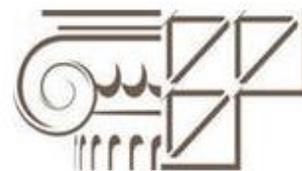


ПОЛИМЕРЫ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

научный Интернет-журнал



Казанский
государственный
архитектурно-
строительный
университет

POLYMERS IN CONSTRUCTION

a scientific Internet-journal

<http://polymer.kgasu.ru>

E-mail: polymer.kgasu@yandex.ru

№ 1 (1), 2014

В номере: **In the issue:**

- ✓ обращение главного редактора к авторам и читателям;
 - ✓ возможности и перспективы реального применения полимеров в строительстве;
 - ✓ вторичные полиолефины – структура и свойства;
 - ✓ трубопроводы;
 - ✓ эпоксидные клеи и компаунды;
 - ✓ полимерные герметики, антикоррозионные покрытия строительных конструкций;
 - ✓ информация о 4-ых Воскресенских чтениях.
-

- ✓ appeal to the chief editor of authors and readers;
- ✓ opportunities and prospects for real applications of polymers in construction;
- ✓ secondary polyolefins - structure and properties;
- ✓ pipelines;
- ✓ epoxy adhesives and compounds;
- ✓ polymer sealants, anti-corrosion coatings constructions;
- ✓ Information about the 4th Voskresensky readings.

Научно-техническая поддержка
Казанский государственный
архитектурно-строительный университет



Scientific and technical support
Kazan State University of
Architecture and Engineering

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Председатель редакционной коллегии

ХОЗИН Вадим Григорьевич – главный редактор сетевого издания «Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал», Заслуженный деятель науки Российской Федерации и Республики Татарстан, эксперт РОСНАНО, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии строительных материалов, изделий и конструкций Казанского государственного архитектурно-строительного университета



Члены редакционной коллегии

АБДРАХМАНОВА Ляйля Абдулловна – заместитель главного редактора сетевого издания «Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал», доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Казанского государственного архитектурно-строительного университета



НИЗАМОВ Рашит Курбангалиевич – доктор технических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Республики Татарстан, ректор Казанского государственного архитектурно-строительного университета



СУЛЕЙМАНОВ Альфред Мидхатович – доктор технических наук, профессор, проректор по научно-исследовательской работе Казанского государственного архитектурно-строительного университета, член-корреспондент Академии наук Республики Татарстан



EDITORIAL BOARD

Chairman of the editorial board

KHOZIN Vadim Grigorjevich – chief editor of an online edition "Polymers in construction: a scientific Internet-journal", honoured Scientist of the Russian Federation and the Republic of Tatarstan, RUSNANO's expert, Doctor of Engineering, Professor, head of technology of building materials, products and structures Kazan State University of Architecture and Engineering

Members of the editorial board

ABDRAKHMANOVA Lyailya Abdullovnova - deputy editor of the electronic scientific publications "Polymers in construction: a scientific Internet-journal", Doctor of Engineering, Professor, Department of Technology of building materials, products and structures Kazan State University of Architecture and Engineering

NIZAMOV Rashit Kurbangalievich - Doctor of Engineering, Professor, Honored Scientist of the Republic of Tatarstan, Rector of Kazan State University of Architecture and Engineering

SULEJMANOV Alfred Midhatovich - doctor of Engineering, Professor, vice-rector for research work of Kazan State University of Architecture and Engineering, a member of the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan

АМИРОВА Лилия Миниахмедовна – доктор химических наук, начальник монтажно-технологического отдела проектного института «Союзхимпромпроект» Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н.Туполева, профессор кафедры неорганической химии химического института КФУ



AMIROVA Liliya Miniahmedovna - Doctor of Chemical Sciences, Head of Assembly and Design Institute of Technology "Soyuzkhimpromproekt" Kazan National Research Technical University, Professor of department of Inorganic Chemistry, Chemical Institute KFU

АСКАДСКИЙ Андрей Александрович – доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Российской Федерации, заведующий лабораторией полимерных материалов Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук



ASKADSKII Andrei Aleksandrovich - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Honored Scientist of the Russian Federation, head of laboratory polymeric materials A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences

ВОЛЬФСОН Светослав Исаакович – доктор технических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Республики Татарстан, Лауреат государственной премии Республики Татарстан в области науки и техники, заведующий кафедрой химии и технологии переработки эластомеров Казанского национального исследовательского технологического университета



VOLFSON Svetoslav Isaakovich - Doctor of Engineering, Professor, Honored Scientist of the Republic of Tatarstan, laureate of the State Prize of the Republic of Tatarstan in the field of science and technology, head of the department of chemistry and technology of processing of elastomers Kazan National Research Technological University

ГАЛИМОВ Энгель Рафикович – доктор технических наук, профессор, Заслуженный деятель науки Республики Татарстан, академик Российской экологической Академии, заведующий кафедрой материаловедения, сварки и производственной безопасности Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н.Туполева (КНИТУ-КАИ)



GALIMOV Engel Rafikovich - Doctor of Engineering, Professor, Honored Scientist of the Republic of Tatarstan, academician of the Russian Ecological Academy, Head of the Department of Materials Science, Welding and industrial safety Kazan National Research Technical University Tupolev (KNITU-KAI)

СЕЛЯЕВ Владимир Павлович - доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой строительных конструкций Национального исследовательского Мордовского государственного университета им.Н.П.Огарева



SELJAEV Vladimir Pavlovich - Doctor of Engineering, Professor, Head of the Department of National Research constructions Mordovia State University im.N.P.Ogareva

СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ Игорь Дмитриевич - доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимеров Московского государственного университета тонких химических технологий им.М.В.Ломоносова



SIMONOV-EMELJANOV Igor Dmitrievich - Doctor of Engineering, Professor of the Department of Chemistry and Technology of plastic and polymers, Moscow State University of Fine Chemical Technology named after MV Lomonosov

СТРОГАНОВ Виктор Федорович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и инженерной экологии в строительстве Казанского государственного архитектурно-строительного университета



STROGANOV Victor Fedorovich - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Department of Chemistry and Environmental Engineering in the construction of the Kazan State University of Architecture and Engineering

ПИЧУГИН Анатолий Петрович – доктор технических наук, профессор, академик Российской академии естественных наук, декан факультета государственного и муниципального управления Новосибирского государственного аграрного университета



PICHUGIN Anatolii Petrovich - doctor of Engineering, Professor, academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Dean of the Faculty of Public Administration, Novosibirsk State Agrarian University

СТАРОВОЙТОВА Ирина Анатольевна – кандидат технических наук, помощник проректора по НИР, докторант, председатель Совета молодых учёных КГАСУ



STAROVOITOVA Irina Anatoljevna - Ph.D., assistant rector for research, doctoral candidate, chairman of Young Scientists KSUAЕ

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|---------|
| Предисловие редактора | 7-8 |
| <i>Хозин В.Г.</i> Полимеры в строительстве – реальные границы и перспективы эффективного применения | 9-26 |
| <i>Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.</i> Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида | 29-48 |
| <i>Аскадский А.А., Попова М.Н.</i> Структура и свойства вторичных полиолефинов | 50-70 |
| <i>Кимельблат В.И.</i> Трубопроводы из термопластов | 72-92 |
| <i>Мангушева Т.А.</i> Физико-химические основы получения водных дисперсий эпоксидных олигомеров и ремонтно-защитных материалов на их основе | 94 |
| <i>Пичугин А.П.</i> Эффективное использование полимерных материалов для обеспечения долговечности сельскохозяйственных зданий и сооружений | 95-106 |
| <i>Строганов В.Ф.</i> Проблемы адгезионной прочности эпоксидных полимер-полимерных модифицированных клеев и компаундов при реализации высокотехнологичных строительных технологий | 108-124 |
| <i>Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.</i> Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве | 126-149 |
| Информация о 4-ых Воскресенских чтениях | 150-153 |
| Информация для рекламодателей | 154 |
| Условия представления статей и требования к ним | 155-161 |

CONTENTS

| | |
|---|---------|
| Preface | 7-8 |
| <i>Khozin V.G.</i> Polymers in construction - real borders and prospects for effective use | 9-26 |
| <i>Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K.</i> Polymer building materials based on PVC | 29-48 |
| <i>Askadskii A.A., Popova M.N.</i> Structure and properties of secondary polyolefins | 50-70 |
| <i>Kimelblat V.I.</i> Thermoplastics pipes | 72-92 |
| <i>Mangysheva T.A.</i> Physico-chemical basis for preparing aqueous dispersions of epoxy oligomers and repair of protective materials on their basis | 94 |
| <i>Pichugin A.P.</i> Effective use of polymeric materials to ensure durability of agricultural buildings and structures | 95-106 |
| <i>Stroganov V.F.</i> Problems of adhesion strength of epoxy resin-modified polymer adhesives and compounds in the implementation of high-tech construction techniques | 108-124 |
| <i>Khakimullin Yr.N., Galimzyanova R.Yr., Kurkin A.I.</i> Sealing materials based elastomers construction | 126-149 |
| Information about the 4th Voskresensky readings | 150-153 |
| Information for advertisers | 154 |
| Terms submitting articles and their requirements | 155-161 |

Предисловие редактора

Уважаемые читатели-коллеги!

На ваших дисплеях появился первый номер сетевого издания «Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал», мысль о создании которого вызревала у нас давно и, скажу прямо, обоснованно. Ведь первая в СССР кафедра пластмасс строительного направления была организована профессором Воскресенским В.А. именно в нашем Казанском инженерно-строительном институте почти полвека назад, когда начала интенсивно развиваться в нашей (любимой) стране промышленность полимеров и также мощно наука о полимерах (химия, физико-химия, физика, механика), лидером которой был академик В.А.Каргин.

Широта областей применения полимеров в современном мире всеохватывающая, их проникновение «всюду и везде» обусловлено необычайным разнообразием технологических и потребительских свойств, неисчерпаемыми возможностями синтеза и модификации, а полимерные композиты отвечают самым дерзким «вызовам» технического прогресса и обеспечивают его.

Строительство, как основополагающая, фондообразующая отрасль народного хозяйства, отличается от всех других огромными объемами применяемых материалов и разнообразием их номенклатуры. Но не только эти факторы определяют специфику строительных материалов – пожалуй, главное – это длительность срока эксплуатации строительных объектов: годы, десятки и сотни лет. Поэтому в понятии «долговечность» полимерных материалов, в строительных конструкциях зданий и сооружений – отражены и длительная прочность и ползучесть, атмосферостойкость и старение, тепло- и хладостойкость, горючесть, ... Но с другой стороны: малый вес, водо- и химстойкость, непроницаемость, низкая теплопроводность, а далее высокая технологичность при переработке и применении, экономические и экологические достоинства... Пожалуй, здесь стоит остановиться и сообщить вам, читателям и потенциальным авторам, что журнал будет публиковать статьи, отражающие специфику требований к полимерам, как материалам строительного назначения. Это – главное условие для публикуемых статей, которые могут быть и обзорными, и аналитическими, и оригинальными исследовательскими работами от получения конкретного полимерного материала, в том числе композита, и его переработки в изделия до методов

Хозин В.Г.

Предисловие редактора

расчета строительных конструкций, в которых полимер выполняет несущую или ограждающую функцию.

Мы будем стараться не дублировать существующие журналы, хотя названия рубрик могут и совпадать, но... повторяю, только в контексте применения в строительстве:

- методы получения и переработки материалов (модификация, композиционирование, формование...);
- структура и свойства;
- опыт практического применения;
- эксплуатационная долговечность (стойкость к агрессивным средам, климатическим воздействиям, старение, огнестойкость...);
- полимеры в изделиях и конструкциях;
- экономические и санитарно-гигиенические аспекты применения и утилизации;
- информация о конференциях, выставках и др.;
- о новых книгах и диссертациях;
- персоналии;
- дискуссии.

Рубрикация, безусловно, будет меняться, и редакция приглашает читателей к активному диалогу и примет любые полезные предложения по совершенствованию структуры журнала и его содержания.

Мы будем стараться, чтобы журнал «Полимеры в строительстве» нашел заинтересованных читателей и авторов, а его очередной выпуск был ожидаем специалистами строительного комплекса России.



Главный редактор В.Хозин

д.т.н., профессор,

Заслуженный деятель науки РФ и РТ,

заведующий кафедрой технологии

строительных материалов, изделий

и конструкций Казанского ГАСУ

УДК 691.175.5/8

ХОЗИН Вадим Григорьевич, д.т.н., профессор Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

KHOZIN Vadim G., Ph.D., Professor of Kazan State Architectural University, Kazan, Russia

ПОЛИМЕРЫ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ – РЕАЛЬНЫЕ ГРАНИЦЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЭФФЕКТИВНОГО ПРИМЕНЕНИЯ

POLYMERS IN CONSTRUCTION - REAL BORDERS AND PROSPECTS FOR EFFECTIVE USE

Начиная с исторического экскурса, а далее принципиальных отличий химического строения и структуры полимеров, рассмотрены достоинства и недостатки полимеров как материалов строительных материалов широкого функционального назначения. Большая молекулярная масса линейных макромолекул обеспечивает полимерам высокоэластичность – четвертое физическое состояние вещества, «недоступное» для всех других низкомолекулярных тел: металлических, каменных, органических, что позволяет получать эластичные материалы в виде пленок и непроницаемых мембран, высокопрочных волокон, герметизирующих профилей и мастик и т.д.

Показано место полимеров в общей функциональной классификации строительных материалов, структурное разнообразие полимерных композитов. Отмечены конструкционные недостатки полимеров, обусловленные гибкостью ценных молекул, термофлуктуационным характером межмолекулярных связей, а именно: низкая теплостойкость, горючесть, ползучесть, малая длительная прочность, что является принципиальным барьером для их применения в традиционных видах несущих конструкций. Но по суммарной оценке технологических и эксплуатационно-технических показателей они превосходят все традиционные строительные материалы, и это объясняет их опережающее развитие в производстве и применении в строительстве в настоящем и будущем.

Библиография – 19 ссылок.

Starting from a historical perspective and further fundamental differences of chemical structure and composition of the polymers advantages and disadvantages of polymers as construction materials of a broad functionality are considered. High molecular weight of linear macromolecules provides polymers high elasticity - fourth physical state of matter,

Хозин В.Г.

Полимеры в строительстве – реальные границы и перспективы эффективного применения

which is "unavailable" for all other low- molecular bodies: metal, stone, organic, which allows obtaining the elastic material in the form of films and impermeable membranes, high-strength fibers, seal mastics and profiles, etc.

It is shown the place of polymers in general functional classification of building materials, structural diversity of polymer composites in the article. Marked structural disadvantages of polymers due to the flexibility of molecules thermofluctuation nature of intermolecular bonds, namely: low temperature resistance, flammability, creep, low long-term strength, which is a fundamental barrier to their use in traditional forms of supporting structures. However, in overall estimate of technological, operational and technical indicators, they surpass all traditional building materials, and this explains their advanced development in the production and use in the construction in the present and the future.

References - 19 ref.

Ключевые слова: полимеры, структурные уровни, классификация строительных материалов, полимерные композиты, теплостойкость, ползучесть, прочность.

Key words: polymers, structural levels, classification of building materials, polymer composites, heat resistance, creep, strength.

Более 40 лет тому назад начался своеобразный бум: «полимеры в строительство!», который стимулировал как развитие научных исследований в этом направлении, так и подготовку инженерных кадров, в первую очередь, технологов по производству полимерных строительных материалов. Первой кафедрой пластмасс в строительном вузе была наша, созданная в 1967 году профессором Воскресенским. И свои первые диссертации там подготовили Соколова Ю.А. (ныне академик РААСН), Рахимов Р.З. (член-корр.РААСН) и Хозин В.Г. (просто профессор). В 1970 году в СССР вышла в свет книга Губенко А.Б. «Конструкции с применением пластмасс» [1]. В 1973 году в Германии была издана крупная монография «Ван mit Kunststoffen», по сути, первая энциклопедия применения полимерных материалов в строительстве. В 1974 году профессор МИСИ Воробьев В.А. издал учебник для вузов «Технология строительных материалов и изделий на основе пластмасс» [2]. В 1978 году вышел русский перевод книги Артура Квормби «Архитектор и пластмассы» [3]. Затем книга Айрапетова Д.П. «Пластмассы в архитектуре» [4]. В Москве был создан институт ВНИИСтройполимер, в разных регионах союзным министерством строительных материалов были введены производства ПВХ-линолеума и половой плитки, полистирольного пенопласта, профильных и мастичных герметиков, сантехнических изделий, отделочных плиток, рулонных стеновых отделок, погонажа и т.д. Однако, это было очень мало, – всего 15 предприятий. Основным потребителем полимерных материалов являлся военно-промышленный комплекс (первая в мире ракета, созданная целиком из

Хозин В.Г.

Полимеры в строительстве – реальные границы и перспективы эффективного применения

полимерных композитов – «Тополь»). Строительству оставались «крохи»: 4-5% от объема применения всех полимеров в народном хозяйстве.

Запад уже тогда опережал нашу страну по производству и применению пластмасс в строительстве: в США, Германии (ФРГ), Великобритании от 20 до 25% промышленно производимых полимеров. А в Финляндии эта доля составляла 34%, причем эта небольшая (менее 5 млн. жителей) индустриально-развитая страна, известная своими архитекторами и высоким уровнем строительной отрасли, одна из первых стала изготавливать и монтировать и экспортировать (в СССР и др. страны) цельнопластмассовые дома, воздухоопорные сооружения, стеклопластиковые оболочки, светопрозрачные купола и сэндвич-конструкции, и не в единичных объектах, а целыми сериями. В России только в XXI в. полимеры стали бурно вторгаться в отделку, гидро-, и, особенно, в теплоизоляцию зданий и сооружений, окна и светопрозрачные ограждения – западная продукция «хлынула» в открывшийся необъятный строительный рынок России.

Мировая тенденция опережающего другие материалы темпа применения полимеров в строительстве и сейчас сохраняется, хотя спада использования бетона, керамики, стекла, металла и древесины не наблюдается. На то есть причины, заложенные в широте и высоком уровне потребительских свойств полимеров, о которых архитектор Артур Квормби писал [3]: «они – (полимеры) – постоянный источник восхищения, представлены рядом материалов различных цветов: от прозрачных до любого спектрального – пропускающих цвет и матовых; с неограниченным набором фактур: от гладкости драгоценного камня до шероховатости обнаженного заполнителя бетона, материалы с диапазоном прочности на разрыв от текучести каучукообразного клея до хрупкого стекла. Они уникальны, их можно получить с прочностью одно- и мультинаправленной. Все виды пластмасс водо- и паронепроницаемы».

Прошедшие годы интенсивных исследований и технологических разработок в области «строительных» полимеров не только ничего не убавили в их оценке, а наоборот, углубили и выявили новые возможности, определили границы эффективного применения. Напомню, речь идет об *органических синтетических полимерах*, не имеющих по своему химическому строению и по свойствам аналогов в природе, например о таких, как полиэтилен, полистирол, полипропилен поливинилхлорид (ПВХ), синтетические каучуки и резины, термоэластопласты и густосетчатые полимеры (эпоксидные, фурановые и многие другие). Пожалуй, важнейшим достоинством синтетических полимеров является возможность проектирования макромолекул с предсказуемым комплексом физических свойств состоящего из них материала. Это стало реальным, благодаря применению метода аддитивного взаимодействия Хаггинса [5], на основе которого голландский ученый Ван-Кревелен [6] и

русский – А.А.Аскадский [7] разработали практические методы расчета всех технических свойств полимеров по их химическому строению и даже компьютерного конструирования последних [8]. Благодаря этому, теоретически любое сочетание свойств, не противоречащее физическим и химическим законам, можно получить в одном полимере. Это, безусловно, вдохновляет химиков во всем мире – ведь более 60% из них занимаются именно полимерами [9]. Но... технологические возможности синтеза не безграничны, а экономическая целесообразность ставит пределы его практической реализации, уступая место богатым возможностям физико-химической модификации промышленных полимеров (легированию, в том числе наномодифицированию, пластификации, наполнению, компаундированию, виброакустической и электромагнитной обработке, ориентационному и диффузионному упрочнению).

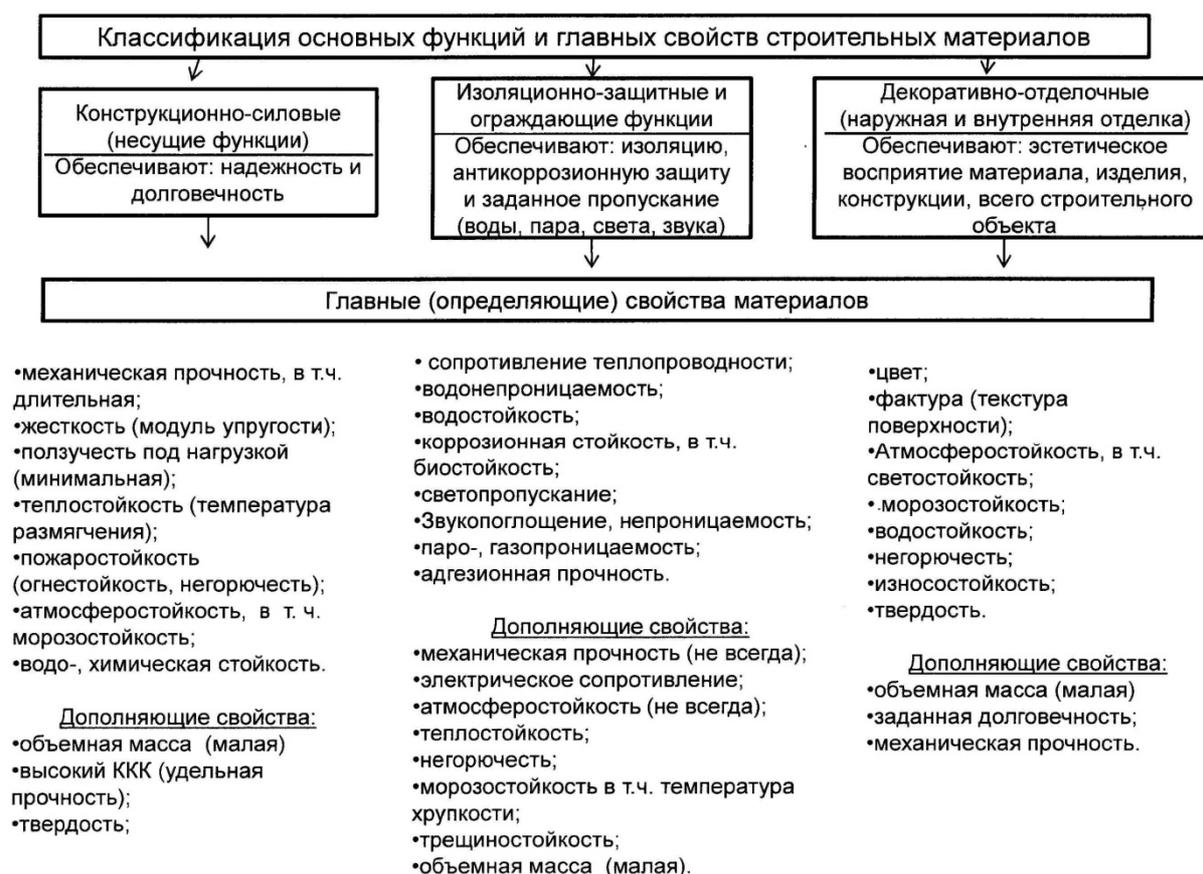


Рис.1. Схема разделения строительных материалов по функциональности и соответствующим свойствам

Прежде чем оценить технологические, архитектурно-строительные, экологические и экономические свойства полимеров и их возможности следует

определился с функциональной классификацией строительных материалов, разнообразных по своему происхождению: естественных (природных), искусственных и синтетических; по химической природе: неорганических и органических; по физическому состоянию: твердых (кристаллические и аморфные стекла), эластичных и пластичных (рис. 1).

Как видно из рис.1, материалы различаются, в первую очередь, по функциональному назначению в конструкциях и частях зданий, сооружений: конструкционные, для которых главные свойства: прочность, жесткость (модуль упругости) и долговечность; ограждающие (тепло-, звуко-, гидроизоляция) – пористость и плотность (диффузионная непроницаемость), долговечность; защитно-декоративные – стойкость к агрессивным средам, в том числе атмосферным факторам, цвет, текстура поверхности и т.п., долговечность.

В то же время в каждом из этих функциональных классов могут работать разные по химической природе и физической структуре (агрегатному состоянию) материалы: металлы, природные камни и древесина, бетоны (цементные, силикатные), асфальтбетоны, органические полимеры и пластмассы на их основе (в том числе полимербетоны), стекло и строительная керамика, а также композиционные материалы, сочетающие в себе часто совершенно разные по химической природе, структуре и свойствам компоненты (или фазы), прочно связанные в монолит по границам их раздела.

Оценивая органические полимеры, как материалы, целесообразно вспомнить и осознать суть их химического и топологического строения, физической структуры – ведь это лежит в основе специфики полимерного состояния вещества. Органические полимеры – это длинные линейные, разветвленные, сетчатые или другой топологии огромные цепные макромолекулы (молекулярная масса от десятков тысяч до миллионов), связи между атомами в которых имеют ковалентную природу, то есть очень прочны и стабильны: энергия их составляет 710 кДж/моль (для сравнения: в металлах – 110-350, ионная в каменных материалах – 590-1080 кДж/моль). Однако связи между этими гибкими цепями, так называемые межмолекулярные, имеют другую природу – это водородные, ван-дерваальсовы, донорно-акцепторные, энергия которых более чем на порядок ниже ковалентных (от 2 до 50 кДж/моль). Они очень чувствительны к тепловому движению, имея термофлуктуационную природу, слабы единично, но их много и при плотной упаковке (укладке молекул параллельно друг другу в кристаллизующихся и, особенно, в ориентированных полимерах) межмолекулярные связи обеспечивают полимерному материалу высокую прочность и жесткость.

Полимеры обладают присущим только им *четвертым физическим состоянием конденсированного вещества* – высокоэластичностью,

обусловленной термодинамической гибкостью макромолекул, и эта способность к большим обратимым (на сотни процентов) деформациям широко используется в технике в изделиях из линейных эластомеров и резин. Однако, в отличие от низкомолекулярных веществ и материалов, они по той же специфике макромолекул не могут перейти в газообразное или парообразное состояние (без разложения, термодеструкции), но в зависимости от температуры могут быть в твердом (стеклообразном или кристаллическом) и жидком (точнее, вязкотекучем) состояниях. Это наглядно видно из термомеханической кривой (рис.2, зависимость «деформация-температура» при постоянной нагрузке на образец полимера).

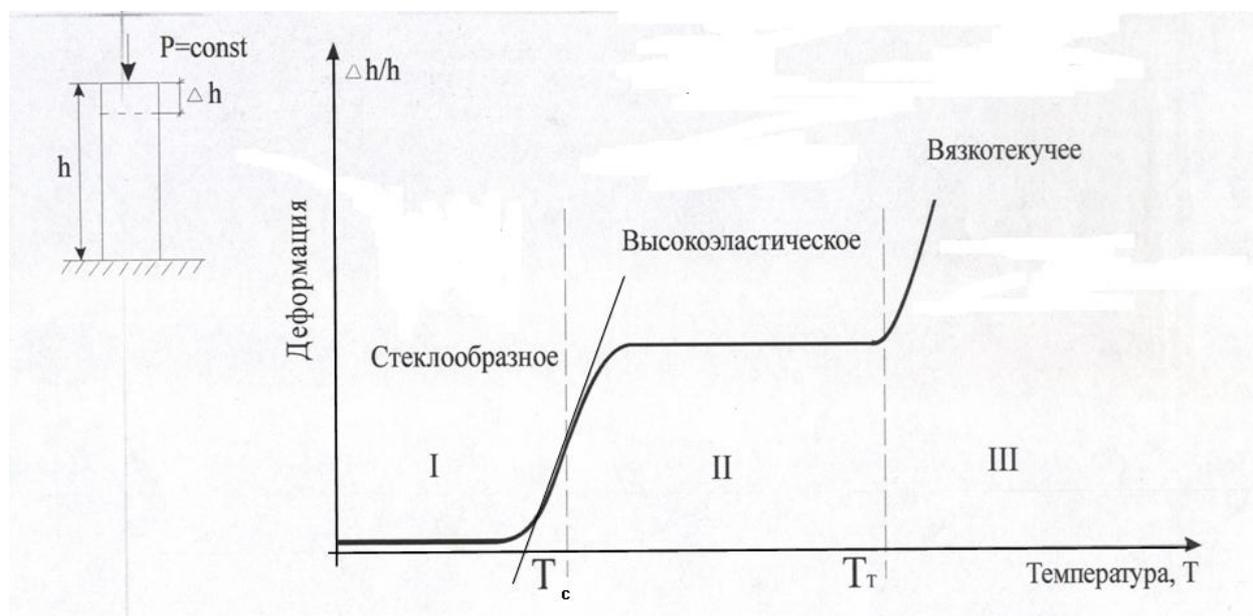


Рис.2. Три физических состояния полимеров
(на примере термомеханического поведения – ТМК)

По топологии (характеру соединения друг с другом мономерных звеньев и полимерных цепей) различают три основных типа полимеров: линейные, разветвленные и сетчатые (сшиты). Последние получают, в основном, вулканизацией каучуков (линейных эластомеров) или отверждением реакционно-способных олигомеров (смола) – рис.3.

Уменьшение длины межузлового отрезка полимерной сетки (M_c), $M_{c1} \gg M_{c2} \gg M_{c3} \gg R$ приводит к снижению высокоэластичности до ее полного «вырождения» и перехода в «гуковскую» упругость (от резины к эбониту).

Полимеры выгодно отличаются от традиционных материалов малой энергоемкостью, высокой технологичностью на всех этапах жизненного цикла:

при переработке, монтаже и укладке, эксплуатации, утилизации (вторичной переработке).

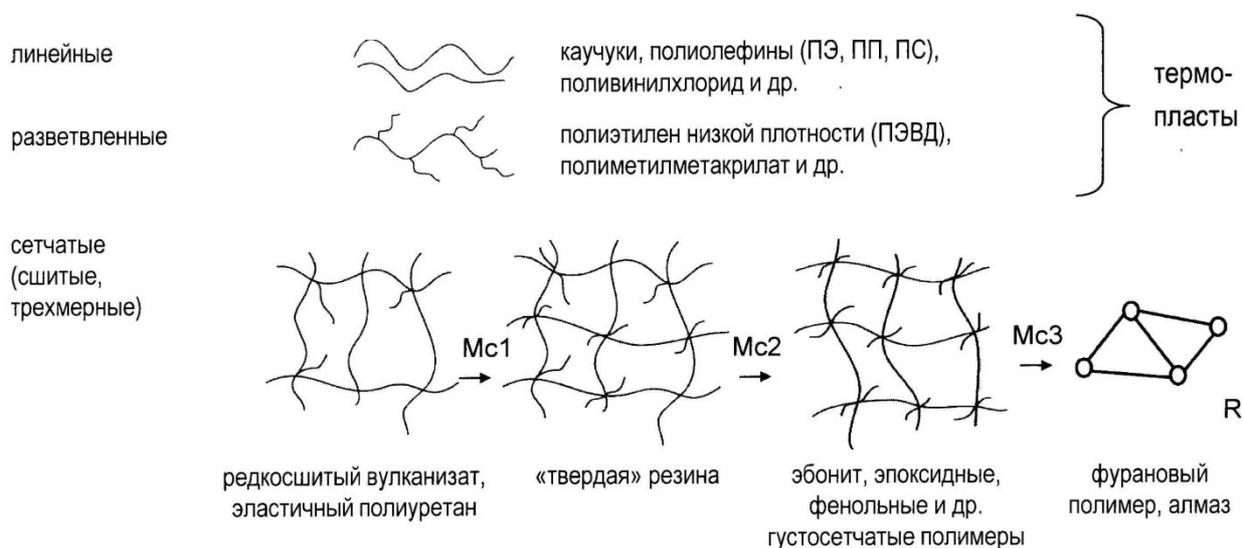


Рис.3. Основные топологические типы полимеров

Стоит ли сравнивать металло- и энергозатраты на производство стальных труб на современном трубопрокатном стане весом 10 тыс. тонн в г. Нижнем Тагиле и на экструдере (весом около 10 тонн), выпускающем легкие и водо-, химстойкие полиэтиленовые трубы того же диаметра и назначения на Казанском заводе полиэтиленовых труб?

Для создания производства по выпуску полимерных изделий требуется в 2-3 раза меньше единовременных вложений, чем для выпуска аналогичных традиционных материалов.

Низкие температуры переработки полимеров (от 20 до 250-300 °С) в сочетании с малой объемной массой даже в плотном состоянии (в среднем 900-1200 кг/м³) обеспечивают им технологичность в строительном процессе на первом и втором этапах. Их применение позволяет решить наиболее «весомую» проблему в строительстве – снижение массы зданий. Архитектор А. Буров, еще в 40-е годы XX века занявшийся строительными стеклопластиковыми, говорил, что «чтобы поставить 1 кровать нужно привезти и уложить 10 тонн материалов».

При эксплуатации изделий из полимеров нет необходимости в их антикоррозионной защите, окраске, они легко моются и т.д.

Как особый класс материалов со специфическими свойствами полимеры предназначены не столько вытеснять и заменять повсеместно традиционные материалы, сколько в сочетании с последними занять те позиции, где они являются незаменимыми. В наибольшей степени этот тезис применим к строительству, где материалы по функциональному назначению разделяются на

Хозин В.Г.

Полимеры в строительстве – реальные границы и перспективы эффективного применения

конструкционные (силовые, несущие функции), изоляционно-защитные (тепло-, звуко-, гидроизоляционная, антикоррозионная, радиационная, антикавитационная и др. защита), декоративно-отделочные (эстетические функции зачастую сочетаются с защитными) (рис. 1).

Издавна в технике доминировали конструкционные материалы с высокой механической прочностью, модулем упругости, твердостью, теплостойкостью, и технологи-материаловеды всегда стремились к созданию материалов с более высокими механическими характеристиками. В строительных конструкциях к тому же необычайно важны показатели длительной прочности, низкой ползучести, огнестойкости. Традиционные строительные материалы: каменные (в том числе, бетон, керамика, неорганические стекла) и металлы (черные и алюминий), в основном, обладают высокими конструкционными показателями, но изоляционно-защитные функции у них, как правило, неудовлетворительны – они хрупки (кроме стали), нетрещиностойки. Но универсальных материалов, сочетающих в себе все требуемые показатели, нет и (в принципе) быть не может (высокая прочность требует повышенной плотности, низкая теплопроводность – пористости и т.д.), хотя, к слову сказать, древесина – анизотропный природный композит, в сравнении с другими, близка к оптимуму архитектурно-строительных свойств.

По важнейшему конструкционному показателю в строительстве – удельной прочности, или коэффициенту конструктивного качества (ККК), практически все полимерные материалы (даже пенопласты) превосходят традиционные. Если у стали он равен $2,7 \times 10^5$ см, у алюминия (сплавов) – $3,7-9,7 \times 10^5$ см, тяжелого бетона – $0,52 \times 10^5$ см, древесины $2,2-2,6 \times 10^5$ см, то у стеклопластиков, стеклотекстолита и пенополистирола (плотностью 100 кг/м^3) этот показатель имеет значения $6,13$ и 8×10^5 см, соответственно. В отличие от керамики, бетона и дерева показатели прочности полимеров на растяжение и сжатие мало отличаются (кроме ориентированных).

Однако, полимеры, при всех их достоинствах, в силу цепного строения молекул и наличия слабых термофлуктуационных межмолекулярных связей, имеют принципиальные конструкционные недостатки: малый модуль упругости (в десятки и сотни раз ниже, чем у неорганических материалов), повышенную ползучесть (вынужденно-эластической и вязкопластической природы), низкие показатели длительной прочности и теплостойкости. Будучи в большинстве своем органическими веществами, они стареют (термоокислительные процессы) и горят.

В силу этих недостатков полимерные материалы в обозримом будущем не смогут заменить сталь, бетон и железобетон и даже алюминий в традиционных несущих конструкциях. Но это, наверное, и не нужно, ибо для полимеров следует создавать такие конструкции, в которых максимально

Хозин В.Г.

Полимеры в строительстве – реальные границы и перспективы эффективного применения

использовались бы их лучшие показатели (малый объемный вес, высокая удельная прочность на растяжение, водо-, химстойкость) и компенсировались указанные выше «силовые» недостатки. Пример тому – тонкостенные криволинейные и многогранные пространственные оболочки: жесткие и мягкие [1, 3, 4]. Высокая «геометрическая» жесткость первых (большие значения момента сопротивления) обеспечивают меньшие напряжения в сечении. А большой момент инерции – малые деформации прогиба, компенсируют ползучесть и низкую длительную прочность полимера, как материала, и обеспечивают эксплуатационную жизнеспособность этих конструкций. В мягких оболочках (тентовых, надувных) реализуется высокая прочность и жесткость полимерных волокон и пленок на растяжение.

Вообще, следует сказать, что негативное положение с конструкционными механическими показателями полимеров не фатально. Опять же, в силу цепного строения макромолекул, полимеры способны к переходу в высокоориентированное состояние (при одно- и двухосной вытяжке), с высочайшими значениями прочности и модуля упругости. А пребывание в нем жидкокристаллических и жесткоцепных полимеров является и термодинамически выгодным. Например, арамидные волокна – основа высокопрочных органопластиков – имеют огромные значения E и σ_p (120-130 ГПа и 3000 МПа, соответственно), а стальное волокно – 200 ГПа и 3500 МПа. Но ведь, если плотность стали – 7850 кг/м^3 , то у арамидных волокон она всего 1440! (табл.1).

Таблица 1

Механические свойства волокон из различных материалов

| Показатель | Углеродное волокно | Стекловолокно | Стальное волокно | Арамидное волокно «Кевлар» | Высокоориентированное полиэтиленовое волокно |
|--------------------------------------|--------------------|---------------|------------------|----------------------------|--|
| Плотность, кг/куб.м | 1700 | 2600 | 7850 | 1440 | 970 |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 2000-5000 | 4200 | 3500 | 3275 | 3000-4000 |
| Модуль упругости, ГПа | 345 | 70-90 | 200 | 120-130 | 55-70 |

Даже самый известный по объему и широте применения полиэтилен, если он высококристаллический и в ориентированном состоянии, по прочности и жесткости близок к стали $\sigma_p=3000-4000 \text{ МПа}$, $E=55-70 \text{ ГПа}$. Поэтому

конструкции, в которых материал работает на растяжение (вантовые, мембранные), «предназначены» для полимеров, и именно в них они могут успешно конкурировать с другими материалами. Еще более высокие показатели имеют углеродные волокна, получаемые на основе полимеров, например, ПАН (полиокрилонитрила).

Современные технические достижения, в том числе и в строительном проектировании, базируются на сочетании и совместной работе в одном материале, изделии или конструкции разных материалов (или элементов) с разными свойствами и функциями. Такое функциональное разделение дает необычайно высокий эффект в композиционных материалах и в комбинированных конструкциях (тривиальные примеры: высокоориентированные стеклопластики и сэндвич-панели).

Напомню, что эффект композиции заключается не в аддитивном сложении свойств, а в появлении нового, благодаря взаимодействию двух материалов (элементов) на границе контакта, при сохранении индивидуальности каждого из них. Непревзойденные примеры композиционных и комбинированных материалов и конструкций дает нам живая природа, создававшая их многие миллионы лет. Но для рукотворных материалов сроки должны исчисляться годами и в решении этой задачи полимеры имеют несомненные достоинства как матричный (связующий) компонент в композиционных материалах, как материал с великолепными декоративно-защитными и изолирующими функциями в покрытиях, клеях, как средний слой в трехслойных конструкциях и т.д.

В первую очередь, это – полимерные связующие в композиционных материалах. И не только реакционноспособные мономеры и олигомеры (смолы) – жидкие, технологичные, превращающиеся в густосетчатые фурановые, эпоксидные, фенолформальдегидные и другие полимерные матрицы (тепло- и термостойкие), но и термопласты в виде нитей, порошков и пленок, формируемые горячим прессованием совместно с неорганическим или органическим силовым компонентом (волокнами, тканями, листами, шпоном, порошками и зёрнами). Полимер в композиционном материале – элемент омоноличивания, адгезионно-связанный с силовым компонентом, по своей природе механически более податлив (ниже модуль упругости и выше удлинение при разрыве), что необходимо для эквивалентного распределения механических напряжений на армирующие компоненты (волокна, ткани и др.), и одновременно он изолирует и защищает силовой компонент (волокна, ткани) от локальных механических повреждений и воздействия внешних агрессивных сред. И здесь ему нет равных среди других материалов [10]. Безусловно, первое место среди связующих принадлежит эпоксидным, благодаря их непревзойденной адгезии к различным подложкам, высокой технологичности,

Хозин В.Г.

Полимеры в строительстве – реальные границы и перспективы эффективного применения

малой усадке при отверждении, высокой механической прочности и химической стойкости. Ярким примером строительных композитов является полимеркомпозитная арматура: стекло-, базальто- и углепластиковая, производство и применение которой в России переживает бурное развитие в последние несколько лет, хотя исследования по применению стекловолокна в бетонах проводились в СССР еще в 50-х годах прошлого века, а стеклопластиковая арматура для цементных бетонов появилась в 60-х годах, благодаря работам Фролова Н.П. и др. в Институте строительства и архитектуры Белорусской ССР совместно с НИИЖБом, ЦНИИСК им.В.А.Кучеренко, ЮЖНИИ и др. [10, 11]. Однако, при высокой механической прочности на растяжение полимеркомпозитной арматуры, превосходящей прочность стали, она имеет на порядок меньший модуль упругости и низкую теплостойкость (не более 150 °С), что обусловлено спецификой свойств полимерного (эпоксидного) связующего.

В настоящее время НИИЖБ, НИЦ «Строительство» и несколько вузов (в том числе КГАСУ) ведут исследования с целью разработки нормативной документации по применению ПКА в несущих конструкциях из цементного бетона. НИИЖБом (проф.Степанова В.Ф. с сотр.) уже подготовлен ГОСТ, строительные правила, ... однако методов проектирования и расчета несущих бетонных конструкций, армированных полимеркомпозитной арматурой пока нет. Ни у нас, ни за рубежом. Нужны дальнейшие исследования.

Еще один тип композиционных материалов получается путем пропитки капиллярно- или волокнисто-пористых материалов жидкими (холодными или горячими) реакционноспособными олигомерами или мономерами и с последующим их твердением в порах. Примеры: бетонополимеры [13], импрегнированная (стиролом, ММА и другими мономерами) древесина. Структурной особенностью этих материалов является взаимопроникновение двух непрерывных фаз с огромной поверхностью граничного контакта. Это обеспечивает высокий композиционный эффект взаимодействия и совместной работы полимера и капиллярно-пористого базового материала. Но технология материалов типа ВПК не проста и ее практическая реализация весьма затруднительна.

Сравнительно недавно «на волне популярности» оказались ДПК-древесно-полимерные композиты [14] – по сути высоконаполненные древесной мукой (до 50-60 масс.%) термопласты, перерабатываемые в погонажно-профильные материалы (деки, оконные профили и др.) методом экструзии. Наиболее распространены ДПК на основе полиолефинов (полиэтилена или полипропилена), однако бóльшие перспективы применения имеют ДПК на основе поливинилхлорида – полимера № 1 в строительстве (статью

Абдрахмановой Л.А. – ведущего специалиста по ДПК-ПВХ в России читайте ниже в этом номере).

Вообще, возможности использования полимеров в различных композиционных материалах необычайно велики и это обусловлено их большой технологичностью. А что означает производство композитов? Ведь если на основе семи металлов в технике создано и применяется более 10 тысяч сплавов, то сколько композиций можно создать на основе сорока промышленно выпускаемых полимеров?

Разделение полимерных композитов по структурно-морфологическому признаку:

1) *матричные, или дисперсно-наполненные КМ (ДС+ДФ) пластмассы, ДПК, пенопласты, полимербетоны;*

2) *волокнуто-армированные (волокна – короткие и непрерывные, например, стекло-, базальто-, углепластики) – связующее: эпоксидные, полиэфирные, винил-эфирные смолы;*

3) *слоистые композиты (слоистые пластики – БСП, ДСП, текстолиты...);*

4) *взаимопроникающие структуры (ВПС):*

- *импрегнированные (пропитанные) жидким твердеющим веществом капиллярно-пористые материалы (древесина, бетоны, пористая керамика);*

- *механические смеси твердеющих вязких взаимонерастворимых полимеров, например, смесевые термоэластопласты на основе каучуков и полиэтилена;*

5) *градиентные диффузионные ВПС, полученные диффузионной поверхностной пропиткой монолитного полимерного блока РСО с последующим отверждением его в матрице линейного или сетчатого полимера;*

б) *гибридные органо-неорганические композиты матричного типа или со структурой ВПС (например, полисиликаты Na+ПИЦ).*

Особый вид совмещения материалов – это комбинированные конструкции, в которых совместно работают два цельных (в масштабе изделия) элемента из разных материалов, прочно соединенных друг с другом по поверхности контакта [1]. Это, в первую очередь, сэндвич-конструкции) – трехслойные строительные плиты и панели с жесткими, прочными и тонкими обшивками из металла, стеклопластика, асбоцемента и других материалов и средним слоем из пено-, поро- или капилляропластов. Разделение силовых функций (средний слой – сдвигающие напряжения, обеспечение устойчивости тонких сжатых обшивок, теплоизолирующие функции), обшивки - восприятие нормальных напряжений при изгибе, защита «слабого» «термовкладыша» от внешних воздействий. Другой тип конструкций – бипластмассовые оболочки (в

Хозин В.Г.

Полимеры в строительстве – реальные границы и перспективы эффективного применения

основном, оболочки вращения). Это – дымовые трубы, царги, емкости, состоящие из внутренней химически стойкой оболочки из винипласта и внешней, несущей – из эпоксидного стеклопластика. Диаметр этих оболочек достигает 3,5-4 м, а общая длина – до полутора сотен метров.

Наряду с этими способами применения полимеров в конструкционных целях, не исчерпан путь их прямого усиления, как материалов, испытывающих большие механические нагрузки и внешние агрессивные воздействия путем различных способов химической, физико-химической и физической модификации [15].

Полимеры уступают металлам и другим неорганическим материалам по поверхностной твердости (они нестойки к царапанию, воздействию пыли и т.п.) и, особенно, по теплостойкости (температура стеклования от 60 до 200 °С). Это – тоже следствие специфики строения полимеров – большой свободный объем.

В этой части большую перспективу имеет диффузионное поверхностное упрочнение полимеров, аналогичное широко применяемому в металлообработке, поскольку структура и свойства поверхности материала в изделиях в решающей степени обуславливают их эксплуатационную долговечность. На кафедре ТСМИК КГАСУ разработан способ диффузионного поверхностного усиления линейных и сетчатых полимеров реакционноспособными жидкими олигомерами и мономерами. Твердость, износостойкость возрастают в разы, увеличивается теплостойкость, химстойкость, атмосферостойкость [16, 17].

Большие возможности сулят методы сочетания органических и неорганических полимеров на разных масштабных уровнях структуры. В частности, разработаны гибридные связующие для базальтопластиковой арматуры, полученные химическим взаимодействием неорганических жидких связующих с органическими олигомерами, в частности, полисиликатов натрия с полиизоцианатами [18].

Проблемы повышения стойкости полимеров к атмосферному старению и снижения их горючести являются одними из главных факторов, часто психологических, ограничивающих их широкое применение не только как конструкционных, но и в качестве отделочных и теплоизоляционных материалов (пример пожара на заводе двигателей КамАЗа, где пенополистирол в кровле был, наряду с рубероидом, главным горючим материалом, свидетельствует об огромной технико-экономической важности проблемы снижения горючести пластмасс). Вообще, незнание свойств полимеров ведет к их безграмотному применению и дискредитации, и, в конечном итоге, к большим технико-экономическим потерям.

Пластмассы более соответствуют санитарно-гигиеническим требованиям, чем многие другие строительные материалы: гладкая поверхность, хорошо

чистятся, не загрязняются. Токсичность определяется не полимерной основой, а незавершенностью синтеза, загрязнениями, добавками – то есть низкой технологической культурой. Но... высока токсичность газов и мономеров, выделяющихся при горении полимеров.

Качественная оценка свойств базовых полимеров строительных материалов свидетельствует, что они не уступают по сумме показателей традиционным материалам (это, как минимум) и даже их превосходят (табл.2).

