

ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДОРОЖНОЙ РАЗМЕТКИ ВВЕДЕНИЕМ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ДОБАВОК

И.Р. Волкова^{1,3}, А.И. Лямкин^{1,2}, В.Е. Редькин², П.О. Суходаев²

¹ФИЦ Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск

²Сибирский федеральный университет, Красноярск

³ООО «ЛКМ-спектр», Красноярск

Возможность управления качеством продукции, улучшение эксплуатационных характеристик, адгезии, износостойкости являются приоритетными направлениями в лакокрасочной промышленности. Один из способов влияния на качество лакокрасочных материалов (ЛКМ) – введение высокодисперсных добавок (ВДД) в полимерную основу. В работе осуществлялся подбор ВДД и способ их введения в краску с целью улучшения ее износостойкости, что важно при использовании, например, для дорожной разметки. Было изучено влияние трех типов ВДД: электровзрывного оксида алюминия, ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза и оксида алюминия – глинозема (техногенные отходы Ачинского глиноземного комбината). Наибольший интерес в качестве высокодисперсной добавки для улучшения износостойкости полученных композитов представляет электровзрывной оксид алюминия. Установлено, что введение 0,05 масс. % взрывного Al_2O_3 позволяет увеличить износостойкость в лабораторных условиях на 25 % при сохранении других эксплуатационных характеристик в пределах требования нормативных документов.

Ключевые слова: высокодисперсная добавка, лакокрасочные материалы для дорожной разметки, износостойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из приоритетных направлений развития в области лакокрасочных материалов (ЛКМ) является возможность управления качеством производимой продукции, увеличение срока их службы, улучшение таких эксплуатационных характеристик как износостойкость, адгезия к поверхности, коррозионная стойкость. Активно развивается направление, связанное с модифицированием ЛКМ путем внедрения в них высокодисперсных добавок различной природы. К примеру, стойкость покрытий к абразивному износу при введении в его состав ультрадисперсных алмазов повышается в 1,5-2 раза [1, 2]. Введение алмазных наночастиц в количестве нескольких процентов по массе (иногда не более 0,1%) может значительно улучшить стойкость к истиранию, повысить коэффициент трения и теплопроводность материала на 60% [3]. Оксид алюминия позволяет создавать однородные материалы, обладающие повышенными прочностными свойствами, а также используется для создания термостойких красок [4]. Введение в полиакрилатные покрытия наночастиц оксида кремния [5] существенно повышает стойкость покрытия к износу. Введение аморфного диоксида кремния со средним размером частиц 26,7 нм в стирол-акриловый сополимер [6] в количестве 1-3% увеличивает износостойкость и относительную твердость материала. Введение алмазосодержащей шихты в меламиналкидную эмаль позволяет

улучшить адгезию эмали к подложке до практически идеальных значений, а введение НА (0,05%) увеличивает твердость покрытия и адгезию [7].

Все более высокие требования предъявляются к качеству лакокрасочных материалов для дорожной разметки. Целью данной работы стала разработка и получение композиционных красок с повышенной износостойкостью на базе краски для дорожной разметки на основе акрилового сополимера.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Отрабатывался наиболее подходящий способ введения высокодисперсных добавок в краску для получения образцов композиционных ЛКМ с эксплуатационными характеристиками, соответствующими требованиям нормативов для красок, используемых для дорожной разметки, и повышенной износостойкостью.

Приборы и материалы, использовавшиеся в работе:

1. Диспергатор УЗДНА, 22 кВт;
2. Сушильный шкаф;
3. Спектрофотометр X-Rite 962;
4. Вискозиметр ВЗ-246 по ГОСТ 9070-75, диаметр сопла 4 мм;
5. Прибор «Клин» (гриндометр);
6. Пикнометр, объем 100мл. ГОСТ 22524;
7. Весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,0002 г.
8. Белая краска для дорожной разметки на основе акриловых сополимеров;

9. Установка абразивного износа.

В краску-основу вводились три вида высокодисперсных добавок:

1. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза (УДА) производства опытно-промышленного участка Отдела физики нанофазных материалов и КГТУ (ТУ 3974-001-10172699-94), полученные при детонации смеси тринитротолуола и гексогена (40/60). Размер первичных частиц УДА составляет 4-6 нм. Порошок УДА представлял собой рентгеновски чистый углерод кубической фазы с небольшим содержанием примесей, обусловленных технологиями получения и очистки.

