

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И БУТИЛАКРИЛАТА, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ РАЗМЕТКИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ

Введение. Основой любого лакокрасочного материала является плёнкообразующий полимер. Его назначение – образовывать на конкретной подложке когезионную плёнку, обладающую определённым комплексом свойств, а также связывать все нелетучие компоненты покрытия, в особенности пигменты и наполнители, в единую гармоничную композицию [1].

Акриловые сополимеры являются одним из современных плёнкообразователей для лакокрасочных материалов. В настоящее время в большей степени их используют для промышленных покрытий: фасадных и интерьерных красок; эмалей, красок и грунтовок для металлических поверхностей; красок для горизонтальной разметки автомобильных дорог. Для разметочных красок важнейшим показателем является функциональная долговечность. Она зависит от качества разметочного материала и уровня эксплуатационной нагрузки (типа и качества дорожного покрытия, интенсивности движения, ширины проезжей части, назначений линий разметки, климатических условий, наличия искривлений и разворотов на автодороге) [2, 3]. Поэтому определяющими при выборе наиболее износостойкого разметочного материала являются натурные испытания.

Ранее были проведены натурные испытания красок для горизонтальной разметки автомобильных дорог, в рецептурах которых в качестве плёнкообразующего были использованы акриловые сополимеры, полученные методом суспензионной сополимеризации, различных производителей. Ряд лакокрасочных разметочных покрытий показали хорошие результаты по износостойкости [4, 5]. Поскольку иностранные производители сырья не представили полной информации относительно сополимеров, особый интерес представлял сравнительный анализ образцов (предположительно сополимеров метилметакрилата и *n*-бутилакрилата). Образцы представляли собой бесцветный «бисер» – мелкие гранулы.

С целью сопоставления молекулярной и надмолекулярной структуры акриловых сополимеров были проведены исследования методами инфракрасной спектроскопии, гель-проникающей хроматографии и рентгенодифрактометрии [6, 7, 8, 9].

ИК-спектроскопический анализ проведен для всех образцов, как в твердом, так и в жидком агрегатных состояниях. Твердые вещества препарировали методом затирания в алмазную ювенту. Инфракрасные спектры твердых образцов записаны на ИК–Фурье спектрофотометре. Условия съемки: разрешение 8 см⁻¹. Спектры записаны в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Препарирование образцов в жидком агрегатном состоянии проведено посредством приготвления растворов сополимеров [10]. Экспериментальным путем были подобраны растворитель (тетрахлорметан) и концентрация раствора: 0,769 г твердого сополимера на 100 мл растворителя. Инфракрасные спектры растворов записаны на ИК–Фурье спектрофотометре в абсолютно идентичных условиях съемки [6, 7].

Хроматограммы записаны на хроматографе класса VP-10A в абсолютно идентичных условиях съемки. Условия хроматографирования: растворитель — тетрагидрофуран; температура термостата колонок 25°C; температура термостата детектора 40°C; скорость элюирования (расход элюента) 1 мл/мин; давление 3,8 МПа. Для построения калибровочного графика использованы узкодисперсные образцы по-

лимергомологов – полистирола с известными значениями молекулярных масс [11]. Преобразование хроматограмм в кривые молекулярно-массового распределения осуществлено путем оцифровки (около 1000 точек на кривую) и расчета необходимых данных [6, 8, 9].

Рентгенограммы записаны на рентгеновском дифрактометре HZG 4A с использованием Ni-фильтра. Образцы для записи рентгенодифрактограмм готовили путем холодного прессования взвешенных гранул сополимеров [9, 12].

На первом этапе проведено сравнительное исследование химического состава акриловых сополимеров. Результаты ИК-спектроскопического анализа твердых образцов представлены в таблице 1. Приведены соотношения между положениями спектральных полос и типами колебаний групп в макромолекулах образца акрилового сополимера №1.

Таблица 1. Интерпретация инфракрасного спектра сополимера №1

Волновое число, см ⁻¹	Тип колебаний атомов в макромолекулах
2955	Асимметричные валентные колебания C–H в CH ₃ и валентные колебания C–H в CH ₂
2874	Симметричные валентные колебания C
1732	Валентные колебания C=O
1466	Деформационные колебания C–H в CH ₂
1450	Асимметричные деформационные колебания C–H в C–CH ₃
1389	Асимметричные деформационные колебания C–H в C–CH ₃
1265	Валентные колебания C–O
1242	
1180	
1153	
1065	
752	Маятниковые колебания CH ₂ в ОС ₄ H ₉

