

14. Zhen-Min Cheng, Yong Ding, Li-Qun Zhao. Effects of Supercritical Water in vacuum Residue Upgrading // *Energy&Fuels*. – 2009. – V. 23. – P. 3178–3183.
15. Антипенко В.Р., Голубина О.А., Гончаров И.В., Нова С.В., Рокосов Ю.В. Состав продуктов гидротермального превращения природного асфальтита // *Известия Томского политехнического университета*. – 2005. – Т. 308. – № 6. – С. 122–127.
16. Антипенко В.Р. Состав фракции масел продуктов неизотермического акватермолиза высокосернистого природного асфальтита // *Известия Томского политехнического университета*. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 125–129.
17. Камьянов В.Ф., Большаков Г.В. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // *Нефтехимия*. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 450–459.
18. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010612415 / Дмитриев Д.Е., Головкин А.К. – № 2010610722; заяв. 12.02.2010; дата регистрации 06.04.2010.
19. Дмитриев Д.Е., Головкин А.К. Моделирование молекулярных структур нефтяных смол и асфальтенов и расчет их термодинамической устойчивости // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2010. – № 2. – С. 177–187.
20. Дмитриев Д.Е., Головкин А.К. Построение молекулярных структур нефтяных смол и асфальтенов // *Перспективы развития фундаментальных наук: Матер. VI Междунар. конф. студентов и молодых ученых*. – Томск, 2009. – С. 353–356.
21. Дмитриев Д.Е. Термические превращения смол и асфальтенов тяжелых нефтей: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2010. – 123 с.

Поступила 04.02.2013 г.

УДК 666.972.162

ГИДРОФОБИЗАТОР НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОГО АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Н.Н. Дебелова, Н.П. Горленко¹, В.П. Нехорошев¹, Ю.С. Саркисов, Е.Н. Завьялова², П.Б. Завьялов³

¹Сургутский государственный университет

²Томский государственный университет

³Томский политехнический университет

Томский государственный архитектурно-строительный университет

E-mail: mackevichn72@mail.ru

Предложена гидрофобная защита капиллярно-пористых строительных материалов и изделий с применением атактического полипропилена.

Ключевые слова:

Гидрофобная защита, строительные материалы.

Key words:

Hydrophobic protection, building materials.

Введение

Защита капиллярно-пористых материалов и изделий на их основе от проникновения влаги является актуальной проблемой, как в теоретическом, так и практическом плане. Наиболее полно теоретические аспекты гидрофобной защиты материалов рассмотрены в [1]. На практике преимущественно применяют различного рода синтетические гидрофобизаторы. В настоящее время в мире производится более ста видов гидрофобизаторов, обладающих различными реологическими, химическими и другими свойствами. Наиболее распространенные – кремнийорганические или силиконовые гидрофобизаторы на основе алкилсиликонов калия, алкоксисиланов гидросодержащих силоксанов, гидроксидсодержащих силоксанов. Среди современных гидрофобных материалов можно выделить различного рода полиорганосилоксаны: жидкости (полиметил- полиметилгидридсилоксаны), алкилсиликонаты щелочных металлов, смолы (полиметилфенил- и полиметилсилоксаны), а также композиции на их основе и эластомеры [2–4].

В настоящей работе предлагается в качестве гидрофобизатора применять модифицированный атактический полипропилен (АПП), который является побочным продуктом при производстве полипропилена. Среди полиолефинов АПП является наиболее реакционно-способным полимером, который легко поддается химическому модифицированию, что позволяет целенаправленно регулировать широкий круг его физико-химических свойств. Одним из эффективных способов модифицирования является окисление атактического полипропилена. Известно, что в зависимости от времени и температуры окисления состав и свойства композиции изменяются в широких пределах. После проведения модифицирования окисленный атактический полипропилен (ОАПП) представляет собой твердотельный термопластичный материал с повышенными адгезионными свойствами и низким значением водопоглощения [5]. Кроме того, путем введения химических добавок, наряду с водоотталкивающей способностью, обрабатываемой поверхности можно придавать, например, декоративные, износостойкие и другие свойства.

