

УДК 667.6:678.03

DOI: 10.15372/KhUR20180114

## Синтез акрилового сополимера для спрей-пластика\*

А. И. ХАСАНОВ<sup>1</sup>, Р. М. ГАРИПОВ<sup>1</sup>, И. И. ШАКУРОВ<sup>2</sup><sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, Россия

E-mail: b-1001lab@mail.ru

<sup>2</sup>ООО «ИП «Союз»»,  
Казань, Россия

(Поступила 01.06.17; после доработки 22.01.18)

### Аннотация

Определены свойства промышленных сополимеров, найдены оптимальные соотношения мономеров для получения аналогичных акриловых сополимеров. Изучено влияние состава мономеров на характеристическую вязкость и относительную твердость акриловых сополимеров на основе метилметакрилата и бутилметакрилата. Определены оптимальные условия синтеза акрилового сополимера с требуемыми свойствами. Разработан спрей-пластик, обладающий высокими эксплуатационными характеристиками.

**Ключевые слова:** бутилметакрилат, метилметакрилат, бисерные сополимеры, акриловые покрытия, спрей-пластик

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных средств обеспечения безопасности дорожного движения является автодорожная разметка – линии, надписи и другие обозначения на проезжей части, элементах дорожных сооружений и обстановке дорог, устанавливающие порядок дорожного движения, показывающие габариты дорожных сооружений или указывающие направления дороги выполненные в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51256–99 и ГОСТ Р 52575–2006. Разметка признается эффективной, если обладает следующими свойствами: хорошо видима в любое время суток и в разных погод-

ных условиях; обладает устойчивостью к изменениям температуры, химическим и метеорологическим воздействиям; обеспечивает необходимое для безопасного движения сцепление колеса транспортного средства с дорогой; быстро формируется после нанесения; обладает требуемой долговечностью, т. е. имеет необходимый срок эксплуатации.

В настоящее время в качестве разметочных материалов используют специальные краски, керамическую и клинкерную брусчатку, фарфоровую крошку, белый полимер- или цементобетон, цветной асфальтобетон, разметочные блоки и плиты, металлические кнопки, термопластичные и другие материалы. Наиболее широко применяются дорожные краски, термопластики и спрей-пластики. Срок службы дорожной разметки в основном определяется поверхностным уносом твердых частиц композиционного материала вследствие слабого межфазного взаимодей-

\*Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Инновационные пути развития систем жизнеобеспечения в условиях современных вызовов и угроз», 10 ноября 2016 г., Казань, Республика Татарстан.

ТАБЛИЦА 1

Физические и химические свойства сополимеров NeoCryl-B-725 и Degalan LP 64/12

Показатели	NeoCryl-B-725	Degalan LP 64/12
Молекулярная масса, г/моль	55000	60000
Температура плавления, °С	63	64
Температура размягчения, °С	155	–
Относительная плотность, г/см <sup>3</sup> при 20 °С	1.11	1.08
Растворимость	Нерастворим в воде. Растворим в сложных эфирах, кетонах, ароматических и хлорированных растворителях	Нерастворим в воде. Растворим в сложных эфирах, кетонах, ароматических и хлорированных растворителях
Вязкость по Брукфильду при 25 °С, мПа · с:		
– для 40 % р-ра в толуоле	375	–
– для 40 % р-ра в метилэтилкетоне	–	180
Кислотное число, мг КОН/г	8.0	6.0

ствия. Кроме того, размоточные композиции представляют собой переопределенные композиционные материалы, поэтому существенную роль в обеспечении необходимого срока службы играют свойства материала полимерной матрицы.

