

УДК 667.637.222:625.75

Тур Э.А., Басов С.В.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЭКОЛОГИЧНЫХ РАЗМЕТОЧНЫХ КРАСОК НА ИХ ОСНОВЕ

Введение. Основой любого лакокрасочного материала является плёнкообразующий полимер. Его назначение – образовывать когезионную плёнку на конкретной подложке (минеральной, металл, древесине, пластике), 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 (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. 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]. Поэтому определяющими при выборе наиболее износостойкого разметочного материала являются натурные испытания.

Методика эксперимента. Для проведения исследований были выбраны два полимера, полученные методом суспензионной сополимеризации *n*-бутилметакрилата (БМА) и метилметакрилата (ММА). Согласно документации производителей оба полимера имели среднemasсовую молекулярную массу $M_w=60\ 000\pm 2000$, 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]. 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 делений; скорость нагрева/охлаждения 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 плёнкой 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].

Было определено, что 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]. Заранее можно предположить, что ЛКМ, спроектированные на основе данного полимера, продемонстрируют более высокие эксплуатационные характеристики. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнительные характеристики полимеров, полученные методом ДСК

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

Для проведения дальнейших исследований были приготовлены 40%-ные растворы полимеров в толуоле, 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)°C по стандартной методике [5]. Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Басов Сергей Владимирович, к.т.н., доцент, зав. кафедрой инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета.

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

Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология

Таблица 2. 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 (шпindelь 2, скорость 60 об/мин, 25°C), мПа·с	Твёрдость по Кёнигу, абс. ед.
Полимер №1 T _g =(58±1)°C	9,1	313	5
Полимер №2 T _g =(63±1)°C	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 диссольтере 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: 12 масс.% полимера, 20 масс.% толуола, 0,7% диспергатора, 2,5 масс.% пластификатора, 12 масс.% диоксида титана рутильной формы в качестве пигмента, 48 масс.% микроаморфного 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 на основе полимера №1	Краска на основе полимера №2
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с соплом 4 мм про t=21°C	79	89
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 с соплом 4 мм про t=19°C	86	96
Динамическая вязкость по вискозиметру Брукфилда RV DV-II, мПа·с, (t=23°C, шпindelь 4, скорость 50 об/мин)	1279	1626

Таблица 5. Результаты натуральных испытаний

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

Кроме того, представляло интерес 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 довольно сложно судить о стойкости покрытия к статическому воздействию воды, так как этот показатель напрямую зависит не только от рецептуры, но и от физико-химических свойств плёнообразующего полимера. Краски наносили на стеклянные подложки аппликатором. Толщина мокрого слоя составляла 390-400 мкм. Полученные лакокрасочные покрытия сушили 24 ч при температуре (20±2)°C, погружали в дистиллированную воду и выдерживали в термостате 24 ч при (20±2)°C. 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 m₀ – масса чистой пластинки, г;

m₁ – масса пластинки с покрытием до испытания, г;

m₂ – 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. Результаты испытаний приведены в таблице №4.

Таблица 4. Водопоглощение лакокрасочных покрытий

№ образца	Водопоглощение, % по массе	
	Краска на основе полимера №1	Краска на основе полимера №2
1	0,425	0,3
2	0,39	0,3
3	0,382	0,32
4	0,43	0,283
Среднее значение	0,41	0,3

Лакокрасочное покрытие (ЛКП) на основе полимера №1, имеющего более высокую температуру стеклования, твёрдость плёнки и термическую стабильность, отличается более низким водопоглощением (0,3%), что свидетельствует о низкой проницаемости плёнки, её устойчивости к статическому воздействию воды. 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 световозвращающих стеклошариков для получения световозвращающей разметки производили поверх свежеложенного 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 натуральных испытаний представлены в таблице 5.

Заключение. Натурные испытания продемонстрировали прямую зависимость эксплуатационных показателей разметочных красок от физико-химических характеристик плёнообразователей – акриловых сополимеров. При повышении температуры стеклования полимера на 5°C (с 58 до 63°C), снижении кислотного числа раствора полимера с 9,1 до 6,4 мг КОН/г и увеличении 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 адгезивно-флотационную обработку. Отличительной особенностью ЛКП на основе полимера с более высокой температурой стеклования и меньшим количеством концевых групп полимерной цепи является низкое водопоглощение в сочетании с высокими физико-механическими показателями. Следовательно, натурные испытания являются заключительной стадией разработки рецептуры красок для горизонтальной разметки автомобильных дорог и отражают реальный срок службы ЛКП.

