

Демидёнок Константин Владимирович

ЗАО «МЕТАКЛЭЙ»

Руководитель службы Инновационных Проектов

Demidenok Konstantin Vladimirovich

CJSC METACLAY

Head of department of Innovation Projects

E-Mail: k.demidenok@metaclay.com

Соломкин Игорь Алексеевич

ЗАО «Метаклэй»

Ведущий специалист по разработке полимерных композиционных материалов

CJSC Metaclay

Solomkin Igor

Leading expert on developing polymer compound materials

E-Mail: Igor.Solomkin@metaclay.com

Новиков Артур Игоревич

ЗАО «МЕТАКЛЭЙ»

Технический специалист

Artur Novikov

CJSC METACLAY

Technical expert

E-Mail: Artur.Novikov@metaclay.com

Злобин Владимир Борисович

ЗАО «МЕТАКЛЭЙ»

Начальник отдела физико-механических испытаний

Кандидат технических наук

Zlobin Vladimir Borisovich

CJSC METACLAY

Head of Mechanical Test Department

E-Mail: Vlzlobin@yandex.ru

Алешинская Светлана Владимировна

ЗАО «МЕТАКЛЭЙ»

Инженер-исследователь

Aleshinskaya Svetlana Vladimirovna

CJSC METACLAY

Research engineer

E-Mail: aleshinskaya@gmail.com

05.00.00 Технические науки

Влияние эластомеров различной химической природы на физико-механические свойства термопластичных материалов для дорожной разметки

The impact of elastomers of different chemical nature on the physical and mechanical properties of thermoplastic pavement marking materials

Аннотация: В настоящее время дорожная разметка является одним из основных инструментов повышения безопасности дорожного движения во всех странах. Использование дорожной разметки повышает удобство управления автотранспортом и даёт участникам движения комплексную информацию о движении. В связи с этим разработка и производство материалов дорожной разметки является актуальной и востребованной задачей.

Данная статья посвящена проблеме изготовления термопластиков для дорожной разметки – материала, который получил наибольшее распространение после красок. Авторами исследован вопрос использования различных эластомеров в качестве компонента рецептуры для создания необходимых физико-механических свойств. Описан состав и способ изготовления термопластика, приведены методики изготовления и испытания образцов. В ходе испытаний изучались вопросы физико-механического поведения материалов при +23 оС, при -35 оС и при +23 оС после прохождения 10 циклов заморозки-оттаивания.

Обнаружено существенное влияние типа эластомера используемого в рецептуре на предел текучести термопластика при +23 оС. Выделены группы эластомеров с высокими и низкими значениями пределов текучести и модуля упругости.

Abstract: In all countries, pavement marking is currently one of the main tools for improving road traffic safety. Using pavement marking improves ease of control of motor transport and provides road users with comprehensive driving information. As such, development and production of pavement marking materials is an urgent and in-demand task.

This article is devoted to the problem of producing pavement marking thermoplastics, the materials which gained the highest spread after paints. The authors explore an issue of using various elastomers as formulation components for creating required physical and chemical properties. Composition and process of manufacture are described; sampling and testing methods are given. In the course of testing, issues of physical and mechanical behavior of materials were examined at +23 оС, -35 оС, and +23 оС after 10 frosting-defrosting cycles.

Influence of the elastomer type used in the formulation on thermoplastic's yield point at +23 оС was found. Groups of elastomers with high and low yield point and elastic modulus were designated.

Ключевые слова: Термопластик; дорожная разметка; эластомер; композиционный материал; прочность; морозостойкость.

Keywords: Thermoplastic; pavement marking; elastomer; composite material; strength; frost resistance.

Введение

Современная дорожная разметка представляет собой систему линий и знаков, нанесенных на дорожное полотно, а также элементов оборудования дорог, и имеет строго определенные размеры и форму. Разметка служит не только для разделения полос движения, но и для регулирования движения транспортных средств и пешеходов, повышения безопасности дорожного движения, обеспечения безопасности водителей. Статистические данные свидетельствуют, что яркая и заметная издали дорожная разметка снижает количество происшествий на 20% [1, 11].

