

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

Бахов Фёдор Николаевич

ЗАО «МЕТАКЛЭЙ»

Начальник отдела инновационных материалов

Кандидат химических наук

Bakhov Fedor Nikolaevich

CJSC METACLAY

Innovative technology Department Manager

E-Mail: Fyodor.Bahov@metaclay.com

Черкина Ульяна Юрьевна

ЗАО «МЕТАКЛЭЙ»

Химик-технолог

Cherkina Ulyana Yurevna

CJSC METACLAY

Chemist-technologists of Innovative technology Department

E-Mail: Ulyana.Cherkina@metaclay.com

Соломкин Игорь Алексеевич

ЗАО «МЕТАКЛЭЙ»

Ведущий специалист по разработке полимерных композиционных материалов

Solomkin Igor

CJSC METACLAY

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

Хилаждинов Виталий Владимирович
ЗАО «МЕТАКЛЭЙ»
Инженер-исследователь
Hilazhdinov Vitaliy Vladimirovich
CJSC METACLAY
Research engineer
E-Mail: Shytka87@mail.ru

05.00.00 Технические науки

Перспективы использования органомодифицированного монтмориллонита в материалах для дорожной разметки

Prospects of use of modified montmorillonite in the materials for pavement marking

Аннотация: Использование наноразмерных наполнителей при создании композиционных материалов является одним из способов улучшения эксплуатационных характеристик изделий. Несмотря на высокую стоимость нанокомпозитов в последнее десятилетие появилось множество примеров их использования в хозяйственной деятельности. Ожидается, что со снижением стоимости наноразмерных наполнителей сфера их использования будет только расти.

Одним из наиболее часто коммерчески используемых нанонаполнителей сегодня является органомодифицированный монтмориллонит - очищенный обработанный минерал, получаемый из бентонитовых глин. На основе монтмориллонита уже создано несколько полимерных композиционных материалов с повышенными физико-механическими свойствами, стойкостью к горению и высокими барьерными свойствами. В лакокрасочной промышленности и в технологиях бурения скважин он зарекомендовал себя как эффективный регулятор реологических свойств.

Авторы статьи обсуждают возможность использования органомодифицированного монтмориллонита как одного из компонента термопластика для дорожной разметки. Исследовано влияние различных концентраций, определены физико-механические и реологические свойства. Показан эффект значительного увеличения вязкости термопластика в широком диапазоне температур при содержании органомодифицированного монтмориллонита 1,5%.

Abstract: Use of nano-size fillers in creating composite materials is one of methods for improving operational properties of a products. Despite high cost of nano-composites, a lot of examples of their use in economic activities have emerged during the last decade. Their field of application is expected to expand as the cost of nano-size fillers reduces.

Today, one of the most widely commercially used nano-fillers is organo-modified montmorillonite, a purified treated mineral obtained from bentonite clays. Based on montmorillonite,

a number of polymer composite materials with improved physical and chemical properties, fire resistance, and high barrier properties have already been created. In paint-and-varnish industry and well-drilling technologies, it proved itself as an efficient rheology controller.

The authors of the article discuss a possibility of using organo-modified montmorillonite as one of components of thermoplastics for pavement marking. Influence of various concentrations is investigated; physical and mechanical, and rheological properties are determined. An effect of significant increase in viscosity of thermoplastic is shown in wide temperature range for 1.5 % organo-modified montmorillonite content.

Ключевые слова: Монтмориллонит; глина; термопластик; дорожная разметка; вязкость.

Key words. Montmorillonite; clay; thermoplastic; pavement marking; viscosity.

Авторы обсуждают возможность использования органофицированного монтмориллонита как одного из компонента термопластика для дорожной разметки. Исследовано влияние различных концентраций наноглины в композиции, определены физико-механические и реологические свойства. Показан эффект значительного увеличения вязкости термопластика в широком диапазоне температур при содержании наноглины 1,5%.

