

УДК 667.6:678.03

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИУРЕТАНА

Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г., Селиванова Н.В., Чухланова Н.В.

*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
Владимир, e-mail: selivanov6003@mail.ru*

В работе рассмотрены вопросы получения нового защитного полимерного покрытия на основе однокомпонентного полиуретанового предполимера, модифицированного тетраэтоксисилоном и наполненного гальваническим шламом. Для изучения состава гальваношлама и определения наличия там тяжелых металлов был использован спектрофлуориметр «Спектроскан МАКС-G». Проведены исследования влияния соотношения компонентов на физико-механические свойства покрытия. Зависимость предела прочности при отрыве имеет экстремальный характер. Установлено, что физико-механические свойства покрытия определяются соотношением компонентов. Изучались токсикологические свойства покрытия. Испытание на токсичность проводили методом биотестирования с использованием биологического тест-объекта – низших ракообразных дафний «Daphnia magna Straus». Введение в состав композиции тетраэтоксисилана приводит к снижению токсичности за счет возрастания гидрофобности и образования сшитой структуры. В результате установлено, что полученное полимерное покрытие обладает повышенными физико-механическими свойствами и экологической безопасностью для окружающей среды. Одновременно решаются вопросы утилизации гальваношлама.

Ключевые слова: полиуретан, защитное полимерное покрытие, тетраэтоксисилан, гальванический шлам, наполнитель, токсичность, экологическая безопасность

DEVELOPMENT AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF THE PROTECTIVE COATING ON THE BASE OF MODIFIED POLYURETHANE

Chukhlanov V.Y., Selivanov O.G., Selivanova N.V., Chukhlanova N.V.

Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletov, Vladimir, e-mail: selivanov6003@mail.ru

In the article was considered questions of receiving a new protective polymeric covering on the basis of the unicomponent polyurethane prepolymer, modified tetraethoxysilan and filled with galvanic. For studying structure of galvanic slime and existence definitions there heavy metals «Spektroskan MAKS-G» was used spektrofлуориметр. Researches of influence of a ratio of components on physicochemical properties of a covering are conducted. Dependence of strength at a separation has extreme character. It is established that physicochemical properties of a covering are defined by a ratio of components. Toxicological properties of a covering were studied. Test for toxicity carried out a biotesting method with use of biological test object – the lowest crustacean water fleas of «Daphnia magna Straus». Introduction in composition structure tetraethoxysilan leads to decrease in toxicity due to increase of water repellency and formation of the sewed structure. It is as a result established that the received polymeric covering possesses the increased physicochemical properties and ecological safety for environment. Utilization issues galvanic slime are resolved.

Keywords: polyurethane, protective polymeric covering, tetraethoxysilane, galvanic slime, filler, toxicity, ecological safety

В настоящее время полимерные материалы находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Значительное распространение они получили в качестве защитных покрытий зданий и сооружений, предохраняющих элементы конструкций от воздействия неблагоприятных внешних факторов. Для получения полимерных защитных покрытий широко используют композиционные составы на основе полиуретанового предполимера. В рецептуру таких полиуретановых композиций входят наполнители, пластификаторы, растворители, пигменты, модификаторы. Полученные полиуретановые покрытия обладают высокими прочностными характеристиками, высокой атмосферостойкостью и хорошо зарекомендовали себя при защите металлических и бетонных поверхностей.

У полиуретановых составов есть и ряд недостатков: повышенная горючесть, зна-

чительное водопоглощение, снижение прочностных характеристик при высоких температурах. Существует вероятность возникновения дефектов при их нанесении на защищаемую поверхность, что, по сути, является следствием гидрофильности полиуретанового предполимера. Брак образуется вследствие содержания влаги в подложке, в результате чего происходит подвспенивание покрытия изнутри. Для устранения подобных недостатков полиуретановые композиции можно модифицировать различными органическими и неорганическими соединениями. В ранее опубликованных работах рассматривались полимерные композиции, модифицированные кремнийорганическими соединениями [1, 2]. Однако, несмотря на повышенную влагустойчивость, эти композиции сохраняли повышенную горючесть и характеризовались небольшой адгезией ко многим строительным материалам.

Хорошо зарекомендовали себя в качестве модификаторов полимерных композиций кремнийорганические соединения, в частности кремнийорганический мономер тетраэтоксисилан [3]. Он увеличивает термостойкость и уменьшает водопоглощение покрытия, изменяет поверхностное натяжение пленки, способствует получению бездефектных полимерных покрытий, тем самым частично устраняя вышеуказанные ранее недостатки однокомпонентной полиуретановой композиции.

