

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ДОРОЖНОЙ РАЗМЕТКИ

© 2019 Л. В. Лыгина, Е. В. Семенова

*Воронежский государственный университет инженерных технологий (г. Воронеж, Россия)  
Воронежский институт высоких технологий (г. Воронеж, Россия)*

*В статье показаны свойства модифицированной полимерной композиции, предлагаемой в качестве импортозамещенной краски для дорожной разметки, содержащей отходы химического производства, что позволяет комплексно решить экологическую и экономическую проблемы.*

*Ключевые слова: карбонат кальция, отходы химического производства, модификация полимерной композиции, изучение горючести, укрывистости и водопоглощения краски для дорожной разметки.*

В Российской Федерации настала необходимость производства краски, применяемой для исполнения дорожных работ. В настоящее время ее аналог закупается у европейских производителей и является дорогостоящим материалом. Целью работы данной работы, во-первых, является создание быстросохнущей импортозамещающей краски для дорожной разметки, обладающей свойствами не хуже используемых по прочностным и адгезионным характеристикам, шероховатости, устойчивости, цветостойкости и хорошей отражательной способности. Во-вторых, удешевление стоимости подобной краски возможно за счет применения «пэинт-технологии», то есть использования вторичных продуктов, отходов химического производства, что продиктовано также требованиями Директивы 2004/42/ЕС, ограничивающей эмиссию летучих органических соединений (ЛОС).

В данном исследовании проведено модифицирование эмали для дорожной разметки путем замены основного дорогостоящего пигмента (диоксида титана) на химически осажденный мел (марки «А», табл. 1), который является отходом производства нитроаммофоски на заводе ОАО «Минудобрения» (г. Россошь), что позволяет справиться с проблемой экологического характера – использования отходов производства.

В качестве образца сравнения взяли широко используемую для разметки дороги

в РФ акриловую краску марки «Штоллрефлекс» 1163 (далее эталон).

Изучение структуры образцов (эталона и предлагаемых) проведены под электронным микроскопом марки INCA Energy-250 на вторичных электронах. По итогам испытания были получены изображения образцов под увеличением в 300 раз и спектры элементов. Этот метод позволил установить ранее засекреченный состав краски марки «Штоллрефлекс» 1163 (см. табл. 2 и 3) и взять его за основу предлагаемых образцов и взять его за основу модифицированных образцов.

Таблица 1  
Состав мела технологического марка «А»

№ п/п	Показатель	Норма по ТУ	Фактически
1	Массовая доля суммы карбонатов кальция и магния в пересчете на CaCO <sub>3</sub> , % не менее	90,0	90,5
2	Массовая доля стронция, % не более	1,8	1,48
3	Массовая доля воды, % не более	0,4	0,3
4	Массовая доля азотнокислого аммония, % не более	1,7	0,33
5	Массовая доля веществ, нерастворимых в соляной кислоте, % не более	1,0	0,3
6	Массовая доля железа в пересчете на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % не более	0,06	0,01
7	Массовая доля остатка на сите 1 мм, % не более	0	-
8	Белизна, % не менее	-	-

Лыгина Лариса Валерьевна – Воронежский государственный университет инженерных технологий, канд. техн. наук, доцент.

Семенова Елена Владимировна – Воронежский институт высоких технологий, канд. техн. наук, доцент, semenovaelena1@mail.ru.

На рисунке 1 представлено электронное изображение эталонного образца: ровная поверхность с некоторыми крупными включениями характеризуют более однородную структуру композиции.

Таблица 2  
Элементный состав краски  
«Штоллрефлекс» д1163

Элемент	Весовой %	Атомный %
C	47.73	54.99
O	51.70	44.72
Al	0.57	0.29
Итоги	100.00	

Таблица 3  
Состав и основные свойства краски марки  
«Штоллрефлекс» д 1163 (эталон)

№ п/п	Наименование показателя	Эталон
1	Основа	акрилсополимеризат
2	Расход при толщине сырой пленки 400 мкм	600 г/м <sup>2</sup>
3	Время высыхания до степени 3	15-20 мин
4	Белизна	85 %
5	Содержание пигмента	61±3
6	Массовая доля нелетучих веществ	75±3 %
7	Содержание растворителя	25±2 %
8	Условная вязкость по ВЗ-246 с диаметром сопла 6мм	35-42

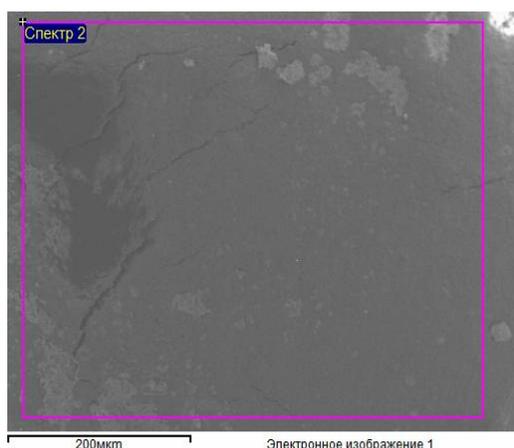


Рис. 1. Электронное изображение эталонного образца.