В настоящее время для разметки используются следующие средства: краски, термопластики, ленты-полуфабрикаты, холодный пластик, холодный спрей-пластик, горячий спрей-пластик [9, 2]. В России наибольшее распространение получили краски и термопластики, что связано с доступностью и дешевизной этих материалов, а так же с наличием технических средств по механизации процессов нанесения разметки [3, 6, 7, 8, 10, 12].

При правильном применении термопластики обеспечивают высокие показатели долговечности, функциональности, световозвращающей способности, и тем самым превосходят лакокрасочные материалы. Однако термопластичные материалы сильно чувствительны к следующим факторам, требующим строгого контроля качества в процессе их применения: чистота дорожного полотна, соблюдение технологии нанесения, интенсивность движения транспортных средств, правильность выбора типа материала с учётом условий окружающей среды. Кроме того термопластики значительно дороже лакокрасочных материалов, что в данный момент является основным фактором выбора материала [5].

Технология получения термопластиков, применяемых в дорожной разметке, хорошо известна и уже несколько десятилетий успешно реализуется на промышленном уровне, как в России, так и за рубежом. С технической точки зрения изготовление термопластика тривиально и сводится к смешению различных компонентов, в основном сыпучих материалов близкого гранулометрического состава, по установленным пропорциям в нормальных условиях. Компоненты рецептуры термопластика являются коммерчески доступными веществами и материалами. В связи с вышесказанным определяющим элементом технологии является рецептура термопластика, которая может состоять более чем из десяти компонентов различной химической природы. Подбор компонентов, балансировка и оптимизация рецептуры являются основной научно-технической задачей, которой и посвящена данная статья.

Изготовление и испытание материалов

Используемые материалы

В данной работе было использовано шесть различных по химической природе эластомеров, коммерчески доступных на российском рынке: блоксополимер стирол-бутадиен-стирол с содержанием стирольных звеньев 31% (СБС), сополимер этилена и октена (ЭОС), аморфный полиальфаолефин (АПАО), блоксополимер стирол-изопрен-стирол с содержанием стирольных звеньев 16% (СИС), этиленвинилацетат с содержанием винилацетатных групп 28% (ЭВА28), этиленвинилацетат с содержанием винилацетатных групп 70% (ЭВА70).

Базовая рецептура термопласта приведена в таблице №1.

Таблица 1

Компонент	Содержание, %
Неорганические наполнители	80
Глицериновый эфир канифоли	12
Минеральное масло	3
Полиэтиленовый воск	2
Эластомер	3

Методика изготовления термопластика для дорожной разметки

Для приготовления расплава термопластика была использована базовая рецептура, приведённая в таблице №1. Все компоненты загружались в металлическую ёмкость объёмом 1 литр одновременно (за исключение рецептуры с СБС, СИС и ЭВА70, в случае их использования предварительно эластомер пластифицировали маслом с целью снижения вязкости) и нагревались до 180 °С с использованием электронагревателя. В ходе нагрева смесь периодически перемешивалась металлической палочкой. Через 20 минут, после достижения 180 °С в ёмкость помещалась мешалка Heidolph RZR1 с лопастями винтового типа и проводилась гомогенизация смеси при 300 об/мин. в течение 10 минут.

Температура регистрировалась при помощи электронного инфракрасного термометра.

Методика изготовления образцов для испытания

Полученный расплав выливался в деревянные формы высотой 3 см с отверстиями диаметром 2,5 см с вкладышами из тефлоновой ткани. Расплав охлаждался при нормальных условиях до комнатной температуры и термостатировался более 2 часов. Затем образцы в виде цилиндров вынимали из формы, снимали тефлоновую ткань и отчищали верхнюю поверхность от дефектов литья (рис. 1).