В производстве дорожных красок в качестве таких полимеров все чаще используются термопластичные акриловые сополимеры с небольшим содержанием элементарных звеньев на основе акриловой либо метакриловой кислоты (Degalan, NeoCryl и т. д.) [1–3]. В этой связи целесообразно установить состав мономеров, образующих акриловые сополимеры, сопоставимые по свойствам с промышленными сополимерами.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акриловые сополимеры синтезировали в растворе. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой с герметическим затвором, обратным холодильником и термометром, помещают заданное количество соответствующего мономера, пероксид бензоила и растворитель (бутилацетат). Затем содержимое колбы нагревают на водяной бане при температуре 80 °С в течение 4–6 ч до получения сиропообразного продукта [4, 5]. Полученные сополимеры выделяли осаждением из раствора в гептан и высушивали до постоянной массы. ИК-спектры акриловых сополимеров регистрировали на инфракрасном спектрометре Specord 75 IR в области 4000–400 см при комнатной

температуре по методикам, описанным в [6]. Содержание летучих и нелетучих веществ в синтезированных лаках определяли нагреванием навески испытуемого лака при заданной температуре до постоянной массы [4]. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяли в толуоле при температуре 30 °С с помощью вискозиметра Уббелодде [4].

Покртия из синтезированных лаков получали наливом в один слой и последующим отверждением при комнатной температуре. В качестве подложек для получения покрытий использовали пластины из стали 08КП толщиной 0.8–2.0 мм. Металлические поверхности обрабатывали шлифовальной шкуркой N6 с последующей промывкой толуолом. Относительную твердость определяли с помощью маятникового прибора типа Кенинга [7].

Кривые ДСК синтезированных сополимеров снимали с использованием прибора DSC Q-200 TA в интервале температур от –30 до 150 °С при подъеме температуры образца со скоростью 5 °С [8].

ТАБЛИЦА 2

Дополнительные свойства промышленных акриловых сополимеров

Образцы	Характеристическая вязкость	Относительная твердость
NeoCryl-B-725	0.18	0.54
Degalan LP 64/12	0.20	0.51

