

УДК 667.613.3.

ОРГАНИЗАЦИЯ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ЗАЩИТНО - АККУМУЛИРУЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ

Выровой В.Н., Бачинский В.В. (Одесская государственная строительная академия).

Рассмотрены вопросы, связанные с механизмом образования капиллярно-пористой структуры новых защитных покрытий, способных аккумулировать в своем объеме жидкие агрессивные и ядовитые вещества.

Современное развитие техники и технологий способствуют появлению новых агрессивных веществ и их различных соединений, которые отрицательно действуют на экологию окружающей среды. Ежегодно их количество увеличивается на 200-1000 новых веществ.

Анализ причин крупных аварий, сопровождаемых выбросом (утечкой) сильнодействующих ядовитых веществ (СДЯВ), показывает, что на сегодня нельзя исключить возможность возникновения аварий, приводящих к поражению производственного персонала, населения, а также сил и средств, находящихся в районе функционирования химически опасных объектов. Так, в США ежегодно происходит более 10 тысяч инцидентов на объектах с химическими компонентами, от которых поражается до 900 человек и гибнет до 80 человек в год.

В этой связи в функции строительных материалов следует включить их способность необратимо поглощать вредные жидкие вещества с целью создания безопасных условий жизнедеятельности людей. Как правило, ядовитые вещества являются агрессорами по отношению к материалам строительных конструкций, что делает необходимым защищать их стойкими по отношению к действию ядовитых веществ, защитными покрытиями. Поэтому важной и актуальной задачей является создание защитно-аккумулирующих покрытий (ЗАП) способных необратимо поглощать жидкие ядовитые вещества, обеспечивая безопасность и охрану окружающей среды, и одновременно являться барьером для проникновения агрессивных веществ к строительным конструкциям и технологическому оборудованию.

Объектом исследования служил нитроцеллюлозный лак. В качестве наполнителя использовали пористый гидрофильный наполнитель - силикагель с удельной адсорбционной поверхностью $250 \pm 20 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом пор $1,6 \text{ см}^3/\text{г}$ и средним диаметром частиц $0,05 \text{ м}$. Смешение компонентов осуществляли в лабораторных мешалках.

Композиция на основе нитроцеллюлозной смолы с пористым наполнителем можно представить как дисперсную систему, в которой полимерный материал является дисперсионной средой, а частицы наполнителя - дисперсной фазой.

Для реализации поглощающей способности наполнителей был проведен анализ среднего размера капилляров материалов на основе силикагелей и средних размеров молекул перхлорвиниловых, нитроцеллюлозных и других смол. Если учесть, что средний диаметр пор используемого нами силикагеля составляет 80-140 Å, то необходимо применять в качестве полимерной матрицы полимерные материалы, у которых диаметр молекул повторяющегося звена полимера меньше диаметра пор силикагеля, например нитроцеллюлозную смолу (диаметр 79 Å).

Развитая внутренняя поверхность раздела, к которой можно отнести границу раздела дисперсионной среды с поверхностью частиц дисперсной фазы и внутреннюю поверхность частиц, превращает систему в термодинамически нестабильную[1]. Снижение избыточной поверхностной энергии лиофобных систем реализуется через сокращение межфазных границ раздела как за счет образования агрегатов частиц дисперсной фазы, так и за счет проявления эффектов внутреннего массопереноса[2]. В свою очередь, эффекты внутреннего массопереноса вызывают локальные и интегральные изменения объема системы.