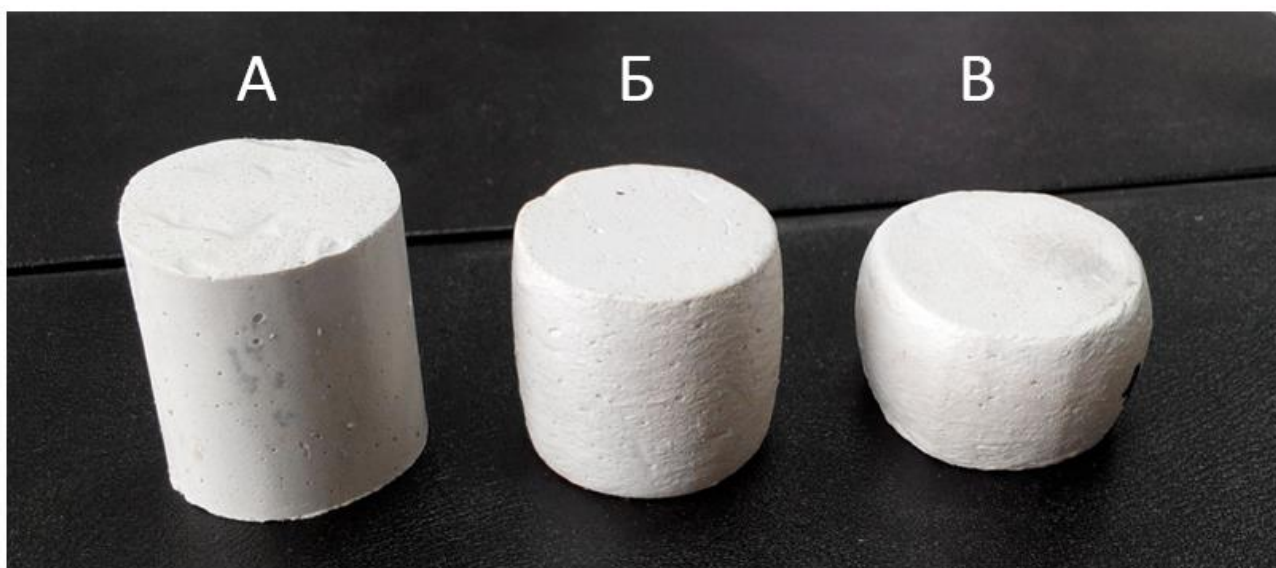


Рис. 1. Образцы термопластика: до (А) и после (Б, 25%), (В, 50%) сжатия

Подготовленные образцы термопластика кондиционировались в течение 24 часов при комнатной температуре.

Методика испытания образцов

Испытания физико-механических свойств проводили по ГОСТ 4651-82 на разрывной машине компании Gotech AI-7000-M, оборудованной термокамерой GT-7001-НС6, при скорости сжатия 1 мм/мин до разрушения образца или до преодоления значения деформации 30%. В процессе испытания определялся модуль упругости, предел текучести и напряжение сжатия при 25% деформации или в момент начала разрушения образца (ГОСТ 9550-81).

Морозостойкость определяли по ГОСТ 1006.1 (метод 1) с использованием морозильной термокамеры КТХ по ГОСТ 26678 с рабочей температурой минус (20±2) °С. В соответствии с ГОСТ СТБ 1520-2008 образцы подвергали 10 циклам замораживания-оттаивания. Цикл состоял из следующих действий:

- образцы помещали при температуре 20 °С в ванночку с 3% раствором хлористого натрия на 2 часа;
- извлекали из раствора и устанавливали в морозильную камеру при температуре минус 20 °С на 2 ч.

После окончания 10 циклов образцы промывались водой и выдерживались при 20 °С в течение 24 часов. Затем фиксировалось наличие поверхностных дефектов (трещин, сколов и пор) и определялись физико-механические характеристики по методике описанной выше.

Результаты испытаний и обсуждение результатов

Технические требования, предъявляемые к материалу для дорожной разметки можно условно разделить на требования по эксплуатации и требования по перерабатываемости. Первыми являются требования к эксплуатационным свойствам изделия, самой дорожной разметке, такие как износостойкость, светоотражающая способность, морозостойкость и прочие. Дорожная разметка не должна растекаться и раскатываться транспортом при высоких положительных температурах, и в тоже время, не должна трескаться или разрушаться при отрицательных температурах, а так же должна выдерживать многократные оттепели и заморозки. Очевидно, что свойства материала не полностью определяют свойства изделия, но при качественно выполненной работе по изготовлению разметки в значительной части определяют их. Требования по перерабатываемости – это свойства и качества необходимые для переработки материала в машинах по нанесению дорожной разметки. Основным таким требованием, является способность материала при температурах выше 180 °С находится в текучем состоянии, а затем, при охлаждении, отвердевать и сохранять в дальнейшем форму.