Таблица 2

Качественная оценка свойств базовых строительных материалов (в баллах)

| № п/п | Свойство | Сталь | Бетон (Ц) | Керамика | Стекло | Битум | Древесина | Полимеры |
|-------|----------------------|-------|-----------|----------|--------|-------|-----------|----------|
| 1 | Плотность | 0 | 2-3 | 2-3 | 2-3 | 3 | 4 | 5 |
| 2 | Технологичность: | | | | | | | |
| | - переработка | 2 | 3 | 0 | 0 | 3 | 3 | 5 |
| | - монтаж, укладка | 2 | 3 | 1 | 1 | 4 | 4 | 5 |
| | - эксплуатация | 3 | 3 | 4 | 3 | 3 | 3 | 5 |
| 3 | Прочность: | | | | | | | |
| | - сжатие; | 5 | 4 | 4 | 4 | 0 | 3 | 2 |
| | - растяжение | 5 | 2 | 2 | 0 | 1 | 4 | 5 |
| 4 | Модуль упругости | 5 | 4-5 | 4-5 | 4-5 | 0 | 3 | 2-(4) |
| 5 | Эластичность | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 1 | 5 |
| 6 | Ударная вязкость | 5 | 2 | 1 | 0 | 2 | 5 | 4-5 |
| 7 | Твердость | 5 | 5 | 5 | 5 | 0 | 1 | 2 |
| 8 | Длительная прочность | 5 | 5 | 5 | 5 | 0 | 3 | 3 |
| 9 | Ползучесть | 5 | 5 | 5 | 5 | 0 | 3 | 1 |
| 10 | Теплостойкость | 5 | 5 | 5 | 5 | 0 | 3-4 | 1 |
| 11 | Горючесть | 5 | 5 | 5 | 5 | 0 | 1 | 1-2 |
| 12 | Теплозащита | 0 | 3 | 3 | 3 | 1 | 4 | 5 |
| 13 | Водостойкость | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 2 | 5 |
| 14 | Химстойкость | 3 | 3 | 4-5 | 5 | 4 | 4 | 4-5 |
| 15 | Атмосферостойкость | 3 | 4 | 5 | 5 | 1 | 2 | 2 |
| 16 | Проницаемость | 5 | 3 | 2-3 | 5 | 5 | 2 | 4-5 |
| 17 | Светопрозрачность | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 2-5 |
| 18 | ККК | 3 | 2 | 2 | 3 | 0 | 4 | 5 |
| | ИТОГО: | 70 | 68-70 | 64-67 | 69-71 | 34 | 59-60 | 77-79 |

Каждый материал должен применяться там, где его положительные свойства используются максимально, а недостатки компенсируются конструктивными решениями, комбинированием материалов. Полимеры уже давно не называют «заменителями» других материалов, ибо их технико-экономическая эффективность объективно вне конкуренции, если технически грамотное применение обеспечивает их незаменимость в конкретном месте.

Возможности синтеза новых полимеров и их модификации безграничны и в этом их большая притягательная сила для исследователей-материаловедов и для инженеров-практиков.

Их нынешнее применение по техническим и экономическим соображениям эффективно следующим образом:

1. Материалы и изделия для покрытия полов (рулонные, плиточные и бесшовные наливные);
2. Отделочные и конструкционно-отделочные материалы и изделия (рулонные, листовые, плитные, плиточные);
3. Профильно-погонажные (конструкционно-отделочные и уплотняющие – герметики) изделия, в том числе из ДПК, окна из ПВХ-профилей, сайдинг;
4. Герметизирующие мастики и клеи, в том числе конструкционные;
5. Теплоизоляционные и акустические материалы и изделия;
6. Гидроизоляционные, кровельные и антикоррозионные материалы (рулонные, мастичные, мембранные, листовые);
7. Лакокрасочные, шпаклевочные, штукатурные (цветные) материалы;
8. Трубы (канализационные, водоснабжения, отопления и оросительные), фасонные изделия к ним и сантехническое оборудование;
9. Элементы и конструкции зданий и сооружений (навесные панели, светопрозрачные купола, окна, двери, встроенные сантехкабины, объемные элементы различного типа);
10. Мягкие оболочки (надувные и тентовые конструкции);
11. Углеродная, стекло- и базальтопластиковая арматура и гибкие связи на эпоксидных, винилалкидных смолах и гибридных связующих;
12. Полимеры, как модифицирующие добавки в традиционных строительных материалах (бетоне, битуме);
13. Полимербетоны: для химстойких конструкций, в том числе емкостей, труб, для сантехизделий (вместо фаянса); для изготовления малых архитектурных форм (искусственный мрамор, гранит и т.п.);
14. Технологическая оснастка для изготовления изделий из бетона, гипса и других материалов (опалубка, формооснастка и др.).

Строительство – главная, фондообразующая отрасль в народном хозяйстве любой страны, наиболее энерго- и ресурсоемкая. В глобальном масштабе – это 10% ВВП, 7% занятого населения, 38% мирового потребления энергии и 40% невозобновляемых ресурсов.

Строительство – самый большой потребитель материалов по объему и номенклатуре, и полимерные материалы имеют устойчивые перспективы технического применения и опережающего развития (рис.4) [19].

Хозин В.Г.

Полимеры в строительстве – реальные границы и перспективы эффективного применения

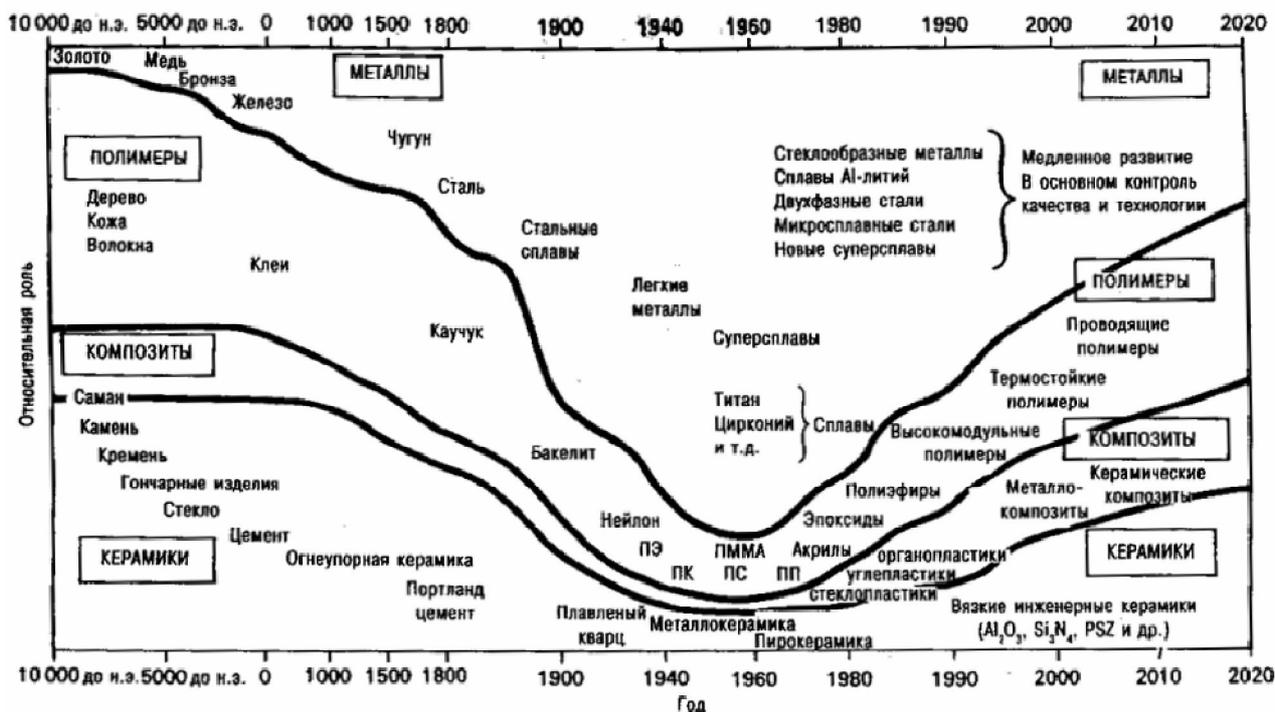


Рис.4. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая изменение относительной роли четырех основных типов конструктивных материалов (керамики, композиционных материалов, полимеров и металлов) с течением времени. Шкала времени нелинейная (Ashby, 1987)

Контакты
Contact information

e-mail: khozin@kgasu.ru

Библиографический список:

1. Губенко А.Г. Конструкции с применением пластмасс. – М., Стройиздат, 1970.
2. Воробьев В.А. Технология строительных материалов и изделий на основе пластмасс. – М., «Высшая школа», 1974, 472 с.
3. Квормби А. Архитектор и пластмассы. – М., СИ, 1978.
4. Айрапетов Д.П., Заварихин С.П., Макотинский М.П. Пластмассы в архитектуре. – М., Стройиздат, 1981, 190 с.
5. Huggins M.L, J.Paint Technol.41 (1969) 509; J.Phys.Chem.74 (1970). 371.
6. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. – М., Химия, 1976, 414 с.
7. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. – М., Химия, 1983, 248 с.
8. Аскадский А.А. Компьютерный синтез полимеров с заданными свойствами // Механика композитных материалов, 1990, № 6. С.963-977.
9. Микитаев А.К. Слово редактора // Новое в полимерах и полимерных композитах, 2010, № 1, сентябрь. С.3-4.
10. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы (2-е изд.) // СПб.: Научные основы и технологии, 2010, 822 с.
11. Ахвердов И.Н. Круглая стеклопластиковая арматура для армобетонных напорных труб // Бетон и железобетон, 1965, № 9.
12. Фролов Н.П. Стеклопластиковая арматура и стеклопластбетонные конструкции. – М., Стройиздат. 1980, 104 с.
13. Баженов Ю.М. Бетонополимеры. – М., СИ, 1983, 214 с.
14. Клесов А. Древесно-полимерные композиции. – СПб., Научные основы и технологии, 2010, 736 с.
15. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань, Изд-во «Дом печати», 2004, 446 с.
16. Абдрахманова Л.А. Диффузионная модификация полимеров реакционноспособными олигомерами: дисс.докт.техн.наук / КГТУ, Казань, 1996.
17. Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Майсурадзе Н.В. Разработка способа усиления эпоксидных полимерных материалов // Известия вузов, Строительство, 1993. - № 5. – С.115-118.
18. Патент РФ № 2286315. Стержень для армирования бетона 21.10.2005.
19. Мэтьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. – М., Техносфера, 2004, 408 с.

Reference:

1. *Gubenko A.G. Designs using plastics.* - M., Stroyizdat, 1970.
2. *Vorobyev V.A. Technology of building materials and products based on plastics.* - M., "High School", 1974, 472 p.
3. *Kvormbi A. Architect and plastics.* - M., SI, 1978.
4. *Airapetov D.P., Zavarihin S.P., Makotinsky M.P. Plastics in architecture.* - M., Stroyizdat, 1981, 190 p.
5. *Huggins M.L.* J.Paint Technol.41 (1969) 509; J.Phys.Chem.74 (1970). 371.
6. *Van Krevelen D.V. Properties and chemical structure of polymers.* - M., Chemistry, 1976, 414 p.
7. *Askadskii A.A., Matveev Y.I. The chemical structure and physical properties of polymers.* - M., Chemistry, 1983, 248 p.
8. *Askadskii A.A. Computer synthesis of polymers with desired properties // Mechanics of Composite Materials, 1990, № 6. S.963-977.*
9. *Mikitaev A.K. Editorial // New in polymers and polymer composites, 2010, № 1, September. P.3-4.*
10. *Mihailin Y.A. Structural polymer composite materials (2nd ed.) // St. Petersburg.: Fundamentals and Technologies, 2010, 822 p.*
11. *Akhverdov I.N. Round fiberglass fittings for pressure pipes armobetonnnyh // Concrete and reinforced concrete, 1965, № 9.*
12. *Frolov N.P. Fiberglass rebar and stekloplastbetonnyye design.* - M., Stroyizdat. 1980, 104.
13. *Bazhenov Y.M. Betonopolimery.* - M., SI, 1983, 214 p.
14. *Klesov A. Wood-polymer composition.* - St.Petersburg., Fundamentals and Technology, 2010, 736 p.
15. *Khazin V.G. Strengthening of epoxy polymers.* - Kazan, Moscow, "House of the Press", 2004, 446 p.
16. *Abdrakhmanova L.A. Diffusion modification of polymers with reactive oligomers: diss.dokt.tehn.nauk / KSTU, Kazan, 1996.*
17. *Abdrakhmanova L.A., Khazin V.G., Maysuradze N.V. Development of a method of enhancing the epoxy polymer materials // Proceedings of the universities, Construction, 1993. - № 5. - P.115-118.*
18. RF patent number 2,286,315. Rod for concrete reinforcement 21.10.2005.
19. *Mathews F., Rawlings R. Composite Materials. Mechanics and technology.* - M., Technosphere, 2004, 408 p.

Здесь могла быть ваша реклама

Реклама



Казанский государственный архитектурно-строительный университет (КазГАСУ),
Kazan State University of Architecture and Engineering
(KSUAE)

Юридический и почтовый адрес: 420043,
Республика Татарстан, г.Казань, ул.Зеленая, д.1
тел.: +7(843) 510-46-01, факс: +7(843) 238-79-72,
e-mail: info@kgasu.ru, *веб-сайт:* <http://www.kgasu.ru>;
<http://www.ksaba.ru>; <http://kracy.pф>

Дата создания университета – 13 мая 1930 года.

Университет представляет собой современный образовательный и научно-инновационный центр с мощным творческим потенциалом, богатой историей и славными традициями, осуществляющий подготовку квалифицированных кадров для архитектурно-строительной, жилищно-коммунальной и дорожно-транспортной отраслей Республики Татарстан и Поволжья, а также обеспечивающий их научное сопровождение и конкурентоспособное развитие.

КГАСУ - это единый кампус, в составе которого размещены учебные корпуса, общежития, спортивные комплексы, столовая.

Университет ведет подготовку:

- специалистов - по специальности "Строительство уникальных зданий и сооружений";
- бакалавров - по 9 направлениям: «Строительство», «Архитектура», «Дизайн», «Менеджмент», «Наземные транспортно-технологические комплексы», «Технология транспортных процессов», «Информационные системы и технологии», «Техносферная безопасность», «Профессиональное обучение»;
- магистров - по 2 направлениям: «Строительство», «Архитектура».

Одновременно студенты, поступившие в КГАСУ до 2011 года, продолжают обучение по 22 инженерным, архитектурным, дорожным и экономическим специальностям и направлениям.

Студенты КГАСУ успешно выступают на всероссийских конкурсах выпускных квалификационных работ и олимпиадах.

В КГАСУ нет филиалов. Университет готовит специалистов только по архитектурно-строительному и дорожно-транспортному направлениям.

Работой обеспечены 90,9% выпускников КГАСУ, заявками предприятий на подготовку специалистов обеспечены 89,9% выпускников.

В КГАСУ осуществляется непрерывная переподготовка и повышение квалификации работников отрасли по 25 программам профессиональной переподготовки и 78 краткосрочным программам повышения квалификации; совместно с МГСУ реализуется дополнительное образование по программе "МВА в строительстве" - "Менеджмент в инвестиционно-строительном комплексе".

В КГАСУ имеются аспирантура и докторантура.

Здесь могла быть ваша реклама

Реклама

Обучение в аспирантуре ведется по 20 научным специальностям, в докторантуре - по 2 специальностям.

В университете работают 6 ученых советов по защите кандидатских и докторских диссертаций.

В целях обеспечения эффективного управления научной и инновационной деятельностью университета, оценки качества работы научных подразделений, использования результатов научной деятельности в отраслях народного хозяйства, учебном и научно-производственном процессе в университете функционирует Научно-технический совет. Студенческое научное общество и Совет молодых ученых объединяют и представляют интересы молодых учёных университета.

Стратегическими партнерами КГАСУ являются два профильных министерства - Министерство строительства, архитектуры и ЖКХ РТ, Министерство транспорта и дорожного хозяйства РТ, а также Инвестиционно-венчурный фонд РТ, МУП «Казметрострой», ОАО «Камгэсэнергострой», международная группа «Кнауф» и другие.



Низамов Рашит Курбангалиевич – ректор КазГАСУ,
доктор технических наук, профессор,
Заслуженный деятель науки Республики Татарстан

Телефон: (843) 510-46-01, факс: 238-79-72

E-mail: Nizamov@kqasu.ru

Тематика научных исследований Низамова Р.К. связана с созданием высокоэффективных строительных материалов и изделий на основе основного «строительного» полимера – ПВХ, расширением сырьевой базы, созданием малоэнергоемких и безотходных технологий его переработки. Результаты работы включены в международный каталог научно-технических разработок ЮНЕСКО.

12 сентября 2008г. на альтернативной основе избран ректором Казанского государственного архитектурно-строительного университета, с 7 октября официально вступил в должность ректора.

В 2013 году переизбран на должность ректора на новый срок.

В 2010 году присвоено звание "Заслуженный деятель науки Республики Татарстан".

УДК 691.175.5/8

АБДРАХМАНОВА Ляйля Абдулловна, д.т.н., профессор Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

НИЗАМОВ Рашит Курбангалиевич, д.т.н., профессор Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

ABDRAKHMANOVA Lyailya A., Ph.D., Professor of Kazan State Architectural University, Kazan, Russia

NIZAMOV Rashit K., Ph.D., Professor of Kazan State Architectural University, Kazan, Russia

ПОЛИМЕРНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

ENGINEERING PLASTICS BASED ON POLYVINYL CHLORIDE

Показана ведущая роль ПВХ среди других «строительных» полимеров по ассортименту изделий и материалов и мировому объему их применения. Дана классификация ПВХ-материалов и изделий строительного назначения, «классический» состав ПВХ-композиций. Приводятся основные строительно-технические свойства жесткого (винилпласт) и пластифицированного ПВХ (пластината). Описаны специфические свойства ПВХ-материалов, обуславливающих широту их применения в строительстве. Акцентируется внимание на роль наполнителей ПВХ в технологических и эксплуатационных показателях, вопросы наномодификации ПВХ-композиций, диффузионного поверхностного усиления.

Библиография – 58 ссылок.

The article shows the leading role of PVC among other «construction» polymers in the range of products and materials and the global volume of their application. Provides classification of PVC-materials and products for construction purposes, «classic» composition of PVC-compositions. The article describes the main construction and technical properties of hard (vinylplast) and plasticized PVC (plasticate). Describes the specific properties of PVC-materials, causing the breadth of their use in construction. The focus is on the role of fillers of PVC in technological and operational characteristics, issues of nanomodification of PVC-compositions, diffusion surface strengthening.

References – 58 ref.

Ключевые слова: поливинилхлорид, композиционные материалы, пластификация, наполнители ПВХ, наномодификация, диффузионное усиление.

Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.

Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида

Key words: PVC, composite materials, plasticization, fillers of PVC, nanomodification, diffusion strengthening.

В современном строительстве наряду с бетоном, древесиной, керамикой, природным камнем, металлами широкое применение находят различные полимерные материалы. Начиная с 60-х годов прошлого века объемы производства пластических масс, синтетических смол и эластомеров и их применения в строительстве неуклонно возрастают. Темпы роста производства полимеров опережают, например, темпы роста производства металлов на 25-30%.

Необходимо отметить, что основу всей полимерной строительной продукции, составляет небольшое число базовых полимеров. Среди них выделяется поливинилхлорид (ПВХ), в строительной промышленности ПВХ можно считать полимером номер один. Более 50% ПВХ перерабатывается в изделия строительного назначения.

В настоящее время основными видами выпускаемой продукции из ПВХ в мире являются трубы и фитинги, профили, пленки и листовые материалы, что, безусловно, входит в ассортимент строительной продукции (рис.1).

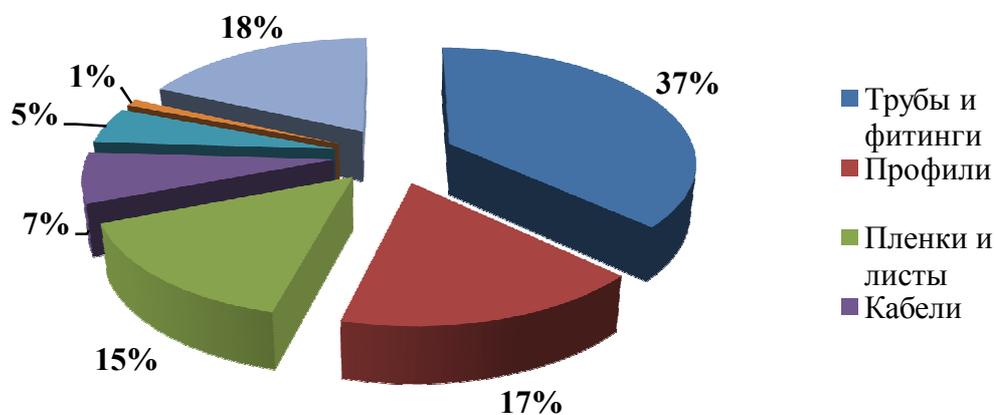


Рис.1. Современная мировая структура потребления ПВХ

Широкое использование строительных материалов на основе ПВХ обусловлено тем, что они обладают более высокими эксплуатационными свойствами и негорючестью. В отличие от других термопластов ПВХ обладает высокой способностью к модификации, что позволяет получить широкую номенклатуру изделий с различными свойствами и назначением [1, 2]. Перечень продукции из ПВХ строительного назначения представлен на рис.2.

Из особенностей ПВХ стоит отметить его аморфность с содержанием кристаллических областей на уровне 5-10% (возможно до 35%),

характеризуется сложной структурой на уровнях: от молекулярного до фазового. Многие кристаллические области плавятся при обычных температурах переработки ПВХ, но некоторые из них остаются при температуре свыше 200 °С.

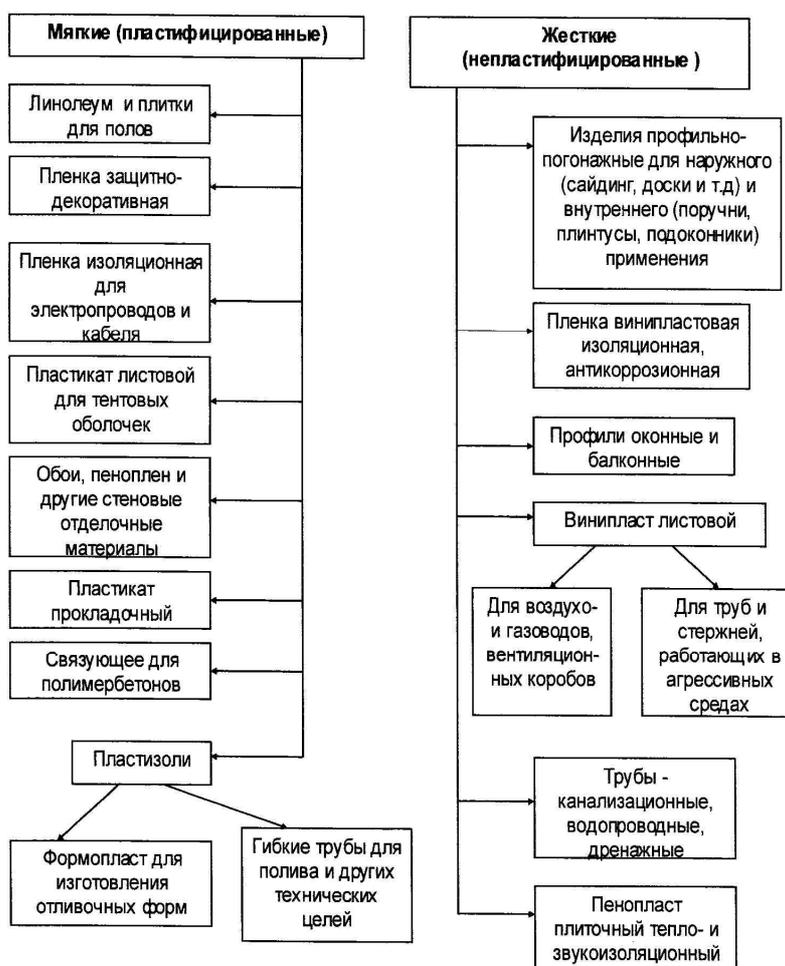


Рис.2. Номенклатура поливинилхлоридных материалов и изделий строительного назначения

Другая характеристика ПВХ, делающая его уникальным, – это содержание в составе 57% вес.хлора. Электроотрицательный хлор создает сильнополярные области внутри полимера, обуславливающие совместимость с широким диапазоном добавок. Наполненность ПВХ композиций может достигать 80%. Свойства никакого другого доступного полимера не могут быть модифицированы так разнообразно с помощью введения добавок, как у ПВХ. Другая уникальная характеристика, доставшаяся ПВХ от хлора, – это пониженная горючесть.

Но в отличие от других термопластов, например, ПЭ, ПП, ПС, ПВХ не может перерабатываться в изделия в чистом виде. Исходный полимер должен

Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.

Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида

перерабатываться только в комплексе с рядом добавок, состав и количественные соотношения которых очень разнообразно и строго индивидуально, как с точки зрения технологии переработки, так и с точки зрения требуемых эксплуатационных показателей изделий из ПВХ. Композиции могут иногда включать в себя до 15-20 индивидуальных компонентов. Это связано с тем, что наряду со многими достоинствами ПВХ ему присущи серьезные недостатки – низкая стойкость к энергетическим воздействиям и высокая вязкость расплавов при переработке. Дело в том, что температура перевода ПВХ в вязкотекучее состояние в процессе переработки практически совпадает с температурой его термодеструкции. В результате термического, термоокислительного, фотохимического и термомеханического воздействия ПВХ разлагается, прежде всего, с выделением HCl. В структуре его появляются лабильные группировки, способствующие его последующей деструкции и структурированию. Именно на ПВХ приходится большая доля добавок. На первом месте идут стабилизаторы, потом пластификаторы и модификаторы перерабатываемости и ударной прочности.

В состав ПВХ-композиций входят: ПВХ – (60-85%), наполнители (10-30%), стабилизаторы (4-6%), модификаторы (4-5%), пигменты (2-4%), смазки (1-2%) (рис.3).

Состав ПВХ-композиции

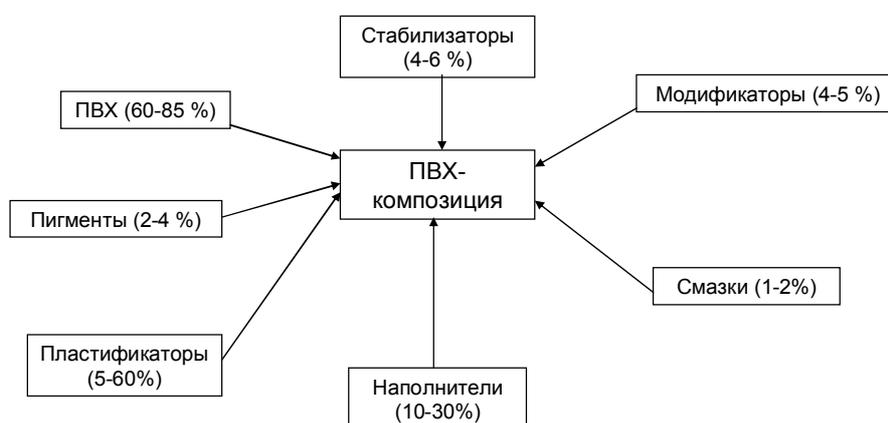


Рис.3. Состав рецептуры ПВХ-композиций

Но даже при таких технологических сложностях, ПВХ является одним из самых широко применяемых и востребованных в разных областях полимеров.

С одной стороны, переработка ПВХ вообще возможна лишь при наличии в нем добавок, а с другой стороны, эти добавки и влияют на конечные свойства готового изделия из ПВХ.

*Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.
Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида*

При выборе компонентов композиции из ПВХ, в первую очередь, оценивая их основное функциональное назначение, необходимо также оценивать, как они влияют на стабильность полимера. И не всегда оказывается, что какой-либо компонент, например, эффективный пластификатор, наполнитель, лубрикант или модификатор ударной прочности и перерабатываемости может быть рекомендован в ПВХ-композиции, если он активирует деструкцию ПВХ. Не все компоненты входят в состав рецептуры на основе ПВХ, но комплексные стабилизаторы есть во всех, а в жестких рецептурах еще обязательно присутствие смазок.

Таким образом, по объему мирового производства ПВХ несколько уступает полиэтилену, однако по широте областей применения он его, безусловно, превосходит. Причиной этого являются необычайно широкие возможности физико-химической модификации этого полярного (гибкоцепного полимера) в отличие от других многотоннажных термопластов (полистирола, полипропилена, и упомянутого выше полиэтилена). В первую очередь речь идет о пластификации, дисперсном наполнении, совмещении ПВХ с каучуками и другими полимерами и олигомерами. Получаемые материалы имеют диапазон механических свойств от твердого, прочного и негорючего стекла до легкоплавкого эластичного формопласта, гибких пленок и пластичных мастик из пластизолой, что удовлетворяет самому разнообразному ассортименту продукции. Такого нет не для какого-либо другого полимера. Альтернативных полимерных материалов ПВХ, в частности, в качестве оконных и балконных профилей, пока нет. Если они появятся, то точно так же, как это сделал много лет назад ПВХ, пробьются на рынок.

ПВХ экологически безопасен, что доказано многочисленными исследованиями. Именно вопросы санитарно-токсикологического воздействия на окружающую среду и человека уже многие годы является камнем преткновения при практическом использовании ПВХ-материалов в строительных технологиях. Первый и основной ошибочный тезис, который выдвигается «зелеными»: «ПВХ выделяет диоксины, вредные для здоровья». В готовых строительных ПВХ изделиях они не содержатся и никак не выделяются в окружающую среду (что доказано уже неоднократно). Независимые аналитические исследования не обнаружили в ПВХ полимерах присутствия диоксинов. Исторически крупнейшим источником выделения диоксинов является сжигание мусора на свалках. Гораздо больше выделяется диоксинов в металлургической промышленности и в результате транспортного загрязнения.

Весь спектр изделий ПВХ-материалов в зависимости от степени пластификации производится на основе жесткого (винипласт) или

Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.

Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида

пластифицированного (пластикат и, в меньшем объеме, пластизоли) ПВХ (табл.1).

Таблица 1

Физические свойства винипласта и пластиката

| Свойства | Винипласт | Пластикат |
|--|-------------|-----------|
| Плотность, кг/м ³ | 1380-1400 | 1100-1300 |
| Разрушающее напряжение, МПа при: | | |
| - растяжении | 35-65 | 10-13 |
| - изгибе | 100-120 | |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 10-50 | 100-250 |
| Модуль упругости при растяжении, МПа | 1800-2500 | - |
| Ударная вязкость, кДж/м ² | 10-50 | - |
| Твердость по Бринеллю, МПа | 130-160 | 1-6 |
| Теплостойкость по Мартенсу, °С | 65-70 | - |
| Морозостойкость, °С | До -10 | До -50 |
| Диэлектрическая проницаемость при 10 ⁶ , Гц | 3,1-3,4 | - |
| Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц | 0,015-0,020 | 0,05-0,10 |
| Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м | 1014-1015 | 1010-1013 |

Винипласт – жесткий, практически непластифицированный ПВХ, содержащий стабилизаторы и смазывающие добавки. При правильном подборе комплексов стабилизаторов температура деструкции поднимается до 180-220 °С, что допускает его переработку из расплава. Винипласт обладает высокими физическими свойствами, что делает его конструкционным материалом, широко применяемым в строительстве (трубы, погонаж, фитинги и др.). Винипласт имеет хорошую светостойкость, сваривается и склеивается.

Пластикат представляет собой ПВХ, содержащий до 50% пластификатора (фталаты, себацинаты и другие), что существенно облегчает его переработку в изделия и расширяет диапазон практического использования (пленки, шланги, искусственная кожа, линолеум и др.). Пластикаты морозостойки.

Пластизоли представляют собой гетерогенные дисперсии пастообразующих сортов ПВХ в пластификаторе и разбавителе с добавками стабилизаторов, наполнителей, адгезивов, модификаторов и др.компонентов. Они используются в качестве защитных покрытий, в качестве формопласта для изготовления отливочных форм, на их основе изготавливают трубы.

При отделке зданий широко используются профильно-погонажные изделия из пластиката и винипласта: плинтусы, поручни для лестниц, балконов, накладки на проступи лестниц, наличники, нащельники, профили для крепления и обработки швов листовых и рулонных облицовочных материалов, оконные и дверные профили, сайдинг, кабель-каналы, эластичные уплотняющие профили (ленты, полосы, жгуты) для окон, дверей, витрин и

*Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.**Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида*

стыков в крупнопанельных зданиях. Значителен выпуск линолеума и плиток для полов.

Для внутренней облицовки стен и панелей помещений с повышенными гигиеническими требованиями (лабораторные помещения, продовольственные магазины, предприятия общественного питания, кухни, санитарные узлы) применяют ПВХ плитки.

Для устройства потолков, изготовления дверных полотнищ, перегородок, стеновых шкафов используются древесностружечные плиты, облицованные пластифицированной защитно-декоративной ПВХ-пленкой. ДВП с ПВХ покрытием облицовывают стены и встроенную мебель; их используют также для устройства стеновых панелей в кухнях и санузлах жилых зданий, в лабораториях, магазинах, медицинских учреждениях. Эти материал, благодаря ПВХ-пленке, имеют гладкую лакированную, поверхность с хорошо просматриваемой текстурой древесного шпона.

Бумажные обои с прозрачным пленочным покрытием из ПВХ выдерживают многократное мытье водой с моющими средствами. Срок службы таких обоев в 2-3 раза больше срока службы обычных бумажных. В ворсовых обоях, бумажная основа которых покрыта короткими синтетическими ПВХ волокнами, сочетаются высокие декоративные характеристики со звукопоглощающей способностью.

Возможно использование ПВХ-материалов и в качестве конструкционно-отделочных. В трехслойных навесных панелях, которые состоят из двух листов и внутреннего тепло- и звукоизолирующего слоя, материалом для наружного слоя, наряду с алюминием, сталью, асбоцементом, может служить ударопрочный и атмосферостойкий листовой материал на основе ПВХ.

При введении в непрозрачный листовой ПВХ пигментов могут быть получены материалы с необходимыми декоративными характеристиками. Бесцветные или окрашенные в массу прозрачные, или полупрозрачные плоские или волнистые листы применяют для ограждения лестниц и балконов, заполнения проемов, устройства перегородок, просвечивающих кровель, световых фонарей, плафонов искусственного освещения, навесов и козырьков над входами.

К весьма эффективным тепло- и звукоизоляционным материалам относятся ПВХ пенопласты с плотностью 25-100 кг/м³ – пенополивинилхлорид, который применяют, как правило, в качестве внутреннего теплоизолирующего слоя в трехслойных легких панелях ограждающих конструкций зданий. Пропиткой синтетическими латексами изготавливают тепло- и звукоизоляционные маты и плиты (жесткие и полужесткие) с плотностью 25-150 кг/м³ и теплостойкостью не ниже 150 °С.

*Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.
Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида*

Покрытые белым фактурным слоем перфорированные плиты используют для звукопоглощающей облицовки потолков и верхних (недоступных для механических повреждений) участков стен.

К акустическим изделиям относятся, кроме того, листы из перфорированного винипласта в сочетании с минераловатными плитами.

Жесткий ПВХ, в том числе, армированный тканью, а также армированные поливинилхлоридные пленки используют для устройства кровли при перекрытии парников, спортивных площадок, отдельных участков торговых улиц.

Трубы из ПВХ получили значительное распространение в системах водоснабжения и канализации. Важнейшие их достоинства – коррозионная стойкость. В последние годы широко начали применяться трубы из хлорированного ПВХ.

Из листов ПВХ могут быть изготовлены вентиляционные короба, а также трубы и желоба наружных водостоков.

Для создания промышленных, складских, культурно-бытовых (выставочные павильоны, спортзалы, туристические палатки) зданий, оранжерей с покрытиями из светопропускающих пленок, временных сооружений на строительных площадках на основе пневматических конструкций (тентовых оболочек) используют ткани из синтетических волокон или стеклоткани с покрытиями из ПВХ пленки, армированные синтетическим волокном.

Важнейшей, можно сказать основной, задачей при разработке широко ассортимента полимерных материалов на основе ПВХ является повышение термостабильности композиций и снижение вязкости их расплавов, то есть создание высокопроизводительных и экономичных процессов, обеспечивающих высокие эксплуатационные свойства изделий, стабильные во времени. Эта двуединая задача – повышения термостабильности и снижения вязкости обусловлена особенностями в поведении ПВХ при термомеханическом воздействии в процессе переработки и эксплуатации.

Наполнение полимеров один из основных способов создания композиционных материалов с заданными свойствами и как метод модифицирования свойств полимеров, обладает очень широкими возможностями. Наполнители являются особого рода модификаторами, поскольку служат не только для снижения стоимости конечного изделия из-за уменьшения расхода полимера [3-9], но часто и для придания материалу специальных свойств [10-23].

Исследования, связанные с рассмотрением влияния наполнителей на свойства ПВХ, по сравнению с другими полимерами, немногочисленны. Обобщение отечественных и зарубежных работ по данной тематике, на

*Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.
Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида*

примере, в основном, исследований автора с сотрудниками, представлен в работе [24]. Для ПВХ-композиций, такие исследования особенно важны. Дело в том, что в отличие от других полимеров образование граничных слоев при наполнении ПВХ может сопровождаться не только изменением надмолекулярной структуры полимера, подвижности, плотности упаковки, появлением ориентационных эффектов, но и химического строения самого полимера. Это связано как с возможностью химического взаимодействия полимера с активными группами поверхности наполнителя, так и с проявлением процессов химической деструкции или структурирования макромолекул ПВХ в граничных слоях под влиянием наполнителей.

Поэтому многие закономерности изменения свойств при наполнении ПВХ имеют особенности, часто не укладывающиеся в рамки традиционных представлений. В каждом конкретном случае необходимы самостоятельные исследования. Но, однако, такая специфика ПВХ открывает и более широкие возможности для целенаправленного воздействия различных наполнителей на свойства ПВХ-материалов, нежели это возможно в случае других полимеров.

Введение наполнителей существенно изменяет реологические свойства расплавов ПВХ, которые влияют и на его стабильность.

Влияние наполнителей на реологические свойства ПВХ рассмотрено в работах [25-32].

Проблемам исследования деструкции и стабилизации ПВХ уделил основное внимание в своей деятельности один из ведущих ученых в области исследований ПВХ К.С.Минскер [33-36]. Но вопросы термической и термоокислительной деструкции наполненного ПВХ изучены все же сравнительно мало, несмотря на преобладающее его применение в наполненном виде.

К наполнителям ПВХ предъявляются специальные требования, которые связаны со спецификой химического строения и надмолекулярной структуры полимера. Введение наполнителей, насколько это возможно в связи с созданием материала с заданным комплексом свойств, не должно ухудшать перерабатываемость высоковязкого ПВХ и снижать термостабильность ПВХ-композиций.

В работах авторов с сотрудниками [37-41] дано научное обоснование принципа полифункциональности наполнителей ПВХ, сочетающих в себе эффекты термостабилизации, пластификации и усиления, обеспечивающие повышение технологических и эксплуатационно-технических свойств ПВХ-композиций. На этой основе осуществлен целенаправленный выбор наполнителей сложного состава среди природного сырья и техногенных отходов. Установлены закономерности влияния химического, минерального состава наполнителей, дисперсности и физико-химических параметров

*Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.
Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида*

взаимодействия в системе полимер-наполнитель на основные технологические и эксплуатационные показатели пластифицированного и жесткого ПВХ. Предложена классификация наполнителей по «параметрам влияния» их на структуру и свойства полимера-матрицы.

Создана физико-химическая основа для поиска эффективных дисперсных наполнителей ПВХ с прогнозируемым полифункциональным модифицирующим действием среди природных нерудных ископаемых и промышленных продуктов и отходов.

Осуществлен выбор новых наполнителей полифункционального действия, выполняющих в ПВХ-композициях роль стабилизатора, пластификатора и наполнителя и показана высокая эффективность их применения для материалов и изделий строительного назначения.

В последние годы на основе предложенных закономерностей полифункционального наполнения ПВХ-композиций авторами развиваются новые направления исследований и разработок, обусловленных современным развитием полимерных композитных материалов.

Одно из них – это создание высоконаполненных древесно-наполненных композитов (ДПК). Производство ДПК на основе термопластов является на данный момент одним из наиболее перспективных для получения высококачественных экологически чистых материалов. Практически все используемые ДПК являются жесткими композитами и используются для замены древесины в домостроении, садовой архитектуре, изготовления оконных и дверных профилей и других профильно-погонажных изделий, подоконников и мебели. Мировой рынок ДПК находится в стадии роста, и ежегодное увеличение объемов производства за последние 7 лет составляет порядка 15%.

В мировой практике в качестве полимерных матриц обычно применяются три группы термопластичных полимеров: полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) и поливинилхлорид (ПВХ). Композиты на основе ПВХ имеют ряд неоспоримых преимуществ: повышенные прочностные показатели, разнообразие возможностей переработки, негорючесть и уникальная способность ПВХ к модификации с целью получения широкой номенклатуры изделий. Однако, по объемам применения ПЭ и ПП занимают до 90%, а небольшой процент применения ПВХ объясняется сложностью его переработки ввиду низкой стойкости к энергетическим воздействиям и высокой вязкости расплавов.

При создании высоконаполненных ДПК проводят модифицирование поверхности древесного наполнителя (в качестве которого, преобладающим образом, используется древесная мука марки 180) связующими агентами-веществами, обеспечивающими совместимость полимера и древесных частиц.

*Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.
Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида*

Но все известные на сегодняшний день связующие агенты, эффективные в полиолефиновых матрицах, при попытке использования в ПВХ-композитах не дают положительного результата, приводя даже к снижению показателей.

С целью разработки эффективных высоконаполненных поливинилхлоридных ДПК осуществлен обоснованный выбор наноразмерных модификаторов древесной муки, выполняющих роль связующих агентов между наполнителем и полимером. Теоретически объяснено и экспериментально подтверждено увеличение адгезии за счет кислотно-щелочного межфазного взаимодействия, при этом механизм усиления композиции реализуется при микродозах наноразмерных связующих агентов [42, 43].

Разработана технология модифицирования древесной муки наноразмерными связующими агентами-модификаторами, включающая обработку древесной муки водными дисперсиями кремнезоля или УНТ для достижения равномерного распределения малых доз модификаторов на поверхности древесного наполнителя в силу их высокой смачивающей способности и последующую сушку до постоянной массы.

Впервые разработана [44] высоконаполненная (с содержанием наполнителя до 60 масс.%) композиция на основе жесткого ПВХ и древесной муки, модифицированной наноразмерными кремнезolem или УНТ, рекомендованная для получения строительных изделий по экструзионной технологии. При этом значительно улучшаются прочность при растяжении, термостабильность, ПТР (в случае применения кремнезоля) и огнестойкость.

Нанодобавки оказались эффективными связующими агентами в наполненных ПВХ-композициях. Эта область относится к одной из перспективных направлений – разработка эффективных способов получения полимерных нанокомпозиционных материалов (ПНКМ), которые представляют собой новый класс материалов, обладающих комплексом уникальных свойств. ПНКМ характеризуется использованием наполнителя с размером частиц в пределах 100 нм, обладающих при этом целым комплексом уникальных характеристик в сравнении с обычным наполнителем [45].

Для получения полимерного композиционного материала с заданными свойствами в полимерную матрицу вводят определенное количество модифицирующего наполнителя. Причем если говорить о композиционных материалах, армированных макроэлементами, то, как правило, количество вводимого в полимер наполнителя исчислялось десятками массовых процентов. В случае нанокомпозитов речь идет о гораздо меньших количествах вводимого модифицирующего наполнителя. Особенность состоит в том, что при уменьшении столь малых размеров частиц наполнителя резко возрастает их удельная площадь поверхности, соответственно на порядки возрастает и площадь раздела фаз, определяющая свойства материала и позволяет при

*Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.
Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида*

минимальных степенях наполнения получить материал с характеристиками, превосходящими традиционные полимерные композиты [46].

Основной проблемой [47-52] при переработке композиций из ПВХ, в том числе нанонаполненных, являются специфика его взаимодействия с наполнителем, особенно в присутствии пластификатора в связи с его селективной адсорбцией, а также низкая стойкость к энергетическим воздействиям и высокая вязкость расплавов при переработке.

Поскольку в состав ПВХ-композиции обычно входят пластификаторы, стабилизаторы, наполнители, модификаторы ударной прочности, смазки, имеющие разную химическую природу и агрегатное состояние, то появляется возможность расширить способы совмещения полимера с нанодобавками [53], а именно:

а) путем приготовления премиксов: то есть смешением в расплаве части «чистого» ПВХ с ранее наномодифицированным ПВХ, полученным в процессе синтеза или механического смешения. Преимущество применения премиксов заключается в том, что они изготавливаются по традиционной технологии, а их рецептура содержит достаточно высокую концентрацию нанонаполнителя (почти на порядок больше, чем в конечном нанокompозите), и потому достичь высокой однородности распределения нанодобавок значительно проще;

б) введением нанодобавок в жидкий пластификатор в количестве от 10 до 20% с равномерным диспергированием, что позволит не вносить особых изменений в технологический процесс получения ПВХ-композиции. В процессе переработки происходит набухание и частичное растворение ПВХ в пластификаторе, уже содержащим наномодификатор. Наиболее пригоден этот способ при производстве пластизолей;

в) введением нанодобавок в смесь с дисперсными наполнителями, которые являются одними из наиболее массовых компонентов в ПВХ-композициях. Широко применяемыми наполнителями являются мел, каолин, гидроксид алюминия, асбест, аэросил, древесная мука. Метод заключается в интенсивном механическом смешении нанонаполнителя с порошком наполнителя в смесителе, скоростном диспергаторе или мельницах различного типа.

Установлено [54], что введение наноразмерных добавок в количествах (0,001-0,005 м.ч. на 100 масс.ч. ПВХ) способно существенно влиять на технические показатели ПВХ. В процессе формирования монолитного полимера сверхмалые концентрации наноразмерной добавки вытесняются в наиболее дефектные части матрицы ПВХ – межкристаллитные или межглобулярные зоны с меньшей плотностью, снижая свободный объем полимера и увеличивая межфазное адсорбционное взаимодействие в этих локальных областях, тем самым, улучшают морфологию полимерной матрицы,

Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.
Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида

связывают, уплотняют и упрочняют проходные цепи, формируя плотноупакованные межфазные области, увеличивая прочность и технологические свойства материала.

На основании экспериментальных результатов для композиций на основе ПВХ определены оптимальные концентрации кремнезоля (0,003-0,004 м.ч.), водной суспензии УНТ (0,001-0,002 м.ч.) и сухих углеродных нанотрубок (0,001-0,003 м.ч.).

Кроме указанных выше способов формирования нанокомпозитов с равномерно распределенными по всему объему матрицы частицами, эффективным является поверхностная наномодификация, когда наночастицы могут быть введены в поверхностные слои с образованием градиента концентрации и свойств.

Одним из возможных способов улучшения свойств и повышения надежности изделий из полимеров является их поверхностная обработка различными жидкими реагентами. В результате диффузии жидкости в полимерный материал и его физико-химического взаимодействия с последним образуется модифицированный поверхностный слой с изменяемыми по его толщине структурой и свойствами, то есть градиентный слой [55].

Ухудшение деформационных свойств ПВХ-материалов авторы [53-57] объясняют процессами, происходящими в поверхностных слоях, претерпевающих сильные изменения при УФ-облучении. Причиной снижения физико-механических показателей является образование поверхностной сетки дефектов, значительно увеличивающих концентрацию локальных перенапряжений.

Именно эти слабые, доступные для диффузионного проникания зоны полимерного материала и необходимо усилить. Это создает благоприятные структурные предпосылки модификации полимеров сорбированными жидкими средами.

Нами продемонстрирована возможность и выявлены особенности поверхностной диффузионной наномодификации ПВХ [58]. Выбор наноразмерных диффузантов обусловлен требованиями к ПВХ-композициям. Они позволяют создать в матрице базового полимера усиленный градиентный слой, характеризующийся лучшими механическими свойствами, повышенной термостабильностью и др., в зависимости от природы нанодиффузанта.

Контакты
Contact information

e-mail: laa@kgasu.ru
nizamov@kgasu.ru

Библиографический список:

1. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч. Поливинилхлорид / Пер. с англ. под ред. Г.Е.Заикова. – СПб.: Профессия. – 2007. – 728 с.
2. Гроссман Р.Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. / Под ред. Гроссмана Р.Ф. Пер. с англ. под ред. Гузеева В.В. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 608 с.
3. Иванова Т.А. и др. Полимерная композиция из отходов / Т.А.Иванова, М.Т.Тризно, Н.М.Михалева // Пластические массы, 1993, № 6. С.50.
4. Файтельсон В.А. и др. Влияние состава смешанных отходов термопластов на свойства высоконаполненных композиций / В.А.Файтельсон, Л.Б.Табачник, Л.М.Попова, Г.А.Балицкая // Пластические массы, 1993, № 3. С.34-36.
5. Гукосян С.Ж. Модифицированный травертин – наполнитель поливинилхлорида // Пластические массы, 1999, № 5. С.43-45.
6. Чемерис М.М. и др. Композиционные материалы на основе термопластичных полимерных связующих веществ. Композиционный материал с минеральными наполнителями / М.М.Чемерис, Б.Н.Салин, Н.П.Мусько, А.В.Лыкасов // Известия вузов. Строительство. 1994. № 3. С.46-48.
7. Андрианова О.А., Слепцова М.И. Применение природных цеолитов Якутии для модификации полимерных материалов // Пластические массы, 1999, № 8. С.40-42.
8. Панов А.К. и др. ПВХ-композиция с использованием наполнителей из вторичного сырья / А.К.Панов, К.С.Минскер, Т.Ф.Ильина, А.А.Панов. // Пластические массы, 2000, № 12. С.36-37.
9. Нагуманова Э.И. и др. Эффективность наполнения поливинилхлоридных композиций цеолитсодержащими породами / Э.И.Нагуманова, Р.К.Низамов, Л.А.Абдрахманова, В.Г.Хозин // Известия вузов. Строительство. 2003. № 5. С.33-37.
10. Бордюк Н.А. и др. Влияние фосфогипса на акустические свойства ПВХ-композиции / Н.А.Бордюк, Б.С.Колупаев, В.В.Левчук, В.Г.Касаткин // Высокомолекулярные соединения. Сер.А. Т.38. - 1996. № 6. С.1006-1011.
11. Абрамова Н.А. и др. Электрическая прочность пленок поливинилиденфторида, модифицированных цеолитом / Н.А.Абрамова, Е.У.Дийкова, Ю.З.Ляховский // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. Т.36. 1994. № 9. С.1568-1569.
12. Дувакина Н.И., Ткачева Н.И. Выбор наполнителей для придания специальных свойств полимерным материалам // Пластические массы, 1989, № 11. С.46-48.
13. Негматов Н.С., Ибадуллаев У.М. Композиции на основе ПВХ, наполненные высококачественным тонкоизмельченным волластонитом // Пластические массы, 1999, № 1. С.31-32.
14. Васильев И.М., Гринвальд И.М. Надежная крыша для малоэтажной застройки – гофрированный лист из ПВХ // Строительные материалы, 1996, № 11. С.7-9.
15. Алексеев А.А. и др. Модифицирование ПВХ-пластиката олигоэтил-гидридсилоксаном (ОЭГС) / А.А.Алексеев, В.С.Осипчик, Е.А.Коробко, Т.И.Рыбкина // Пластические массы, 2000, № 9. С.14-15.
16. Алексеев А.А. и др. Повышение износостойкости ПВХ-пластиката / А.А.Алексеев, В.С.Осипчик, Е.А.Коробко, Т.И.Рыбкина // Пластические массы, 2000, № 9. С.16-17.

Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.

Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида

17. *Тихонов Н.Н.* Исследование в области разработки новых материалов на основе ПВХ, наполненного отходами деревообрабатывающей промышленности // Пластические массы, 2000, № 9. С.41-43.
18. *Афанасьева Н.И.* Кварц-глауконитовые пески Вятско-Камского месторождения фосфоритов и возможные направления их использования // Недра Поволжья и Прикаспия. Саратов, 2005. Вып.43. С.15-23.
19. *Свергузова С.В., Тарасова Г.И.* Получение пигментов-наполнителей из хвостов обогащения железистых кварцитов // Строительные материалы, 2005, № 7. С.13-15.
20. *Христофорова И.А. и др.* Влияние модифицирующих добавок на свойства высоконаполненного поливинилхлорида / И.А.Христофорова, П.П.Гуюмджян, А.И.Христофоров, В.В.Глухоедов // Известия Вузов. Строительство, 2004, № 12. С.23-26.
21. *Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н.* Основы создания композиционных материалов. М.: МИТХТ, 1986, 86 с.
22. *Симонов-Емельянов И.Д., Кулезнев В.Н.* Наполнение как метод модификации полимеров и особенности технологии их переработки // Сб.Основные достижения научных школ МИТХТ им.М.В.Ломоносова. М.: МИТХТ, 2000. С. 255-263.
23. *Трофимов Н.Н., Канович М.З.* Основы создания полимерных композитов. М.: Наука, 1999, 540 с.
24. *Гузеев В.В.* Структура и свойства наполненного ПВХ. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012, 284 с.
25. *Куличихин С.Г.* Реологические свойства поливинилхлорида // Обз.инф. Серия: Акрилаты и поливинилхлорид. - М., 1983, 34 с.
26. *Галимов Э.Р.* Исследование эффективности пластификации ПВХ эфирами фосфоновой кислоты, оксафосфоленами и олигоуретанами. Автореф.дис.канд.хим.наук. Казань, 1977.
27. *Малинский Ю.М.* О влиянии твердой поверхности на процессы релаксации и структурообразования в пристенных слоях полимеров // Успехи химии. 1970. т.39, № 8. С.1511-1535.
28. *Гузеев В.В. и др.* Реологические свойства расплавов пластифицированного ПВХ, наполненного аэросилом / В.В.Гузеев, М.Н.Рафиков, Ю.М.Малинский // Пластические массы, 1970, № 3. С. 25-27.
29. *Гузеев В.В. и др.* Течение наполненного поливинилхлорида / В.В.Гузеев, М.Н.Рафиков, Ю.М.Малинский // Пластические массы, 1971, № 12. С.21-22.
30. *Гузеев В.В., Рафиков М.Н., Малинский Ю.М.* О вязкости расплавов композиций на основе поливинилхлорида, содержащих белую сажу / Высокомолекулярные соединения. 1978. Б20. № 5. С.387-388.
31. *Гузеев В.В. и др.* О влиянии дисперсности наполнителей на вязкость расплавов поливинилхлорида / В.В.Гузеев, М.Н.Рафиков, Ю.М.Малинский // Высокомолекулярные соединения, 1975. А17. № 4. С.804-806.
32. *Галимов Э.Р. и др.* Влияние гидролизного лигнина на реологические свойства ПВХ / Э.Р.Галимов, Р.К.Низамов, И.В.Евдокимов, В.Г.Хозин // Пластические массы, 1989, № 4. С. 56-58.
33. *Минскер К.С., Федосеева Г.Т.* Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979, 272 с.
34. *Минскер К.С., Абдуллин М.И.* Эффект «эхо»-стабилизации при термодеструкции полимера // Доклады АН СССР. 1982. Т.263. № 1. С.140-143.

Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.

Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида

35. Минскер К.С., Заиков Г.Е. Достижения и задачи исследований в области старения и стабилизации ПВХ // Пластические массы, 2001, № 4. С.27-35.
36. Нафикова Р.Ф., Нагуманова Э.И., Абдрашитов Я.М., Минскер К.С. Новые стабилизаторы для ПВХ – смешанные соли карбоксилатов кальция / Пластические массы, 2000, № 5. С.19-20.
37. Низамов Р.К. Полифункциональные наполнители поливинилхлорида / научная монография, Казань, 2005, 234 с.
38. Низамов Р.К. Полифункциональные наполнители для поливинилхлоридных композиций строительного назначения // Строительные материалы, 2006, № 7. С.68-70.
39. Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А. Закономерности модификации пластифицированных ПВХ-композиций полифункциональными наполнителями / Строительные материалы, 2009, № 8. С.35-37.
40. Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Основные пути комплексного модифицирования ПВХ строительных материалов дисперсными наполнителями / Исследования и инновационные разработки РААСН», сборник статей. Москва-Иваново, 2010, Т.2. С.153-159.
41. Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Поливинилхлоридные композиции строительного назначения с полифункциональными наполнителями / Строительные материалы, оборудование, технологии 21 века, 2010, № 8. С.26-29.
42. Колесникова И.В., Бурнашев А.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Получение высоконаполненных древесно-полимерных композитов на основе ПВХ Известия вузов. Строительство. 2010, № 11-12. С.32-37.
43. Бурнашев А.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г., Колесникова И.В., Фахрутдинова Ф.Х. Наномодифицированная древесная мука – эффективный наполнитель поливинилхлоридных композиций // Строительные материалы, 2011, № 9. С.72-74.
44. Патент на изобретение № 2450037 «Древесно-полимерная композиция на основе жесткого поливинилхлорида» Бурнашев А.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Колесникова И.В., Хозин В.Г. по заявке № 20101513/05 опубликовано: 10.05.2012, бюлл.№13.
45. Михайлов Ю.А. Полимерные нанокomпозиционные материалы // Полимерные материалы, 2009, № 7. С.10-13.
46. Funck A., Kaminsky W. Polymer composites // Nanotechnology. 2007. № 4. P.906-915.
47. Об использовании нанотехнологий и наноматериалов в строительстве. Часть 2. / В.Р.Фаликман // Нанотехнологии в строительстве, 2009, № 2. С.10-21.
48. Нанотехнологические исследования строительных композитов: общие суждения, основные направления и результаты / Е.М.Чернышов // Нанотехнологии в строительстве, 2009, № 1. С.45-49.
49. Наследование полимерными композитами структур наноразмерных неорганических наполнителей / Л.Ю.Огрель, В.В.Строкова, Я.Ли // Строительные материалы, 2009, № 9. С.75-77.
50. Полимерные нанокomпозиты строительного назначения / В.Г.Хозин, Р.К.Низамов // Строительные материалы, 2009, № 8. С.33-35.
51. Разработка эффективных способов введения наномодификаторов в ПВХ композиции / А.Х.Ашрапов, Л.А.Абдрахманова, Р.К.Низамов // сборник IX чтений РААСН, Казань, 2010, С.267-271.

Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.

Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида

52. Mechanical properties of PVC/nano-CaCO₃ composites / L.Zhang, X.Chen, C.Li // Journal of materials science. 2005. is. 40, P.2097-2098.
53. *Аирапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г.* Исследование ПВХ-композиций с углеродными нанотрубками / научный интернет-журнал Нанотехнологии в строительстве, 2011, № 3. С.13-24.
54. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Новикова О.А.* Модифицирование полиамидных волокон путем образования в поверхностном слое взаимопроникающей полимерной сетки // Хим.волокна, 1983, Т.4. С.14-16.
55. *Стрелкова Л.Р., Федосеева Г.Т., Минскер К.С.* Фотохимическое старение жесткого ПВХ // Пластические массы, 1976, № 7. С.72-73.
56. *Стрелкова Л.Р., Федосеева Г.Т., Минскер К.С.* Фотохимическое разложение ПВХ // Высокомолек. соед., 1976, А 18, № 9. С.2064-2066.
57. *Федосеева Г.Т., Стрелкова Л.Р., Крац Э.О.* Фотоокислительная деструкция поливинилхлорида при атмосферном старении // Пластические массы, 1980, № 7. С.28-29.
58. *Fakhrutdinova V.Kh., Islamov A.M., Plyukhin D.G., Abdrahmanova L.A.* Polymeric Composite Materials with the Strengthened Superficial Properties / Journal of Material Science and Engineering. A2. 2012. № 5. P.385-390.

Reference:

1. *Wilkie C., J.Summers, C.Daniels* Polyvinyl / Per. from English. ed. G.E.Zaikova. - St. Petersburg.: Profession. - 2007. - 728 p.
2. *Grossman R.F.* Guidelines for the development of compositions based on PVC. / Ed. Grossman RF Lane. from English. ed. Guzeyeva VV - St. Petersburg.: Fundamentals and Technology, 2009. - 608.
3. *Ivanova T.A. etc.* The polymer composition of the waste / T.A.Ivanova, M.T.Trizno, N.M.Mihaleva // *Plastics*, 1993, № 6. P.50.
4. *Faitelson V.A. etc.* Effect of composition of mixed waste on the properties of highly filled thermoplastic compositions / V.A.Faytelson, L.B.Tabachnik, L.M.Popova, G.A.Balitskaya // *Plastics*, 1993, № 3. P.34-36.
5. *Gukosyan S.J.* Modified travertine - filler PVC // *Plastics*, 1999, № 5. P.43-45.
6. *Chemeris M.M. etc.* Composite materials based on thermoplastic polymeric binders. Composite material with mineral aggregates / M.M.Chemeris, B.N.Salin, N.P.Musko, A.V.Lykasov // *Proceedings of the universities. Building*. 1994. Number 3. P.46-48.
7. *Andrianova O.A., Sleptcova M.I.* Application of natural zeolites Yakutia for the modification of polymer materials // *Plastics*, 1999, № 8. P.40-42.
8. *Panov A.K. etc.* PVC composition using recycled fillers / A.K.Panov, K.S.Minsker, T.F.Ilina, A.A.Panov. // *Plastics*, 2000, № 12. P.36-37.
9. *Nagumanova E.I. etc.* Effectiveness filling polyvinyl chloride compositions zeolite-containing rocks / E.I.Nagumanova, R.K.Nizamov, L.A.Abdrahmanova, V.G.Khozin // *Proceedings of the universities. Building*. 2003. № 5. P.33-37.
10. *Bordyuk N.A. etc.* Effect of phosphogypsum on the acoustic properties of PVC composition / N.A.Bordyuk, B.S.Kolupaev, V.V.Levchuk, V.G.Kasatkin // *Polymer. Ser.A. T.38.* - 1996. № 6. S.1006-1011.
11. *Abramova N.A. etc.* Dielectric strength polyvinylidene fluoride films modified zeolite / N.A.Abramova, E.U.Diykova, Yu.Z.Lyahovsky // *Polymer. Ser. A. T.36.* 1994. N 9. S.1568-1569.
12. *Duvakina N.I., Tkacheva N.I.* Selecting fillers to impart special properties of polymeric materials // *Plastics*, 1989, № 11. P.46-48.
13. *Negmatov N.S., Ibadullaev U.M.* Based on PVC, filled with high-quality finely divided wollastonite // *Plastics*, 1999, № 1. P.31-32.
14. *Vasilyev I.M., Greenwald I.M.* Reliable roof for low-rise buildings - corrugated PVC sheet // *Building Materials*, 1996, № 11. C.7-9.
15. *Alekseev A.A. etc.* Modified PVC compound oligoetil-gidridsiloksanom (OEGS) / A.A.Alekseev, V.S.Osipchik, E.A.Korobko, T.I.Rybkina // *Plastics*, 2000, № 9. P.14-15.
16. *Alekseev A.A. etc.* Increasing wear resistance. Special PVC / A.A.Alekseev, V.S.Osipchik, E.A.Korobko, T.I.Rybkina // *Plastics*, 2000, № 9. P.16-17.
17. *Tikhonov N.N.* Research on the development of new materials based on PVC, filled with waste wood industry // *Plastics*, 2000, № 9. P.41-43.
18. *Afanasyev N.I.* Quartz-glaucanite sands Vyatsko Kamsky phosphate deposit and possible directions for their use // *Core of the Volga and the Caspian. Saratov*, 2005. Vyp.43. P.15-23.
19. *Sverguzova S.V., Tarasova G.I.* Preparation of extender pigments from the tailings of ferruginous quartzite // *Building Materials*, 2005, № 7. P.13-15.

Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.

Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида

20. *Hristoforova I.A. etc.* Influence of modifying additives on the properties of highly filled PVC / I.A.Hristoforova, P.P.Guyumdzhyan, A.I.Hristoforov, V.V.Gluhoedov // Proceedings of Higher Education. Construction, 2004, № 12. P.23-26.
21. *Simonov-Emelyanov I.D., Kuleznev V.N.* Basis for the creation of composite materials. M. MITHT, 1986, 86 p.
22. *Simonov-Emelyanov I.D., Kuleznev V.N.* Filling as a method of modification of polymers and their processing technology features // Sb.Osnovnye achieve scientific schools MITHT Lomonosov. M. MITHT, 2000. P.255-263.
23. *Trofimov N.N., Kanovitch M.Z.* Basics of creating polymer composites. Moscow: Nauka, 1999, 540 p.
24. *Guzeev V.V.* Structure and properties of compounded PVC. - St. Petersburg.: Fundamentals and Technologies, 2012, 284 p.
25. *Kulichikhin S.G.* Rheological properties of PVC // Obz.inf. Series: acrylates and polyvinyl chloride. - M., 1983, 34 p.
26. *Galimov E.R.* Effectiveness research plasticizing PVC phosphonic acid esters, and oksafosolenami oligouretanami. Avtoref.dis.kand.him.nauk. Kazan, 1977.
27. *Malyn Y.M.* On the influence of the solid surface on the relaxation processes and structure formation in the near-wall layers of polymers // Usp. 1970. v.39, № 8. S.1511-1535.
28. *Guzeev V.V. etc.* Rheological properties of melts plasticized PVC filled with aerosil / V.V.Guzeev, M.N.Rafikov, Yu.M.Malinsky // Plastics, 1970, № 3. P.25-27.
29. *Guzeev V.V. etc.* The course filled PVC / V.V.Guzeev, M.N.Rafikov, Yu.M.Malinsky // Plastics, 1971, № 12. P.21-22.
30. *Guzeev V.V., Rafik M.N., Malyn Y.M.* On the melt viscosity of the compositions based on polyvinyl chloride containing fumed silica / Polymer. 1978. B20. N 5. P.387-388.
31. *Guzeev V.V. etc.* On the effect of dispersion of fillers on the melt viscosity of PVC / V.V.Guzeev, M.N.Rafikov, Yu.M.Malinsky // Polymer, 1975. A17. N 4. P.804-806.
32. *Galimov E.R. etc.* Effect of hydrolytic lignin on the rheological properties of PVC / E.R.Galimov, R.K.Nizamov, I.V.Evdokimov, V.G.Khozin // Plastics, 1989, № 4. P.56-58.
33. *Minsker K.S., Fedoseyeva G.T.* Degradation and stabilization of PVC. Moscow: Khimiya, 1979, 272 p.
34. *Minsker K.S., Abdullin M.I.* Effect "echo"-stabilization of thermal degradation of the polymer // Reports of the USSR. 1982. T.263. N 1. P.140-143.
35. *Minsker K.S., Zaikov G.E.* Achievements and challenges of research in the field of aging and stabilization of PVC // Plastics, 2001, № 4. P.27-35.
36. *Nafikova R.F., Nagumanova E.I., Abdrashitov Y.M., Minsker K.S.* New stabilizers for PVC - mixed salts of calcium carboxylates / Plastics, 2000, № 5. C.19-20.
37. *Nizamov R.K.* Multifunctional fillers PVC / scientific monograph, Kazan, 2005, 234 p.
38. *Nizamov R.K.* Multifunctional fillers for polyvinyl chloride compositions for construction purposes // Building Materials, 2006, № 7. P.68-70.
39. *Nizamov R.K., Abdrakhmanova L.A.* Regularities modification of plasticized PVC compounds multifunctional fillers / Building Materials, 2009, № 8. P.35-37.
40. *Nizamov R.K., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G.* The main ways of modifying integrated PVC building materials dispersed fillers / Research and innovation RAASN collection of articles. Moscow, Ivanovo, 2010, Volume 2. P.153-159.
41. *Nizamov R.K., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G.* Polyvinyl chloride compositions for construction purposes with multifunctional fillers / Building materials, equipment and technologies of the 21st century, 2010, № 8. P.26-29.

Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.

Полимерные строительные материалы на основе поливинилхлорида

42. *Kolesnikova I.V., Burnashev A.I., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K.* Preparation of highly filled wood-polymer composites based on PVC Izv. Building. 2010, № 11-12. P.32-37.
43. *Burnashev A.I., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K., Khozin V.G., Kolesnikova I.V., Fakhrutdinova F.H.* Nanomodified wood flour - effective filler polyvinyl chloride compositions // Building Materials, 2011, № 9. P.72-74.
44. Patent № 2450037 "Wood-polymer composites based on rigid PVC" Burnashev A.I., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K., Kolesnikova I.V., Khozin V.G. on the application number 20101513/05 published on: 10.05.2012, Bull. № 13.
45. *Mikhailov Y.M.* Polymer Nanocomposite materials // Polymers, 2009, № 7. P.10-13.
46. *Funck A., Kaminsky W.* Polymer composites // Nanotechnology. 2007. N 4. P.906-915.
47. On the use of nanotechnology and nanomaterials in construction. Part 2. / V.R.Falikman // Nanotechnology in Construction, 2009, № 2. P.10-21.
48. Nanotechnology research building composites: general propositions, main directions and results / E.M.Chernyshov // Nanotechnology in Construction, 2009, № 1. P.45-49.
49. Inheritance polymer composite structures of nanoscale inorganic fillers / L.Yu.Ogrel, V.V.Strokova, Ya.Li // Building Materials, 2009, № 9. P.75-77.
50. Polymer nanocomposites for construction purposes / V.G.Hozin, R.K.Nizamov // Building Materials, 2009, № 8. P.33-35.
51. Developing effective ways of introducing nanomodifikatorov PVC composition / A.H.Ashrapov, L.A.Abdrahmanova, R.K.Nizamov // compilation IX readings RAASN, Kazan, 2010, P.267-271.
52. Mechanical properties of PVC/nano-CaCO₃ composites / L.Zhang, X.Chen, C.Li // Journal of materials science. 2005. is. 40, P.2097-2098.
53. *Ashrapov A.H., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K., Khozin V.G.* Study of PVC compounds with carbon nanotubes / Scientific online journal Nanotechnology in Construction, 2011, № 3. P.13-24.
54. *Lipatov Y.S., Sergeeva L.M., Novikova O.A.* Modification of polyamide fibers by forming a surface layer of interpenetrating polymer network // Him.volokna 1983 T.4. P.14-16.
55. *Strelkova L.R., Fedoseyeva G.T., Minsker K.S.* Photochemical aging of rigid PVC // Plastics, 1976, № 7. P.72-73.
56. *Strelkova L.R., Fedoseyeva G.T., Minsker K.S.* Photochemical decomposition of PVC // Polym. Comm., 1976, A 18, № 9. P.2064-2066.
57. *Fedoseyeva G.T., Strelkova L.R., Kratz E.O.* Counteract the degradation of PVC at atmospheric aging // Plastics, 1980, № 7. P.28-29.
58. *Fakhrutdinova V.Kh., Islamov A.M., Ilyukhin D.G., Abdrahmanova L.A.* Polymeric Composite Materials with the Strengthened Superficial Properties / Journal of Material Science and Engineering. A2. 2012. № 5. P.385-390.

Здесь могла быть ваша реклама

Реклама

«Полимерщиков» в Казанском государственном архитектурно-строительном университете готовит кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций (<http://www.kgasu.ru/sved/structure/stf/tsmik/>).

Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций (ТСМИК) создана в 1985 году путем слияния двух выпускающих кафедр строительно-технологического факультета – кафедры технологии производства строительных конструкций и кафедры пластических масс (решение ректората от 17.06.1985г. и приказ ректора КИСИ от 01.07.1985г.). Сначала она называлась кафедрой технологии строительных конструкций и изделий (ТСКИ), а позднее получила свое нынешнее название.

Кафедра технологии производства строительных конструкций была открыта в 1962 году для подготовки инженеров-технологов-строителей по специальности "Производство бетонных и железобетонных изделий и конструкций для сборного строительства". Возглавлял ее до 1968 года Чудесенков Г.К., а затем профессор Попко В.Н., проректор по научной работе КИСИ.

Кафедра пластических масс, созданная в 1967 году ректором КИСИ, доктором наук, профессором Воскресенским В.А. выпускала инженеров-технологов-строителей по специальности "Производство строительных изделий на основе полимеров" и была одной из двух таких специализированных кафедр в СССР.

Один из 55 аспирантов Воскресенского В.А. – Хозин Вадим Григорьевич, став в 1982 году доктором технических наук, принял из рук своего учителя руководство кафедрой пластических масс, а с 1985 года он - заведующий кафедрой ТСМИК.

Несмотря на "юный возраст" кафедры ТСМИК, она является одной из ведущих кафедр университета благодаря накопленному опыту и традициям, заложенным учителями, и высокому научному и педагогическому потенциалу нынешнего коллектива кафедры.

Кафедра ТСМИК является выпускающей кафедрой – готовит инженеров для производства строительных материалов, изделий и конструкций по трем специализациям:

- производство бетонных и железобетонных изделий и конструкций – ПБЖК (открыта в 1953 году);
- производство стеновых, отделочных и изоляционных изделий и материалов – ПСОИИМ (открыта в 1965 году);
- технология строительной керамики – ТСК (открыта в 2000 году).

С 2011 года начата подготовка бакалавров по профилю 270804.62 – Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций.

На основе научных исследований кафедры два проекта были профинансированы «Инвестиционно-венчурным фондом РТ»:

1. Разработка суперпластификатора АРОС для цементных бетонов (2008-2010 г.г.) в сумме 2720 тыс.руб (руководитель проф. Хозин В.Г.);
2. Производство цементов изкой водопотребности с применением нерудных ископаемых Республики Татарстан (2009-2012 г.г.) – сумма 20 млн. руб. (руководитель проф. Хозин В.Г.).

За период с 2008 года целый ряд научных работ сотрудников кафедры ТСМИК получил финансирование различных фондов:

1. Степанов С.В. Производство комплексной противоморозной добавки для бетонов на основе алюминатного компонента (Молодежный инновационный проект) ИВФ РТ, ФСР МП НТС);
2. Боровских И.В. Разработка составов базальтофибробетонов с повышенной прочностью на изгиб для изготовления изгибаемых элементов конструкций без стержневого армирования сталью («СТАРТ-1» ИВФ РТ);
3. Красникова Н.М. Разработка составов и организация производства сухой смеси для получения неавтоклавного пенобетона («СТАРТ-1» ИВФ РТ, ФСР МП НТС);
4. Боровских И.В. Люки из высокопрочного базальтофибробетона («СТАРТ-10» ФСР МП НТС);
5. Хохряков О.В. Производство цементов низкой водопотребности с использованием минеральных ресурсов Республики Татарстан («Индивидуальный региональный проект» ИВФ РТ);
6. Морозов Н.М. Высокопрочные песчаные бетоны повышенной долговечности (Грант президента РФ по гос. поддержке молодых российских ученых);
7. Фахрутдинова В.Х. Полимерные композиционные материалы с усиленными поверхностными свойствами («Старт инноваций» ИВФ РТ).

УДК 691.175.5/8

АСКАДСКИЙ Андрей Александрович, д.х.н., профессор Московского государственного строительного университета, Москва, Россия

ПОПОВА Марина Николаевна, д.х.н., Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

ASKADSKII Andrei A., Ph.D., Professor of the Moscow State Construction University, Moscow, Russia

POPOVA Marina N., Ph.D., Moscow State Construction University, Moscow, Russia

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВТОРИЧНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

STRUCTURE AND PROPERTIES OF SECONDARY POLYOLEFINS

Рассмотрены экологические и технологические аспекты вторичного применения изделий из полиэтилена и полипропилена, путем их переработки после завершения срока эксплуатации трубопроводов, погонажных изделий. Рассмотрены сравнительные физико-механические свойства первичных и вторичных полиолефинов, их связь с кристаллической структурой: термомеханические кривые, релаксация напряжений. Приводятся температурные зависимости нулевой вязкости, роль молекулярной массы; зависимость температуры размягчения от степени кристалличности полимеров. Показано влияние кратности переработки полиолефинов на их физико-механические свойства: прочность, твердость, деформативность. Приводится технологическая схема вторичной переработки полиолефинов в гранулы.

Библиография – 14 ссылок.

The article considers environmental and technological aspects of the secondary application of details made of polyethylene and polypropylene, by their recycling after the end of term of operation of pipelines, molded products. Provides comparative physical and mechanical properties of primary and secondary polyolefins, their relationship with the crystal structure: thermomechanical curves, stress relaxation. Describes the temperature dependence of the zero viscosity, the role of molecular mass; the dependence of the softening temperature of the degree of the polymers crystallinity. Shows the effect of the multiplicity of the recycling of polyolefins their physical-mechanical properties: strength, hardness, deformation. Provides a technological scheme for the recycling of polyolefins in granules.

References - 14 ref.

Аскадский А.А., Попова М.Н.
Структура и свойства вторичных полиолефинов

Ключевые слова: полиолефины, вторичное сырье, трубопроводы, молекулярная масса, вязкость расплава, термомеханика, релаксация напряжений, физико-механические свойства, вторичная переработка.

Key words: polyolefins, secondary raw materials, pipelines, molecular weight, viscosity of the melt, thermomechanics, stress relaxation, physical and mechanical properties, recycling.

В настоящее время интенсивный рост производства полимерных материалов и изделий из них приводят к проблеме утилизации отходов этих материалов. Эта проблема может решаться двумя основными методами. Первый из них связан с захоронением или сжиганием отслуживших свой срок материалов, а также с возможностью их разложения путем введения целевых добавок, как в основную цепь полимеров, так и в сам материал. Второй путь связан с использованием этих отходов для изготовления вторичных полимерных материалов, свойства которых должны быть близки к свойствам исходных материалов. Естественно, что второй путь является наиболее эффективным путем решения проблемы, и поэтому он входит в перечень Критических технологий РФ – «Технологии переработки и утилизации техногенных образований» (№ Пр-843 от 21 мая 2006г.), и, в частности, включен в государственную программу: «Разработка составов и принципов производства эффективных строительных материалов с использованием местного сырья и отходов промышленности».

Одним из самых эффективных инструментов минимизации образования отходов является направление их на использование в качестве вторичного сырья, что позволит не только снизить антропогенную нагрузку на окружающую природную среду, но и позволит экономить первичные полимеры, в том числе нефтепродукты и энергоресурсы. В дальнейшем использование вторичного сырья, например в строительстве, значительно может уменьшить затраты при производстве строительных изделий.

Среди полимеров, используемых для производства полимерных строительных материалов (ПСМ), особое место занимают полиолефины – полиэтилен и полипропилен. Разнообразие условий эксплуатации изделий из полиолефинов обусловило появление большого количества марок полиэтилена и полипропилена, которые применяются в производстве ПСМ.

Полиолефины широко используются для производства погонажных (плитусы для полов, поручни для лестничных перил, балконов и других ограждений, различные виды раскладки для крепления и обработки швов листовых и рулонных материалов, защитные и декоративные накладки) и санитарно-технических (душевые кабины, вентиляционные и радиаторные решетки и т.п.) изделий, пленок и различных гидроизоляционных материалов, ковровых покрытий и тары. Большое распространение в строительстве

Аскадский А.А., Попова М.Н.
Структура и свойства вторичных полиолефинов

получили полимерные трубы из полиэтилена и полипропилена. Так, например, полиэтиленовые трубы наружным диаметром 25-63 мм используют для прокладки волоконно-оптических кабелей связи при строительстве линий передачи. Они применяются при строительстве кабельной канализации, вводов в здание, при прокладке кабелей непосредственно в грунт, на мостах, речных переходах с целью защиты кабелей от внешних воздействий.

Среди водонапорных труб доля полимерных составляет 62%. А для крупных водопроводов диаметром более 200 мм – около 50%, достигая в отдельных странах (Великобритания) более 70%. Для канализационных сетей в целом этот показатель еще выше, а в безнапорных канализациях приближается к 95%. В России доля полимерных труб в новых прокладываемых сетях водопровода и канализации составляет 5-10%. По данным ИТЭХИМа из 17,5% полимерных труб 12,6% используются в водоснабжении и 4,9% – теплосетях. Для изготовления трубопроводов согласно ГОСТ Р 52134-2003 используют [1] полипропилен, сшитый полиэтилен, хлорированный поливинилхлорид (PVC-C тип 1), теплостойкий полиэтилен и хлорированный поливинилхлорид (PVC-C тип 2) [2].

Наибольшее распространение на строительном рынке России получили трубы из полипропилена и сшитого полиэтилена, а также трубы многослойные (в том числе металлополимерные) на их основе, которые производятся как из отечественного, так и импортного сырья. Минимальный срок эксплуатации трубопроводов из полимерных материалов в 50 лет установлен в ГОСТ Р 52134-2003, п.5.2.2. Аналогичная норма установлена в ISO 10508 [3].

Физико-механические свойства материалов на основе первичных и вторичных полиолефинов

Авторами работы [4] исследовано влияние кристаллической структуры на прочностные и термомеханические свойства материалов на основе вторичных полиолефинов.

Микрофотографии пленок и срезов с образцов первичного и вторичного ПП получены на световом микроскопе ПОЛАМ-Л213М (ЛОМО) в поляризованном свете и представлены на рис.1. Величины степени кристалличности для первичного и вторичного полипропилена составляют 70 и 83%, соответственно. Более совершенная сферолитная структура во вторичном ПП, возможно, связана с тем, что в процессе эксплуатации полимера его молекулярный вес уменьшается, и условия кристаллизации улучшаются при его переработке.

Для сравнения молекулярного веса первичного и вторичного ПП проведены [5] измерения показателя текучести расплава (ПТР). Условия проведения испытаний: температура 190 °С, выдержка 5 мин, навеска 6 г,

Аскадский А.А., Попова М.Н.
Структура и свойства вторичных полиолефинов

нагрузка 2,16 кг, диаметр штока 10 мм, диаметр капилляра 2 мм. В результате измерения оказалось, что ПТР для первичного ПП равен 1,27 г/10 мин, а для вторичного ПП – 5,35 г/10 мин. Таким образом, молекулярные вес вторичного ПП существенно ниже, чем первичного, что облегчает его процесс кристаллизации.

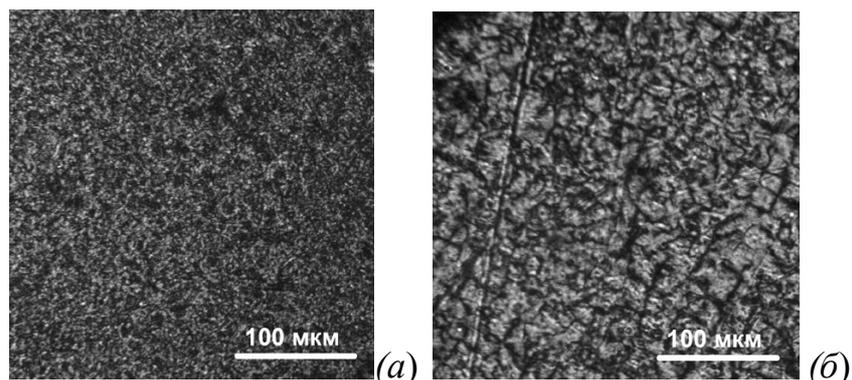


Рис.1. Микрофотографии структур первичного (а) и вторичного (б) ПП

В случае ПЭВД наблюдается несколько иная картина. На рис.2 показаны микрофотографии пленок и срезов с образцов первичного (исходного) и вторичного ПЭВД. Поскольку размеры структурных элементов практически одинаковы, необходимо было оценить степень кристалличности образцов. Определение проводили на дифрактометре Bruker Smart 1000 ($\lambda[\text{CuK}\alpha]=0.71073 \text{ \AA}$) при времени экспозиции 300 сек. и комнатной температуре. Предварительные опыты показали, что измерения в интервале углов $2\theta=4-15^\circ$ наиболее оптимальны. Для расчета степени кристалличности использовали область $2\theta=7^\circ-12^\circ$, соответствующую границам аморфного гало, в которой во всех случаях наблюдаются два дифракционных максимума с межплоскостными расстояниями, равными 4.14 и 3.75 \AA .

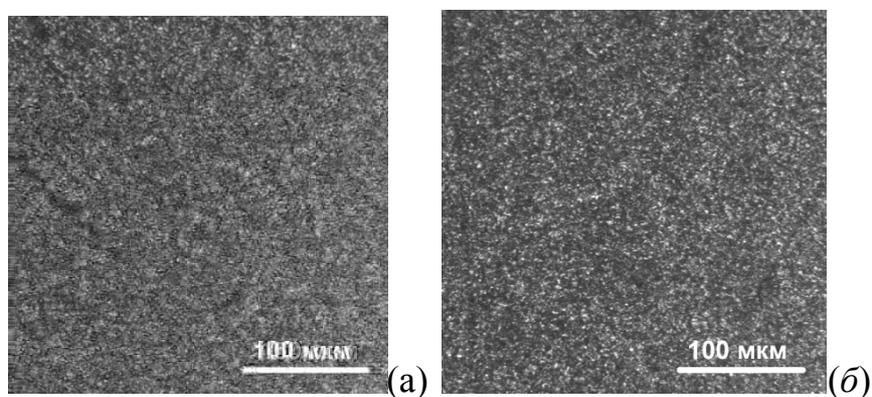


Рис.2. Микрофотографии первичного (а) и вторичного ПЭВД (б)

Аскадский А.А., Попова М.Н.
Структура и свойства вторичных полиолефинов

В результате было найдено, что степень кристалличности первичного и вторичного ПЭВД составляет 56 и 66%, соответственно. Эти данные согласуются с измерениями плотности, которые показали, что для первичного ПЭВД она равна 0.93 г/см^3 , а для вторичного – 0.96 г/см^3 .

При испытании образцов первичного и вторичного ПП на прочность получены графики, показывающие зависимости напряжения от деформации при сжатии [3]. Кривые сжатия и релаксации напряжения измеряли на блочных микрообразцах. Модули упругости первичного и вторичного ПП имеют значения 300 МПа и 822 МПа. Предел прочности для вторичного ПП равен 29,7 МПа, а первичного – 16,4 МПа.

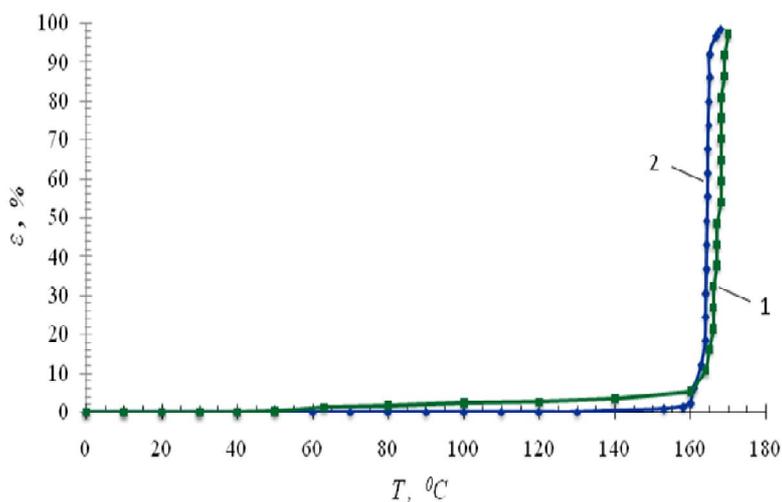


Рис.3. Термомеханические кривые первичного (1) и вторичного (2) ПП

В работе [5] проводился термомеханический анализ образцов ПП. Термомеханические кривые для образцов первичного и вторичного ПП показаны на рис.3. Хорошо видно, что кривые ПП практически идентичны; обращает на себя внимание то, что первичный ПП проявляет небольшие деформации в области температур от комнатной до температуры плавления, что связано с присутствием небольшого количества аморфной части.

На рис.4 показаны термомеханические кривые для вторичного и первичного полиэтилена. Повышение степени кристалличности приводит к повышению температуры плавления вторичного ПЭВД и к существенному изменению механических свойств. Прочность и модуль упругости вторичного ПЭВД существенно выше, чем первичного. Для пленок первичного ПЭВД прочность при растяжении составляет 12,5 МПа, модуль упругости 330 МПа, а для вторичного ПЭВД прочность равна 22.7 МПа, модуль упругости 950 МПа. В то же время удлинение при разрыве для вторичного ПЭВД (5%) значительно ниже, чем для первичного (800%).

Аскадский А.А., Попова М.Н.
Структура и свойства вторичных полиолефинов

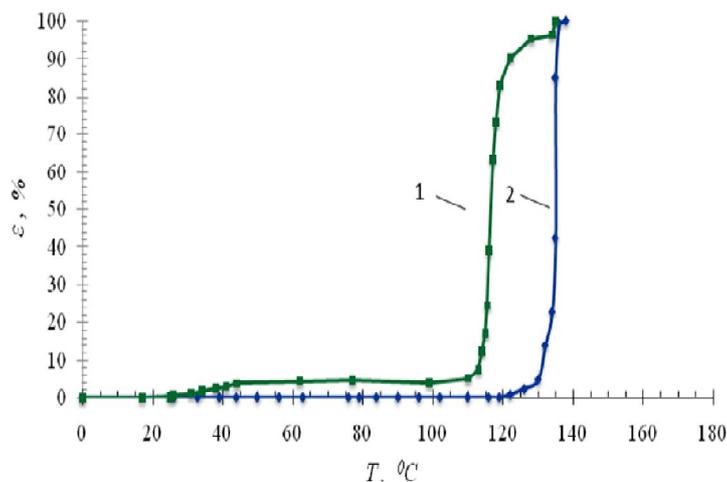


Рис.4. Термомеханические кривые первичного (1) и вторичного (2) ПЭВД

Релаксационные свойства материалов на основе первичных и вторичных полиолефинов

Измерение релаксационных свойств первичных и вторичных полиолефинов проводилось в работах [6, 7]. Исследование релаксационных процессов заключалось в измерении кривых релаксации напряжения при различных постоянных деформациях от 2 до 4% (рис.5). Можно видеть, что как начальное, так и релаксирующее напряжение для вторичного ПП существенно выше, чем для первичного при всех деформациях. Поскольку геометрические характеристики образцов были совершенно одинаковы, это свидетельствует о том, что вторичный ПП является существенно более жестким.

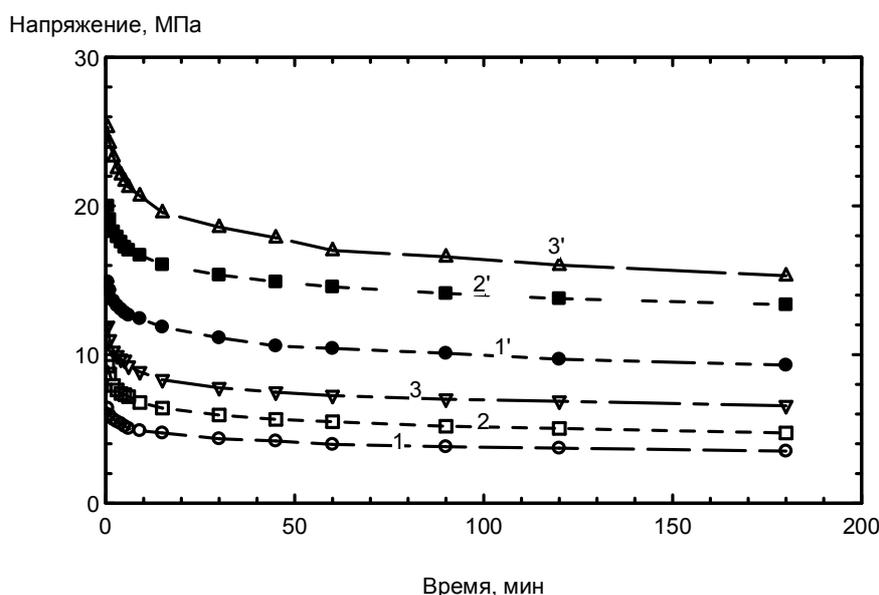


Рис.5. Кривые релаксации напряжения первичного (1-3) и вторичного (1'-3') ПП. Деформации равны: 1,1' – 2%, 2,2' – 3%, 3,3' – 4%

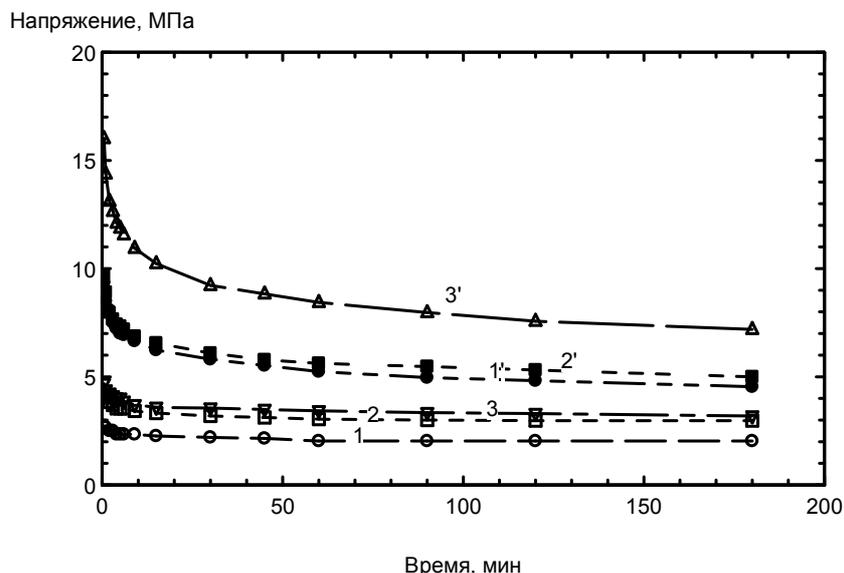


Рис.6. Кривые релаксации напряжения первичного (1-3) и вторичного (1'-3') ПЭВД. Деформации равны: 1,1' – 2%, 2,2' – 3%, 3,3' – 4%

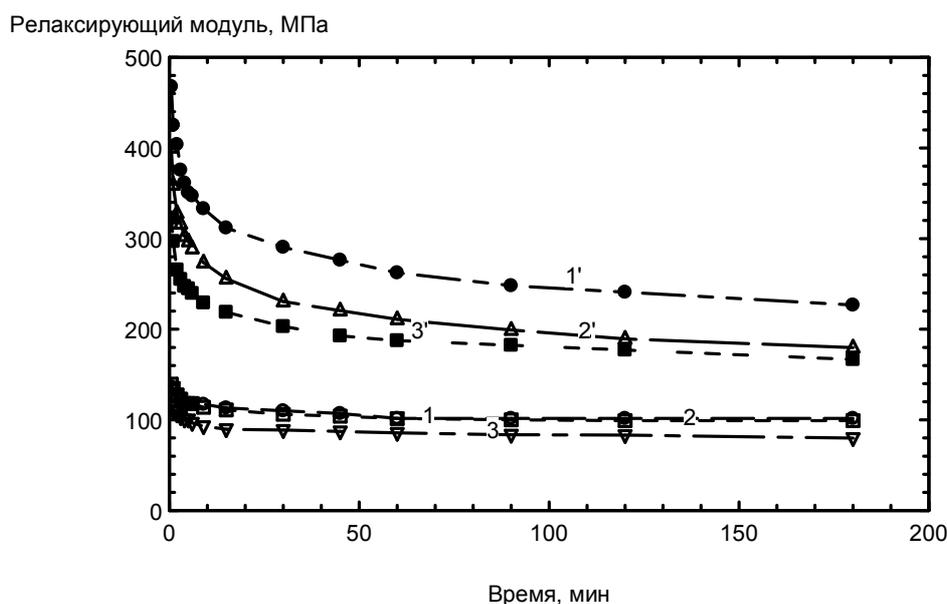


Рис.7. Кривые релаксации модуля первичного (1-3) и вторичного (1'-3') ПЭВД. Деформации равны: 1,1' – 2%, 2,2' – 3%, 3,3' – 4%

Кривые релаксации напряжения при различных значениях относительной деформации (2, 3 и 4%) для первичного и вторичного ПЭВД представлены на рис.6. При одной и той же деформации ϵ_0 кривые релаксации напряжения для первичного ПЭВД располагаются ниже, чем для вторичного. Это приводит к тому, что и для релаксирующих модулей E_r характерна та же картина (рис.7). Таким образом, для поддержания одной и той же деформации в условиях релаксации напряжения для вторичного ПЭВД требуются более значительные

напряжения. Другая особенность заключается в том, что первичный ПЭВД обнаруживает линейное механическое поведение во всем исследованном интервале деформаций ϵ_0 , в то время, как для вторичного ПЭВД нелинейное механическое поведение наблюдается уже при деформации $\epsilon_0=3\%$.

Физические свойства полиолефинов (расплавы, твердые материалы)

Исследована нулевая вязкость сдвига в зависимости от температуры [5]. Эта величина $\eta_{Cr,T}$ для температурного интервала $T_g < T < 1,2T_g$, описывается следующим выражением, предложенным Бицерано [8]:

$$\log_{10} \left[\frac{\eta_{Cr,T}}{\eta_{Cr,1,2T_g}} \right] = 26.32 \left(\frac{T_g}{T} \right)^2 - 11.11 \left(\frac{T_g}{T} \right) - 9.02,$$

где T_g – температура стеклования.

Для $T > 1,2T_g$ может быть использовано следующее выражение:

$$\log_{10} \left[\frac{\eta_{Cr,T}}{\eta_{Cr,1,2T_g}} \right] = \frac{(T_g - T)E_\eta}{2.3RTT_g},$$

где E_η – энергия активации вязкого течения, $E_\eta = \left(\frac{H_\eta}{M} \right)^3$;

H_η – функция температурной зависимости вязкости; $H_\eta = H_{\eta\text{sum}} + H_{\eta\text{str}}$;

$H_{\eta\text{sum}}$ – сумма групповых вкладов в молярную температурную функцию вязкости;

T_g – температура стеклования, $\eta_{Cr,T}$ – нулевая вязкость сдвига при температуре T , $\eta_{Cr,1,2T_g}$ – нулевая вязкость сдвига при температуре $1,2T_g$.

Результат расчета нулевой вязкости сдвига для полиэтилена при различных температурах показан на рис.8.

