

УДК 667.6:628.4036

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПЕНОПОЛИСТИРОЛА

Логанина В.И., Кислицына С.Н.

ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» 440028, г. Пенза, ул. Г. Титова, 28, e-mail: loganin@mail.ru

Разработана рецептура лакокрасочного состава на основе отходов пенополистирола. Применялся смесевой растворитель (смесь ацетона с бензином в соотношении 1:1), в качестве наполнители – фторид кальция, оксид кальция, оксид кремния, отход химической полировки стекла, гидроксид кальция, смесь фторида кальция с пигментом. Исследовано влияние вида наполнителя и степени наполнения на реологические свойства лакокрасочных композиций. Предложена модель изменения вязкости лакокрасочных составов на основе раствора отходов пенополистирола в зависимости от вида наполнителя и его объемной доли. Теоретически и экспериментально определено значение критического содержания дисперсных наполнителей в лакокрасочном составе. Установлено, что при концентрациях выше критических, количества наполнителя оказывается достаточным, чтобы образовывать структурную сетку типа наполнитель-наполнитель. Рассчитаны коэффициенты лакокрасочных систем. Рассчитана оптимальная степень наполнения полимерных композитов.

Ключевые слова: отходы пенополистирола, лакокрасочные составы, реология.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PAINT FORMULATIONS BASED ON EXPANDED POLYSTYRENE WASTE

Loganina V.I., Kislitsyna S.N.

Penza State University of the Architecture and Construction, 440025, Penza, G. Titova, 28, e-mail: loganin@mail.ru

The compounding of paint on the basis of polystyrene waste. Used solvent mixtures (mixture acetone and benzene in the ratio 1: 1) as fillers – calcium fluoride, calcium oxide, silicon oxide, glass waste chemical polishing, calcium. The influence of the type of filler and the degree of filling of the rheological properties of paint. A model change viscosity paint formulations based on polystyrene of the waste solution, depending on the filler and its volume fraction. Theoretically and experimentally determined value of the critical content of dispersed fillers in paint composition. Found that at concentrations higher than the critical, the amount of filler is sufficient to form a mesh-type structural filler-filler. Coefficients paint systems. Calculate the optimal degree of filling of polymer composites.

Keywords: waste polystyrene foam, paint formulations, rheology.

Одним из эффективных путей научно-технического прогресса в производстве строительных материалов является использование в качестве основного сырья различных полимерных отходов.

Среди промышленных пластиков в нашей стране полистирол (ПС) и его сополимеры занимают третье место. Потенциальные ресурсы вторичного сырья для этого термопласта составляют примерно 50 тыс. т в год. Отходы ПС накапливаются в виде вышедших из употребления изделий из ПС и пенополистирола (ППС), а также в виде промышленных (технологических) отходов [5,7].

Учитывая вещественный и химический состав отходов ППС, одним из вариантов их использования может стать изготовление лакокрасочных материалов.

Критерием для определения необходимого количества пленкообразующего в красочной суспензии служит соотношение между пигментом (наполнителем) и

пленкообразующим, которое определяется объемной концентрацией пигмента (наполнителя). Известно, что при определенных ее значениях резко изменяются основные свойства красочных систем. Эти значения называются критической объемной концентрацией (КОКП). Величина КОКП в большей мере определяется свойствами наполнителя, меньше – свойствами пленкообразующего и не зависит от растворителей [6,7].

Реологические свойства наполненных полимерных композитов изучали на лакокрасочных составах, приготовленных на основе 15 %-ного раствора отходов ППС в смесевом растворителе (смесь ацетона с бензином в соотношении 1:1).

На рис. 1 представлены результаты экспериментальных исследований зависимости вязкости лакокрасочных составов от концентрации наполнителей. Как видно из полученных данных, при наполнении в интервале примерно $0 < \varphi < 0,16$ (наполнители – фторид кальция, оксид кальция), $0 < \varphi < 0,96$ (наполнитель – оксид кремния), $0 < \varphi < 0,1$ (наполнитель – отход химической полировки стекла, ОХПС), $0 < \varphi < 0,12$ (наполнитель – гидроксид кальция), $0 < \varphi < 0,13$ (наполнитель смесь фторида кальция с пигментом) увеличение вязкости незначительно. Очевидно, полимерная матрица лишь частично переходит в пленочное состояние, для пространственного каркаса характерна рыхлость и редкие пространственные связи.