Такие свойства могут обеспечить только термопластики, представляющие собой композиционный материал с высокой степенью наполнения неорганическим наполнителем, который находится при температурах эксплуатации в стеклообразном состоянии. Кроме того, фактор стоимости материала играет ключевую роль и основным механизмом снижения стоимости является использование дешёвых неорганических наполнителей.

Достоинства полимерных композиционных материалов, реализуемые в стеклообразном состоянии, можно в общих чертах охарактеризовать следующим образом. Во-первых, стеклообразные полимеры могут выдерживать большие нагрузки, способные вызвать у материалов в высокоэластическом состоянии значительные деформации. В стеклообразном состоянии эти нагрузки приводят к несущественным деформациям, что позволяет использовать такие пластмассы как конструкционные материалы. По устойчивости формы эти

материалы приближаются к твердым телам, хотя структура их соответствует жидкости. Во-вторых, стеклообразные полимеры, несмотря на внешнее сходство с силикатными стеклами, не хрупкие, что является их важным достоинством.

Наиболее полное суждение о механических свойствах пластмасс в условиях эксплуатации можно составить, анализируя кривые зависимости нагрузки от деформации. Как это обобщено, например, для наполненных термопластичных систем в [4]. Так как дорожная разметка в ходе эксплуатации подвергается в основном сжимающим нагрузкам, то все материалы испытывались на сопротивление сжатию.

Так на рисунке 2 представлена характерная зависимость нагрузки от деформации для термопластика, применяемого в дорожной разметке. На графике отчетливо видно область упругих деформаций и область пластического течения. Незначительные отклонения от линейности в самом начале деформации связаны с не идеальностью поверхности образца.

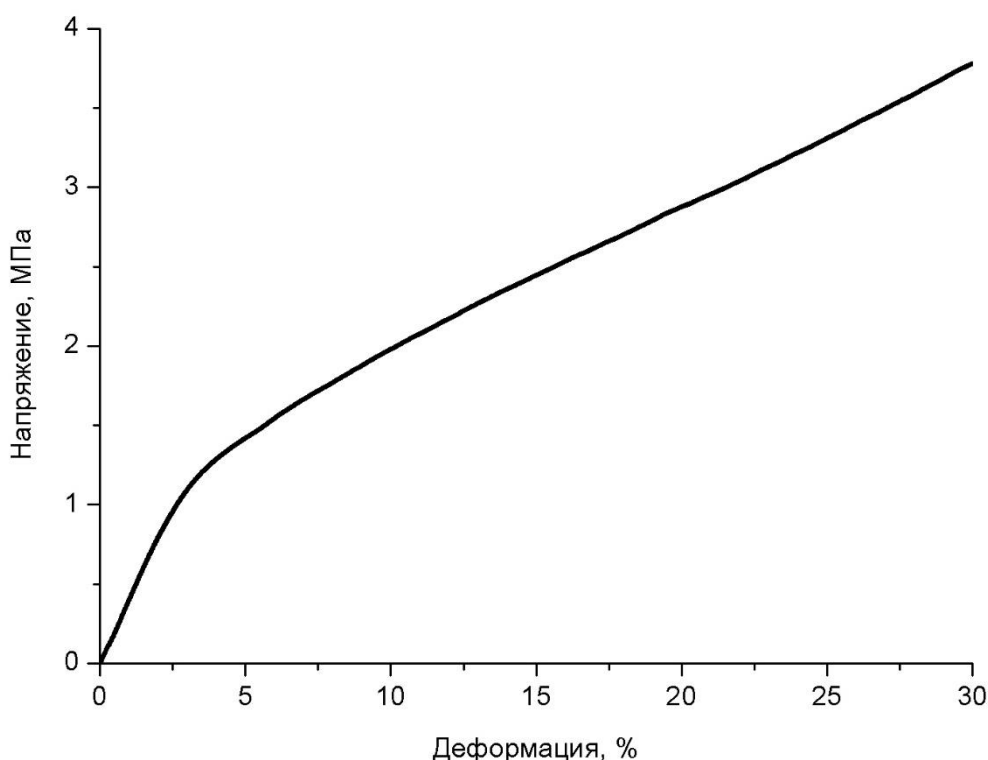


Рис. 2. Характерная зависимость нагрузки от деформации при 23 °С для термопластика, применяемого в дорожной разметке

