

УДК 678.028

Т. И. Игуменова, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);
А. В. Чичварин, кандидат химических наук, доцент (Московский ИСиС, филиал);
Д. Ю. Ряскин, магистр (ВГУИТ); **К. В. Вишнеvский**, ассистент (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ И МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОЧНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ПРИ МОДИФИКАЦИИ СМЕСЬЮ ФУЛЛЕРЕНОВ

Исследованы изменения свойств и структуры стиролакрилового пленкообразующего полимера при его модификации смесью углеродных фуллеренов, обнаружена взаимосвязь между изменением поверхностного натяжения растворов полимера и изменением шероховатости поверхности отвержденных пленок при модификации. Определены физико-механические свойства нового состава мастики для обработки поверхности металлоконструкций. Разработаны рекомендации и проведена практическая апробация готовой продукции для герметизации швов строительных конструкций.

Changes of properties and structure of styrene-acryl film-forming polymer are investigated at its modification by a mix of carbon fullerenes. The interrelation between change of a superficial tension of solutions of polymer and change of a roughness of a surface of the cured films at modification is found. Physic-mechanical properties of new composition of mastic for processing of a surface of metalwork are defined. Recommendations are developed and practical approbation of finished goods for sealing of seams of construction designs is carried out.

Введение. При проведении наружных работ для герметизации наружных поверхностей, швов и стыков строительных конструкций различных зданий и сооружений, а также для наружной обмазочной гидроизоляции строительных конструкций, резервуаров, трубопроводов применяют специальные полимерные мастики. Однако устойчивость к растрескиванию при эксплуатации существующих товарных марок подобных пленочных мастик невелика. Технология применения большинства подобных составов также имеет ряд недостатков, связанных с технологией их нанесения, а именно: большая трудоемкость и длительность производства работ, необходимость нагрева обрабатываемых поверхностей, нестабильность свойств изоляции при хранении и после высыхания, а также недостаточная липкость к грязной поверхности.

Выбор и использование герметика или мастики для заполнения строительных швов предоставляет возможность практически полностью обеспечить теплоизоляцию помещений, при этом герметик и мастика должны быть максимально экологичны и желателно недороги. Реставрация межпанельных швов стеновых конструкций проходит всегда с видимой стены жилья и практически всегда вручную. Для ремонта швов можно использовать любые материалы, но, как показала практика, оптимальным является использование сочетания полиуретанового и акрилового герметиков. Лучший герметик для швов, выходящих на внешнюю сторону – полиуретановый. Использование акрилового герметика дает гарантированную адгезию к разным строительным материалам и возможность работы при практически любой погоде.

Благодаря прекрасным декоративным свойствам и пластичности акриловых материалов мастики на их основе применяются преимущественно для заключительных работ. Акриловые материалы, мастики и герметики хорошо заполняют все объемы. Основная область применения акриловых композиций – это герметизация неподвижных или малоподвижных соединений. Имея отличную адгезию по отношению к таким материалам, как бетон, кирпичная кладка, древесина и штукатурка, герметики на основе акрила прекрасно справляются с заделыванием различных проблемных мест. Это щели между подоконником и стеной, локальные трещины в бетонных или кирпичных стенах, трещины в деревянных панелях или разошедшихся досках, щели по примыканиям деревянных оконных блоков к стеновому проему. Акриловый герметик довольно долго сохраняет свою эластичность, выдерживает сильные вибрации и легко поддается окраске и оштукатуриванию. Особенно удобно заделывать им неглубокие отверстия и трещины – герметик просто заливается внутрь и засыхает с образованием поверхности, легко поддающейся дальнейшим отделочным работам.

Ранее проведенными исследованиями [1, 2] показана возможность создания полимерных композиций с улучшенными эксплуатационными свойствами путем их модификации наноматериалами.