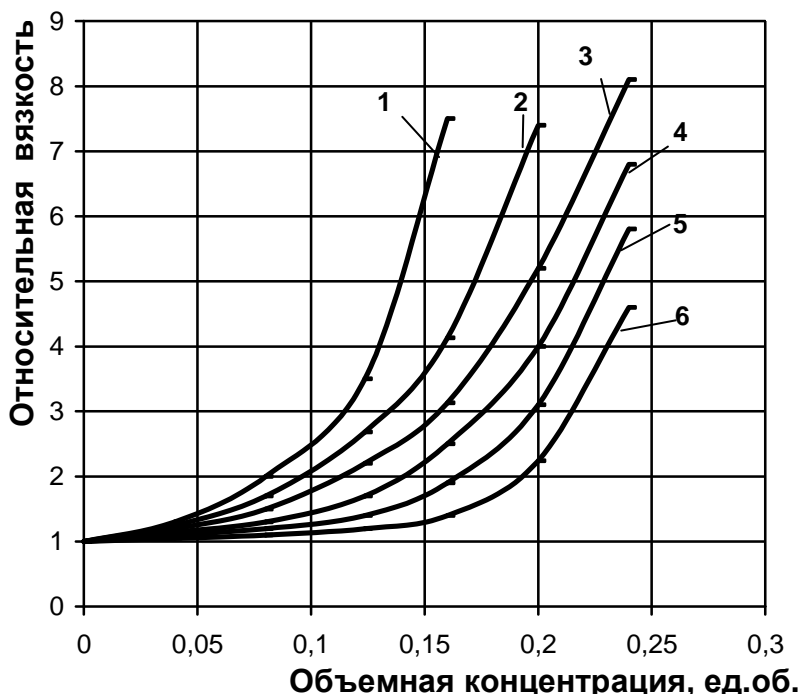


Рис.1. Зависимость относительной вязкости лакокрасочных составов от объемной концентрации наполнителей

1 – ОХПС; 2 – гидроксид кальция; 3 – фторид кальция с пигментом; 4 – оксид кальция; 5 – фторид кальция; 6 – оксид кремния.

При дальнейшем наполнении наблюдается резкое повышение вязкости лакокрасочного состава. Очевидно, при достижении КОКП происходит структурно-фазовый переход матрицы из ее объемного состояния в пленочное, затрагивающее весь объем материала, т.е. связи через пленочную матрицу охватывают все частицы наполнителя, редкий перколяционный каркас трансформируется в жесткую матрицу [1,3].

Анализ полученных экспериментальных данных, приведенных на рис.1, позволяет сделать вывод, что полученные зависимости изменения вязкости при наполнении могут быть описаны уравнением вида:

$$\eta_{отн} = ab^{\varphi} + c \quad (1)$$

где $\eta_{отн}$ – относительная вязкость лакокрасочного состава; φ – объемная доля наполнителя, ед.об.; a, b, c – коэффициенты.

После математической обработки экспериментальных данных получены расчетные зависимости вязкости лакокрасочных составов от степени наполнения, которые имеют вид:

$$\eta_{отн} = 0,2 \cdot (3,7 \cdot 10^9)^{\varphi} + 0,8 \text{ – при наполнении ОХПС} \quad (2)$$

$$\eta_{отн} = 0,08 \cdot (0,65 \cdot 10^8)^{\varphi} + 0,92 \text{ – при наполнении оксидом кальция} \quad (3)$$

$$\eta_{отн} = 0,7 \cdot (1,2 \cdot 10^5)^{\varphi} + 0,3 \text{ – при наполнении гидроксидом кальция} \quad (4)$$

$$\eta_{отн} = 0,01 \cdot (4,8 \cdot 10^{10})^{\varphi} + 0,99 \text{ – при наполнении оксидом кремния} \quad (5)$$

$$\eta_{отн} = 0,02 \cdot (2,2 \cdot 10^{10})^{\varphi} + 0,98 \text{ – при наполнении фторидом кальция} \quad (6)$$

$$\eta_{отн} = 0,6 \cdot (4,2 \cdot 10^4)^{\varphi} + 0,4 \text{ – при наполнении смесью фторида кальция с пигментом} \quad (7)$$

При значении $c=0$ в уравнениях (2–7) $\eta_{отн} = 1$, что соответствует вязкости ненаполненной лакокрасочной системы.

Адекватность уравнений (2–7) проверялась по F-критерию. Так, для уравнения (7)

$F_y = \frac{S_{y-2}^2}{S_{yoc}^2} = 4,6/0,69 = 6,67$. При 5 % уровне значимости уравнение адекватно описывает результаты опытов $F > F_{табл} = 6,25$ [4].