Область упругих деформаций характеризует способность материала сопротивляться внешним воздействиям при сохранении возможности полностью восстановить свою форму после снятия нагрузки. Численной характеристикой такой способности является модуль упругости. Чем больше значение модуля, тем более жесток материал, большая нагрузка нужна, чтобы его деформировать. Область упругих деформаций заканчивается в точке, когда зависимость напряжения от деформации отклоняется от линейной. Такая точка характеризует предел текучести, выше которой материал безвозвратно деформируется. Для термопластика для дорожной разметки этот параметр является определяющим, именно он показывает предельное напряжение, при котором возможна эксплуатация.

В зависимости от используемых эластомеров было обнаружено разное поведение термопластиков (рисунок 3, таблица 2). Образцы СИС и СБС показали самые низкие значения предела текучести - около 0,2 МПа. ЭВА70 показал несколько большие значения, а термопластики на основе ЭОС, ЭВА28 и АПАО оказались наиболее прочными, их пределы

текучести 1,6 МПа, 1,1 МПа и 1,3 МПа соответственно. Значения модулей упругости всех материалов коррелируют со значениями пределов текучести. Самыми низкими модулями упругости при сжатии обладают термопластики на ЭВА70, и особенно, СИС и СБС – около 9 МПа. Это говорит о том, что данные каучуки являются наиболее эффективными модификаторами эластичности. Однако в такой концентрации, которой они были взяты, использовать их не целесообразно, так как сжимающую нагрузку термопластик может не выдержать.

До значения деформации равной 30% ни один из образцов не разрушился.

Таблица 2

Характеристика	ЭВА28	ЭОС	АПАО	ЭВА70	СБС	СИС	Условия испытания
Напряжение сжатия при деформации 25% от высоты образца, МПа	3,2	4,0	2,6	1,2	0,5	0,3	ГОСТ 4651-82; +23°C
Предел текучести, МПа	1,1	1,6	1,3	0,5	0,2	0,2	
Модуль упругости, МПа	41	38	48	23	9	9	
Напряжение сжатия при деформации 25% от высоты образца, МПа	3,6	3,3	2,4	1,2	0,5	0,3	ГОСТ 4651-82; +23 °С, после 10 циклов
Предел текучести, МПа	1,2	1,5	1,5	0,5	0,3	0,2	
Модуль упругости, МПа	42	40	47	21	6	9	
Предел текучести, МПа	15	15	13	12	14	14	ГОСТ 4651-82; минус 35 °С
Модуль упругости, МПа	300	230	240	250	190	200	
Максимальное напряжение при разрушении, МПа	15	15	13	12	14	14	
Деформация при максимальном нагружении, %	7	8	10	10	11	11	