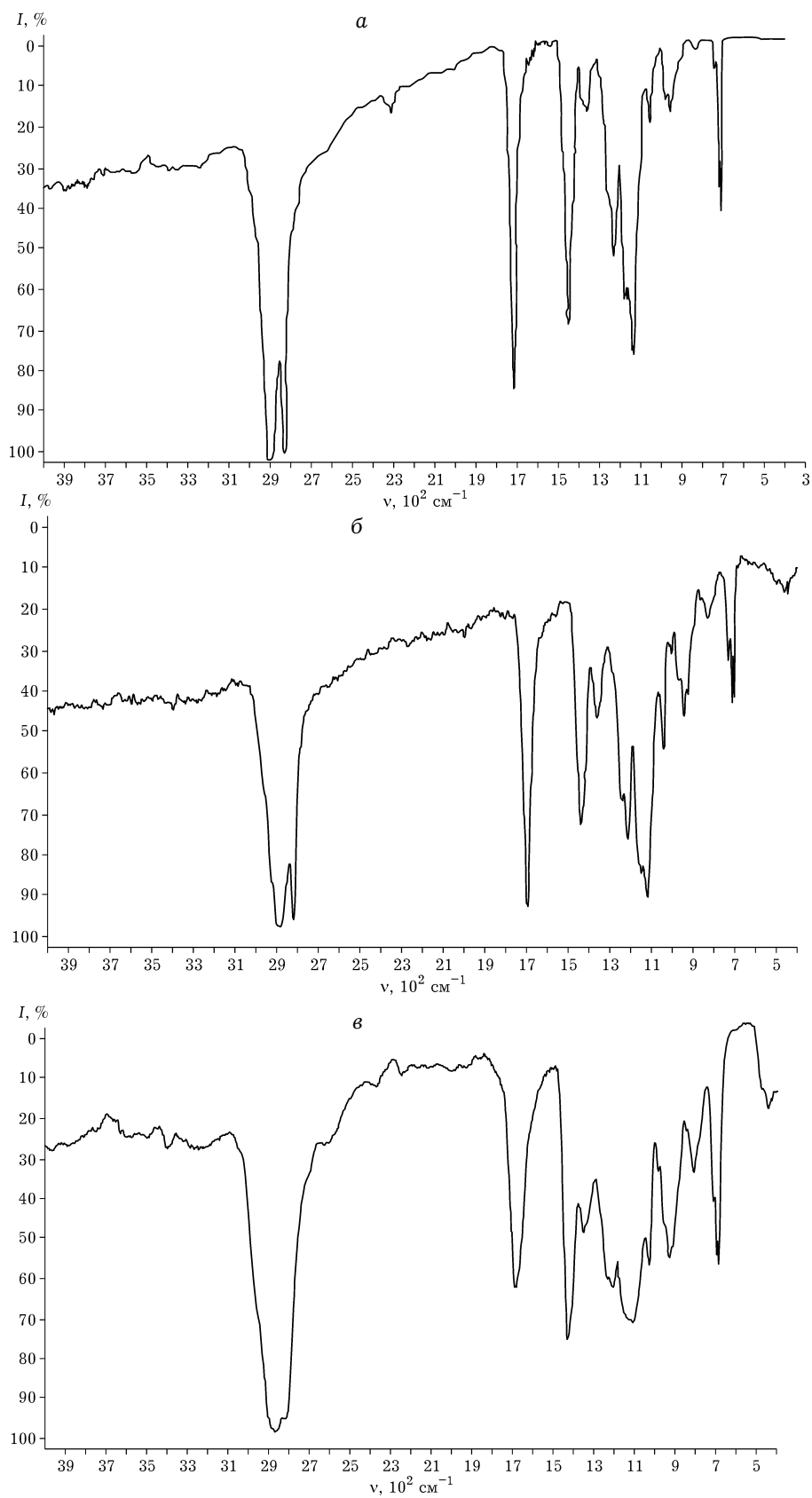


Рис. 1. ИК-спектры: *a* – синтезированного сополимера (соотношение мономеров: 60 мас. % ММА, 40 мас. % БМА), *б* – сополимера NeoCryl-B-725, *в* – сополимера Degalan LP 64/12).

ТАБЛИЦА 3

Свойства синтезированных лаков и выделенных сополимеров

Соотношение мономеров, мас. ч.	Содержание инициатора, мас. %	Сухой остаток лака, %	Характеристическая вязкость	Относительная твердость
50 : 50	0.2	42.0	0.26	0.55
50 : 50	0.4	55.0	0.25	0.50
50 : 50	0.6	63.0	0.19	0.49
50 : 50	0.75	53.0	0.15	0.57

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из основных требований к разметочным дорожным краскам является время высыхания краски. Согласно ГОСТ Р 51256–99 и ГОСТ Р 52575–2006, оно не должна превышать 30 мин, поэтому большую роль играет исходное состояние используемого в красках акрилового сополимера. В составе разметочных дорожных красок широко применяются акриловые сополимеры NeoCryl-B-725 (Neoresins, Нидерланды) и Degalan LP 64/12 (Degussa, Германия). Сополимер NeoCryl-B-725 – легко растворимый твердый сополимер на основе метакриловых мономеров (метилметакрилата и бутилметакрилата), хорошо совместимый с другими полимерами [9]. Сополимер Degalan LP 64/12 представляет собой мелкодисперсный низкочастильный белый порошок, получен на основе тех же мономеров. Сополимер Degalan LP 64/12 обеспечивает хорошую термостабильность, высокую погодостойкость и стойкий первоначальный цвет. Отмечена его хорошая совместимость со многими пленкообразующими веществами [10].

Физико-химические свойства сополимеров NeoCryl-B-725 и Degalan LP 64/12, описанные в [9] и [10], приведены в табл. 1.

Для получения сополимеров, аналогичных акриловым сополимерам NeoCryl-B-725 и Degalan LP 64/12, необходимо уточнить используемое при их синтезе соотношение метилметакрилата (ММА) и бутилметакрилата (БМА), чтобы обеспечить свойства, аналогичные данным табл. 1.

На рис. 1 приведены ИК-спектры синтезированного нами сополимера, а также сополимеров NeoCryl-B-725 и Degalan LP 64/12. ИК-спектры снимали с образцов, приготовленных нанесением лаков сополимером на тонкие полиэтиленовые пленки и последующим испа-

рением растворителя. Видно, что все три ИК-спектра практически идентичны.

