

Заключение

Научно-технические и экологические проблемы сохранения среды обитания обусловлены тем, что, согласно второму закону термодинамики, любое производство, любая деятельность антропогенного порядка сопряжена с образованием отходов. Последующее их использование затруднено их низким энергетическим потенциалом, и требуются определенные затраты, чтобы ввести их в энергетический оборот, в соответствии с их эксергетическим уровнем. Одним из таких приемов возврата части потенциала отходов может быть описанная выше технология.

В настоящее время технология проходит аналитическую обкатку одним из частных предприятий с целью применения на свиноводческом комплексе.

УДК 667.637.222:625.75

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ РАЗМЕТКИ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ

Тур Э.А., Голуб Н.М.

Учреждение образования «Брестский государственный технический университет», г. Брест, Республика Беларусь, tur.elina@mail.ru

In order to compare the molecular and supramolecular structure of the acrylic copolymers study conducted by infrared spectroscopy, gel permeation chromatography and X-ray diffraction. Studies copolymer structure comprising the formulation allows to evaluate the possibility of their use in paints, industrial coating compositions, and predict a functional marking durability of the coatings obtained from them.

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]. 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 плёнкообра-

зующего были использованы акриловые сополимеры, полученные методом суспензионной сополимеризации, различных производителей. Ряд лакокрасочных разметочных покрытий показали неплохие результаты по износостойкости [3]. 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.

Основная часть

С целью сопоставления молекулярной и надмолекулярной структуры акриловых сополимеров были проведены исследования методами инфракрасной спектроскопии, гель-проникающей хроматографии и рентгенодифрактометрии [4, 5, 6, 7].

ИК-спектроскопический анализ проведен для всех образцов, как в твердом, так и в жидком агрегатных состояниях. Твердые вещества препарировали методом затирания в алмазную кювету. Инфракрасные спектры твердых образцов записаны на ИК–Фурье спектрофотометре. Условия съемки: разрешение 8 см^{-1} . Спектры записаны в диапазоне $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Препарирование образцов в жидком агрегатном состоянии проведено посредством приготовления растворов сополимеров. Экспериментальным путем были подобраны растворитель (тетрахлорметан) и концентрация раствора: $0,769 \text{ г}$ твердого сополимера на 100 мл растворителя. Инфракрасные спектры растворов записаны на ИК–Фурье спектрофотометре в абсолютно идентичных условиях съемки [4, 5].

Хроматограммы записаны на хроматографе класса VP-10A. Условия хроматографирования: растворитель – тетрагидрофуран; температура термостата колонок 25°C ; температура термостата детектора 40°C ; скорость элюирования (расход элюента) 1 мл/мин ; давление $3,8 \text{ МПа}$. Для построения калибровочного графика использованы узкодисперсные образцы полимергомологов – полистирола с известными значениями молекулярных масс. 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 HZG4A с использованием Ni-фильтра. Образцы для записи рентгенодифрактограмм готовили путем холодного прессования взвешенных гранул сополимеров [7, 10].

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.

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]. Дефор-

мационным 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 С-О в сложноэфирных группах полиметилметакрилата и полибутилакрилата соответствуют полосы поглощения в области $1300\text{-}1000\text{ см}^{-1}$. В области 1000 см^{-1} и ниже расположены полосы, обусловленные колебаниями С-С и С-Н.

Таблица 1 - Интерпретация инфракрасного спектра сополимера №1

Волновое число, см^{-1}	Тип колебаний атомов в макромолекулах
2955	Асимметричные валентные колебания С-Н в CH_3 и валентные колебания С-Н в CH_2
2874	Симметричные валентные колебания С
1732	Валентные колебания С=О
1466	Деформационные колебания С-Н в CH_2
1450	Асимметричные деформационные колебания С-Н в С- CH_3
1389	Асимметричные деформационные колебания С-Н в С- CH_3
1265	Валентные колебания С-О
1242	
1180	
1153	
1065	
752	Маятниковые колебания CH_2 в OC_4H_9

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 [7, 12].