Зависимость нулевой вязкости сдвига η_0 от молекулярного веса M_w оценена с помощью известных соотношений, описывающих эти зависимости при малой молекулярной массе (ур.1) и большой молекулярной массе (ур.2), с точкой пересечения при M_{cr} .

$$\eta_0(T, M_w) = \eta_{cr}(T) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{cr}} \right) \quad (\text{для } M_w \leq M_{cr}) \quad (1)$$

$$\eta_0(T, M_w) = \eta_{cr}(T) \cdot \left(\frac{M_w}{M_{cr}} \right)^{3.4} \quad (\text{для } M_w > M_{cr}) \quad (2)$$

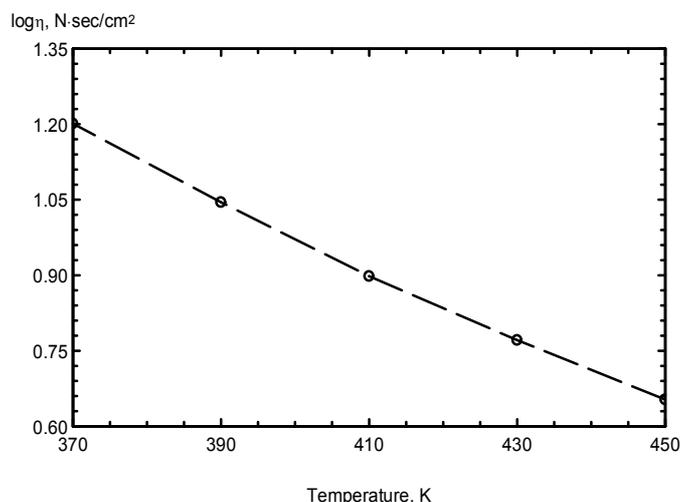


Рис.8. Зависимость нулевой вязкости сдвига от температуры для полиэтилена

Величина M_{cr} оценивалась с помощью соотношения $M_{cr}=2M_e$, где M_e – молекулярный вес между физическими зацеплениями цепей. Величина M_e рассчитывается с помощью следующего уравнения $M_e = \frac{3\rho RT}{E_{r,nl}}$, где ρ – плотность полимера, $E_{r,nl}$ – равновесный модуль высокоэластичности в области плато, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, при которой рассчитывается равновесный модуль высокой эластичности. Обычно $T=T_g+50$. Расчеты проведены [9] с помощью ЭВМ-программы «Каскад», разработанной в ИНЭОС РАН.

Для полиэтилена величина $E_{r,pl}=1,72$ МПа=17,2 кг/см². Температура стеклования равняется $T_g=214$ К, $\rho=0,88$ г/см³ (все эти величины рассчитаны с помощью ЭВМ-программы «Каскад»). В соответствии с приведенным уравнением $M_e=3380$. Величина критической молекулярной массы данного полимера $M_{cr}=6760$. Величина нулевой вязкости сдвига при M_{cr} равна 15,9 Н·сек/см² при 370К (рассчитана с помощью подхода Дж.Бицерано). Зависимости η_0 от M_w для полиэтилена показаны на рис.9 и 10. Поскольку вязкость расплавов полимеров существенно зависит от их молекулярного веса, то если полимер имеет широкое распределение по молекулярным массам (ММР), то вязкость полимера будет зависеть от типа и характера ММР.

Для расчетов в работе [10] использовано распределение Пуассона, описывающего ММР. Как известно, распределение Пуассона описывается функцией $P_k(\lambda) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda}$, где k - номер появляющегося события, возможность которого дается данной функцией; $k!$ – факториал от k ; λ – положительное реальное число, равное ожидаемому числу появления событий в заданном

Аскадский А.А., Попова М.Н.
Структура и свойства вторичных полиолефинов

интервале. Если мы берем $\lambda=4$ и $k=1, 2, \dots, 10$, получаем следующее распределение Пуассона (рис.11).

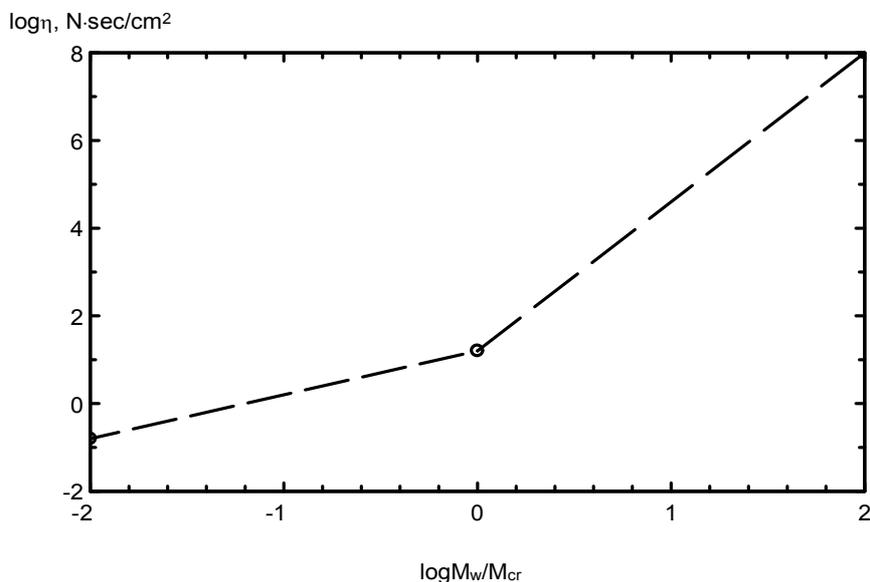


Рис.9. Зависимость нулевой вязкости сдвига для полиэтилена, как функция средневесовой молекулярной массы M_w , описываемая двумя уравнениями (24) и (25) с точкой пересечения при критической молекулярной массе M_{cr}

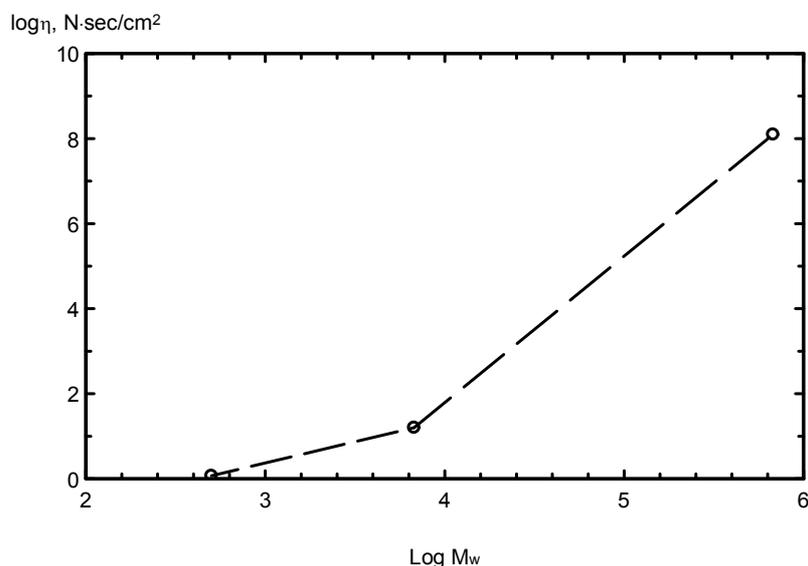


Рис.10. Зависимость вязкости от молекулярного веса полиэтилена

В соответствии с распределением Пуассона, показанном на рис.11, в работе [5] рассчитаны величины вязкости для полиэтилена по формулам (1) и (2). Можно видеть (рис.12), что распределение по вязкости является ассиметричным. Причина заключается в том, что влияние длинных цепей на вязкость более заметно, чем влияние коротких цепей.

Аскадский А.А., Попова М.Н.
Структура и свойства вторичных полиолефинов

Влияние степени кристалличности на физические свойства полимеров, в частности на температуру размягчения, рассмотрено в работе [5, 9].

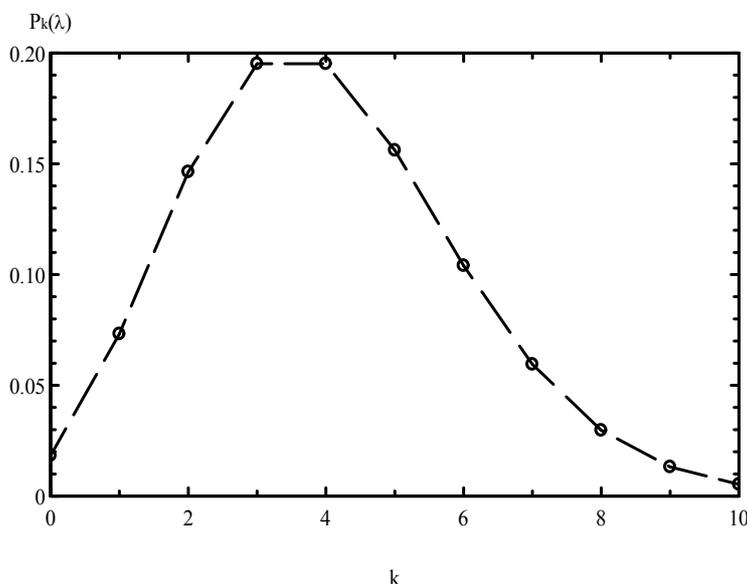


Рис.11. Распределение Пуассона при $\lambda = 4$ и $k = 1, 2, \dots, 10$

Температура размягчения для реального образца T_α , состоящего из аморфных и кристаллических частей, оценивалась из полученного в цитируемой работе соотношения:

$$\frac{T_\alpha}{T_0} = (1 - \alpha_{кр}) \exp \left[\frac{1}{2} \frac{V_0}{\beta U} \frac{(\rho_a - \rho_{кр})^2}{\rho_a^2} \alpha_{кр}^2 \right] + \alpha_{кр} \frac{T_m}{T_0}, \quad (3)$$

где T_α - температура размягчения образца при кристалличности $\alpha_{кр}$, βU - внутренняя энергия, умноженная на коэффициент изотермического расширения, ρ_a и $\rho_{кр}$ - плотности аморфного и кристаллического полимера, T_m - точка плавления кристаллического полимера. Для того чтобы определить βU , использовался тот факт, что температура размягчения равна температуре плавления при $\alpha=1$. Тогда для βU получено:

$$\beta U = \frac{1}{2} V_0 \frac{(\rho_a - \rho_{кр})^2}{\rho_a^2 (\ln T_m - \ln T_0)}$$

Для полиэтилена (-CH₂-CH₂-), параметры которого известны: $\rho_{кр}=1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ (орторомбическая элементарная ячейка), $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_n = 34,2 \text{ \AA}^3$, $T_0=213\text{К}$ (рассчитано по ЭВМ-программе «Каскад»), $\rho_a=0,907 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $T_m=410\text{К}$, $V_0=30,9 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$, и $\beta U=0,248 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$, получена зависимость температуры размягчения аморфных областей от степени кристалличности в виде:

$$T_{\alpha} = T_0 \exp(0.654 \alpha_{кр}^2) \quad (4)$$

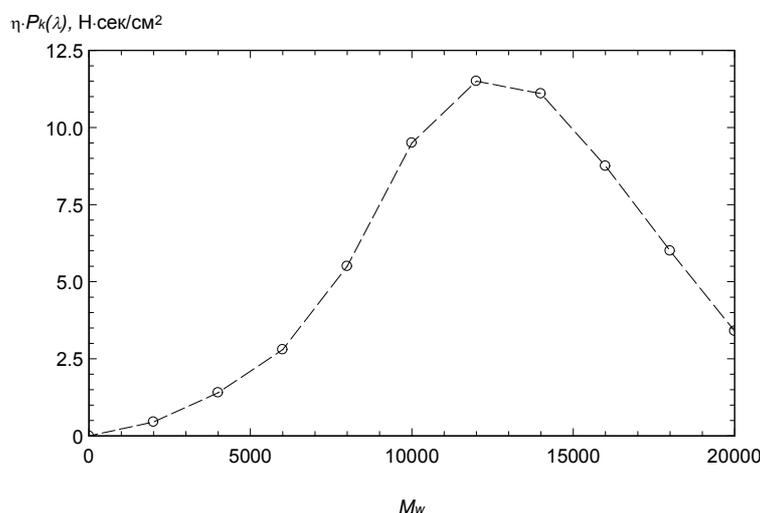


Рис.12. Дифференциальная функция распределения вязкости полиэтилена. Величины вязкости рассчитаны по формуле (24) для $M_w \leq 6760$ и по формуле (25) для $M_w > 6760$

Рис.13 представляет зависимость T_{α} от степени кристалличности $\alpha_{кр}$ для аморфных областей полимера. При низкой степени кристалличности температура размягчения слабо зависит от $\alpha_{кр}$, но затем быстро увеличивается и приближается к температуре плавления. Зависимость температуры размягчения полимера, состоящего из аморфных и кристаллических областей, рассчитывается уравнением [5, 9]:

$$T_{\alpha} = (1 - \alpha_{кр}) T_0 \exp(0.654 \alpha_{кр}^2) + \alpha_{кр} T_m \quad (5)$$

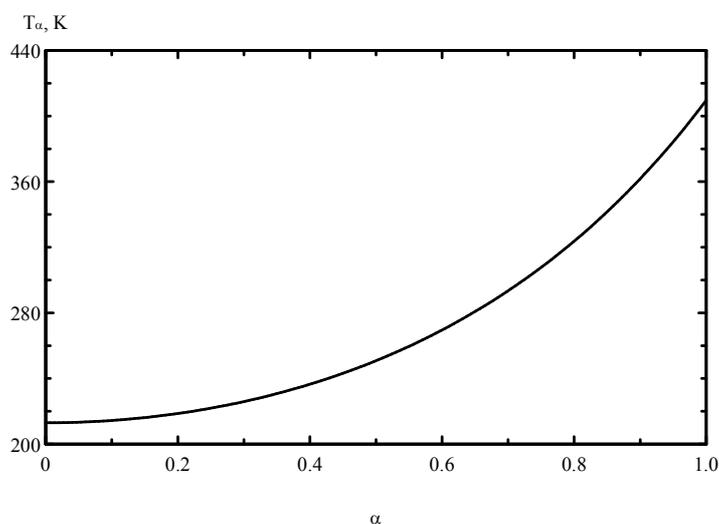


Рис.13. Зависимость температуры размягчения от степени кристалличности $\alpha_{кр}$ для аморфных областей полиэтилена (орторомбическая кристаллическая структура)

Аскадский А.А., Попова М.Н.
Структура и свойства вторичных полиолефинов

Зависимость температуры размягчения от степени кристалличности для ряда полимеров представлена на рис.14. Развита в работе [5] расчетная схема имеет общее значение и пригодна для описания полимеров любого химического строения.

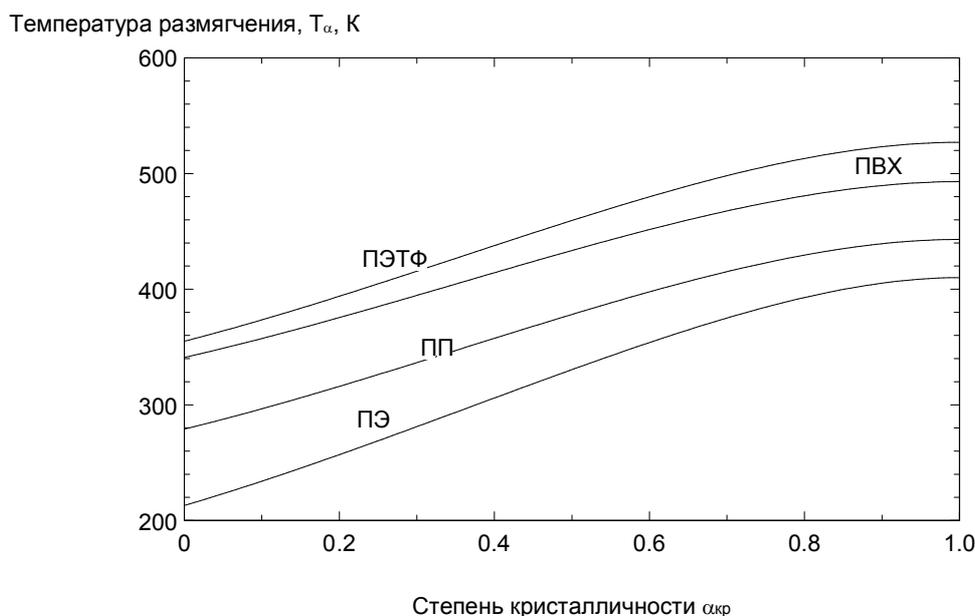


Рис.14. Зависимость температуры размягчения от степени кристалличности для ряда полимеров

Влияние кристаллитов на механические свойства полимеров описывалось в предположении, что кристаллиты играют роль эффективных узлов сетки (junctions). Обобщенное уравнение (30) для оценки модуля эластичности полимеров в высокоэластическом состоянии получено в работах [11, 12].

$$E = \frac{3\rho_n RT \left(1 + \frac{\beta}{n}\right)}{M_c} \quad (6)$$

где ρ_n – плотность полимера, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, n – среднее число повторяющихся звеньев линейных цепей, находящихся в межузловых фрагментах. Окончательная формула (7) позволяет провести расчет модуля высокоэластичности в зависимости от концентрации кристаллитов $\alpha_{кр}$, их объема, и параметров: $v_{кр}$, ρ_a , $\rho_{кр}$. Все параметры рассчитываются с помощью ЭВМ-программы «Каскад».

Аскадский А.А., Попова М.Н.
Структура и свойства вторичных полиолефинов

$$E = \frac{3\rho_a RT \left(1 + \frac{M_0 \alpha_{кр} [\alpha_{кр} (\rho_a - \rho_{кр}) + \rho_{кр}]}{0.6022 (1 - \alpha_{кр}) \rho_{кр} \rho_a \left(\sum_i \Delta V_i \right)_n} \right)}{\frac{0.6022 (1 - \alpha_{кр}) \rho_{кр} \rho_a \nu_{кр}}{\alpha_{кр} [\alpha_{кр} (\rho_a - \rho_{кр}) + \rho_{кр}]}} \quad (7)$$

Можно видеть, что модуль высокоэластичности увеличивается с концентрацией кристаллитов (рис.15), и чем меньше размер кристаллитов, тем большим модулем высокоэластичности обладает полимер. Причина заключается в том, что имеется конкуренция между β – величиной, зависящей от объема кристаллита, и величиной M_c . Небольшие кристаллиты обеспечивают резкое уменьшение M_c при одной и той же их концентрации и уменьшение величины β . Обе эти характеристики входят в выражение (7), и влияние M_c больше, чем влияние β . Рис.16 отражает этот факт.

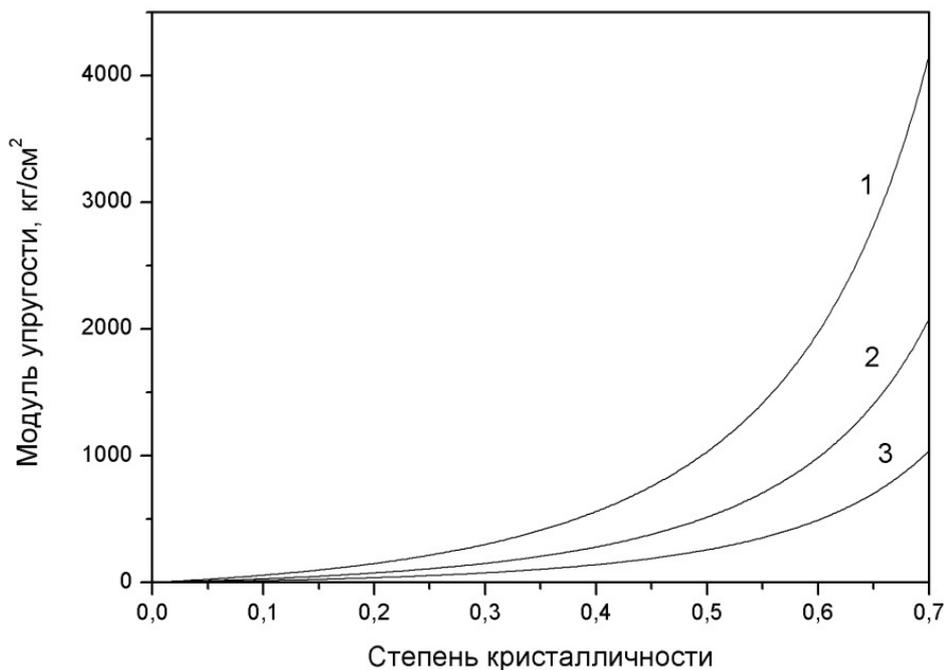


Рис.15. Зависимости модуля упругости ПЭ от степени кристалличности $\alpha_{кр}$ при трех значениях объема кристаллитов $\nu_{кр}$: 1) 250Å^3 ; 2) 500Å^3 ; 3) 1000Å^3

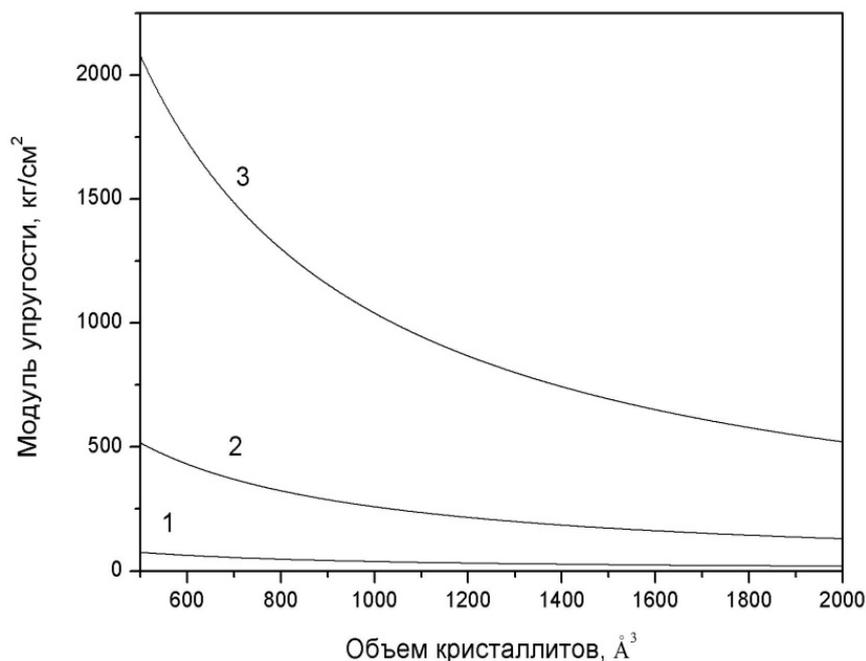


Рис.16. Зависимости модуля упругости ПЭ от объема кристаллитов $v_{кр}$ при трех значениях степени кристалличности $\alpha_{кр}$: 1) 0.2; 2) 0.5; 3) 0.7

Влияние кратности переработки на основные физико-механические свойства вторичных полимеров

В результате исследования физико-механических свойств вторичных полиолефинов установлено [13], что разрушающее напряжение при сжатии и изгибе вторичных полиэтилена и полипропилена возрастает на 3,35-16,50% при 3-4 кратной переработке полиолефинов (рис.17). Повышение прочности вторичных полиэтилена и полипропилена при многократной переработке обусловлено ростом степени кристалличности полиолефинов из-за увеличения концентрации неорганических примесей, поступающих в полимер при переработке. При 5-и кратной переработке прочность при сжатии и изгибе вторичного полиэтилена незначительно снижается и составляет 14,06 и 22,25 МПа (табл.1), а для вторичного полипропилена эти показатели равны 33,23 и 36,50 МПа соответственно (табл.2).

Разрушающее напряжение при растяжении вторичных полиэтилена и полипропилена, как показано в работе [13], также возрастает при 3-4 кратной переработке полиолефинов, что можно наблюдать по рис.17. В тоже время относительное удлинение при разрыве вторичного полиэтилена и полипропилена линейно снижается с увеличением кратности переработки полиолефинов (рис.18): с 6 до 4% для ПЭВД и с 19,8 до 16,5% для полипропилена.

Аскадский А.А., Попова М.Н.
Структура и свойства вторичных полиолефинов

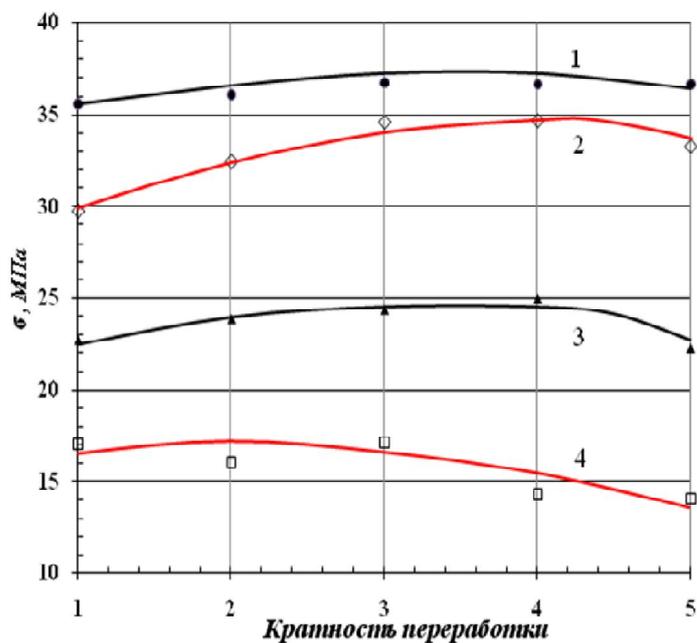


Рис.17. Зависимости разрушающего напряжения при сжатии (2,4) и изгибе (1,3) вторичных полиолефинов от кратности переработки: 1,2 – полипропилен; 3,4 – ПЭВД

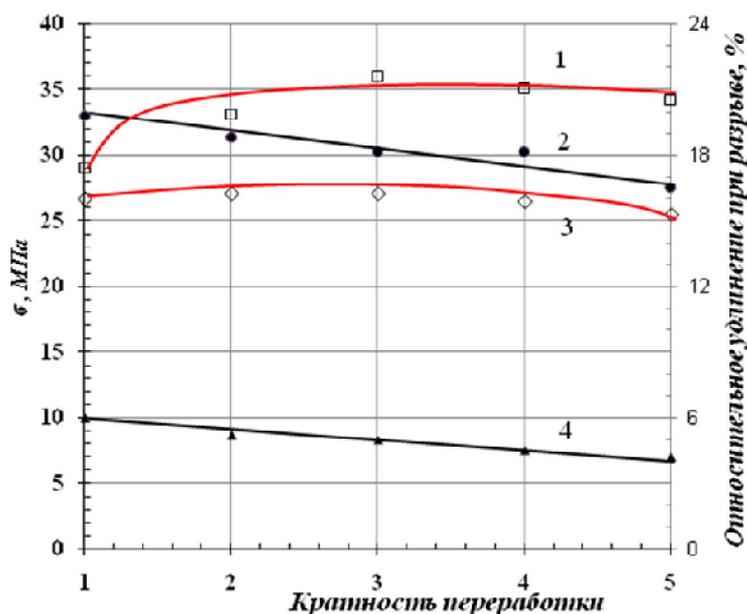


Рис.18. Зависимости разрушающего напряжения при растяжении (1,3) и относительного удлинения при разрыве (2,4) вторичных полиолефинов от кратности переработки: 1,4 – ПЭВД; 2,3 – полипропилен

Твердость по Бринеллю вторичных полиолефинов (рис.19) монотонно повышается с ростом кратности переработки термопластичного сырья. В то же время удельная ударная вязкость вторичных полиолефинов, показанная на

Аскадский А.А., Попова М.Н.

Структура и свойства вторичных полиолефинов

рис.18, практически не зависит от кратности переработки. Характер зависимостей прочности полиолефинов от кратности переработки для вторичных полиэтилена и полипропилена идентичен (рис.20).

Таблица 1

Влияние кратности переработки на физико-механические свойства ПЭВД

| Наименование показателя | Кратность переработки | | | | |
|---|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Разрушающее напряжение МПа при: растяжении | 29,00 | 33,02 | 35,90 | 35,03 | 34,15 |
| сжатию | 17,00 | 16,02 | 17,07 | 14,32 | 14,06 |
| изгибе | 22,70 | 23,82 | 22,48 | 24,95 | 22,25 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 6,00 | 5,22 | 4,98 | 4,50 | 4,20 |
| Твердость по Бринеллю, МПа | 34,50 | 34,88 | 35,76 | 37,91 | 37,03 |
| Удельная ударная вязкость, кДж/м ² | 7,10 | 7,05 | 6,98 | 6,98 | 7,08 |

Таблица 2

Влияние кратности переработки на физико-механические свойства полипропилена

| Наименование показателя | Кратность переработки | | | | |
|---|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Разрушающее напряжение МПа при: растяжении | 26,60 | 26,99 | 26,99 | 26,41 | 25,44 |
| сжатию | 29,70 | 32,39 | 34,53 | 34,61 | 33,23 |
| изгибе | 35,50 | 32,15 | 36,70 | 36,58 | 36,58 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 19,80 | 17,64 | 18,14 | 18,14 | 16,47 |
| Твердость по Бринеллю, МПа | 45,60 | 50,12 | 50,51 | 50,74 | 52,69 |
| Удельная ударная вязкость, кДж/м ² | 5,40 | 5,25 | 5,29 | 5,28 | 5,20 |

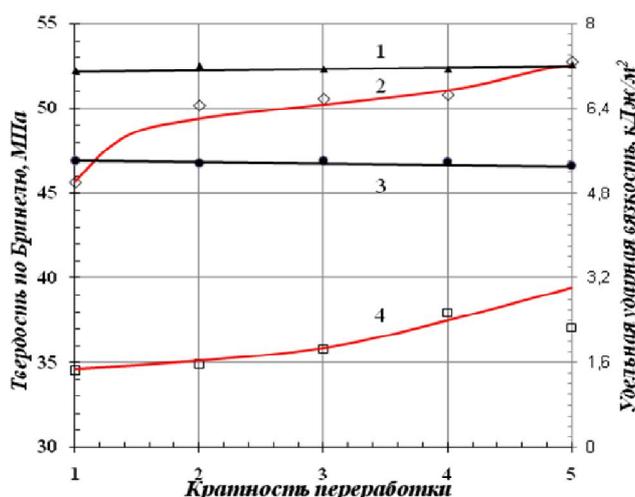


Рис. 19. Зависимость удельной ударной вязкости (1, 3) и твердости по Бринеллю (2, 4) вторичных полиолефинов от кратности переработки: 1, 4 – ПЭВД; 2, 3 – полипропилен

Аскадский А.А., Попова М.Н.
Структура и свойства вторичных полиолефинов

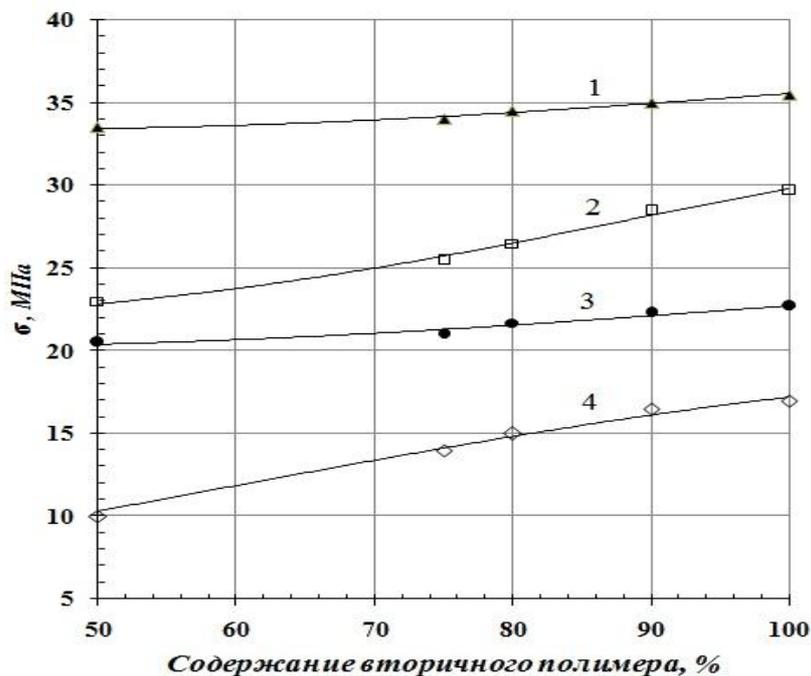


Рис.20. Зависимости разрушающего напряжения при сжатии (2, 4) и при изгибе (1, 3) смеси полиолефинов от содержания вторичного полимера: 1, 2 – полипропилен; 3, 4 – ПЭВД

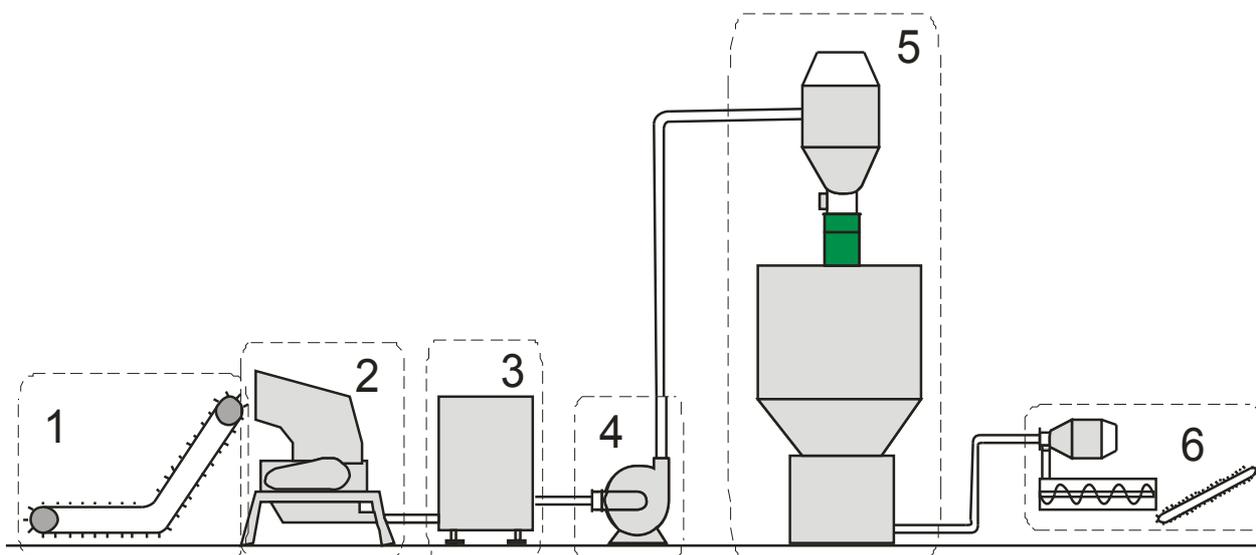


Рис.21. Схема вторичной переработки ПО в гранулы: 1 – узел сортировки отходов; 2 – дробилка; 3 – моечная машина; 4 – центрифуга; 5 – сушильная установка; 6 – гранулятор

Технология переработки вторичных полиолефинов [14] состоит из следующих этапов, которые продемонстрированы на рис.21: разборка и сортировка отработанных изделий из полиолефинов, мойка, измельчение,

Аскадский А.А., Попова М.Н.

Структура и свойства вторичных полиолефинов

дробление отходов, гранулирование. Методом литья под давлением или методом литьевого прессования из гранул изготавливают изделия специального назначения.

Контакты

Contact information

e-mail: andrey@ineos.ac.ru

popovavologda@yandex.ru

Библиографический список:

1. Свойства полимерных смесей, содержащих отходы полистирольных пластиков / В.С.Гальперин, Т.А.Немова, В.В.Шербак и др. // Пластические массы, 1983, № 4. С.16-17.
2. Рыбальский Н. Г. Федеральная целевая программа «Отходы» / Н.Г.Рыбальский, И.И.Потапов // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 1996, № 6.
3. Олейник П.П. Организация системы переработки строительных отходов / П.П.Олейник, С.П.Олейник.– М.: Изд-во МГСУ, 2009, 251 с.
4. Попова М.Н., Голованов А.В., Соловьева Е.В. Особенности молекулярной структуры полимеров и ее влияние на основные физико-механические свойства полимерных материалов // Материалы седьмой всероссийской научно-технической конференции «Вузовская наука – региону». - В 2-х т.- Вологда: ВоГТУ, 2009.- Т.1. С.225-227.
5. Попова М.Н. Структура и свойства вторичных поливинилхлорида и полиолефинов. Рукопись докторской диссертации, 2011. ИНЭОС РАН.
6. Аскадский А.А., Голованов А.В., Пахнева О.В., Попова М.Н. и др. Анализ релаксации напряжения в нелинейной области механического напряжения // Высокомолекулярные соединения. 2009. Т.51. № 5. С.838-844.
7. Попова М.Н., Аскадский А.А., Голованов А.В. и др. Сравнительный анализ релаксационных свойств первичного и вторичного полипропилена // Пластические массы, 2009, № 6. С.40-45.
8. Bicerano J. Prediction of Polymer Properties. New-york; Marcel Dekker, Inc. 1996.
9. Askadskii A.A. Russian Polymer News, 1999, 4, 34.
10. Лопатин В.В., Аскадский А.А. Полиакриламидные гидрогели в медицине. М.: Научный Мир, 2004.
11. Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers. Cambridge International Silence Publishing, Cambridge, 2003.
12. Аскадский А.А. Возможности предсказания свойств линейных и сетчатых полимеров и компьютерного синтеза полимеров с заданными свойствами. Глава 18 в книге «Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров». М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009.
13. Попова М.Н., Голованов А.В., Рябов А.В. Физико-механические свойства материалов, изготовленных из полимерных отходов ЛПУ // Конструкции из композиционных материалов. 2006. Вып.2.
14. Попова М.Н., Аскадский А.А., Голованов А.В. и др. Исследование возможности использования вторичного полипропилена при изготовлении изделий различного назначения // Экология промышленного производства. 2009. Вып.3. С.54-61.

Reference:

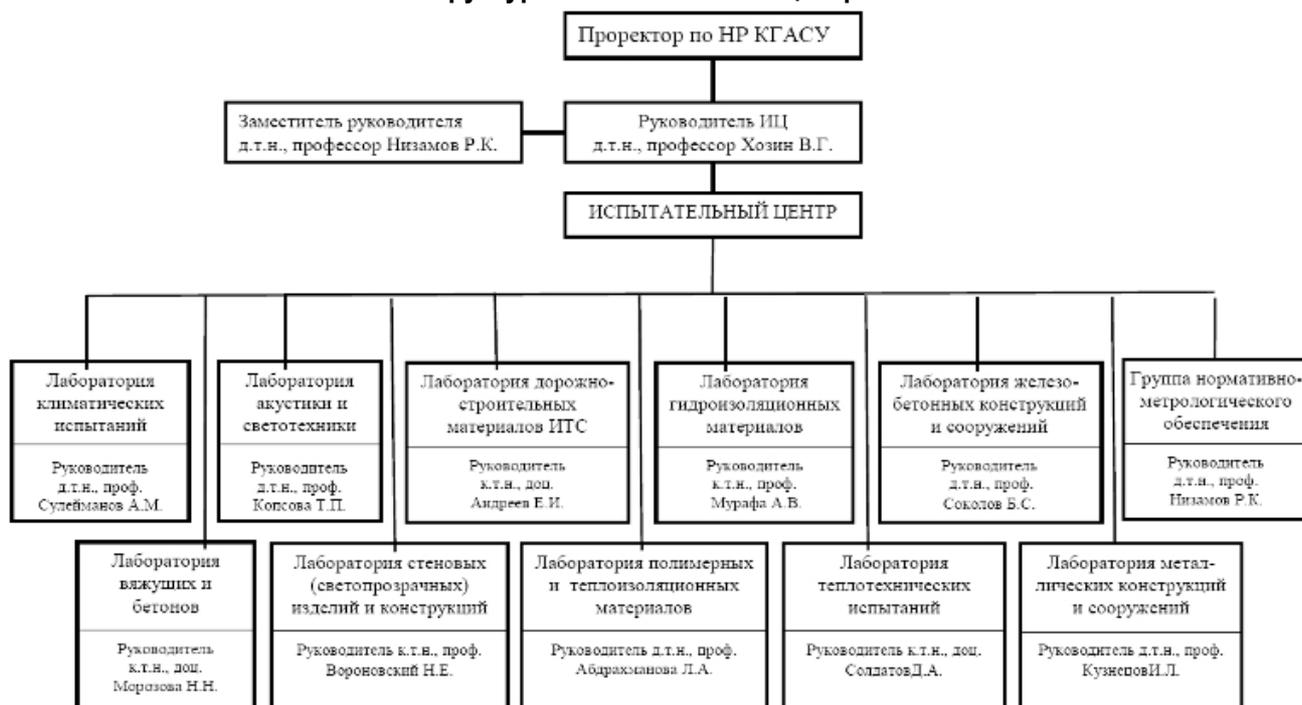
1. Properties of polymer mixtures containing waste polystyrene plastics / V.S.Galperin, T.A.Nemova, V.V.Sherbak etc. // *Plastics*, 1983, № 4. P.16-17.
2. *Rybalskiy N.G.* Federal target program "Waste" / N.G.Rybalsky, I.I.Potapov // *Scientific and technical aspects of environmental protection*, 1996, № 6.
3. *Oleinik P.P.* Organization of recycling construction waste / P.P.Oleynik, S.P.Oleynik. - Moscow: Publishing House of the MGRS, 2009, 251 p.
4. *Popova M.N., Golovanov A.V., Solovyova E.V.* Features of the molecular structure of polymers and its influence on basic physical and mechanical properties of polymeric materials // *Proceedings of the Seventh All-Russian Scientific and Technical Conference "University Science - region."* - In 2 Vols - Vologda: Toggle, 2009. - Vol.1. P.225-227.
5. *Popova M.N.* Structure and properties of polyvinyl chloride and secondary polyolefins. Manuscript doctoral dissertation in 2011. INEOS.
6. *Askadskii A.A., Golovanov A.V., Pahneva O.V., Popova M.N. etc.* Analysis of stress relaxation in the nonlinear region of the stress // *Polymer*. 2009. T.51. N 5. S.838-844.
7. *Popova M.N., Askadskii A.A., Golovanov A.V. etc.* Comparative analysis of the relaxation properties of primary and recycled polypropylene // *Plastics*, 2009, № 6. P.40-45.
8. *Bicerano J.* Prediction of Polymer Properties. New-york; Marcel Dekker, Inc. 1996.
9. *Askadskii A.A.* Russian Polymer News, 1999, 4, 34.
10. *Lopatin V.V., Askadskii A.A.* Polyacrylamide hydrogels in medicine. Moscow: World Scientific, 2004.
11. *Askadskii A.A.* Computational Materials Science of Polymers. Cambridge International Silence Publishing, Cambridge, 2003.
12. *Askadskii A.A.* Ability to predict properties of linear and cross-linked polymers and computer synthesis of polymers with desired properties. Chapter 18 in the book "Computer modeling methods for the study of polymers and biopolymers." Moscow Book House "LIBROKOM", 2009.
13. *Popova M.N., Golovanov A.V., Ryabov A.V.* Physical and mechanical properties of materials made from plastic waste LPU // composite structures. 2006. Issue 2.
14. *Popova M.N., Askadskii A.A., Golovanov A.V. etc.* The possibility of using recycled polypropylene in the manufacture of products for different purposes // *Ecology of industrial production*. 2009. Issue 3. P.54-61.

Здесь могла быть ваша реклама

Реклама

В 1996 году для целей сертификации и проведения независимых и специализированных испытаний строительных материалов и изделий был создан единственный, аккредитованный в Системе Госстроя России, испытательный центр «Татстройтест» при Казанском государственном архитектурно-строительном университете (руководитель центра Хозин В.Г.), который продолжает успешно функционировать в Татарстане и в РФ и по сей день (<http://www.kgasu.ru/sved/structure/nipp/ic>).

Структура испытательного центра



24 июня 2010г. в Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии был выдан Аттестат аккредитации испытательной лаборатории (центра) № РОСС RU.0001.22СП28.



Члены кафедры ТСМИК являются экспертами, имеющими сертификаты Госстроя РФ. В номенклатуру продукции, испытываемой лабораториями ИЦ «Татстройтест», входят все виды строительных материалов, изделий и конструкций из керамики, бетона, дерева, стекла, металлов, полимерных материалов. Проводятся сертификационные испытания строительной продукции с выдачей сертификата Госстроя России и Госстандарта.

УДК 691.175.5/.8

КИМЕЛЬБЛАТ Владимир Израилевич, д.т.н., профессор Казанского национального исследовательского технологического университета, Казань, Россия

KIMELBLAT Vladimir I., Ph.D., Professor of Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

ТРУБОПРОВОДЫ ИЗ ТЕРМОПЛАСТОВ

THERMOPLASTICS PIPES

Краткая история трубопроводов (труб) из ПВХ и полиолефинов, главным образом из полиэтилена. Конструкции трубопроводов из термопластов: труб и фитингов (монолитных, диаметром до 2400 мм из полиэтилена, а также витых и гофрированных). Описаны виды фитингов, муфт под сварку. Приводятся виды полимеров для производства труб и фитингов в России: ПЭ, ПВХ, ПП и др. Приводится сравнительная характеристика их свойств, связь с молекулярной структурой полимера (ММР, ММ, разветвленность). Приводятся методы оценки структуры и свойств полимеров для труб. Описан процесс сварки труб из полиолефинов, требования и НТД, квалификации сварщиков, роль их образования.

Библиография – 41 ссылка.

A Brief History of pipelines (pipes) of PVC and polyolefins, mainly of polyethylene. Construction of pipelines of thermoplastics: pipes and fittings (monolithic with a diameter up to 2400 mm of polyethylene and spiral, corrugated). The types of fittings, couplings for welding are described. The article considers the kinds of polymers for the production of pipes and fittings in Russia: PE, PVC, PP, etc.; the comparative characteristics of their properties, the relationship with the molecular structure of the polymer (MWD, MM, branching). There are the methods of evaluation of the structure and properties of polymers for pipes. Describes the process pipe welding of polyolefins, requirements and NTD, qualification of welders, the role of their education.

References - 41 ref.

Ключевые слова: трубы, термопласты, полиолефины, фитинги, сварка, полиэтиленовые трубопроводы, полипропилен.

Key words: pipe, thermoplastic, polyolefins, fittings, welding, polyethylene pipelines, polypropylene.

Полимерные трубопроводные системы по многим монтажно-эксплуатационным и, соответственно, экономическим показателям значительно превосходят традиционные трубопроводы, поэтому применение полимерных труб является магистральным направлением технического прогресса в области сооружения трубопроводных систем различного назначения. Как показывает мировая практика, в высокоразвитых странах полимерные трубы уже вытеснили традиционные трубы из ряда сфер применения и объем их производства является объективным критерием уровня технического развития.

Полимерные трубы имеют примерно столетнюю историю. Первые трубы изготавливались из композиции на основе поливинилхлорида (ПВХ) методом штранг-прессования и использовались для нужд пневмопочты. В 30-е годы XX века подобные трубы применяли для водно-хозяйственных целей в Германии и Голландии, причем по утверждению специалистов эти трубопроводы продолжают эксплуатироваться.

Бурное развитие нефтепереработки нефтехимии после второй мировой войны позволило создать надежную сырьевую базу для достаточно материалоемкого трубного производства. При этом наряду с расширением применения композиций ПВХ и хлорированного ПВХ появились многочисленные полиолефины трубного назначения: гомополимеры и сополимеры этилена (ПЭ), полипропилена (ПП) и полибутена. В настоящее время в трубном производстве, также, получили широкое применение сшитые полиэтилены (ПЭС), поливинилиденфторид, полиамиды, полиуретаны, и другие полимеры, например в виде армирующих элементов или вспененных теплоизолирующих слоев.

Создание новых эффективных полимерных труб является одним из наиболее значимых и поучительных примеров решения материаловедческих задач. Исследования и технологические разработки развиваются путем интегрирования физико-химических теорий о молекулярной и надмолекулярной структурах полимеров с актуальными положениями механики полимеров. Новые идеи в области катализа синтеза полимеров, объединяются с достижениями химической технологии синтеза полимеров, дизайна композиций и актуальными новациями в технологии переработки полимеров.

В странах с теплым климатом на рынке традиционно преобладают трубы из ПВХ. На севере Европы, и в Канаде строители отдают предпочтение морозостойкому ПЭ. Впрочем, заметна глобальная тенденция по вытеснению ПВХ полиолефинами, в частности по экологическим соображениям.

Так в США, где традиционно доминируют трубы из ПВХ, наблюдается рост производства различных полиолефиновых труб (примерно 8% в год),

причем 90% рынка ПЭ приходится на полиэтилены высокой плотности. Важной причиной таких тенденций считают признание комплекса преимуществ полиэтилена. В Северной Америке расположено 225 заводов по выпуску ПЭ труб, которые потребляют около 1400 тыс. тонн ПЭ. Интенсивное развитие мирового рынка ПЭ труб прогнозируется до 2015 года включительно [1]. Наиболее высокие темпы развития рынка ПЭ труб демонстрирует КНР.

Стройиндустрия является США крупнейшим в мире потребителем полимерных труб. В Европе, самый крупный производитель полимерных труб – европейский локомотив экономики – Германия.

Первый полиэтиленовый трубопровод, в СССР, был сооружен в 1954г.

В последующие годы в СССР была создана необходимая научно-техническая база для производства и применения полимерных труб. Здесь уместно отметить важную роль Д.Ф.Кагана и его многочисленных учеников. Вместе с тем, в связи с отсутствием надежной сырьевой базы производства труб, до 1981г. полимерные трубопроводы оставались опытно-экспериментальными объектами. Затем, после пуска 2-х заводов-производителей специального трубного ПЭ в Казани и Буденовске, а также крупнейшего Казанского трубного завода, ПЭ трубы заняли достойное место в строительстве трубопроводных систем различного назначения.

За последние 20 лет в России построено несколько десятков новых крупных трубных заводов и предприятий по производству полимерных фитингов общей мощностью несколько сот тысяч тонн в год. Крупнейшее предприятие отрасли, Группа компаний «Полипластик», достигло уровня 170 тыс. тонн в год и продолжает наращивать производство труб различных конструкций, а также фитингов. Таким образом, создана надлежащая материальная база для расширения строительства полимерных трубопроводов различного назначения.

Для России полимерные трубопроводы особенно важны по целому ряду причин, в частности ввиду износа коммунальных и промышленных сетей.