2. Электровзрывной оксид алюминия производства ООО «Передовые порошковые технологии» (Al_2O_3 взрыв), Россия, г.Томск (ТУ 1791-003-36280340-2008). Согласно информации производителя, материал содержит не менее 95 % массы γ - и δ - Al_2O_3 . Среднечисловой размер частиц нанометрового диапазона – 40-60 нм.

3. Оксид алюминия (глинозем – флотационные отходы Ачинского глиноземного комбината). Глинозем был подвергнут механоактивации на дисковой мельнице (зазор 0,1 мм). Средний медианный размер частиц – 350 нм.

В табл. 1 указаны характеристики и нормативные требования к ним, по которым проводилась проверка образцов композиционной краски.

Табл. 1. Характеристики и нормативные требования

1	Содержание нелетучих веществ (НВ)	75-76%
2	Яркость. Норма для белой краски	не менее 90%
3	Адгезия	1
4	Условная вязкость	120-140 с
5	Степень перетира	15-25 мкм
6	Плотность	1,51-1,65 г/см ³
7	Время высыхания до степени 3	7-15 мин
8	Износостойкость	По потере массы образцов

Модифицированные образцы краски получали с использованием регламентированной рецептуры краски для дорожной разметки на основе акриловых сополимеров (основа). В ходе работ ВДД вводились в основу тремя способами в четырех концентрациях.

Способы введения:

1. Введение ВДД в процессе приготовления краски с предварительным диспергированием в растворителе и дополнительным перемешиванием.

2. Механическое перемешивание краски с золом ВДД на основе дополнительного объема растворителя.

3. Механическое перемешивание навески ВДД в краске.

Концентрации вводимых ВДД: 0,5 масс.%, 0,25 масс.%, 0,1 масс.%, 0,05 масс.%.

В ходе работы были проведены исследования эксплуатационных характеристик получаемых образцов на соответствие их требованиям нормативов для красок для дорожных работ. Подготовка образцов и методы испытаний выполнялись по ГОСТ 32829-14.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При введении высокодисперсных добавок в краску по первому методу выяснилось, что все образцы композиционной краски сохранили характеристики в пределах требуемых норм, уменьшилось время высыхания до степени 3, у образцов с добавкой глинозема улучшилась степень перетира. Добавка УДА в основу привела к значительному снижению яркости краски. Также заметно снизилась адгезия к стеклу у большей части образцов.

При введении вторым способом, в золе на основе дополнительного объема растворителя (10%), у всех образцов значительно (до 1,5 раз) снизилась вязкость и содержание нелетучих веществ, увеличилось время высыхания, сохранилась яркость (кроме образцов с УДА), у большинства образцов улучшилась адгезия к стеклу.

Введение ВДД третьим способом (механическое перемешивание в готовой краске) увеличило вязкость примерно в 1,5 раза, и снизило адгезию.

Износостойкость образцов композиционной краски проверялась в лабораторных условиях на специально разработанной установке абразивного износа. Результаты представлены в табл. 2. Видно, что лучших результатов удалось достичь при введении ВДД в процессе изготовления краски: 0,1 масс. % Al_2O_3 взрыв и 0,5 масс. % УДА (на 41% и 30 % соответственно).

Табл. 2. Результаты проверки износостойкости образцов

Рецепт	Износ, %	Способ введения
Основа	21,32	
Основа+ 0,1 масс % Al_2O_3 взрыв	12,56	1
Основа + 0,5 масс % УДА	14,83	1
Основа+ 0,25 масс % Al_2O_3 взрыв,	18,16	3
Основа+ 0,1 масс % Al_2O_3 взрыв	19,17	3
Основа+ 0,05 масс % Al_2O_3 взрыв	18,52	3

Таким образом, по совокупности полученных результатов наибольший интерес в качестве высокодисперсной добавки в краску для дорожных работ представляет электровзрывной оксид алюминия.

После доработки методики введения ВДД в краску были проведены повторные испытания, которые показали, что введение в краску оксида алюминия взрывного в количестве 0,05 масс. % позволяет увеличить ее износостойкость примерно на 25 %, при этом остальные эксплуатационные характеристики остаются в пределах норм, предъявляемых к краскам для дорожной разметки. Результаты сравнительных испытаний красок представлены в табл. 3.