Цель работы – оценить возможность создания пленкообразующих полимерных материалов с улучшенными технико-технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Основная часть. В настоящем исследовании были проведены испытания однокомпонентной вязко-эластичной мастики на основе пленкообразующего стиролакрилового органорастворимого сополимера, модифицированного углеродным наноматериалом фуллеренового ряда. В качестве исходного полимера был выбран стиролакриловый сополимер марки Акрокам-23 с содержанием полимера по сухому остатку 56%, модификатором была выбрана смесь углеродных фуллеренов фракции C₅₀–C₉₂ со следующим соотношением компонентов в смеси: C₅₀–C₅₈ (14,69%), C₆₀ (63,12%), C₆₂–C₆₈ (5,88%), C₇₀ (13,25%), C₇₂–C₉₂ (3,06%). Акрокам-23 и смесь фуллеренов одинаково хорошо растворяются в толуоле, поэтому приготовленные композиции с различной концентрацией модификатора и оптимизация состава по содержанию компонентов проводилась по общепринятым методикам. Следует отметить, что введение раствора смеси фуллеренов вызывает изменение цвета композиции вследствие желто-коричневой краски раствора исходного продукта. Характеристика исходного продукта Акрокам-23 представлена в табл. 1.

Для оценки изменения поверхностных свойств полученных композиций при варьировании концентрации смеси фуллеренов в интервале от 0 до 0,03 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера (по сухому остатку) были проведены измерения поверхностного натяжения на приборе Дю Нуи, которые показали плавное снижение поверхностного натяжения при увеличении концентрации смеси фуллеренов. Анализ соответствующего изменения физико-механических свойств пленкообразующего сополимера при модификации смесью фуллеренов показал, что при оптимальном значении концентрации углеродного модификатора наблюдается явление снижения поверхностного натяжения пленки на 10 Н/м², что подтверждает ранее выдвинутую нами гипотезу «разглаживания» поверхности пленочного покрытия, для визуального подтверждения которой были проведены снимки поверхности пленок методом сканирующей зондовой микроскопии на приборе «Nanoeeducator». Микроснимки (рис. 1) подтверждают резкое снижение шероховатости

пленок. Это явление позволяет предположить, что в результате модификации происходит уменьшение естественной усадки образца покрытия, свойственного всем полимерным материалам.

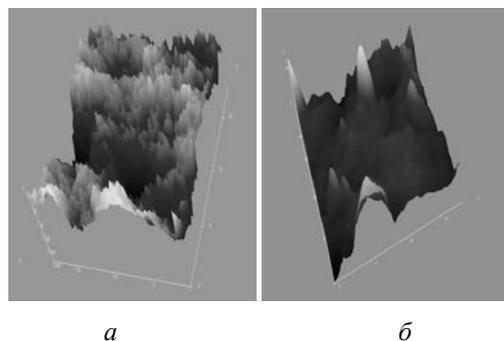


Рис. 1. Вид поверхности пленок до модификации (а) и после модификации (б)

«Разглаживание» поверхности образца с соответствующим уменьшением усадки полученной пленки формирует такое ценное свойство композиции, как липкость к поверхности обработки и повышение ее укрывистости, что приводит к уменьшению расхода мастики на единицу площади поверхности.

Для определения структуры исследуемых каучуков использовали метод ИК Фурье-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в варианте с 10-кратным прохождением луча через пробу и кристалл НПВО. Исследование проводили на ИК Фурье-спектрометре NICOLET 6700. Выбранный спектральный диапазон составил от 400 до 4000 см⁻¹. Для регистрации оптических характеристик использовали монолитные пленки каучуков полимеров толщиной около 20 мкм, полученные на алюминиевой подложке из 1%-ных растворов в толуоле. Окисление пленок проводили в низкотемпературной лабораторной электропечи SNOL 58/350 при температуре 100°C в течение 24 ч. Исследуемые образцы в зависимости от вида обработки анализируемого стирольного каучука представлены в табл. 2.

Характерные спектры образцов полимеров представлены на рис. 2.

Таблица 1

Технические характеристики сополимера Акрокам-23

Наименования показателя	Значение
Цвет по йодометрической шкале, мг J/100 см ³ , не более	10
Массовая доля нелетучих веществ, %, в пределах	48–56
Условная вязкость при температуре (20 ± 0,5)°C по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм, с, в пределах	60–190

Таблица 2
Исследуемые образцы полимера Акрокам

Номер образца	Наименование образца и вид обработки
1	Пленка товарного каучука (контрольный образец)
2	Пленка товарного каучука, подвергнутая термической обработке
3	Пленка товарного каучука, модифицированного смесью фуллеренов группы C ₅₀ -C ₉₂
4	Пленка товарного каучука, модифицированного смесью фуллеренов группы C ₅₀ -C ₉₂ , подвергнутая термической обработке

