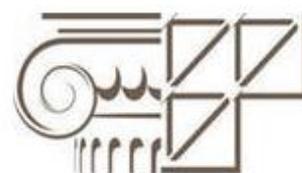


**ПОЛИМЕРЫ
В СТРОИТЕЛЬСТВЕ**
научный Интернет-журнал



**POLYMERS
IN CONSTRUCTION**
a scientific Internet-journal

Казанский
государственный
архитектурно-
строительный
университет

<http://polymer.kgasu.ru>

E-mail: polymer.kgasu@yandex.ru

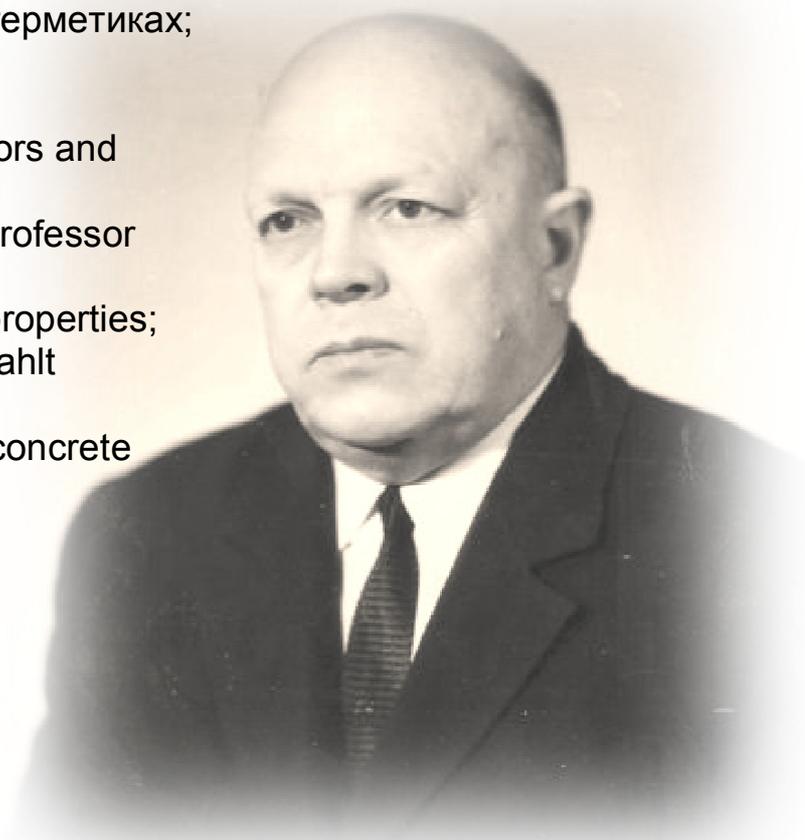
№ 2 (2), 2014

В номере:

In the issue:

- ✓ обращение главного редактора к авторам и читателям;
- ✓ обзор научной школы профессора В.А.Воскресенского;
- ✓ вторичный поливинилхлорид – структура и свойства;
- ✓ битум-полимерные вяжущие для асфальтбетонов;
- ✓ полимеркомпозитная арматура в бетонной конструкции;
- ✓ ДПК-ПВХ-переработка;
- ✓ наполнители в эластомерных герметиках;

-
- ✓ appeal to the chief editor of authors and readers;
 - ✓ review of the science school of professor V.A.Voskresenskiy;
 - ✓ secondary PVC - structure and properties;
 - ✓ bitumen-polymer binders for asphalt concrete;
 - ✓ fibre-reinforced polymer bars in concrete construction;
 - ✓ WPC-PVC-processing;
 - ✓ fillers in elastomeric sealants.



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 Abdullova - 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 Lilija Miniaxmedovna - 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.Ogarava

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, Заслуженный деятель науки и техники РТ, Заслуженный деятель науки РФ



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, Honoured Science and Technology the Republic of Tatarstan, Honored Scientist the Russian Federation

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 KSUAE

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора	8
<i>Хозин В.Г.</i> Научная школа профессора В.А.Воскресенского	9-16
<i>Аскадский А.А., Попова М.Н.</i> Структура и свойства вторичного поливинилхлорида	17-26
<i>Аюпов Д.М., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Макаров Д.Б., Харитонов В.А.</i> Битум-полимерные вяжущие строительного назначения	27-35
<i>Бурнашев А.И., Аширапов А.Х., Исламов А.М., Абдрахманова Л.А.</i> Повышение перерабатываемости древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида	36-42
<i>Волков И.В., Кимельблат В.И.</i> Связь реологических свойств трубных полиэтиленов с технологией сварки труб	43-56
<i>Галеев Р.Р., Колесникова И.В., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г.</i> Промышленные отходы неорганической природы в строительных материалах на основе поливинилхлорида	57-63
<i>Женжурист И.А.</i> Изучение возможности получения «геополимерной» связки микроволновой обработкой местных суглинков в присутствии алюмосиликатных активаторов	64-69
<i>Исламов А.М., Фахрутдинова В.Х., Абдрахманова Л.А.</i> Модификация поливинилхлорида полиизоцианатом	70-77
<i>Муртазина Л.И., Гарифуллин А.Р., Никульцев И.А., Фатхуллин Р.Ф., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.</i> Влияние пластификаторов на свойства неотверждаемых герметиков на основе этиленпропилендиенового каучука	78-90
<i>Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е., Алиев А.Д.</i> Роль наполнителей в формировании пенококса на основе органо-неорганических составов	91-108
<i>Самсонова И.П., Тринеева В.В., Кодолов В.И.</i> Квантово-химическое исследование процесса взаимодействия изометилтетрагидрофталевого ангидрида с медь/углеродным нанокompозитом	109-115

<i>Строганов В.Ф., Амельченко М.О.</i> Исследование влияния модифицированного наполнителя на защитные свойства ВД-ЛКМ	116-124
<i>Хозин В.Г., Гиздатуллин А.Р., Куклин А.Н.</i> Полимеркомпозитная арматура в сборных дорожных плитах	125-132
Информация для рекламодателей	135
Условия представления статей и требования к ним	136-142

CONTENTS

Preface	8
<i>Khozin V.G.</i> Science school of professor V.A.Voskresenskiy	9-16
<i>Askadskii A.A., Popova M.N.</i> Structure and properties of secondary polyvinyl chloride	17-26
<i>Ayupov D.A., Murafa A.V., Khakimullin Yu.N., Makarov D.B., Kharitonov V.A.</i> Bitumen-polymer bindings for bulding	27-35
<i>Burnashev A.I., Ashrapov A.Kh., Islamov A.M., Abdrakhmanova L.A.</i> , Increasing processability wood-plastic composites based on polyvinyl chloride	36-42
<i>Volkov I.V., Kimelblat V.I.</i> , Correlation between the rheology characteristics of the pe with the technology of welding pe pipes	43-56
<i>Galeev R.R., Kolesnikova I.V., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K., Khozin V.G.</i> Industrial waste inorganic nature in construction materials based on polyvinilchlorid	57-63
<i>Zhenzhurist I.A.</i> Study opportunities "geopolymer" BDL microwave processing local presence loam in aluminosilicate activators	64-69
<i>Islamov A.M., Fakhrutdinova V.Kh., Abdrakhmanova L.A.</i> Modification polyvinylchloride by the polyisocyanate	70-77
<i>Murtazina L.I., Garifullin A.R., Nikultsev I.A., Fathullin R.F., Galimzyanova R.Y., Khakimullin Y.N.</i> Influence of plasticizers on the properties non-curing sealant based on ethylenepropylenediene rybber	78-90
<i>Nenakhov S.A., Pimenov V.P., Chalykh A.E., Aliev A.D.</i> Role in the formation of fillers penokoksa based organic-inorganic compounds	91-108
<i>Samsonova I.P., Trineeva V.V., Kodolov V.I.</i> Quantum-chemical study of the interaction of isomethyltetrahydrophthalic anhydride with copper/carbon nanocomposite	109-115
<i>Stroganov V.F., Amelchenko M.O.</i> Research of the filler modified by ultrasound on protective properties of water-borne paint	116-124
<i>Khozin V.G., Gizdatullin A.R., Kuklin A.N.</i> Fibre-reinforced polymer bars in precast concrete slabs	125-132
Information for advertisers	135
Terms submitting articles and their requirements	136-142

Предисловие редактора

20-21 мая мы провели Четвертые Воскресенские чтения, посвященные 100-летию со дня рождения Воскресенского Владимира Александровича, д.х.н., профессора – основателя первой кафедры пластмасс в строительном вузе Советского Союза – Казанском инженерно-строительном институте.

В этот (второй) номер журнала «Полимеры в строительстве» вошли некоторые доклады участников этой научной конференции, а также и поступившие позже.

Уже по ним видно, как широко проникают органические синтетические полимеры в различные отрасли строительства в виде материалов различной функциональности, изделий и конструкций. Конечно, это не вся номенклатура и не все варианты эффективного применения полимеров в строительном комплексе, но... потенциал и перспективы этого удивительного класса синтетических материалов ощущается четко.



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

НАУЧНАЯ ШКОЛА ПРОФЕССОРА В.А.ВОСКРЕСЕНСКОГО

SCIENCE SCHOOL OF PROFESSOR V.A.VOSKRESENSKIY

Рассказ о личности крупного советского ученого-полимерщика профессора Воскресенского В.А. и этапах становления созданной им научной школы, ветвях его научного направления – физико-химической модификации полимеров, в первую очередь, поливинилхлорида – «главного» полимера в строительстве. Приводятся имена его соратников и учеников, развивающих его научную школу (Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Низамов Р.К., Готлиб Е.М., Галимов Э.Р. и др.).

This narration is about personality of great soviet polymer scientist, about professor V.A.Voskresenskiy and stages of development of science school, which was created by him, about forms of his scientific direction- physico-chemical modification of polymers, first of all, поливинилхлорида – main polymer in construction. There are also names of his companion-in-arms and students, who developed his science school.

Ключевые слова: Воскресенский, научная школа, модификация полимеров, поливинилхлорид, эпоксидные полимеры, пластификация, битум-полимерные вяжущие.

Key words: Voskresenskiy, science school, polymer modification, polyvinylchlorid, epoxy polymers, fluxing, bitumen-polymer bindings.

Память человеческая мудро устроена, оставляя нам об ушедшем самое лучшее и ценное.

Владимир Александрович Воскресенский был незаурядной личностью, способным организатором, отличным преподавателем и педагогом, русским интеллигентом советского периода. Он был невероятно ответственным за дело и за людей, к этому делу причастным.

На посту ректора КИСИ, пусть всего 4 года – 1964-68гг. (я тогда был его аспирантом), он проявил с особой полнотой великолепные организаторские способности, большое внимание уделяя развитию института, открытию новых специальностей, кафедр, факультетов, приумножению качественно и

количественно профессорско-преподавательского состава. Именно в этот период образовались самостоятельные факультеты: автодорожный и сантехнический, открылся общетехнический факультет в г.Бугульме. В 1966 году в КИСИ начали подготовку архитекторов. Ныне наш институт архитектуры и дизайна известен не только в России. Благодаря его активной деятельности широко развернулось строительство новых зданий института: спортзала, общежития № 2, нового учебного корпуса А (около него растут сейчас «ровесники» – березы). Всего за три года удалось построить основной пятиэтажный корпус (был случай, что он сам разгружал ранним утром машину с кирпичом, пока не подошли рабочие, так как не терпел ни минуты простоя). Его рабочий день начинался с 7 утра. До 8-ми он читал РЖХим и журналы: ВМС, ПМ, Коллоидный и др. Тогда же он принимал аспирантов.