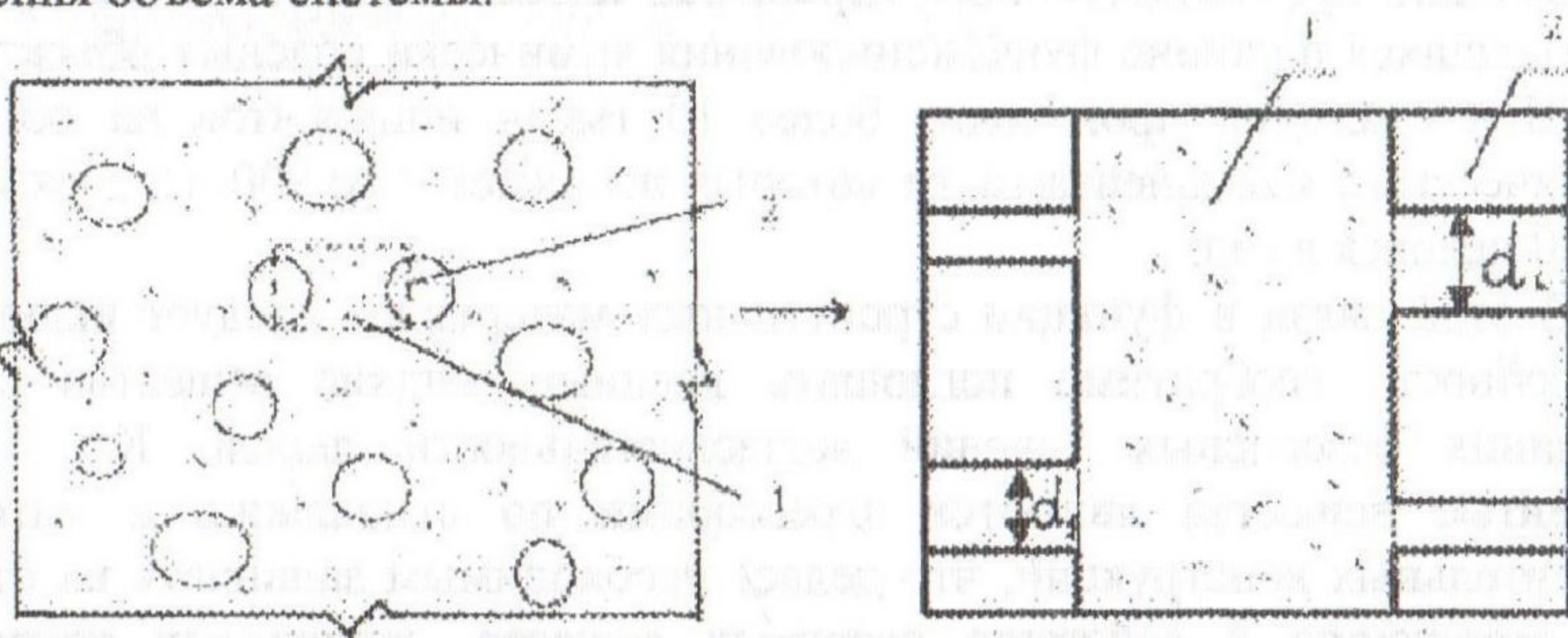


Рис.1 Дисперсная система: 1-полимерная матрица, 2-наполнитель.

Для анализа выделим фрагмент дисперсной системы, включающий частицы наполнителя с капиллярами различного радиуса и часть дисперсионной среды (рис.1).

Механизм образования пористой структуры в матричном материале связан со многими процессами, одним из которых является поризация матрицы пузырьками воздуха, которые вытесняются при насыщении пористого наполнителя полимером. По мере поглощения силикагелем полимерной матрицы, будут "выдавливаться" частицы воздуха, находящегося в порах силикагеля. Это будет приводить к тому, что поры будут также

образовываться и за счет связывания этих частиц воздуха по мере отверждения покрытия (рис 2).

При взаимодействии полимерной матрицы с частицами наполнителя будет происходить поверхностное взаимодействие, а также поглощение наполнителем полимерной среды, за счет капиллярного и диффузионного взаимодействия.

Это вызывает локальное уменьшение объема среды, что может привести к нарушению целостности твердеющего матричного материала, за счет перераспределения материала между матрицей и пористыми включениями.