Введение

Использование наноразмерных объектов в коммерческих рецептурах требует особого подхода. Даже термины могут быть поняты по-разному, поэтому использованные в данной статье определения согласуются с соответствующим словарем [1].

Нанотрубки, органофицированный монтмориллонит (ОММТ), наноразмерные частицы оксидов металлов – в порошках все эти материалы представлены в виде агломератов размерами несколько микрон, содержащих тысячи отдельных наноразмерных объектов [5, 6, 7, 8, 10, 11, 12]. Существование агломератов объясняется большой удельной поверхностной энергией нанообъектов происходящей от их большой удельной поверхности (отношение поверхности частицы к её объёму). Использование таких агломератов без какой-либо предварительной подготовки и/или изменения технологических режимов приведёт к получению композиционного материала, в котором нанообъекты не проявят требуемых свойств и будут играть роль дефектов [9, 13]. Кроме того, существует проблема контролируемой дозировки наноразмерных объектов при реализации непрерывных технологических операций, когда требуется равномерно вводить менее 1% нанообъектов.

В связи с вышесказанным в технологиях, реализуемых на производстве, на данный момент наиболее перспективными являются приёмы получения композиционных материалов путём введения наноматериалов через концентраты. Для этого предварительно готовят термодинамически совместимые смеси нанообъектов с использованием материала, не ухудшающего свойства конечного нанокомпозита.

Авторами было обнаружено, что для органофицированного монтмориллонита удаётся изготавливать концентраты с содержанием наночастиц от единиц процента до 40%. Причём увеличивается расстояние между соседними наночастицами в агломерате, что должно способствовать более успешному диспергированию наночастиц в конечном материале.

Имеется множество подтверждений значительному изменению вязкости веществ и материалов, находящихся в вязкотекучем состоянии, при использовании ОММТ [2]. В научно-технологической лаборатории ЗАО «МЕТАКЛЭЙ» были получены

экспериментальные подтверждения этому факту на многих полимерных и низкомолекулярных системах – расплавы полимеров, битумы, краски, воска, смолы.

В данной статье было изучено влияние небольших добавок ОММТ на свойства термопластика, применяемого в дорожной разметке.

Изготовление и испытание образцов

Используемые материалы

Органомодифицированный монтмориллонит Монамет 101 производится компанией ЗАО «МЕТАКЛЭЙ».

Полиэтиленовый воск использовался от компании Sasolwax, марка 6660.

Полуфабрикат термопластика, применяемый для изготовления дорожной разметки, предоставлен компанией ООО «Технопласт».

Методика изготовления термопластика для дорожной разметки

Одним из компонентов термопластика являлся 30% концентрат органомодифицированного монтмориллонита. Концентрат получали смешением Монамет 101 с воском Sasolwax 6660 в Z-образном смесителе при следующих условиях: 110 °С, 90 минут. Получаемый в виде вязкой пасты продукт переносился в пластиковую ёмкость и после охлаждения измельчался.

В качестве основы использовался полуфабрикат термопластика, полученный от компании ООО «Технопласт», к которому добавляли концентрат ОММТ согласно рецептурам, приведенным в таблице №1. Компоненты загружались в металлическую цилиндрическую ёмкость объёмом 1 литр, нагревались до 180 °С в течение 20 минут, а затем в ёмкость помещалась мешалка Heidolph RZR1 с лопастями винтового типа и проводилась гомогенизация смеси при 300 об./мин. в течение 10 мин. Во всех случаях получался визуально однородный расплав, который в последствии использовался для изготовления образцов для испытаний.

Таблица 1

Название образца и его состав	ТП0.5	ТП1	ТП1.5
Полуфабрикат термопластика, масс. %	96	95,5	95
Sasolwax 6660, масс. %	3,5	3,5	3,5
Монамет 101, масс. %	0,5	1,0	1,5

Методики изготовления образцов для испытания

Для последующего проведения испытаний материалов на водопоглощение, определение коэффициента трения и определение твёрдости изготавливали пластины толщиной 3 мм. Для этого расплав термопластика заливали в металлическую форму размером 150x150x3 мм, помещенную между плитами пресса GOTECH GT 7014-H10C, после чего осуществляли прессование.