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. Таким образом, совпадение колебательных спектров растворов однозначно доказывает фактически одинаковый химический состав исследуемых сополимеров.

Известно [4], 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, пока-

зало, 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).

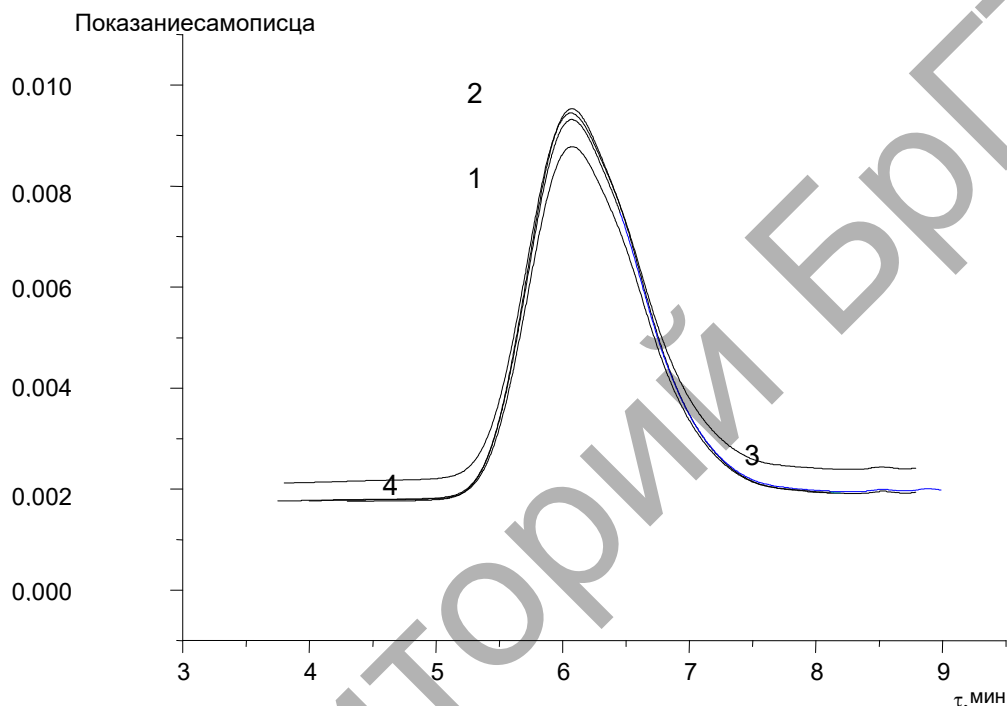


Рисунок 1 - Хроматограммы сополимеров №1-4

Как следует из рисунка 1, хроматограммы акриловых сополимеров незначительно отличаются друг от друга. Все хроматограммы соответствуют полидисперсным образцам, представляя собой суперпозицию перекрывающихся пиков полимергомологов [8].

Обработка хроматограмм позволила рассчитать среднемассовую (\bar{M}_w) и среднечисловую (\bar{M}_n) молекулярную массу исследуемых сополимеров, а также показатель полидисперсности: $K_D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$. 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 [11]. На рисунке 2 приведены дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения исследуемых сополимеров: зависимость массовой доли сополимера с определенной молекулярной массой от молекулярной массы.