Полученные зависимости (2–7) позволяют выбрать оптимальную степень наполнения лакокрасочного состава в зависимости от метода его нанесения на защищаемую поверхность.

На рис. 2 зависимость вязкости от концентрации наполнителя представлена в координатах $lg \eta, c$ (где c – концентрация наполнителя в системе). Эта зависимость

представляет собой две пересекающиеся линии. Точка пересечения, спроецированная на ось абсцисс, и будет представлять собой КОКП (наполнителя) [8].

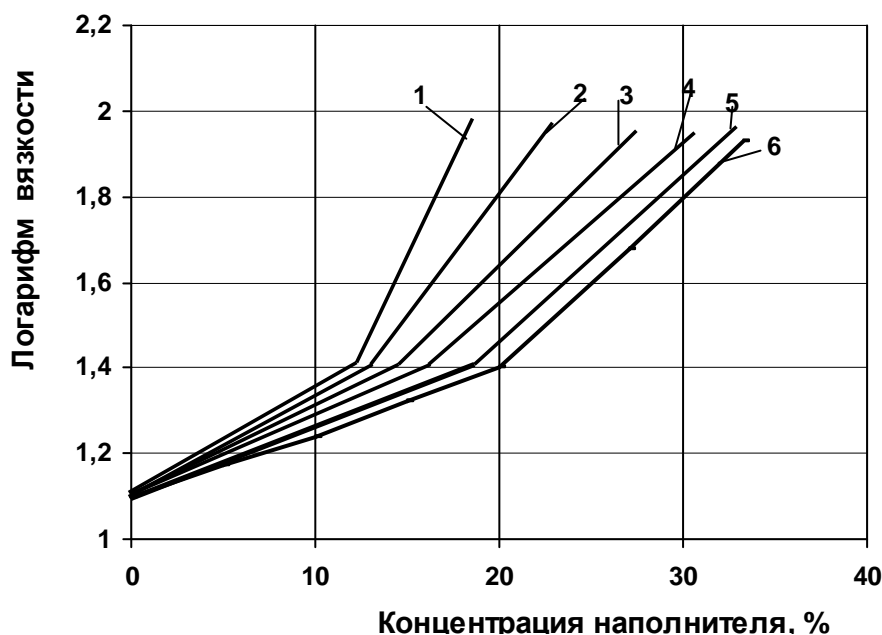


Рис. 2. Зависимость вязкости лакокрасочных составов на основе ППС от объемной концентрации наполнителей:

1 – ОХПС; 2 – гидроксид кальция; 3 – фторид кальция с пигментом; 4 – оксид кальция; 5 – фторид кальция; 6 – оксид кремния

Как видно из полученных данных, для лакокрасочных составов на основе раствора ППС, наполненных оксидом кремния, КОКП составляет 19,5 %, фторидом кальция – 16,5 %, оксидом кальция – 14,2 %, ОХПС – 11,5 %, гидроксидом кальция – 12 %, смесью фторида кальция с пигментом – 13 %.

Практически применяемая объемная концентрация пигмента (наполнителя) в лакокрасочных пленках (ОКП) ниже КОКП. Процентное отношение ОКП/КОКП называется коэффициентом лакокрасочной системы. Оптимальная степень наполнения полимерных композитов (ОКП) была рассчитана двумя теоретическими методами.

В первом случае расход компонентов для формирования единицы объема полимерного композита рассчитывался по формулам [2]:

$$V_{\text{нап}} = 1 / \alpha, \quad (8)$$

$$V_{\text{ноб}} = 1 - \frac{\rho_{\text{н.нап}}}{\alpha \cdot \rho_{\text{нап}}}, \quad (9)$$

$$\text{при условии } V_{\text{мон}} + V_{\text{ноб}} = 1, \quad (10)$$

$$V_{\text{мон}} = V_{\text{нап}} - V_{\text{нап}} \cdot V_{\text{пуст.нап}}, \quad (11)$$

где $V_{\text{нап}}$ – объем частиц наполнителя, ед.об.; $V_{\text{ноб}}$ – объем раствора пленкообразующего, ед.об.; α – коэффициент раздвижки частиц наполнителя; $\rho_{\text{н.нап}}$ –

насыпная плотность наполнителя кг/м³; $\rho_{нап}$ – плотность наполнителя, кг/м³; $V_{мон}$ – объем монолитных частиц наполнителя, ед.об.; $V_{пуст.нап}$ – объем межчастичных пустот наполнителя, ед. об, рассчитывается по формуле:

$$V_{пуст.нап} = 1 - \rho_{н.нап} / \rho_{нап} , \quad (12)$$

Коэффициент раздвижки частиц наполнителя рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \left(\frac{d_{cp} + h}{d_{cp}} \right)^3 , \quad (13)$$

где d_{cp} – средний размер частиц наполнителя, м; h – средняя толщина прослойки пленкообразователя, м, принималась равной 1,4 мкм.