Режимы прессования:

- температура 180 °С, усилие сжатия 2 тонны, время технологической операции 1 мин;
- температура 5 °С, усилие сжатия 2 тонны, время технологической операции 3 мин.

После прессования пластины освобождались от изложницы и кондиционировались при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем нарезались на пластины 50x50x3 мм (для испытаний на водопоглощение и определение твёрдости) и на пластины 150x75x3 мм (для испытаний на определение коэффициента трения).

Для изготовления образцов термопластика для исследования физико-механических свойств расплав выливался в деревянные формы высотой 3 см с отверстиями диаметром 2,5 см снабжёнными 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. Подготовленные образцы термопластика кондиционировались в течение 24 часов при комнатной температуре.

Методики 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 при нормальных условиях до преодоления значения деформации 30%. В процессе испытания определялся модуль упругости, предел текучести и напряжение сжатия при 25% деформации (ГОСТ 9550-81).

Температуры размягчения материала определяли на установке «Аппарат автоматический для определения температуры размягчения нефтебитумов («кольцо и Шар» КиШ-20) согласно ГОСТ 11506-73 с использованием силиконовой жидкости, предварительно термостатируя систему при 34 °С.

Водопоглощение определяли по ГОСТ 4650-80.

Коэффициент трения определяли по ГОСТ 27492-87, используя в качестве контр тела резиновый брусок с твердостью 79 (ШОР А) размерами 60x60 мм, утяжелённый металлической пластиной массой 200 грамм. Испытания проводили при скорости 100 мм/мин. при нормальных условиях.

Изучение реологических свойств проводили на ротационном вискозиметре типа Брукфильд модели LVDV-II+P с использованием термомячейки Model HT-60, кюветы HT-2DB и шпинделя 64 LV. Скорость вращения шпинделя была постоянной и составляла 10 об/мин. В ходе испытаний образец термостатировали при 200 °С в течение 10 минут при крутящемся шпинделе. Затем отключали нагрев и, в ходе естественного охлаждения, регистрировалась температура и соответствующая ей кажущаяся вязкость материала.

Результаты испытаний и обсуждение результатов

В ходе эксперимента по определению вязкости расплава термопластика образцы нагревались до 200 °С. Затем происходило естественное охлаждение материала и, одновременно, измерялась вязкость каждые 5 °С при скорости вращения шпинделя 10 об/мин. Таким образом, имитировалось поведение материала при его переработке и нанесении на дорогу.

Было обнаружено, что в диапазоне температур от 150 до 200 градусов Цельсия вязкости расплавов материалов ТПО.5, ТП1 и исходного материала термопластика без добавок, ТП, не значительно отличаются друг от друга и находятся в области 10 000 сП (рисунок 1). Кривые для ТПО.5 и ТП полностью идентичны до 170 °С, затем исходный термопластик более быстро увеличивает вязкость по сравнению с ТПО.5. В целом ТП1 показывает вязкость большую чем ТПО.5 на, примерно, 2 000 сП.

После 150 °С исходный термопластик имеет большую вязкость, чем термопластик с 0,5% и с 1% ОММТ. ТПО.5 и ТП1 по-прежнему показывают отличия в 2 000 сП практически до 105 °С.

Из указанных наблюдений можно сделать вывод о том, что содержание ОММТ в термопластике в размере 0,5% практически не влияют на его вязкость, а более низкая вязкость системы с 0,5% ОММТ обусловлено пластифицирующим эффектом 3,5% воска. Разница в 2 000 сП между ТПО.5 и ТП1 как раз и показывает эффект от ОММТ при малых степенях ввода.

