от условий эксплуатации / Н.З. Костова // Промышл. окраска. – 2005. – № 2. – С. 9–11.
3. Ростиашвили, В.Г. Стеклование полимеров / В.Г. Ростиашвили, В.И. Иржак, Б.А. Розенберг. – Л. : Химия, 1987. – 192 с.

4. Крыжановский, В.К. Технические свойства полимерных материалов / В.К. Крыжановский. – СПб. : Профессия, 2003. – 203 с.
5. Карякина, М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М. : Химия, 1988. – 272 с.
6. Охрименко, И.С. Химия и технология плёнообразующих веществ / И.С. Охрименко, В.В. Верхованцев. – Л. : Химия, 1978. – 392 с.