С целью решения задачи по созданию защитного полиуретанового покрытия, характеризующегося высокими термостойкими свойствами, низким водопоглощением, высокими механическими характеристиками в работе исследовался полиуретановый защитный материал на основе полиуретанового предполимера, модификатора тетраэтоксисилана (ТЭОС) и наполнителя гальванического шлама – отхода от очистки сточных вод гальванических производств.

Материалы и методы исследования

Для получения защитной полиуретановой композиции использовали полиуретановый предполимер (ПУ) с содержанием NCO-групп 13–17%, вязкостью при 25 °С – не более 7000 МПа·с, временем отверждения – 24 часа. В качестве модификатора использован тетраэтоксисилан (ТЭОС) ТУ 2435-419-05763441-2003.

В качестве наполнителя был использован гальванический шлам (ГШ) одного из машиностроительных предприятий г. Владимира. Гальванический шлам представляет собой пастообразную массу от серо-зеленого до темно-коричневого цвета. В своем составе содержит гидроксиды меди, цинка, никеля, хрома, железа, а также гипс, кварцевый песок, карбонат кальция. Для использования гальваношлама в качестве наполнителя его предварительно просушивали и подвергали тонкому сухому помолу на шаровой мельнице (не более 40 мкм). Наполнитель был проанализирован на спектрофлуориметре «Спектроскан МАКС-G». Анализ элементного состава гальванического шлама показывает, что наибольшее содержание в нем имеют гидроксиды металлов цинка, хрома, меди, никеля (около 10%).

Выбор гальванического шлама в качестве наполнителя основывался нами на возможности улучшить физико-механические свойства полиуретановой защитной композиции. Кроме того, гальваношлам обладает неплохими колористическими свойствами, поэтому может играть и роль пигмента в композиции, что немаловажно для снижения себестоимости и ценовой конкурентоспособности ее на рынке полиуретановых защитных композиций.

Для изучения физико-механических свойств полиуретанового покрытия были изготовлены образцы на основе полиуретанового предполимера с различным содержанием тетраэтоксисилана (1–20 масс. частей) и гальванического шлама (5–45 масс. частей).

Физико-механические свойства полиуретанового покрытия, полученного на основе разработанной полиуретановой защитной композиции, содержащей

в качестве модификатора тетраэтоксисилан и наполнителя гальванический шлам, были исследованы следующими методами: водопоглощение покрытия по ГОСТ 2678-94, прочность при сжатии по ГОСТ 10180-90. Учитывая тот факт, что гальванический шлам является отходом 2–3 класса опасности [4], были проведены исследования по токсичности полученного покрытия, содержащего в качестве наполнителя гальванический шлам. Испытание на токсичность проводили методом биотестирования с использованием биологического тест-объекта – низших ракообразных дафний *Daphnia magna* Straus [5].

Результаты исследования и их обсуждение

Как показали исследования, прочность при сжатии определяется как содержанием модификатора ТЭОС, так и наполнителя – гальванического шлама. Увеличение твердости при сжатии происходит с возрастанием содержания ТЭОС до 10 массовых частей в композиции, что связано с процессом образования межмолекулярных химических связей между реакционноспособными группами ТЭОС и полиуретанового предполимера. В дальнейшем увеличение в рецептурах покрытия содержания ТЭОС приводит только к снижению показателя прочности при сжатии, что объясняется эффектом пластификации. Улучшение прочностных характеристик образцов покрытия с увеличением содержания наполнителя гальванического шлама свидетельствует о том, что имеющиеся в составе гальванического шлама гидроксиды металлов могут вступать в реакцию со свободными реакционноспособными группами ПИЦ и выступать в роли дополнительного сшивающего агента, упрочняя при этом структуру полиуретанового покрытия. Гидроксиды металлов гальванического шлама могут принимать участие и в образовании ассоциированных водородных связей между наполнителем и полиуретановым предполимером. Хотя энергия этих связей невелика, но ее достаточно, чтобы вызвать ассоциацию молекул, что может привести к значительному изменению свойств структуры полимерного покрытия, в нашем случае к улучшению прочностных характеристик. Не исключено, что гальванический шлам действует и как армирующая добавка, за счет содержания в своем составе кислородосодержащих соединений кремния.