Цель работы заключается в исследовании адгезионных свойств окисленного атактического полипропилена к поверхности капиллярно-пористых тел различной природы и оценка эффективности защиты материалов от проникновения влаги.

Объекты исследования: модифицированный атактический полипропилен; капиллярно-пористые строительные материалы: цементный камень, гипс, силикатный кирпич, древесина.

Экспериментальная часть

В работе исследованы адгезия окисленного атактического полипропилена к поверхности строительных материалов и кинетика водопоглощения на цементных, гипсовых материалах, силикатном кирпиче, древесине как на исходных, так и гидрофобизированных образцах.

Цементные и гипсовые материалы готовили путем смешивания оптимальных количеств воды с навесками цемента и гипса и формовали образцы-кубики размером $2 \times 2 \times 2$ см. Цементный камень набирал прочность в течение 28 суток во влажных условиях, а гипсовые кубики твердели на воздухе в течение 3 суток. Из силикатного кирпича и древесины вырезали образцы указанных выше размеров. Образцы помещали в ёмкость, наполненную водой с таким расчётом, чтобы уровень воды был выше верхнего уровня уложенных образцов на 50 мм, и через заданные промежутки времени определяли изменение массы образцов. Водопоглощение отдельного образца по массе (W_M) в процентах определяли по формуле: $W_M = \frac{m_c - m_b}{m_c}$, где m_c – масса

высушенного образца, г; m_b – масса водонасыщенного образца, г.

Гидрофобизацию исследуемых образцов проводили из расплава методом окунания в окисленный при температуре 180°C в течение двух часов атактический полипропилен (ОАПП) [6]. В табл. 1 приведены некоторые свойства ОАПП по сравнению с исходным АПП.

Таблица 1. Свойства атактического полипропилена до и после окисления

Показатель	Исходный (АПП)	Окисленный (ОАПП)
Молекулярная масса, $M_n \cdot 10^{-3}$	36,0	29,0
M_w/M_n	5,5	7,0
Содержание карбонильных групп, мол. %	0,0	0,29
Содержание примесей изотактической фракции, мас. %	14,0	2,0
Температура размягчения по Киш, $^\circ\text{C}$	112,0	99,5
Глубина проникновения иглы при 25°C , толщиной 0,1 мм	40,0	48,0

В ИК-спектрах окисленного атактического полипропилена (рис. 1) наблюдаются валентные колебания (C=O)-группы кетонов с максимумом в области 1720 см^{-1} ; в области $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ имеются характерные широкие полосы поглощения слабой интенсивности валентных колебаний OH-групп, связанных водородными связями, относящихся к спиртам, и одиночных OH-групп; малоинтенсивное поглощение в области 1660 см^{-1} , относящееся к валентным колебаниям двойных C=C-связей.