В табл. 2 в качестве ориентиров приведены дополнительные характеристики промышленных акриловых сополимеров (характеристическая вязкость  $[\eta]$  в толуоле при температуре 30 °С и относительная твердость лаковых покрытий).

Таким образом, определен набор свойств, которым должен обладать синтезируемый нами акриловый сополимер на основе мономеров ММА и БМА.

Оптимальное содержание пероксида бензоила при синтезе определяли по значению характеристической вязкости, которая должна быть близка к данным табл. 2. Соотношение мономеров ММА и БМА составляло 50 : 50 мас. ч. Содержание пероксида бензоила изменялось в пределах 0.2–0.75 мас. ч.

Из данных табл. 3 видно, что характеристическая вязкость сополимера, полученного при содержании пероксида бензоила 0.6 мас. %,

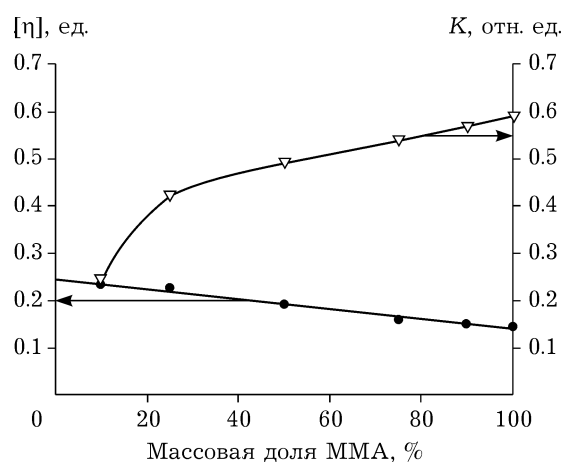


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости и относительной твердости от содержания ММА в составе мономеров.

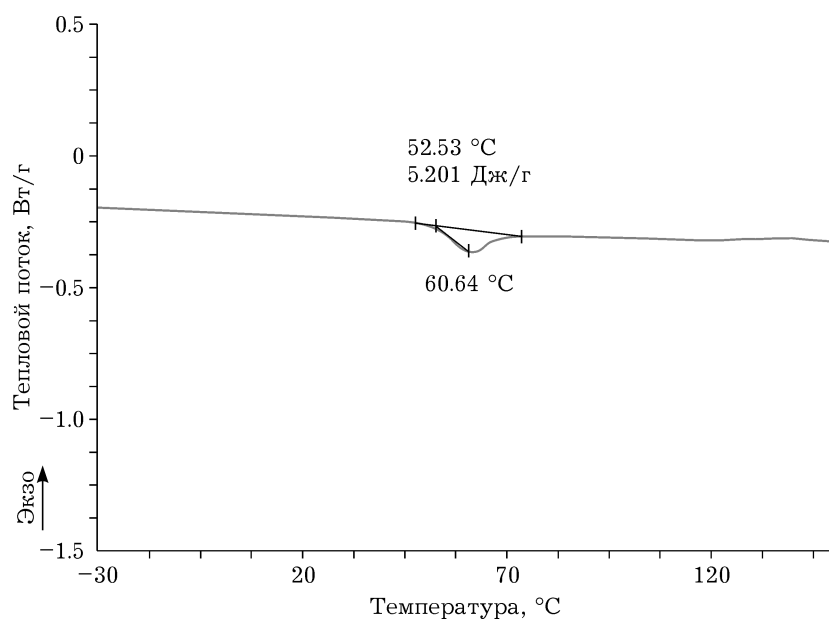


Рис. 3. Кривая ДСК сополимера, синтезированного при соотношении мономеров 60 мас. % ММА и 40 мас. % БМА.