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 / Промышленная окраска. – 2005. - №2. – С.9-11.
3. Ростиашвили, В.К. 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.

Материал поступил в редакцию 27.01.12

TUR E.A., BASOV. S.V. The dependence of physic-chemical characteristics of acrylic copolymers on exploitation properties of environment-friendly road-marking paints

Different copolymers of n-butylmethacrylates and methylmethacrylates as a filmformer for road-marking paints were investigated. Glass-transition temperature was determined by differential scanning calorimetry. It was found that the temperature was depended on heating velocity. Viscosity of polymer solutions in toluene also was determined. Investigated copolymers were used as filmformers for road marking paint. Properties of the paints are discussed in the article.

УДК 691.544: 666.941.2

Ступень Н.С.

УСТОЙЧИВОСТЬ ФОСФАТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СУЛЬФАТНОЙ СРЕДЕ

Введение. В настоящее время к строительным материалам предъявляются очень высокие требования. Современный строительный материал должен быть универсальным, обладать одновременно высокими конструктивными способностями и теплоизолирующими свойствами. Должен быть негорюч, долговечен, влагостоек и экологически чист. Но самое главное, строительный материал должен быть коррозионно устойчив к воздействию окружающей среды.

Бурное развитие промышленности, в особенности химической, в последние десятилетия вызвало существенное изменение состава внешней среды в промышленных районах, атмосфера в которых характеризуется повышенным содержанием кислых газов, агрессивных по отношению к бетону и арматуре железобетонных конструкций. На основе развернувшейся планомерной работы по охране окружающей среды можно полагать, что дальнейшее загрязнение атмосферы будет приостановлено и концентрация реагентов, одинаково опасных для человека и различного рода строительных сооружений, будет снижена.

При строительстве предприятий, в технологическом процессе которых предусмотрено участие химически активных (агрессивных) веществ, необходимо учитывать возможность их попадания в грунты и проектировать в связи с этим защиту подземных конструкций.

Необходимая стойкость конструкций может быть достигнута только в том случае, если будет осуществлён комплекс мероприятий, предусматривающих придание её материалу и самой конструкции свойств, определяющих сохранение расчётных параметров (прочности, водонепроницаемости и др.) в течение всего срока службы сооружения.

Вопрос о долговечности бетонных и железобетонных конструкций в зданиях и сооружениях является одним из важнейших в экономике каждой страны. Детальное изучение долговечности и прочности бетона и железобетона и сооружений из них актуально в связи с возведением сооружений химической и других отраслей промышленности,

в которых используются и перерабатываются вещества, агрессивные по отношению к бетону, расширением строительства, а также в связи с возведением из железобетона сооружений, к которым предъявляются требования особо высокой долговечности.

Основной структурный компонент цементного камня – гидросиликаты кальция выделяются из раствора в виде волокнистых субмикроскопических частиц. Вначале в свободном пространстве между частицами цемента гидросиликаты кальция образуются в виде длинных волокон. Затем по мере уплотнения структуры длина волокон уменьшается. Непрерывно растёт число контактов срастания кристаллов новообразований. С увеличением объёма твёрдой фазы при гидратации уменьшается общий объём и размеры пор. В результате этих процессов прочность цемента непрерывно нарастает [1].

Свойства агрессивных сред и условия их действия на строительные конструкции весьма разнообразны. Анализ большого экспериментального материала и результатов исследований сооружений, подвергавшихся действию различных агрессивных сред, позволил В.М. Москвину выделить три основных вида коррозии бетона [2]. В естественных условиях редко встречается коррозия только одного вида [3].

Исследования процессов коррозии цементного клинкера и стальной арматуры в железобетонных конструкциях привели к получению множества композиционных цементных вяжущих с различными активными добавками, улучшающими свойства цементов и бетонов, повышающих их долговечность. К природным активным минеральным добавкам относят некоторые осадочные горные породы (диатомит, трепел, опоку, глиежи – естественно обожженные глинистые породы), а также породы вулканического происхождения (вулканический пепел, туф, пемзу, трасс). В качестве искусственных активных минеральных добавок используют побочные продукты и отходы промышленности: быстроохлажденные (гранулированные) доменные и электротермофосфористые шлаки, топливные золы и шлаки, нефелиновый шлам (побочный продукт производства глино-

Ступень Н.С., к.т.н., доцент, зав. кафедрой химии Брестского государственного университета им. А.С. Пушкина. Беларусь, БрГУ им. А.С. Пушкина, 224016, г. Брест, бульвар Космонавтов, 21.