Владимир Александрович имел большой авторитет и популярность среди крупных руководителей Казани, в том числе строителей. Его известность и слава были всегда шире занимаемой им должности. И в то же время он был лишен всяческого тщеславия, обладая природной скромностью и бескорыстием.

Но самым большим делом и заслугой Владимира Александровича следует считать создание научной школы на базе организованной им в 1966 году кафедры пластических масс. Это была одна из двух первых в СССР специализированных кафедр, выпускающая в строительном вузе инженеров-технологов по производству полимерных строительных материалов. Научная прозорливость Владимира Александровича простиралась на многие годы вперед, он предвидел, что полимерные материалы – это будущее не только химической промышленности, но и перспектива развития строительной индустрии. В этом, он, в какой-то степени, опережал свое время. Это видно сейчас, когда полимеры лидируют в тепло- и звукоизоляции, гидроизоляции и антикоррозионной защите, но, особенно, в декоративно-отделочной сфере – здесь им нет равных по широте и объему применения. И уже не только в ракетах, самолетах и судах занимают ответственное место изделия и конструкции из высокопрочных волокнистых композитов, но и в строительстве: полимеркомпозитная арматура, силовые профили двутавр, швеллер, уголок и др. из базальто- и стеклопластиков на эпоксидных и полиэфирных связующих методом пултрузии.

Мы продолжаем чувствовать и считать себя учениками его школы, а ныне и продолжателями. Конечно, каждый из нас взял столько, сколько смог воспринять (кто вдоволь, чтоб приумножить, передать и дальше, а кто и самую малость, только для себя). Как на одном стволе плодоносящего дерева бывают и крупные размашистые ветви и одинокие веточки, а некоторые превращаясь в сухие отростки; и плоды вырастают по сорту и вкусу разные, и не враз по времени. На такое дерево похожа и школа В.А.Воскресенского.

Он всегда умел, не теряя собственного достоинства и не задевая самолюбия своего ученика, внимая ему, прийти к мудрому решению, кропотливо формулируя научные результаты и выводы. Широкая эрудиция, чутье в науке и демократизм В.А.Воскресенского создавали благоприятные условия для развития самостоятельных научных направлений, однако все они объединялись одним – модификацией полимеров с целью создания материалов широкого практического назначения и, конечно, в первую очередь, для строительной отрасли. И как известно, ПВХ является полимером номер один в строительстве, а его пластификация – основной технологический метод получения того широкого многообразия строительных материалов, которое мы имеем сегодня и которое с каждым годом возрастает.

К исследованиям в области пластификации, наполнения, стабилизации различных полимерных материалов (поливинилхлорида, эпоксидных и фурановых полимеров, поликарбоната и других) профессор Воскресенский привлек своих многочисленных учеников и последователей. За 20 лет, начиная с 1964 года по 1986 год, он подготовил более 50 кандидатов наук и трех докторов. Это Соколова Ю.А., Хозин В.Г. и позже – Рахимов Р.З. Для очень многих он был и остается Учителем. Целому комплексу проблем, связанных с ПВХ-композициями, были посвящены исследования его первых аспирантов и соискателей: Орловой Е.М. – его верной соратницы (ей 20 мая исполнилось 93 года), Корчагиной В.И. – влияние химического строения пластификаторов на свойства ПВХ, Вороновского Н.Е. – старению и стабилизации изделий из ПВХ, Абрамовой Е.И. – релаксационным и другим свойствам пластифицированного ПВХ, Тимергалеева Р.Г. – реологии пластифицированных систем. Ставится и решается задача направленного синтеза пластификаторов ПВХ в диссертациях Машковой В.В., Гарифовой Л.Х., Резник Е.А. Следующая ступень – модификация ПВХ уже олигомерами, сочетающими функции пластификаторов и стабилизаторов – кандидатские диссертации ныне докторов наук Л.А.Абдрахмановой и Э.Р.Галимова, диссертация Гиниятуллина М.Х. Владимир Александрович, когда поступил на работу в 1954 году, в КИСИ привез с завода «Радиоприбор», где он работал начальником лаборатории, трофейные гумбольдтовские вальцы для получения полимерных пленок. До 2012г. они верой и правдой служили кафедре пластмасс, а затем ТСМИК, для студентов, аспирантов и преподавателей. 21 из названных выше кандидатов наук “сделали” свои научные работы именно на этих вальцах. Сейчас стоят «новоделные» питерские, но они немецким не чета и уже требуют ремонта.

Приверженность Воскресенского В.А. к выявлению физической сущности явлений и эффектов модификации полимеров реализовались в привлечении новых физических методов исследования для изучения структуры и свойств полимеров (диссертации Прохоровой Н.С., Киселевой Р.С., Попова В.И.). Сотрудничество с Александром Ивановичем Маклаковым из КГУ привело к появлению на кафедре физики КИСИ Льва Ивановича Маклакова, и

кафедра эта стала в КИСИ центром ИК и ЯМР-спектроскопии для исследования полимеров. Аспиранты Владимира Александровича – Колпакова Г.В., Муртазин Н.З – стали преподавателями кафедры физики. Интенсификация процессов совмещения полимеров с пластификаторами и др. добавками с помощью токов высокой частоты, УЗВ-обработки (диссертации Орловой Е.М., Санниковой В.И.) – еще одно ответвление, которое через несколько лет получило плодотворное продолжение уже на других типах полимеров (мой аспирант А.Каримов выполнил хорошую диссертацию по виброакустической модификации эпоксидных полимеров, основанной на изменении ассоциативной структуры исходных олигомеров. От пластификации ПВХ низкомолекулярными соединениями исследования перешли на модификацию не только олигомерами, но и линейными полимерами и эластомерами (диссертации Колпаковой Г.В., Ифутинной С.А., Эпштейн Л.Г., Ушаковой Г.Г.). Это уже смеси полимеров. И даже на основе других полимеров (поликарбонатов в диссертации Нагумановой Э.И., ПЭ и ПП – в диссертации Кочурова И.Ф.).

Владимир Александрович становится одним из организаторов проведения в Казани Всесоюзной НТК по смесям полимеров. Кафедра пластмасс КИСИ стала научным центром, благодаря притягательной силе ее руководителя – профессора Воскресенского В.А. Многие известные ученые-полимерщики Советского Союза прямо или косвенно были в творческом содружестве с нами: великая А.А.Тагер, П.В.Козлов (МГУ), С.Я.Френкель (мой неофициальный научный консультант), Ю.С.Липатов (г.Киев), мой оппонент по докторской диссертации Б.А.Розенберг (Химическая физика – Черноголовка), еще раньше проф.Мощанский Н.А., а позже Чалых А.Е., Карливан В.П. (Рига).

Химик Воскресенский В.А. был ректором строительного вуза и, естественно, не мог не заинтересоваться проблемами строительного материаловедения: длительной прочности и ползучести полимеров (кандидатская диссертация Рахимова Р.З. по этой теме с годами была развита до докторской). И хотя ныне заведующий кафедрой строительных материалов доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РААСН и член ряда других маленьких академий уже не занимается полимерной тематикой, но как ученый он вырос «на полимерах».

Пластобетоны (ныне полимербетоны – ПБ), появившиеся впервые в мире в СССР, сразу привлекли внимание Воскресенского В.А., а к нему первопроходцев ПБ в СССР известного ученого-стройматериальщика Мощанского Н.А., а далее – Потуроева В.В. Но это уже сетчатые полимеры! Начало их исследования на кафедре Воскресенского В.А. связано с именем его аспирантки Соколовой Ю.А. – ныне также доктора наук, профессора, академика РААСН. Немного позже модификацией густо-сетчатых полимеров начал заниматься и я. Вместе с нами на кафедре появился новый класс объектов – сетчатые полимеры: вначале мои любимые эпоксидные, затем полиэфирные,

фурановые. Полимербетонам были посвящены диссертации многочисленного поколения аспирантов и соискателей В.А.Воскресенского с Ю.А.Соколовой: от Джумадилова А.А. (эпоксиды в ремонте и усилении железобетонных мостов) до Готлиб Е.М. – физика-полимерщика, ныне доктора наук, профессора КГТУ.

Владимир Александрович при всем его авторитете и власти всегда поощрял научную инициативу, «не давил» новые идеи учеников, даже если не соглашался с ними сразу. Это я хорошо знаю по себе. Это одна из его ценнейших черт, как организатора и воспитателя научных кадров. Он давал полную возможность проявлять себя каждому на научном поприще (да и не только на нем), умел не только зажечь огонь творчества, но и поддерживать его, умел видеть потенциал человека и поощрял его, давая свободу трудиться.

Физико-химическая модификация полимеров стала и моим любимым направлением в науке. Владимир Александрович не диктовал ни мне, ни нашим совместным аспирантам и соискателям ни целей, ни задач (а это целая плеяда учеников: Султанаев Р.М., Громаков Н.С., Кудояров Н.Г., Фаррахов А.Г., Ершов В.М., Полянский А.А., Мурафа А.В., Череватский А.М., Будник Ю.М., Каримов А.А.).

Но...! Атмосфера свободной преемственности, заряженная критическим восприятием нового, жадной поиска и тихой, но потрясающей радостью собственных открытий, взаимодействие и взаимообогащение знаниями оказывало сильное и общее по тону влияние на всех, кто работал с Владимиром Александровичем. Он «натягивал вожжи» только на финише, при подготовке к защите, участвуя почти всегда сам в завершающей шлифовке формулировок научной новизны, выводов. Умел воспитывать бойцовские качества исследователя, проверяя и тренируя всех на научных семинарах. (Женщинам-соискательницам запрещал улыбаться на защите, считая это признаком слабости.) Это был стиль его научной школы, которая притягивала и славилась результативностью в подготовке научных кадров. Поэтому и «ломались» к нему в аспирантуру не только из нашего вуза, но и из КГУ, КХТИ, КАИ и даже из других городов.