В результате проведенных исследований определено, что ИК-спектр сополимера №1 содержит все полосы поглощения полиметилметакрилата и полибутилакрилата. В высокочастотной области, близкой к 3000 см⁻¹, находятся инфракрасные полосы поглощения, соответствующие валентным формам колебания C–H в метильной группе: сравнительно интенсивная 2955 см⁻¹, менее интенсивная 2874 см⁻¹, а также две слабые полосы с промежуточными частотами. Полоса 2932 см⁻¹ обусловлена, очевидно, валентными колебаниями водородных атомов метильных и метиленовых групп. Малоинтенсивный сигнал при 2847 см⁻¹ может быть использован для идентификации метоксильной группы (O–CH₃) [11, 13]. Деформационным колебаниям метильных и метиленовых групп соответствуют слабо разрешенные полосы в области 1460 см⁻¹. Симметричные деформационные колебания водородных атомов в метильной группе ответственны за появление полосы 1389 см⁻¹. Валентным колебаниям C–O в сложноэфирных группах полиметилметакрилата и полибутилакрилата соответствуют полосы поглощения в области 1300–1000 см⁻¹. В области 1000 см⁻¹ и ниже расположены полосы, обусловленные колебаниями C–C и C–H.

Тур Элина Аркадьевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета.

Голуб Наталья Михайловна, к.х.н., доцент, доцент кафедры инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета.

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

Определено, что колебательные спектры всех исследуемых сополимеров (образцы №1-4) принципиально не отличаются ни по положению, ни по форме характеристических полос поглощения. Так, зарегистрированы абсолютные совпадения следующих частот: карбонильной группы (1732 см^{-1}) для четырех спектров и асимметричных деформационных колебаний CH_3 (1450 см^{-1}) для трех спектров. Незначительные смещения некоторых сигналов наблюдаются лишь в узком интервале частот. Например, полоса поглощения, фиксируемая у сополимера №1 и №4 при 2955 см^{-1} , для сополимеров №2 и №3 смещается к 2959 см^{-1} . Полоса 1065 см^{-1} для сополимеров №1 и №4 у сополимеров №2 и №3 сдвигается к 1069 см^{-1} . Таким образом, изменения волновых чисел не превышают 4 см^{-1} , то есть находятся в пределах инструментальной ошибки — допустимого отклонения при записи спектра [9, 14].

Далее, чтобы провести строгое сравнение, как положения и формы, так и интенсивности полос, были записаны и затем совмещены спектры растворов всех сополимеров. Выявлено, что инфракрасные спектры всех растворов сополимеров, записанные в абсолютно идентичных условиях съемки, совпадают. При полном совпадении волновых чисел и форм характеристических полос поглощения имеется несущественное различие в интенсивности некоторых сигналов. Однако эти расхождения находятся в пределах допустимого отклонения [8, 9, 11]. Таким образом, совпадение колебательных спектров растворов однозначно доказывает фактически одинаковый химический состав исследуемых сополимеров.

Известно [6], что в процессе исследований целесообразно сопоставить спектры сополимеров в разных агрегатных состояниях. Изменение агрегатного состояния может вызвать изменение частот валентных и деформационных колебаний на значительную величину. Сравнение спектров всех образцов показало, что кривые поглощения твердых сополимеров и соответствующих растворов принципиальных различий не имеют. Положение полос совпадало либо полностью, либо в пределах допустимого отклонения (например, 2959 см^{-1} для твердого и 2960 см^{-1} для жидкого образцов). Совпадение волновых чисел характеристических полос свидетельствует о том, что состав и молекулярная структура сополимеров при растворении сохраняются.

В итоге, детальный ИК-спектроскопический анализ показал, что образцы сополимеров №1-4 имеют практически одинаковый химический состав.

На следующем этапе работы определяли молекулярно-массовые характеристики сополимеров посредством гель-проникающей хроматографии. Результаты анализа представлены хроматограммами сополимеров №1-4 (рисунок 1).

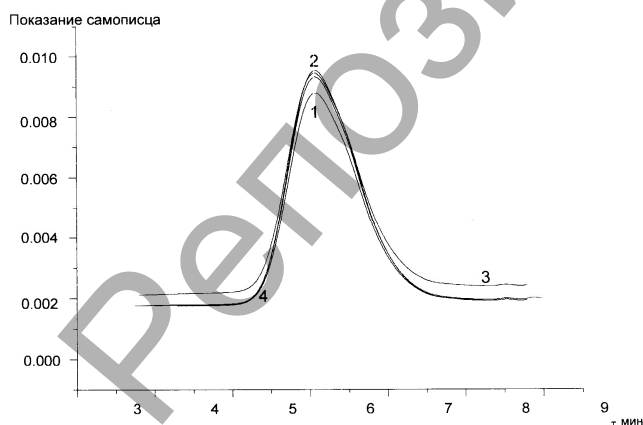


Рис. 1. Хроматограммы сополимеров №1-4

Как следует из рисунка 1, хроматограммы акриловых сополимеров незначительно отличаются друг от друга. Все хроматограммы соответствуют полидисперсным образцам, представляя собой суперпозицию перекрывающихся пиков полимергомологов [10].

