

ҚҰРЫЛЫС МАТЕРИАЛДАРЫН, БҰЙЫМДАРЫН ЖӘНЕ КОНСТРУКЦИЯЛАРЫН ӨНДІРУ

УДК 666.32

Кислицына С.Н.¹, кандидат технических наук, доцент

Аль Саиди Бассам Шариф Денеф², кандидат технических наук

Адилова Н.Б.³, кандидат технических наук, и.о. доцента

¹Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, г. Пенза, Российская Федерация

²Министерство нефти, г. Басра, Ирак

³НАО «Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана», г. Уральск. Республика Казахстан

ВОДОСТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПЕНОПОЛИСТИРОЛА

Аннотация

Несмотря на имеющийся широкий ассортимент лакокрасочных материалов, номенклатура лакокрасочных покрытий, пригодных для антикоррозионной защиты строительных конструкций, сравнительно невелика. К тому же сложная экономическая обстановка последних лет привела к свертыванию производства ряда лакокрасочных материалов из-за отсутствия сырья и по другим причинам.

В данной работе приведена исследовательская работа с целью расширения номенклатуры лакокрасочных материалов, повышающие коррозионную стойкость строительных конструкций. В результате проведенных исследований были разработаны новые лакокрасочные составы на основе раствора отходов пенополистирола для антикоррозионной защиты бетонных и железобетонных строительных конструкций, содержащие растворитель, отходы пенополистирола, фторид кальция и пигментом, пластификатор. Проведены исследования по определению защитных свойств лакокрасочного покрытия по кинетике проникновения влаги через покрытие. Доказано, что покрытия обладают достаточно высокой водостойкостью. Исследование таких свойств как водопоглощение и паропроницаемость позволили разработать эффективный состав лакокрасочных материалов. Анализ полученных данных показал, что на водопоглощающие свойства влияют дисперсность наполнителей, а также наличие пластификатора.

Ключевые слова: *краска, отходы пенополистирола, покрытия, защитные свойства.*

Введение. В настоящее время одной из важных проблем остается создание достаточно эффективной противокоррозионной защиты строительных конструкций предприятий по производству стекла. Особенность эксплуатации строительных конструкций на предприятиях по производству стекла заключается в сильном агрессивном воздействии используемых технологических сред на традиционные цементные бетоны и растворы, содержащие в своем составе кремнеземистые наполнители.

Наиболее агрессивным компонентом атмосферы цеха химической полировки стекла является фтористый водород. Повышенное содержание в воздухе паров фтористоводородной кислоты возможно при выгрузке и загрузке продукции, а также под кровлей; возможно попадание брызг фтористоводородной кислоты на строительные конструкции и случайный облив растворами кислоты.

В связи с этим возникает необходимость защиты бетонных и железобетонных строительных конструкций на предприятиях по производству стекла от действия паров фтористоводородной кислоты.

Одним из эффективных путей научно-технического прогресса в производстве строительных материалов является использование в качестве основного сырья различных техногенных отходов. К ним могут быть отнесены крупнотоннажные отходы производства полистирола.

В результате проведенных исследований были разработаны новые лакокрасочные составы на основе раствора отходов пенополистирола для антикоррозионной защиты бетонных и железобетонных строительных конструкций, содержащие растворитель, отходы пенополистирола, фторид кальция и пигментом, пластификатор [1,2]

Защитные свойства лакокрасочного покрытия оценивались по кинетике проникновения влаги через покрытие. Для каждого покрытия в зависимости от материала, вида подложки, способа нанесения и др. факторов существует минимальная толщина беспористых покрытий $\delta_{ид}$. В соответствии с пористостью изменяется и проницаемость покрытий. Использование многослойных покрытий позволяет получать беспористые покрытия при минимальной толщине; каждый последующий слой более чем на 50% перекрывает дефекты предыдущего [3-5].