Традиционные технологии строительства и ремонта трубопроводов из металлов, железобетона, керамики, асбоцемента и стекла требуют слишком значительных трудовых, финансовых и временных затрат и не соответствуют современным экологическим требованиям.

Конструкции термопластичных труб и фитингов

Конструкции труб постоянно совершенствуются [3]. Активно развивается производство многослойных гладких труб, тонкостенных оболочек теплотрасс с металлическим сердечником, металлополимерных труб, гибких предизолированных теплотрасс, армированных труб и шлангов,

Кимельблат В.И.
Трубопроводы из термопластов

гофрированных (однослойных, двух- и трехслойных) и профилированных (витых) труб, диаметр которых достиг 5000 мм.

Появление труб новых конструкций не тормозит прогресс рынка монолитных (гладких) труб, которые в глазах проектировщиков, строителей и эксплуатирующих организаций сохраняют преимущества по параметрам продольной жесткости, сопротивлению внутреннему давлению, стойкости к абразивному износу. Технологичность контактной сварки встык, надежность стыковых соединений монолитных труб между собой и с различными соединительными деталями объясняют то предпочтение, которое оказывают многие потребители монолитным трубам.

В последние годы в промышленной практике освоено производство и применение монолитных труб диаметром 2000 мм, а также рекордных, диаметром 2400 мм [4]. Таким образом, мировой опыт свидетельствует, что тенденция увеличения диаметров монолитных полиэтиленовых труб носит устойчивый характер и не исчерпала себя. Более того, можно говорить о некотором отставании отечественных производителей труб больших диаметров.

В этом контексте следует оценивать реализованные в 2011г. проекты крупнейшего производителя полимерных труб Группы компаний «Полипластик» по выпуску однослойных, многослойных труб супербольших монолитных труб [5] и сравнительно молодой, энергично развивающейся Казанской фирмы ЗАО «Техстрой» по организации производства монолитных полиэтиленовых труб диаметром до 1600мм (рис.1).

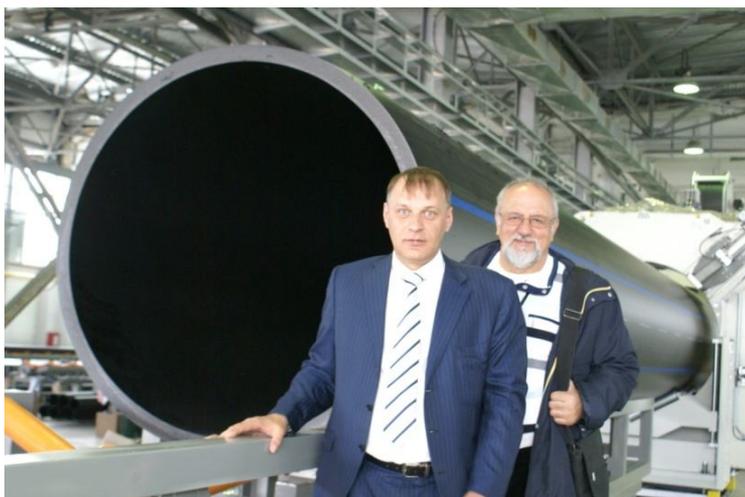


Рис.1. Первая ПЭ труба Ø1600 мм, выпущенная в России

В основе классификации напорных, как правило, монолитных труб, лежат: природа полимера, величина минимальной длительной прочности

Кимельблат В.И.
Трубопроводы из термопластов

материала MRS, стандартное размерное отношение диаметра и толщины стенки SDR, номинальный диаметр и указатель назначения (для газопроводов, питьевой воды, горячей воды, систем отопления, каналов кабелей и т.д.).

Важным критерием для классификации гофрированных и витых труб является показатель кольцевой жесткости SN, который меняется от 2 кН/м² для самых легких труб до 16 кН/м² для труб армированных металлом.

Параллельно с развитием конструкций труб разрабатываются новые и совершенствуются конструкции фитингов. Соединительные детали можно классифицировать по примененным материалам (и их MRS) и видам (например, тройники, отводы, втулки под фланец, седелки и т.д.), а также по толщине стенки подсоединительной части и SDR. Поскольку на эксплуатационное давление фитингов влияет много конструктивных и технологических факторов, максимальное рабочее давление (MOP) учитывают дополнительно. Фитинги различают также по способу соединения с трубами, методу сварки или склейки, способности передавать осевую нагрузку, компенсировать осевые деформации и разборности.



Рис.2. Литые фитинги из ПЭ под сварку нагретым инструментом и муфтовую электродиффузионную сварку

Поскольку метод изготовления фитинга оказывается принципиально важным для определения его эксплуатационных качеств, выделяют литые (рис.2), сварные, прессованные фитинги, полученные намоткой, армированные и другие детали.

Материалы и их контроль

В [2] сделана попытка определить ассортимент материалов применяемых для производства труб и фитингов в России:

- PE (ПЭ) — полиэтилен;
- PVC-U (НПВХ) — непластифицированный поливинилхлорид;
- PP-H (ПП-Г или ПП тип 1) — полипропилен гомополимер;
- PP-B (ПП-Б или ПП тип 2) — полипропилен блоксополимер;
- PP-R (ПП-Р или ПП тип 3) — полипропилен рандомсополимер;
- PE-X (ПЭ-С) — сшитый полиэтилен;
- PB (ПБ) — полибутен;
- PVC-C (ХПВХ) — хлорированный поливинилхлорид.

В силу исторических традиций и погодно-климатических условий в России, как и во многих странах с холодным климатом, доминируют ПЭ трубопроводы. При этом, при монтаже внутренних сетей, постоянно расширяется применение полипропиленовых (ПП) труб.

Наблюдаемые за последние 20 лет и в особенности современные тенденции развития структуры потребления полимеров свидетельствуют о благоприятных возможностях дальнейшего расширения применения полиолефинов в производстве труб и фитингов. Объемы производства полиолефинов прогрессируют в основном благодаря их химической стойкости, малой плотности и хорошей технологичности. Безопасность полиолефинов для организма человека, а также простота переработки отходов дают им преимущества в конкуренции с другими полимерами, в первую очередь ПВХ. В практике современного производства трубных полиолефинов нашли применения различные сополимеры пропилена с этиленом, в частности ПП-Р, моно- и полимодальные сополимера этилена с высшими олефинами бутеном, гексеном и октеном.

Преимущества полиолефинов, обусловленные химической природой, могут быть в полной мере реализованы при оптимальными природе и соотношении сомономеров в макромолекулах, заданной макромолекулярной и надмолекулярной структурах, которые должны соответствовать назначению изделий.

Структура и морфология полиолефинов хорошо изучены. Обобщая накопленную информацию о связи структуры трубных марок полиолефинов и эксплуатационных качеств труб следует отметить следующее.

Из практических соображений важнейшим показателем полиолефинов является стойкость к растрескиванию. Все материалы имеют такие дефекты, как негомогенности, слабые места или трещины, которые, разрастаясь, могут

привести к выходу из строя готовых изделий. При заданной нагрузке опасность, связанная с такими трещинами с одной стороны связана с такими дефектами, а с другой – с сопротивлением, которое материал оказывает разрастанию трещин. Стойкость к усталостным трещинам зависит также от окружающей среды, которая может, как ускорять процессы растрескивания на несколько порядков, так и замедлять их.

Известна [6] модель хрупкого разрушения ПЭ при действии долговременной нагрузки, значительно меньшей предела текучести полимера, согласно которой на первом этапе происходит взаимная ориентация и раскручивание проходных цепей в межкристаллитных областях. Такие натянутые молекулы выдерживают действующую нагрузку. С течением времени происходит проскальзывание молекулярных зацеплений проходных цепей и их релаксация, в результате чего число несущих нагрузку цепей все время уменьшается и, в конце концов, наступает макроскопическое разрушение. Такой вид разрушения ПЭ определяется ММР, длиной разветвлений, степенью кристалличности и ориентацией кристаллических ламелей относительно направления действующей силы. Наиболее важна доля высокомолекулярных фракций [7]. Долговечность гомополимеров растет с увеличением ММ [8].

Исследования ПЭ и его фракций позволили [9, 10] определить актуальные значения молекулярных масс, необходимые и достаточные для обеспечения высоких показателей долговечности. Присутствие низкомолекулярных фракций в межкристаллитных областях ПЭ, ускоряет разрушение, что объясняют [11] развитием трещин именно через области, содержащие низкомолекулярную фракцию ПНД.

Тесная связь длительной хрупкой прочности с молекулярной массой полиэтилена, обнаруженная у гомополимеров этилена, менее важна для современных марок сополимеров. В отличие от гомополимеров размеры кристаллов сополимеров малочувствительны к условиям кристаллизации. При близких значениях молекулярных характеристик линейные сополимеры этилена многократно превосходят его гомополимеры по стойкости к растрескиванию [12]. Сопротивление растрескиванию под действием окружающей среды, период инкубации процесса растрескивания линейных гомо - и сополимеров этилена возрастали с уменьшением плотности или, иначе говоря, увеличением короткоцепной разветвленности [13]. При той же молекулярной массе сополимеры этилена с гексеном на порядок долговечнее сополимеров с бутеном одинаковой плотности [14].

Определяющим параметром оптимизации свойств трубных композиций ПЭ являются показатели длительной прочности (MRS) труб. Факторы, повышающие кратковременную прочность, такие как большие размеры

кристаллов, крупные сферолиты и высокая кристалличность при малой молекулярной массе, неоднозначно и даже негативно влияют на длительную прочность.

Наиболее естественно, в цельную, логически непротиворечивую систему, сведения о структуре мономеров с показателями длительной прочности, объединяют представления о проходных цепях [15]. Механически активные (несущие нагрузку) проходные цепи дефицитны. Поэтому даже небольшое изменение их концентрации существенно влияет на длительную прочность в условиях хрупкого разрушения. Для определенной надмолекулярной структуры ПЭ существует критическая минимальная молекулярная масса линейной (не содержащей длинноцепных разветвлений) макромолекулы, обеспечивающая возможность ее функционирования в качестве проходной. Отсюда следуют два направления повышения вероятности образования проходных цепей: оптимизация надмолекулярной структуры и оптимизация молекулярной структуры. Лучшая, с точки зрения образования проходных цепей, надмолекулярная структура характеризуется предельно узкими аморфными прослойками между прочными кристаллами. Реальный путь уменьшения аморфных прослоек – дробление кристаллов путем введения сомономеров, останавливающих рост кристаллов. Наиболее доступный модификатор структуры ПЭ – пропилен, но метильные группы хуже блокируют рост кристаллов, чем более крупные короткоцепные разветвления. Кроме того, метильные группы входят в кристаллическую решетку и уменьшают прочность кристаллов. Наилучшая, с точки зрения образования проходных цепей, молекулярная структура: линейный полимер с узким ММР и молекулярной массой превышающей критическую.

Однако подобные материалы плохо перерабатываются. Следовательно, оптимальные ММР и ММ подбираются с учетом технологичности.

Наиболее опасные дефекты макромолекулярной структуры, уменьшающие вероятность образования проходных цепей, – длинноцепные разветвления (ДЦР) и сшитые структуры в ПЭ низкого давления. Сшивка, протекающая при термомеханических воздействиях наряду с деструкцией характерна для трубных композиций на основе ПЭ низкого давления. Другой важнейший полиолефин – ПП не проявляет склонность к сшивке, но реакции деструкции при его переработке протекают интенсивнее, чем в ПЭ.

Учитывая противоречивые требования к молекулярным характеристикам их необходимо надежно контролировать на всех стадиях производства и переработки полиэтиленовых композиций, а также применения полимерных труб [16]. Для контроля макромолекулярной структуры бимодальных полиэтиленов, кроме средних молекулярных масс и ширины ММР, очевидно, актуальна и форма ММР.

Однако контроль структуры трубных композиций полиолефинов сложно осуществить традиционными растворными методами [17].

В технологической практике используется огромное количество различных стандартизованных методов, использующих те или иные условные показатели, связанные с молекулярной массой полимера. Эти методы дают ценную информацию, позволяющую оценивать технологические свойства и качество полимерных материалов [18]. В связи с экспериментальными трудностями, возникающими при изучении ММР многих полимеров растворными методами, предпринято большое число исследований с целью разработки многочисленных безрастворных методов исследования молекулярных характеристик полимеров. Спектр времен релаксации связан с ММР полимеров, поэтому были предприняты многочисленные попытки определить ММР, используя релаксационные свойства полимеров [19]. К числу безрастворных процедур оценки ММР, также, относится метод релаксации давления расплавов (РДР) [17]. Он основан на обработке данных падения давления в цилиндре капиллярного вискозиметра (функций РДР), с целью получения непрерывных спектров времен релаксации – $H(\tau)$. Получение дифференциальных спектров времени релаксации $H(\tau)$ из точечно-заданной релаксационной функции F является примером обратной задачи, которая не может быть корректно решена аналитически. Однако оценки ММР и его изменений при переработке исключительно важны как для исследований, так и для решения ряда технологических задач. К числу таких задач относятся [17]:

- оценки ММР базовых марок полимеров;
- исследования молекулярной подвижности в полимерной матрице полимерных смесей, композиций, предназначенных для производства труб;
- исследование процессов, термомеханической и термоокислительной деструкции полимеров, протекающих при компаундировании полимерных материалов труб, и их дальнейшей переработке;
- оценка эффективности стабилизирующих систем;
- оценка свариваемости и оптимизации режимов сварки [16];
- прогнозирование надежности полимерных трубопроводных систем;
- анализ причин аварий полимерных трубопроводов.

Рис.3 иллюстрирует возможности идентификации разных марок ПЭ и анализа молекулярной подвижности их смеси, а на рис.4 можно проследить за деструкцией ПЭ при переработке в присутствии различных стабилизирующих систем. Данные РДР демонстрируют очевидные преимущества стабилизирующей системы 2215 в части сохранения исходной макромолекулярной структуры при переработке.

Термомеханодеструкция трубных марок ПП протекает более интенсивно, чем ПЭ, что наглядно изображает рис.5.

Кимельблат В.И.
Трубопроводы из термопластов

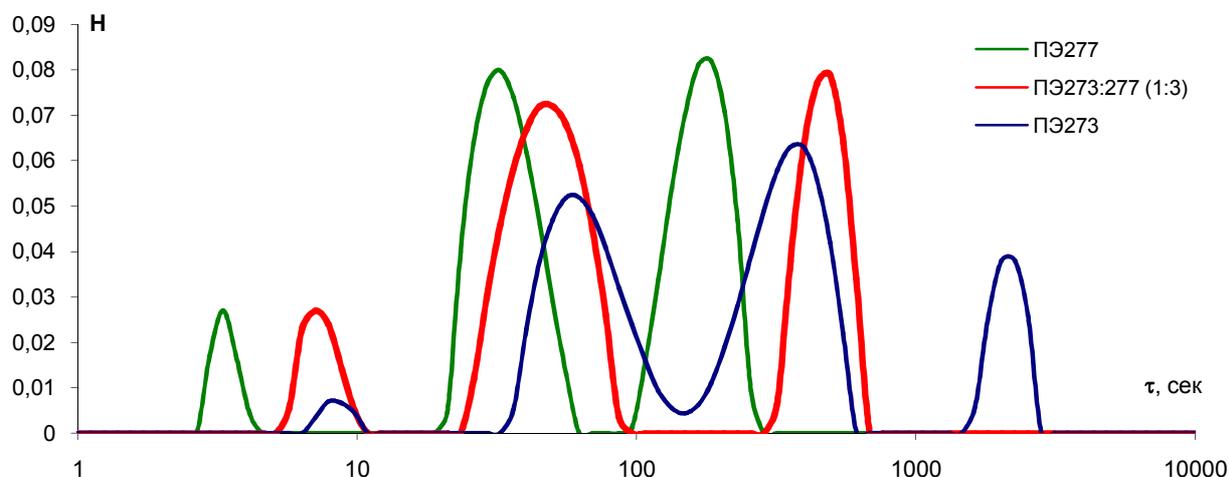


Рис.3. Спектры РДР двух полиэтиленов и их смеси

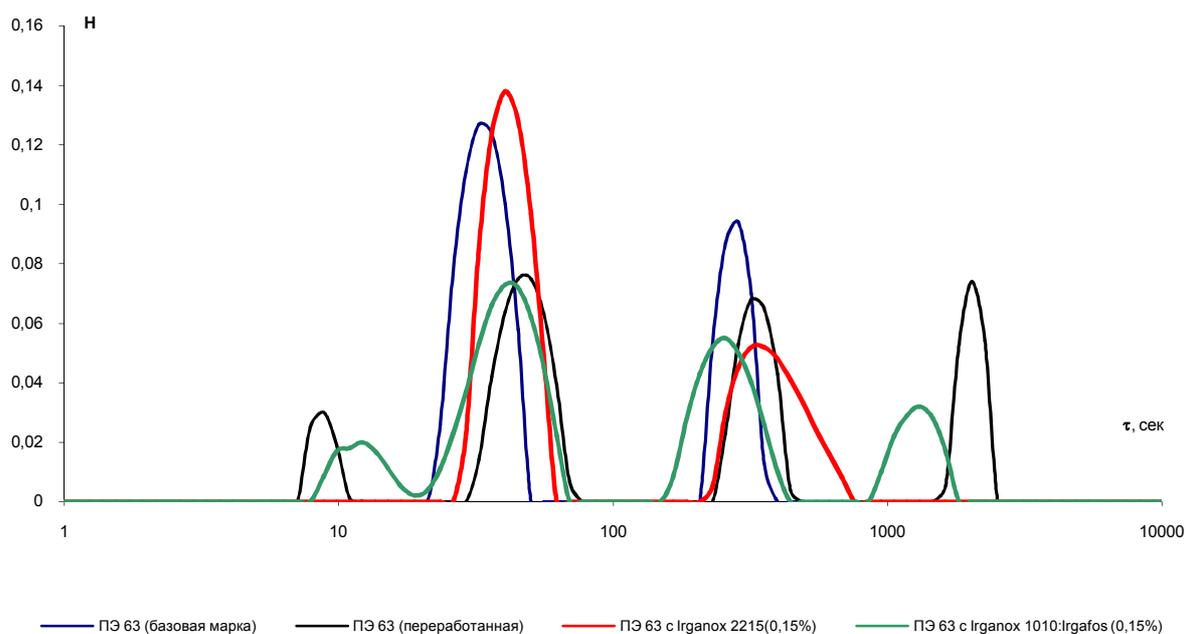


Рис.4. Контроль эффективности стабилизаторов ПЭ

Данные, приведенные на рис.5, свидетельствуют о том, что исследованный ПП удовлетворительно переносит однократную переработку. Повторная переработка приводит к смещению спектра РДР в область малых времен релаксации и сужению спектра. В результате деструкции получается совершенно другой полимер и для деструктата можно прогнозировать неудовлетворительную длительную прочность. Таким образом, данный ПП не может быть рекомендован к многократной переработке.

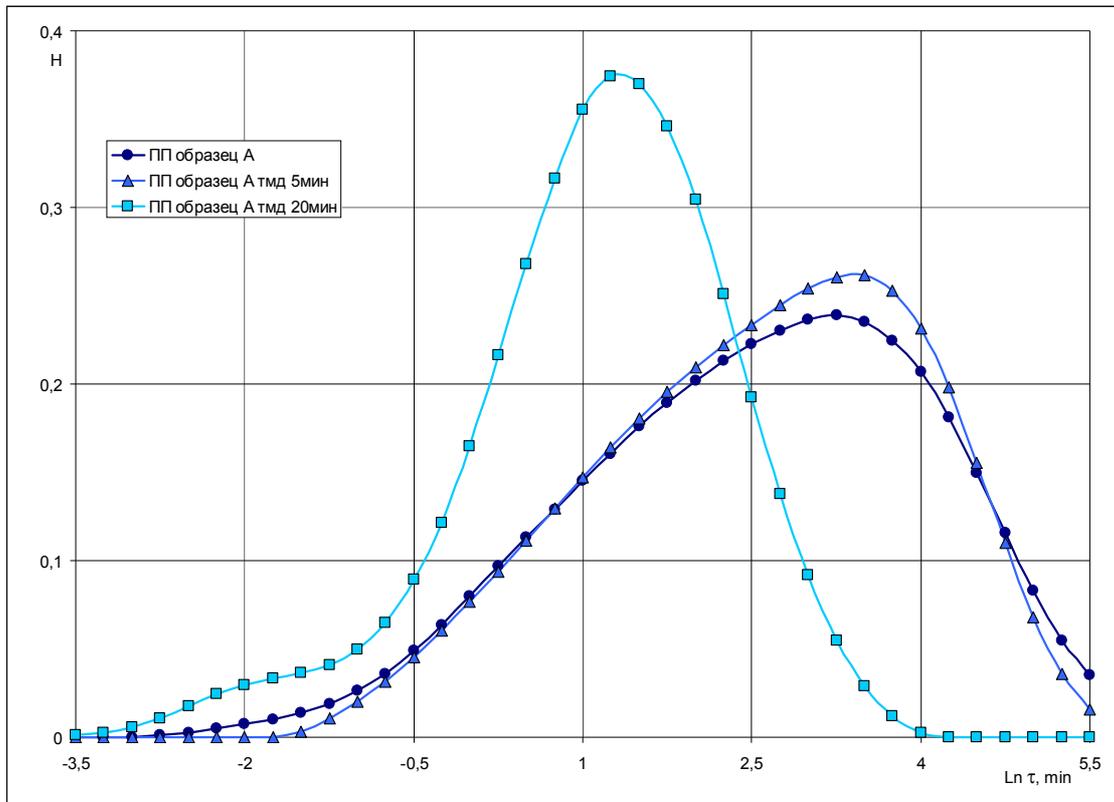


Рис.5. Контроль деструкции ПП

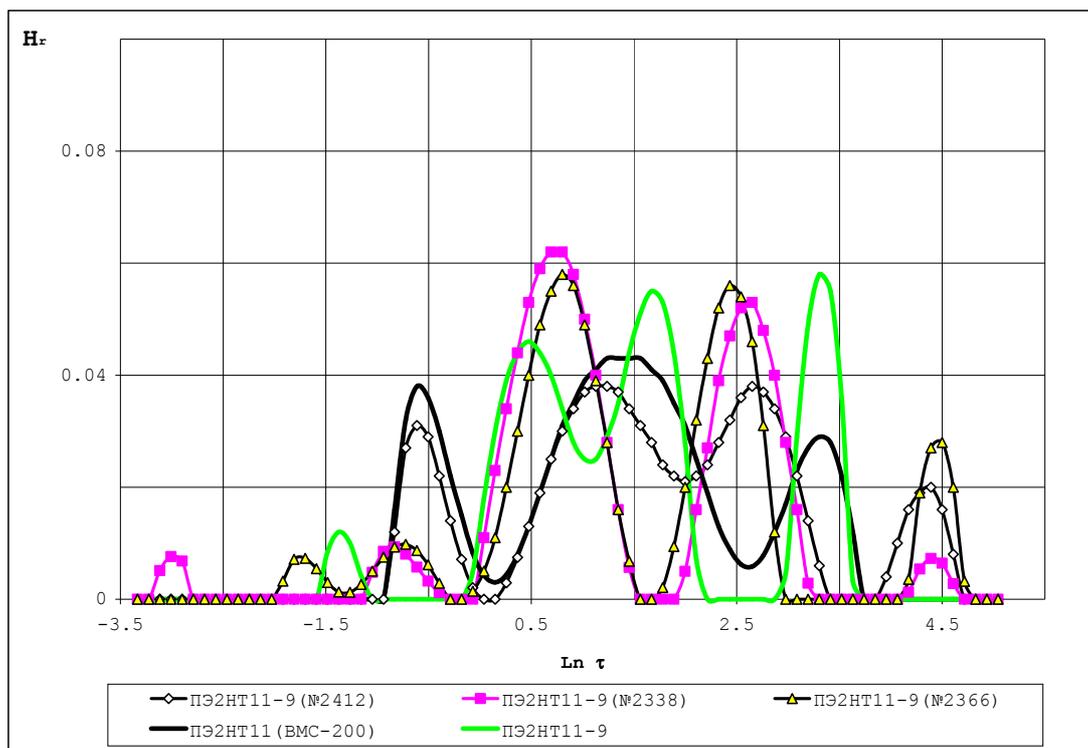


Рис.6. Спектры РДР пяти партий ПЭ градации 100

*Кимельблат В.И.
Трубопроводы из термопластов*

Исследования ПЭ 100 методом РДР показало, что объективными причинами проблем свариваемости труб являются медленные релаксационные процессы хорошо заметные на рисунке 6 в области $\ln \tau = 4.5$.

Таким образом, данные РДР дают возможность прогнозировать свариваемость ПЭ труб, что исключительно важно в случае оптимизации сварки труб супербольших диаметров, поскольку обычные приемы отладки технологии сварки гигантских труб оказываются чрезмерно дорогими.

На рис.7 изображен эпизод оптимизации основных параметров сварки гетерогенных соединений ПЭ труб, выполненной с использованием априорных данных, полученных методом РДР.



Рис.7. Сварка ПЭ труб их разных марок ПЭ 100. Рублевка

Сварка

Различные виды сварки являются основным способом получения неразъемных соединений полиолефиновых труб и фитингов, в частности изделий из многочисленных сополимеров этилена с высшими олефинами, которые упрощенно называют полиэтиленами. В зависимости от назначения соединений, конструкции труб и условий сварки оптимальными оказываются разные сочетания основных конструкций сварного соединения (стыковой, раструбной и седельной конструкции) и способов сварки (нагретым инструментом, закладными нагревателями и экструзионной).

Сварка нагретым инструментом доминирует при соединении монолитных труб. Она наиболее надежна также при сварке фитингов. Российская и мировая практика подтвердила научно-обоснованные теоретические представления об эффективности этого способа соединения полиэтиленовых труб. Сварка нагретым инструментом, при соблюдении технологии процесса, обеспечивает нормативную долговечность полимерных трубопроводов (50 лет) и высокую устойчивость трубопроводных систем в условиях природных катаклизмов и техногенных катастроф.

Нормативно-техническая документация

Актуальным компонентом технологии сварки является нормативно-техническая документация (НТД). НТД на сварку, утвержденная в установленном порядке, лежит в основе различных процедур аттестации и оказывает существенное влияние на технический уровень сварочных работ.

Техническая литература по сварке труб имеется в большом объеме и, в принципе, доступна специалистам. Вместе с тем появляются новые марки полимерного сырья, увеличиваются размеры заготовок, осваиваются новые конструкции труб и фитингов. Эволюция объектов сварки является важным стимулом развития технологии сварочно-монтажных работ. Новации технологии сварки должны адекватно отражаться в нормативно-технической документации. Естественный процесс обновления технологии не должен отставать от потребности техники. Иначе на практике производится сварка труб, не описанная в действующих нормах.

Недостатки современной НТД на сварку хорошо известны специалистам. Первая проблема – это несогласованность и даже противоречивость норм. Нормы на сварку газопроводов и других трубопроводных систем приобрели существенные, но неактуальные различия. Эти различия вызывают законное недоумение специалистов и практиков, а также создают не нужные проблемы при аттестации сварщиков.

Недопустимость «двойных стандартов» при сварке полиэтиленовых труб нашла отражение в трудах и решении II научно-практической конференции «Сварка полимерных материалов» 27 сентября 2010 г. (Москва). Можно добавить, что международные стандарты, например ISO 21307, не предусматривают сегрегацию технологий сварки водопроводов и газопроводов.

Оригинальное нормотворчество в области сварки полимерных газопроводов имеет довольно долгую историю. Ряд сомнительных новаций был зафиксирован в «Альбоме технологических карт строительства распределительных газопроводов из полиэтиленовых труб» [20]. Этот документ, призванный стать настольной книгой газопроводчиков увековечил

морально устаревшую уже к моменту создания альбома сварочную технику (УСПТ-09). Технологическая карта (ТК 8) альбома зафиксировала температуру нагревателя 250 ± 10 °С которая «надежно обеспечивала» крайне нежелательную термоокислительную деструкцию полиэтилена в процессе сварки, а также другие негативные отклонения от действовавших тогда универсальных норм по сварке: ОСТ 6-19-505-79. Следующая, явно негативная новация, связана с внедрением ультразвукового контроля (УЗК) стыковых сварных соединений газопроводов. Внедрение УЗК проводилось структурами, получившими значительный экономический эффект от образовательной деятельности и продажи приборов. Эти структуры игнорировали результаты систематического анализа УЗК с позиций хорошо известных положений теоретической физики и экспериментальных доказательств его неэффективности, а также мнение ведущих Российских и зарубежных специалистов.

УЗК стыковых сварных соединений за многие годы активного внедрения так и не получил ни теоретического обоснования ни экспериментального подтверждения своей эффективности, но, тем не менее, присутствует в ряде Российских норм, например [21-23].

В мировой практике контроля сварки труб встык УЗК не получил распространения. Международный стандарт на стыковую сварку (ISO 21307:2009) ясно отражает общепринятые представления о неэффективности УЗК.

Эти и другие проблемы норм на сварку [24] могут быть успешно устранены путем составления научно обоснованных и технически грамотных спецификаций на сварочные работы. Международные стандарты (а также проекты Российских ГОСТ) прямо рекомендуют строителям создание таких рабочих документов и их согласование с заказчиками. Правда при этом возникает проблема профессиональной и специальной компетенции специалистов строительных фирм (сварщиков 2-го и 3-го уровней).

Квалификация сварщиков

Выявляя причины преждевременного выхода из строя полимерных трубопроводных систем и классифицируя эти причины, автор неоднократно приходил к следующему выводу. **Причины большинства аварий – недостаточный уровень теоретической и практической подготовки руководителей, специалистов и рабочих.**

Важно отметить, что, по нашим наблюдениям, большой практический опыт работы не заменяет специальной подготовки. Мы полагаем, что адекватная решаемым задачам квалификация дает иммунитет от нарушений норм еще и потому, что только квалифицированный работник с широким

теоретическим кругозором может надежно прогнозировать последствия нарушений.

Квалифицированный сварщик выполняет завершающую стадию контроля труб и фитингов, проводя их отбраковку непосредственно перед сваркой. Имея право отбраковки деталей, сварщик, естественно, несет ответственность за сварку изделий с дефектами внешнего вида и соединение деталей из разнородных материалов.

Квалифицированный сварщик работает только на исправном оборудовании, снабженном надлежащими средствами контроля технологического процесса.

Старший сварщик бригады должен быть обучен осуществлять пооперационный контроль, строго соблюдать технологические нормы, понимая их объективный характер.

Современные средства механизации и автоматизации сварочных работ облегчают и, в ряде случаев упрощают работу сварщика, однако нет автоматов, действительно полностью исключая участие человека в сварке полимерных труб в полевых условиях. В самом деле, такие ответственные операции, как подготовка труб к сварке, их установка в центраторе и проверка качества обработки торцов по-прежнему выполняются человеком. Более того, сварщик, обслуживающий машины с высоким уровнем автоматизации должен уметь своевременно выявлять и устранять причины сбоев автоматики, нередкие в экстремальных погодно-климатических условиях России. Следует добавить, что на практике наблюдается целый ряд сбоев автоматики сварочных машин, как в форме одобрения бракованных и даже не сваренных стыков, так и в виде браковки хороших стыков, полученных в неблагоприятных условиях.

Можно отметить, что проблема квалификации сварщиков носит глобальный характер. Так Кейт Моул на конференции Plastic Pipes XV (Ванкувер, сентябрь 2010г.) с беспокойством отмечал две противоположные тенденции [25]. Наряду с усилиями многих операторов полимерных трубопроводов совершенствовать квалификацию монтажников полимерных систем заметна также тенденция к снижению требований по экономическим причинам.

Автор разделяет тревогу коллеги по поводу недостаточного внимания строителей к квалификации сварщиков всех уровней.

Наша научно-образовательная деятельность в области сварки полимерных труб имеет 30-летнюю историю.

Надежной базой учебного процесса являются как фундаментальные, так и прикладные исследовательские работы в области сварки. Учитывая этот тезис, нами был предпринят цикл исследовательских работ в области производства и применения полимерных труб [26-34]. Результаты этих исследований отражены

в монографиях, учебных пособиях и методических указаниях, используемых при обучении и повышении квалификации сварщиков [35-41].

С целью повышения эффективности учебного процесса разработан ряд электронных средств обучения, включая обучающие компьютерные программы, презентации, фильмы и слайд-шоу по тематике обучения.

Рассуждая о месте образовательной деятельности в технологии применения полимерных труб, следует заключить, что учебный процесс призван, в адекватных формах, пронизывать все стадии процесса производства и применения полимерных труб.

Судя по относительно низким объемам применения полимерных труб, в ряде регионов России еще необходима пропаганда полимерных труб среди руководителей жилкомхоза, водного и газового хозяйства, промышленности и сельского хозяйства, а также проектировщиков и торговых представителей в форме консультаций, семинаров и презентаций.

Необходимо развить систему обучения и повышения квалификации кадров трубных производств, ориентированную на освоение современных принципов контроля производства в интересах повышения качества продукции.

Тема обучения строителей достаточно подробно раскрыта выше, следует подчеркнуть лишь, что недостаточная квалификация и негативные практические навыки строителей в первую очередь ограничивают надежность полимерных трубопроводов. Поэтому к обучению строителей следует отнестись наиболее серьезно. При обучении они должны получать минимальный, но необходимый и достаточный набор фундаментальных знаний об особенностях полимерной формы состояния вещества и научиться применять теоретические знания в своей практической работе. Этот подход принципиально отличает процессы первичного обучения и повышения квалификации от аттестации сварщиков. Аттестация, которая получила в последние годы известное распространение, не может, да и не должна, по существующим положениям, подменять обучение.

Общение с работниками эксплуатирующих организаций, например, сотрудниками групп приемки «Водоканалов» и энергетиков предприятий показало, что они остро нуждаются в объективных представлениях о контроле процесса сооружения полимерных трубопроводах, как элемента технологии и основных положениях анализа причин аварий.

Библиографический список:

1. Рынок труб: Спрос на ПЭВП растет. Полимерные трубы, № 4 (34), декабрь, 2011. С.34-35.
2. ГОСТ Р 52134-2003 Государственный стандарт Российской Федерации. Трубы напорные из термопластов и соединительные детали к ним для систем водоснабжения и отопления.
3. Володин В.П. Экструзия многоканальных, многослойных, армированных труб и трубообразных профилей // Полимерные материалы, № 3 (106), март, 2008. С.31-33.
4. <http://www.plasticstoday.com/articles/kraussmaffeiberstorffhdpe-large-pipe-record-0410>.
5. Бисеров В.Т. // Полимерные трубы, № 2 (28), май, 2010. С.68.
6. Lustiger A., Markham R.L. Importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long-term loading conditions // Polymer. 1983. 24. № 12. P.1647-1654.
7. Карасев А.Н., Андреева И.Н., Домарева Н.М. Связь механических свойств полиэтилена высокой плотности с молекулярно-массовым распределением. Высокомолекулярное соединение, 1970. - Сер.А. - Т.12. - № 5. - С.1127-1133.
8. Кантор Л.А. Прогнозирование длительной прочности ПЭНД при хрупком растяжении // Пластические массы, 1981, № 11. С.20-22.
9. Fleisner M. Langsames riswachstum und zeitstandfestigkeit von rohren aus polyethylen // Kunststoffe. 1987. 77, № 1. P.45-50.
10. Fiedler P., Braun D., Weber G., Michler G.H. Einfluss von molekularer struktur und Morphologie auf die Spannungsris bestandigkeit von Polyethylen // Acta polym. 1988. 39, № 9. P.481-487.
11. Gedde U.W., Eklund S., Jansson J.-F. Microscopis observations relating fracture morphology to molecular weight segregation in melt-crystallized polyethylene // Polym.Bull. 1983. 9, № 1-3. P.90-97.
12. Веселовская Е.В., Северова Н.Н., Дунтов Ф.И., Голосов А.П., Карасев А.Н., Гольденберг А.Л., Крейцер Т.В., Бухгалтер В.И. Сополимеры этилена. - Л.: Химия, 1983, 224 с.
13. Vubeck R.A., Baker H.M. The influence of branch length on the deformation and microstructure of polyethylene // Polymer. 1982. 23, № 11. P.1680-1684.
14. Карасев А.Н., Андреева И.Н., Карасева М.Г., Домарева Н.М., Косматых К.И. Влияние молекулярной структуры полиэтилена на его стойкость к растрескиванию // Пластические массы, 1981, № 1. С.31.
15. Кимельблат В.И., Волков И.В., Тунгусков О.Ю., Соколов С.Ю. Традиции и инновации в производстве полимерных труб. Монография. Казань: ОАО «Набережночелнинская типография», 2007, 320 с.
16. Волков И.В., Глухов В.В., Камалов А.Б., Кимельблат В.И. Связь показателей свариваемости ПЭ 100 и его макромолекулярной структуры // Вестник Казан.технол.ун-та. – 2010.- № 10. С.600-602.
17. Кимельблат В.И. Релаксационные характеристики расплавов полимеров и их связь со свойствами композиций / В.И.Кимельблат, И.В.Волков // Монография, Казан.гос.технол.ун-т., Казань, 2006, 188 с.
18. Малкин А.Я. Современное состояние реологии полимеров: достижения и проблемы // Высокомолекулярные соединения, 2009, № 1. С.106-136.

19. *Иржак В.И.* Методы определения молекулярно-массового распределения полимеров в блоке / В.И.Иржак // Высокомолекулярные соединения, 1999, серия Б, Т.41, № 6. С.1063-1070.
20. Альбом технологических карт строительства распределительных газопроводов из полиэтиленовых труб. Минжилкомхоз РСФСР. Саратовский институт ГИПРОНИИГАЗ. 1983г.
21. СТО 45167708-01-2007 проектирование и строительство полиэтиленовых газопроводов давлением до 1,2 МПа и реконструкция изношенных газопроводов. Москва. 2007. ЗАО «ПОЛИМЕРГАЗ».
22. СНиП 42-01-2002 Газораспределительные системы.
23. СП 42-103-2003 Проектирование и строительство газопроводов из полиэтиленовых труб и реконструкция изношенных газопроводов.
24. *Кимельблат В.И., Волков И.В.* Проблемы нормативно-технической документации на контактную сварку полимерных труб втык. Сварка и диагностика, № 1, 2011. С.58-61.
25. *Моул К.* Закупки оборудования. Наперегонки ко дну // Полимерные трубы, № 4 (34), декабрь, 2011. С.36-42.
26. *Серебренникова Т.А., Кимельблат В.И., Лялина Н.А., Юденков И.М.* Исследование методом ЯМР диффузии нефтепродуктов в стенку ПЭ трубы // Пластические массы, № 2, 1988. С.27-28.
27. *Черезов С.В., Серебренникова Т.А., Кимельблат В.И., Юденков И.М.* Влияние качества сырья на эксплуатационные свойства ПЭ труб // Пластические массы, 1988, № 2. С.52-53.
28. *Серебренникова Т.А., Кимельблат В.И., Черезов С.В., Юденков И.М.* Стойкость труб из ПЭНД к действию агрессивных сред // Пластические массы, 1988, № 2. С.49-52.
29. *Карп М.Г., Кимельблат В.И., Вольфсон С.И., Евсеева Т.П.* Способ оценки качества трубных марок полиэтилена низкого давления. А.с. № 1778624 от 01.08.1992г.
30. *Кимельблат В.И., Вольфсон С.И., Чеботарева И.Г.* Прогнозирование эксплуатационных качеств экструзионного полиэтилена низкого давления по реологическим характеристикам // Механика композитных материалов, № 4, 1996г. С.558-663.
31. *Черезов С.В., Кимельблат В.И., Юденков И.М., Лялина Н.А.* Влияние свойств полиэтилена низкого давления на долговечность сварных соединений // Механика композитных материалов, 1996, № 6. С.842-847.
32. *Волков И.В., Кимельблат В.И., Вольфсон С.И.* Влияние типа стабилизирующей системы на изменение молекулярной структуры ПЭНД в процессе его термомеханодеструкции // Структура и динамика молекулярных систем. Сборник статей, вып.7, Москва, 2000. С.455-458.
33. *Волков И.В., Глухов В.В., Кимельблат В.И.* Оценка эффективности стабилизирующих систем ПЭ80 методом релаксации давления расплава. Структура и динамика молекулярных систем: Сб.статей. Вып. XIII. Ч.1. - Уфа: ИФКМ УНЦ РАН 2006. С.189-192.
34. *Кимельблат В.И.* Актуальные положения экспертизы полиэтиленовых трубопроводов // Полимерные трубы, № 1 (10), апрель, 2006. С.42-48.
35. *Яруллин Р.С., Сабиров Р.К., Вольфсон С.И., Кимельблат В.И.* Полиэтилен: производство, рынок и перспективные направления переработки. - Казань: Татнефтехиминвестхолдинг, 2003, 192 с.

Кимельблат В.И.
Трубопроводы из термопластов

36. *Кимельблат В.И., Волков И.В., Тунгусков О.Ю., Соколов С.Ю.* Традиции и инновации в производстве полимерных труб, Казань: ОАО «Набережночелнинская типография», 2007, 320 с.
37. *Кимельблат В.И., Вольфсон С.И.* Определение оптимального режима сварки полиэтиленовых труб. Методические указания / Казан.гос.технол.унив-тет. Казань, 1999. С.28.
38. *Кимельблат В.И., Мусин И.Н.* Техника и технология сварки полимерных труб (роль температуры нагревателя). Методические указания/ Казан.гос.технол.унив-тет., Казань, 2002, 24 с.
39. *Кимельблат В.И., Мусин И.Н., Волков И.В.* Полимерные трубопроводные системы. Учебное пособие. Казань: Казан.гос.энергетический университет, 2003, 96 с.
40. *Кимельблат В.И., Волков И.В.* Техника и технология применения полимерных труб. Методические указания. ООО «Центр оперативной печати», Казань, 2006, 16 с.
41. *Кимельблат В.И., Мусин И.Н., Волков И.В.* Применение полимерных труб. Учеб.пособие. Казан.гос.технол.ун-т, Казань, 2005, 156 с.

Reference:

1. PIPES: growing demand for HDPE. Plastic pipes, № 4 (34), December 2011. P.34-35.
2. GOST R 52134-2003 State Standard of the Russian Federation. Pressure Pipes and fittings of thermoplastics to them for water and heating systems.
3. *Volodin V.P.* Extrusion multichannel, multi-layer, reinforced pipes and tubular profiles // Polymeric materials, № 3 (106), March 2008. P.31-33.
4. <http://www.plasticstoday.com/articles/kraussmaffeiberstorffhdpe-large-pipe-record-0410>.
5. *Biserov V.T.* // Polymer tube, № 2 (28), May, 2010. P.68.
6. *Lustiger A., Markham R.L.* Importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long-term loading conditions // Polimer. 1983. 24. Number 12. R.1647-1654.
7. *Karasev A.N., Andreeva I.N., Domareva N.M.* Mobile mechanical properties of high density polyethylene with a molecular weight distribution. Vysokomol.soed., 1970. - Ser.A. - Vol.12. - № 5. - S.1127-1133.
8. *Kantor L.A.* Prediction of long-term strength of HDPE in brittle tensile // Plastics, 1981, № 11. C.20-22.
9. *Fleisner M.* Langsames riswachstum und zeitstandfestigkeit von rohren aus polyethylen // Kunststoffe. 1987. 77, № 1. P.45-50.
10. *Fiedler P., Braun D., Weber G., Michler G.H.* Einfluss von molekularer struktur und Morphologie auf die Spannungsris bestandigkeit von Polyethylen // Acta polym. 1988. 39, № 9. P.481-487.
11. *Gedde U.W., Eklund S., Jansson J.-F.* Microscopis observations relating fracture morphology to molecular weight segregation in melt-crystallized polyethylene // Polym.Bull. 1983. 9, № 1-3. P.90-97.
12. *Veselovskaya E.V., Severova N.N., Dunte F.I., Votes A.P., Karasev A.N. Goldenberg A.L., Kreutzer T., Accountant V.I.* Copolymers of ethylene. - L.: Chemistry, 1983, 224 p.
13. *Bubeck R.A., Baker H.M.* The influence of branch length on the deformation and microstructure of polyethylene // Polymer. 1982. 23, № 11. P.1680-1684.
14. *Karasev A.N., Andreeva I.N., Karasev M.G., Domareva N.M., Kosmatyih K.I.* Influence of the molecular structure of polyethylene on its resistance to cracking // Plastic Masses, 1981, № 1. P.31.
15. *Kimelblat V.I., Volkov I.V., Tunguskov O.Yr, Sokolov S.Yr* Tradition and innovation in the production of plastic pipes. Monograph. Kazan: JSC "Naberezhnochelninskaya typography", 2007, 320 p.
16. *Volkov I.V., Glukhov V.V., Kamalov A.B., Kimelblat V.I.* Communication indicators weldability PE 100 and its macromolecular structure // Herald Kazan.tehnol.un-ta. - 2010. - № 10. P.600-602.
17. *Kimelblat V.I.* Relaxation characteristics of polymer melts and their relation to the properties of compositions / V.I.Kimelblat, I.V.Volkov // Monograph, Kazan.gos.tehnol.un-t., Kazan, 2006, 188 p.
18. *Malkin A.Yr.* Modern state of polymer rheology: Achievements and Challenges // Polymer, 2009, № 1. P.106-136.
19. *Irzhak V.I.* Methods for determination of the molecular weight distribution of polymers in the block / V.I.Irzhak // Polymer, 1999, Series B, V.41, № 6. P.1063-1070.
20. Album routings construction of gas distribution pipelines from polyethylene pipes. Minzhilkomhoz RSFSR. Saratov Institute GIPRONIIGAZ. 1983.

21. SRT 45167708-01-2007 design and construction of polyethylene gas pipes pressure up to 1.2 MPa and reconstruction of worn pipeline. Moscow. 2007. JSC "Polimergaz".
22. SNIP 42-01-2002 distribution systems.
23. SP 42-103-2003 Design and construction of gas pipelines from polyethylene pipes and reconstruction of worn-out pipelines.
24. *Kimelblat V.I., Volkov I.V.* Problems of technical standards for resistance welding of plastic pipes sticking. *Welding and diagnostics*, № 1, 2011. P.58-61.
25. *Mole K.* Equipment Purchases. Race to the bottom // *Polymer tube*, № 4 (34), December 2011. P.36-42.
26. *Serebrennikova T.A., Kimelblat V.I., Lalin N.A., Yudenkov I.M.* NMR study of the diffusion of oil into the wall PE pipe // *Plastics*, № 2, 1988. P.27-28.
27. *Cherezov S.V., Serebrennikova T.A., Kimelblat V.I., Yudenkov I.M.* Impact on the quality of raw performance of the PE pipe // *Plastics*, 1988, № 2. P.52-53.
28. *Serebrennikova T.A., Kimelblat V.I., Cherezov S.V., Yudenkov I.M.* HDPE pipe resistance to aggressive media // *Plastics*, 1988, № 2. C.49-52.
29. *Carp M.G., Kimelblat V.I., Wolfson S.I., Evseeva T.P.* A method of evaluating the quality of pipe grades of HDPE. AS Number 1778624 from 01.08.1992g.
30. *Kimelblat V.I., Wolfson S.I., Chebotarev I.G.* Forecasting performance of the extrusion of polyethylene of low pressure on the rheological characteristics // *Mechanics of Composite Materials*, № 4, 1996. P.558-663.
31. *Cherezov S.V., Kimelblat V.I., Yudenkov I.M., Laylin N.A.* Influence of properties of high-density polyethylene for durability welds // *Mechanics of Composite Materials*, 1996, № 6. P.842-847.
32. *Volkov I.V., Kimelblat V.I., Wolfson S.I.* Influence of the type of stabilizing system to change the molecular structure of HDPE during its termomehanodestruktsii // *Structure and dynamics of molecular systems. Collection of articles, issue 7, Moscow, 2000. P.455-458.*
33. *Volkov I.V., Glukhov V.V., Kimelblat V.I.* Evaluating the effectiveness of stabilizing systems PE80 relaxation method of melt pressure. *Structure and dynamics of molecular systems: collection of articles. Vyp.XIII. P.1. - Ufa Ufa Science IFKM 2006. P.189-192.*
34. *Kimelblat V.I.* Actual position examination of polyethylene pipelines // *Polymer tube*, № 1 (10), April 2006. P.42-48.
35. *Yarullin R.S., Sabirov R.K., Wolfson S.I., Kimelblat V.I.* Polyethylene: manufacture, market and future directions of processing. - Kazan: Tatneftekhiminvestholding, 2003, 192 p.
36. *Kimelblat V.I., Volkov I.V., Tunguskov O.Yr., Sokolov S.Yr.* Tradition and innovation in the production of plastic pipes, Kazan: JSC "Naberezhnochelninskaya typography", 2007, 320 p.
37. *Kimelblat V.I., Wolfson S.I.* Optimal mode welding of polyethylene pipes. Methodical instructions / *Kazan.gos.tehnol.univ-tete. Kazan, 1999. C.28.*
38. *Kimelblat V.I., Musin I.N.* Technique and technology of welding of plastic pipes (role heater temperature). Methodical instructions / *Kazan.gos.tehnol.univ., Kazan, 2002, 24 p.*
39. *Kimelblat V.I., Musin I.N., Volkov I.V.* Polymer piping systems. Textbook. Kazan: *Kazan.gos.energetichesky University, 2003, 96 p.*
40. *Kimelblat V.I., Volkov I.V.* Engineering and technology application of plastic pipes. Methodical instructions. "Center of instant printing", Kazan, 2006, 16 p.
41. *Kimelblat V.I., Musin I.N., Volkov I.V.* Application of plastic pipes. Textbooks. *Kazan.gos.tehnol.un-t, Kazan, 2005, 156 p.*

Здесь могла быть ваша реклама

Реклама

В 2009 году с целью проведения комплексных прикладных научных исследований в области нанотехнологий строительных материалов создан научно-исследовательский инновационный центр нанотехнологий строительных материалов КазГАСУ - «НИЦ «Нанотех-СМ» при кафедре ТСМИК.