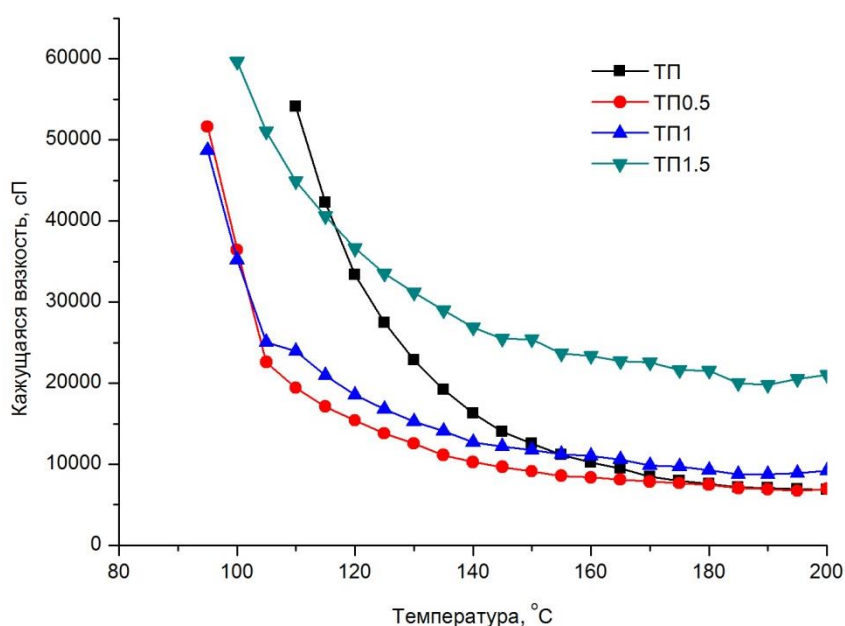


Рис. 1. Зависимость кажущейся вязкости термопластика от температуры

Совершенно другая картина наблюдается в поведении образца с 1,5% ОММТ. При 200 °С вязкость уже составляла более 20 000 сП, что вдвое выше вязкости для других образцов. Далее, при охлаждении, зависимость не изменилась – вязкость ТП1.5% больше в 2 раза вязкости ТПО.5 и ТП1 практически до 110 °С. Что касается исходного термопластика, то, как было отмечено выше, после 170 °С его вязкость быстро увеличивается. Поэтому начальная разница в 2 раза после 170 °С снижается и вязкости ТП и ТП1.5 совпадают на 120 °С. Далее исходный термопластик остывает с более высокой вязкостью.

Как и в работе [2], было обнаружено, что вискозиметрия является структурно чувствительным методом. Из данных измерения кажущейся вязкости расплава следует, что система начинает вести себя критичным образом начиная с малых концентраций, около 1,5 % (рисунок 2), что выдает в ней преобладание действия микро- и наноуполнителей. Тогда, как известно [3] при введении типовых наполнителей размером несколько микрон, эта область относится к концентрации более 15%. Последнее, кстати, согласуется и с пороговым значением перколяционного подхода [4].

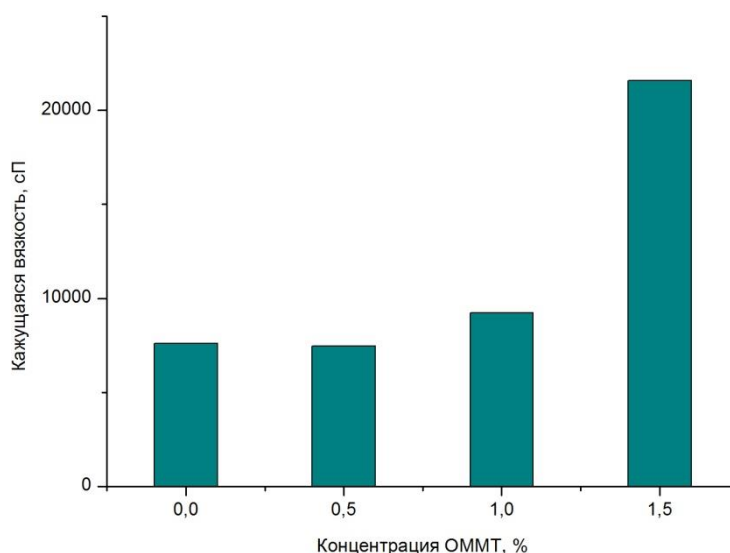


Рис. 2. Эффект увеличения кажущейся вязкости термопластика при введении ОММТ

В случае с ТП1.5 эффект от введения ОММТ хорошо выражен при высоких температурах и затем ослабевает из-за пластифицирующего эффекта использованного для создания концентрата ОММТ воска.