Влияние (незримое!) Владимира Александровича на отношение к научной работе, на выбор тематики ощущалось и после его смерти. И если в конце его жизни на кафедре пластмасс КИСИ можно было выделить три основных направления научных исследований: модификация ПВХ (сам В.А.Воскресенский), строительные материалы на основе эпоксидных, полиэфирных и других связующих (Ю.А.Соколова), физико-химическая модификация сетчатых полимеров (В.Г.Хозин), то в последующие годы, уже после него, развилось новое направление – создание градиентных материалов на основе ПВХ, эпоксидных и других полимеров путем их диффузионной поверхностной пропитки РСО с последующим их отверждением в матрице базового полимера, ныне возглавляемое д.т.н., профессором Л.А.Абдрахмановой, защитившей по этой теме докторскую диссертацию. К

Ляйле Абдулловне перешла эстафета лидера модификации ПВХ и разработки материалов на его основе (я считаю, что ей нет равных в этом направлении). Мой бывший аспирант Низамов Р.К. после защиты кандидатской диссертации попал «под чары» научного консультанта Абдрахмановой Л.А. и в 2007г. защитил докторскую диссертацию по теме полифункционального наполнения ПВХ. Далее они уже вместе взялись за ДПК-ПВХ, чрезвычайно актуальное направление в мировой науке и технологии полимерных композитов. И здесь, несмотря на наш общий скепсис, проявился великолепный эффект наномодификации, на чем выпускник нашей кафедры Айрат Бурнашев защитил успешно кандидатскую диссертацию. А в конце 2013г. Азат Ашрапов защитил диссертацию на тему «Нанокompозиты на основе ПВХ».

Сейчас ПВХ-направление находится и развивается в надежных руках наших дух докторов наук – Л.А.Абдрахмановой и Р.К.Низамова.

В начале нового столетия у нас появилось новое направление – гибридные взаимопроникающие структуры полимер-минеральной природы на основе органических полимерных связующих и минеральных вяжущих. Эту тему ведем мы с к.т.н., докторанткой Ириной Старовойтовой, и она (тема) вся «пронизана» наноразмерностью, начиная от исходных реакционных систем и завершая отвержденным органо-минеральным нанокompозитом. Сейчас мы увлечены усилением связующих относительно нового высокопрочного композита – ПКА (полимеркомпозитная арматура) на основе стекло-, базальтовых волокон, объединенных в монолит в процессе пултрузии эпоксидными или гибридными связующими. Сотые и тысячные доли % (0,05) УНТ (носитель – ПАВ) на 20-30% увеличивают прочность и теплостойкость эпоксидных полимеров (работа моей аспирантки Зыковой Евгении) их адгезию к подложкам и волокнам. Столь же высокие эффекты достигаются при наномодификации УНТ гибридных связующих, также предназначенных для получения ПКА (тема Ризиды Халиковой).

Говоря о ПКА, я хочу напомнить, что наша кафедра появилась в результате слияния (объединения) кафедр пластмасс и ПСК (бетонщики), и потому исследование совместной работы ПКА с цементным бетоном – интересная и очень актуальная задача (это тема диссертации моего аспиранта – конструктора ЖБК Антона Гиздатуллина) – ведь ПКА в три раза прочней стальной арматуры, в 2 раза легче, стойка к коррозии, в 1,5 раза выше адгезия ее к бетону, но... она не заменит полностью сталь в несущих бетонных конструкциях пока ее модуль упругости не приблизится к модулю стали, не возрастет теплостойкость до 300-400 °С. И здесь большие надежды на возможности на технологии наномодифицирования полимерных связующих и, в том числе, гибридных.

В бетонах и керамике большие технологические и физико-механические эффекты достигаются их модификацией полимерными ПАВ-поликарбоксилатами, полиэтакрилатами в малых дозах (до 1% от массы Ц). И

почти на днях (2-3 месяца) мы начали работать с этими гиперпластификаторами ЦБ, модифицированными углеродными НТ (к.т.н.Морозов Н.М. – молодой докторант и к.т.н.Красиникова Н.М. с аспирантом). А это (я надеюсь) – ключ к достижению заветной цели бетонщиков (я сам таков) – высокопрочные (до 200 МПа) и высокотехнологичные СУБ (самоуплотняющие бетоны).

Уже более 15 лет мы с Асей Владимировной Мурафа занимаемся модификацией нефтяных битумов, в первую очередь, дорожных и кровельных, эластомерами, как чистыми каучуками, так и смесевыми ТЭП. Работу ведем совместно с кафедрой РТП КХТИ и довольно успешно: защищено 5 кандидатских диссертаций, а Дмитрий Макаров – еще один молодой докторант кафедры.

Но в этом направлении наибольший интерес представляет технология девулканизации резины (по серным мастикам) в среде расплавленного битума. Мы начали эту работу совместно с профессором Розенбергом Б.А. (ныне, к сожалению, покойным) и достигли 80-90% девулканизат без существенного снижения ММ ценой исходного каучука (результат получился уникальный и его технические последствия весьма внушительны). Но и здесь не обошлось без малых доз наноразмерного модификатора. Сейчас Аюпов Дамир, уже кандидат наук, успешно развивает это направление.

Таким образом, нанотехнологии прочно утвердились в научной тематике нашей кафедры и, совсем недавно (менее 5 лет), после нескольких лет сомнений к тем, в ком горит огонь, зажженный Владимиром Александровичем, следует отнести не только его официальных аспирантов и соискателей, но практически всех, кто прошел его школу: выполнивших научные работы, получивших неизменно полезные консультации, слушавших его увлекательные лекции. Студенты не пропускали ни одной его лекции, так как их читал ученый, внесший огромный вклад в физикохимию и пластификацию полимеров, труды которого знали в нашей стране и за рубежом.

Воскресенский В.А. вместе с учениками опубликовал более 600 статей и обзоров во всесоюзных и зарубежных журналах, получил около 70 авторских свидетельств на изобретения. Первая его обзорная статья была опубликована в 1964 году в журнале “Успехи химии Академии наук СССР” и называлась “Современные представления о пластификации полимеров”. И сейчас она находит отражение в любом значительном научном труде, посвященном этим проблемам. Около 1000 докладов на конференциях разных рангов было сделано им и его учениками. Желание привлечь к своей школе внимание широкой научной общественности способствовало тому, что он стал организатором и председателем оргкомитетов всесоюзных конференций: по применению пластмасс в строительстве, по модификации эпоксидных полимеров, по пластификации полимеров. Кроме того, он был активным членом оргкомитетов многих других научных конференций в Казани и других городах Союза.

*Хозин В.Г.**Научная школа профессора В.А.Воскресенского*

Владимир Александрович был инициатором издания и ответственным редактором межвузовского сборника научных трудов “Полимерные строительные материалы”, где печатались работы ученых вузов Казани и других городов.

За большой вклад в развитие физико-химии полимеров и применение полимерных материалов в строительстве профессору Воскресенскому были присвоены звания Заслуженного деятеля науки Татарской АССР (1969 год) и Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР (1974 год). Он награжден орденом Трудового Красного Знамени (1975 год).

Но выше всех наград – ученики В.А.Воскресенского и их ученики и последователи, которые продолжают его дело, всегда помнят и будут помнить его как научного руководителя, мудрого учителя, доброго и честного человека. Сейчас в КГАСУ на разных кафедрах работают 22 его ученика – доктора и кандидаты наук. На кафедре ТСМИК работают девять учеников Владимира Александровича, среди них три профессора.

Душою чувствуя себя продолжателями его научной школы, мы, следуя его принципам неутомимого научного поиска, стремимся нарастить накопленное его трудом и продлить тем самым память о нем и обогатить его научное наследие.

<i>Контакты</i> <i>Contact information</i>	<i>e-mail: khozin@kgasu.ru</i>
---	---------------------------------------

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 ВТОРИЧНОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

STRUCTURE AND PROPERTIES OF SECONDARY POLYVINYL CHLORIDE

Рассмотрены проблемы переработки вторичного ПВХ в изделия строительного назначения в виде отходов производства материалов и изделий, «отслуживших» свой срок: линолеум, половые плитки, оконные и дверные профили, сантехизделия, трубы, профильный погонаж. Отмечается рост применения ПВХ-изделий в строительстве, что связано с его низкой горючестью, отсутствием мономера в композициях ПВХ. Рассмотрены методы сжигания, пиролиза для получения мономеров, компонентов асфальта и других материалов. Наиболее перспективна переработка вторичного ПВХ в строительные материалы и изделия с обязательной корректировкой состава композиций, например, введением дополнительных термостабилизаторов.

The problems of secondary processing of PVC products for construction purposes in the form of production waste materials and products' end-of "his term: linoleum, floor tiles, window and door profiles, sanitary ware, pipe, profile moldings are considered. Marked increase in the use of PVC in building products, due to its low flammability, lack of monomer in PVC formulations. The methods of incineration, pyrolysis to produce monomer components of asphalt and other materials. Most promising secondary processing of PVC building materials and products with a mandatory adjustment of the compositions, such as the introduction of additional stabilizers.

Ключевые слова: вторичный поливинилхлорид, отходы ПВХ, термостабилизация, строительные материалы из ПВХ, пиролиз.

Key words: secondary polyvinyl chloride, PVC waste, thermal stabilization, building materials of PVC, pyrolysis.

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из многотоннажных полимеров и соответственно образует наибольшее количество отходов, поскольку применяется в самых разных областях техники для производства как строительных, так других промышленных и бытовых материалов и изделий (линолеум, сайдинг, отделочные плиты, трубы, кожухи, плинтуса, мебель, тара, упаковка и др.).

Доля техногенных отходов ПВХ составляет 60% от общего количества всех полимерных отходов. Их переработка затруднена в связи с тем, что материалы и изделия из ПВХ имеют сложный состав, включающий различные добавки, и подвергаются значительным изменениям во время эксплуатации. Решение проблемы получения эффективных ПВХ-материалов на основе отходов может быть осуществлено путем разработки и модификации получаемого материала введением в его состав специальных компонентов. К ним относятся первичный ПВХ, пластификатор, стабилизатор и т.д.

Следует иметь в виду, что повторяющиеся звенья поливинилхлорида содержат атом хлора, что при захоронении и сжигании отслуживших материалов создает дополнительную нагрузку на экологическую систему.

Все сказанное выше свидетельствует о том, что проблема утилизации отходов данных полимеров путем изготовления из них вторичных материалов, используемых в технике, является актуальной задачей и ее актуальность все время возрастает по мере увеличения выпуска полимерных материалов и накопления их техногенных отходов. Кроме этого, образуется большое количество технических отходов на различных производствах полимерных материалов, и их использование для изготовления вторичных материалов является также актуальным.

В строительстве используется более 50% всего объема произведенного ПВХ [1]. В основном из этого материала изготавливают окна и двери, линолеум, трубы. Первые ПВХ-окна появились еще 35 лет назад. Оконные и дверные блоки, изготовленные из ПВХ, не выделяют вредных веществ, не деполимеризуются, не стареют достаточно длительное время. Средний срок их службы 30-50 лет. Для изготовления окон ПВХ стабилизируют, что значительно улучшает светостойкость и атмосферостойкость изделия. Развивается также производство обоев и настенных покрытий на поливинилхлоридной основе, линолеумов, плиток для пола и др. За последние 10 лет потребление этих товаров, изготовленных на ПВХ-основе, увеличилось в 2 раза [1].

Архитектурно-строительные погонажные изделия из ПВХ имеют большое хозяйственное значение. Особенно велика их роль в сборном крупнопанельном строительстве, в установке усовершенствованных типов окон и дверей; при применении в качестве рулонных, плиточных и листовых материалов при отделке стен и потолков, устройстве полов, лестниц, лестничных ограждений, проступей, плинтусов, экранов, жалюзи, поручней;

для отделки стыков крупнопанельных и крупноблочных зданий; при производстве встроенной мебели.