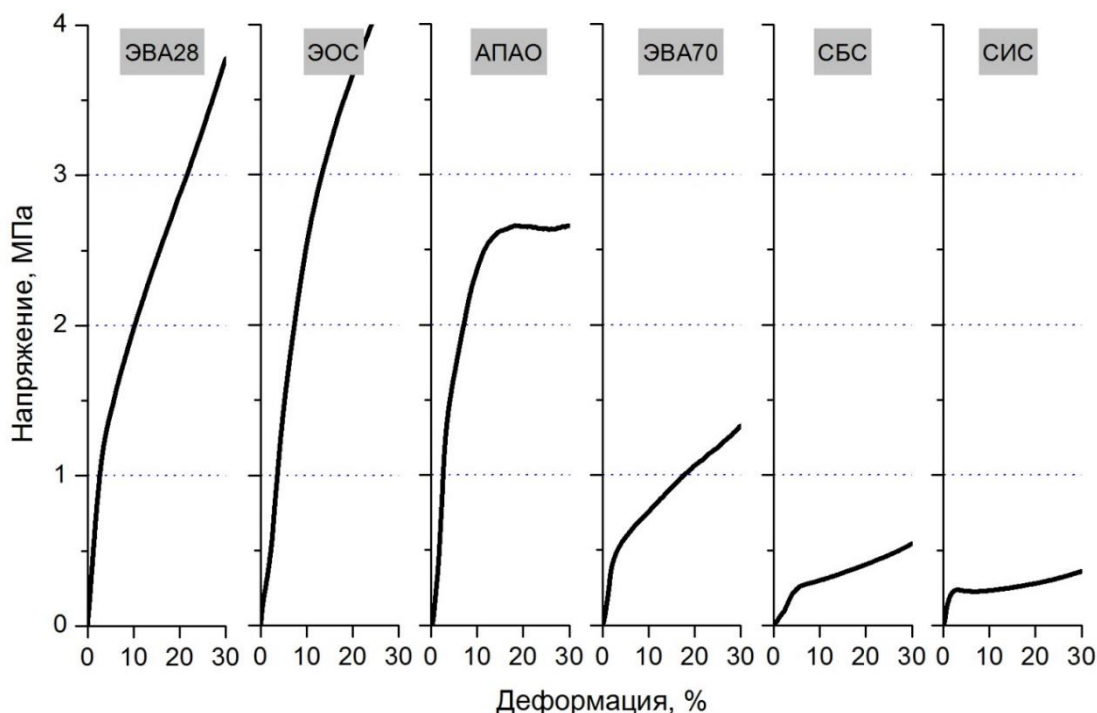


Рис. 3. Поведение термопластиков на основе различных эластомеров во время сжатия при $T=23\text{ }^{\circ}\text{C}$

После проведения 10 циклов заморозки-оттаивания термопластики незначительно изменили свои механические свойства (рисунок 4, таблица 2). Принципиальных отличий в кривых поведения материала нет, значения параметров изменяются в пределах ошибки эксперимента. Образцы всех материалов после проведения эксперимента по морозостойкости имели исходный вид, без каких-либо сколов и трещин. Испытания по сжатию проходили до деформации равной 30% от первоначальной высоты образцов без разрушения.