Минимальную толщину беспористых лакокрасочных покрытий на основе раствора ППС, $\delta_{ид}$, определяли согласно ГОСТ 9.083-78 "Покрытия лакокрасочные. Методы ускоренных испытаний на долговечность в жидких агрессивных средах" по изменению электрического сопротивления.

Покрытие считают беспористым, если начальная величина электрического сопротивления больше 10^6 Ом, и ее наибольшее уменьшение в течение 24 ч составляет следующие величины:

для начального сопротивления св. 10^6 до 10^7 Ом - 10^3 Ом,

- " - 10^7 до 10^9 Ом - 10^4 Ом,

- " - 10^9 до 10^{13} Ом - 10^5 Ом.

Результаты экспериментальных определений приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты определения минимальной толщины беспористого покрытия $\delta_{ид}$

Наименование растворителя	Количество слоев лакокрасочного покрытия	Толщина покрытия, δ , мм	Электрическое сопротивление, Ом	
			начальное	через 24ч
О-ксилол	2	0,13	$7 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$
- " -	3	0,25	$7 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$
- " -	4	0,35	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^7$
Сольвент	2	0,16	$7 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$
- " -	3	0,27	$7 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$
- " -	4	0,37	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^7$
Смесевой растворитель	1	0,08	-	-
- " -	2	0,15	$2 \cdot 10^5$	-
- " -	3	0,23	$1 \cdot 10^6$	$< 1 \cdot 10^3$
- " -	4	0,32	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^7$
- " -	6	0,54	$1 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^8$

Как видно из полученных данных, беспористое покрытие при использовании смесового растворителя получается при толщине лакокрасочной пленки 0,32 мм, что соответствует нанесению 4 слоев лакокрасочного состава. При использовании в качестве растворителя ППС о-ксилола и сольвента беспористое покрытие получается при толщине лакокрасочной пленки 0,25 мм, что соответствует 3 слоям лакокрасочного состава. Это, видимо, объясняется тем, что при использовании смесового растворителя получается более дефектное лакокрасочное покрытие вследствие высокой летучести растворителя.

Таким образом, критическая толщина покрытия на основе раствора ППС в смесевом растворителе ($\delta_{i\bar{i}}$) составляет 0,32 мм, а при использовании в качестве растворителей оксилола и сольвента $\delta_{i\bar{i}} = 0,25$ мм.

Нами были исследованы водопоглощение и паропроницаемость покрытий. Водопоглощение оценивали по массе поглощенной воды, рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m_1}, \quad (1)$$

где m_1 - масса пленки до испытаний, г; m_2 - масса после выдержки в воде, г.

Коэффициент диффузии влаги через покрытие рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{\pi R^2 \tilde{C}^2}{4\tau C_\infty^2}, \quad (2)$$

где R - половина толщины покрытия, см; $\tilde{N}$ - текущее влагосодержание, г; $\tilde{N}_\infty$ - предельное влагосодержание, г; τ - время, с.

При соблюдении прямолинейной зависимости $W = f(\tau)$

$$D = \frac{\pi^2}{16\tau}, \quad (3)$$

где l - толщина покрытия, см; τ - время проникновения влаги, с.

Паропроницаемость определяли с помощью метода, основанного на определении количества водяных паров, прошедших через 1см² поверхности свободной пленки толщиной δ за время τ при температуре 20±2°C. На борта стакана, который наполнялся водой (создавалась 100% относительная влажность), помещали свободную пленку, смазав ее края парафином. В эксикатор, в котором создавалась 60% относительная влажность воздуха, помещали стакан, предварительно его взвесив. Периодические взвешивания продолжали до того момента, пока вес стакана с пленкой становился постоянной величиной. Коэффициент паропроницаемости вычисляли по формуле:

$$\mu = \frac{P \cdot \delta}{(e_1 - e_2) \cdot S \cdot \tau}, \quad (4)$$

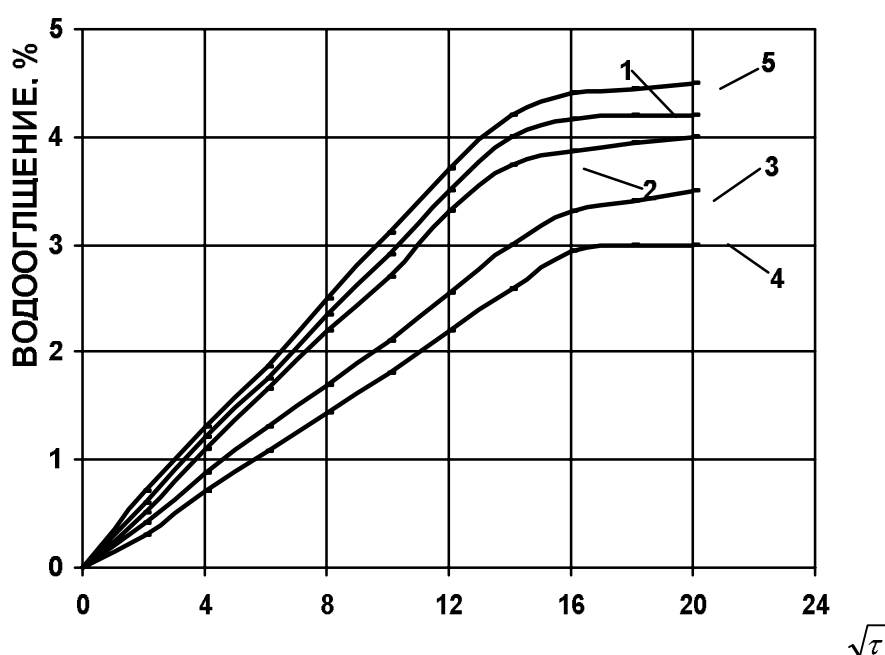
где P - общее количество паров воды, прошедших через пленку, соответствующее увеличению массы пленки за время испытаний, мг; δ - толщина пленки, м; S - площадь пленки, м²; τ - продолжительность испытания, ч; e_1 - упругость водяного пара, Па (при $\varphi=100\%$); e_2 - упругость водяного пара, Па (при $\varphi=60\%$).

Сопротивление паропроницанию, R_n , м².ч.Па/мг, определяли по формуле [СНиП II-3-79. Строительные нормы и правила. Часть II. Нормы проектирования. Глава 3. Строительная теплотехника. -М.: Центр.институт типового проектирования, 1986]:

$$R_n = \frac{\delta}{\mu}, \quad (5)$$

где: δ - толщина пленки, м; μ - расчетный коэффициент паропроницаемости материала, мг/(м.ч.Па).

На рисунке 1 приведены кинетические кривые водопоглощения исследуемых полимерных пленок.



1- гидроксид кальция; 3-фторид кальция с пигментом; 4- фторид кальция; 5- ОХПС; 2- фторид кальция с пигментом (без пластификатора).

Рисунок 1 - Кинетические кривые водопоглощения пластифицированных полимерных пленок с различными наполнителями

Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует, что количество поглощенной воды увеличивается линейно приблизительно до 70-80% равновесного количества влаги, прямая линия проходит через начало координат. Таким образом, на ранней стадии водопоглощение следует механизму, описываемому уравнением Фика [6].

$$Q = -D \frac{dc}{dx} S \tau, (6)$$

где: Q - количество продиффундировавшего вещества; D - коэффициент диффузии; $\frac{dc}{dx}$ - градиент концентрации; S - площадь; τ - время.

Как видно из полученных данных, на водопоглощение полимерных пленок на основе раствора ППС влияет природа и дисперсность наполнителя.

Одной из причин, обуславливающих изменение проницаемости полимерных покрытий при наполнении, является увеличение пути молекул коррозионно-активных агентов при диффузии, следовательно, уменьшение дисперсности наполнителя приводит к повышению водонепроницаемости и к улучшению изолирующих свойств покрытий [7].