Особенно широко используется ПВХ для изготовления водонапорных труб и труб для ирригации, обводнения и дренажных систем, в том числе труб большого диаметра и гофрированных. В странах Западной Европы трубопроводы из ПВХ составляют 64% [2]. Отечественные трубы из ПВХ по сравнению со стальными трубами имеют несколько более высокую стоимость, а поэтому применяются не так широко.

Для производства строительных материалов ПВХ применяют в пластифицированном и неластифицированном виде. Пластифицированный ПВХ используют при изготовлении рулонных и плиточных изделий для полов, декоративных пленок, гибких шлангов, погонажных изделий; неластифицированный – для труб, профильных погонажных изделий, жестких кровельных листов, упаковочной тары и др.

Материалы из ПВХ с различной пластичностью, твердостью, водопоглощением, прочностью получают путем добавления пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов, регулируя их количество в формовочной массе. Особенностью ПВХ является то, что его перерабатывают при температурах, близких к температуре термического разложения, продуктом которого является хлористый водород HCl, поэтому переработку поливинилхлорида необходимо осуществлять в присутствии различных стабилизаторов.

Производство ПВХ осуществляется различными методами: блочная, эмульсионная и суспензионная полимеризация. Чаще используют метод суспензионной полимеризации, так как метод эмульсионной полимеризации используют для производства не более 20% всего ПВХ. В производстве полимерных строительных материалов суспензионные порошки применяют для рулонных и плиточных материалов и всех конструкционных изделий. Многообразие марок ПВХ обусловили широкое применение этого материала в строительстве (табл.1) [3].

ПВХ композиции, используемые в строительстве, чаще всего формируют в условиях вязкого течения, при которых получают изделия, обладающие малыми обратимыми деформациями.

Физико-механические свойства первичных ПВХ материалов представлены в табл.2 [4].

Увеличение потребности в ПВХ объясняется значительным расширением областей применения этого полимера и материалов на его основе, созданием марок ПВХ с пониженной горючестью и низким дымовыделением [5], сокращением или полным отсутствием остаточного мономера в композиции. Прогрессу также способствует разработка новых типов сверхвысокомолекулярного ПВХ с эластичными свойствами [6].

В той же прогрессии, которая показана в табл.3, увеличивается и количество отходов из ПВХ, которые в большинстве своем не подвержены

процессам гниения и поэтому не разлагаются. Они не вовлекаются в биогеоценологические связи и, следовательно, представляют серьезную угрозу загрязнения окружающей среды.

Таблица 1

Марки поливинилхлорида и их применение в полимерных строительных материалах

Марка поливинилхлорида	Область применения
Суспензионный ПВХ	
ПВХ-С7059М	Пленочные материалы
ПВХ-С6359М	Линолеум, пластифицированная пленка, изделия общего назначения
ПВХ-С6358М	Винипласт, жесткие изделия
ПВХ-С6346М	Трубы, хлорированный поливинилхлорид
ПВХ-С5868ПЖ	Жесткие литые и экструдированные изделия
ПВХ-С6388Ж	Жесткие литые и экструдированные изделия
ПВХ-С6370Ж	Жесткие литые и экструдированные изделия
Эмульсионный ПВХ	
ПВХ-Е7050М	Линолеум, искусственная кожа, пленки, материалы из пасты
ПВХ-Е6650М	Мягкие пленки, пористая искусственная кожа, линолеум, мягкие изделия
ПВХ-Е6250Ж	Жесткие изделия, пенопласты, плитки
ПВХ-Е5850Ж	Жесткие изделия, пенопласты, плитки
ПВХ-ЕП-7002С	Изделия, получаемые в результате переработки через средневязкие пасты методами нанесения, пропитки, окунания
ПВХ-ЕП-6602С	
ПВХ-ЕП-6202С	
Блочный (массовый) ПВХ	
ПВХ-М70	Трубы, шланги, мягкие листы
ПВХ-М67	Листы, пленки
ПВХ-М64	Трубы, пластины жесткие
ПВХ-М59	Трубы, пластины, листы покрытий полов
ПВХ-М56	Жесткие изделия, получаемые экструзией, литьем под давлением

Таблица 2

Физико-механические свойства ПВХ

Показатели	Непластифицированный ПВХ	Пластифицированный ПВХ. Пластификатор (ДОФ)
Плотность г/см	1131-1,43	1,20-1,35
Предел прочности, МПа: - при растяжении - при сжатии - при изгибе	45-70 60-90 70-120	10-25 6-10 4-20
Относительное удлинение при разрыве, %	5-40	200-400
Модуль упругости, МПа	260-3000	7-8
Водопоглощение за 24 час., % - ПВХ суспензионный - ПВХ эмульсионный	до 0,1 до 0,5	до 0,5 до 5,0

Таблица 3

Спрос на ПВХ и мощность установок по его производству*

Регион	Спрос, тыс.т		Средне годовые темпы прироста, %	Мощность установок, тыс.т.		Средне годовые темпы прироста, %
	1997г.	2007г.		1997г.	2007г.	
Северная Америка	6627	8318	5,0	7632	9512	4,5
Западная Европа	5472	6411	3,2	5753	6157	1,4
Азия	9023	12164	6,2	8939	13834	9,1
Всего в мире	24375	31130	5,0	26395	35558	5,4

* Составлено по: [7]

Практически любые отходы поливинилхлорида можно применять в качестве вторичного сырья, поскольку известно, что при глубоком старении ПВХ изменению подвергаются лишь тонкие поверхностные слои [8], а основная масса ПВХ сохраняет свои свойства. Изменение эксплуатационных характеристик пластифицированных материалов обычно происходит в результате миграции низкомолекулярных компонентов, в частности пластификаторов.

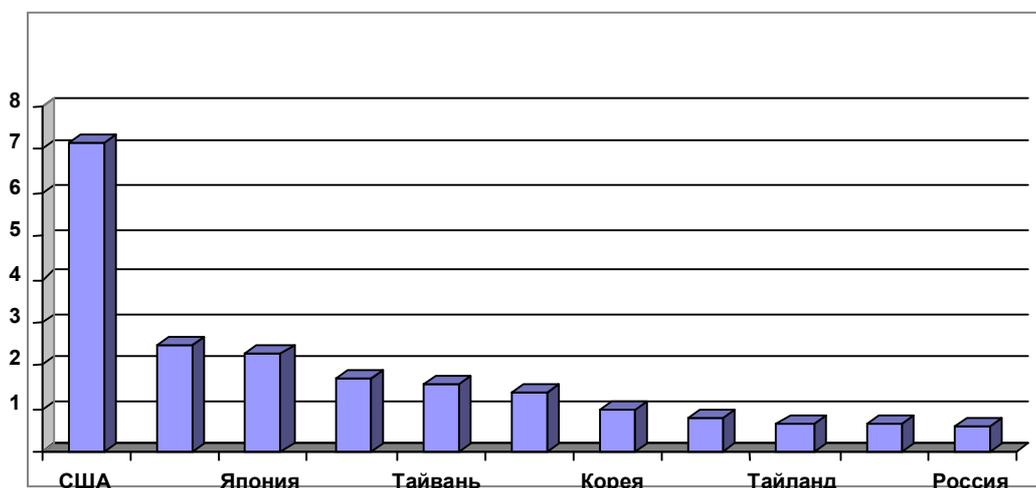


Рис. 1. Мощность установок по производству ПВХ в декабре 2009 года, тыс.тонн в год

Масштабы и уровень использования отходов ПВХ определяются возможными областями применения вторичных материалов, сложностью оборудования для вторичной переработки, и, главное, степенью изменения физико-механических свойств первичного полимера при повторных переработках материалов.

Все отходы ПВХ можно разделить на три группы:

- отходы производства ПВХ;
- промышленные однородные отходы, образующиеся при переработке ПВХ;
- материалы и изделия из ПВХ, вышедшие из употребления, в том числе и бытовые отходы.

В настоящее время наибольшее распространение получили следующие методы утилизации полимерных отходов:

- переработка в брикетированное твердое топливо [9-11];
- термическое разложение с целью получения исходных мономеров [12-16];
- применение в качестве наполнителей при производстве асфальта и других строительных материалов [17-20].

Этими методами можно утилизировать 75% всех отходов полимерных материалов без разделения [21].

При пиролизе и сжигании ПВХ-отходов образуются в основном активированный уголь и хлористый водород (до 92%), который надо либо улавливать, либо нейтрализовать, направляя в противоток газам расплавленную известь [14] или поглощать его водой. Это позволяет удалить до 90% образующегося HCL [15, 16]. В последнее время в продуктах горения ПВХ обнаружен диоксин, количество которого ниже опасной дозы [5]. Кроме того, удельная теплота сгорания ПВХ значительно ниже, чем у полиэтилена и полистирола (соответственно, 18020-20730, 46770-47770 и 37800-41830 кДж/кг) [21-23]. Метод термического разложения вторичного ПВХ с целью получения мономеров и применение измельченных отходов в качестве наполнителей при производстве строительных материалов не получили широкого распространения. Поэтому для вторичного ПВХ наиболее приемлем метод переработки отсортированных отходов.

Наиболее трудоемкой частью всей системы вторичного использования полимерных материалов является сбор и классификация отходов. При этом проблему необходимо решать комплексно, выделять из отходов металлы, стекло, бумагу, органические отходы и полимеры для их вторичного использования [24, 25].

Для разделения отходов полимерных материалов используют следующие методы [25]:

- разделение за счет различного накопления статического электричества при трении;
- флотация с применением детергентов и воздуха, пропускаемого через жидкую фазу;
- флотация за счет осаждения отходов полимеров в ваннах с жидкостью различной плотности (пресная и соленая вода, водоспиртовые смеси), степень разделения составляет 98-99%.

Возможность многократной переработки материалов и изделий из ПВХ, вышедших из употребления, во многом определяется свойствами сырья. Как уже отмечалось выше, старение изделий из пластмасс происходит в поверхностном слое толщиной 20 мкм [8]. Многократная переработка пластифицированных ПВХ-композиций обычно мало влияет на их реологические свойства, хотя при экструзии наблюдается деструктивная рекомбинация макроцепей, аналогичная химическому течению пространственно структурированных полимеров. Следует отметить, что для получения высококачественных вторичных материалов при многократной переработке отходов необходимо исключить загрязнение массы инородными материалами (металлы, целлюлоза, песок) [25].

Количество ранее введенных стабилизаторов - акцепторов HCl – может оказаться малым, а поэтому необходима дополнительная стабилизация ПВХ. Для улучшения физико-механических свойств вторичных ПВХ-материалов композицию дополнительно стабилизируют и добавляют первичный ПВХ [15, 16].

Во многих случаях прямой возврат отходов ПВХ невозможен или экономически неоправдан. В этом случае из отходов производят менее ответственные материалы и изделия, часто высоконаполненные. Возможности вторичного использования промышленных отходов ПВХ и ПВХ-материалов и изделий, вышедших из употребления, неограниченны. Например, в Германии работают несколько предприятий по переработке отходов ПВХ [26]. Так, фирма ВЕКА перерабатывает оконные рамы после 30-40 лет эксплуатации. Новые строительные профили, их внутренние элементы выпускаются из рециклированного ПВХ. На рынок поступают трубы, напольные покрытия, бакены и масса других изделий, изготовленных из вторичного ПВХ.