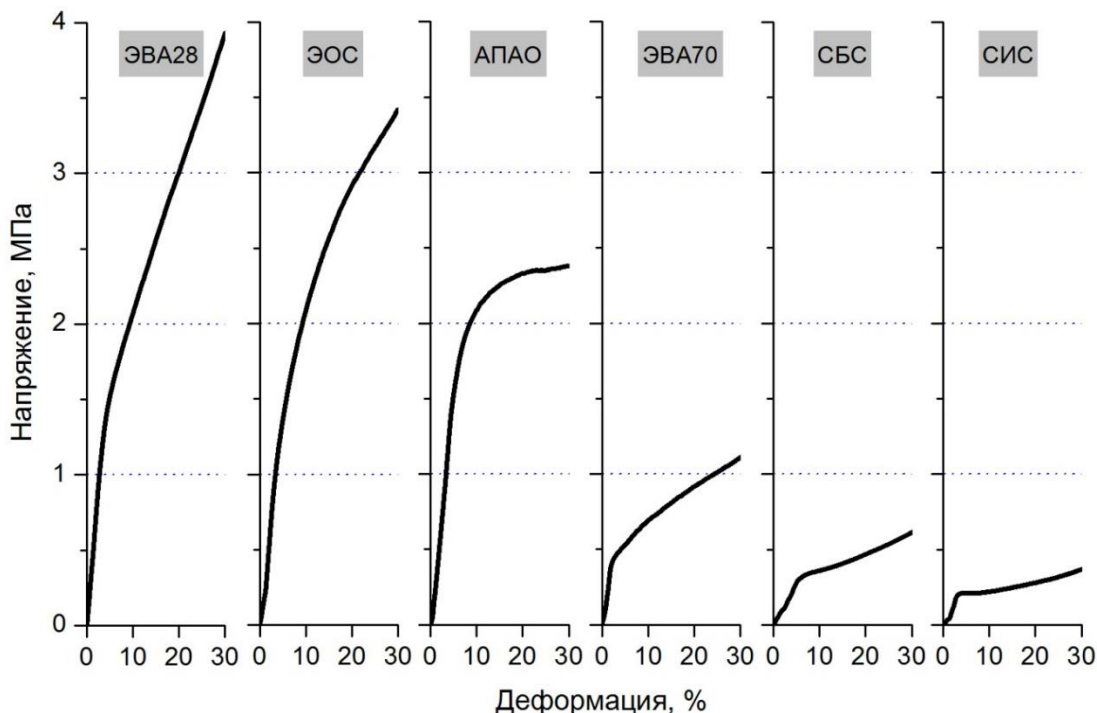


Рис. 4. Поведение термопластиков после 10 циклов заморозки-оттаивания во время сжатия при $T=23\text{ }^{\circ}\text{C}$

Испытания материалов при минус 35 °С показали изменения характера деформации (рисунок 5). У всех образцов отсутствовала область пластических деформаций течения. Сразу после упругих деформаций наступало разрушение. Так же стоит отметить то, что большинство кривых содержат скачки и провалы в области упругих деформаций. Это объясняется тем, что в столь высоко наполненных вязких системах при изготовлении сложно избавиться от агломератов и газовых пузырей, которые, выступая как дефекты, приводят к различным событиям на кривой нагрузка-деформация. В целом же все образцы показали высокие значения прочности в диапазоне от 12 МПа (ЭВА70) до 15 МПа (ЭВА28, ЭОС). Такое поведение может говорить о том, что эластомер, по крайней мере в рамках указанной рецептуры (таблица 1), не ограничивает прочность термопластика при температуре минус 35 °С и разрушение происходит из-за адгезионного отрыва наполнителя от матрицы. В пользу этой гипотезы говорит тот факт, что все образцы разрушались по всему объёму, рассыпаясь на мелкие части. Стоит отметить, что значение прочности более 12 МПа является достаточно высоким для материалов, применяемых в дорожной разметке.

Модули упругости материалов закономерно выросли. Однако, как и в испытаниях при 23 °С они отличаются друг от друга. Материалы на основе СБС и СИС показали наименьшие значения модуля упругости – около 200 МПа.