Анализ водопоглощения разработанного защитного покрытия показывает, что ТЭОС играет существенную роль в его снижении. Модификация полиуретанового предполимера тетраэтоксисиланом приводит к значительному гидрофобному эффекту. Введение 2–10 масс. частей ТЭОС в рецептуру приводит к резкому снижению

водопоглощения покрытия. Появление гидрофобного эффекта связано с наличием у ТЭОС функциональных углеводородных неполярных групп, которые при взаимодействии ТЭОС с полиуретановым предполимером ориентируются по направлению к внешнему пространству, то есть в сторону поверхности полиуретанового покрытия, образуя на ней защитную от влаги пленку.

Важной задачей при разработке новых полимерных покрытий, помимо улучшения их физико-механических свойств, является задача создания экологически безопасных покрытий, которые бы не нанесли вред окружающей среде и здоровью человека. Токсичность зависит не только от материала полимера, но и токсичности компонентов,

которые входят в состав полимерной композиции (модификаторы, стабилизаторы, пластификаторы, наполнители, пигменты и т.д.).

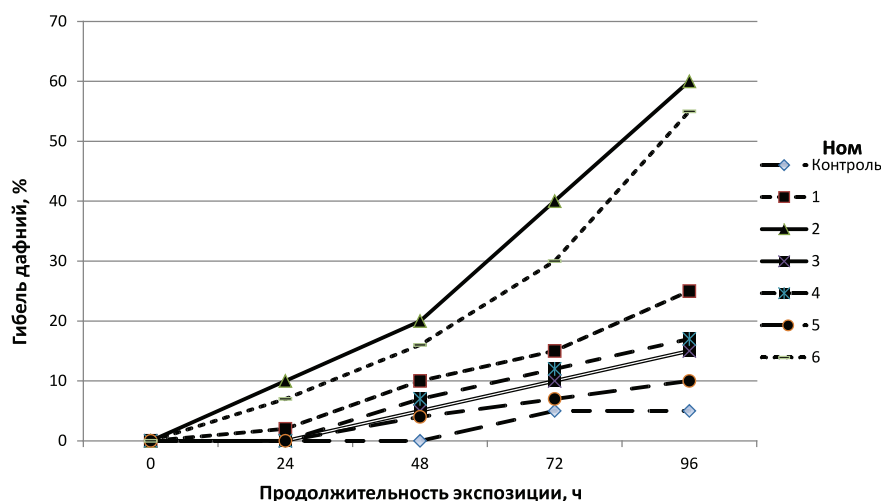
Учитывая тот факт, что для создания разработанной нами композиции используются полиуретановый полимер, кремний-органический модификатор ТЭОС, наполнитель – гальванический шлам (содержит тяжелые металлы), которые все имеют определенный уровень токсичности, а следовательно, и экологическую опасность, нами были проведены исследования по определению токсичности образцов полиуретанового защитного покрытия с различным содержанием модификатора и наполнителя. Составы используемых образцов представлены в таблице.

Составы образцов полиуретанового покрытия

Состав образца	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5	Образец 6
ПУ, м.ч.	100	100	100	100	100	100
ТЭОС, м.ч.	–	–	5	5	10	15
ГШ, м.ч.	25	50	25	50	25	50

В исследованиях на токсичность была использована методика определения смертности дафний *Daphnia magna* Straus при воздействии токсических веществ, присутствующих в водной вытяжке из разработанных полимерных покрытий, по сравнению с контрольной культурой в пробах, не содержащих токсических веществ (контроль). При этом определялось острое токсическое действие водных вытяжек из разработанных образцов на дафний по их смертности (летальности) за определенный период экспозиции. Критерием острой токсичности служит гибель 50% и более дафний за 96 часов в исследуемых вытяжках при условии, что в контрольном эксперименте гибель не превышает 10%.

Твердые образцы разработанных покрытий выщелачивали культивационной водой в пропорции 1:10. Приготовленные смеси медленно перемешивали на мешалке (не более 70 об/мин) в течение 8 часов. Полученные экстракты выщелачивания исследовали на токсичность. Биотестирование водных вытяжек проводили при pH = 7,2–7,6. Температура водных вытяжек из образцов покрытий составляла $20 \pm 2^\circ\text{C}$, содержание растворенного O_2 – не менее 6 мг/дм³. Результаты исследования токсичности водных вытяжек из образцов полиуретановых защитных покрытий, содержащих различное количество модификатора ТЭОС и наполнителя гальванического шлама представлены на рисунке.



