

УДК 691.175.664:667.6

**НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИУРЕТАН
ДЛЯ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ ДОРОЖНОЙ РАЗМЕТКИ**

© 2013 г.

С.А. Рябов, М.Б. Киселев, С.А. Булгакова, С.Д. Зайцев

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

sbulg@mail.ru

Поступила в редакцию 25.09.2013

Разработана полиуретановая композиция, модифицированная углеродными нанотрубками, предназначенная для нанесения горизонтальной дорожной разметки, обладающая высокими эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: материалы дорожной разметки, полиуретан, углеродные нанотрубки, физико-механические свойства.

Введение

Интенсивность движения на автомобильных дорогах с каждым годом увеличивается. В этих условиях роль всех элементов регулирования дорожного движения значительно возрастает. Разметка проезжей части позволяет увеличить скорость движения автомобилей, а также уменьшить количество дорожно-транспортных происшествий. Хорошая видимость разметки в любое время суток, в любую погоду, независимо от времени года, и обеспечение необходимого сцепления материала дорожной разметки (МДР) с колесом автомобиля определяет эффективность ее работы.

Состояние разметки, ее долговечность определяются как свойствами материала, из которого она выполнена, так и условиями эксплуатации: интенсивностью движения, шириной проезжей части, наличием искривлений и разворотов на автодороге, назначением линий разметки, а также климатическими условиями.

Несмотря на широкий ассортимент, отечественные материалы дорожной разметки, включающие краски и пластики, заметно уступают современным зарубежным МДР, обеспечиваю-

щим лучшую видимость, большие срок эксплуатации и коэффициент сцепления разметки.

В данной работе предложен новый материал дорожной разметки на основе наноструктурированного углеродными модификаторами полиуретана с эксплуатационными характеристиками, позволяющими значительно повысить срок службы дорожной разметки.

Экспериментальная часть

В работе использовались углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит-М» (ТУ 2166-001-02069289-2006, ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов). Основные параметры УНТ по данным производителя приведены в табл. 1. Для модификации УНТ использовали серную, азотную и соляную кислоты марок «х. ч.».

В качестве компонента А исследовали простые полиэферы производства Первого европейского полиольного завода в России (г. Нижний Новгород), их названия и характеристики приведены в табл. 2. Очистку полиэфиров от воды проводили в ротационном испарителе ИКА RV 05 *basic* при температуре 130°C под вакуумом в течение 3 часов.

Таблица 1

Параметры УНТ (по данным производителя)

Параметр	Таунит-М
Наружный диаметр, нм	8–15
Внутренний диаметр, нм	4–8
Длина, мкм	≥ 2
Общий объем примесей, масс. %	< 1
Насыпная плотность, г/см ³	0.03–0.05
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г	300–320
Термостабильность, °С	≥ 600

Таблица 2

Названия и характеристики использованных полиолов		
Название	Гидроксильное число	Вязкость динамическая при 25°C, мПа · с
Пропол-373	430–480	350–550
Пропол-400	250–280	60–80
Пропол-1055	150–175	150–350
Пропол-2000	47–57	350–450
Пропол-5003	19–22	6000–9000

Полиизоцианат (ПИЦ), основу которого составляет 4,4'-дифенилметандиизоцианат *Ongro-nat* 2100 производства *BorsodChem* (Венгрия) с содержанием изоцианатных групп 31%, и толуилендиизоцианат (ТДИ) (смесь 2,4- и 2,6-изомеров) с содержанием изоцианатных групп 47% использовали в качестве компонента Б без дополнительной очистки. Катализатором поликонденсации служил триэтилендиамин в виде 33%-ного раствора в дипропиленгликоле (ДАБКО). Наполнитель диоксид титана от остаточной влаги очищался в ротационном испарителе под вакуумом при 130°C после смешения с полиэфирами в течение 3 часов.

Для функционализации нанотрубок брали 5 г УНТ «Таунит-М» и приливали 250 мл смеси концентрированных серной и азотной кислот (3 : 1 по объему). Синтез проводили в круглодонной колбе с обратным холодильником при температуре 90°C и постоянном перемешивании в течение 2 часов. Функционализированные УНТ (ф-УНТ) отмывали 1%-ным раствором соляной кислоты путем многократного центрифугирования до исчезновения качественной реакции на сульфат-ионы в сливах. Отмытые ф-УНТ сушили под вакуумом при температуре 90°C в течение 8 часов. Полученную массу перетирали в ступке при охлаждении жидким азотом, получая мелкодисперсный порошок.