Любопытно, что при столь разных вязкостях материалов температура размягчения, определённая методом «кольцо и шар», для всех образцов составляет около 100 °С (таблица 2).

Таблица 2

Характеристика	ТП0.5	ТП1	ТП1.5	Условия испытания
Напряжение сжатия при деформации 25% от высоты образца, МПа	0,8	0,9	1,0	ГОСТ 4651-82 1 мм/мин; +23 °С
Предел текучести, МПа	0,7	0,7	0,7	
Модуль упругости при сжатии, МПа	39	33	31	
Температура размягчения, °С	98	100	98	ГОСТ 11506-73; силиконовая жидкость; термостатирование при 34 °С
Водопоглощение, % масс.	0,105	0,108	0,113	ГОСТ 4650-80
Статический коэффициент трения	1,2	1,3	1,6	ГОСТ 27492-87, V=100 мм\мин
Динамический коэффициент трения	0,8	0,6	0,7	

Водопоглощение термопластика при увеличении доли ОММТ в рецептуре изменяется незначительно.

Исследование трения показало, что при увеличении доли ОММТ в термопластике статический коэффициент трения увеличивается. Статический коэффициент трения во многом характеризует адгезию между образцом и контр телом (резиновая пластина). Поэтому наблюдаемый эффект можно интерпретировать как снижение адгезии при увеличении доли воска в рецептуре. Что-либо сообщить о влиянии ОММТ на адгезию материалов нельзя, за истончением того, что этот эффект по-видимому меньше чем эффект от присутствия воска. Значения динамического коэффициента трения для всех образцов примерно одинаковы, так как были определены с большой ошибкой измерений из-за неоднородности поверхности образцов.

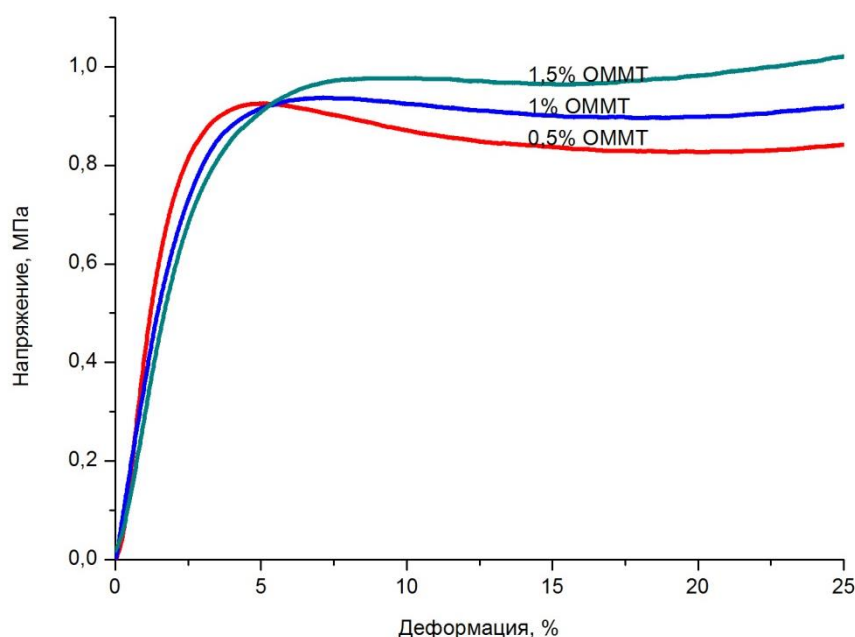


Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации при сжатии для термопластиков с разной концентрацией ОММТ