Из полученных экспериментальных данных видно, что при уменьшении дисперсности наполнителя водопоглощение снижается. Так, при наполнении фторидом кальция ($S_{\text{од}} = 517 \text{ м}^2/\text{кг}$) водопоглощение составило 3 %, при введении в порошок фторида кальция более дисперсного пигмента в соотношении 9:1, водопоглощение увеличилось до 3,4 %. Возможно, что на увеличение водопоглощения повлияла и природа наполнителя. При наполнении состава соответственно гидроксидом кальция ($S_{\text{од}} = 1070 \text{ м}^2/\text{кг}$) водопоглощение составило 4,2 %, отходами химической полировки стекла (ОХПС) ($S_{\text{од}} = 1466 \text{ м}^2/\text{кг}$) - 4,5 %. Следовательно, лучшими изолирующими свойствами будут обладать полимерные покрытия, наполненные фторидом кальция и смесью фторида кальция с пигментом.

Для характеристики диффузии влаги через покрытие также определяли коэффициент диффузии. Результаты расчета коэффициента диффузии влаги через полимерное покрытие, приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Коэффициент диффузии влаги через полимерное покрытие

Наполнитель	Коэффициент диффузии, $D \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$
Фторид кальция	3,2
Фторид кальция с пигментом	3,5
Гидроксид кальция	4,1
ОХПС	4,3

Исследуемые полимерные пленки обладают достаточно высоким водопоглощением, что, очевидно, объясняется наличием в ППС различных добавок, в т.ч. антипиренов. Введение же антипиренов, как отмечается в работе [8], приводит к некоторому увеличению пористости и соответственно увеличению водопоглощения. По-видимому, это объясняется значительным влиянием на указанное свойство полярных гидрофильных веществ, какими являются антипирены.

На величину водопоглощения полимерных пленок оказывает влияние и введение пластификатора. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что введение пластификатора приводит к увеличению водопоглощения полимерных пленок на основе раствора ППС. Так, водопоглощение полимерных пленок, наполненных фторидом кальция с пигментом, без пластификатора составляет 3,5 %, а с пластификатором - 3,9 %, при этом коэффициент диффузии влаги через покрытие без пластификатора составляет $D=3,3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, с пластификатором - $D=3,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$.

Результаты исследования паропроницаемости пластифицированных полимерных пленок на основе раствора ППС (Р) с различными наполнителями представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Паропроницаемость полимерных пленок

Наполнитель	Толщина лакокрасочной пленки, мм	Коэффициент паропроницаемости, $\mu \cdot 10^4, \text{ мг}/(\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{Па})$	Сопротивление паропроницанию, $\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па}/\text{мг}$
Фторид кальция	0,37	1,6	2,3
Фторид кальция с пигментом	0,37	2,2	1,68
Гидроксид кальция	0,4	3,0	1,3
ОХПС	0,4	3,3	1,2

Паропроницаемость полимерных пленок также зависит от вида и дисперсности наполнителя. Так, сопротивление паропроницанию полимерных пленок, наполненных фторидом кальция ($S_{\text{оа}} = 517 \text{ м}^2/\text{кг}$), почти в 2 раза превосходит сопротивление паропроницанию полимерных пленок, наполненных более дисперсным наполнителем ОХПС ($S_{\text{оа}} = 1466 \text{ м}^2/\text{кг}$).

Несмотря на высокий показатель водопоглощения (от 3 до 4,5%), исследуемые полимерные пленки на основе раствора ППС обладают достаточно высоким сопротивлением паропроницанию (от 1,2 до 2,3 $\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па}/\text{мг}$). В работе [8] отмечается, что паропроницаемость полимерных пленок, очевидно, определяется прежде всего свойствами самой пленкообразующей основы. Возможно, на паропроницаемость влияет не столько величина пористости, сколько ее характер, который практически одинаков для композиций, содержащих антипирены и без них.