ТАБЛИЦА 4

Характеристики холодного спрей-пластика RoadStreet-XP (ТУ 5217-010-83458073-2012)

Показатели	Требования ГОСТ Р 52575-2006	Результаты испытаний
Цвет покрытия	Белый, желтый. Должен находиться в пределах допускаемых отклонений, установленных контрольными образцами цвета	Соответствует
Внешний вид покрытия	Ровная, однородная, непрозрачная структура (без оспин, потеков, морщин и посторонних включений)	Соответствует
Плотность покрытия, г/см <sup>3</sup>	1.9-2.1 (ПП 2)	1.9
Условная вязкость при температуре (20.0±0.5) °С, по вискозиметру типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм, с	80-200	115
Степень перетира по методу “Клин”, мкм, не более	40	30
Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	75-95	78.2
Водопоглощение, %, ±0.002	Не нормируется	0.005
Стойкость покрытия к статическому воздействию:		
– воды при температуре (20±2) °С, не менее	72	Соответствует
– насыщенного водного раствора NaCl при температуре (0±2) °С, не менее	72	Соответствует
– 3 % раствора NaCl при температуре (0±2) °С, не менее	72	Соответствует

наиболее близка к характеристической вязкости промышленных сополимеров. При этом относительная твердость существенно не зависит от содержания инициатора. Поэтому для получения акрилового сополимера с аналогичной твердостью проведены синтезы сополимеров с разным соотношением мономеров. На рис. 2 приведена зависимость характеристической вязкости и относительной твердости от содержания ММА в составе мономеров.

Видно, что наиболее близкой к промышленным аналогам относительной твердостью обладает покрытие на основе синтезированного сополимера с соотношением мономеров 60 мас. % ММА и 40 мас. % БМА при содержании пероксида бензоила 0,6 мас. ч. к 100 мас. ч. мономеров. При таких условиях получен акриловый сополимер с характеристической вязкостью 0,19 и относительной твердостью 0,56.

На рис. 3 приведена кривая ДСК полученного сополимера: температура плавления, найденная по данным ДСК, составляет 60,64 °С, что практически совпадает с данными для промышленных образцов (см. табл. 1).

Результаты исследований использованы при разработке холодного спрей-пластика RoadStreet-ХП (ТУ 5217-010-83458073-2012), характеристика которого представлена в табл. 4.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по результатам исследований в области синтеза акриловых сополимеров созданы промышленные марки разме-

точных материалов. Разработан холодный спрей-пластик RoadStreet-ХП (ТУ 5217-010-83458073-2012), который по эксплуатационным свойствам соответствует требованиям ГОСТ Р 52575-2006.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мураткина Е. Е., Гладилевич М. В. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2009. № 1-2. С. 15-17.
- 2 Костова Н. З. // Автомобильные дороги. 2004. № 2. С. 44-52.
- 3 Попов В. А., Аникина В. Б., Севастьянов Е. В., Ермишов П. А. // Тр. СоюздорНИИ. М., 2005. С. 117-124.
- 4 Основы химии высокомолекулярных соединений: методические указания к лабораторным работам / сост.: Р. М. Гарипов и др. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2006. 40 с.
- 5 Торопцева А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 416 с.
- 6 Тарутин Л. И., Позднякова Ф. О., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986. 248 с.
- 7 Фомин Г. С. Лакокрасочные материалы и покрытия. М.: Изд-во стандартов, 1977. 340 с.
- 8 Емелина А. Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия: Лаборатория химического факультета. М.: Изд-во МГУ, 2009. 42 с.
- 9 Руководство по выбору продукта: сайт производителя продукта [Электронный ресурс]. 2018. Дата обновления: 19.02.2018. Режим доступа: [https://www.dsm.com/markets/paint/en\\_US/product\\_finder.html](https://www.dsm.com/markets/paint/en_US/product_finder.html) /, свободный (дата обращения: 19.02.2018).
- 10 DEGALAN Акриловые смолы: сайт производителя продукта [Электронный ресурс]. 2018. Дата обновления: 19.02.2018. Режим доступа: <http://www.degalan.com/product/degalan/Downloads/DEGALAN-printing-inks-RU.pdf> /, свободный (дата обращения: 19.02.2018).