Физико-механические свойства материалов практически идентичны. Предел текучести составляет 0,9 МПа и соответствует значению для термопластика без добавок ОММТ. Введение ОММТ делает материал более мягким - модуль упругости снижается при увеличении концентрации ОММТ. Интересно, что напряжение сжатия при деформации 25% больше у образцов с большим содержанием ОММТ (рисунок 3). Этот эффект можно объяснить тем, что обнаруженное выше увеличение вязкости при увеличении ОММТ в рецептуре справедливо и для процессов течения при сжатии материала при комнатных температурах. Так для более вязкой системы ТП1.5 требуется большее напряжение для течения материала (при прочих одинаковых условиях) чем для системы ТП1 и тем более для ТП0.5.

Заключение

Проведённые исследования показали принципиальную возможность использования органомодифицированного монтмориллонита в термопластиках, применяемых в дорожной разметки, путём предварительного изготовления концентратов на основе воска.

Введение 1,5% ОММТ приводит к значительному повышению вязкости системы при температурах от 150 °С до 200 °С, что соответствует режимам подготовки и нанесения материала на дорожное полотно. Однако ни 0,5%, ни 1% ОММТ не привели к такому эффекту.

Введение в рецептуру восков определено желанием уменьшить маркость дорожной разметки в процессе эксплуатации. Однако с увеличением концентрации воска увеличивается растекаемость расплава, что приводит к потере формы линиями наносимой дорожной разметки, их «расползанию». Введение в состав термопластика ОММТ значительно повышает вязкость систем, что частично или полностью нейтрализует растекаемость дорожной разметки.

Обнаруженный эффект даёт новый способ корректировки реологических свойств высоконаполненных термопластиков как при выполнении работ по разработке новых рецептур, так и при дорожных работах в ходе регулировки режимов нанесения разметки.

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. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов, под ред. Проф. Колюжного С.В. Москва, Физматлит. 2010, с.527.
2. Тренисова А.Л. и др. «Изучение влияния различных наполнителей на вязкость эпоксидного полимера». Пластические массы, 2008, №3 с.33-36.
3. Круба Л.Э., Амфитеатрова Т.А., Козлов Л.В., Лакокрасочные материалы и их применение, 1981 г., №6,С.20-22, Там же 1984, №4, С.14.
4. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка: Квант, вып.19, М.: Наука, 1982 . - 265с.
5. Помогайло А. Д. Гибридные полимер-неорганические нанокompозиты // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 60-89
6. Красовский А.М., Толстопятов Е.М.Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. М.: Наука и техника, 1989, с. 181.
7. Патент Российской Федерации RU 2017547, кл. В 05 D 1/38. Способ получения пленочных материалов, содержащих кластеры металлов. 1996
8. Способ получения полимерных материалов, содержащих частицы металлов и их оксидов нанометрового размера (патент РФ № 2106204) 2009 г
9. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев: изд-во АН Украинской ССР. 1961. С. 125-128
10. John Hagerstrom. Specialty Multi-Walled (SMWTM) Carbon Nanotubes For Conductive and Anti-Static Plastics, SouthWest Nano Technologies Inc. 2501 Technology Place Norman, OK 73071-1102 U.S.A (2010)
11. Carbon nanotubes applications in separation science: A review Antonio V. Herrera-Herrera, Miguel Angel Gonzalez-Curbelo, Javier Hernandez-Borges* , Miguel Angel Rodriguez-Delgado Analytica Chimica Acta 734 (2012) 1– 30
12. Lee H.-S., Fasulo P. D., Rodgers W. R., Paul D.R. TPO based nanocomposites. Part1. Morphology and mechanical properties // Polymer. 2005. V. 46. N. 25. P. 11673-11689
13. Farkas A., Dekany I. Interlamellar adsorption of organic pollutant in hydrophobic montmorillonite // Colloid and Polymer Science. 2001. V. 279. P. 459-467.

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