Зависимость гибели дафний от продолжительности экспозиции и различных составов образцов полиуретанового защитного покрытия

Анализ определения острого токсического действия водных вытяжек из разработанных образцов полимерных покрытий на дафний *Daphnia magna* Straus показывает, что наибольшей токсичностью обладают образцы № 2 и № 6. Образец № 2 не содержит ТЭОС, способствующий образованию дополнительных сшивок и сетчатой структуры полимера, в результате чего не происходит иммобилизации тяжелых металлов наполнителя гальванического шлама и затруднения их миграции из покрытия в водную вытяжку. Токсичность водной вытяжки из образца № 6 свидетельствует о том, что находящийся в избытке в полимерном покрытии модификатор ТЭОС играет роль пластифицирующего агента, ухудшая прочностные характеристики покрытия, тем самым облегчая миграцию вредных веществ. Образцы №№ 1, 3–5 не вызвали гибель 50 % дафний в течение 96 часов экспозиции, что свидетельствует о допустимой токсичности разработанных образцов покрытия. Образцы №№ 1, 3–5 экологически безопасны, несмотря на то, что составляющие полимерное покрытие компоненты изначально обладали определенной токсичностью.

Выводы

Таким образом, проведенные исследования показали реальную возможность создания полиуретанового защитного покрытия модифицированного тетраэтоксисиланом и наполненного гальваническим шламом, обладающего повышенными физико-механическими свойствами. На стадии разработки образцов полимерного защитного покрытия, определения уровня их токсичности, использование метода биотестирования при помощи дафний *Daphnia magna* Straus доказало свою эффективность, вследствие высокочувствительности данного метода, оперативности получения результатов, минимальных затрат, простоты и надежности. Разработанное защитное полиуретановое покрытие, содержащее 10 м. ч. модификатора ТЭОС, и до 25 м. ч. наполнителя гальванического шлама, можно рекомендовать к применению как экологически безопасное, не наносящее ущерба природе и здоровью человека.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (Договор № 02.G25.31.0066 от 12 февраля 2013 года).

Список литературы

1. Чухланов В.Ю., Усачева Ю.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.А. Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пипериленистирольных связующих с использованием гальваношлама в качестве наполнителя // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2012. – № 12. – С. 52–55;
2. Чухланов В.Ю., Дуденкова Л.А., Алексеенко А.Н. Композиционная кремнийорганическая эмаль // Строительные материалы. – 2001. – № 7. – С. 5–6;
3. Chukhlanov V.Yu., Ionova M. Modification of One-component Polyurethane by Organosilicone // American Journal of Polymer Science. – 2012. – Vol. 2(5). – P. 129–134.
4. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Модификация полиорганосилоксаном связующего на основе полиуретана // Пластические массы. – 2013. – № 9. – С. 8–10.
5. Трифонова Т.А., Селиванова Н.В., Ильина М.Е., Ширкин Л.А. Утилизация шламов гальванических производств. – Владимир; ВООО ВОИ ПУ «РОСТ», 2011. – 138 с.
6. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. ФР.1.39.2007.03222, 2006.

References

1. Chukhlanov V.Yu., Usacheva Y.V., Selivanov O.G., Shirkin L.A. New paintwork materials on the basis of modified the piperilienstirolnykh binding with use galvanic slime as a filler // Paintwork materials and their application. 2012. no. 12. pp. 52–55.
2. Chukhlanov V.Yu., Dudenkova L.A., Alekseenko A.N. Composite silicon enamel // Construction materials. 2001. no. 7. pp. 5–6.
3. Chukhlanov V.Yu., Ionova M. Modification of One-component Polyurethane by Organosilicone // American Journal of Polymer Science. Vol. 2(5), 2012 pp. 129–134.
4. Chukhlanov V.Yu., Selivanov O.G. Modification silicon binding on the basis of polyurethane // Plastics. 2013. no. 9. pp. 8–10.
5. Trifonova T.A., Selivanova N.V., Ilyina M.E., Shirkin L.A. Utilization of slimes of galvanic productions. Vladimir; VOOO VOI PU «GROWTH», 2011. 138 p.
6. Technique of determination of toxicity of water and water extracts from soils, a precipitation of sewage, waste on mortality and change of fertility of water fleas. FR.1.39.2007.03222, 2006.

Рецензенты:

Кухтин Б.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Владимирского государственного университета, г. Владимир;
Каторгина Г.И., д.б.н., доцент кафедры психологии и коррекционной педагогики Владимирского института повышения квалификации работников образования, г. Владимир.
Работа поступила в редакцию 07.05.2014.