Как видно из данных рис. 2, различия в спектрах образцов 1 и 3 незначительны. В результате термической обработки происходит увеличение интенсивности полос поглощения гидроксильных (3640 см⁻¹) и карбонильных групп (1720 см⁻¹) с одновременным уменьшением интенсивности остальных участков спектра, о чем свидетельствуют данные образцов 2 и 4. Это указывает на присоединение кислорода. Следует также отметить уменьшение и изменение интенсивности всех полос поглощения исследуемого полимера, модифицированного фуллереном, подвергнутого термической обработке (рис. 2, образец 4). Ввиду того что спектры характеризуются относительной схожимостью, для более детального исследования полученных результатов необходимо проведение дисперсионного анализа.

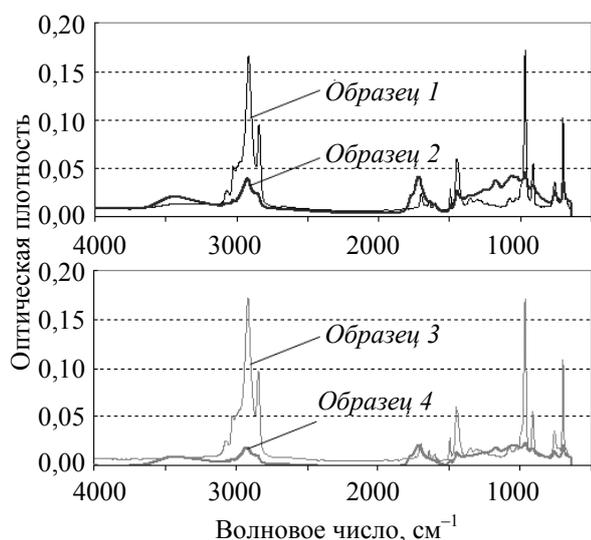


Рис. 2. Характерные спектры образцов

Обработку полученных спектральных данных проводили на основании однофакторного дисперсионного анализа, что позволило выявить особенности протекания химических реакций и связанных с ними процессов изменения

структуры полимеров под действием модификатора и агрессивных факторов, таких как термическое воздействие. Обработка данных проводилась по соответствующим категориям участков полученных ИК спектров, что показано в табл. 3.

Таблица 3
Категории участков спектров

Группа (типы колебаний)	Волновое число, см ⁻¹
Деформационные CH ₂ в виниле	от 904 до 995
Ножничные в CH ₂ , CH ₃	от 1406 до 1429
Валентные C=C в сопряженных системах	от 1593 до 1649
Валентные C=C без сопряжения	от 1650 до 1701
Валентные C-H в CH, CH ₂ , CH ₃	от 2974 до 3061
Валентные OH и H связь	от 3128 до 3745
Валентные C=C и деформационные H ₂ O	от 1554 до 1884

Обработка данных спектроскопии проводилась методом наименьших квадратов средних. Сравнивая данные рис. 2 (образцы 1 и 2), можно убедиться, что здесь статистически незначимые различия в спектрах, т. е. существенных изменений спектров в этом случае не выявлено. Спектры образцов 3 и 4 подобны по форме, но их разность статистически значима. Для образца 4, прошедшего все виды обработки, характерно подавление интенсивности всех видов колебаний. Анализ данных образцов 1 и 3 выявляет сильное подавление валентных колебаний связи C-H в метильной, метиленовой и метиновой группах, внеплоскостных деформационных в CH₂ и возникновение полос гидратации. Термообработка и модификация фуллеренами понижает интенсивности всех типов колебаний, включая систему с π-сопряжением. Понижение суммы колебаний C-H в углеводородных звеньях полимеров возможно объяснить стерическими эффектами, связанными с более плотной упаковкой полимерных звеньев и блоков, ростом молекулярной массы полимера. Но понижение не наблюдается для образца 3 исследуемого каучука, модифицированного смесью фуллеренов группы C₅₀-C₉₂, хотя термическая обработка также приводит к отмеченному понижению колебаний связи углерод-водород.