Руководство:

профессор, д.т.н., заведующий кафедрой ТСМИК [Хозин В.Г.](#)
доцент кафедры ТСМИК, к.т.н. [Мубаракшина Л.Ф.](#)

Адрес:

420043 Казань, ул.Зеленая, д.1

<http://www.kgasu.ru/sved/structure/nipp/nanotech/>

Основные направления деятельности: проведение прикладных научных исследований в области нанотехнологий строительных материалов с привлечением к этой работе студентов, аспирантов, соискателей ученых степеней, преподавателей кафедр КазГАСУ.

Задачи центра:

- проведение научных исследований в области получения нанопродуктов и разработки технологий наномодифицирования строительных материалов на основе минеральных, битумных и полимерных матриц и связующих;
- внедрение результатов исследований в производство строительных материалов, изделий и конструкций в Республике Татарстан;
- создание материальной базы для проведения научных исследований в данной области;
- организация экспериментального производства в КазГАСУ наукоемкой продукции (наномодификаторов для строительных материалов);
- сбор и анализ обзор информации в области нанотехнологий и наноматериалов, преимущественно строительных;
- проведение образовательных и научных семинаров по вопросам нанотехнологиям строительных материалов;
- оказание информационно-методической помощи кафедрам КазГАСУ во внедрении в учебный процесс знаний о наноматериалах и нанотехнологиях;
- налаживание деловых контактов с отечественными и зарубежными организациями в области нанотехнологий строительных материалов.

Практически все виды современных строительных материалов являются высокодисперсными гетерофазными системами с огромными удельными поверхностями раздела фаз (от десятков и сотен см²/грамм до сотен м²/грамм). В связи с этим строительные композиты являются потенциально благодатными объектами для модифицирования их структуры и свойств нанопродуктами – наночастицами различной химической природы, формы и размера (в нанодиапазоне до 100 нм) с высокими эффектами положительных изменений технологических, в первую очередь, реологических свойств и эксплуатационно-технических. Однако экономика диктует необходимость применения относительно дешевых наномодификаторов (не смотря на их «гомеопатические» дозы) поскольку объем производимых строительных материалов, изделий и конструкций исчисляется десятками и сотнями миллионов тонн и кубометров.

В связи с этим, поиск способов получения и эффективного применения наномодификаторов из природного нерудного сырья и крупнотоннажных промышленных отходов является приоритетной задачей, направленной на повышение технико-экономической эффективности технологий производства строительных материалов, изделий и конструкций.

Физико-химические основы получения водных дисперсий эпоксидных олигомеров и ремонтно-защитных материалов на их основе

Под таким названием здесь могла быть статья Мангушевой Татьяны Ахметовны о материалах на основе водных дисперсий эпоксидных смол.



После окончания Казанского химико-технологического института, проработав по распределению на Красноярском химкомбинате «Енисей» мастером, а потом заместителем начальника производства, она начала работать в Казанском инженерно-строительном институте на кафедре пластмасс, окончила аспирантуру под руководством д.т.н., проф.Хозина В.Г., защитив диссертацию в ГИПИ ЛКП, получила ученую степень кандидата химических наук и ученое звание старшего научного сотрудника.

В 1991г. Т.А.Мангушева организовала фирму «Экспериментальное предприятие ЭП-2 КИСИ», а в 1997г. преобразовала его в ООО «НПФ «РЕКОН», бессменным директором которой она являлась до той самой авиационной катастрофы 18 ноября 2013 года в Казанском аэропорту, которая унесла ее жизнь, полную надежд, новых творческих планов, начинаний и задумок.

Ее научная деятельность освещена во многих статьях, выступлениях на конференциях самых разных уровней, изобретениях и патентах.

За большой вклад в дело сохранения историко-культурного наследия России и в связи с проведением 25-26 сентября 2013 года в г.Москве I-го Международного съезда реставраторов она награждена **Памятным знаком Министерства культуры РФ.**

Татьяна Мангушева долгое время работала в коллективе нашего вуза, была коллегой и другом многих из нас. Светлая память о ней – талантливом исследователе и организаторе производства, обаятельном человеке – останется в наших сердцах навсегда.

*Профессор КГАСУ
Л.А.Абдрахманова*

УДК 691.175.5/8

ПИЧУГИН Анатолий Петрович, д.т.н., профессор Новосибирского государственного аграрного университета, Новосибирск, Россия

PICHUGIN Anatolii P., Ph.D., Professor of Novosibirsk State Agrarian University, Novosibirsk, Russia

ЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ

EFFECTIVE USE OF POLYMER MATERIALS FOR LIFE AGRICULTURAL BUILDINGS AND FACILITIES

Рассматриваются технологические принципы защиты бетонных, каменных и стальных конструкций сельскохозяйственных зданий и сооружений путем поверхностной пропитки и нанесения покрытий из различных видов мономеров, олигомеров и линейных полимеров.

Библиография – 6 ссылок.

Considers the technological principles of protection of concrete, stone and steel structures of agricultural buildings and structures by surface impregnation and coating of different kinds of monomers, oligomers and linear polymers.

References - 6 ref.

Ключевые слова: полимеры, полимерные покрытия, долговечность.

Key words: polymers, polymer coatings, durability.

Эксплуатация объектов сельскохозяйственного назначения сопряжена с интенсивным воздействием коррозионных сред широкого спектра агрессивности с pH от 2,3 (для силоса) до 12,0-13,5 (для дезинфицирующих средств) в интервале температур от $-40-50$ °C (зимой) до $+50-60$ °C (в летний период), при высокой влажности, механических и прочих нагрузках различного вида (истирание, ударные воздействия, абразивный износ, постоянные температурные перепады и т.д.), в результате чего происходит интенсивное коррозионное разрушение, как отдельных

конструктивных элементов, так и выход из строя всего объекта. Поэтому такие здания и сооружения постоянно требуют ремонта и нередко реконструкции, что сопряжено с большими материальными, технологическими и временными потерями. Применяемые традиционные способы и материалы для ремонта и защиты дают лишь временный результат, поэтому рациональнее использовать композиционные полимерные составы и вещества, способные длительно сопротивляться агрессивным средам. В ряде случаев – это единственный способ грамотного технического решения при реконструкции и ремонте, о чем свидетельствует отечественный и зарубежный опыт. Поэтому создание и внедрение новых типов полимерных композиционных материалов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами и, главное, долговечностью, является актуальной задачей. Наиболее рациональной областью применения материалов на основе и с добавками полимеров в зданиях и сооружениях животноводческих комплексов является защита полов, стен, стыков и сопряжений, каналов навозоудаления, очистных сооружений и т.д., что позволяет существенно увеличить межремонтные сроки и обеспечить четкую работу всех элементов и конструкций.

Для этого должны быть предварительно решены следующие задачи:

- 1) определить принципы обеспечения долговечности с помощью полимерных составов в каждом конкретном конструктивном элементе на основе обобщенных экспериментальных данных;
- 2) выработать рекомендации по улучшению физико-технических свойств ненаполненных полимеров и композиционных полимерных материалов;
- 3) разработать методы регулирования адгезионных, технологических и эксплуатационных характеристик на стадии разработки полимерных составов и их эксплуатации;
- 4) разработать методы прогнозирования долговечности поверхностного и внутреннего слоёв полимерной защиты.

Сложность реализации этих задач заключается в рациональном выборе из существующих полимеров наиболее приемлемых по долговечности и коррозионной стойкости с учетом их взаимодействия с подложкой или защищаемым материалом конструкций. При этом необходимо знать характер межфазного взаимодействия и допустимые величины напряжений и деформаций композиционных материалов в стыках и сопряжениях для всего спектра напряженных состояний. Кроме того, должен быть спрогнозирован уровень старения поверхностного слоя полимерной защиты, что может быть определено обобщенной зависимостью через коэффициенты диффузии и линейного температурного расширения при регулировании свойств за счет добавок направленного действия. Немаловажным фактором использования полимерных материалов в сельском строительстве является их доступность в

ценовом и технологическом аспектах. Полимеры или полимерсодержащие композиции должны быть просты в употреблении, не требовать сложной технологической оснастки и оборудования, отвечать требованиям экологии и безопасности, а также быть недорогими и недефицитными.

Одним из интересных направлений упрочнения стеновых материалов в эксплуатируемых зданиях можно считать их поверхностную пропитку жидкими полимерными композициями, что может обеспечить повышение прочности, коррозионной стойкости и удерживающей способности анкерных устройств. При этом пропитывающие полимерсодержащие композиции, проникая как можно глубже внутрь, не должны образовать поверхностную пленку. В зависимости от вида этой композиции и плотности стенового материала глубина проникания в капилляры составляет 2-10 мм, сообщая всей конструкции водоотталкивающие свойства и увеличивая прочность. Диффузия водяных паров в результате пропитки практически не нарушается, так как «строительная» и «эксплуатационная» влага может свободно испаряться наружу. Для пропитки бетонных поверхностей применяют такие составы, которым «не вредит» высокая щелочность бетонной среды. Если это требование не соблюдено, то в результате щелочного гидролиза упрочняющий эффект существенно снизится. Гидрофобный эффект, кроме химической природы смолы, обеспечивается еще двумя другими факторами: ее стойкостью к атмосферным воздействиям и величиной поверхностного натяжения между пропитанным материалом и водой. Последнее качество специфично именно для пропитывания, так как оно собственно и обеспечивает упрочняющий и водоотталкивающий эффект [1-3].

С учетом изложенного в качестве пропиточных композиций стеновых материалов из искусственных камней и бетона используют такие, которые обеспечивают максимальное поверхностное натяжение между материалом и водой: силиконовые смолы, силиконаты и силоксаны; эпоксидные смолы; полиуретановые смолы; акриловые смолы; хлорированный каучук и парафиновые растворы. Для защиты бетонных поверхностей и фасадов в основном применяются силиконовые смолы в связи с высокой степенью их гидрофобности [1].

Эти композиции хорошо впитываются в основание и обладают водоотталкивающими свойствами, но образуют на поверхности бетона пленку, что делает их непригодными для покрытия лицевых бетонных поверхностей. Их наносят в виде жидких растворов (эпоксидная система – двухкомпонентная, полиуретановая – одно или двухкомпонентная) путем окраски кистью или валиком, а также с помощью опрыскивания поверхности за 1-2 раза, причем реакция образования полимерной молекулярной сетки непосредственно в бетоне существенно его упрочняет. Акриловые смолы применяются для

пропитки фасадов, однако в области защиты бетона они практически вытеснены силиконами. Связано это с тем, что эпоксидные, полиуретановые и акриловые смолы значительно снижают диффузионные свойства обработанных ими строительных материалов (примерно на 10-25%) [3].

Нами на протяжении многих лет отработывалась технология пропитки бетонов и естественных каменных материалов полимерными и другими «укрепляющими» композициями. Хороший эффект достигнут при использовании различных водорастворимых силикатов и полимерсодержащих составов, в частности, жидкого натриевого стекла, латекса, ПВА, фенолоформальдегидных, акриловых и эпоксидных смол. Применение таких композиций для бетонов и каменных материалов положительно влияет на структуру и увеличивает срок эксплуатации конструкций, способствует формированию органоминерального композита с улучшенными теплофизическими показателями, позволяет решить экономические задачи, продлевая срок службы зданий и сооружений.

С учетом проведенного ранжирования стеновых материалов по степени износа, показателям прочности, пористости и степени увлажнения выбраны рациональные параметры пропитывающих композиций, обеспечивающих повышение коррозионной устойчивости и прочности стеновых ограждений в 1,5-2,5 раза. Самыми доступными и обладающими достаточным набором технологических и эксплуатационных характеристик признаны полимерсиликатные композиции на основе жидкого стекла и латекса, ПВА и жидкого стекла, позволяющие производить работы при различной пористости и износа ограждающих конструкций с учетом выявленных эффектов в массиве каменных и легковесных материалов. Кроме того, такие композиции, являясь водорастворимыми, обеспечивают достижение требуемых показателей вязкости, что отражается на глубине и качестве производимой защиты. Определены физико-химические свойства стеновых материалов из кирпича, шлакоблоков и легких бетонов, пропитанных такими композициями.

Разработаны составы пропитывающих композиций с улучшенными реологическими характеристиками, обеспечивающие повышение деформативных и эксплуатационных показателей стеновых материалов. Отработана и внедрена технология введения пропитывающих композиций в каменные и легковесные материалы и определена рациональная степень пропитки в зависимости от степени износа ограждающих конструкций, обеспечивающие надежность стен на весь расчетный период эксплуатации или межремонтные сроки.

В отличие от пропитки при уплотнении поверхности поры заделываются, поверхность становится непроницаемой для жидкостей и паров, образуя тонкую защитную плёнку. Проникновение уплотняющего состава, в

зависимости от пористости основания, составляет лишь 0,5-2,0 мм. По функциональному назначению уплотнение располагается между пропиткой и защитным покрытием. Для уплотнения применяются отверждающиеся смолы: эпоксидные, полиэфирные, акриловые и др., а также комбинации их с другими полимерами и пленкообразующими составами. Поливинилхлорид и полиэфир, образующие толстую поверхностную пленку на основании, считаются менее пригодными для уплотнения защищаемой поверхности, так как входящий в них растворитель слишком быстро впитывается в гидрофильное основание, хотя такая обработка придает поверхности водонепроницаемость [3].

Долговечность различных материалов и изделий существенно зависит не только от условий эксплуатации и степени интенсивности воздействующих факторов, но и в большей степени обуславливается качеством и видом защитных и пропиточных композиций и покрытий. В особо сложных климатических условиях находятся ограждающие конструкции зданий и сооружений, эксплуатируемые в Сибири. Большие температурные перепады, влажность, наличие пара и конденсата с высокой концентрацией углекислого газа, сероводорода и аммиака и т.д. – все это является интенсивными факторами снижения долговечности и выхода из строя строительных конструкций, частей зданий и их сопряжений.

Поэтому в настоящее время на повестке дня стоит вопрос о получении или разработке качественных пропиточных композиций и защитных покрытий, обладающих не только хорошими антикоррозионными и технологическими свойствами, но и обеспечивающими необходимую адгезию к материалу и долговечность самой защиты. Не менее важным условием использования пропиточных составов является их доступность и развитая сырьевая база, а также низкая стоимость.

Изучена стойкость бетонов и каменных стеновых материалов при использовании различных технологических приемов защиты полимерами. В качестве полимерных связующих использовались: фенольные смолы, эпоксидные олигомеры, фенолоспирты, кремнийорганические композиции, модифицированные отходы углеперерабатывающей промышленности, латексы и др. Основными технологическими приемами применения полимеров были: поверхностная пропитка, добавки в бетон, устройство защитных покрытий [3].

Анализ результатов изменения свойств бетонов при обработке или введении полимерных составляющих позволил установить, что введение полимерных добавок в количестве до 2-5% от массы цемента способствует увеличению прочности на изгиб и растяжение и в меньшей степени на сжатие. Следует отметить, что при введении латексов прочность бетона на сжатие несколько ниже показателей контрольных образцов. Во всех случаях

улучшается сопротивляемость бетона попеременному увлажнению и высушиванию, а также действию агрессивных сред. Но в целом сопротивляемость и срок службы таких бетонов, в том числе легких с повышенной пористостью, не всегда соответствует эксплуатационным требованиям, да и относительный расход полимерных связующих высок, что приводит к завышению стоимости стеновых материалов [2-4].

Несколько лучшими показателями водо- и коррозионной стойкости обладают бетонные изделия, пропитанные или модифицированные полимерами на заданную глубину. Такая операция позволяет получить стойкие к любым агрессивным средам материалы, обладающие повышенными эксплуатационными характеристиками. При этом, лучшие результаты могут быть получены путем вакуумной пропитки, однако это ведет к удорожанию технологического процесса, и потому может быть рекомендовано только для изделий и конструкций заводского изготовления. В этом случае допускается больший расход полимерных композиций, достигающий иногда до 10-30% от массы изделий [3-5].

Введение дисперсии поливинилацетата (ПВА) в цементный бетон способствует увеличению прочности на растяжение и на растяжение при изгибе, достигающее максимума при добавлении ПВА в количестве 20% от массы цемента [1]. Это повышение прочности обусловлено тем, что молекулы поливинилацетата обволакивают кристаллические частички цементного камня. При растяжении пленки полимера активно «включаются в работу» и в несколько раз повышают прочность на растяжение цементного раствора или бетона. При оптимальном количестве 20% ПВА не только обволакивает частички цементного камня, но и заполняют поры. Дальнейшее увеличение добавки ПВА является уже излишним. Поливинилацетатная дисперсия обладает высокой адгезией к цементному камню и заполнителям.

Наряду с эмульсиями полимеров была исследована возможность введения в цементный бетон полимеров в виде водных растворов. В основном, это растворы терморезистивных смол, в частности, фенолоспиртов и фенолформальдегидных смол с низким содержанием свободного фенола. При их введении в воду затвердения легкого бетона отмечается не только увеличение прочности по сравнению с контрольными образцами при сжатии и растяжении, но и существенно повышается водонепроницаемость и химическая стойкость.

Для деревянных элементов зданий и сооружений рекомендованы различные способы модифицирования полимерными составами. Свойства древесины лиственных пород, считающихся непригодными для строительства и поэтому практически мало используемых, могут быть значительно улучшены путем модифицирования синтетическими полимерами, низкомолекулярными органическими и минеральными веществами. Сущность модифицирования

состоит в том, что натуральная древесина березы или осины пропитывается мономером или низковязким олигомером, которые затем переводятся в твердое состояние (отверждаются) под действием тепла, химических реагентов или ионизирующих излучений. По этим технологическим принципам различают термохимический и радиационно-химический методы модифицирования древесины [3-5].

Для модифицирования древесины используют фенолоальдегидные, аминокальдегидные, фурановые, полиакриловые, полиэфирные, кремнийорганические и другие олигомеры, органические мономеры – стирол, метилметакрилат, акрилонитрил, полимочевина, а также минеральные вещества – серу, бишофит, хлорид магния, кремнефтористый аммоний. Наиболее важная особенность модифицирования заключается в том, что модификатор не просто заполняет капилляры в древесине, но и взаимодействует с ее компонентами. В результате ограничиваются или полностью устраняются набухание, усушка, коробление, растрескивание, загнивание, возгорание и другие отрицательные свойства древесины.

После модифицирования древесины повышаются ее прочность, твердость, износостойкость, химическое сопротивление, но в тоже время сохраняются достаточно низкая плотность и теплофизические показатели. Эффект модифицирования во многом зависит от свойств исходной древесины ее породы, строения, влажности, плотности, но не всегда свойства натуральной и модифицированной древесины прямо связаны между собой: например, конечная плотность и прочность не пропорциональны начальным показателям. Отсюда следует, что наибольший эффект модифицирования ожидается в случаях, когда исходным материалом служит древесина с низкими показателями физико-механических свойств, то есть древесина малоценных мягких лиственных пород, не имеющая пока достаточно широкого технического применения [4-5].

Результаты модифицирования зависят еще и от особенностей модификатора, его состава, способа введения в древесину, реакции отверждения. Низковязкие мономеры ценны тем, что сравнительно легко проникают не только в межклеточные пространства и субмикроскопические промежутки клеточных стенок, а иногда и в межмолекулярные пространства и могут химически соединяться с веществами древесины. В отличие от мономеров синтетические олигомеры более вязки, проникают в древесину на меньшую глубину, требуют вакуумирования и последующего давления на импрегнант для ускорения пропитки. Но при этом отверждаются быстрее, чем мономеры, с меньшей затратой энергии и образуют более стойкие и прочные продукты отверждения, что весьма ценно для модифицирования. Поэтому в практической технологии предпочтение отдается олигомерам – фенолоспиртам,

водоразбавляемым карбамидным смолам, фурановым олигомерам. Для этих модификаторов разработаны простые и эффективные способы пропитки древесины лиственных пород. Широкое распространение получили фенолоспирты, представляющие собой начальные продукты конденсации фенола с формальдегидом, синтезируемые в щелочной среде. Они имеют небольшую вязкость (12-20 с по вискозиметру ВЗ-4), содержат 48-50% сухого остатка, 2-3% фенола. В процессе отверждения в структуре древесины указанные компоненты реагируют между собой так, что в конечном продукте – модифицированной древесине содержание токсичных веществ незначительно и не превышает нормативных показателей [4].

Подготовка низковязких водоразбавляемых модификаторов типа фенолоспиртов, заключается в разбавлении олигомеров водой (в случае использования фенолоспиртов, карбамидной смолы) или растворении в малолетучих растворителях (в случае использования фурановых олигомеров и фенольных смол для изготовления пластиков). Модификатор разбавляется до условной вязкости 11-15 с по вискозиметру ВЗ-4 при температуре 20 °С.

Однако при всей технологичности и сложившейся практике использования фенолоспиртов (ФС) они обладают некоторыми недостатками, к которым, прежде всего, следует отнести большой разброс и неоднородность свойств, низкие показатели прочности, возможности неполного отверждения и, как следствие, выход свободного фенола и формальдегида наружу. Поэтому нами были использованы дополнительные мероприятия по введению наноразмерных составов в пропиточные композиции. Такими составами являлись кремнезоль и жидкое стекло.

Кремнезоль (КЗ) представляет собой 30% коллоидный раствор жидкой дисперсионной среды с твердой дисперсной фазой – частицами размерами от 1 до 100 нм, вследствие чего обладающими большой удельной поверхностью. Кремнезоль стабилизирован щелочью, поэтому имеет водородный показатель рН=10,2-10,4; плотность кремнезоля 1200-1250 кг/м³, вязкость по вискозиметру ВЗ-4 составляет 12-15 с.

Нами была отработана технология устройства решетчатых полов с изготовлением решеток с размерами 1,0x0,5 м из предварительно модифицированной полимерными композициями древесины для различных половозрастных групп крупного рогатого скота. Пооперационный набор выполняемых действий не отличается от работ, выполняемых из обычной немодифицированной древесины, за исключением сборочных операций, так как крепление отдельных планок необходимо осуществлять в предварительно просверленные отверстия шурупами или саморезами. С целью повышения динамической прочности была разработана технология армирования решеток, что позволило увеличить срок службы от трех-четырех месяцев до пяти-семи

лет. Разработан технологический регламент и конструктивное решение станков и групповых помещений для различных половозрастных групп животных с устройством решеток из модифицированной древесины. Введение этих компонентов позволило обеспечить достаточно высокую степень отверждения при пониженных по сравнению с моносоставами температуре, придать модифицируемой древесине повышенную прочность, что особенно важно для планок решетчатых полов, и повысить общую сопротивляемость материала агрессивному воздействию коррозионных сред.

Для сохранения длительное время в рабочем состоянии армирующих решеток, металлических элементов, деталей и конструкций животноводческих помещений и очистных сооружений, а также увеличения их коррозионной стойкости были рекомендованы операции по нанесению полимерных покрытий, способных защитить металл от негативного проявления агрессивных эксплуатационных сред. Отработаны технологические режимы нанесения полимерсодержащих покрытий на металлические поверхности, в том числе и методом термического напыления, что позволило существенно повысить стойкость и долговечность защищаемых элементов и рабочие органы решетчатых полов [6].

В качестве защитных полимерных материалов и композиций были использованы: полиэтилен низкого давления (ПЭНД 20708-016, фторопласт (Ф-4МБП), краска порошковая поливинилбутиральная (П-ВЛ-212), краска порошковая эпоксидная (П-ЭП-534), краска порошковая эпоксидная (с металлическим эффектом П-ЭП-134), краска порошковая полиэфирная (П-ПЭ-1130у), краска порошковая поливинилхлоридная (П-ХВ-716), порошкообразный полиамид (ПА-12АП).

Исследовались следующие способы обработки активирующими композициями:

- а) предварительная обработка защищаемой металлической поверхности;
- б) предварительная обработка напыляемого полимерного порошка;
- в) предварительная обработка защищаемой поверхности в сочетании с предварительной обработкой напыляемого полимерного порошка;
- г) контрольные образцы – обработанные фосфатированием.

На предварительно обработанную поверхность металла осуществлялось газопламенное нанесение полимерных покрытий. В качестве материала для защитного полимерного покрытия был использован порошковый полиэтилен низкого давления. При нанесении порошкового термонапыляемого покрытия с целью создания однотипных условий были сформированы покрытия одинаковой толщины и определены условия подготовки и проведения экспериментов: оптимальное расстояние до наносимой стальной поверхности – 200 ± 20 мм при поддержании температуры в пределах 210 ± 15 °С при скорости

подачи напыляемого материала и воздуха 22–25 м³/ч; расходе пропана 1,0–1,2 м³/ч [3, 6].

Для обеспечения надежной работы сооружений систем навозоудаления животноводческих комплексов, а также для увеличения срока надежной эксплуатации были проведены соответствующие комплексные исследования по работе защитных покрытий из порошкового полиэтилена низкого давления во всем интервале возможных температурных режимов. Установлено что при обработке металлической поверхности активирующими составами, содержащими кремнезоль и УНТ (углеродные нанотрубки), твердость полимерного покрытия увеличивается на 12–17%, а обработка стали УНТ приводит к увеличению твердости в 1,5-2 раза. При оценке предела прочности при разрыве также отмечено превышение контрольных значений в пределах 10-25%, особенно при испытаниях в зоне отрицательных температур, что является весьма важным для эксплуатации очистных сооружений животноводческих комплексов.

Кроме того, показано, что предварительная обработка металлических поверхностей активирующими композициями на основе кремнезоля и УНТ (углеродных нанотрубок) увеличивает адгезию к ним наносимого полимерного покрытия в 1,5–2,5 раза. Доказано, что в результате предварительной обработки защищаемой поверхности активирующими композициями кремнезоля и УНТ наблюдается модифицирование наносимого покрытия, что обеспечивает увеличение плотности и снижение усадки защитных композиций на 50–70%, сближает коэффициенты линейного температурного расширения покрытия и поверхности, чем обеспечивает их совместную работу. Установленные методами ДТА и ИК-спектроскопии эффекты подтвердили структурно-модифицирующую роль наноразмерных добавок, таких как кремнезоль и УНТ [3-5].

Все описанные выше разработки по эффективному использованию полимерных композиций и покрытий для защиты зданий и очистных сооружений животноводческих комплексов апробированы на инженерных объектах и очистных сооружениях предприятий Новосибирской области.

| | |
|---|--------------------------------|
| Контакты <i>Contact information</i> | <i>e-mail: gmunsau@mail.ru</i> |
|---|--------------------------------|

Пичугин А.П.
Эффективное использование полимерных материалов для обеспечения долговечности сельскохозяйственных зданий и сооружений

Библиографический список:

1. *Пичугин А.П., Городецкий С.А, Бареев В.И.* Коррозионностойкие материалы для защиты полов и инженерных систем сельскохозяйственных зданий и сооружений / Монография, НГАУ-РАЕН, Новосибирск, 2010. – 142 с.
2. *Коршак В.В.* Термостойкие полимеры. Изд-во «Наука», 1969. – 381 с.
3. *Пичугин А.П., Батин М.О., Банул В.В.* Полы из модифицированных полимерными композициями материалов в сельском строительстве // «Строительные материалы», № 8, М., 2012. С.80-82.
4. *Пичугин А.П., Банул В.В. и др.* Изучение структурных изменений полимерных покрытий в процессе старения методом ИК-спектроскопии / Ресурсосберегающие технологии и эффективное использование местных ресурсов в строительстве // Междунар. сб. науч. тр. НГАУ-ТГАСУ-РАЕН, Новосибирск, 2013. С.15-18.
5. *Пичугин А.П., Банул В.В.* Полимерные защитные покрытия для объектов сельскохозяйственного назначения // Сборник научных трудов по материалам II Всероссийской научно-практической конференции «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона», – Саратов, 2012. С. 71–74.
6. *Банул В.В.* Результаты испытания полимерных порошковых материалов на износостойкость в гидроабразивной среде // Технология машиностроения. № 5. М: 2010. С.43-47.

Пичугин А.П.

Эффективное использование полимерных материалов для обеспечения долговечности сельскохозяйственных зданий и сооружений

Reference:

1. *Pichugin A.P., Gorodetsky S.A., Bareyev V.I.* Corrosion-resistant material to protect floors and engineering systems of agricultural buildings and structures / Monograph, NGAU-RANS, Novosibirsk, 2010. – 142 p.
2. *Korshak V.V.* Heat resistant polymers. Publishing House "Nauka", 1969. - 381 p.
3. *Pichugin A.P., Batin M.O., Banul V.V.* The floors of the modified polymer compositions in rural building materials // "Building materials», № 8, M., 2012. P.80-82.
4. *Pichugin A.P., Banul V.V. etc.* The study of structural changes of polymer coatings in the aging process by IR spectroscopy / saving technologies and efficient use of local resources in construction // Mezhdunar.sb.nauch.tr. NGAU-Trace-rans, Novosibirsk, 2013. P.15-18.
5. *Pichugin A.P., Banul V.V.* Polymer protective coatings for objects of agricultural purpose // Proceedings Materials II All-Russian scientific-practical conference "Resursoenergoeffektivnye technology in the construction industry in the region" - Saratov, 2012. P.71-74.
6. *Banul V.V.* The test results of polymer powder materials durability in waterjet environment // Mechanical Engineering Technology. Number 5. M: 2010. P.43-47.

Здесь могла быть ваша реклама

Реклама



Лаборатория заполнителей, вяжущих и бетонов входит в состав ИЦС «Татстройтест» при КГАСУ. Основное технологическое оборудование размещено в одноэтажном корпусе № 6 КГАСУ по адресу: ул.Калинина, д.43, лаборатория технологий (юридический адрес: ул.Зеленая, д.1).

www.kgasu.ru/sved/structure/nipp/ic/1571

Руководитель лаборатории: **Морозова Нина Николаевна** к.т.н., доцент кафедры ТСМИК, т./ф.: (843) 510-47-34, e-mail: ninamomor@mail.ru.

Область аккредитации:

- ✓ щебень и гравий из плотных горных пород, щебень и песок декоративные из природного камня (коды ОКП 57 1110; 57 1142);
- ✓ песок для строительных работ (код ОКП 57 1140);
- ✓ заполнители пористые неорганические для строительных работ (коды ОКП 57 1200; 57 1220);
- ✓ золы и смеси золошлаковые (код ОКП 57 1271);
- ✓ **стеновые материалы:**
- ✓ кирпич и камни керамические и силикатные, камни бетонные стеновые, кирпич глиняный для дымовых труб (коды ОКП 57 4100; 57 4120; 57 4130);
- ✓ блоки легкие стеновые из ячеистого бетона (код ОКП 57 4140);
- ✓ материалы стеновые и изделия облицовочные из природного камня (коды ОКП 57 4110; 57 1400);
- ✓ вяжущие цементные и гипсовые (код ОКП 57 4442);
- ✓ смеси бетонные (коды ОКП 57 4500; 57 4510; 57 4520);
- ✓ бетоны тяжелые, мелкозернистые, легкие (код ОКП 57 4600);
- ✓ растворы строительные (код ОКП 57 4550);
- ✓ плиты бетонные фасадные из тяжелого бетона, плитки цементные песчаные декоративные, плиты бетонные тротуарные (код ОКП 57 4600);
- ✓ изделия из ячеистых бетонов (код ОКП 57 6760).

УДК 691.175.5/8

СТРОГАНОВ Виктор Федорович, д.х.н., профессор Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

STROGANOV Viktor F., doctor of science, Professor of the Kazan state architectural-building University, Kazan, Russia

ПРОБЛЕМЫ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЛЕЕВ И КОМПАУНДОВ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

PROBLEMS OF ADHESION OF EPOXY POLYMER-POLYMER MODIFIED GLUES AND COMPOUNDS IN THE IMPLEMENTATION OF ADVANCED BUILDING TECHNOLOGIES

Изложены теоретические основы проблем адгезии и адгезионной прочности при склеивании бетонов, металлов и др. строительных материалов. Рассмотрены пути решения обозначенных проблем при модификации полимер-полимерных эпоксидных систем. Эти решения оказывают влияние на изменение химической и физической структур эпоксидных клеев и компаундов, что определяет возможность регулирования и повышения когезионной и адгезионной прочности полимеров при взаимодействии с различными субстратами.

The theoretical basis for the problems of adhesion and adhesion bonding of concrete, metal and other building materials. The ways of solving these problems with the modification of polymer-polymeric epoxy resin systems. These decisions have an impact on the change in the chemical and physical structures epoxy glues and compounds that determines the possibility of the regulation and improvement of green and adhesion of polymers in interaction with various substrates.

Ключевые слова: адгезия, энергия субстратов, химическая и физическая структура, полимер-полимерная модификация, эпоксидные материалы.

Key words: adhesion, energy substrates, chemical and physical structure of the polymer-polymer modification, epoxy materials.

Введение (актуальность, цель исследований, терминология)

Реализация инновационных проектов в строительстве стимулирует применение новых нетрадиционных клеесварных, клеевых технологий и решение сложных задач, связанных с проблемами адгезии, адгезионной прочности при склеивании высокоэнергетических поверхностей-субстратов (металлов, бетонов и др.).

Одним из основных требований при разработке большинства композиционных материалов и технологий, в том числе строительного назначения является адгезия.

Адгезия (связь двух поверхностей по границе контакта) обеспечивает склеивание твердых тел – субстратов с помощью клеящих веществ – адгезивов. Механическую прочность клеевых соединений (адгезионную прочность) принято определять методом разрушения клеевых пар: перпендикулярно поверхности контакта – испытание на нормальный отрыв – $\sigma_{р.о.}$) или параллельно ей (испытание на сдвиг – $\tau_{сдв.}$) и находят, как отношение разрушающей нагрузки к площади контакта. Для объяснения существа адгезионных явлений предложен ряд теорий. По мере получения экспериментальных данных и развития теоретических представлений, стало очевидно, что любой односторонний подход к явлению адгезии не может объяснить его достаточно полно. В настоящее время исследователи отмечают факт сближения ряда теорий по некоторым основным положениям [1].

Теоретические аспекты проблемы

В проблеме адгезии наиболее важными являются два вопроса: формирование и природа адгезионной связи на границе адгезив-субстрат, и оценка прочности адгезионной связи. При изучении этих вопросов, первый – традиционно относят к теории адгезии и смежным областям физической химии, а второй к физике и механике. Необходимо иметь в виду, что любая система «адгезив-субстрат» характеризуется не только величиной адгезионной прочности, но и характером разрушения клеевых соединений. Общепринятой является следующая классификация видов разрушения адгезионных (клеевых) соединений: когезионное (по объему адгезива или субстрата), адгезионное и смешанное [2-3]. При склеивании субстратов с высокой энергией поверхности

(металлы, бетон, керамика и пр.) характерны только когезионный и смешанный виды разрушения, что свидетельствует о существенном вкладе в адгезионную прочность молекулярного строения полимерных адгезивов. Другой важной составляющей адгезионной прочности является структура пограничных слоев (ПС) адгезивов, предположение о существовании которых, по-видимому, впервые опубликовано в работах Слонимского [4] и Бикермана [5].

Кратко освещая теоретические основы ПС, отметим, что первые концепции строились на гипотезе их дефектности [6-7], обусловленной наличием примесей на границе раздела «полимер-субстрат». В дальнейшем развитие получили химическая и физическая гипотезы [8-10]. Химическая гипотеза учитывает адсорбцию молекул на поверхности субстратов, при которой происходит селективная (избирательная) адсорбция компонентов полимерной композиции на активных центрах поверхности. На структуру ПС влияет большое число факторов, начиная со степени смачивания адгезивом субстрата [7]. Согласно физико-химической гипотезе, изменение структуры ПС может происходить вследствие стерических эффектов, ограничивающих подвижность макромолекул или их сегментов, в результате ориентирующего влияния твердой поверхности, а также некоторых других факторов. Резюмируя изложенные теоретические подходы необходимо отметить, что изменения свойств пограничных полимерных слоев в основном объясняют происходящими изменениями энергии активации взаимодействия систем «полимер-твердая поверхность» и потерей подвижности сегментов полимера во время и в результате отверждения адгезивов. Однако, зная причины снижения адгезионной прочности, можно их значительно нивелировать или вообще исключить.

Спектр разрабатываемых и применяемых материалов достаточно широк (рис.1), что требует сочетания различных показателей, часто противоречивых и даже (или) взаимоисключающих.

Для выполнения (удовлетворения) комплекса требований при создании полимерных композиционных материалов неограниченные возможности открывает использование химической модификации эпоксидных полимеров. Известно, что эпоксиаминные полимеры на основе эпоксидиановых олигомеров (ЭД-20, ЭД-22 и др.) и отвердителей «холодного» отверждения (ДЭТА, ПЭПА и др.) отличаются хрупкостью (относительное удлинение при растяжении – $\varepsilon_p \leq 0.1-1.0\%$) и сравнительно низкими показателями когезионной (при растяжении $\sigma_p = 15-20$ МПа) и адгезионной (при сдвиге – $\tau_{сдв.} = 5-8$ МПа) прочностями. Объяснения причин хрупкости, связанные с особенностями формирования эпоксиаминных сетчатых структур [7-9], обусловлены особенностями низкотемпературной разветвленной поликонденсации

процессами самоторможения [10] и диффузионными ограничениями фрагментов макромолекулы [10-12].



Рис.1. Спектр применения эпоксидных материалов в строительной отрасли

При реализации вариантов химической модификации (рис. 1) можно выделить ряд способов:

- введение соединений не взаимодействующих ни с ЭС, ни с От, но понижающих вязкость и увеличивающих время жизнеспособности эпоксидных композиций. Эти соединения могут оказывать влияние на формирование физической сетки связей за счет образования межмолекулярных (ММВ) и внутримолекулярных взаимодействий (ВМВ);

Таблица 1

Физико-механические характеристики эпоксисаминных клеев на основе ЭД-20 (1-5) и УП-563 (6)

| № композиции | Пластификатор, масс.ч | Отвердитель | Показатели свойств при 20 ⁰ С | | | | |
|--------------|-----------------------|-------------|--|--------------------|----------------|----------------|---------------------|
| | | | σ_p , МПа | ϵ_p , МПа | T_{c_3} , °С | τ_b , МПа | σ_{po} , МПа |
| 1 | Отсутствует | ДЭТА* | 20,7 | 0,6 | 46 | 4,6 | 8,8 |
| 2 | ДБФ (12) | ДЭТА | 50,8 | 2,5 | 35 | 9,0 | 18,5 |
| 3 | ДЭГ-1 (20) | ДЭТА | 65,5 | 3,5 | 40 | 10 | 20,5 |
| 4 | СКН-18 (20) | УП-583Д | 60,5 | 2,8 | 45 | 12 | 24,5 |
| 5 | Отсутствует | УП-0636** | 50,0 | 2,5 | 55 | 15,3 | 28 |
| 6 | Отсутствует | УП-0636 | 19,0 | 55 | 45 | 17 | 27 |

* Количество аминных отвердителей рассчитано по содержанию эпоксигрупп.

** Стехиометрический коэффициент для УП-0636 – 3,5.

- введение РСО различного строения (алифатические, циклоалифатические, блоколигомеры-флексбилизаторы), содержащих эпоксидные (моно-, ди- и более) группы, которые отверждаются общим отвердителем, например, эпоксиолигомеры: ДЭГ и УП-563;

- введение соединений, не содержащих эпоксидные группы, но способные взаимодействовать с отвердителем эпоксидных смол, олигомеров, например, полиэфирные смолы;

- введение соединений (полиамиды, фенол-формальдегидные смолы и пр.), содержащие функциональные группы, способные взаимодействовать с ЭГ с образованием сетчатых полимеров.

Названные способы обозначают только основные направления химической модификации. Однако каждый из способов обеспечивает возможность повышения уровня тех или иных эксплуатационных свойств эпоксидных полимеров и материалов на их основе.

Например, использование нереакционноспособного пластификатора – дибутилфталата ДБФ (2) позволяет увеличить (табл.1) по сравнению с (1) когезионную прочность при растяжении и равномерном отрыве (σ_p и σ_{po}) в 2-2,5 раза, адгезионную прочность при сдвиге τ_v в 2 раза, а относительное удлинение (ϵ_p) примерно в 4 раза. Еще более эффективно применение реакционноспособного пластификатора ДЭГ-1 (3): σ_p увеличивается более чем в 3 раза, τ_v и σ_{po} в 2,5 раза, ϵ_p – в 6 раз. Пластификаторы ДБФ и ДЭГ-1, оказывая положительное влияние на адгезионную и когезионную прочность, снижают T_c эпоксидных полимеров. Более предпочтительны среди рассматриваемых вариантов композиции 4, 5, 6, в которых в качестве пластификатора в составе смоляной части используются акрилнитрильный каучук (4) и эпоксидный блоколигомер (6), а в составе отверждающей части – УП-583 Д (4) и имидазолиновые (5, 6) отвердители.

Известно, что определяющей взаимосвязью материаловедения, в частности полимерного материаловедения, является «структура-свойство». С позиций структурной организации сетчатых полимеров [13-14] известны общие подходы и разработан ряд адгезионных модифицированных олигомерных систем. Для решения обозначенных выше проблем адгезионной прочности их влияние должно проявляться, прежде всего, в изменении химической структурой адгезивов, например:

- с целью повышения адгезионной прочности, необходимо дополнительно к сетке химических связей в структуре полимера иметь полярные группы: NH-, -OSO-, -ОН и др., обеспечивающие образование и дополнительный вклад в общую когезионную прочность физической сетки за счет межмолекулярных взаимодействий и водородных связей;

- с целью предотвращения образования слабых пограничных слоев высокополярных субстратов, необходимо в полимерном адгезиве иметь соединения или группы, способные препятствовать избирательной сорбции компонентов адгезива;

- с целью снижения уровня остаточных напряжений, образующихся в процессе формирования и эксплуатации адгезионных соединений, облегчающих протекание релаксационных процессов, необходимых иметь в структуре полимера дополные релаксаторы (по сравнению с матрицей немодифицированных полимеров: ЭП и др.) за счет введения эластичных фрагментов сетки (уретановых, гидроксиуретановых и др. групп).

Анализируя указанные выше причины хрупкости ЭП, снижения адгезионной и когезионной прочности полимеров, а так же теоретические подходы к решению этих задач путем изменения химической структуры полимерных адгезивов нами в статье рассматриваются варианты модификации олигомеров, обеспечивающие получение высоких показателей характеристик (σ_p , $\sigma_{p.o}$ и τ_b). На примере получения эпоксигидроксиуретановых (ЭГУ) и эпоксиаллиловых (ЭА) и эпоксикаучуковых (ЭК) полимер-полимерных систем рассмотрим возможности химической модификации, позволяющие не только повысить значения адгезионной и когезионной прочности, но и регулировать упругодеформационные свойства полимерных строительных материалов различного назначения.

Экспериментальная часть

- Эпоксидные соединения:
 - эпоксидно-диановые смолы: ЭД-22 (Эп.число 23,0%), ЭД-20 (21,50%), ЭД-8 (9,50%), ГОСТ 10587-84;
 - алифатические смолы: ДЭГ-1 (27,54%) на основе диэтиленгликоля, ТУ 6-05-1832-77, и на основе Э-181 (25,2%) ТУ 6-05-1447-76;
 - блоколигомеры УП-563 (8,5%) на основе взаимодействия ЭД-20 с олигоэфиром УП-554, ТУ 6-05-1869-79.
- Олигоэфирциклокарбонаты – продукты каталитического взаимодействия эпоксиолигомеров с диоксидом углерода [11-12]: дициклокарбонат (ДЦК) на основе эпоксидной смолы ЭД-20-ДЦК-1 (Тв.масса, желтого цвета, остаточное содержание эп.групп – 0,1 %, число омыления 452 мг КОН/г, $T_{пл} = 55$ °С), ТУ 6-05-24-476-85; ДЦК-2 на основе эпоксидной смолы ДЭГ-1 (низковязкая жидкость, остаточное содержание эп.групп – 0,17%, число омыления 552 мг КОН/г); содержание эп.группы – 0,1%, число омыления 524 мг КОН/г), ТУ 6-05-241-476-85.

- Отвердители «холодного» отверждения (без подвода тепла): ДЭТА ($20 \pm 2^{\circ}$ – 24 часа) и «умеренного» отверждения УП-583Д, АФ-2М (60° С – 90 мин).
- Методы исследования: динамическо-механическая спектроскопия (определения α и β – релаксационных переходов), ЯМР и ИК-спектроскопия (поглощения и МНПВО).
- Краевой угол смачивания поверхностей ЭП, металлов для определения СПЭ – полной свободной поверхностной энергии и ее составляющих: γ^d – дисперсионной и γ^{ab} – кислотно-основной с помощью катетометра. Параметр кислотности – Д по методу Э.Бергера.
- Прочностные характеристики: когезионные – прочность (σ_p) и относительное удлинение (ϵ_p) при растяжении по ГОСТ 11262-80; Адгезионные – прочность при сдвиге ($\tau_{сдв}$) и при равномерном отрыве (σ_{po}) по ГОСТ 14759-69 и ГОСТ 14760-69.
- Жизнеспособность полимерных композиций после введения отвердителей по нарастанию вязкости и по «обрыву» нити.

Обсуждение результатов

Модификация эпоксиаминных полимеров гидроксиуретановыми фрагментами происходит в процессе протекания конкурирующих реакций: «эпоксид-амин» с образованием сетчатой структуры и «циклокарбонат-амин» с образованием линейных гидроксиуретановых фрагментов [15-16].

Продолжая анализ причин хрупкости эпоксиаминных полимеров, их низкой адгезионной прочности, олигоэфирциклокарбонатов (ОЭЦК) ароматической структуры (ОЭЦК-1) на основе эпоксидиановых олигомеров (ЭД-20) и алифатической структуры (ОЭЦК-2) на основе эпоксидного диэтиленгликолевого олигомера (ДЭГ-1) (табл.2).

Изучение релаксационных процессов в интервале (-100° С) – 200° С: β – релаксация при (-70° С) – 100° С и α -релаксации ($>100^{\circ}$ С) показало, что вырождение β -перехода, увеличение значений M_2 ЯМР – поглощения и резкое падение деформационно-прочностных характеристик (в случае композиции: ЭД-20-ДЦКЭД-20-ДЭТА) свидетельствует о снижении молекулярной подвижности в стеклообразном состоянии и увеличении её в высокоэластическом. Это очевидно, обусловлено вращением водородосвязанных гидроксиуретановых фрагментов при размораживании движений ароматических ядер (при α – релаксационном процессе), что проявляется в увеличении интенсивности пика α – релаксационного перехода и появлении при $T > T_c$ второго (более длинного) времени ЯМР-релаксации. Введение ароматического ОЭЦК – 1 приводит к резкому сокращению

деформационных резервов полимера (несмотря на уменьшение частоты сшивки), что сопровождается падением физико-механических характеристик полимера: σ_p составляет всего 20,0 МПа, а ε_p – 0,3% (табл.2), то есть существенно ниже, чем для немодифицированного предельноотвержденного полимера ЭО-ДЭТА (табл.1) и значительно отличаются от варианта модификации алифатическим ОЭЦК-2. Полученные результаты достаточно убедительно демонстрируют возможности регулирования когезионной и адгезионной прочности эпоксидных материалов (табл.2 и 3).

Таблица 2

Деформационно-прочностные свойства полимеров на основе эпоксидных композиций, модифицированных ОЭЦК и отвержденных ДЭТА

| Тип ОЭЦК | Значения σ_p (МПа) / ε_p (%) полимеров при соотношении ЭО:ОЭЦК | | | | |
|------------------------|---|----------|----------|----------|----------|
| | 100:0 | 90:10 | 80:20 | 70:30 | 60:40 |
| Ароматический (ОЭЦК-1) | 72,5/2,5 | 42,0/0,8 | 20,0/0,3 | 8,0/- | - |
| Алифатический (ОЭЦК-2) | 72,5/2,5 | 82,5/2,3 | 88,3/4,4 | 77,0/2,8 | 55,0/5,0 |

Таблица 3

Физико-механические свойства полимеров, полученных при различных режимах отверждения эпоксидноаминных композиций

| Композиция | Режим отверждения | Физико-механические свойства | | | | |
|--------------------|-----------------------------------|------------------------------|---------------------|----------------|-----------------------|------------|
| | | σ_p (МПа) | ε_p (%) | τ_v , МПа | $\sigma_{p.o.}$ (МПа) | T_c , °C |
| ЭО-ДЭТА | 22 °C / 7 суток | 20,7 | 0,6 | 4,6 | 8,8 | 45 |
| | 22 °C / 1 сутки + 100 °C / 10 час | 72,5 | 2,5 | 12,5 | 28,0 | 108 |
| ЭО – ОЭЦК-2 - ДЭТА | 22 °C / 7 суток | 75,2 | 5,2 | 15,8 | 30,5 | 41 |
| | 22 °C / 1 сутки + 100 °C / 10 час | 88,3 | 4,4 | 22,8 | 50,0 | 68 |

Оценивая влияние пограничных слоев на адгезионную прочность с помощью методов ИК-спектроскопии и МНПВО установлено, что для немодифицированной композиции количество эпоксидных групп в полимере составляет: в блоке – 72%, а в пограничном слое – 36%. Для композиций, модифицированных алифатическим ОЭЦК-2, значения степени конверсии - α близки – 72 и 62%, соответственно. Эти данные позволяют понять причины повышения адгезионной прочности, а результаты исследований аминолитического циклокарбонатов – представить возможный механизм упрочнения пограничных слоев. Он заключается в том, что уже на первых минутах совмещения олигомеров с аминным отвердителем в системе образуется значительное количество уретановых групп, которые способны блокировать активные центры твердой поверхности субстрата при нанесении на него адгезива, что

препятствует избирательной сорбции ЭО и образованию слабых пограничных слоев.