Тем не менее, несмотря на широкий опыт, накопленный в мировой и отечественной практике, для решения проблемы многократной переработки полимеров необходимо шире проводить научные исследования. Особенно актуальными являются такие вопросы как создание новых многокомпонентных систем на базе вторичных полимеров, улучшение их физико-механических показателей, повышение долговечности с целью использования в различных отраслях производства, в том числе и в производстве полимерных строительных материалов.

Контакты Contact information	e-mail: andrey@ineos.ac.ru popovavologda@yandex.ru
---	--

Библиографический список:

1. Хозин В.Г. Полимеры в строительстве: границы реального применения, пути совершенствования // Строительные материалы. – 2005. – № 11. – С.8-10.
2. Любешкина Е.Г. Триумф упаковки // Наука и жизнь. – 2006. – № 10.
3. Трусов К.В. Полимерные трубы. Российская действительность и мировая тенденция // Экология и промышленность России. – 2006. – май. – С.10-13.
4. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Дж.Ч. Поливинилхлорид / пер.с англ. под ред.Г.Е.Заикова. – СПб.: Профессия, 2007.
5. Сыркина И.Г., Трегер Ю.А. Поливинилхлорид настоящее и будущее // Экология и промышленность России. – 2000. – С.29-31.
6. Бенсенуца Л.П., Пахаренко В.А. Пластмассы в строительстве. – Киев: Будівельник, 1976. – 200 с.
7. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горючесть полимерных материалов. – М.: Наука, 1981.
8. Новиков В.У. Полимерные материалы для строительства: справочник. – М.: Высш. школа, 1995.
9. Поливинилхлорид: [электронный ресурс].– Режим доступа: <http://www.rfa-engineering.ru/pvc4-4.html>.
10. Вторичное использование полимерных материалов. – М.: Химия, 1985.
11. Горшков В.С., Ватажина В.И., Глотова Н.А. Применение полимерных отходов для производства строительных материалов // Строительные материалы. –1982. – № 10. – С.9-10.
12. Заиков Г.Е. Достижения в области вторичного использования пластических масс // Пластические массы. – 1985. – № 5. – С.58-61.
13. Справочник по технологии изделий из пластмасс / под ред.Г.В.Сагалаева, В.В.Абрамова, В.Н.Кулезнева, С.В.Власова. – М.: Химия, 2000.
14. Минскер К.С., Колосов С.В., Заиков Г.Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. – М.: Наука, 1982.
15. Щедрина В.П., Головань Э.Н., Шнуров В.Н. Способы утилизации отходов пластических масс // Пластические массы. – 1980. – № 12. – С.30-31.
16. Утилизация отходов полимеров // "Petrotekcu" Petrotech – 1997. – 20, № 7. – С.553-558.
17. Утилизация твердых отходов / под ред.Д.Вильсона. – М., Стройиздат, 1985.
18. Тазмеев А.Х. Снижение техногенной нагрузки на окружающую среду путем плазмохимической переработки полимеров: автореф.диссерт.на соиск.учен.степени к.х.н. – Казань, КГТУ, 2007. – 20 с.
19. Твердые бытовые отходы: проблемы и решения / О.Я.Макаров, И.В.Тюменцев, А.С.Горленко и др. // Экология и промышленность России. – 2000. – № 9. – С.41-45.
20. Галицкая Г.Г. Мобильный автономный комплекс утилизации отходов // Экология и промышленность России. – 2006. – май. – С.4-7.
21. Волков В.И., Гусинский А.И., Ипполитов В.А. Термическое обезвреживание токсичных отходов // Экология и промышленность России. – 2000. – № 8. – С.41-45.
22. Хансманн И. Регенерация пластмасс и охрана окружающей среды // Научно-технический реферативный сборник (Сер.6. Промышленность полимерных, мягких кровельных и теплоизоляционных строительных материалов. Вып.6.) / ВНИИЭСМ. – М., 1981. – С.18-21.
23. Абрамов В.В. Краткий анализ методов переработки отходов пласт массовой продукции, содержащей ПВХ // Пластические массы. – 2007.– № 9.

24. *Попова М.Н.* Промышленные и твердые бытовые отходы. Анализ проблемы // Экология промышленного производства. – 2002. – № 4. – С.30-35.
25. 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.

Reference:

1. *Khozin V.G.* Polymers in construction: the limits of the real applications, ways to improve // Building Materials. - 2005. - № 11. - P.8-10.
2. *Lyubeshkina E.G.* Triumph packaging // Science and Life. - 2006. - № 10.
3. *Trusov K.V.* Plastic pipes. Russian reality and the world tendency // Ecology and Industry of Russia. - 2006. - May. - P.10-13/
4. *Wilkie C., Summers, J., Daniels Dzh.Ch.* PVC / per.s Eng. under red.G.E.Zaikova. - St. Petersburg.: Profession, 2007.
5. *Syrkina I.G., Treger Y.A.* Polyvinyl chloride present and future // Ecology and Industry of Russia. - 2000. - P.29-31.
6. *Bensenutsa L.P., Pakharenko V.A.* Plastics in construction. - Kiev: Budivelnik, 1976. – 200 p.
7. *Aseeva R.M.* Stammering GE Flammability of polymeric materials. - Moscow: Nauka, 1981.
8. *Novikov V.U.* Polymeric materials for construction: a handbook. - M.: Higher. School, 1995.
9. Polyvinyl chloride [electronic resource]. - Mode of access: <http://www.rfa-engineering.ru/pvc4-4.html>.
10. Reuse of polymer materials. - Moscow: Khimiya, 1985.
11. *Gorshkov V.S., Vatazhina V.I., Glotova N.A.* Application of polymer waste for the production of building materials // Building Materials. -1982. - № 10. - P.9-10.
12. *Zaikov G.E.* Advances in recycling plastics // Plastics. - 1985. - № 5. - P.58-61.
13. Directory of Technology of plastics / Under red.G.V.Sagalaeva, V.V.Abramova, V.N.Kulezneva, S.V.Vlasova. - Moscow: Khimiya, 2000.
14. *Minsker K.S., Kolosov S.V. Zaikov G.E.* Aging and stabilization of polymers based on vinyl chloride. - Moscow: Nauka, 1982.
15. *Shchedrina V.P., Golovan E.N., Shnurov V.N.* Disposal of waste plastics // Plastics. - 1980. - № 12. - P.30-31.
16. Disposal of waste polymers // "Petrotekhu" Petrotech - 1997. - 20, № 7. - P.553-558.
17. Disposal of solid waste / by red.D.Vilsona. - M., Stroyizdat, 1985.
18. *Tazmeev A.H.* Reduction of anthropogenic impact on the environment by plasma chemical processing of polymers: avtoref.dissert.na soisk.uchen.stepeni Ph.D. - Kazan, KSTU, 2007. – 20 p.
19. Municipal Solid Waste: Problems and Solutions / O.Ya.Makarov, I.V.Tyumentsev, A.S.Gorlenko etc. // Ecology and Industry of Russia. - 2000. - № 9. - P.41-45.
20. *Galitskaya G.G.* Mobile autonomous complex waste // Ecology and Industry of Russia. - 2006. - May. - P.4-7.
21. *Volkov V.I., Gusinsky A.I., Ippolitov V.A.* Thermal neutralization of toxic waste // Ecology and Industry of Russia. - 2000. - № 8. - P.41-45.
22. *Hansmann I.* Regeneration of plastics and environment // Scientific and Technical abstract collection (Ser.6. Polymer Industries, soft roofing and insulating building materials. Issue 6.) / VNIIESM. - M., 1981. - P.18-21.
23. *Abramov V.V.* Brief analysis of waste treatment reservoir mass products containing PVC // Plastics. - 2007. - № 9.
24. *Popova M.N.* Industrial and municipal solid waste. Problem Analysis // Ecology of industrial production. - 2002. - № 4. - P.30-35.
25. Properties of polymer mixtures containing waste polystyrene plastics / V.S.Galperin, T.A.Nemova, V.V.Sherbak etc. // Plastics. - 1983. - № 4. - P.16-17.

*Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Макаров Д.Б., Харитонов В.А.
Битум-полимерные вяжущие строительного назначения*

УДК 691.175.5/8

АЮПОВ Дамир Алиевич, к.т.н., ассистент Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

МУРАФА Асия Владимировна, к.т.н., доцент Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

ХАКИМУЛЛИН Юрий Нуриевич, д.т.н., профессор Казанского национального исследовательского технологического университета, Казань, Россия

МАКАРОВ Дмитрий Борисович, к.т.н., доцент Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

ХАРИТОНОВ Виталий Александрович, студент Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

AYUPOV Damir A., Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

MURAF Aasia V., Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

KHAKIMULLIN Yuri N., Ph.D., Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

MAKAROV Dmitry B., Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

KHARITONOV Vitaly A., Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

БИТУМ-ПОЛИМЕРНЫЕ ВЯЖУЩИЕ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

BITUMEN-POLYMER BINDINGS FOR BUILDING

В статье рассмотрена возможность получения битум-полимерных вяжущих строительного назначения путём девулканизации резиновой крошки непосредственно в расплаве битума. Показано, что эластомеры, обладая параметрами растворимости, близкими к параметрам растворимости битумов, считаются их эффективными модификаторами. Изучены изменения, происходящие в структуре вулканизата при девулканизации: изменение содержания гель-фракции, плотности цепей сетки геля и молекулярной массы золя. Показано, что вакуумирование и применение порошкообразного девулканизирующего агента положительно сказываются на девулканизации резиновой крошки в расплаве битума.

Библиография – 14 ссылок.

In the article are considered the possibility of creation of bitumen-polymer binders for construction purposes by rubber crumb devulcanization directly in bitumen melt. It is demonstrated that elastomers having a solubility parameters close to the solubility parameters of bitumen are considered to be effective modifiers. The changes taking place in the structure of vulcanized rubber at devulcanisation: changing of the content of the gel

Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Макаров Д.Б., Харитонов В.А.
Битум-полимерные вяжущие строительного назначения

fraction, gel network density and molecular weight of the sol - are studied. It is shown that the use of vacuum and powdered devulcanizing agent has a positive impact on devulcanization of rubber crumb in the bitumen melt.

References – 14 ref.

Ключевые слова: битум, полимер, модификация, девулканизация, битум-полимерный, битумно-резиновый.

Key words: bitumen, asphalts, polymer, modification, devulcanization, bitumen-polymer, bitumen-rubber.

Полимерные связующие ввиду своей высокой стоимости не могут широко применяться в крупнотоннажных отраслях строительства таких как кровельная и дорожная, однако полимеры широко применяются для улучшения свойств битумных вяжущих в качестве небольших добавок - модификаторов. Проблема выбора полимеров для этой цели хорошо изучена, требования к ним сформулированы: это хорошая совместимость с битумом, стойкость к атмосферному старению, высокая теплостойкость и низкая температура стеклования. Главная цель модификации – расширение температурного интервала пластичности битумного вяжущего и улучшение стойкости к атмосферному старению.