Табл. 3. Результаты сравнительных испытаний

Результаты	Показатель	Основа	Основа + Al ₂ O ₃ взрыв.
Цвет		Белый	Белый
Коэффициент яркости, %		86,7	86,9
Условная вязкость, с		141	133
Массовая доля нелетучих веществ, %		76,2	76,3
Степень перетира		25	25
Плотность		1,58	1,59
Время высыхания до степени 3, мин		9	10
Адгезия к стеклу		1	1
Износостойкость, %		7,3	5,5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования влияния высокодисперсных добавок на качество красок для дорожной разметки показали, что электровзрывной оксид алюминия при введении в количестве 0,05 масс.% позволяет увеличить износостойкость полученных образцов краски на 25 % при сохранении остальных эксплуатационных характеристик в пределах требований нормативов.

Можно утверждать, что основными факторами, определяющими свойства получаемых композиционных лакокрасочных образцов, являются состав высокодисперсной добавки, размерные характеристики вводимых порошков (удельная поверхность) и способ введения. Проведенный литературный обзор и результаты исследования подтверждают эффективность и перспективу использования сверхмалого количества высокодисперсных порошков в ЛКМ для улучшения их эксплуатационных характеристик.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Редькин, В.Е. Ультрадисперсные порошки в материалах и технологиях различного назначения / В.Е. Редькин, А.М. Ставер // Вестник Красноярского государственного технического университета: сб. научн. тр. / под ред. В.В. Слабко; КГТУ. Вып. 1. – Красноярск, 1996. – с. 147 – 161.

2. Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения. / Под ред. А.Я. Вуля и О.А. Шендерович. –

М.: Издательство: ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Санкт-Петербург. – 2016 г.

3. Наноалмазы для улучшения свойств полимерных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2016. – №11. – с. 9-11.

4. Пат. 2277562 РФ. МПК C09D5/18. Термостойкая краска. / Лебедев А.М., Трифонова М.И. Заявитель и патентообладатель: ОАО «Северсталь» – заявл.: 29.09.2004; опубл.: 10.06.2006.

5. Каюмов А.А. Исследование свойств лакокрасочных покрытий, содержащих силикатные наночастицы. / А.А. Каюмов, И.И. Ибатуллин // Современный тенденции развития науки и технологий. – 2016. – № 2-3. – с. 47-49.

6. Ибатуллин И.Ф. Исследование влияния наночастиц диоксида кремния на физико-механические свойства стирол-акрилового сополимера. / И.Ф. Ибатуллин, В.Е. Катнов, О.П. Кузнецова и др. // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 19. – с. 48-50.

7. Николайчик А.В. Модификация пигментированных промышленно производимых лакокрасочных систем углеродными наноматериалами отечественного производства. / А.В. Николайчик, Н.Р. Прокопчук, И.К. Лещинская // Труды БГТУ. Серия 4. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2008. – Т.1, № 4. – с. 85-89.

Волкова Ирина Рустамовна – инженер, Отдел молекулярной электроники, ФИЦ КНЦ СО РАН, 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50, стр. 45; тел.: (391) 290-55-08, 8-913-536-1692. E-mail: Iriny_24@mail.ru, volkova.lkms@mail.ru

Лямкин Алексей Иванович – доктор физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник Отдела молекулярной электроники ФИЦ КНЦ СО РАН; заведующий кафедрой «Физика» Сибирского федерального университета, 660074, г. Красноярск, ул. Академика Куренского, 28, Институт Инженерной физики и Радиоэлектроники, (391)249-82-72, e-mail: doca@bk.ru

Редькин Виктор Ефимович – канд. технических наук, доцент Сибирского федерального университета, 660074, г. Красноярск, ул. Академика Куренского, 28; e-mail: sfu-redkin@mail.ru

Суходаев Павел Олегович – инженер, кафедра физики твердого тела и нанотехнологий Сибирского федерального университета, 660074, г. Красноярск, ул. Академика Куренского, 28, Институт Инженерной физики и Радиоэлектроники; тел.: (391) 291-25-65, e-mail: psukhodaev@sfu-kras.ru