Полученные экспериментальные данные позволяют прогнозировать время проникновения влаги через полимерное покрытие на основе раствора ППС в зависимости от ее толщины. Время проникновения влаги через покрытие рассчитывали по уравнению [9]:

$$\tau = \frac{\ell^2}{\pi D}, \quad (7)$$

где ℓ - толщина покрытия, см; D - коэффициент диффузии, см²/с.

При минимальной толщине беспористого покрытия на основе раствора ППС в смесевом растворителе, $\delta_{\text{ид}} = 0,32$ мм, время проникновения влаги τ составляет при наполнении фторидом кальция примерно 10 суток, с увеличением толщины защитные свойства полимерного покрытия значительно повышаются.

Водопоглощение полимерных пленок является косвенным фактором, определяющим долговечность полимерных покрытий, поэтому для оценки защитных свойств исследуемых полимерных покрытий на основе раствора ППС по отношению к воде, водостойкость оценивали и по состоянию внешнего вида покрытий после выдержки окрашенных образцов бетона в воде при температуре 20°C. Одним из критериев оценки состояния покрытия является изменение блеска покрытия в процессе испытания. Блеск покрытий определяли фотоэлектрическим методом на блескомере ФБ-2 согласно ГОСТ 896-69. "Материалы лакокрасочные. Фотоэлектрический метод определения блеска".

На рисунке 2 приведена кинетическая зависимость изменения блеска полимерных покрытий на основе раствора ППС при погружении в воду. Кинетика изменения блеска полимерных покрытий с различными наполнителями аналогична и практически не зависит от вида наполнителя.

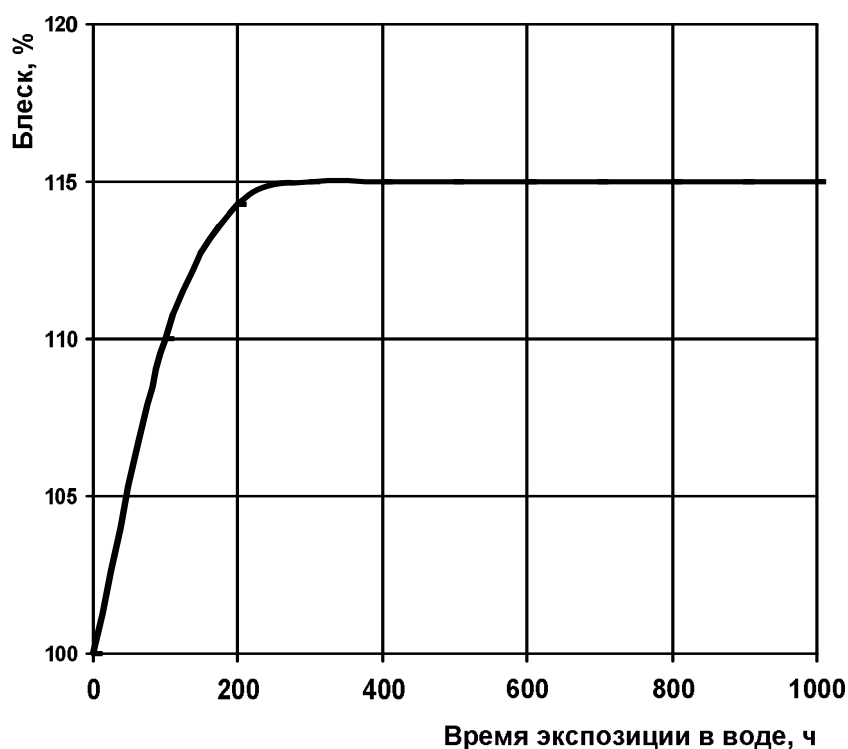


Рисунок 2 - Кинетическая зависимость изменения блеска полимерных покрытий на основе раствора ППС при экспозиции в воде

В начальный период экспозиции окрашенных образцов бетона в воде (до 200 ч) происходит увеличение блеска покрытий на 15-17 %. Очевидно, увеличение блеска покрытия под действием влаги обусловлено ее пластифицирующим действием, которое способствует релаксационных процессов и самопроизвольному выравниванию микрорельефа поверхности, обуславливающему возрастание блеска покрытий [10].