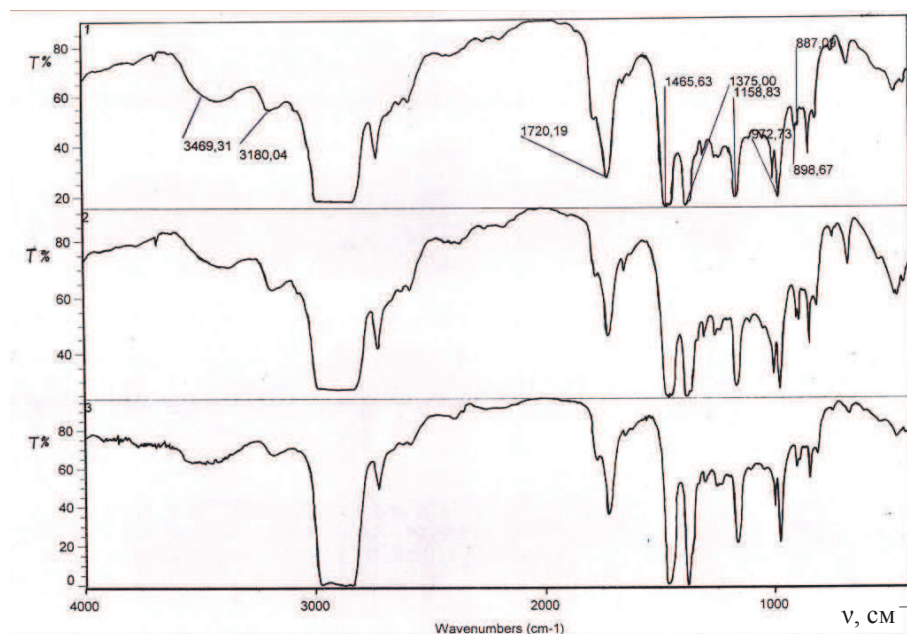


Рис. 1. ИК-спектры окисленного атактического полипропилена: 1 – полимер получен окислением атактического полипропилена (образец № 1 таб. 1) при 180°C в течение 2 ч; 2 – полимер получен окислением атактического полипропилена (образец № 1) при 180°C в течение 4 ч; 3 – полимер получен окислением атактического полипропилена (образец № 4) при 250°C в течение 5 ч

зей, в сочетании с полосами поглощения деформационных колебаний при 830, 887, 898, 971 см⁻¹ свидетельствует о присутствии большого количества винильных и винилиденовых двойных связей.

Для оценки адгезионной прочности ОАПП на поверхность материала наносился тонкий слой расплавленного полимера, затем система охлаждалась в естественных условиях и выдерживалась в течение суток с целью стабилизации протекающих здесь процессов. На гидрофобизированную поверхность наносилась капля дистиллированной воды и измерялся угол краевого смачивания, по величине которого судили об адгезионных свойствах полимера к поверхности образцов-кубиков. Расчеты параметров адгезии пленки АПП к капиллярно-пористым телам проводили по формулам [7]: $F_{отр} = ta$ – сила отрыва, Н; $W_{отр} = F_{отр}h/S$ – адгезионная прочность, Дж/м²; $W_{адг} = F_{отр}(1 - \cos\theta)/b$ – работа адгезии, Дж/м²; $W_{ког} = W_{адг}/(1 + \cos\theta)$ – работа когезии, Дж/м²; $F = W_{адг} - W_{ког}$ – коэффициент растекания капли Гаркинса, Дж/м².

Результаты эксперимента и их обсуждение

Как показывают экспериментальные данные, кинетика водопоглощения на исходных образцах имеет близкую природу. Расчет и анализ кинетических кривых показывает, что процессы диффузии влаги в объем образцов описываются общим уравнением:

$$C = a + b \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + c \cdot \exp(-k_2 \cdot t), \quad (1)$$

где k_1, k_2 – константы скоростей диффузии; a, b, c – постоянные коэффициенты; $(b+c)$ – максимальное количество влаги, поглощенное образцом; $[a-(b+c)]$ – первоначальное количество влаги в образце; t – время поглощения влаги. Параметры кинетических уравнений для капиллярно-пористых тел приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры кинетических уравнений для различных капиллярно-пористых тел.

Образец	a	b	c	k_1	k_2
Цементный камень	14	-2	-9	-0,10	-0,05
Гипс	22	-8	-12	-0,10	-0,05
Силикатный кирпич	22	-8	-9	-0,10	-0,02
Древесина	30	-12	-12	-0,05	-0,02

Как видно из данных табл. 2 и уравнения (1), процесс водопоглощения характеризуется двумя константами диффузии. По нашему мнению, это связано с наличием различных по размерам пор в исследуемых образцах.