Рассмотренные теоретические основы и экспериментальные исследования позволили разработать ряд новых высокотехнологичных материалов для строительной отрасли (рис.1). Так, например, на основе смеси алифатического и ароматического ЭО, алифатического ОЭЦК и смесового аминного отвердителя разработана низковязкая композиция ЭК-1 для ремонта железобетонных конструкций. За счет исключения избирательной сорбции компонентов композиции удалось обеспечить надежность изделий (трубы диаметром 2000 мм и длиной 6000 мм), оцениваемую при гидравлических испытаниях на давление 1 МПа.

Таблица 4

Свойства клея-компаунда ЭК-1 в сравнении с Araldit K-79 Kit (Ciba-Geige, Switzerland)

| Наименование показателей | ЭК-1 | Araldit |
|---|------------------|------------------|
| Динамическая вязкость при (25±0,1) °С, Па·с | 0,4-0,6 | 0,9 |
| τ_b (ст3/ст3), МПа | через 1 сутки | 13,0 |
| | через 7 суток | 13,0 |
| σ_{po} (ст3/ст3), МПа | через 1 сутки | 30,0 |
| | через 7 суток | 30,0 |
| σ_{po} (ст3/бетон/ст3), МПа | разрыв по бетону | разрыв по бетону |
| σ_p , МПа | 45,0-50,0 | 40,0 |
| ϵ_p , % | 5,0-7,0 | 2,0 |

Таблица 5

Свойства пеноклеев ЭПК-1 и ЭПК-2 в сравнении с отечественными и зарубежными аналогами

| Наименование показателей | ЭПК-1 | ЭПК-2 | ВК-9В | DY 050 |
|--|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| Количество компонентов | 4 | 2 | 4 | 3 |
| Кажущаяся плотность, г/см ³ | 0,45±0,05 | 0,45±0,05 | 0,45±0,05 | 0,45±0,05 |
| $\sigma_{сж}$, МПа | - через 1 сутки | 6,0 | - | 3,0 |
| | - через 3 сутки | 12,0 | 11,5 | 7,0 |
| | - через 7 суток | 15,0 | 14,0 | 10,5 |
| σ_{po} , МПа | - через 1 сутки | 2,0 | - | 1,2 |
| | - через 3 сутки | 4,6 | 4,2 | 2,0 |
| | - через 7 суток | 5,8 | 5,5 | 2,0 |
| $\rho_v \cdot 10^{11}$, Ом·м | 2,0 | 1,8 | 1,0 | 2,0 |

Разработанная композиция сочетает низкую вязкость (0.6 Па·с) с высокими адгезионными и деформационными характеристиками: τ_b по стали и ситаллу составляет 25-27 МПа (бетон разрушается при меньших нагрузках), $\sigma_p=72$ МПа, $\epsilon=5\%$ и по комплексу свойств превосходит зарубежный аналог Araldit K-79 Kit (табл.4).

Технология внедрена на заводах железобетонных труб.

При склеивании металлических деталей конструкций с большими переменными зазорами, герметизации несущих конструкций разработаны пеноадгезивы ЭПК-1 и ЭПК-2 (табл.5). Эти пеноклеи при меньшей плотности (0.45 г/см) имеют более высокую прочность – в 1,5 раза и адгезию – в 2 раза, чем у широко применяемого пеноклея ВК-9 и швейцарского аналога DY 050 (Ciba-Geige).

Следующим примером эффективного использования неизоцианатных эпоксиуретановых полимеров являются составы для устройства наливных бесшовных полов по бетонному основанию в промышленном и гражданском строительстве с применением композиций ЭПОЛ-1 и ЭПОЛ-2 (табл.6).

Таблица 6

Свойства композиций монолитных покрытий полов

| Показатели | Применяемые составы | Разработанные составы | |
|---|---------------------|-----------------------|--------------------|
| | | ЭПОЛ-1 | ЭПОЛ-2 |
| Ударная вязкость, кДж/м ² | 15-17 | 30-40 | 35-45 |
| Прочность при растяжении, σ_p , МПа | 10-15 | 18-20 | 20-25 |
| Относительное удлинение при растяжении, %, ϵ | 5-6 | 15-18 | 15-20 |
| Прочность при отрыве от бетонного основания, σ , МПа | 2-3 | 2,5-3 по бетону | 2,5-3 по бетону |

Эпоксикаучуковые и эпокситиокольные полимерные материалы получают предварительным совмещением соответствующих олигомеров и последующим отверждением их (как правило) общим отвердителем аминного или ангидридного типов.

Известно, что для защиты строительных конструкций и сооружений (К и С) от атмосферных взаимодействий известно очень большое количество полимерных покрытий. Однако для наиболее сложных условий эксплуатации К и С, например, при работе в агрессивных средах: 5-30% растворы минеральных кислот (серной, соляной, фосфорной) при повышенных температурах до 80-90 °С используются только эпоксифенольные и эпоксиформальдегидные покрытия типа "Викор" и "Рокор", которые были нами разработаны совместно с ВНИИК и НПО "Рокор" (табл.8). Столь сложные условия эксплуатации потребовали и серьезных усилий по химической модификации ЭП: так в наполненный

графитом смоляной части наряду с фенолформальдегидными, присутствуют эпоксикаучуковые блоколигомеры (рис.3), а в отверждающей – использован комплекс ароматических и алифатических отвердителей (рис.2). Интересно подчеркнуть тот факт, что при высокой химической устойчивости эти покрытия обладают достаточной эластичностью – $\epsilon_{pp}=5-7\%$.

Таблица 8

Свойства отвержденного комплексного покрытия "ВИКОР"

| Показатели | Результаты испытаний отвержденных композиций | |
|---|--|--|
| | при 25±2 °С, 4 сут. | дополнительная термообработка при 80-90 °С |
| Прочность при разрыве, МПа | 15-18 | 60-65 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 5-7 | 5-6 |
| Прочность при отрыве сталь 3, пескоструенная/ бетон, МПа | 8-10 по бетону | 8-10 по бетону |
| После воздействия 5% р-ра серной кислоты при 90 °С в течение 100 ч сталь 3, пескоструенная/бетон, МПа | 8-10 по бетону | 8-10 по бетону |

Таблица 9

Свойства эпоксидно-тикольных компаундов-герметиков

| Наименование показателей | Уровень показателей | Условия переработки |
|---|-------------------------|---|
| Прочность, МПа при: растяжении; сжатию; изгибе | 25-35 60-90 50-90 | приготовление компаундов и применение 5-40 режим отверждения 20±5 |
| Адгезионная прочность, МПа при: - равномерном отрыве соединение ст 3/ст 3; - сплав силумин/силумин асфальто-, цементобетон/ асфальто-, цементобетон; асфальто-, цементобетон/силумин; - сдвиге соединения ст 3/ст 3 | 25-40 13-20 15-22 | |

Не менее сложными по выполнению требуемого комплекса показателей являются компаунды-герметики, используемые в аэродромных покрытиях для крепления корпусов аэродромных огней и заливки электрокабеля к ним. Эпоксидно-тиколовые герметики (табл.9) разработанные для этих задач должны работать в условиях воздействия силовых, вибрационных и ударных нагрузок, атмосферных и температурных (круглогодичных) факторов, агрессивных сред (минеральных масел, авиационных топлив, антигололедных

реагентов и пр.). Причем эти требования должны выполняться в интервале температур от -50°C до $+80^{\circ}\text{C}$, кратковременно до 200°C .

Компаунды ЭТ опробованы и внедрены во многих аэродромах России и стран СНГ.

Среди новых инновационных технологий в настоящее время успешно развивается направление муфто-клеевых соединений и ремонта трубопроводов (ТП) из разных, в том числе разнородных материалов. Наиболее перспективной является разработанная нами технология соединения ТП термоусаживающимися муфтами с эффектом "память формы" (ЭПФ), на основе модифицированных ЭП. Для изготовления муфт (литьем, намоткой) используются эпокси-каучуковые связующие с определенным комплексом свойств в высокоэластическом и стеклообразном состояниях для обеспечения возможности формования – раздачи диаметра муфт придания им ЭПФ.

К одному из перспективных направлений в технологиях антикоррозионной защиты относят изоляцию стыковых соединений металлических (Me) нефте- и газопроводов, имеющих полиэтиленовое покрытие (ПЭП) [18]. Важную роль в композиционной конструкции (Me-ЭПР-ПЭП) имеет эпоксидный праймер (ЭПР), который наносят на предварительно подготовленную поверхность труб перед формованием термопластичной манжеты. После нанесения ЭПР производят навивку заготовки из двухслойной ленты, состоящей из одноосноориентированного полиэтилена высокого давления и термопластичного адгезива на основе севилена, который обеспечивает адгезию ПЭП к ЭПР, а затем завершают формование манжеты при термическом усаживании заготовки горелками.

В этой композиционной конструкции ЭПР играет важную роль и должен удовлетворять комплексу технологических и прочностных свойств. К наиболее значимым технологическим характеристикам для ЭПР относятся: тиксотропность и жизнеспособность эпоксидных композиций, а из физико-механических характеристик следует выделить: адгезионные – предел прочности клеевых соединений при сдвиге ($\sigma_{\text{сдв}}$) и прочность при равномерном отрыве ($\sigma_{\text{ро}}$) а также когезионные – предел прочности ($\sigma_{\text{р}}$) и относительное удлинение ($\epsilon_{\text{р}}$) при разрыве.

При защите металлических труб ПЭП в стационарных условиях в качестве ЭПР применяют порошковые эпоксидные композиции, которые напыляют на очищенную, нагретую Me поверхность, а в полевых условиях при выполнении ремонта стыковых соединений наиболее целесообразно применять ЭПР на основе эпоксиминовых композиций, отверждаемых при умеренных температурах ($50-70^{\circ}\text{C}$) или без подвода тепла.

Уменьшение хрупкости ЭП при регулировании адгезионных и когезионных свойств нами осуществлялось путем модификации, как смоляной

(олигомерной), так и отверждающей части композиций. Химическую модификацию эпоксидной части композиции осуществляли при частичной или полной замене эпоксидианового олигомера ЭД-20 на реакционноспособные модификаторы, что позволило при формировании структуры ЭП обеспечить образование алифатических фрагментов-релаксаторов в $\sim 3-5$ раз большей длины, чем в не модифицированных эпоксидиановых полимерах аминного (ДАТА, ПЭПА) отверждения. В случае использования эпоксиуретановых каучуков в структуре ЭП основным полярным модифицирующим фрагментом являются уретановые группы, а при взаимодействии олигоэфирциклокарбонатов (ОЭЦК) с алифатическими аминами образуются также полярные – гидроксидуретановые группы.

В вопросе обеспечения работоспособности рассматриваемой конструкции, наряду с когезионными и адгезионными свойствами эпоксидных полимеров, важное значение имеют и кислотно-основные взаимодействия между адгезивами и субстратами. Необходимо отметить, что полная СПЭ для рассмотренных эпоксиполимерных адгезивов-праймеров (ЭПП), в зависимости от компонентного состава, изменяется в достаточно широком интервале – от 38 до 50 мДж/м², причем основной вклад в это значение вносит дисперсионная составляющая СПЭ – γ_s^d . Кислотно-основная составляющая не превышает 8-15 мДж/м². Параметр кислотности $D_{\text{покр}}$ невысок и положителен, что свидетельствует о слабо кислом характере эпоксиполимерных адгезивов.

Нами установлено, что доотверждение при повышенных температурах (60-80 °С) снижает $D_{\text{покр}}$ для полимерных адгезивов и это необходимо учитывать при выборе технологии формирования ЭП и термопластичной манжеты. Наряду с влиянием режимов отверждения композиций, отмечено, также влияние строения аминных отвердителей, например, при взаимодействии эпоксидиановых олигомеров ЭД-20 с алифатическими аминами: ПЭПА, ДЭТА, ДТБ-2 значения дисперсионной составляющей γ_s^d изменяются в пределах 32-36 мДж/м², а кислотно-основной составляющей γ_s^{ab} - 6-7 мДж/м², при использовании же отвердителей, сочетающих алифатические и ароматические фрагменты (АФ-2, УП-583Д и др.), значения γ_s^d уменьшаются до 30-32 мДж/м², а γ_s^{ab} увеличиваются - 16-18 мДж/м².

Поскольку при формировании адгезионных соединений и покрытий значительная роль принадлежит субстратам, нами учитывались поверхностные характеристики различных металлических поверхностей, полученные ранее [7].

Необходимо отметить тот факт, что даже небольшое различие в марках металла или условиях подготовки поверхности может заметно повлиять на параметр кислотности. Для металлической поверхности труб нефте- и газопроводов определены значения $\gamma_s^d=22-26$; $\gamma_s^{ab}=8-19$; $\gamma_s=34-39$ и $D=5-8$ (СТ-10, СТ-20). Свойства металлических поверхностей D изменяются почти от

нейтральных (титан) до высоких значений (Ст-10), но, тем не менее, поверхностные характеристики ЭПП позволяют обеспечить достаточно высокие значения как при оценке стойкости к катодному отслаиванию, так и при оценке адгезионной прочности $\tau_{сдв}$ и σ_{po} (табл.10).

Учитывая необходимость сочетания технологических и физико-механических показателей, технических требований к полимерному праймеру, сформулированных в ГОСТ Р 51164-98, а также уровень физико-механических показателей свойств аналога – эпоксидной грунтовки (опробованной по данному назначению для металлических поверхностей), нами проведены исследования (табл.3) по влиянию на комплекс показателей аминоэпоксидных адгезивов активных пластификаторов (реакционноспособных каучуков, эпоксидных блоксолигомеров, олигоэфирциклокарбонатов), аминных и имидазолиновых отвердителей и минеральных наполнителей.

Таблица 10

Физико-химические свойства эпоксиполимерных праймеров

| Композиции ** | Жизнеспособность композиций, мин. | | Показатели свойств полимеров | | | |
|---------------|-----------------------------------|-----------|---|-------------------------------------|--|---|
| | при 25 °С | при 50 °С | прочность при раст. (σ_p), МПа | относит. удлин. (ϵ_p), % | прочность при сдв. * ($\tau_{сдв}$), МПа | прочность при равн. отр. * (σ_{po}), МПа |
| ЭПП-1 | 55-60 | 15-20 | 28.5 | 6.5 | 10.5 | 25.0 |
| ЭПП- 2 | 60-65 | 20-22 | 15.0 | 45.0 | 8.0 | 16.5 |
| ЭПП-3 | 60-65 | 15-18 | 45.0 | 5.0 | 25.3 | 48.8 |
| ЭПП- 4 | 50-60 | 20-22 | 25.0 | 12.6 | 21.4 | 35.0 |
| ЭПП-5 | 90-120 | 30-35 | 8.6 | 30.5 | 12.8 | 29.5 |
| ЭПП- 6 | 60-70 | 20-25 | 90.0 | 4.0 | 20.6 | 45.3 |
| ЭПП-7 | 70-80 | 25-30 | 25.0 | 30.0 | 25.8 | 39.7 |

*) СТ-10

**) Содержание пластификаторов в композициях для ЭПП до 20 мас.ч (кроме ЭПП-5 - до 50 мас.ч.)

Отвердители вводили в стехиометрических количествах.

Наполнители: SiO_2 , TiO_2 , тальк и аэросил до 20-30 мас.ч (суммарно).

Как видно (табл.3), варьирование составов ЭПП, содержащих эпоксикаучуки ПЭФ-3А (ЭГТП-1 – аналог [3] по составу), ПЭФ-3АГ (ЭПП-2), ПДИ-3А (ЭПП-3), олигобутадиеновые карбоксильные каучуки СКД-КТР (ЭПП-4), эпоксидный блоксолигомер УП-588 (ЭПП-5) и ОЭЦК (ЭПП-6 и ЭПП-7), позволяет в очень широких пределах: $\epsilon_p=4-40\%$; $\sigma_p=8,5-90$ МПа; $\sigma_{сдв}=8-26$ МПа и $\sigma_{po}=16-49$ МПа – изменять адгезионные и когезионные свойства предложенных нами эпоксидных праймеров. Кроме модификации прочностных свойств, варьирование составов эпоксидных композиций позволяет

существенно влиять на поверхностные свойства (γ_s^d , γ_s^{ab} и D) полимерных праймеров, что важно для формирования композиционных антикоррозионных конструкций с учетом кислотно-основных взаимодействий различных субстратов (металлических труб, полиэтиленовых покрытий и праймеров).

Таким образом, показано, что эпоксидные полимеры имеют колоссальные резервы регулирования когезионных, адгезионных, упруго-деформационных характеристик за счет применения многочисленных вариантов химической модификации и особенно полимер-полимерной модификации.

| | |
|---|---|
| Контакты <i>Contact information</i> | <i>e-mail: svf08@mail.ru</i> |
|---|---|

Библиографический список:

1. Фрейдин А.С. Прочность и долговечность клеевых соединений. – М.: Химия, 1981, 272 с.
2. Шилдз Дж. Клеящие материалы: Справочник. М.: Машиностроение, 1980, 368 с.
3. Воюцкий С.С. Адгезия // Энциклопедия полимеров. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. Т.1. С.22-29.
4. Слонимский Г.Л. О состоянии теории прочности связи между элементами многослойного изделия // Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. – М.: Госхимиздат, 1956. С.5-15.
5. Bickerman I.I. Causes of poor adhesion: Weak boundary layers//Ind. Engn. Chem., 1967. – Т.59, №. 9. P.40-44.
6. Бикерман Я.О. Новые представления о прочности адгезионных связей полимеров // Успехи химии, 1972. Т.41, вып.8. С.1431-1464.
7. Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.П. и др. Особенности реакции эпоксидных соединений с ароматическими аминами на глубоких стадиях // Докл.АН СССР, 1973. Т.212. № 5.С.1128-1130.
8. Сафонов Г.В., Самсонова Т.И. Исследование кинетики отверждения эпоксидных смол с помощью изотермической колориметрии // Высокомолек.соед., 1975. Т.17Б. № 11.С.837-839.
9. Barton I.M. Kinetics of cure of epoxy resin system bisphenol – A diglicidylether di (4-aminophenyl) – sulphone//Polymer. – 1980. – V.21, № 6. P.603-606.
10. Олейник Э.Ф., Маршаль Е.М., Руднев С.Н. и др. Молекулярное движение в густосетчатых полимерных сетках//Докл. АН СССР, 1977. Т.233, № 4. С.626-628.
11. Horie K., Hiura H., Sawada M., Mito J., Kambe H. Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions//J. Polym. Sci., 1970. V.8, № 6. P.1357-1372.
12. Пахомова Л.К., Саломатина О.Б., Артеменко С.А. и др. Особенности кинетики химических реакций в сетчатых полимерах // Высокомолек.соед., 1978. Т.20Б, № 9. С.554-558.
13. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениклопян Н.С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). – М.: Наука, 1979, 248 с.
14. Иржак В.И., Розенберг Б.А. Особенности кинетики формирования сетчатых полимеров // Высокомолек. соед., 1985. Т.27А. № 9. С.1795-1808.
15. Строганов И.В., Строганов В.Ф. Особенности структурообразования и свойства изоцианатных эпоксиуретановых полимеров // Клеи. Герметики. Технологии. – М., 2005, № 7. С.12-17.
16. Stroganov V.F., Stroganov I.V. Structuralization and Properties of Nonisocyanate Polymers, polymer Science, Ser. C, 2007, vol.49, № 3. P.257-263.
17. Stroganov V.F., Alekseev K.P., Stroganov I.V. Polymer Sciens, 2011, ser D, vol.4, № 3. P.177-182.
18. Строганов В.Ф., Строганов И.В., Ахметшин А.С., Стоянов О.В., Старостина И.А. Эпоксиполимерные адгезионные праймеры в антикоррозионной изоляции трубопроводов // Известия КГАСУ, 2010. - № 1 (13). С.342-346.

Reference:

1. *Freidin A.S.* The strength and durability of adhesive joints. - M.: Chemistry, 1981, 272 p.
2. *Shields J.* Adhesives Handbook. M.: Engineering, 1980, 368 p.
3. *Voyutsky S.S.* Adhesion // Encyclopedia of polymers. - Moscow: Sov. encyclopedia, 1972. V.1. P.22-29.
4. *Slonimsky G.L.* On the state of the theory of strength of the bond between the elements of the multilayer product // The bond strength between the elements, rubber-fabric laminated products in production and operation. - M.: Goskhimizdat, 1956. P.5-15.
5. *Bikerman I.I.* Causes of poor adhesion: Weak boundary layers // Jnd. Engn. Chem., 1967. – T.59, №. 9. P.40-44.
6. *Bickerman Y.O.* New ideas on the strength of adhesive bonds polymers // Russian Chemical Reviews, 1972. V.41, issue 8. S.1431-1464.
7. *Harutyunyan H.A., Tonoyan A.O., Davtyan S.P. etc.* Features of the reaction of epoxy compounds with aromatic amines on the deep stages // Doklady AN USSR, 1973. T.212. Number 5. P.1128-1130.
8. *Safonov G.V., Samsonova T.I.* Investigation of the kinetics of curing epoxy resins using isothermal colorimetry // Vyskomolek.soed., 1975. T.17B. Number 11. P.837-839.
9. *Barton I.M.* Kinetics of cure of epoxy resin system bisphenol – A diglicidylether di (4-aminophenyl) – sulphone // Polymer. – 1980. – V.21, № 6. P.603-606.
10. *Oleinik E.F., Marchal E.M., Rudnev S.N. etc.* Molecular motion in densely crosslinked polymer networks // Dokl. USSR Academy of Sciences, 1977. T.233, № 4. P.626-628.
11. *Horie K., Hiura H., Sawada M., Mito J., Kambe H.* Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions // J. Polym. Sci., 1970. V.8, № 6. P.1357-1372.
12. *Pakhomova L.K., Salomatina O.B., Artyomenko S.A. etc.* Kinetics of chemical reactions in the cross-linked polymers // Vysokomolek.soed., 1978. T.20B, № 9. P.554-558.
13. *Irzhak V.I., Rosenberg B.A., Eniklopyan N.S.* Cross-linked polymers (Synthesis, structure and properties). - Moscow: Nauka, 1979, 248 p.
14. *Irzhak V.I., Rosenberg B.A.* Kinetics of the formation of cross-linked polymers // Polym. Comm., 1985. T.27A. Number 9. P.1795-1808.
15. *Stroganov I.V., Stroganov V.F.* Peculiarities of structure and properties of polymers of isocyanate epoksiuretanovyh // Adhesives. Sealants. Technology. - M., 2005, № 7. P.12-17.
16. *Stroganov V.F., Stroganov I.V.* Structuralization and Properties of Nonisocianate Polymers, polymer Science, Ser. C, 2007, vol.49, № 3. P.257-263.
17. *Stroganov V.F., Alekseev K.P., Stroganov I.V.* Polymer Sciens, 2011, ser D, vol.4, № 3. P.177-182.
18. *Stroganov V.F., Stroganov I.V., Akhmetshin A.S., Stoyanov O.V., Starostina I.A.* Epoksipolimernye adhesive primers corrosion insulation of pipelines // News KGASU 2010. - № 1 (13). P.342-346.

Здесь могла быть ваша реклама

Реклама

Научно-исследовательская деятельность кафедры ТСМИК КазГАСУ
(www.kgasu.ru/sved/structure/stf/tsmik/525/)

Наука в учебном процессе – традиционная особенность учебного процесса на факультете, заложенная впервые в нашем вузе основателем кафедры пластических масс проф. Воскресенским В.А., которая осуществляется по различным формам.

На кафедре ведется научно-исследовательская работа по крупной материаловедческой теме «Разработка новых композиционных строительных материалов и совершенствование технологии их изготовления», включающей целый ряд задач по созданию композиционных материалов, как на минеральных, так и на полимерных связующих.

За 2007-2012гг. выполнен объем научно-исследовательских работ из средств федерального бюджета, а также по хозяйственным договорам на сумму в 22 млн.218,3 тыс.руб. Именно за последние 5 лет увеличилось число работ, финансируемых из средств Минобразования и науки РФ (более 7 млн.руб.). Сотрудники кафедры являются победителями проектов по Федеральным Целевым Программам "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Сотрудники кафедры многократно выступали с докладами на конференциях, семинарах, совещаниях, участвовали во многих выставках и получили награды разных степеней. Многие сотрудники кафедры являются членами международных Всероссийских оргкомитетов научных конференций (Египет-Каир, «Нанотехнологии в строительстве», «Волгоград, Петрозаводск, Казань – «Олигомеры», Казань – Академические чтения РААСН и т.д.). Издаются научные монографии по результатам выполнения докторских и кандидатских диссертаций.

Подготовка кандидатов и докторов наук проводится по специальностям «Строительные материалы и изделия».

УДК 691.175.5/8

ХАКИМУЛЛИН Юрий Нуриевич, д.т.н., профессор, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

ГАЛИМЗЯНОВА Р.Ю., Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

КУРКИН А.И., Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

NAKIMULLIN Yrii N., Ph.D., Professor, Kazan national research technological University, Kazan, Russia

GALIMZIANOVA R.Yr, Kazan national research technological University, Kazan, Russia

KURKIN A.I., Kazan national research technological University, Kazan, Russia

ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭЛАСТОМЕРОВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

SEALING MATERIALS BASED ON ELASTOMERS IN CONSTRUCTION

Рассмотрены различные виды герметиков на основе эластомеров и способы их применения в строительных объектах: зданиях, сооружениях. Показаны достоинства и недостатки основных видов строительных герметиков: полисульфидных (тиоколовых), уретановых и силиконовых. Отмечается интенсивное развитие герметиков на основе MS-полимеров (силан-производных полиэфира) и STP (силан-производных полиуретана). Описаны области применения и основные производители промышленных герметиков, предназначенных для герметизации швов КПД, герметиков для стеклопакетов (отечественные и зарубежные), а также эластомеры для наливных бесшовных полов зданий (полиуретановые), а также кровель.

Библиография – 36 ссылок.

Various types of sealants based on elastomers and methods for their use in construction projects: buildings, structures are considered. Shown advantages and disadvantages of the main types of construction sealants: polysulfide (thiokol), urethane and silicone. It is noted the intensive development of sealants based on MS-polymers (silane-derived polyester) and STP (silane-derived polyurethane). The article reported the application and the major manufacturers of industrial sealants for sealing seams of large-panel house building sealants for insulating glass (domestic and foreign), as well as elastomers for liquid jointless floors of buildings (polyurethane), as well as roofs.

References- 36 ref.

*Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.
Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве*

Ключевые слова: эластомеры, герметики, тиоколы, силиконы, полиуретаны, стеклопакеты, межпанельные стыки, наливные полы, отверждаемые и невысыхающие герметики.

Key words: elastomers, sealants, thiokols, silicones, polyurethanes, insulating glass, bulkhead joints, floors, curable and non-curable sealants.

Переход к сборным строительным конструкциям и необходимость монтажа элементов сооружений, многообразие материалов конструкций, используемых в строительстве, привело к появлению большого разнообразия герметизирующих материалов на основе полимеров. Строительная отрасль, несомненно, определяет направления развития рынка герметизирующих материалов, поскольку доля их применения в строительстве существенна и на сегодня достигает около 30% от общего объема производства герметиков эластомерного типа.

Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве применяются:

- в зазорах между железобетонными (бетонными) панелями и плитами (стеновыми или напольными);
- между железобетонными (бетонными) панелями и плитами фасадов и навесные стен (например, вертикальные и горизонтальные швы между сэндвич-панелями или сайдинговыми декоративными панелями, между сэндвич-панелями и оконными коробками, швы между стеклянными и металлическими панелями);
- в стыках между наружной стеной и полами (последние могут быть бетонными или стальными);
- в швах между оконными рамами (из дерева, ПВХ или алюминия) или дверной коробкой и бетонной или кирпичной кладкой;
- в соединениях между стеклом оконной рамой, стеклом и металлической рамой веранд, балконов;
- в швах между оконными рамами и наружной стеной фасада (в особых случаях, например, в высотных зданиях, нужно учитывать воздействия ветра);
- в стыках между панелями гофрированной крыши - швы вокруг дымоходов, стыки между панелями металлической крыши, швы между покрытий кровельной гидроизоляции, швы на террасах, балконах;
- при остеклении;
- для герметизации стеклопакета (герметизация первого и второго контуров между стеклом и металлической рамкой),
- для герметизации защитных, пластиковых стекол (поликарбонатных, акриловых);

*Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.
Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве*

- для герметизации внутренних перегородок и при других видов использования внутри помещений, где нет необходимости противостоять воздействию воды, дождя и большим нагрузкам на сжатие и растяжение.

- для герметизации систем кондиционирования (металлических воздуховодов),

- при герметизации труб, воздуховодов, проходящих через стены;

- в швах между сантехникой или керамической плиткой и стеной или полом;

- при герметизации бассейнов и т.д. [1-3].

Кроме того, эластомерные материалы используются для получения наливных кровель и наливных полов.

В одном случае герметики должны обладать высокой надежностью и долговечностью, так как срок их службы соизмеряется со сроком службы самих конструкций, а заменить герметик невозможно, в других случаях герметик может периодически обновляться. При эксплуатации конструкции зданий, а также кровля, испытывают знакопеременные деформации и весь комплекс климатических воздействий (УФ-излучение, озон, вода, агрессивная воздушная среда в широком температурном интервале от -50 до +80 °С) [4]. Поэтому наиболее эффективной основой для герметизирующих и кровельных материалов являются эластомеры, обладающие в этих условиях высокоэластическими свойствами и стойкостью к атмосферному старению.

Данный обзор посвящен рассмотрению герметизирующих материалов, в которых эластомеры выступают в качестве основы, а не являются модифицирующей добавкой, например, как в случае битумных герметизирующих материалов.

Виды герметизирующих материалов на основе эластомеров

Широкий ассортимент герметиков затрудняют их систематизацию и классификацию. Тем не менее, общепринято классифицировать герметики по:

- отношению к процессу вулканизации: вулканизирующиеся (или отверждающиеся) и неотверждаемые.

- типу исходного полимера: на основе эластомеров, реакционноспособных олигомеров, термоэластопластов или их смесей;

- состоянию в момент поставки или по выпускной форме: формовые (шнур, лента) и неформовые (в виде текучей или пастообразной массы);

- состоянию в момент эксплуатации или по упругим свойствам: эластичные (или упругие), пластичные, эластопластичные и пластиэластические;

Хакумуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.
Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве

- числу компонентов в условиях поставки: однокомпонентные или многокомпонентные (чаще всего двухкомпонентные);
- температурным условиям вулканизации (или отверждения);
- теплостойкости и стойкости к различным средам;
- методам нанесения: механизированное (герметизирующий пистолет-аппликатор) или шпательные, кистевые, поливочные, заливочные или литевые [1, 5-7].

На рисунке 1 представлены наиболее широко распространенные типы строительных герметиков и основные области их применения.

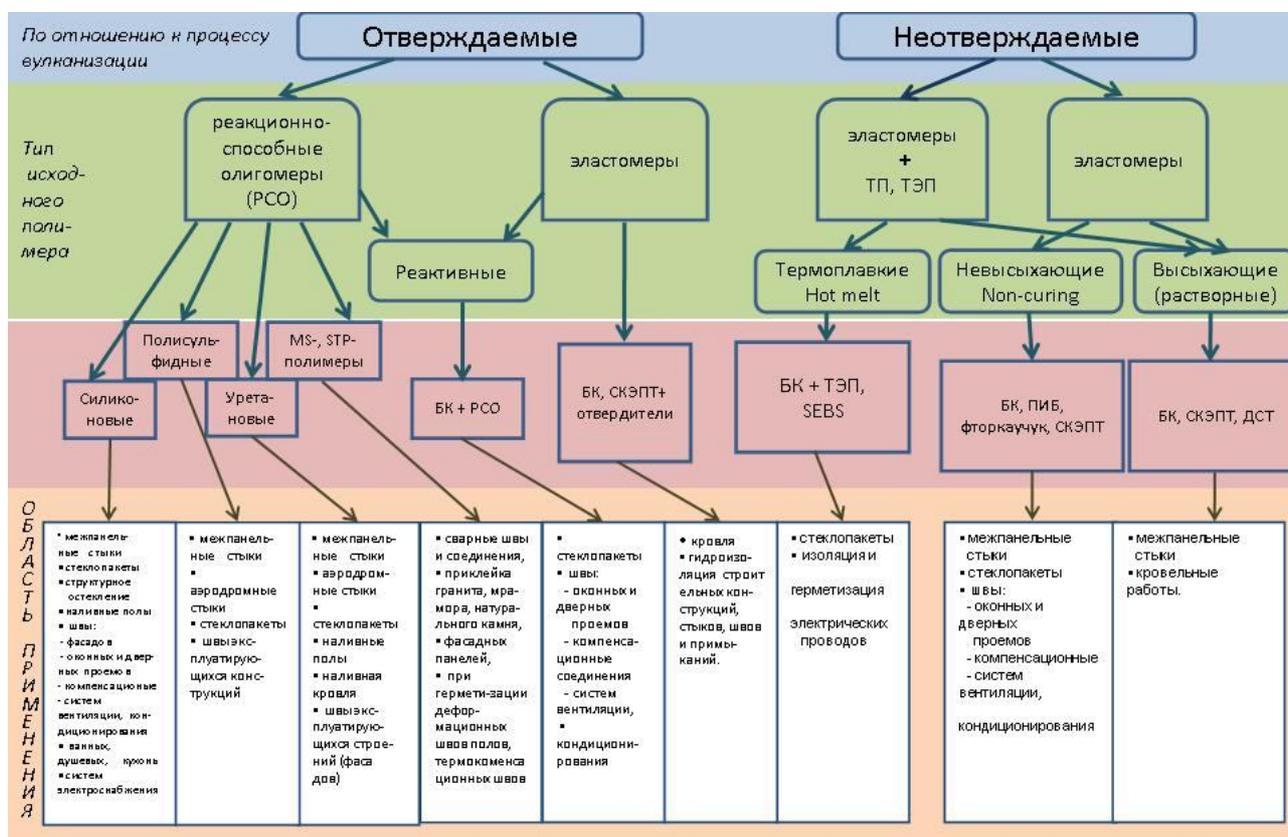


Рис.1. Виды строительных герметиков и основные области их применения

Отверждаемые герметики представляют собой терморезистивные материалы, которые под воздействием тепла, влаги или специальных химических веществ – вулканизирующих или отверждающих агентов, вводимых чаще всего непосредственно перед применением, подвергаются необратимым физико-химическим изменениям, т.е. вулканизируются, переходя из вязкого пластического состояния в эластичное резиноподобное практически без усадки. Герметики этого типа применяются главным образом для уплотнения неразъемных соединений.

Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.
Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве

В настоящее время известно множество видов отверждающихся герметиков с большим диапазоном свойств, способных эксплуатироваться в самых различных условиях [8, 9].

Исходя из возрастающих требований к технологичности, всесезонности использования и долговечности, все большее распространение в строительстве находят отверждающиеся композиции эластомерного типа на основе реакционноспособных олигомеров: силиконовых, уретановых и полисульфидных (жидких тиоколов). Мировое потребление их в строительстве в настоящее время достигает 50% и более от общего объема их производства [9].

Таблица 1

**Свойства герметиков на основе полисульфидных,
уретановых и силиконовых олигомеров**

| Показатели | Полисульфидные герметики | Уретановые герметики | Силиконовые герметики |
|---|--------------------------|----------------------|-----------------------|
| Жизнеспособность, ч-мин | 0 ³⁰ -24 | 1,0-24 | 0 ¹⁰ -24 |
| Прочность, МПа | 0,1-6,0 | 0,1-30 | 0,1-3,0 |
| Относительное удлинение, % | 100-600 | 200-600 | 80-500 |
| Температура эксплуатации, °С | - 50 ÷ +130 | -50 ÷ +80 | -60 ÷ +150 |
| Степень эластического восстановления, % | 50-95 | 85-95 | 90-100 |
| Предельно допустимая деформация, % | 15-50 | 15-50 | 15-100 |
| Проницаемость: - водяного пара, г/м ² за24 ч, (1см) - воздуха при 24°С *10 ⁷ , см ³ /см(с*см ²) | 1 0,02 | 5 0,05 | 16 11,3 |
| Износостойкость | плохая | высокая | плохая |
| Стойкость к УФ и озону | хорошая | хорошая | отличная |
| Водостойкость | высокая | Высокая | высокая |
| Температура нанесения, °С | -5 ÷ +40 | -5 ÷ +40 | -30 ÷ +40 |
| Долговечность, годы | 10-30 | 10-30 | 20-40 |

Области применения и условия эксплуатации герметиков на основе реакционноспособных олигомеров в строительстве, позволяют сформулировать к ним следующие основные требования:

- устойчивость к воздействию переменных климатических факторов;
- высокая деформативность и устойчивость к знакопеременным деформационным и температурным нагрузкам от -50 °С до +100 °С в течение суточного и сезонного циклов;
- высокая адгезия к строительным материалам;

*Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.
Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве*

- высокая технологичность, в первую очередь способность наноситься на герметизируемую поверхность и отверждаться в любое время года;
- ремонтпригодность;
- экономическая эффективность в течение всего срока эксплуатации (низкая приведенная стоимость).

Достоинством композиционных материалов на основе реакционноспособных олигомеров является возможность осуществления надежной герметизации поверхностей любой формы, практически без усадки и выделения растворителей в течение всего года и способность долговременно (15-30 лет) эксплуатироваться в любых климатических зонах обеспечивая герметичность швов с предельно-допустимой деформацией не менее 25% [10].

До конца 80-х годов прошлого столетия применение композиционных материалов на основе реакционноспособных олигомеров в России ограничивалось главным образом специальными целями и только, начиная с середины 90-х годов, они начали активно использоваться в строительстве [10].

Герметики на основе силиконовых олигомеров обладают самой высокой скоростью отверждения даже в однокомпонентном варианте, с возможностью их нанесения вплоть до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и долговечностью, для них характерно минимальное накопление остаточной деформации. К их недостаткам следует отнести высокую стоимость, недостаточную прочность и высокую газопроницаемость, что ограничивает их использование для герметизации стеклопакетов [3, 11].

Герметики на основе полисульфидных олигомеров (ПСО) способны отверждаться и сохранять высокий уровень свойств в широком диапазоне отклонений дозировок отвердителя от оптимальных и высокую стабильность компонентов герметика при хранении до использования. Такие герметики обладают хорошей прочностью и эластическим восстановлением, высокой газонепроницаемостью и водостойкостью, а также прекрасной маслобензостойкостью. Для них характерна высокая чувствительность скорости отверждения к влажности воздуха, с одной стороны, и полная невосприимчивость конечных свойств герметика к ней с другой. Указанные достоинства герметиков на основе полисульфидных олигомеров позволяют успешно применять их в строительстве, где не всегда соблюдается рекомендуемое соотношение компонентов, температурных режимов и влажности при приготовлении и нанесении герметика. Недостатком таких герметиков является многостадийность и токсичность процесса производства [12, 13].

Уретановые герметики обладают высокой прочностью, хорошим эластическим восстановлением, адгезией к бетону и другим субстратам, газонепроницаемостью. К недостаткам следует отнести: необходимость

*Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.
Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве*

использования герметичной тары, ограниченный срок хранения (как правило, не более 6 мес.), связанный с трудно контролируемым нарастанием вязкости изоцианат содержащего компонента, неустойчивость свойств при нарушении соотношения компонентов, а также необходимость нанесения герметика на сухую поверхность. При наличии влаги на герметизируемой поверхности на границе раздела возможно образование подвспененного слоя за счет реакции изоцианатной группы с водой и ухудшение герметичности шва [14-16].

Одной из последних разработок являются герметики на основе MS-полимеров – силан-производные полиэфира (modified-silane polyester) и STP полимеры – силан-производные полиуретана (silan-terminated polyurethane). По своей сути такие полимеры являются полиэфирным (полиуретановым) соединением, в структуру которого внедряется силанольная (кремнийорганическая) группа, которая, реагируя с влагой воздуха, создает встроенную кремнийорганическую структуру. Таким образом, полимер приобретает способность отверждаться, по высокоэффективному принципу силиконовых герметиков, сохраняя свои собственные уникальные свойства.

MS-материалы целесообразней использовать в качестве герметизирующих материалов, поскольку они имеют более высокие деформационные свойства, но более низкие когезионные, что также объясняется различным строением. Так каждая молекула STP-полимера имеет по 6 функциональных групп и формирует при отверждении более плотно сшитую сетчатую структуру, в то время как MS имеет 4 группы и формирует шов с низкой степенью сшивки. Кроме того присутствие в молекулах STP-полимеров полярных уретановых групп обуславливает сильные межмолекулярные взаимодействия, что также приводит к увеличению прочности клеев-герметиков. Поэтому STP-продукты отличаются высокими прочностными свойствами, однако сохраняют при этом необходимую для большинства применений эластичность и все плюсы MS-составов [36].

На сегодняшний день применение клеев и герметиков на основе MS(STP)-полимера растет колоссальными темпами. Только в Европе в индустриальном секторе процент потребления MS-полимерных клеев-герметиков доходит до 60, а в строительной отрасли до 75, среди прочих других материалов. Герметики на основе MS-полимера производят ряд крупных европейских концернов. Широкая линейка представлена такими фирмами, как LOCTITE (Terostat 9120, 9220 и т.д.), Soudal (Fix-All), TYTAN (MS-Polymer), EMFI (Эмфимастика PMS-60) и другие. В строительстве такие герметики применяются при герметизации сварных швов и соединений, для приклейки гранита, мрамора, натурального камня, фасадных панелей, при герметизации деформационных швов полов, термокоменсационных швов [17, 18].

*Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.
Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве*

В 90-е годы появились однокомпонентные, предназначенные для механизированного нанесения герметизирующие материалы, способные отверждаться при термообработке или после нанесения на изделие в присутствии влаги воздуха. Такие герметики получили название реактивных (Reactive Sealant). Как правило, реактивные герметики представляют собой композицию из высокомолекулярных эластомеров и реакционноспособных олигомеров в различном соотношении. Благодаря введению низкомолекулярных олигомеров температура переработки не превышает 120-150°C [19, 20]. В составе реактивных герметиков успешно используют полиуретановые и силоксановые олигомеры, а также другие реакционноспособные олигомеры, отверждающиеся в среде высокомолекулярного каучука. Еще один вид реактивного термоплавкого вещества образуется на основе акрилатов, которые сшиваются при воздействии ультрафиолетовых лучей [21]. В таких связывающих веществах имеются фотоинициаторы в рецептуре.

В строительстве для получения наливных кровель применение нашли двухкомпонентные герметики на основе высокомолекулярных эластомеров. Первый компонент содержит эластомер, наполнители, пластификаторы, активатор вулканизации, адгезионные и другие добавки. Второй компонент – вулканизирующий агент, как правило, из класса нитрозосоединений, позволяющий проводить эффективную вулканизацию при обычных температурах. В качестве эластомера используется бутилкаучук или этиленпропиленовый каучук. Оба компонента содержат растворители. На строительной площадке они смешиваются в нужной пропорции и способны наноситься механизированно. В России известны такие герметизирующие композиции как Вента и Ультрасил [33, 34, 35]. В результате, после удаления растворителя, получают монолитные с высокой прочностью эластичные и долговечные покрытия.

Неотверждаемые герметики – это термопластичные материалы, которые размягчаются при нагревании и при определенной температуре и переходят в вязкотекучее состояние. При охлаждении они возвращаются в первоначальное состояние (независимо от числа цикла переменного нагревания и охлаждения). Такие герметики в процессе эксплуатации остаются в пластическом или пластоэластическом состоянии и применяются чаще всего для герметизации различного рода разъемных или подвергающихся периодическому демонтажу соединений [22].

Для изготовления неотверждаемых герметиков используются главным образом высокомолекулярные и реже низкомолекулярные каучуки с низкой непредельностью (ненасыщенностью) или полностью насыщенные (не содержащие двойных связей) – полиизобутиленовые, бутилкаучук, этилен-

*Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.
Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве*

пропиленовый. Эти каучуки в невулканизированном состоянии характеризуются высокой стойкостью к действию кислорода, озона, кислот, щелочей, окислителей, света и др., высокими показателями диэлектрических свойств, газо- и водонепроницаемостью, не требуют вулканизации.

Высыхающие герметики представляют собой растворы резиновых смесей определенного состава в органических растворителях и относятся к термоэластопластичным материалам, однако, в отличие от невысыхающих, они в процессе эксплуатации находятся в эластическом состоянии [1, 2]. До эксплуатации герметики этой группы находятся в вязкотекучем состоянии, но после нанесения на поверхность и улетучивания растворителя делаются эластичными, резиноподобными. При добавлении растворителя высыхающие герметики могут быть переведены снова в вязкотекучее состояние. Такие герметики могут быть получены на основе высокомолекулярных синтетических каучуков и термоэластопластов (ТЭП) в сочетании с фенолоформальдегидными, инденкумароновыми, терпеновыми и другими смолами.

В 80-х годах прошлого столетия появились на рынке термоплавкие, так называемые «hot-melt» герметики. Их появление связано с необходимостью механизированного нанесения герметизирующих материалов [3, 23-25].

Очевидные преимущества герметиков перерабатываемые по технологии «hot-melt» – однокомпонентность, недорогое, простое, машинное оформление процесса, возможность повторно использовать в производстве технологические отходы материалов, малый срок застывания нанесенного герметика (при нормальных условиях герметик схватывается в течение 2 мин), широкий диапазон температуры эксплуатации изделий (от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$), повышенная устойчивость к ультрафиолетовому излучению и окислительному старению высокая газо-, паронепроницаемость, адгезия к дюралю и стеклу и вполне удовлетворительные деформационно-прочностные свойства. Температура переработки термоплавких адгезивных веществ, имеющих в своем составе полиэтилен или его сополимеры, полиамид или полиэфир обычно составляет $175\text{ }^{\circ}\text{C}$. Терморезистивные свойства составов типа «hot-melt» приводят к следующим недостаткам: при нагреве в процессе эксплуатации происходит размягчение слоя герметика приводящего к ухудшению свойств.

Герметизация второго контура стеклопакетов по технологии «hot-melt» была широко распространена в Европе в 70-80-е годы прошлого столетия. В России до сих пор около 20% от всех выпускаемых стеклопакетов производятся по данной технологии.

Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.
Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве

Основные области применения герметизирующих материалов в строительстве

В настоящее время герметики широко применяются для герметизации межпанельных и аэродромных стыков, различных деформационных швов, светопрозрачных конструкций, сантехнического оборудования, а также для устройства наливных полов и мастичных кровельных покрытий. В наибольших объемах герметики на основе отверждающихся олигомеров используются для герметизации межпанельных стыков и в светопрозрачных ограждениях для структурного остекления и в стеклопакетах [1]

Одна из основных проблем индустриального строительства зданий и сооружений, связанных с повышением эксплуатационных свойств и долговечности – обеспечение надежности герметизации стыков наружных стен от атмосферных воздействий. Стыки и швы являются необходимым, наиболее ответственным и уязвимым элементом жилых, общественных и промышленных зданий и сооружений. Необходимость уплотнения стыков ограждающих конструкций – оконных рам, швов между оконными и дверными блоками в стеновых железобетонных панелях, кирпичных зданиях привели к широкому распространению герметиков. Благодаря высоким эксплуатационно-техническим свойствам – высокой влаго-, газо-непроницаемости, деформативности, адгезии к защищаемым поверхностям и стойкости к термоокислительной деструкции во всем диапазоне температур эксплуатации для этих целей используют герметики на основе реакционно-способных олигомеров и герметики неотверждаемого типа [4, 9, 10].

В целом же в этом сегменте рынка доля отверждающихся герметиков по отношению к неотверждающимся постепенно возрастает и составляет примерно 40% объема рынка герметизирующих материалов для строительства. В таблице 2 представлены основные производители и марки герметиков, применяемых в России для герметизации межпанельных стыков. Все они относятся к классу, так называемых, низко модульных. Основными производителями таких герметиков являются ЗАО САЗИ, ЗАО ТСК, ООО Тэнакс, ОАО «КЗСК». Наиболее полный ассортимент герметиков для межпанельных стыков представлен ЗАО САЗИ. Эпоксипуретановые герметики производят ЗАО ТСК и ООО Тэнакс. К композициям, которые можно наносить практически круглогодично (до -20 °С) относятся силиконовые герметики. Уретановые, эпоксипуретановые и тиоколовые герметики технологичны только до -5 °С.