При изготовлении образцов модифицировали состав эталона химически осажденным мелом, заменяющим пигмент и удешевляющим производство подобной краски. Всего было изготовлено две серии

образцов для испытания. Первый вид был необходим для установления предельного и минимального количества химически осажденного мела, введенного в состав. При этом – главное условие: образец не должен сильно менять исходных свойств краски при больших количествах мела при сохранении экономической целесообразности.

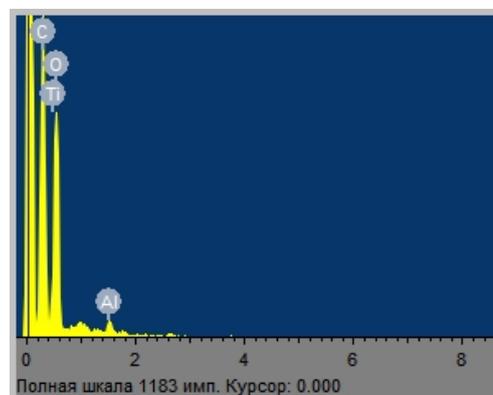


Рис. 2. Спектр определения элементного состава эталонного образца

Образцы первой серии позволили установить примерные рамки оптимальной заменимости пигмента и основных наполнителей на химически осажденный карбонат кальция (см. табл. 4). В данной работе были использованы в качестве пленкообразователя (ПО) сополимер бутилакрилата с метилакрилатом, в качестве смолы – смола поливинилхлоридная хлорированная ПСХ-ЛС. Наполнители и пигмент заменены на мел. В качестве органического растворителя применялась смесь: ацетон, бутилацетат, толуол в соотношении 50:10:40. При выбранном соотношении карбоната кальция образец не потерял необходимых свойств: с одной стороны – пластичности, с другой – укрывистость и короткое время высыхания.

Таблица 4  
Состав первой серии образцов для «грубых» испытаний

№	ПО, мас. ч.	ПВХ смола, мас. ч.	Пластикатор, мас. ч.	Наполнители, мас. ч.
1	11	5	4	31,5
2	11	5	4	41,5
3	11	5	4	51,5
Растворитель: до 100 %				

Было установлено, что при избыточном соотношении мела краска быстро засыхала, изламывалась, рассыпалась. Поэтому образцы с содержанием карбоната кальция

более 51,5 мас. ч. исключались. Содержание карбоната кальция менее 31,5 мас.ч. исключили в виду экономического вопроса, т. к. меньшее количество внесения наполнителя теряло целесообразность модификации.

Предварительно изготовили универсальную смесь из пленкообразователя и смолы. В получившуюся пасту уже вносили наполнители, также постепенно добавляя примерно 10 мас. ч. растворителя для предотвращения отвердевания смеси. Смешав все ингредиенты, в пасту вводилось оставшееся количество растворителя. В итоге получился белый вязкий раствор с резким запахом. По первичным органолептическим признакам – цвет, густота – образец прошел испытания.

Образцы изготавливались в виде пластинок размером 1,5х5 см толщиной 2-3 мм. В форму из фольги, предварительно смазанную вазелиновым маслом и взвешенную, помещалось 10 г полученной краски. Количество образцов соответствовало разности соотношений внесения наполнителя. Зафиксировав общую массу образца, образец отправлялся на сушку при нормальных условиях в помещении лаборатории.

Аналогично изготавливались все образцы по процентному содержанию из таблицы. После высыхания образца получались ровные, гладкие пластинки 1х5 см. За счет предварительной смазки формы вазелиновым маслом, образцы отделялись легко, не прилипая к фольге и не изламываясь.

Вторая серия образцов изготавливалась по похожей методике, но мел добавлялся в ином процентном соотношении: интервал для изготовления новой серии варьировался от 50 до 60 мас. ч. наполнителя с шагом с 1 мас. ч. Данные образцы позволили определить точный состав наполнителя, при котором оптимальный состав имел бы максимальное содержание мела и минимально влиял бы на свойства краски.