Примеры формы капель воды на поверхности различных образцов, гидрофобизированных окисленным атактическим полипропиленом, приведены на рис. 2. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты расчетов параметров адгезии пленки окисленного атактического полипропилена к поверхности различных капиллярно-пористых тел

Параметры	$F_{отр} \cdot 10^{-3}$	$W_{отр} \cdot 10^{-3}$	$W_{адг} \cdot 10^{-2}$	$W_{ког} \cdot 10^{-2}$	F
Цементный камень	2,7±0,2	0,86±0,2	0,237±0,2	1,967±0,2	-1,73
Гипс	6,0±0,3	1,91±0,3	0,406±0,3	1,255±0,3	-0,85
Силикатный кирпич	1,9±0,2	0,60±0,2	0,142±0,2	0,562±0,2	-0,42
Древесина	8,2±0,3	2,61±0,3	0,621±0,3	2,561±0,3	-1,94

Как видно из табл. 3, окисленный атактический полипропилен обладает достаточно высокой адгезионной прочностью к исследованным образцам, а наибольшая адгезия наблюдается к поверхности древесины. По-видимому, здесь определяющую роль играет не только природа химической связи гидрофобизатора, структура, размеры и распреде-

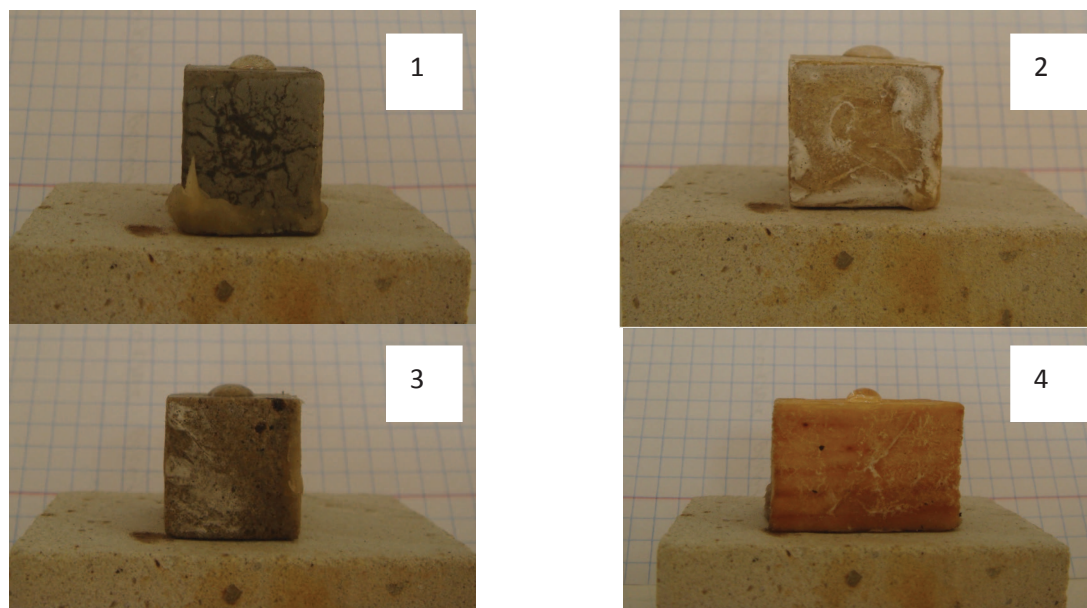


Рис. 2. Формы капель воды на поверхности образцов через 5 минут нанесения: 1 – цементный камень; 2 – гипс; 3 – силикатный кирпич; 4 – древесина

ление пор материала, но и наличие родственных функциональных групп адсорбата. Так, например, в ОАПП (табл. 1), так же как и в древесине, присутствуют карбонильные группы, что и определяет более высокое значение адгезионной прочности окисленного атактического полипропилена к поверхности древесины.

Отрицательные значения коэффициента Гаркина указывают на то, что капли воды не растекаются на поверхности исследуемых образцов.