Обработка хроматограмм позволила рассчитать среднемассовую (\bar{M}_w) и среднечисловую (\bar{M}_n) молекулярную массу исследуемых сополимеров, а также показатель полидисперсности:

$$K_D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}. \text{ Результаты расчетов приведены в таблице 2.}$$

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров

№ образца сополимера	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n
1	51 100	26 200	1,95
2	51 700	26 400	1,96
3	52 200	26 300	1,99
4	51 500	25 800	2,00

Как и следовало ожидать из сравнения хроматограмм, представленных на рисунке 1, средние значения молекулярных масс различных образцов достаточно близки. Наименьшая среднемассовая молекулярная масса, равная 51 100, зарегистрирована у сополимера №1, наибольшая, равная 52 200, — у сополимера №3. Самую высокую среднечисловую молекулярную массу (26 400) имеет сополимер №2, самую низкую (25 800) — сополимер №4. Сополимер №4 характеризуется максимальным показателем полидисперсности, равным 2; для сополимера №1 показатель полидисперсности составляет 1,95.

Наиболее наглядное представление о фракционном составе высокомолекулярных соединений дает кривая молекулярно-массового распределения [12, 13]. На рисунке 2 приведены дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения исследуемых сополимеров: зависимость массовой доли сополимера с определенной молекулярной массой от молекулярной массы.

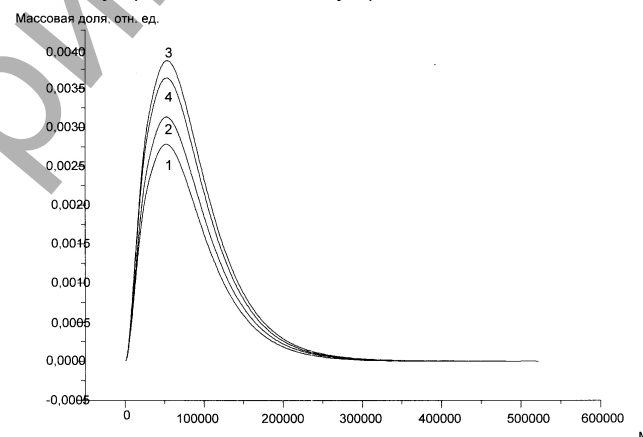


Рис. 2. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения сополимеров №1-4

Как видно из рисунка 2, все дифференциальные кривые соответствуют унимодальному распределению [12, 14]. Аналитическое исследование молекулярно-массовых характеристик сополимеров №1-4 позволило сделать вывод, что образцы незначительно отличаются друг от друга по величинам среднемассовой и среднечисловой молекулярной массы, а также по показателю полидисперсности.

Заключительным этапом лабораторных исследований явился анализ надмолекулярной структуры сополимеров. На рисунке 3 представлены рентгенодифрактограммы всех анализируемых сополимеров. Следует подчеркнуть, что кривые записаны в абсолютно одинаковых условиях, в шаговом режиме дискретного сканирования.

Анализ рисунка 3 показывает, что форма и положение дифракционных рефлексов на всех кривых совпадают. Некоторые различия наблюдаются только в интенсивности интерференций при углах дифракции от 5 до 23 град. Вместе с тем, на рентгенограмме присутствует существенная доля аморфного гало, обусловленного рассеянием от неупорядоченной фазы сополимера. После 23 град. фиксируется полное слияние всех дифракционных кривых.

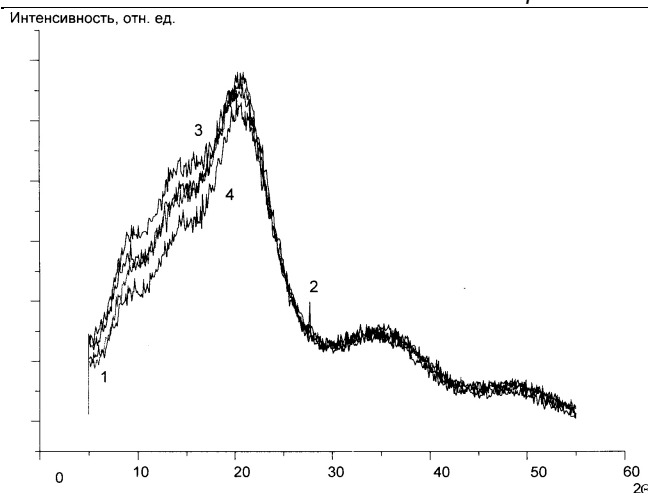


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы сополимеров №1-4

Следовательно, все анализируемые сополимеры обладают схожей фазовой структурой. Таким образом, рентгенофазовый анализ сополимеров выявил, что все исследуемые сополимеры характеризуются примерно одинаковой надмолекулярной организацией: аморфно-кристаллической структурой с низкой степенью кристалличности.