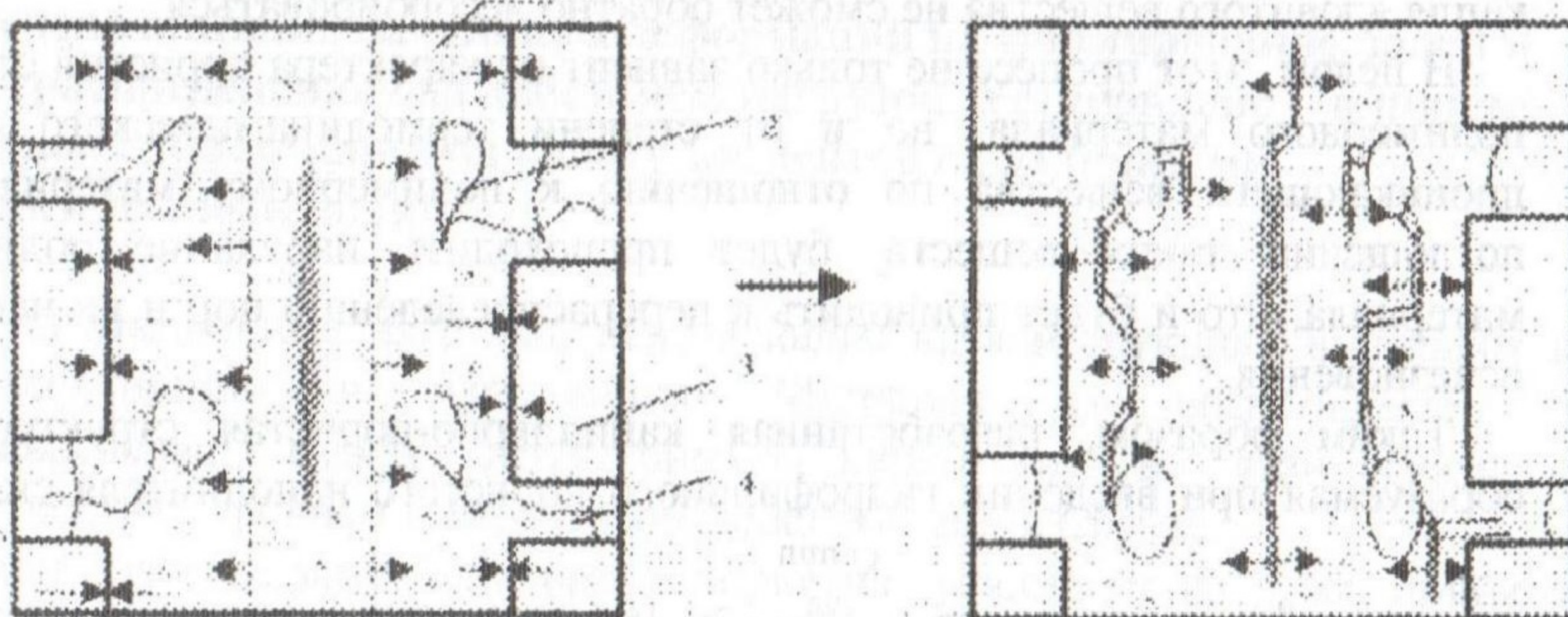


Рис.2 Нарушение сплошности за счет объемных изменений твердеющего матричного материала: 1-полимерная матрица, 2-наполнитель 3-пузырьки воздуха, 4-поры наполнителя.

При взаимодействии полимерной матрицы с силикагелем будет происходить набухание силикагеля, в результате поглощения им пленкообразующей основы, что будет приводить к объемным изменениям всей системы. Вследствие этого, в зависимости от концентрации наполнителя и плотности упаковки полимерного материала будут образовываться поры и капилляры.

Нарушение сплошности матричного материала также происходит за счет объемных изменений связанных с физико-химическими процессами полимеризации (при условии, что адгезионная прочность выше когезионной прочности матрицы на определенных этапах полимеризации).

Окончательное формирование пористости в наполненной системе происходит за счет перераспределения усадочных деформаций на внутренних поверхностях раздела, к которым относят границы "твердая поверхность-газ" в виде ранее сформировавшихся пор и капилляров в матрице и наполнителях.

Механизм проникания капель и частиц аэрозоля ядовитых веществ происходит при физической адсорбции сорбата в порах полимера и набухания остальной части полимера, то есть стенок пор. В первую очередь

будут заполняться капилляры и поры, размер сечения которых наименьший. При заполнении таких капилляров возникают значительные капиллярные силы. Значительный капиллярный массоперенос приводит к тому, что жидкость под действием этих сил будет проникать на "дно" капилляра. В дальнейшем по мере проникания капиллярно-пористую структуру материала будет происходить адсорбция жидкости на стенках пор с образованием полимолекулярных слоев.

После проникания капиллярно-пористой структуры материала жидкости на "дно" капилляра, стенки капилляра набухают и "захлопываются". Это будет приводить к тому, что капля ядовитого вещества не сможет обратно десорбироваться.

В целом, этот процесс не только зависит от характера пористой структуры полимерного материала, но и от степени термодинамического сродства проникающего вещества по отношению к полимерному материалу. При поглощении таких веществ, будет происходить набухание полимерного материала, что и будет приводить к перераспределению пор и их частичного исчезновения.

Таким образом, разработанная капиллярно-пористая структура ЗАП, образуемая при введении гидрофильного пористого наполнителя силикагеля

с удельной поверхностью $S_{уд}^{min} > 195 \text{ м}^2/\text{г}$ (соотношение силикагель - нелетучая часть пленкообразующей основы 1:3) позволяет аккумулировать в своем объеме агрессивные и ядовитые вещества.

Литература.

1. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика: Избранные тр. - М.: Наука, 1979.-384 с.
2. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. - М.: Химия, 1980.-320 с.