Таблица 4. Водопоглощение гидрофобизированных (гф) и негидрофобизированных (нгф) образцов (доверительный интервал $\pm 0,02$)

Время, мин	Водопоглощение, %							
	Цементный камень		Гипс		Силикатный кирпич		Древесина	
	гф	нгф	гф	нгф	гф	нгф	гф	нгф
1	0,00	3,35	0,00	18,24	0,00	6,36	0,03	7,17
5	0,04	5,10	0,36	19,78	0,02	10,40	0,70	8,41
10	0,06	5,47	0,54	20,00	0,04	10,86	0,12	9,06
20	0,09	5,58	0,89	20,22	0,07	12,25	0,26	9,45
25	0,11	5,62	1,05	20,24	0,09	12,64	0,35	9,67
30	0,12	5,64	1,25	20,24	0,10	13,04	0,42	9,78
35	0,12	5,66	1,43	20,24	0,10	13,10	0,43	10,13
60	0,13	5,79	1,94	20,24	0,11	13,20	0,44	10,63

По результатам испытания водопоглощения гидрофобизированных окисленным атактическим

полипропиленом образцов установлено, что обработка поверхности капиллярно-пористых тел позволяет снизить водопоглощение в среднем на 90...98 % (табл. 4) и тем самым увеличить долговечность строительного материала [8, 9].

Выводы

1. На основе исследования кинетики процессов водопоглощения на цементном камне, гипсе, силикатном кирпиче, древесине показано, что диффузия влаги в объем образцов описывается общим уравнением:

$$C = a + b \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + c \cdot \exp(-k_2 \cdot t).$$

2. По результатам измерения краевого угла смачивания установлено, что окисленный при температуре 180 °С в течение двух часов атактический полипропилен имеет значения адгезионной прочности к поверхности исследованных строительных материалов в пределах $(1,9...8,2) \cdot 10^{-3}$ Дж/м², увеличивающиеся в ряду: силикатный кирпич—цементный камень—гипс—древесина. Рассчитаны количественные характеристики параметров адгезии к поверхности капиллярно-пористых тел, а именно работа адгезии, работа когезии, коэффициент растекания капли.
3. Показано, что нанесение окисленного атактического полипропилена на поверхность исследуемых строительных материалов позволяет снизить их водопоглощение на 90...98 % [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Успехи химии. — М.: Изд-во НЦ ЭНАС, 2008. — 637 с.
2. Борисов С.Н., Воронков М.Г., Луцкевич Э.Я. Кремнийэлементоорганические соединения. Производные неорганогенов. — Л.: Химия, 1966. — 544 с.
3. Вершинина Г.С. Применение кремнийорганических соединений в строительстве. — М.: Стройизд, 1989. — 62 с.
4. Кротова В.А. Органосиликатные и кремнийорганические материалы в практике строительных, противокоррозионных, защитно-декоративных, ремонтных и реставрационных работ // V Междунар. симпозиум «Контроль и реабилитация окружающей среды»: Матер. научно-практ. конф. / под ред. В.А. Кротова. — Л., 1991. — 76 с.
5. Нехорошева А.В., Нехорошев В.П. Атактический полипропилен и некристаллические полимеры пропилена: получение, свойства и применение: моногр. — Ханты-Мансийск: Полиграфист, 2008. — 130 с.
6. Нехорошев В.П., Балахонов Е.Г., Давыдов Д.И. Химическое модифицирование АПП методами термической и термоокислительной деструкции // Пластические массы. — 1989. — № 2. — С. 82—85.
7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). — М.: Химия, 1982. — 400 с.
8. Горленко Н.П., Саркисов Ю.С. Системная, структурная и информационная организация дисперсных систем // Известия Томского политехнического университета. — 2003. — Т. 306. — № 2. — С. 21—24.
9. Верещагин В.И., Рихванов Л.П., Саркисов Ю.С., Асоков Ю.Ф., Смирнов А.П. Синергетические принципы создания строительных и композиционных материалов полифункционального назначения // Известия Томского политехнического университета. — 2009. — Т. 315. — № 3. — С. 12—15.
10. Способ защиты строительных материалов и конструкций от воздействия влаги: пат. № 2231603 Рос. Федерация. МПК E 04B 1/644; опубл. 27.06.04, Бюл. № 3. — 18 с.

Поступила 08.11.2012 г.