Совместимость полимеров-модификаторов с битумами согласно теории Флори-Хаггинса традиционно принято оценивать по близости величин плотности энергии когезии (ПЭК) или параметров растворимости Гильдебрандта δ [1]. Однако, по мнению Аскадского А.А. [2], совпадение этих характеристик полимера и растворителя, а точнее расхождение их в пределах не более $1,5 \text{ (кал/см}^3)^{0,5}$ гарантирует растворимость лишь на 50%. Другими факторами, влияющими на растворимость модификатора, являются по А.А.Тагер [3] наличие водородных и координационных связей, молекулярная масса полимера, гибкость цепи полимера, плотность упаковки макромолекул, фазовое состояние полимера, неоднородность химического состава цепи, наличие и частота пространственной сетки, температура.

Впрочем, если учесть, что в битуме растворяется лишь 1-2% полимера [4], а искомая физическая полимерная сетка в битуме образуется при концентрациях полимера, близких к инверсионным, то есть, не менее 10% [5], становится спорным стремление к увеличению растворимости полимеров в битуме. В связи с этим интересно отметить работу [6], где модификация битума малорастворимыми кристаллическими полимерами привела к образованию искомой полимерной сетки с узлами в виде кристаллитов.

Говоря о растворимости модификаторов, отметим, что эластомеры и термоэластопласты обладают наилучшими параметрами растворимости с точки

*Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Макаров Д.Б., Харитонов В.А.
Битум-полимерные вяжущие строительного назначения*

зрения совместимости с битумами: для битума параметр растворимости – 17,4 (Мдж/м^3)^{0,5}, для насыщенных мальтенов – 14,3, ароматических мальтенов – 18, смол – 28,6 и асфальтенов – 20, для бутадиенового каучука – 16,6, для СКЭПТ – 16,8, для полибутадиена – 17,05. Интересно отметить, что применение полиэтилена, имеющего параметр растворимости – 14,9, влечет изменение параметра растворимости мальтенов с последующей коагуляцией асфальтенов. Поэтому сегодня считается выгодным, если полимер имеет параметр растворимости, близкий к битуму.

На сегодняшний день применение полимерных модификаторов сильно ограничивается удорожанием вяжущего. Всего лишь 4% полимера от массы битума приводит к удорожанию композиции в 1,5 раза. В связи с этим уже долгие годы большой практический интерес вызывают отходы резино-технических изделий, подавляющий объём которых составляют изношенные автомобильные шины [7]. Шины выходят из строя в процессе эксплуатации вследствие механического износа, расслоения и разрыва протектора. При этом резина, как конструкционный материал, к моменту выхода изделий из эксплуатации претерпевает лишь незначительные изменения топологической структуры и химического строения, чему способствует наличие в ней ингибитора, тормозящего развитие процесса окисления, который лежит в основе старения резины [8].

Прямая модификация битума резиной, переработанной в крошку, признана малоэффективной, так как ведёт она себя в битуме в основном как наполнитель, хотя и набухающий и образующий центры эластичности, но не создающий полимерной сетки в битуме. Также неудовлетворительным считается и «сухой» способ введения резиновой крошки в асфальтобетонную смесь [9]. Поэтому для реализации свойств полимера в битуме резиновую крошку необходимо девулканизировать, превратив сетчатый полимер в линейный (или разветвлённый) и потому растворимый.

Известны [10-11] и применяются способы использования девулканизирующих агентов для регенерации исходного каучука. Нами разработан химический метод девулканизации резин для модификации битумов, в котором девулканизация происходит непосредственно в среде битума.

Составы композиций включали битум марки БНД 90/130, резиновую крошку, девулканизирующий агент (ДА).

Была отработана технология получения битум-полимерных композиций [12].

По разработанному режиму была осуществлена модификация битума резиновой крошкой.

Эксперименты показали, что используемый ДА является эффективным и снижает гелевую фракцию на 35% (рис.1).

Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Макаров Д.Б., Харитонов В.А.
 Битум-полимерные вяжущие строительного назначения

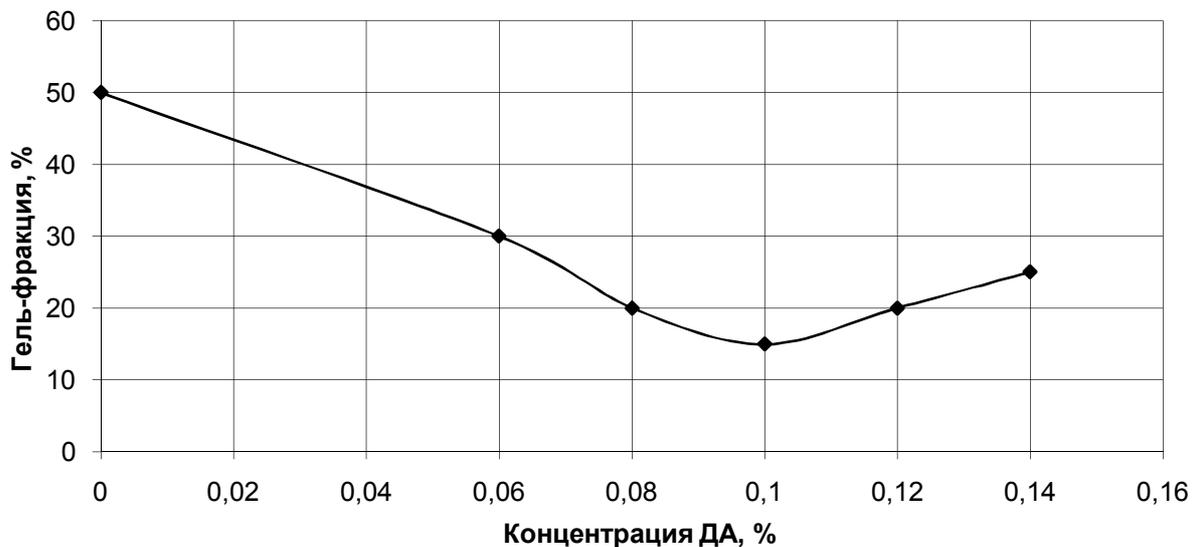


Рис.1. Зависимость гель-фракции от концентрации ДА

Получившийся гель, оставаясь сетчатым полимером и не имея способности растворяться, обладает уже меньшей плотностью сетки поперечных связей. Частоту сетки полимера определяли по данным равновесного набухания вулканизата из уравнения Флори-Ренера. В качестве растворителя был выбран четырёххлористый углерод (рис.2).

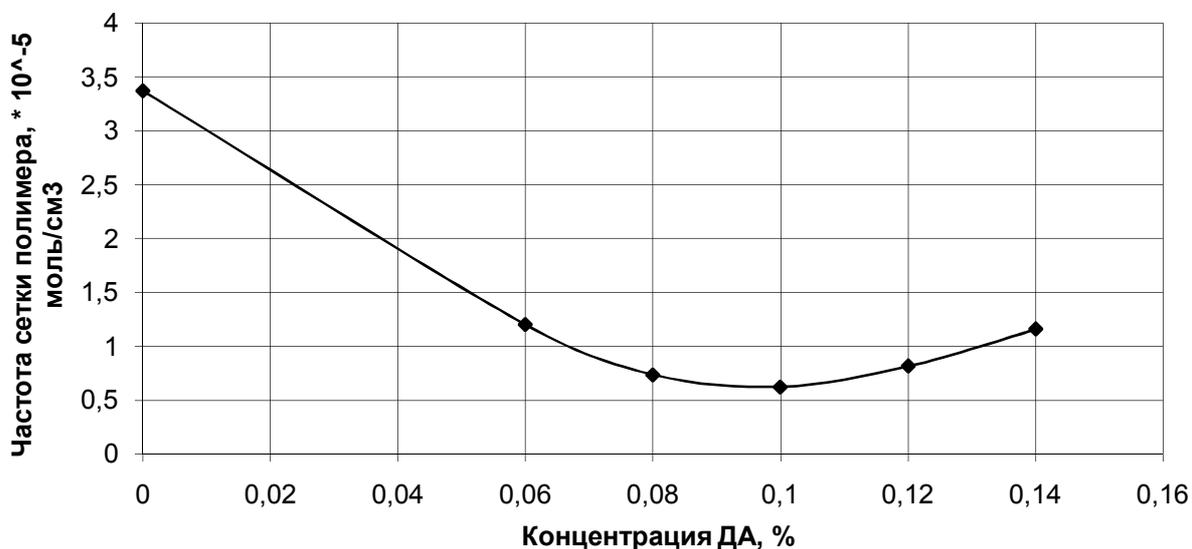


Рис.2. Зависимость частоты сетки полимера от концентрации ДА

Представленные на рис.1 и 2 результаты показали, что ДА является эффективным девулканизирующим агентом и снижает гель фракцию на 35%, а плотность цепей сетки в 5,5 раз.

*Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Макаров Д.Б., Харитонов В.А.
Битум-полимерные вяжущие строительного назначения*

Необходимо отметить, что частота сетки шинной крошки составила $3 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. А считавшиеся ранее эффективными девулканизирующие агенты Де-линк [13] и Ребонд [14] уменьшают плотность сетки лишь до $7,8-7,6 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ [15].

Золь-гель анализ позволяет определить, сколько резины превратилось в линейный каучук, однако важной является также молекулярная масса этого каучука. До сих пор никто не определял молекулярную массу каучука, находящегося в битуме. Это связано с тем, что выделить эластомер из битума или моделирующего битум масла крайне затруднительно. А смоделировать процесс девулканизации в растворителях невозможно, ввиду высокой технологической температуры.

Для определения молекулярной массы каучука в битуме нами была разработана методика, основанная на изучении вязкости модельных систем. Согласно этой методике были приготовлены модельные системы, представляющие собой модифицированные нашим способом композиции, где вместо битума средой являлось вазелиновое масло.

Вазелиновое масло является нефтяным продуктом, то есть представляет собой лёгкую фракцию битума, в которой обычно и происходит растворение. Концентрация резиновой крошки составила 2% вместо обычных 20% для того, чтобы растворение её было как можно более полным. Параллельно с этим были приготовлены растворы изопренового каучука (СКИ, являющегося основой резиновых смесей для шин) различной степени деструкции на охлаждаемых (20 °С) вальцах в вазелиновом масле. У получившихся композиций была замерена условная вязкость по ВЗ-4 (табл.1, рис.3). Очевидно, что составы с девулканизирующими агентами соответствуют по вязкости составу, деструктивному на вальцах в течение 5 мин.

Таблица 1

Условные вязкости модельных систем

Состав, г	Вязкость по ВЗ-4, с
Вазелиновое масло	27
Вазелиновое масло - 100, РК - 2	35
Вазелиновое масло - 100, РК - 2, ДА - 0,1	58

Все составы готовились по разработанной технологии.

В дальнейшем для определения молекулярных масс полиизопрена из различных навесок нами был использован вискозиметрический метод, оценка вязкости осуществлялась на вискозиметре Уббелодде. На рис.4 представлена зависимость изменения молекулярной массы СКИ от времени деструкции его на вальцах.