Заключение. Результаты ИК-спектроскопического анализа свидетельствуют о практически одинаковом химическом составе сополимеров №1-4. Максимальная разница в среднечисловых молекулярных массах исследованных сополимеров составляет 1100, в среднем числовых – 600. Показатель полидисперсности колеблется от 1,95 до 2,00. Образцы всех сополимеров имеют практически одинаковую аморфно-кристаллическую структуру с низкой степенью кристалличности. Ранее проведенные натурные испытания [4, 5] продемонстрировали прямую зависимость эксплуатационных показателей красок для горизонтальной разметки автомобильных дорог от физико-химических характеристик плёнокообразователей – акриловых сополимеров. Так, при повышении содержания метилметакрилата в сополимерах увеличилась твёрдость свободных плёнок, повысилась адгезия краски к асфальтобетону, увеличилась твёрдость лакокрасочного покрытия, значительно уменьшилось водопоглощение, что предполагает увеличение срока службы разметочного материала в натуральных условиях [5]. Таким образом, лабораторные исследования структуры сополимеров, входящих в рецептуру лакокрасочных материалов, позволяют оценить не только возможность их использования в тех или иных современных композициях для промышленного нанесения, но и прогнозировать функциональную долговечность разметочных покрытий, полученных на их основе.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Зотова, Н.С. Применение акриловых смол при производстве лакокрасочных материалов / Н.С. Зотова // Лакокрасочная промышленность. – 2008. - №9. – С. 20–21.
2. Костова, Н.З. Правила выбора материалов для горизонтальной разметки автодорог в зависимости от условий эксплуатации / Н.З. Костова // Промышленная окраска. – 2005. – №2. – С. 9–11.
3. Тур, Э.А. Исследование физико-механических свойств экологичного акрилового разметочного противоскользящего материала / Э.А. Тур // Вестник Брестского государственного технического университета. – Брест: БрГТУ, 2013 – №2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 109–111.
4. Тур, Э.А. Влияние физико-химических характеристик акриловых сополимеров на эксплуатационные показатели акриловых разметочных красок на их основе / Э.А. Тур, С.В. Басов // Вестник Брестского государственного технического университета. – Брест: БрГТУ, 2012 – №2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 63–65.
5. 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. – Брест: БрГТУ, 2014 – №2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 125–129.
6. Колесник, И.В. Инфракрасная спектроскопия / И.В. Колесник, Н.А. Саполетова. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. – 86 с.
7. Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмальке. – М.: Химия, 1974. – 120 с.
8. Благодатских, И.В. Гель-проникающая хроматография полимеров / И.В. Благодатских. – М.: НОЦ по физике и химии полимеров, 2010. – 59 с.
9. Кузнецов, Н.К. Лабораторный практикум по курсу «Физико-химия полимеров» / Н.К. Кузнецов, И.М. Захарова // Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2007. – 56 с.
10. Беленький, Б.Г. Хроматография полимеров / Б.Г. Беленький, Л.З. Виленчик. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
11. Стыскин, Е.Л. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография / Е.Л. Стыскин, Л.Б. Ициксон, Е.Б. Браудо. – М.: Химия, 1986. – 186 с.
12. Зуев, В.В. Физика и химия полимеров / В.В. Зуев, М.В. Успенская, А.О. Олехнович. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
13. Тарер, А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тарер; под ред. А.А. Аскадского. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
14. Горелов, И.П. Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение: сборник научных статей / И.П. Горелов, В.А. Никифоров, П.М. Пахомов, С.Д. Хижняк. – Тверь: Тверской государственный университет, 2007. – 258 с.

Материал поступил в редакцию 05.02.15

TUR E.A., GOLUB N.M. Research of structure and the molecular-mass characteristics of copolymers of methylmethacrylate and butylakrilat applied in production of materials to the horizontal marking of highways

The major indicator of paint for road marking is the functional durability. It depends on quality of material and level of operational loading. The comparative analysis of copolymers of methylmethacrylate and n-butylakrilate used as film-forming in these paints is provided in work. Investigations is spent by methods of infrared spectroscopy, gel - the getting chromatography and a X-ray diffraction. Results of the IK-spectroscopic analysis testify to almost identical chemical composition of copolymers. The indicator of polydispersity fluctuates from 1,95 to 2,00. Samples of all copolymers have almost identical amorphous and crystal structure with low degree of crystallinity. It is defined that, laboratory probes of structure of copolymers allow to estimate not only possibility of their use in modern compositions for industrial drawing, but also to predict functional durability the paint for road marking of coverings.