Визуальные наблюдения показали, что через 1,3, 6 и 12 месяцев испытания полимерных покрытий на основе раствора ППС видимых разрушений не наблюдалось, снижение блеска

покрытий не происходило. Через 24 месяца экспозиции исследуемых покрытий в воде наблюдалось появление незначительных отслоений и пузырей, что привело к снижению блеска примерно на 5% от установившегося. Появление пузырей и отслоений наблюдалось по краям окрашенных образцов, т.е. в местах наибольшей концентрации внутренних напряжений полимерных покрытий.

Результаты визуального осмотра лакокрасочных покрытий на основе раствора ППС после 24 месяцев экспозиции в воде представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Результаты испытаний водостойкостиполимерных покрытий на основе раствора ППС

Наполнитель	Состояние покрытия	Обобщенная оценка антикоррозионных свойств покрытия, A_3	Обобщенная оценка декоративных свойств, A_d
Фторид кальция	Общее состояние хорошее. Наблюдается наличие пузырей диаметром 0,2мм, на площади <5%. Адгезия 1 балл.	0,95	1
Фторид кальция с пигментом	Общее состояние хорошее. Цвет не изменился. Имеются пузыри на площади <5%, диаметром 0,25 мм. Адгезия 1 балл.	0,95	1
Оксид кальция	Цвет не изменился. Трещин нет. Наблюдается наличие пузырей диаметром 0,3мм на площади <5%. Адгезия 1 балл.	0,95	1
ОХПС	Общее остояние хорошее. Имеются пузыри на площади <5%. Адгезия 1 балл.	0,95	1
Оксид кремния	Цвет стал немного светлее. Пузырей и трещин нет. Адгезия 1 балл.	1	1

Закключение. Данные визуального осмотра лакокрасочных покрытий на основе раствора ППС в процессе их экспозиции в воде свидетельствуют, что покрытия обладают достаточно высокой водостойкостью. Это позволяет сделать заключение, что, несмотря на то, что полимерные покрытия на основе ППС, обладают определенной пористостью, они в то же время являются достаточно надежными защитными покрытиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прошин А.П.,Логанина В.И.,Кислицина С.Н. Прочность полимерных покрытий на основе раствора пенополистирола // Известия вузов. Строительство. – 1999. - № 4. – С. 12-14.
- 2.Прошин А.П.,Логанина В.И.,Кислицина С.Н. Реологитческие свойства лакокрасочных материалов, используемых для защиты бетонных конструкций // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1997. - № 10. – С. 8-10.
3. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. - Л.: Химия, 1981. - 252 с.
4. Оржаховский М.Л., Звягинцева Н.В. Влияние толщины эпоксидных и полиэфирных покрытий по металлу и бетону на их долговечность в жидких агрессивных средах // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1965. - №5.
5. Ницберг Л.В., Якубович С.В., Колотыркин Я.М. Электрохимические исследования защитных свойств лакокрасочных материалов и покрытий по стали в среде электролитов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1961. - № 5. – С. 116.
6. Смехов Ф.М. Водопоглощение и водопроницаемость лакокрасочных пленок. // Лакокрасочные материалы и их применение. -1973. - №6. - С. 21-23.
7. Идейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачев И.А. Пигментирование лакокрасочных материалов. - Л.: Химия, 1986 -160 с.
8. Левит Н.И., Левит Р.М. К вопросу о пористости негорючих лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1973. - №4. – С. 47-88.

9. Штерензон А.Л. Оценка «времени непроницаемости» полимерных мембран. // Лакокрасочные материалы и их применение. - 1973. - №6. – С. 47.