Таким образом, можно сделать вывод, что молекулярная масса каучука в битуме составляет 350 000 а.е.м., то есть 64% от исходной. Из этого следует,

Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Макаров Д.Б., Харитонов В.А.
 Битум-полимерные вяжущие строительного назначения

что деструкция резины в действительности протекает в основном по серным поперечным связям.

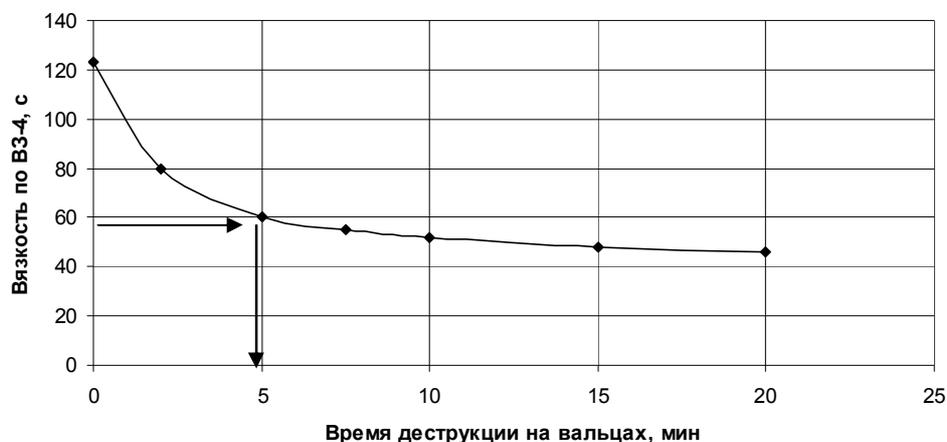


Рис. 3. Зависимость условной вязкости 2%-ных растворов СКИ в вазелиновом масле от времени деструкции полиизопрена

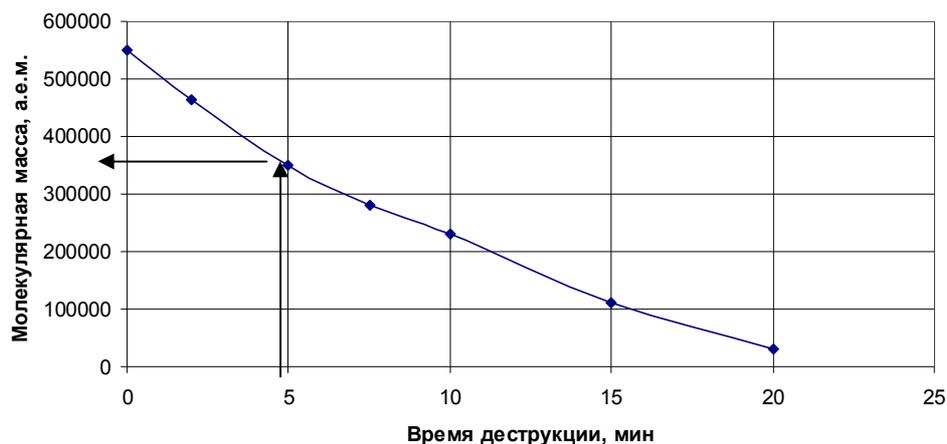


Рис. 4. Зависимость изменения молекулярной массы СКИ от времени деструкции на вальцах

Разработанная технология девулканизации резиновой крошки в среде битума позволяет получать композиционное битум-полимерное вяжущее с повышенным комплексом всех технических свойств. Однако внедрение в практику полученного по такой технологии состава затрудняется отсутствием возможности вакуумирования на производстве. В связи с этим нами по такой же технологии был получен аналогичный состав в роторно-пульсационном аппарате (РПА).

ДА может быть изготовлен как в виде порошка, так и в виде рассыпающихся чешуек. Однако при проведении эксперимента было отмечено, что внешний вид ДА имеет значение.

Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Макаров Д.Б., Харитонов В.А.
 Битум-полимерные вяжущие строительного назначения

Основные свойства полученных битум-полимерных композиций представлены в табл.2.

Таблица 2

Основные свойства разработанных БПК

Состав	Тр, °С	П ₂₅ , 0,1 мм	П ₀ , 0,1 мм	Д ₂₅ , см	Д ₀ , см	Э ₂₅ , %	Э ₀ , %	Г, °С	ИП
БНД 90/130	44	97	50	95	0	13	-	5	-1,2
БНД 90/130+20%РК	58	56	15	14	0,5	55	65	-5	-1,2
БНД 90/130+20%РК+0,1% пор. ДА, вакуум	76	45	36	9,7	5	83	73	-25	3,5
БНД 90/130+20%РК+0,1% пор. ДА, РПА	68	55	40	10	4	78	72	-20	2,8
БНД 90/130+20%РК+0,1% чеш. ДА, РПА	67	58	44	13	3.3	74	73	-20	2,7

Как видно из табл.2, наилучшие результаты показал состав, полученный в вакууме. Порошкообразный ДА проявил себя более эффективным девулканизирующим агентом.

Проведённые экспериментальные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Деструкция поперечных серных связей интенсифицируется в присутствии ДА.

2. Гель-фракция разработанной композиции составляет 15%, а плотность цепей сетки геля составляет $0,6 \cdot 10^{-5}$ моль/см³.

3. При разработанном способе девулканизации резиновой крошки в среде битума молекулярная масса каучука, перешедшего в золь, составляет 64% от молекулярной массы исходного каучука.

4. Полученные битум-полимерные композиции обладают высоким комплексом свойств: температурой размягчения, твёрдостью, эластичностью, морозостойкостью, низкотемпературными характеристиками.

5. Вакуумирование и применение порошкообразного девулканизирующего агента положительно сказываются на девулканизации резиновой крошки в расплаве битума.

Контакты
Contact information

e-mail: ayupov_damir@rambler.ru
hakim123@rambler.ru
makarov@kgasu.ru

Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Макаров Д.Б., Харитонов В.А.
Битум-полимерные вяжущие строительного назначения

Библиографический список:

1. Мурузина Е.В. Битум-полимерные композиции кровельного назначения. – Казань: дисс. ...канд.техн. наук, 2000, 139 с.
2. Аскадский А.А. и др. Химическое строение и физические свойства полимеров. – М.: Химия, 1983, 247 с.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Научный мир, 2007, 573 с.
4. Кисина А.М. и др. Полимербитумные кровельные и гидроизоляционные материалы. – Л.: Стройиздат, 1983, 134 с.
5. Розенталь Д.А. и др. Битумы. Получение и способы модификации. – Л.: ЛТИ им.Ленсовета, 1979, 30 с.
6. Ганеева Ю.М. Надмолекулярная структура высокомолекулярных компонентов нефти и её влияние на свойства нефтяных систем. – Казань: дисс...канд. техн. наук, 2013, 150 с.
7. Дроздовский В.Ф. Получение регенерата и его применение в резиновой промышленности // Каучук и резина. 1994. № 3. С.36-42.
8. Справочник резинщика. Материалы резинового производства: Справочник / Под ред.П.И.Захарченко, Ф.И.Яшунской, В.Ф.Евстратова, П.Н.Орловского. - М.: Химия, 1971. - 609 с.
9. Духовный Г.С., Сачкова А.В. Повышение трещиностойкости асфальтобетонных покрытий // Мир Транспорта. 2013. №1. С. 60-63.
10. Дроздовский В.Ф. Активаторы регенерации резин. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1970. – 61 с.
11. Rodsuk S., Ritsuar S., Wattanakul K. Characterization the effect of disulfide compound on the devulcanization of thermoplastic vulcanizate // AIP Conference Proceedings Ser. «International Conference on Fundamental and Applied Sciences». 2012. – P.240-245.
12. Патент на изобретение № 2462489. Наномодифицированная битумно-резиновая композиция и способ её получения. Аюпов Д.А., Хозин В.Г., Мурафа А.В., Эстрин Я.И., Розенберг Б.А. по заявке № 2010146598/05 опубликовано: 27.09.2012 Бюл.№ 27.
13. Patent Japan 80411107 C08 C 19/08. Method for reclaiming used vulcanized elastomeric material and composition reclamation. Sekhar B.C., Mironyuk V., Sotnikova E.N., Kormer V.A.; assignee: Sekhar B.C.; опубл.02.13.1996.
14. Патент на изобретение № 2121484 Модификатор регенерации резиновых отходов. Галанов О.П. по заявке № 96118015/04 опубликовано 10.11.98.
15. Вольфсон С.И. Динамически вулканизованные термоэластопласты. – М.: Наука, 2004. – 172 с.

Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Макаров Д.Б., Харитонов В.А.
Битум-полимерные вяжущие строительного назначения

Reference:

1. *Muruzina E.V.* Bitumen-polymer compositions roofing applications. - Kazan: diss. ... Kand.tehn. Science, 2000, 139 p.
2. *Askadskii AA etc.* The chemical structure and physical properties of polymers. - Moscow: Khimiya, 1983, 247 p.
3. *Tager A.A.* Physical chemistry of polymers. - Scientific World, 2007, 573 p.
4. *Kissina A.M. etc.* Polymer modified roofing and waterproofing materials. - L. Stroyizdat, 1983, 134 p.
5. *Rosenthal DA etc.* Bitumen. Preparation and modification methods. - L.: TRL im.Lensovet, 1979, 30 p.
6. *Ganeeva Y.M.* Supramolecular structure of macromolecular components of oil and its effect on the properties of petroleum systems. – Kazan: Ph.D. diss. tehn. Science, 2013, 150 p.
7. *Drozdovskii V.F.* Getting regenerate and its use in the rubber industry // Rubber and rubber. 1994. № 3. P.36-42.
8. *Rezinschikov Directory.* Rubber manufacturing materials: Directory / Under red.P.I.Zaharchenko, F.I.Yashunskoy, V.F.Evstratova, P.N.Orlovskogo. - Moscow: Khimiya, 1971. – 609 p.
9. *Dukhovnii G.S., Sachkova A.V.* Increased crack resistance of asphalt concrete pavement // World Transport. 2013. № 1. P.60-63.
10. *Drozdovskii V.F.* Activators regeneration rubbers. - M.: TsNIITeneftchim, 1970. – 61 p.
11. *Rodsuk S., Ritsuar S., Wattanakul K.* Characterization the effect of disulfide compound on the devulcanization of thermoplastic vulcanizate // AIP Conference Proceedings Ser. «International Conference on Fundamental and Applied Sciences». 2012. – P.240-245.
12. Invention patent number 2,462,489. Nanomodified bitumen-rubber composition and method of preparation. Ajupov D.A., Khozin V.G., Murafa A.V., Estrin J.I, Rosenberg B.A. on the application number 2010146598/05 published on: 27.09.2012, Bull. № 27.
13. Patent Japan 80411107 C08 C 19/08. Method for reclaiming used vulcanized elastomeric material and composition reclamation. Sekhar B.C., Mironyuk V., Sotnikova E.N., Kormer V.A.; assignee: Sekhar B.C.; опубл.02.13.1996.
14. Invention patent number 2,121,484 modifier regeneration of waste rubber. Galanov O.P. on the application number 96118015/04 published 10.11.98.
15. *Wolfson S.I.* Dynamically vulcanized thermoplastic elastomers. - Moscow: Nauka, 2004. – 172.