Для приготовления полимерных композитов к навеске функционализированных УНТ добавляли 30–50 мл свежеперегнанного ацетона и обрабатывали смесь ультразвуком при помощи погружного рожкового диспергатора УЗГ13-0.1/22 в течение 5 мин при перемешивании на магнитной мешалке. Затем выливали смесь в колбу с компонентом А и помещали ее в ротационный испаритель при температуре масляной бани 130°C для удаления ацетона и возможной влаги. Через 2–3 часа готовили композицию из компонентов А, Б, катализатора и наполнителей и отливали образец на тефлоновой подложке. Процесс заливки осуществляли как при комнатной, так и при повышенной температуре.

В последнем случае в компонент А после его сушки на ротационном испарителе при температуре 130°C в течение 3 часов вводили катализатор, выдерживали в термостате при 80°C и смешивали с компонентом Б комнатной темпе-

ратуры. После быстрого перемешивания смесь наносили на соответствующую подложку.

Прочность и относительное удлинение на разрыв полиуретановых композиций определяли на разрывной машине *Zwick/Roell* Z005.

Результаты и их обсуждение

Известно, что на эксплуатационные характеристики полиуретана (ПУ) оказывает влияние молекулярная масса (ММ) полиэфира: чем больше ММ, тем длиннее углеводородные фрагменты молекулы и эластичнее готовая композиция. Функциональность и природа изоцианата – компонента Б – определяют жесткость и прочность полиуретановой системы. На физико-механические свойства полиуретанов могут оказывать влияние катализаторы и наномодификаторы структуры. В связи с этим в данной работе были проведены комплексные исследования влияния состава и строения отверждаемой ПУ-системы для создания МДР нового поколения. Исследования проводились на нескольких системах, шифр и состав которых представлены в табл. 3.

Исследование физико-механических свойств композиций Н2, отвержденных при повышенной температуре, показало, что композиция с ПИЦ обладает разрывным напряжением $\sigma = 19$ МПа и относительным удлинением $\varepsilon = 96\%$, а для композиции с ТДИ $\sigma = 5$ МПа и $\varepsilon = 225\%$, то есть замена ПИЦ на ТДИ приводит к уменьшению механической прочности полиуретана при увеличении эластичности.

Скорость уретанообразования определяется не только природой реагирующих веществ и температурой реакции, но и наличием катализатора. Очевидно, что при использовании ПИЦ, имеющего изоцианатные группы невысокой активности, необходимо вводить катализатор, чтобы время отверждения композиции при нанесении дорожной разметки укладывалось в требования ГОСТР 51256-99. Влияние концентрации катализатора на физико-механические свойства ПУ-материала было изучено для композиции Н2 при соотношении компонентов А и Б, равном 100 : 57 м.ч., при отверждении при комнатной температуре. Результаты, представленные в табл. 4, показывают, что повышение

Таблица 3

Состав исследуемых полиуретановых систем		
Шифр композиции	Состав компонента А, м.ч.	Компонент Б, м.ч.
H1	Пропол-400 : пропол-2000 = 90 : 10	ПИЦ – 62 ГДИ – 40
H2	Пропол-1055 : пропол-373 : пропол 5003 = 70 : 20 : 10	ПИЦ – 57 ГДИ – 37
2В	Касторовое масло : пропол-373 : пропол-5003 = 70 : 20 : 10; наполнитель TiO ₂ + тальк (1:10 м.ч.) – 40 м.ч.	ПИЦ – 30
3В	Касторовое масло : пропол-373 : пропол-5003 = 70 : 20 : 10; винилтриметоксисилан – 0.5% к компоненту А; наполнитель TiO ₂ + тальк (1 : 10 м.ч.) – 40 м.ч.	ПИЦ – 30

Таблица 4

Физико-механические свойства ПУ-композитов, полученных при отверждении системы А : ПИЦ = 100 : 57 м.ч. при комнатной температуре, в зависимости от концентрации катализатора ДАБКО