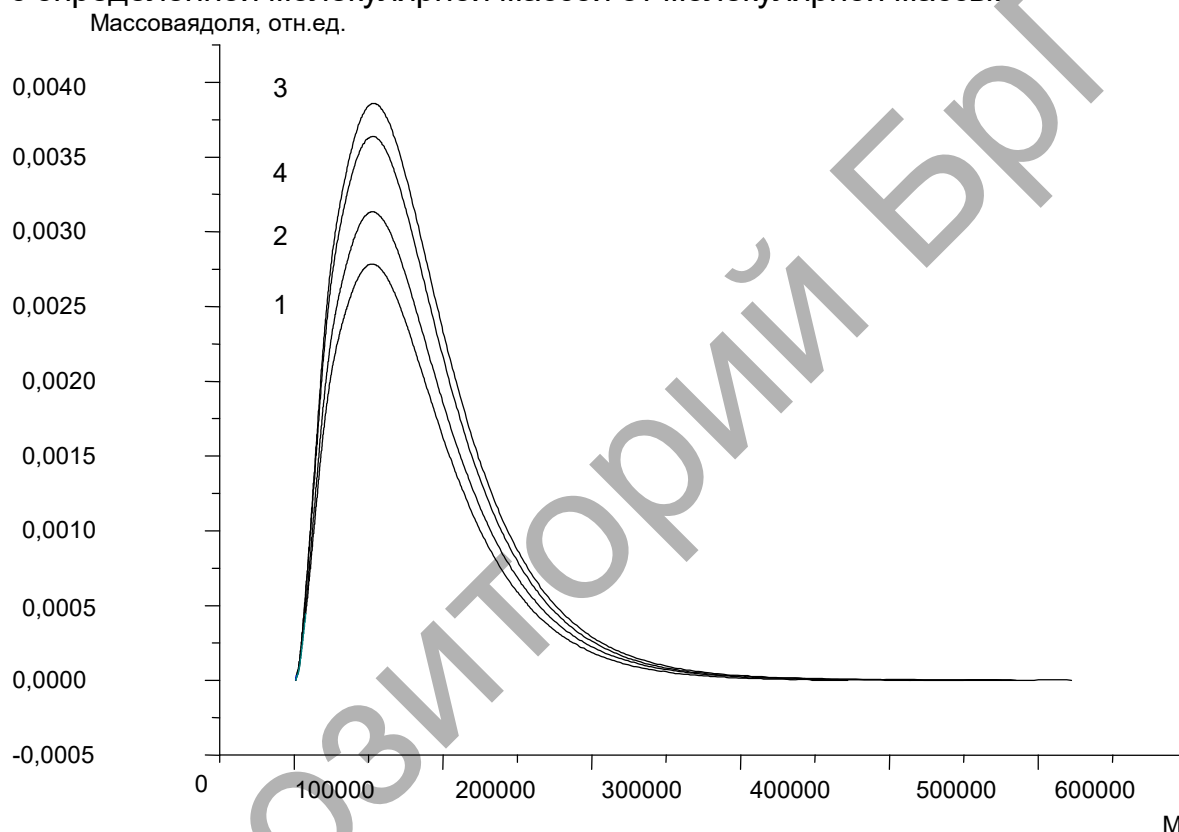


Рисунок 2 - Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения сополимеров №1-4

Как видно из рисунка 2, все дифференциальные кривые соответствуют унимодальному распределению [12]. 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.