В России наибольшее распространение получили уретановые герметики. Это объясняется следующими причинами: они наиболее дешевы из отверждающихся герметиков, применяемое сырье широко распространено,

Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.
Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве

технология получения вполне доступна даже для небольших производителей. Вместе с тем, не надо забывать о недостатках, присущих уретановым системам, о которых отмечалось выше [10, 26, 27].

Таблица 2

Производители, марки и свойства герметиков для межпанельных стыков

| Производитель | Марка | Полимер | Жизнеспособность, час | Прочность, МПа | Относительное удлинение при 20 °С, % | Деформативность, % | Температура нанесения, °С | Цвет | Компонентность |
|-------------------------------|------------------------------------|----------------|-----------------------|----------------|--------------------------------------|--------------------|---------------------------|-----------------|----------------|
| ЗАО САЗИ Россия | Сазиласт 10, 201, 202, 21, 22, 25) | Тиокол | 2-24 | >0,2 | >150 | 25-50 | -20÷+40 | белый, св.серый | 1, 2 |
| | Сазиласт 24 | Уретан | 2-24 | >0,2 | >150 | 30 | -20÷+40 | белый | 2 |
| ОАО КЗСК Россия | АМ-05К | Тиокол | 2-24 | >0,2 | >150 | 25 | -5÷+40 | св.серый | 2 |
| ООО «Полимикс Казань», Россия | ИЗОЛ-21 | Тиолсодержащий | 2-24 | 0,4 | >150 | ? | ? | св.серый, белый | |
| Тэнакс Латвия | Элур Т | Эпоксидуретан | 5-7 | 0,35-0,45 | 400-450 | 50 | -15÷+40 | белый | 2 |
| | Оксипласт | Уретан | 2-7 | 0,35-0,45 | 200-250 | 25 | -10÷+25 | серый | 2 |
| | Тиопласт | Тиокол | >2 | 0,35-0,45 | 150-180 | 25 | -10÷+40 | серый | 2 |
| ЗАО ТСК Россия | Элур-2 | Эпоксидуретан | 3-8 | >0,2 | >150 | 25 | -10÷+40 | белый | 2 |
| | Тэктор | Уретан | 2-10 | >0,2 | >150 | - | -10÷+40 | белый | 2 |
| ООО «Герметсоюз» | Тэктор (201, 202, 203) | Уретан | 3,5 | 0,4-0,6 | >500-600 | | -20÷+40 | белый, серый | 2 |
| | Тэктор 103 | Уретан | - | | | 25 | -40÷+90 | серый | 1 |
| Тремсо США | Dumonic | Уретан | - | 0,4 | 275* | 25 | +5÷+35 | белый | 1 |
| | Dumonic NT | Уретан | - | 0,4 | 592* | 50 | +5÷+35 | белый | 1 |
| Краско Россия | СП-герметик | Уретан | 24 | >0,15 | >150 | 25 | - | - | 2 |
| ООО «Гермопласт», Россия | Унигекс | Уретан | 3-8 | >0,2 | >300 | - | -25÷+50 | серый | 2 |

* - на образцах лопатках

Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.
Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве

Следует также обозначить, что герметики на основе уретана в связи с их ограниченной водостойкостью – узкоспециализированные – предназначены для герметизации межпанельных стыков. Это связано с тем, что 85-90% основной цепи в них занимает полиэфир на основе оксипропилена который, как известно, обладает определенной гидрофильностью. Зарубежными производителями, Dow Corning, Tremco, Henkel Teroson, Bostik, Simpson и др. для герметизации межпанельных и других стыков и швов на отечественном рынке предлагаются кроме уретановых, также силиконовые герметики и герметики на основе гибридных полимеров, как правило, однокомпонентные.

Эти герметики обладают высокой деформативностью (25-100%), прекрасной атмосферостойкостью и долговечностью и с успехом используются для герметизации различных наружных стыков и швов. Однако они из-за своей высокой стоимости представлены на отечественном рынке весьма незначительно и не составляют пока серьезной конкуренции производителям уретановых и полисульфидных герметиков [27].

Неотверждаемые герметики применяются, в основном, для герметизации внутренней поверхности межпанельных стыков, для монтажа оконных проемов, монтажа систем вентилируемых фасадов, для герметизации в металлических фальцевых кровлях. Герметик, в основном на основе бутилкаучука или/и полиизобутилена, в этом случае наносится на субстрат в виде пленки (металл, ткань, полимерная пленка) [28]. Свойства типовых неотверждаемых герметиков на основе эластомеров приведены в табл.3.

Таблица 3

Нормы физико-механические показателей неотверждаемых строительных мастик

| Наименование показателя | Норма для мастики | |
|--|---------------------------|----------------------|
| | высшей категории качества | 1 категории качества |
| Предел прочности при растяжении, кгс/см ² | 0,10-0,15 | 0,08-0,10 |
| Относительное удлинение при максимальной нагрузке, %, не менее | 45 | 35 |
| Характер разрушения | когезионный | |
| Водопоглощение, %, не более | 0,2 | 0,4 |
| Консистенция, мм | 7-11 | 7-11 |
| Стекание мастики при 70 °С (теплостойкость), мм, не более | 1,0 | 2,0 |
| Относительное удлинение при температуре минус 50 °С, %, не менее | 7,0 | 7,0 |
| Миграция пластификатора | не допускается | |

*Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.
Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве*

Следующая большая область применения неотверждаемых герметиков – производство стеклопакетов. При использовании стеклопакетов значительно уменьшаются теплопотери зданий, шум, повышается уровень комфортности за счет увеличения степени естественного освещения, уменьшаются конденсация влаги на стекле и попадание ее внутрь помещения. При изготовлении стеклопакетов [29] для непосредственного скрепления листов стекла с металлическим профилем в качестве герметика для первой зоны герметизации стеклопакетов применяют многокомпонентную систему, содержащую бутилкаучук и другие каучуки бутиленового ряда (табл.4).

Первая зона герметизации стеклопакетов является наиболее важной, ответственной за качество межстекольного пространства в стеклопакете. Герметик первой ступени герметизации является основной преградой проникновению внутрь стеклопакета водяных паров атмосферы [30].

Для обеспечения надежности конструкции стеклопакета осуществляется герметизация наружного деформационного шва, так называемого второго контура стеклопакета. Такие герметики должны обладать высокой скоростью отверждения, хорошей деформативностью, долговременной адгезией к стеклу и дюралюминию в условиях знакопеременных деформаций и воздействия влаги в интервале температур от -50 до $+80$ °С. Вязкость составов должна позволять их механизированную переработку.

В основном, прежде всего благодаря, самой низкой среди отверждающихся олигомеров газопроницаемости и вышеуказанным свойствам для герметизации второго контура стеклопакетов используются тиоколовые герметики. Основными производителями на европейском рынке таких герметиков являются фирмы Koenigseimerling и Henkel Teroson (Германия), а на отечественном ЗАО САЗИ. Свойства и марки герметиков для стеклопакетов приведены в таблице 5. Следует отметить, что непременным условием обеспечения высоких эксплуатационных свойств является когезионный характер разрыва герметика при оценке его адгезии к стеклу и дюралю [31].

В перспективе, в связи с неблагоприятной экологией производства жидких тиоколов, по-видимому, произойдет увеличение доли уретановых герметиков использование которых в настоящее время для этих целей составляет не менее 15% от общего объема герметиков для стеклопакетов.

Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.

Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве

Таблица 4

Свойства неотверждаемых герметиков для первого контура стеклопакетов

| Показатели | GERO-TAPE 2280 | GERO-TAPE 2284 | GERO-BUTYL 2200 | Tetostat-969 Tetoson Германия | Buylver FENZI Италия | GD 115 Кошметедин Германия | Гермус-М Гермика Россия | Абрис С ООО «ЗГМ» Россия | Nafoterm BU-S Кошметедин Германия | JS-680 Tremco США |
|------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--|----------------------------|--|--|------------------------------------|-------------------------|
| | БК | БК | БК | ПИБ | ПИБ | ПИБ | БК и ПИБ | БК и ПИБ | ПИБ | - |
| Выпускная форма | двусторонняя липкая лента | шнур | для экструдера | для экструдера | для экструдера | для экструдера | для экструдера | лента, шнур | для экструдера | - |
| Плотность, г/см ³ | 1,47 | 1,45 | 1,15 | 1,25 | 1,1 | 1,05 | 1,2 | 1,0-1,2 | 1,1 | 1,3 |
| Прочность на сдвиг, МПа | на сдвиг -2,8 Н/2 мм | | 0,04 | | 0,12 | 0,12 | 0,1 | 0,5-1,5 | 0,2 | |
| Адгезия | сопротивление отслаиванию 27 Н/25 мм | 10 Н/см – стекло; 9Н/см – сталь. | сопротивление отслаиванию 35 Н | - | - | - | - | - | - | - |
| Пенетрация, мм ¹ | - | - | - | - | 35 при 23°С; | 35 при 23°С | 35 при 23°С; | 30-40; | - | - |
| Водопроницаемость | <0,023 мг/см ² 24 | - | - | - | не более 0,04-10 ⁻¹³ кг/(м ² с*Па) | /м ² сутки | не более 0,01-10 ⁻¹³ кг/(м ² с*Па) | не более 2,2-10 ⁻¹¹ кг/(м ² с*Па). | 0,03 г/м ² /сут (l=1мм) | < / (м ²) / |
| Диапазон эксплуатации | от -30 до +120 | от -40 до +100 | от -30 до +130 | от -30 до +80 | - | - | - | от -60 до +100 | от -50 до +100 | - |

Таблица 5

Свойства отверждаемых герметиков для второго контура стеклопакетов

| Показатели | Тенатлас-2, Тенакс, Латвия | Thiover Fenzi Италия | GD-116 Континентинг Германия | Polisad Kadmag Польша | СТИЗ-30 ЗАО «САЗИ» Россия | Герм.для стеклопакета ООО «Полимикс Казань» Россия | Totalseal 3185 LGF Франция | IS442 Tremco США | Elastosil IG 25 Wacker Silicones Германия |
|---|----------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|---|-------------------------------------|------------------------|--|
| Полимер | Тиокол | Тиокол | Тиокол | Тиокол | Тиокол | Тиолсодер жащий | Уреган | Уреган | Силикон |
| Плотность пасты, г/см ³ герметизирующей отверждающей | 1,77 1,52 | 1,77 1,69 | 1,78 1,51 | 1,78 1,60 | 1,6 (смешан.) | - | 1,2 (смешан.) | 1,63 1,16 | 1,39 1,09 |
| Жизнеспособность, мин. | 40-90 | 120-300 | 60 | - | 30-90 | | 30-40 | 30-60 | 60 |
| Прочность в момент разрыва, МПа | 1,0 | 0,9 | 1,1+0,2 | - | 1,0 | 0,5 | - | >0,8 | 0,9 |
| Относительное удлинение, % | 50 | 50 | 125 | - | - | 50 | 200 | - | 100 |
| Адгезия к стеклу к дюралю, МПа** | - - | - - | рассл. 6+2 Н/мм | - - | 0,85 1,05 | 0,5 0,5 | - - | - - | - - |
| Твердость Shore A, при 23°C | - | 50 | 42 | - | 50±4 | 45 | 40 | 45±5 | 42 |
| Паропроницаемость | - | 6,42 г/м ² сутки | - | 5 г/м ² сутки | - | - | - | - | - |
| Соотношение компонентов по массе | 100:8,5 | 100:9,5 | 100:8,5 | | 100:10 | 100:10 | 100:6,5 | 100:7 | 100:10 |

* для пленки толщиной 2 мм (тест ASTM-E-96)

** характер разрушения – когезионный.

*Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.
Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве*

Увеличение объемов производства уретановых герметиков в последние несколько лет было связано с прекращением производства жидкого тиокола крупнейшим его мировым производителем – фирмой «Morton Inter.Inc.» (США) и меньшей примерно на 20%, стоимостью по сравнению с тиоколовыми. Однако, в случае использования уретановых герметиков производство стеклопакетов должно происходить по возможности без длительных остановок и необходим постоянный контроль за состоянием оборудования. Более сложна, чем для тиоколовых герметиков процедура очистки и промывки смесительной головки.

Для вторичной герметизации также используются и однокомпонентные силиконовые герметики. Недостатком их применения является высокая газопроницаемость и более продолжительное время отверждения по сравнению с тиоколовыми и уретановыми герметиками. Сравнительные характеристики газопроницаемости и влагопроницаемости наиболее распространенных герметиков, применяемых в настоящее время для герметизации первого и второго контура при производстве стеклопакетов приведены в табл.6 [7].

Таблица 6

Газопроницаемость и влагопроницаемость герметиков

| Основа полимера | Аргон (л/м ² *сутки*бар) | Вода (г/м ³ *сутки) |
|---------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| ПИБ (первый контур) | 0,01 | 0,1 |
| Полисульфид | 0,03 | 3 |
| БК (hot melt) | 0,03 | 1 |
| Полиуретан | | |
| - на основе полибутадиена | 0,3 | 1 |
| - на основе полиэфира | 0,9 | 8 |
| Силикон | | |
| - однокомпонентный | 30 | 13 |
| - двухкомпонентный | 10 | 16 |

Следует отметить, что в случае использования газонаполненных стеклопакетов, применение которых будет увеличиваться, альтернативы тиоколовым герметикам в настоящее время не существует.

В последние годы в строительстве при возведении стеклянных фасадов современных общественных зданий все большее применение находят структурные технологии. Для структурного остекления используются специально разработанные для этих целей силиконовые герметики. Лидером по производству таких герметиков является Dow Corning (США), предлагающая однокомпонентные силиконовые герметики нейтрального типа: Dow Corning 895, Dow Corning 993, Dow Corning 995. Такие герметики обладают высокой скоростью отверждения, превосходной адгезией к различным видам стекла, алюминию, стали, высокой стойкостью к ультрафиолетовому излучению,

*Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.
Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве*

широким температурным диапазоном эксплуатации от -55°C до $+150^{\circ}\text{C}$, отличными деформационно-прочностными свойствами и долговечностью (табл.7). Герметики для структурного остекления также выпускаются GE Bayer Silicons, Tremco, Wacker Silikones и другими производителями [32].

Силиконовые герметики также нашли широкое распространение при герметизации сантехнического оборудования, прежде всего, ввиду присущего им высокого комплекса свойств: прекрасной водостойкости, высокой адгезии к керамике, стеклу, бетону и другим строительным материалам при длительном воздействии воды, хорошей цветопередаче при вводе пигментов и конечно физиологической инертности и отсутствия токсичных выделений в процессе эксплуатации. Как правило, такие герметики заправляются фунгицидами, они дороже других герметиков и являются однокомпонентными. На отечественном рынке с такими герметиками присутствуют практически все ведущие фирмы мира, специализирующиеся на производстве силиконовых герметиков: Dow Corning, GE Bayer Silicons, Rodia, Wacker, Henkel, Tremco и др. Герметизации подлежат соединительные и декоративные швы санитарных элементов, в ваннах, душевых, туалетах, кухнях, санитарные швы между ванной, умывальником и стеной, между унитазом и полом, стыки плинтуса и плитки на полу. Этими же герметиками приклеивается керамическая плитка к стенам.

Таблица 7

**Марки, производители и свойства силиконовых герметиков
для структурного остекления**

| Показатели | DC 895 Dow Corning США | DC 993 Dow Corning США | DC 995 Dow Corning США | Proglaze II Tremco США | Spectrem 2 Tremco США | Elastosil SG 20 Wacker Silikones, Германия |
|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--|
| Количество компонентов | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 |
| Плотность, г/см ³ | 1,43 | 1,33 | 1,34 | - | - | 1,37 |
| Прочность, МПа | 2,85 | 0,95 | 2, | 1,40 | 1,86-2,0 | 1,3 |
| Относительное удлинение, % | 600 | 130 | 585 | 275-300 | 215-230 | 360 |
| Твердость по Шору А, усл.ед. | 38 | 40 | 40 | 40-45 | 35-40 | 39 |
| Жизнеспособность, мин | 40-60* 15 | 80-100* 10-30 | 65* | 90-120 | 120 | 180* 15 |
| Температура эксплуатации, °С | -50+150 | -50+150 | -50+150 | -54+149 | -54+177 | -40 +150 |
| Деформативность,% | - | - | 50 | 25 | - | - |

* – время отверждения до «отлипа»

*Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.
Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве*

Для внутренних и внешних работ по герметизации, кроме силиконовых герметиков, широко используются и уретановые. Они, как правило, однокомпонентные, обладают наряду с высокими гидроизоляционными свойствами, прекрасными деформационно-прочностными и адгезионными свойствами, износостойкостью. Такие герметики используются для заделки швов и зазоров оконных и дверных проемов, для герметизации деформационных стыков в полах, приклеивания гипсокартона, керамической фасадной плитки, резиновой кровли, примыканий и др. В последнее время для этих целей фирмами Simpson, Bostik, Henkel и др. предлагаются однокомпонентные гибридные герметики на основе модифицированных реакционноспособных олигомеров – MS и STP полимеров. Использование этого нового поколения герметиков, вобравших в себя достоинства уретановых и силиконовых, позволяет упростить и улучшить технологию получения швов и их эксплуатацию [16].

В последние годы вырос интерес к полимерным композициям на основе отверждающихся олигомеров для устройства бесшовных наливных полов в жилых, общественных и производственных зданиях. Наибольшее распространение, в связи с высокой технологичностью и эксплуатационными свойствами, получили композиционные материалы на основе эпоксидиановых, полиэфирных и уретановых олигомеров. Полы на основе эпоксидных и полиэфирных смол обладают высокой прочностью, твердостью, но плохой износостойкостью и неудовлетворительной эластичностью, для улучшения которой в композицию вводят пластификаторы, в том числе, и реакционноспособные. Покрытия на основе уретановых составов лишены указанных недостатков. Свойства полиуретановых покрытий на примере композиций (полур) ООО «Гермопласт» и (полиплан) компании «NMG» для полов приведены в табл.8. Предлагаемые составы как однокомпонентные, так и двухкомпонентные, могут наноситься механизированно в один или несколько приемов, и в зависимости от состава и свойств, могут применяться для полов со слабой, умеренной и значительной интенсивностью механических воздействий в жилых, общественных и производственных зданиях.

Перспективным представляется использование отверждающихся герметиков на основе реакционноспособных олигомеров для устройства наливных кровель. При этом появляется возможность формирования монолитных, бесшовных кровельных покрытий механизированно в один-два приема. Известны примеры применения герметиков на основе жидких тиоколов для получения долговечной наливной кровли. В настоящее время для этих целей ЗАО САЗИ предлагаются тиоколовые герметики Сазиласт 51, Сазиласт 52 и Сазиласт 53.

Таблица 8

Свойства герметиков для устройства наливных полов

| Наименование показателей | Полур-1 | Полур-2 | Полур-3 | Полур-4 | Полур-5 | Полиплан 1001 |
|--|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------------|
| Жизнеспособность, мин. не м. | 180 | 120 | 120 | 40 | 100 | >30 |
| Время высыхания до степени 5, ч, не более | 36 | 24 | 22 | 5 | 2 | - |
| Твердость по Шору А, усл. ед., не менее | 35 | 65 | 75 | 90 | 70 | - |
| Истираемость, мкм, не более | 70 | 50 | 20 | 100 | 80 | - |
| Прочность сцепления с бетоном, МПа, не менее | 0,9 | 0,9 | 0,75 | 0,6 | 1 | 2,5 |
| Условная прочность, МПа, не менее | 1 | 10 | 15 | 30 | 5 | 11 |
| Относительное удлинение при разрыве, %, не менее | 250 | 200 | 150 | 20 | 300 | 60-100 |
| Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом*см | $1 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{13}$ | | | | | - |

Однако, наибольшее распространение для получения наливной кровли, учитывая их высокую технологичность, возможности сырьевой базы и стоимость нашли полиуретановые композиции. Большое распространение наливные уретановые кровли нашли в США и Японии. Такие покрытия обладают высокими атмосферостойкостью, эластичностью, морозостойкостью, адгезией к различным строительным материалам и долговечностью. Для удешевления уретановых составов используют битум. Битумно-уретановые составы нашли распространение и на отечественном рынке. Свойства выпускаемых в России уретановых и битумно-уретановых композиций кровельного назначения и их производители приведены в табл.9.

Таким образом, прогнозируя ситуацию с герметиками для строительства можно рассчитывать на дальнейшее увеличение объемов их использования. Наибольшие темпы роста производства будут, благодаря высокому комплексу свойств у герметиков на основе уретановых и гибридных олигомеров. Появятся новые подходы к разработке рецептур среди герметизирующих материалов на основе высокомолекулярных эластомеров отверждаемого и неотверждаемого типа.

Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.
Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве

Таблица 9

Свойства герметиков кровельного назначения

| Показатели | Гекко Уэстерн Инк, США | Раббер Пластикс Компаунд комп., США | Битурел, Гермопласт, Россия | Гермокрот, Гермопласт, Россия | Эластоплан 1101, "NMG", Россия | Тензбит М, Латвия | Тнобит, ЗАО "САЗИ", Россия | Ульграсил, ООО «Строительная Компания Полибидл» Россия | Урбит, ЗАО "ТСК", Россия |
|--|------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|----------------------------|--|--------------------------|
| Полимер | уретан | уретан+ каменно-угольная смола | битум-уретан | уретан | уретановый | битумуретан | битумуретан | эластомер | битумуретан |
| Компонентность | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Прочность, МПа | 11,2 | 0,8 | 1,7 | >1,0 | - | >1,0 | >0,2 | 1,5 | >1,5 |
| Относительное удлинение, % | 400 | 600 | 500 | >200 | - | >300 | >300 | 500 | >400 |
| Морозостойкость, °С | -50 | -50 | -50 | -50 | -50 | -50 | -30 | -50 | -50 |
| Теплостойкость, °С | - | 105 | 120 | 150 | 100 | 120 | 120 | 180 | - |
| Адгезия к бетону, МПа | - | - | 1 | >0,6 | - | >0,4 | >0,2 | 1,5 | - |
| Водопоглощение (24ч.), % | - | - | 1 | <2,0 | 0,1 | 1,5 | 2 | 0,2 | - |
| Расход материала, кг на м ² | - | 1,3-1,4 | 3 | 3,5 | 2,5 | 1,5 | 3,5 | 2,2 | 2 |

Библиографический список:

1. Кардашов Д.А. Клеи и герметики. – М.: Химия, 1978. – 102 с.
2. Смылова Р.А. Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков. – М.: Химия, 1976.– 87 с.
3. Petrie E.M. Handbook of Adhesives and Sealants. – McGraw-Hill. Professional, 2000. – 896 p.
4. Хозин В.Г. Строительные герметики. Условия эксплуатации, требования к свойствам // Труды науч.-практ.конф. “Производство и потребление герметиков и других строительных композиций: состояние и перспективы”. – Казань. – 1997. – С.9-20.6.
5. Лабутин А.Л. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе СК. – Л.: Химия, 1982. – 214 с.
6. Хрулев В.М. Синтетические клеи и мастики. – М.: Высшая школа, 1970. – 299 с.
7. www.stroy-server.ru/notes/sposoby-upakovki-i-naneseniya-germetika
8. Смылова Р.А. Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков. – М.: Химия, 1976.– 87 с.
9. Смылова Р.А., Швец В.М., Сариевили И.Г. Применение отверждающихся герметиков в строительной технике, Обзорная инф. ВНИИНТИ и эконом. промышл. строит. Материалов.-1991, Серия 6, № 2, – 30 с.
10. Хакимуллин Ю.Н., Палютин Ф.М., Хозин В.Г. Отверждающиеся герметики на основе олигомеров в строительстве // Строительные материалы. – 2005. – № 10. – С.69–72.
11. <http://www.tdroskomplekt.ru/user/files/file2892.pdf>
12. Минкин В.С., Хакимуллин Ю.Н., Палютин Ф.М., Дебердеев Т.Р. Герметики на основе полисульфидных олигомеров / Монография – Изд-во "Наука" / Москва, 2007. – 303 с.
13. Хакимуллин Ю.Н. Герметики на основе полисульфидных олигомеров: синтез, свойства, применение. – М.: Наука, 2007. – 301 с.
14. Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. – М., 1968. – 470 с.
15. Аббязова В.В., Сафин М.Р., Куркин А.И., Хакимуллин Ю.Н. Влияние катализаторов на отверждение и свойства однокомпонентных полиуретановых герметиков // Материалы III Воскресенских научных чтений «Полимеры в строительстве». – Казань. – 2009. – 105 с.
16. Майер-Вестус У. Полиуретаны. Покрытия, клея и герметики: пер. с англ. - М.:Пэйнт-Медиа, 2009. – 565 с.
17. <http://forcingnn.ru/articles/germetiky/>
18. <http://kleigermetik.ru/component/content/article/1-klei-i-germetiki-na-osnove-ms-polimerov>
19. Chu S.G. "Hot Melt Sealants Based on Thermoplastic Elastomers", in Adhesives, Sealants, and Coatings for Space and Harsh Environments, ed. Lieng-Huang Lee, Plenum Press, New York, 1987.
20. Biron M. Silylated polyurethanes. SpecialChem - Jan 29, 2003.
21. Патент 4900770 МКИ C09J 153/02 (20060101) C09J 123/00 (20060101) C09J 123/22 (20060101) C09J 153/00 (20060101). Термоплавкие герметики для уплотнения ламп/ AICA Kogyo Co, ООО (Айти, Япония). Подан: 19.061988. Опубликовано: 13.02.1990.
22. Смылова Р.А. Герметики невысыхающего типа // тематический обзор. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976. – 49 с.
23. Патент США № 3691120 Hot-melt adhesive / Rimnosuke Susuki, Hiroshi Hoshi, Jiro Saito, Minoru Okada. // Опубл.1972.

Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.

Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве

24. HOT MELTS. Adhesives & Sealants Industry. 1999. Т.6. № 1. С. 34-39.
25. Термоплавкие герметики. [Электронный доступ] / Режим доступа: <http://www.newchemistry.ru/>
26. Куркин А.И. Хакимуллин Ю.Н. Ликумович А.Г. Влияние состава на свойства тиоуретановых герметиков / Каучук и резина. – 2000. – № 5. – С.33-36.
27. Хакимуллин Ю.Н. Герметики на основе полисульфидных и уретановых олигомеров в строительстве: настоящее и будущее. НПК «Производство и потребление герметиков и других строительных композиций: состояние и перспективы». Казань, 1997. – С.27-40.
28. www.germika.ru
29. ГОСТ 24866–99."Стеклопакеты клееные строительного назначения".
30. Герметики для производства стеклопакетов Koemmling: каталог / Kommerline Chemsche Fabrik GMBN. – 12 с.
31. Перова М.С., Хакимуллин Ю.Н. Анализ рынка эластомерных композиций для герметизации стеклопакетов //Строительные материалы. 2010. № 1. С.28-31.
32. Руководство по структурному остеклению с использованием силикона. <http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/62-0979-22.pdf>
33. Белевич В.Б. «Кровельные работы: Практическое пособие для кровельщика», «Издательство НЦ ЭНАС», 2003.
34. http://www.venta-volgograd.ru/html/Nasha_produkcija/Mastika_Venta.html.
35. <http://www.polybuild.net/products/ultrasil.pdf>.
36. http://odf.ru/stat_end.php.

Reference:

1. *Kardashov D.A.* Adhesives and sealants. - Moscow: Khimiya, 1978. – 102 p.
2. *Smyslova R.A.* Handbook on sealing materials based on rubber. - Moscow: Khimiya, 1976. - 87 p.
3. *Petrie E.M.* Handbook of Adhesives and Sealants. – McGraw-Hill. Professional, 2000. – 896 p.
4. *Khozin V.G.* Construction Sealants. Operating conditions, the requirements for the properties // Proceedings of the scientific-practical conference. "Production and consumption of sealants and other building compositions: Status and Prospects." - Kazan. - 1997. - C.9-20.6.
5. *Labutin A.L.* Anticorrosion and germetiziruyushie materials based on IC. - Leningrad: Khimiya, 1982. - 214.
6. *Hrulev V.M.* Synthetic adhesives and mastics. - Moscow: Higher School, 1970. - 299 p.
7. www.stroy-server.ru/notes/sposoby-upakovki-i-naneseniya-germetika
8. *Smyslova R.A.* Handbook on sealing materials based on rubber. - Moscow: Khimiya, 1976. - 87 p.
9. *Smyslova R.A., Shvets V.M., Sarishvili I.G.* Application-curing sealants in construction machinery Survey inf. VNIINTI and economy. industr. builds. Materialov.-1991, Series 6, № 2-30.
10. *Khakimullin Y.N., Palyutin F.M., Khozin V.G.* Curable oligomers based sealants in construction // Building Materials. - 2005. - № 10. - P.69-72.
11. <http://www.tdroskomplekt.ru/user/files/file2892.pdf>
12. *Minkin V.S., Khakimullin Y.N., Palyutin F.M., Deberdeev TR* Sealants based on polysulfide oligomers / Monograph - Publishing House "Science" / Moscow, 2007. - 303.
13. *Khakimullin Y.N.* Polysulfide sealants based oligomers: synthesis, properties and application. - Moscow: Nauka, 2007. - 301.
14. *Saunders J.H., Frisch K.K.* Chemistry of polyurethanes. - M., 1968. - 470.
15. *Abbyazova V.V., Safin M.R., Kurkin A.I., Khakimullin Y.N.* Effect of catalysts and curing properties of one-component polyurethane sealants // Proceedings of the III Resurrection Scientific Conference "Plastics in construction." - Kazan. - 2009. - 105.
16. *Meyer-Vestus W.* Polyurethanes. Coatings, adhesives and sealants: lane. from English. - Moscow: Paint-Media, 2009. - 565 p.
17. <http://forcingnn.ru/articles/germetiky/>
18. <http://kleigermetik.ru/component/content/article/1-klei-i-germetiki-na-osnove-ms-polimerov>
19. *Chu S.G.* "Hot Melt Sealants Based on Thermoplastic Elastomers", in Adhesives, Sealants, and Coatings for Space and Harsh Environments, ed. Lieng-Huang Lee, Plenum Press, New York, 1987.
20. *Biron M.* Silylated polyurethanes. SpecialChem - Jan 29, 2003.
21. Patent 4900770 IPC C09J 153/02 (20060101) C09J 123/00 (20060101) C09J 123/22 (20060101) C09J 153/00 (20060101). Hot melt sealants to seal bulbs / AICA Kogyo Co, Ltd. (Aichi, Japan). Posted: 19.06.1988. Published: 13.02.1990.
22. *Smyslova R.A.* Sealants non-drying type // thematic review. - M.: TsNIITeneftchim, 1976. – 49 p.
23. U.S. patent number 3691120 Hot-melt adhesive / Rimnosuke Susuki, Hiroshi Hoshi, Jiro Saito, Minoru Okada. // Opubl.1972.
24. HOT MELTS. Adhesives & Sealants Industry. 1999. T.6. № 1. C. 34-39.

*Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И.
Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве*

25. Hot melt sealants. [Electronic access] / Access mode: <http://www.newchemistry.ru/>
26. *Kurkin A.I., Khakimullin Y.N., Liakumovich A.G.* Effect of composition on the properties thiourethane sealants / Rubber and rubber. - 2000. - № 5. - P.33-36.
27. *Khakimullin Y.N.* Sealants based on polysulfide and urethane oligomers in construction: present and future. SPC "Production and consumption of sealants and other building compositions: Status and Prospects." Kazan, 1997. - P.27-40.
28. www.germika.ru
29. GOST 24866-99. "UPVC laminated construction purposes".
30. Sealants for insulating glass production Koemmrling: catalog / Kommerline Chemsche Fabrik GMBN. – 12 p.
31. *Perova M.S., Khakimullin Y.N.* Market analysis of elastomeric compositions for sealing glass // Building Materials. 2010. Number 1. P.28-31.
32. Guidelines for structural glazing using silicone.
<http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/62-0979-22.pdf>
33. *Belevich V.B.* "Roofing: A Practical Guide for the roofer", "Publisher NTs ENAS", 2003.
34. http://www.venta-volgograd.ru/html/Nasha_produkcija/Mastika_Venta.html.
35. <http://www.polybuild.net/products/ultrasil.pdf>.
36. http://odf.ru/stat_end.php.

Казанский государственный архитектурно-строительный университет
Заведующий кафедрой технологии строительных материалов,
изделий и конструкций
Заслуженный деятель науки Российской Федерации и Республики Татарстан
Доктор технических наук, профессор
ХОЗИН ВАДИМ ГРИГОРЬЕВИЧ

420043, г.Казань, ул.Зеленая, д.1
E-mail: Khozin@kgasu.ru

т./ф.(843) 238-39-13
Khozin.Vadim@yandex.ru

Уважаемые коллеги!

Приглашаем вас принять участие в работе **Четвертых Воскресенских чтений «Полимеры в строительстве»**, посвященных 100-летию со дня рождения д.х.н., профессора Воскресенского Владимира Александровича – основателя кафедры пластических масс в Казанском инженерно-строительном институте, которые будут проходить **20-21 мая 2014 года** в Казанском государственном архитектурно-строительном университете (420043, г.Казань, ул.Зеленая, д.1, КГАСУ, кафедра ТСМИК).

Официальный сайт конференции: <http://stroypolymer2014.kgasu.ru>.

E-mail: khozin@kgasu.ru; Laa@kgasu.ru.

Телефоны для справок:

Хозин Вадим Григорьевич: 8 (843) 238-39-13;

Абдрахманова Ляйля Абдулловна: 8 (843) 510-47-32;

Мурафа Ася Владимировна: 8 (843) 510-47-33.



В.Хозин



**Воскресенские научные чтения
«Полимеры в строительстве»
проводятся в КГАСУ традиционно
(каждые 5 лет). В этом году состоятся
Четвертые чтения, посвященные
100-летию со дня рождения.**

20-21 мая 2014г.

«ВОСКРЕСЕНСКИЙ Владимир Александрович (21.05.1914, г.Нижний Новгород – 13.02.1986, г.Казань), доктор химических наук (1967), профессор (1968), Заслуженный деятель науки и техники ТАССР, РСФСР (1969, 1974). После окончания Московского химико-технологического института (1939) работал на химических заводах Московской области. В 1947-54 на предприятиях химической и авиационной промышленности Казани. В 1954-86 в Казанском инженерно-строительном институте: заведующий кафедрой общей химии, в 1966-83 – пластических масс, одновременно с 1957 проректор, в 1964-68 ректор. Труды по физико-химической модификации полимеров. Исследовал пластификацию полимеров с целью использования их в строительстве. Установил закономерности изменения структуры и свойств полимеров при различных видах модификации. Участник Великой Отечественной войны. Награжден орденом Трудового Красного Знамени, медалями».

ТАТАРСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ
(Институт Татарской энциклопедии АН РТ,
г.Казань, 2002г., Т.1, С.629).

Информация о Четвертых Воскресенских чтениях

Требования

к оформлению тезисов докладов:

1. Объем тезисов – до двух полных страниц текста на бумаге формата А5 (210x148 мм).
2. Шрифт Times New Roman размером 12; межстрочный интервал – одинарный; поля: верхнее, нижнее – 20 мм, правое и левое – 15 мм.

Образец оформления тезисов

НАЗВАНИЕ ТЕЗИСОВ ДОКЛАДА
Фамилия И.О.

*Название организации, город,
юридический и электронный адреса*

Текст доклада печатается при форматировании по ширине, с автоматической расстановкой переносов.

Сумма организационного взноса составляет 1 500 руб. Аспирантам и студентам – 500 руб.

Банковские реквизиты для перечисления: Казанский государственный архитектурно-строительный университет

ИНН 1655018025 КПП 165501001

р/сч. 40501810292052000002

в ГРКЦ НБ РТ Банка России

БИК 049205001

Получатель: УФК по РТ (КазГАСУ

л/сч. 20116X06860

В графе «Назначение платежа»:

Оргвзнос за участие в работе конференции «4-ые Воскресенские чтения "Полимеры в строительстве"».

Адрес оргкомитета:

420043, г.Казань, ул.Зеленая, д.1,
КГАСУ, кафедра ТСМИК

Контактная информация:

Хозин Вадим Григорьевич

Тел./факс (843) 238-39-13;

E-mail: Khozin@kgasu.ru

Абдрахманова

Лияля Абдулловна

Тел.(843) 510-47-32;

E-mail: laa@kgasu.ru

Мурафа Ася Владимировна

тел.(843) 510-47-33

Информацию можно найти на сайте:

<http://stroyolymer2014.kgasu.ru>

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
Казанский государственный
архитектурно-строительный
университет

**ПОЛИМЕРЫ
В СТРОИТЕЛЬСТВЕ**



**ЧЕТВЕРТЫЕ ВОСКРЕСЕНСКИЕ
НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ**

20-21 мая 2014г.

Информационное письмо

г.Казань, 2014г.

Информация о Четвертых Воскресенских чтениях

Уважаемые коллеги -
ученые, преподаватели, аспиранты,
инженерно-технические работники
промышленных предприятий,
проектных организаций и
строительных фирм!

Кафедра технологии строительных
материалов, изделий и конструкций
приглашает принять участие в Четвертых
научных чтениях "Полимеры в
строительстве", посвященных 100-летию
со дня рождения известного ученого и
педагога, основателя кафедры
пластических масс Казанского
инженерно-строительного института,
Заслуженного деятеля науки и техники
РСФСР и ТАССР, доктора химических
наук, профессора

Воскресенского
Владимира Александровича

Чтения состоятся в Казанском
государственном архитектурно-
строительном университете 20-21 мая
2014г. Будут заслушаны пленарные
доклады ведущих ученых в области
полимерного строительного
материаловедения, а также доклады
молодых ученых. Наряду с научными
докладами пройдут презентации
предприятий-производителей
полимерных строительных материалов и
строительных организаций-потребителей
полимерной продукции.

Региональный оргкомитет:

Председатель – Низамов Р.К., ректор
КГАСУ, д.т.н.

Сопредседатель – Хозин В.Г.,
зав.кафедрой ТСМИК КГАСУ, д.т.н.

Заместители председателя:
проректор по научной работе КГАСУ,
д.т.н. Сулейманов А.М.;

профессор кафедры ТСМИК КГАСУ,
д.т.н. Абдрахманова Л.А.

Члены оргкомитета:
Галимов Э.Р., д.т.н., (КГТУ-КАИ).
Косточко А.В., д.т.н., (КГТУ-КХТИ),
Строганов В.Ф., д.т.н., (КГАСУ), Юсупова
Т.Н., д.т.н., (КазНЦ ИОФХ), Петров А.Н.
(УКС «Камгэзэнергострой»).

Ученый секретарь: к.т.н. Мурафа А.В.
Секретариат: Бобырева Н.И.,
Мубаракшина Л.Ф., Старовойтова И.А.,
Синцова Л.В.

Представление материалов:

Для участия в чтениях необходимо до
31 марта 2014 года направить в адрес
Оргкомитета тезисы докладов,
оформленные в соответствии с
требованиями (см.ниже), по адресу:
420043, г.Казань, ул.Зеленая, д.1, КГАСУ,
Хозину В.Г. по E-mail: Khozin@kgasu.ru
или laa@kgasu.ru). Тезисы докладов,
включая рекламные страницы, будут
изданы в виде печатного сборника, а
полные тексты докладов в электронном

научном журнале «Полимеры в
строительстве».

Тематика конференции:

- Модификация, структура и свойства полимерных строительных материалов, технология их производства и переработки в изделия и конструкции; функциональная долговечность и методы ее прогнозирования;
- Полимерные композиты конструкционного назначения;
- Полимерные тепло- и звукоизоляционные материалы и изделия, производство и применение;
- Полимеры в архитектуре;
- Гидроизоляционные и кровельные материалы и герметики на основе и с применением полимеров; полимеры в антикоррозионной защите строительных конструкций;
- Применение полимеров как функциональных добавок в традиционные строительные материалы; полимеры в качестве вспомогательных материалов и изделий в технологии производства строительных материалов, изделий и конструкций и производстве СМР;
- Полимерные материалы в покрытиях полов, декоративной и полифункциональной облицовке зданий и сооружений;
- Полимеры в транспортном строительстве;

Информация для рекламодателей

Information for advertisers

Сетевое издание «Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал» доступно читателю в формате pdf.

Рекламный материал представляется в редакцию в электронном виде на электронный адрес polymer.kgasu@yandex.ru в соответствии со следующими требованиями: оформление текста рекламы осуществляется в редакторе **Word** со вставлением в текст рисунков (фотографий, графиков, иллюстраций) из файлов формата **.jpeg**. Все рисунки и фотографии должны быть контрастными и иметь разрешение не менее 300 dpi. Иллюстративный материал желательно представлять в цветном варианте.

Стоимость размещения рекламы:

- 1/2 листа формата А4 – 3 000 рублей;
- лист формата А4 – 5 000 рублей.

Если вам потребуется дополнительная информация об условиях размещения рекламы в сетевом издании, пожалуйста, свяжитесь с нами: +7 843 510 47 33, либо +7 843 238 39 13, e-mail: polymer.kgasu@yandex.ru.
Контактное лицо: Синцова Лариса.

Условия представления статей и требования к ним

Terms submitting articles and their requirements

1. Авторы представляют рукописи в редакцию в электронном виде (по электронной почте: polymer.kgasu@yandex.ru) в соответствии с правилами оформления материалов, приведенными в приложении № 1 (текстовой и графический материал).

2. Представляемые статьи должны соответствовать структуре, приведенной в приложении № 2 (указание места работы всех авторов, их должностей, ученых степеней, ученых званий, название и аннотация статьи, ключевые слова, контактная информация для переписки).

3. Библиографический список приводится после текста статьи в формате, установленном сетевым изданием, из числа, предусмотренных действующим ГОСТом. Примеры оформления библиографических ссылок даны в приложении № 3.

4. Присланная статья будет рецензироваться редакционной коллегией сетевого издания. Редакция предоставляет рецензии по запросам авторам рукописей и экспертным советам в ВАК.

5. Опубликование статей в сетевом издании осуществляется на бесплатной основе.

6. После рассмотрения материалов редакция уведомляет авторов о своем решении электронным письмом. В случае отказа в публикации статьи редакция направляет автору мотивированный отказ.

Условия представления статей и требования к ним

7. Авторы опубликованных материалов несут ответственность за достоверность приведенных сведений и за использование данных, не подлежащих открытой публикации. Редакция оставляет за собой право внесения редакторской правки. Редакция может опубликовать материалы, не разделяя точку зрения автора (в порядке обсуждения).

8. Аннотации статей, ключевые слова, информация об авторах будут находиться в свободном доступе в Интернете на русском и английском языках: полнотекстовые версии статей – в свободном доступе или доступными только для подписчиков не позднее, чем через год после выхода сетевого издания.

9. Редакция не несет ответственность за содержание рекламы и объявлений.

10. Перепечатка материалов из журнала возможна лишь с письменного разрешения редакции.

Уважаемые авторы, в целях экономии времени следуйте правилам оформления статей в сетевом издании.

Правила оформления материалов

Статьи представляются по электронной почте polymer.kgasu@yandex.ru) и оформляются следующим образом.

Оформление текста статьи:

- ✓ объем статьи – не менее 3 и не более 15 страниц формата А4;
- ✓ поля: по 2 см с каждой стороны;
- ✓ основной текст статьи набирается в редакторе Word (.doc, .docx) без переносов;
- ✓ шрифт основного текста – Times New Roman, размер – 14, межстрочный интервал – 1,0;
- ✓ отступ первой строки абзаца – 1,25 см;
- ✓ сложные формулы выполняются при помощи встроенного в WinWord редактора формул MS Equation 3.0;
- ✓ формулы располагаются по центру без отступа, их порядковый номер указывается в круглых скобках и размещается на странице справа. Единственная в статье формула не нумеруется. Сверху и снизу формулы не отделяются от текста дополнительным интервалом;
- ✓ для ссылок на формулы в тексте используются круглые скобки – (1), на литературные источники – квадратные скобки [1];
- ✓ библиографический список приводится шрифтом размером 12.

Оформление графического материала:

- ✓ иллюстрации, рисунки, графики и фотографии вставляются в текст после первого упоминания о них из файлов формата .jpeg;

Условия представления статей и требования к ним

- ✓ подрисуночные подписи даются под иллюстрациями по центру после слова *Рис.* с порядковым номером (шрифт – 12, полужирный). Единственный рисунок в тексте не нумеруется;
- ✓ между подписью к рисунку и последующим текстом – один междустрочный интервал;
- ✓ все рисунки и фотографии должны быть контрастными и иметь разрешение не менее 300 dpi. Иллюстративный материал желательно представлять в цветном варианте;
- ✓ графики нельзя выполнять тонкими линиями (толщина линий – не менее 0,2 мм);
- ✓ ксерокопированные, а также плохо отсканированные рисунки из книг и журналов не принимаются;
- ✓ слово *Таблица* с порядковым номером располагается справа. На следующей строке приводится заголовок к таблице по центру без отступа (шрифт – 12, полужирный). Между таблицей и текстом – один междустрочный интервал. Единственная таблица в статье не нумеруется.

Структура статьи

Автор(ы): фотография, обязательное указание мест работы всех авторов, их должностей, ученых степеней, ученых званий (на русском и английском языках).

Заглавие (на русском и английском языках).

Аннотация (на русском и английском языках).

Ключевые слова (на русском и английском языках).

Текст статьи (на русском языке).

Библиографический список в формате, установленном журналом, из числа предусмотренных действующим ГОСТом (на русском и английском языках).

Контактная информация для переписки (на русском и английском языках).

Примеры оформления библиографических ссылок

Библиографический список приводится после текста статьи на русском и английском языках. Все ссылки в списке последовательно нумеруются.

1. Описание книги одного автора.

Описание книги начинается с фамилии автора, если книга имеет не более трех авторов. Перед заглавием пишется только первый автор.

Гузеев В.В. Структура и свойства наполненного ПВХ. – СПб.: Научные основы и технологии, 2012, 284 с.

Гузеев В.В. и др. Структура и свойства наполненного ПВХ / В.В.Гузеев, В.В.Гузеев, В.В.Гузеев. СПб.: Научные основы и технологии, 2012, 284 с.

2. Описание книги четырех и более авторов.

Описание книги начинается с заглавия, если она написана четырьмя и более авторами. Все авторы пишутся только в сведениях об ответственности. При необходимости их количество сокращают. Также дается описание коллективных монографий, сборников статей.

Структура и свойства наполненного ПВХ / В.В.Гузеев, В.В.Гузеев, В.В.Гузеев и др. СПб.: Научные основы и технологии, 2012, 284 с.

3. Описание статьи из журнала

Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Майсурадзе Н.В. Разработка способа усиления эпоксидных полимерных материалов // Известия вузов, Строительство. 1993. № 5. С.115-118.

Условия представления статей и требования к ним

4. Описание нормативных актов

О государственной судебно-экспертной деятельности в Российской Федерации: Федеральный закон от 31 мая 2001г. № 73-ФЗ // Ведомости Федерального собрания Российской Федерации. 2001. № 17. Ст.940. С.11-28.

5. Описание отчетов о НИР

Проведение испытания теплотехнических свойств камер КХС-12-В3 и КХС-2-12-3: Отчет о НИР (промежуточ.) / Всесоюзный заочный институт пищевой промышленности (ВЗИПП); Руководитель В.М.Шавра. ОЦО 102ТЗ; № ГР8005-7138; Инв.№ 5119699. М., 1981. 90 с.

6. Описание патентных документов

Патент на изобретение № 2450037. Древесно-полимерная композиция на основе жесткого поливинилхлорида. Бурнашев А.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Колесникова И.В., Хозин В.Г. по заявке № 20101513/05 опубликовано: 10.05.2012, бюлл.№ 13.

7. Описание электронных научных изданий

Иванов А.А. Синтетическая природа маски в актерском искусстве // Культура&общество: электронный журнал. М.: МГУКИ, 2004. № государственной регистрации 0420600016. URL: <http://www.e-culture.ru/Articles/2006/Ivanov.pdf> (дата обращения: 12.08.2006).

РЕДАКЦИЯ

| | |
|--|--|
| Главный редактор | доктор технических наук, профессор Хозин В.Г. |
| Заместитель главного редактора | доктор технических наук, профессор Абдрахманова Л.А. |
| Заместитель главного редактора по финансовым вопросам | Бобырева Н.И. |
| Помощник главного редактора | Синцова Л.В. |
| Технический администратор | Фалеев В.И. |
| Переводчик | Мубаракшина Л.Ф. |

Адрес редакции:

420043, Российская Федерация, Республика Татарстан,
г.Казань, ул.Зеленая, д.1, КГАСУ, кафедра ТСМИК
Интернет: <http://polymer.kgasu.ru>
E-mail: polymer.kgasu@yandex.ru

**Регистрационный номер издания,
как средства массовой информации**
Эл № ФС77-56829 от 29.01.2014г.

Учредитель сетевого издания
ФГБОУ ВПО «Казанский государственный
архитектурно-строительный университет»

Дата размещения на сайте
17 марта 2014 года

Минимальные системные требования, необходимые для доступа к изданию:

- операционная система: Windows/Linux/Mac;
- частота процессора: от 100 MHz и выше;
- оперативная память: 64 Mb;
- память на жестком диске: 20 Mb;
- необходимые программы: Adobe Acrobat Reader 5.0 и выше;
- Internet-браузер, совместимый с вашей операционной системой.