Шифр композиции	Концентрация катализатора, % к компоненту А	Разрывное напряжение σ , МПа	Относительное удлинение, %
H2	0.25	7.9	104
	0.5	9.2	94
	1.0	15.9	28

Таблица 5

Физико-механические свойства ПУ-композитов, полученных при отверждении системы А : ПИЦ = 100 : 57 м.ч. при комнатной температуре, в зависимости от присутствия наполнителя

Шифр композиции	Наполнитель TiO ₂ , %	Разрывное напряжение σ , МПа	Относительное удлинение, %
H2	0	19.0	96
	6	14.8	13
H1	0	5.9	250
	6	5.7	170

концентрации катализатора с 0.25 до 1.0% способствует улучшению прочностных характеристик композиции в два раза, но при этом заметно падает эластичность материала. Положительным моментом композиции с содержанием 1% катализатора является соответствие времени отверждения покрытия до степени 3 ГОСТР 51256-99 (15 мин при комнатной температуре). Увеличение механической прочности полиуретанового материала можно объяснить возрастанием побочных реакций уретанообразования и степени сшивки макромолекул за счет сильного разогрева системы при высокой скорости отверждения.

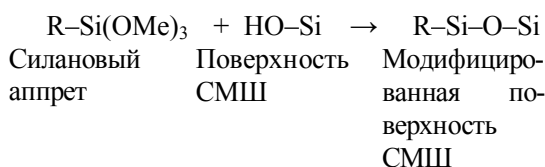
Материалы для дорожной разметки, будь то краски или пластики, должны содержать определенное количество различных добавок, которые обеспечивают требуемые характеристики по светоотражению, светостойкости, вязкости и другим эксплуатационным свойствам. Непременными наполнителями всех МДР являются рутильный TiO₂ как лучший белый пигмент по сравнению с мелом, литопоном, тальком, сильвербондом, и стекломикрочастицы, отвечающие за светоотражение.

Зачастую введение минерального наполнителя приводит к ухудшению физико-меха-

нических свойств, так как разрушение происходит по границе полимер–пигмент или по частицам пигмента. Действительно, как видно из табл. 5, введение минерального пигмента приводит к некоторому снижению прочности материала, но более существенно сказывается на эластичности. В наибольшей степени она снижается ощутимо для менее эластичной композиции (H2).

Для улучшения оптических свойств материалов дорожной разметки, в частности светоотражения, широко используются стекломикрочастицы (СМШ). Очевидно, что их присутствие, как и минерального наполнителя, может отрицательно сказаться на механических свойствах полиуретана. Действительно, как следует из табл. 6, при введении микрочастиц почти вдвое падает прочность материала и вместе с ней – эластичность.

Для уменьшения негативного влияния стекломикрочастиц на физико-механические свойства МДР в компонент А нами был введен силановый аппрет – винилтриметоксисилан, который гидрофобизирует поверхность микросфер за счет взаимодействия триметокси-групп с поверхностными гидроксильными группами по схеме



В результате хемосорбции силанового аппрата на поверхности стеклошариков разрывное напряжение полиуретана увеличилось на 50% практически без ухудшения эластичности (табл. 6).

Влиянию углеродного наномодификатора на физико-механические свойства и структуру полимера посвящен ряд выполненных нами работ [1–4]. Высказано предположение, что улучшение характеристик полимера связано с ориентацией растущих макромолекул благодаря функционализации УНТ группами, способными либо повышать смачиваемость нанотрубок, либо образовывать ковалентные связи с полимерной матрицей. В этом случае одновременно с усилением межфазного взаимодействия решается проблема агломерации УНТ, поскольку они покрываются химически связанным слоем полимера, естественно имеющего абсолютное сродство с объемом полимерной матрицы. Данный эффект был широко исследован на эпоксидных

смолах [5–15], но можно ожидать, что он проявится и в полиуретанах.

Поскольку УНТ не являются гидрофильными и могут быть несовместимыми с полиэфирами, имеющими группы с активным водородом, была осуществлена их модификация карбоксильными группами. Для оценки влияния модифицированных УНТ на физико-механические свойства полиуретанового материала дорожной разметки были изучены три серии образцов, состав и характеристики которых представлены на рис. 1 и в табл. 7.