Вторым методом расчет вели по формуле [1]:

$$\varphi = \rho_n / \left[\rho_f \left(\frac{h_o \cdot S_u \cdot \rho_f}{6} + 1 \right)^3 \right] , \quad (14)$$

где φ – объемное содержание наполнителя; ρ_n – насыпная плотность наполнителя кг/м³; ρ_f – плотность наполнителя, кг/м³; h_o – средняя толщина прослойки пленкообразователя, 1,4 мкм ($1,4 \cdot 10^{-6}$ м); S_u – удельная поверхность наполнителя, м²/кг.

Рассчитанный расход наполнителей в обоих случаях оказался одинаковым. Полученные в результате теоретических расчетов данные представлены в табл.1.

Таблица 1

Вид наполнителя	Удельная поверхность наполнителя, S_u , м ² /кг.	Средний размер частиц наполнителя, $d_{cp} \cdot 10^{-6}$, м	Насыпная плотность, $\rho_{н.нап}$, кг/м ³	Плотность наполнителя, $\rho_{нап}$, кг/м ³	Объем частиц наполнителя, $V_{нап}$, ед.об	Объем монолитных частиц наполнителя, $V_{мон}$, ед.об.	Объем раствора пленкообразователя, $V_{ноб}$, ед.об.
Фторид кальция	517	4,14	1080	2800	0,38	0,15	0,85
ОХПС	1466	1,78	700	2300	0,17	0,05	0,95
Оксид кальция	545	3,96	640	2780	0,4	0,09	0,91
Оксид кремния	430	5,57	920	2610	0,51	0,19	0,81
Гидроксид кальция	1070	2,5	390	2240	0,26	0,05	0,95
Смесь: фторид кальция и пигмент	700	2,9	940	2940	0,3	0,1	0,9

Как видно из полученных данных, теоретически рассчитанный расход наполнителей согласуется с экспериментально полученными результатами, представленными на рис.2.

Коэффициенты лакокрасочных систем (ОКП/КОКП) составят при наполнении: оксидом кремния – 97 %, оксидом кальция – 63 %, фторидом кальция – 91 %, гидроксидом кальция – 42 %, отходами химической полировки стекла – 44 %, смесью фторида кальция с пигментом – 77 %.

В результате проведенных исследований теоретически и экспериментально определено значение критического содержания дисперсных наполнителей в лакокрасочном составе. Предложена модель изменения вязкости лакокрасочных составов на основе раствора пенополистирола в зависимости от объемной доли наполнителей.

Список литературы

1. Бобрышев А.Н. Синергетика композитных материалов [Текст]: А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин, В.И. Соломатов. – Липецк: НПО ОРИУС, 1994. – 152 с.
2. Голубев Л.И. Научные подходы к составлению рецептур//Лакокрасочные материалы и их применение. – 1994. – №7.
3. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий [Текст] / М.И.Карякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
4. Львовский Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул [Текст] / Е.Н.Львовский. – М.: Высшая школа, 1982. – 224 с.
5. Прошин А.П., Логанина В.И., Кислицына С.Н. Реологические свойства лакокрасочных материалов, используемых для защиты бетонных конструкций // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1997. – № 10. – С.20-22.
6. Прошин А.П., Логанина В.И., Кислицына С.Н. Исследование кинетики отверждения полимерных покрытий // Известия ВУЗов. Строительство. – 2003. – № 2. – С.41-44.
7. Стрюченко А.А., Ладарева Ю.Ю., Маирко Т.А. Новые методы утилизации бытовых и промышленных отходов пенополистирола. // Международный научно-технический конгресс. Экономический путь к высококачественному литью. Тез. докладов, (Киев, 7–9 июня 2005 г.). – Киев, 2005. – С. 172.
8. Шнейдерова В.В. Антикоррозионные лакокрасочные покрытия в строительстве [Текст] / В.В.Шнейдерова. – М.: Высшая школа, 1980. – 177 с.

Рецензенты:

Калашников В.И., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Технология строительных материалов и деревообработки» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, г. Пенза;

Данилов А.М., д.т.н., профессор, заведующая кафедрой «Математического моделирования и математики» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, г. Пенза.