IMPROVING THE WEAR RESISTANCE OF PAINT AND VARNISH MATERIALS FOR ROAD MARKINGS BY INTRODUCING HIGHLY DISPERSED ADDITIVES

I.R. Volkova^{1,3}, A.I. Lyamkin^{1,2}, V.E. Redkin², P.O. Sukhodaev²

¹Krasnoyarsk Science Centre of the Siberian Branch of Russian Academy of Science, Krasnoyarsk, Russia

²Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

³ LLC "LKM-spektr", Krasnoyarsk, Russia

The ability to manage product quality, improve performance, adhesion, and wear resistance are priorities in the paint and varnish industry. One of the ways to influence the quality of paint and varnish materials (LCM) is the introduction of highly dispersed additives (HDA) into the polymer base. In the work, the selection of HDA and the method of its introduction into the paint was carried out in order to improve its wear resistance, which is important when used, for example, for road markings. The influence of three types of HDA was studied: electroexplosive aluminum oxide, ultrafine diamonds of detonation synthesis, and aluminum oxide-alumina (technogenic waste of the Achinsk alumina combine). Electroexplosive aluminum oxide is of the greatest interest as a highly dispersed additive for improving the wear resistance of the obtained composites. It was found that the introduction of 0.05 wt. % explosive Al₂O₃ allows you to increase the wear resistance in the laboratory by 30% while maintaining other properties.

Index terms: highly dispersed additive, paint and varnish materials for road markings, wear resistance.

REFERENCES

1. Redkin V.E., Staver A.M. Ultrafine powders in materials and technologies for various purposes // Bulletin of the Krasnoyarsk State Technical University: col. of scientific papers / edited by V.V. Slabko. KSTU, Krasnoyarsk 1996. – vol. 1 – 1996. - pp. 147-161.
2. Detonation nanodiamonds. Technology, structure, properties and applications / edited by A.Y. Vul and O.A. Shenderova – M.: publisher of A.F. Ioffe PTI. S.-Petersburg. – 2016.
3. Nanodiamonds for improving the properties of polymer materials // Paint and varnish materials and their application. – 2016. – no. 11. – pp. 9-11.
4. Pat. 2277562 of the Russian Federation. IPC C09D5 / 18. Heat-resistant paint. / Lebedev A.M., Trifonova M. I. Applicant and patent holder: JSC "Severstal" - declared: 29.09.2004; published: 10.06.2006.
5. Kayumov A.A., Ibatullin I.I. Investigation of the properties of paint coatings containing silicate nanoparticles // Modern trends in the development of science and technology. – 2016. – no. 2-3. – pp. 47-49/
6. Ibatullin I.F., Katnov V.E., Kuznetsova O.P. Investigation of the effect of silicon dioxide nanoparticles on the physical and mechanical properties of styrene-acrylic copolymer // Bulletin of Technological University. – 2017. – vol. 20, no. 19. – pp. 48-50.
7. Nikolaychik A.V., Prokopchuk N.R., Leshhinskaja I.K. Modification of pigmented industrial paints with domestic production carbon nanomaterials // Proceedings of BSTU. Series 4. Chemistry and technology of organic substances. – 2008. Vol. 1 no. 4. – pp. 85-89.

Volkova Irina Rustamovna – engineer, Molecular Electronics Department, Krasnoyarsk Research Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 660036, Russia, Krasnoyarsk, Akademgorodok, 50/45, (391) 290-55-08, e-mail: iriny_24@mail.ru

Lyamkin Aleksey Ivanovich – doctor of phis.-math. sciences, leading scientific employee in Molecular Electronics Department, Krasnoyarsk Research Center, chief of department "Phisics" in Siberian Federal University, 660074, Russia, Krasnoyarsk, Academician Kirensky Street, 28, Institute of Engineering Physics and Radioelectronics, (391)249-82-72, e-mail: doca@bk.ru

Redkin Victor Efimovich - candidate of technical sciences, docent in Siberian Federal University, 660074, Russia, Krasnoyarsk, Academician Kirensky Street, 28. e-mail: sfu-redkin@mail.ru

Sukhodaev Pavel Olegovich - engineer, department of solid state physics and nanotechnology in Siberian Federal University, 660074, Russia, Krasnoyarsk, Academician Kirensky Street, 28, Institute of Engineering Physics and Radioelectronics. (391) 291-25-65, e-mail: psukhodaev@sfu-kras.ru