Образцы изготавливались также в виде пластин размером 1, 5 на 5 см толщиной 2-3 мм в форме из фольги, предварительно смазанной вазелиновым маслом (табл. 5).

Таблица 5

Состав второй серии образцов для точных испытаний

№	ПО, мас.ч.	ПВХ смола, мас.ч.	Пластификатор, мас.ч.	Наполнители, мас.ч.
1	11	5	4	50
2	11	5	4	51

3	11	5	4	52
4	11	5	4	53
5	11	5	4	54
6	11	5	4	55
7	11	5	4	56
8	11	5	4	57
9	11	5	4	58
10	11	5	4	59
11	11	5	4	60
Растворитель: до 100 %				

Введение мела к основному составу стандартной композиции привело к присутствию частиц мела со значительной неоднородностью поверхности и внешнего контакта со связующим (рис. 3).

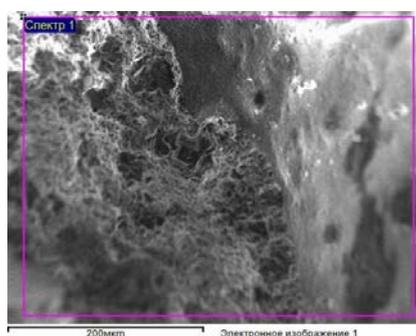


Рис. 3. Электронное изображение модифицированной краски

Неровность поверхности наполнителя со значительной шероховатостью обеспечивает высокое механическое действие со связующим. Одновременно присутствие адгезионного взаимодействия по значимости должно быть высоким, что обеспечивает общий вклад в увеличение прочностных свойств. На спектре (рис. 4) представлен состав модифицированной краски. Как можно увидеть, карбонат кальция имеет небольшие примеси магния, хлора и титана.

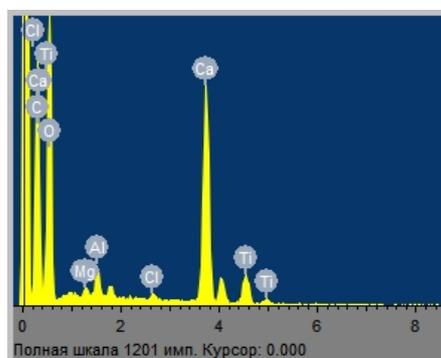


Рис. 4. Спектр определения элементного модифицированной краски

Таблица 6  
Элементный состав модифицированной  
краски

Элемент	Весовой %	Атомный%
C	31.96	41.70
O	53.65	52.54
Ca	10.66	4.17
Mg	0.37	0.24
Al	0.88	0.51
Cl	0.22	0.10
Ti	2.25	0.74
Итого	100.00	

Изучение горючести пленки показало, что со степенью наполнения наблюдается ровное, сравнительно незначительно дымящее пламя. Горение сравнительно яркое, не коптящее, что подтверждает присутствие связующего с высоким кислородным индексом. Специфический запах продуктов горения соответствует деструкционным процессам характерным для полимеров с акриловой структурой. Прочность жестких материалов сформированных на полиэтиленовой пленке неоднозначна и зависит от подготовки подложки, ее обезжиривания.

Технологичность нанесения краски на поверхность подложки с получением равного по толщине слоя пленки, зависит от укрывистости связующего с наполнением краски мелом (до 20 %) соответствует более приемлемому составу только при сохранение близкой для стандарта текучести, что

может быть объяснено в результате дополнительного ввода растворителя, а также агрегированного мела.

Процесс взаимодействия акриловой краски с низкомолекулярными жидкостями имеет большое значение при эксплуатации этой краски в различных жидких средах. Поверхности с краской в основном контактируют с нейтральными, кислыми и щелочными водными средами. Скорость проникновения молекул воды от поверхности вглубь поверхности краски зависит от степени термодинамического сродства сред, уровня межмолекулярного взаимодействия в акриловом полимере эмали, температуры и др. условий. Расчет водопоглощения проводился по ГОСТ 4650-80 в трех средах, использовались: дистиллированная вода, 0,01М соляная кислота, 0,01М раствор гидроксида натрия. Взвешивание проводилось каждый час в течение 5 ч. После образец оставляли на сутки и проводили взвешивание каждые сутки в течение 5 дней. Массу воды, поглощенную образцом, на единицу его поверхности для каждого образца в  $\text{мг}/\text{см}^2$ , определяли расчетным методом. По вычисленным значениям строились зависимости водопоглощения от времени (рис. 5-8). У всех образцов наблюдается наибольшее водопоглощение в щелочной среде, среднее значение в нейтральной среде и наименьшее значение – в кислотной.