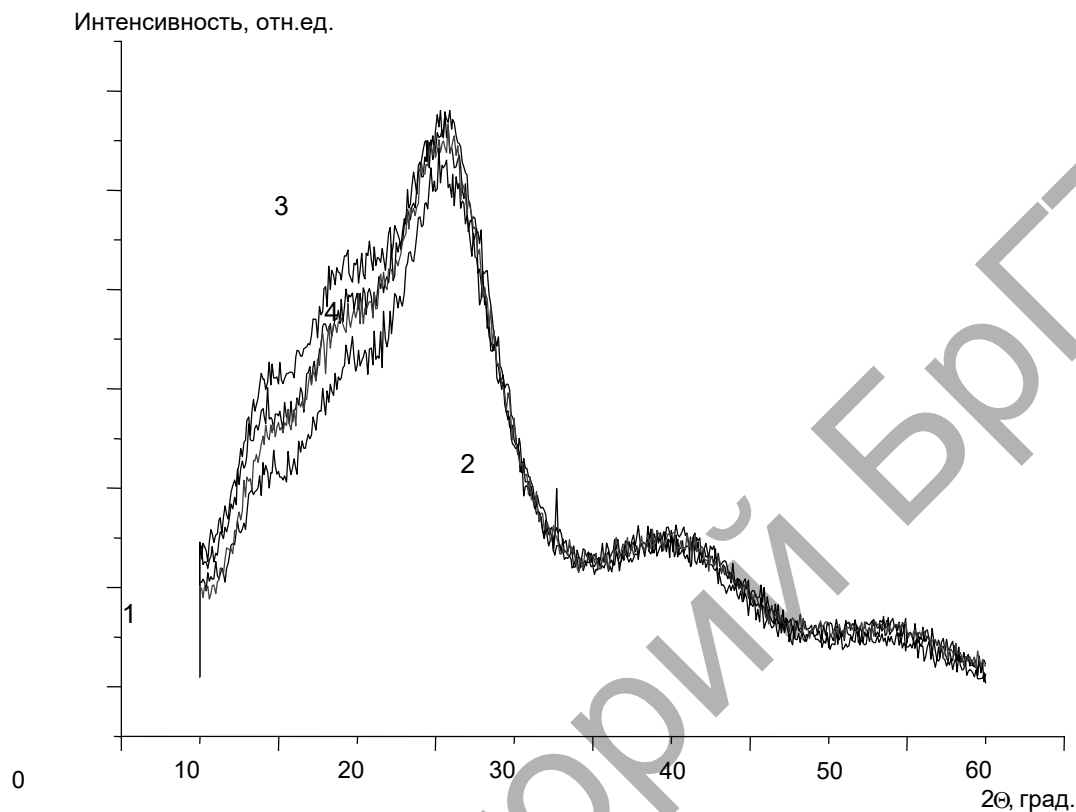


Рисунок 3 - Рентгенодиффрактограммы сополимеров №1-4

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 среднемассовых молекулярных массах исследованных сополимеров составляет 1100, в среднечисловых – 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 [3] продемонстрировали прямую зависимость эксплуатационных показателей красок для горизонтальной разметки автомобильных дорог от физико-химических характеристик плёнокообразователей – акриловых сополимеров. Таким образом, лабораторные исследования структуры сополимеров, входящих в состав рецептуры, позволяют оценить не только возможность их использования в тех или иных лакокрасочных композициях для промышленного нанесения, но и прогнозировать функциональную долговечность разметочных покрытий, полученных на их основе.

Список литературы

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. 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.
4. Колесник, И.В. Инфракрасная спектроскопия / И.В. Колесник, Н.А. Саполетова. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2011. – 86 с.
5. Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц., В. Киммер, Р. Шмальке. М.: Химия, 1974. – 120 с.
6. Благодатских, И.В. Гель-проникающая хроматография полимеров / И.В. Благодатских.– М.: НОЦ по физике и химии полимеров, 2010. – 59 с.
7. 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.
8. Беленький, Б.Г. Хроматография полимеров / Б.Г.Беленький, Л.З.Вилленчик. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
9. Стыскин, Е.Л. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография / Е.Л.Стыскин, Л.Б.Ициксон, Е.Б.Браудо. – М.: Химия, 1986. – 186 с.
10. Зуев, В.В. Физика и химия полимеров / В.В. Зуев, М.В. Успенская, А.О. Олехнович. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
11. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер; под ред. А.А. Аскадского. - М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
12. 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.

УДК 620.9

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ ВЕТРА ДЛЯ БРЕСТСКОГО РЕГИОНА РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Черноиван А.В.* , Викторovich Н.В.**

*Учреждение образования «Брестский государственный технический университет», г. Брест, Республика Беларусь, bel_anna@list.ru

**Учреждение образования «Брестский государственный технический университет», г. Брест, Республика Беларусь, Люблинский Политехнический Университет (Lublin University of Technology), Республика Польша, г. Люблин, viknadya@mail.ru

In the article the design parameters of wind speed are defined and the general properties of selected windmills of leading world producers are analyzed in the research of the prospects of using wind energy on the territory of the Brest region of Belarus.