Видно, что концентрационная зависимость прочности носит пороговый характер с максимумом в интервале концентраций УНТ $(5-7.6) \times 10^{-3}\%$ от массы компонента *A* в зависимости от природы компонентов *A* и *B* и наличия наполнителя (диоксида титана, талька). Во всех случаях пороговая прочность возрастает на 15–20%. Характерно, что эластичность материала также проявляет экстремальную зависимость от концентрации УНТ с максимумом в интервале $(5-7.6) \times 10^{-3}\%$ от массы компонента *A* (рис. 2). Это связано с тем, что при пороговой концентрации формируется нанокластер в ПУ-матрице, в результате чего создается развитая

Таблица 6

Влияние силанового аппрата и стекломикрошариков на физико-механические свойства наполненной полиуретановой композиции

Шифр композиции: компонент А + ПИЦ	Концентрация силанового аппрата, %	Стекломикрошарики	Разрывное напряжение σ , МПа	Относительное удлинение, %
2В	0	нет	3.1	86
	0	есть	1.6	60
3В	0.5	нет	2.5	44
	0.5	есть	3.8	40

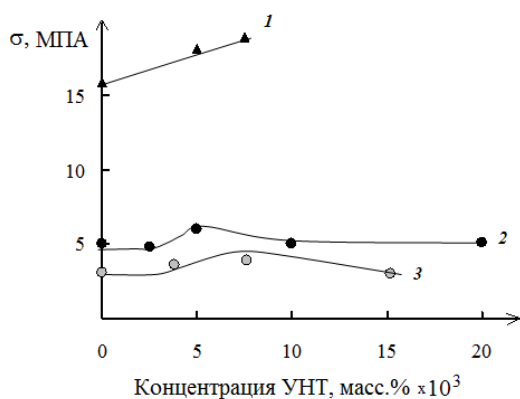


Рис. 1. Влияние концентрации УНТ на прочность полиуретанового материала дорожной разметки, полученного из композиций: 1 – Н2 + ПИЦ = 100 : 57 м.ч. + 1% ДАБКО; 2 – Н2 + ТДИ = 100 : 37 м.ч. + 1% ДАБКО; 3 – 2В + ПИЦ = 100 : 30 м.ч.

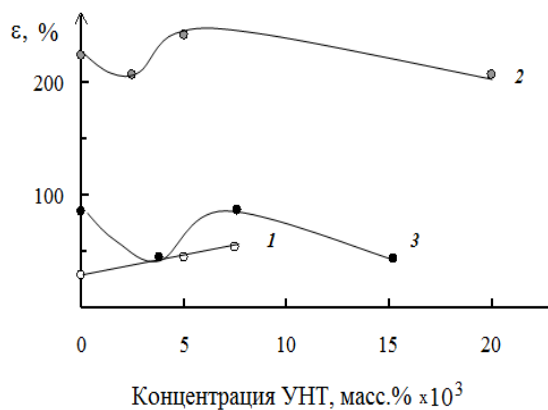


Рис. 2. Влияние концентрации УНТ на эластичность полиуретанового материала дорожной разметки, полученного из композиций: 1 – Н2 + ПИЦ = 100 : 57 м.ч. + 1% ДАБКО; 2 – Н2 + ТДИ = 100 : 37 м.ч. + 1% ДАБКО; 3 – 2В + ПИЦ = 100 : 30 м.ч.

сеть непрерывных цепочек сцепленных нанотрубок, образующая как бы жесткий каркас в материале, что и приводит к значительному (на 20%) повышению прочности и эластичности материала. При дальнейшем увеличении концентрации нанотрубок образуются большие агрегаты наполнителя, вносящие дефекты в полимерную матрицу, что вызывает ухудшение физико-механических свойств полимера.

Заключение

Изучены процессы отверждения простых полиэфиров (**компонент А**) с полиизоцианатом (ПИЦ) и толуилндиизоцианатом (ТДИ) (**компонент Б**) для создания полиуретановых материалов дорожной разметки. Полимеры с ПИЦ обладают большей прочностью, но меньшей эластичностью по сравнению с полиуретанами на основе ТДИ.

Повышение концентрации катализатора ДАБКО с 0.25 до 1.0% способствует улучшению прочностных характеристик композиции в два раза, но при этом заметно падает эластичность материала.