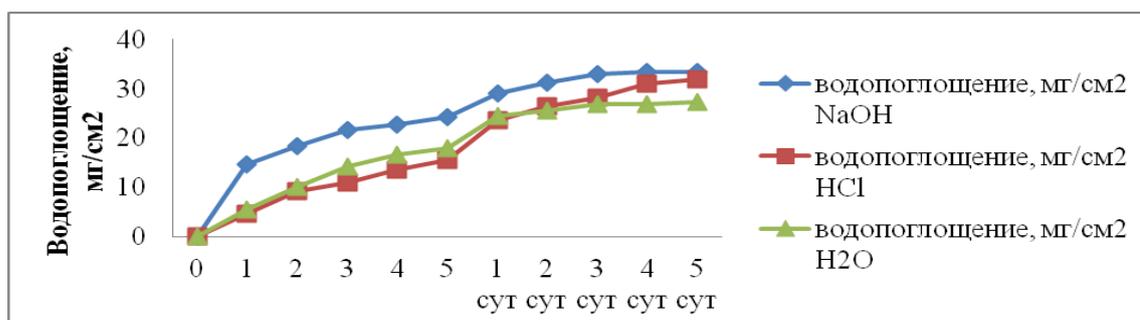


Рис. 5. Зависимость водопоглощения образца-эталона от времени в щелочной, кислотной и нейтральной среде

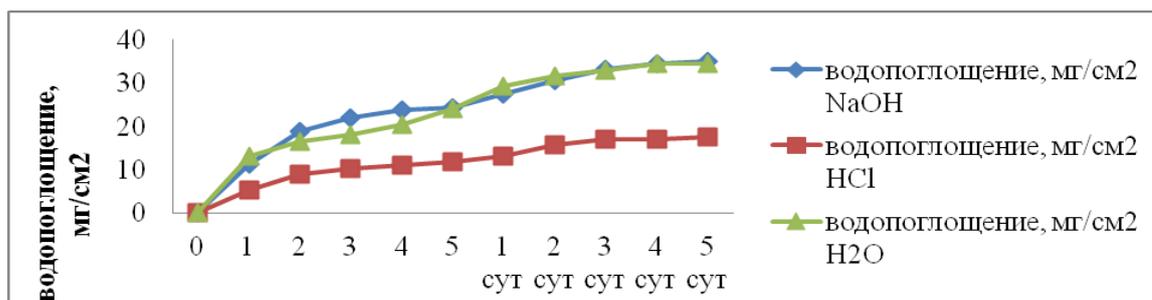


Рис. 6. Зависимость водопоглощения образца (40мас.ч. наполнителя) от времени в щелочной, кислотной и нейтральной среде

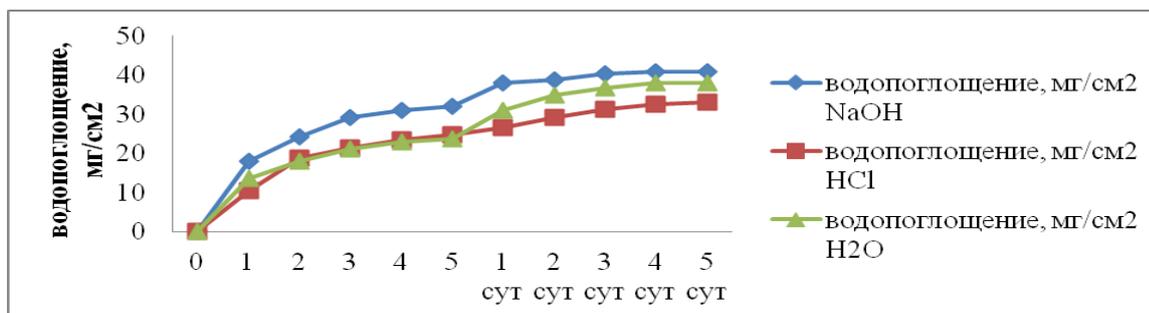


Рис. 7. Зависимость водопоглощения образца (50 мас.ч. наполнителя) от времени в щелочной, кислой и нейтральной среде