10. Андрущенко Е.А. Светостойкость лакокрасочных покрытий. - М., Химия, 1986. -192 с.

ТҮЙІН

Бояулар мен лак-бояудың кең ассортиментіне қарамастан, құрылыс конструкцияларын коррозиядан қорғауға жарамды жабындардың ассортименті салыстырмалы түрде аз. Сонымен қатар, соңғы жылдардағы қиын экономикалық жағдай шикізаттың жетіспеушілігінен және басқа да себептермен бірқатар бояулар мен лактар өндірісінің қысқаруына әкелді.

Бұл жұмыста құрылыс конструкцияларының коррозияға төзімділігін арттыратын бояулар мен лактардың ассортиментін кеңейту мақсатында зерттеу жұмыстары ұсынылған. Зерттеулер нәтижесінде ерітінді, полистирол қалдықтары, кальций фториді және пигмент, пластификатор бар бетон және темірбетон құрылыс конструкцияларын коррозиядан қорғау үшін полистирол қалдықтарының ерітіндісіне негізделген жаңа бояулар мен лактар жасалды. Бояу жабынының ылғалдың кинетикасы бойынша қорғаныш қасиеттерін анықтау үшін зерттеулер жүргізілді. Жабындардың жеткілікті жоғары суға төзімділігі бар екендігі дәлелденді. Су сіңіру және будың өткізгіштігі сияқты қасиеттерді зерттеу бізге бояулар мен лактардың тиімді құрамын жасауға мүмкіндік берді. Деректерді талдау толтырғыштардың дисперсиясы, сонымен қатар пластификатордың болуы суды сіңіретін қасиеттерге әсер ететіндігін көрсетті.

RESUME

This work presents research work with the aim of expanding the range of paints and varnishes that increase the corrosion resistance of building structures. As a result of the research, new paints and varnishes based on a solution of polystyrene waste were developed for the corrosion protection of concrete and reinforced concrete building structures, containing solvent, polystyrene waste, calcium fluoride and pigment, a plasticizer.

Studies have been carried out to determine the protective properties of the paint coating on the kinetics of moisture penetration through the coating. It is proved that coatings have a sufficiently high water resistance. The study of such properties as water absorption and vapor permeability allowed us to develop an effective composition of paints and varnishes. An analysis of the data showed that the dispersion of the fillers, as well as the presence of a plasticizer, affect the water-absorbing properties.

ӘОЖ 693.52-

Ниязбекова А.Б., химия ғылымдарының кандидаты, доцент

Жармагамбетова Г.Н., магистрант

«Жәңгір хан атындағы Батыс Қазақстан аграрлық-техникалық университеті» КеАҚ, Орал қ., Қазақстан Республикасы

ЭКСПЛУАТАЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ ЖАҚСАРҒАН КӨБІКТІ БЕТОН ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЖАСАУ

Аннотация

Эксплуатациялық қасиеттері жақсартылған тиімді көбікті бетон алу үшін әртүрлі көбіктендіргіш және жергілікті шикізат құрамдары және физика-химиялық сипаттамалары зерттелінді. Көбікті бетон алу үшін қажетті әк, құм, цемент, көбіктүзгіш және алынған өнімнің қасиеттерін жақсарту үшін түрлі қоспалар қосылып зерттелінді. Зерттеулер барысында барлық шикізаттардың физика-механикалық, химиялық қасиеттері зертелініп мемлекеттік стандартқа сай көбікті бетон алу өндірісіне жарайтындығы анықталды.

Көбікті бетон алу технологиясында төрт түрлі құрамы алынып солардың эксперименттік зертеулері нәтижелері салыстырылып, тиімді бір құрамы таңдалынылып алынды. Және осы төрт түрлі құрамекі көбіктендіргіш негізінде салыстырылып зерттелінді. Зерттеу нәтижелеріне байланысты канифольды желім нәтижесінде жасалған көбіктендіргіш қатысында алынған