Введение минерального пигмента – диоксида титана – приводит к незначительному снижению прочности материала, но существенно сказывается на модуле эластичности. Потеря эластичности тем больше, чем эластичнее исходная композиция.

Введение стекломикрошариков в полиуретановую композицию для обеспечения световозвращающих свойств материалу дорожной разметки ухудшает прочность материала в два раза и снижает эластичность на 30%. Устранить подобный недостаток можно введением силового аппрета – винилтриметоксисилана. Благодаря хемосорбции силана на поверхности стекломикрошариков разрывное напряжение полиуретана возрастает на 50% без ухудшения эластичности.

Изучено влияние углеродных нанотрубок на физико-механические свойства полиуретана и показано, что концентрационная зависимость прочности носит пороговый характер с максимумом в интервале концентраций УНТ $(5-7.6) \times 10^{-3}\%$ от массы полиэфира в зависимости от природы компонентов *А* и *Б* и наличия наполнителя (диоксида титана, талька). Для всех изученных композиций пороговая прочность возрастает на 15–20% при улучшении эластичности материала.

В результате проведенных исследований оптимизирована наноструктурированная полиуретановая композиция, полученная из 100 м.ч. смеси полиэфиров и 57 м.ч. ПИЦ с добавками 6% TiO_2 , $5 \times 10^{-3}\%$ УНТ, 1% ДАБКО по отношению к компоненту *А*. Оптимизированная композиция обладает прочностью 12.8 МПа, что на порядок лучше в сравнении с пластиком холодного отверждения ДХП «Автограф» ТУ 2241-022-95614756-2009 и краской для дорожной разметки АК-595 «Поли-КОЛОП» ТУ 2316-003-95614756-2006 (г. Дзержинск).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, государственный контракт № 14.513.11.0109, шифр 2013-1.3-14-513-0049-026 и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» на 2007–2013 годы.

Список литературы

1. Рябов С.А., Захарычев Е.А., Семчиков Ю.Д. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 2. С. 71–74.
2. Захарычев Е.А., Рябов С.А., Семчиков Ю.Д., Разов Е.Н. и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 1. С. 100–104.
3. Захарычев Е.А., Рябов С.А., Зефириков В.Л. и др. // Перспективные материалы. 2013. № 2. С. 24–30.
4. Белов М.С., Захарычев Е.А., Рябов С.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 12. С. 2065–2067.
5. Ayatollahi M.R., Shadlou S., Shokrieh M.M. et al. // Polym. Test. 2011. V. 30. P. 548–556.
6. Wang Q., Dai J., Li W. et al. // Comp. Sci. Tech. 2008. V. 68. P. 1644–1648.
7. Ogasawara T., Moon S.Y., Inoue Y. et al. // Comp. Sci. Tech. 2011. V. 71. P. 1826–1833.
8. Li X.F., Lau K.T., Yin Y.S. // Comp. Sci. Tech. 2008. V. 68. P. 2876–2881.
9. Martone A., Formicola C., Giordano M. et al. // Comp. Sci. Tech. 2010. V. 70. P. 1154–1160.
10. Ci L., Bai J.B. // Comp. Sci. Tech. 2006. V. 66. P. 599–603.
11. Montazeri A., Montazeri N. // Mater. Design. 2011. V. 32. P. 2301–2307.
12. Скворцов И.Ю., Кандырин Л.Б., Суриков П.В. и др. // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 108–109.
13. Montazeri A., Javadpour J., Khavandi A. et al. // Mater. Design. 2010. V. 31. P. 4202–4208.
14. Valentini L., Puglia D., Carniato F. et al. // Comp. Sci. Tech. 2008. V. 68. P. 1008–1014.
15. Park S.H., Bandaru P.R. // Polymer. 2010. V. 51. P. 5071–5077.

NANOMODIFIED POLYURETHANE FOR HORIZONTAL ROAD MARKING*S.A. Ryabov, M.B. Kiselev, S.A. Bulgakova, S.D. Zaitsev*

A polyurethane composition modified by carbon nanotubes has been developed. The composition is to be used in horizontal road marking and has high-performance characteristics.

Keywords: road marking materials, polyurethane, carbon nanotubes, physical-mechanical properties.