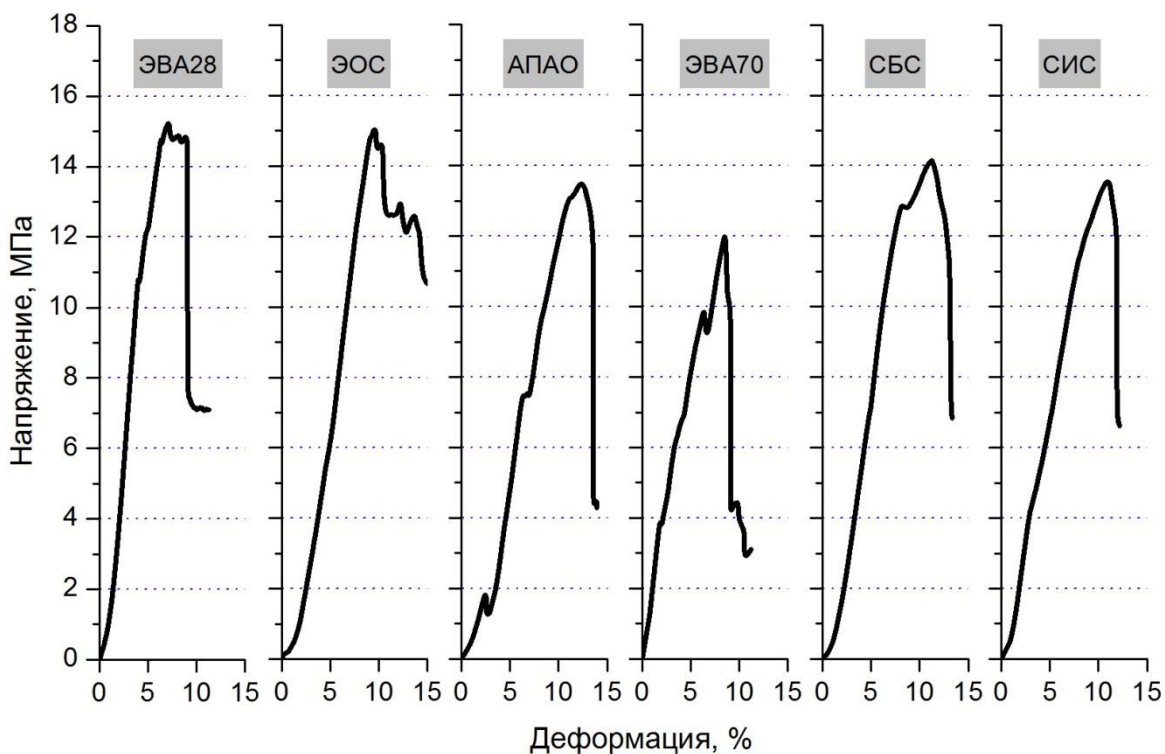


Рис. 5. Поведение термопластиков на основе различных эластомеров во время сжатия при $T = -35\text{ }^{\circ}\text{C}$

Заключение

В проведённой работе было показано влияние выбора эластомера на физико-механические свойства термопластика, применяемого в дорожной разметке. При минусовых температурах все материалы показали высокие физико-механические свойства. Однако результаты, полученные в испытаниях при 23 °С, разделили материалы на две группы.

Первая группа - СБС, СИС и ЭВА70 - показала низкие значения предела текучести и модуля упругости. Вторая группа - ЭВА28, АПАО, ЭОС – показала высокие физико-механические свойства. С одной стороны низкий модуль упругости говорит о том, что полимеры первой группы являются наиболее эффективными модификаторами эластичности. С другой стороны низкое значение предела пропорциональности может не позволить материалу выдерживать высокие сжимающие нагрузки. В связи с этим необходимо уменьшать количество данного модификатора в рецептуре, либо делать смесь эластомеров из первой и второй группы

Безусловно, выбор материала рецептуры индивидуален и должен основываться, в том числе и на результатах испытаний материалов на истираемость и физико-механические свойства при высоких температурах. Авторы надеются, что материалы статьи будут полезны разработчикам рецептур термопластиков для дорожной разметки и приведут к созданию более надёжных и удобных дорог.

Выражаем благодарность компании ООО «Технопласт» за предоставленные материалы.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК №14.513.11.0107).

ЛИТЕРАТУРА

1. Рунэ Эльвик, Аннэ Боргер Мюсен, Трулс Ваа. Справочник по безопасности дорожного движения. / Пер. с норв. Под редакцией проф. В.В.Сильянова. М.: МАДИ (ГТУ), 2001. 754с
2. Гост Р 52575-2006. Дороги автомобильные общего пользования. Материалы для дорожной разметки
3. Методические рекомендации по выбору и применению материалов для разметки автомобильных дорог. / ФГУП «Союздорнии». - М.: ФГУП «Союздорнии», 2002. - 42 с.
4. Технические свойства полимерных материалов. Учебно-справочное пособие. В.К. Крыжановский и др. Спб. Профессия, С.114, 2007,-240 стр.
5. Н.З. Костова, В.М. Юмашев. Разметка автомобильных дорог в России. Москва 2005.
6. Методические рекомендации по нанесению дорожной разметки на цементобетонные покрытия автомобильных дорог / Минтранс России, Гос. служба дор. хоз-ва (Росавтодор). - М.: Информавтодор, 2004. - 40 с.
7. Справочное пособие по разметке автомобильных дорог / ГП «Росдорнии», ЗАО «Фирма «Благо». - М.: Информавтодор, 1995. - 172 с.
8. Guidance notes on application of thermoplastic material for road markings / Research & Development Division RD/GN/036 August 2010
9. Pavement Marking Handbook/Texas Department of Transportation/2004
10. Road markings/ Across the carriageway// http://www.direct.gov.uk/prod_consum_dg/groups/dg_digitalassets/@dg/@en/documents/digitalasset/dg_070563.pdf
11. http://en.wikipedia.org/wiki/Road_surface_marking
12. <http://www.findpatent.ru/patent/241/2415223.html>

Рецензент: Возный Сергей Иванович, ведущий технолог, к.т.н., ООО «Технопласт».