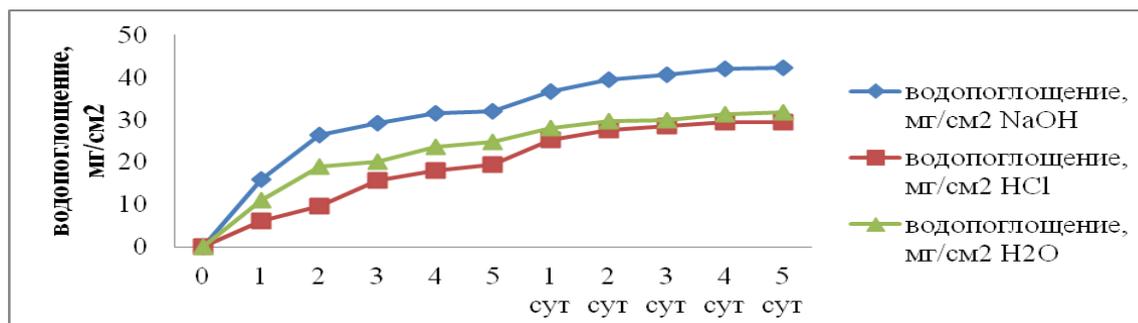


Рис. 8. Зависимость водопоглощения образца (60 мас.ч. наполнителя) от времени в щелочной, кислой и нейтральной среде

Наблюдение за водопоглощением в течение недели характеризовалось неравномерностью процесса диффузии воды в композицию краски: интенсивное водопоглощение наблюдалось на 1-е сутки. Водопоглощение связано с экстракцией низкомолекулярных продуктов или модифицированных добавок. Наиболее значительным эффектом характеризуется действие щелочной среды, которое для образца с соотношением мела и краски 10: 90 достигает 42,35 мг/см<sup>2</sup> тогда как в нейтральной и кислой среде водопоглощение – не более 29,52 мг/см<sup>2</sup> для того же образца (табл. 7).

Таблица 7

Водопоглощение модифицированной и эталонной акриловой краски

Образец	Поглощение растворов мг/см <sup>2</sup>		
	0,01M NaOH	0,01M HCl	Дистиллированная вода
Эталон 100% краска	33,33	31,81	27,2
Мел:краска 40:60	35	17,5	34,4
Мел:краска 30:70	40,88	33,11	37,88
Мел:краска 10:90	42,35	29,52	31,66

Таким образом, в ходе работы была получена модификация полимерной композиции и изучены её свойства. В состав модифицированного образца входит: акриловый пленкообразователь 11,5 %, смола поливинилхлоридная хлорированная ПСХ-ЛС 5,5 %, наполнители 55%, пластификатор 4 %, органические растворители 24%. Модифицированный образец должен соответствовать требованиям стандарта, одними из которых является степень высыхания, водопоглощение материала, степень белизны и адгезия лакокрасочного материала. В качестве краски эталона использовалась краска марки Штоллрефлекс. Степень белизны образца составила 85 %, что соответствует стандарту. Испытание на адгезию проводилось методом параллельных надрезов. На образцах эмали, нанесенных на асфальт, делали параллельные надрезы на расстоянии не менее 3 мм друг от друга. Надрезы на образце модифицированной эмали оказались гладкие, с небольшими отслаиваниями по углам разреза. Исходя из требований ГОСТ Р 54563-2011, результат испытания принимается за 1 балл, что является «проходным» результатом.

Значения водопоглощения модифицированного образца имеют незначительные отклонения от краски эталона, поэтому со-

став может рекомендоваться к использованию для маркировки дорожного полотна. Также установлено, что модифицированная эмаль имеет меньшее время высыхания, чем краска эталон. Это позволит упростить использование эмали в реальных условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлев, А. Д. Лакокрасочные покрытия функционального назначения / А. Д. Яковлев, С. А. Яковлев. – Химиздат, СПб, 2016. – 272 с.  
2. Толмачев, И. А. Пигменты и их применение в красках. Краткое руководство для

инженера-технолога / И. А. Толмачев, Н. А. Петренко. – М., 2012. – 104 с.

3. Дринберг, А. С. Растворители для лакокрасочных материалов: Справочник / А. С. Дринберг, Э. Ф. Ицко. – СПб.: Химиздат, 2003. – 216 с.

4. Пот, У. Полиэферы и алкидные смолы / У. Пот. – М.: ООО «Пэйнт Медиа», 2009 – 232 с.

5. Мюллер, Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот. – М.: ООО «Пэйнт Медиа» 2007. – 237 с.

### MODIFICATION OF POLYMER COMPOSITION FOR ROAD MARKINGS

© 2019 L. V. Lygina, E. V. Semenova

*Voronezh state University of engineering technologies (Voronezh, Russia)  
Voronezh Institute of high technologies (Voronezh, Russia)*

*The article shows the properties of a modified polymer composition, proposed as an import-substituted paint for road markings containing chemical waste, which allows to solve environmental and economic problems.*

*Key words: calcium carbonate, chemical waste, modification of the polymer composition, the study of Flammability, spreading and water absorption of paint for road markings.*