Таким образом, в исследуемой группе образцов товарного каучука Акрокам эффекты «гидратации» проявляются для всех проб, за исключением образца 3 товарного каучука, модифицированного смесью фуллеренов. «Осушающее» действие вводимого модификатора может заключаться в сорбционных свойствах

фуллеренов: вынос на поверхность молекул воды через водородные связи с π -сопряженной системой пятичленного цикла фуллерена с последующей их десорбцией при сушке. Фуллерены, добавленные в полимер, скорее всего, располагаются на его поверхности, взаимодействуя своей π -электронной системой с π -электронами бензольной структуры стирола.

В результате производственных испытаний опытной партии продукции при строительных работах был определен фактический расход модифицированной мастики при герметизации стыков и межпанельных швов. Он составил 0,20–0,35 кг/пог. м (с учетом усадки при высушивании), сформированная фактическая условная ширина шва составила 30 мм, условная глубина заполнения – 3 мм, что существенно ниже существующих строительных норм.

Далее, при сравнительных испытаниях покрытий, нанесенных на бетонную стену здания, в естественных условиях атмосферного старения (южная сторона, август – ноябрь) было показано, что время до появления первых трещин для модифицированного покрытия увеличилось почти в три раза, что подтверждают полученные ранее данные о стабилизации фуллеренами процесса теплового старения диеновых полимеров [3].

Поскольку акриловые герметики представляют собой однокомпонентные составы, их можно использовать сразу после открытия упаковки. Они безвредны для человека и животных, не токсичны, не вызывают ожогов кожных покровов и пожаробезопасны, поэтому при работе с акриловыми герметиками нет необходимости в проветривании помещения и использовании перчаток или респиратора. При воздействии деформации растяжения акриловый герметик проявляет эластичность. Величина необратимой деформации составляет более 50% рабочей зоны образца. Амплитуда деформации при его эксплуатации не должна превышать десяти процентов от максимального удлинения. Если акриловый герметик используется для внутренних работ, то его свойства при растяжении особой роли не играют. При наружных работах предпочтение следует отдавать более эластичным уплотнителям, так как чем меньше жесткость герметика зависит от колебаний температуры, тем выше морозостойчивость соединения.

При температурных колебаниях окружающей среды акриловый герметик сохраняет все

свои свойства, в том числе остается эластичным и обеспечивает надежный контакт с материалами. Оптимальная температура эксплуатации акриловых герметиков находится в интервале температур от -20 до $+70^\circ\text{C}$. Только в этом диапазоне температур герметик выдерживает многочисленные циклы замораживания-оттаивания и обеспечивает целостность шва, при этом лучше не использовать акриловый герметик вне отапливаемых помещений, так как возможно отслоение от материала основания.

Заключение. Результаты проведенных исследований по модификации стиролакриловых сополимеров смесью углеродных фуллеренов подтвердили полученные ранее результаты о комплексном влиянии углеродных нанонаполнителей на свойства диеновых полимеров. Таким образом, модификация стиролакриловых сополимеров смесью фуллеренов фракции C_{50} – C_{92} позволяет в температурном диапазоне от -40 до $+40^\circ\text{C}$ повысить атмосферостойкость и долговечность покрытия без ухудшения клейкости к металлу и бетону, при этом работы по герметизации можно проводить без предварительной очистки поверхности. При необходимости поверх полученной герметичной пленки можно провести окрашивание всеми видами фасадных красок.

Литература

1. Игуменова, Т. И. Модификация клеевых композиций на основе бутадиев-стирольных каучуков наносоединениями углерода / Т. И. Игуменова, А. В. Чичварин // Образование, наука, производство и управление: сб. тр. / Старооскольский технол. ин-т. – 2011. – Т. II. – С. 29–31.
2. Чичварин, А. В. Явление стабилизации теплового старения связующих на основе товарного полибутадиев смесью фуллеренов группы C_{50} – C_{92} / А. В. Чичварин, Т. И. Игуменова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2011. – № 4. – С. 142–144.
3. Чичварин, А. В. Термоокислительная деградация полибутадиев под влиянием смеси фуллеренов группы C_{50} – C_{92} / А. В. Чичварин, Т. И. Игуменова, М. А. Гудков // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11 (часть 1). – С. 202–205.

Поступила 05.03.2013