*Бурнашев А.И., Ашрапов А.Х., Исламов А.М., Абдрахманова Л.А.
Повышение перерабатываемости
древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида*

УДК 678.743.22

БУРНАШЕВ Айрат Ильдарович, к.т.н., Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия

АШРАПОВ Азат Халилович, к.т.н., Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия

ИСЛАМОВ Анвар Махмутович, аспирант, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия

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

BURNASHEV Airat I., Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

ASHRAPOV Azat Kh., Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

ISLAMOV Anvar M., Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

ABDRAKHMANOVA Lyailya A., Ph.D., Professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

ПОВЫШЕНИЕ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОСТИ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

INCREASING PROCESSABILITY WOOD-PLASTIC COMPOSITES BASED ON POLYVINYL CHLORIDE

Рассмотрены проблемы создания высоконаполненных древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида (ПВХ), связанные с высокой вязкостью расплавов. Показана возможность высокой степени наполнения при удовлетворительных показателях текучести расплавов, обеспечивающих возможность переработки методом экструзии. Подобраны эффективные смазывающие добавки и определены их оптимальные концентрации в ПВХ-композициях.

Библиография – 4 наименований.

The problems of creation of high-filled wood-plastic composites on the basis of polyvinylchloride (PVC) associated with high viscosity of melts are considered. The possibility of a high degree of filling at a satisfactory yield melts, providing an opportunity of processing by extrusion. The effective lubricating additives and defined their optimal concentrations in PVC-compositions are selected.

References - 4 ref.

*Бурнашев А.И., Ашрапов А.Х., Исламов А.М., Абдрахманова Л.А.
Повышение перерабатываемости
древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида*

Ключевые слова: древесно-полимерный композит, нанодобавки, смазка.

Key words: wood-polymer composite, nano-additives, lubricants.

В течение последних десятилетий исследованию высоконаполненных композиционных полимерных материалов, состоящих из термопластичного полимера и древесного наполнителя, уделяется все большее внимание. Это связано, в основном, с низкой стоимостью исходного сырья и, соответственно, высокой конкурентоспособностью на современном рынке промышленных композиционных материалов, а также возможностью получения эффективных композиционных материалов инженерно-технического назначения. Высоконаполненные древесно-полимерные композиты (ДПК) применяются при изготовлении настилов и поручней, окон и дверей, декоративной отделки и формовки, помостов и дощатых тротуаров, а также для изготовления дверных панелей автомобилей и напольного настила в грузовиках [1]. Применение поливинилхлорида (ПВХ) в производстве ДПК имеет ряд преимуществ:

- ПВХ является трудногорючим материалом за счет содержания в составе полимера хлора (~57 %);

- прочность при изгибе ПВХ образцов в 1,5-2 раза выше, а модуль упругости при изгибе – в 2-2,5 раза выше по сравнению с ПП и ПЭ.

Но на практике решение проблемы высокого наполнения наиболее сложной является именно для ПВХ, ввиду ряда объективных причин. Главные, из которых, низкая термостабильность, близость температуры термического разложения полимера и температуры переработки, высокая вязкость расплавов, которая значительно повышается при введении пористого древесного наполнителя, особенно в области высокого наполнения.

В работе [2] разработан способ получения высоконаполненного ПВХ-композита со степенью наполнения древесной мукой до 200 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ. Суть разработки заключается в модификации компонентов смеси щелочным наноразмерным кремнеземом, что позволило получить материалы с ценным комплексом механических и технологических свойств во всем диапазоне наполнения, применяемой на практике. По механической прочности разработанные композиты превосходят известные аналоги почти в 3 раза.

Несмотря на значения показателя текучести расплава (ПТР) с 0,1 до 0,15 г/10 мин, он остается довольно низким, особенно в сравнении с аналогичным показателем промышленно выпускаемых аналогов. ПТР (*i*) – это масса полимера, выдавленная в течение 10 мин через стандартное сопло под давлением соответствующего груза при заданной температуре. Замер ПТР стандартизирован в соответствии с DIN ISO 1133, а получаемая величина

*Бурнашев А.И., Ашрапов А.Х., Исламов А.М., Абдрахманова Л.А.
Повышение перерабатываемости
древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида*

является сравнительной характеристикой и широко используется для предварительного выбора метода переработки. Так, экструзией можно перерабатывать композиции с i не менее 0,1-1,2 г/10 мин. Поэтому дальнейшее совершенствование разработанной рецептуры связано с поиском эффективных смазок, обеспечивающим повышение показателя текучести расплавов (ПТР) и производительности формующего оборудования.

В данной работе проведена оптимизация составов ДПК на основе наномодифицированной древесной муки и поливинилхлорида для повышения показателя текучести расплавов путем введения различных смазок.

Используемые при переработке ПВХ смазки можно условно разделить на три группы [3]:

- внешние смазки, облегчающие перемещение композиции относительно твердых поверхностей перерабатывающего оборудования (углеводородные и эфирные воски, амиды жирных кислот, оксидированные полиэтилены, парафины, жирные кислоты и др.);

- внутренние смазки, облегчающие перемещение полимерных цепей и надмолекулярных структур относительно друг друга (жирные спирты, сложные эфиры жирных кислот, глицериновые эфиры, стеарат кальция и др.). При этом внутренней смазки на поверхности должно быть не больше, чем в композиции;

- комбинированные смазки, работающие как внутренняя и внешняя (сложные эфиры насыщенных жирных кислот, глицериновые эфиры насыщенных жирных кислот, полиэфиры насыщенных жирных кислот и др.).

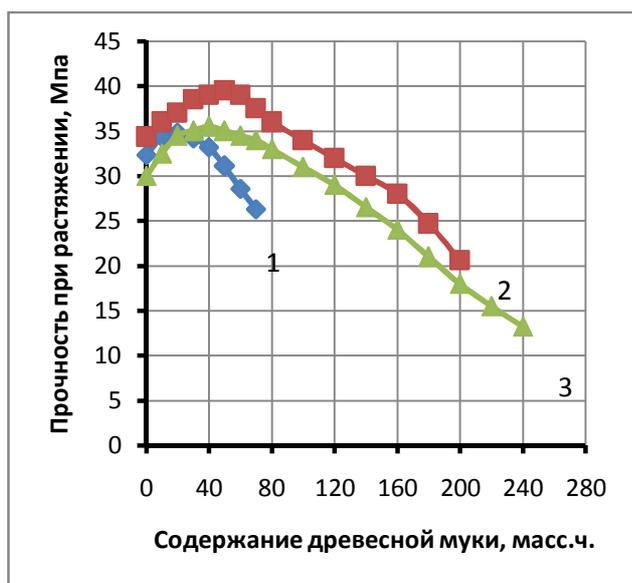
Можно привести классификацию по химической природе: неполярные, полярные и пленкообразующие смазки [4]. Наиболее распространенными смазками в ПВХ-композициях до сих пор остаются стеариновая кислота, стеарат кальция и полиэтиленовый воск. Стеариновая кислота и стеарат кальция – это полярные пленкообразующие смазки. Стеарат кальция является одновременно промотором плавления. Полиэтиленовый воск относится к неполярным внешним смазкам. Эти добавки имеют низкую стоимость, невысокую токсичность и приемлемую стабильность, и именно их эффективность была оценена в работе.

Эффективность применения оценивалась на пленочных образцах, полученных методом термопластикации на лабораторных вальцах, по показателю текучести расплавов (ПТР), которая определялась при температуре 190 °С и нагрузке 21,6 кг согласно ГОСТ 11645-73 «Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов».

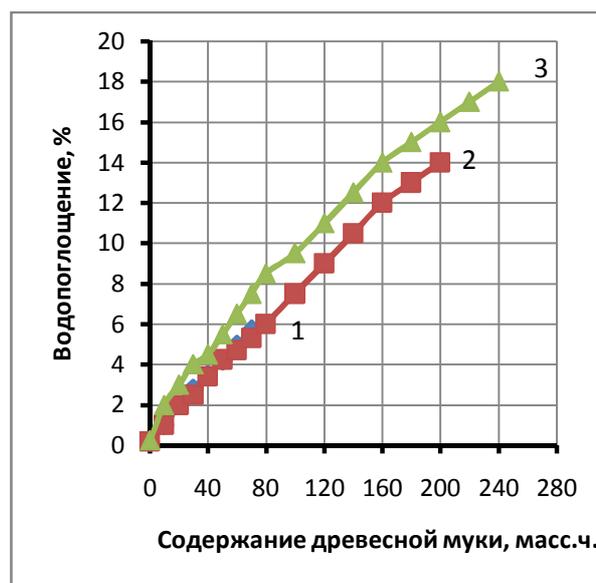
Композиция для исследований включала в себя суспензионный ПВХ марки С-7058 (100 масс.ч.), древесную муку марки 180 (100 масс.ч.), термостабилизатор Interstab (5,5 масс.ч.), модификатор ударной прочности FM-22 (7 масс.ч) и кремнезоль (КЗ) производства ОАО «КазХимНИИ», представляющий собой лиофильную коллоидную систему с наноразмерными частицами SiO₂ (от 5 до 9,5 нм) сферической формы. При введении кремнезоля

Бурнашев А.И., Ашрапов А.Х., Исламов А.М., Абдрахманова Л.А.
 Повышение перерабатываемости
 древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида

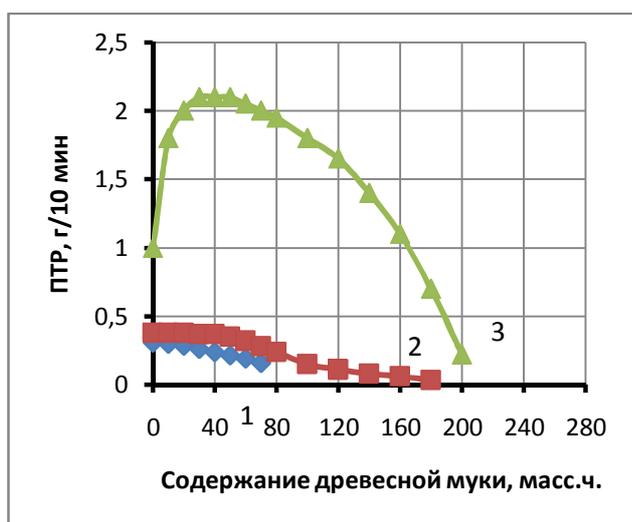
методом предварительной обработки ПВХ его концентрация составляла 0,7% относительно полимера, а при введении кремнезоля путем обработки древесной муки оптимальной являлась концентрация 1,75% относительно древесной муки. При этом смазки были использованы в двух типах систем: "ПВХ_{исх}+ДМ^{+КЗ}" и "ПВХ^{+КЗ}+ДМ^{+КЗ}". Содержание смазок варьировалось с шагом 0,5 масс.ч. в следующих интервалах: стеариновая кислота и полиэтиленовый воск – до 3 масс.ч., стеарат кальция – до 4 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ.



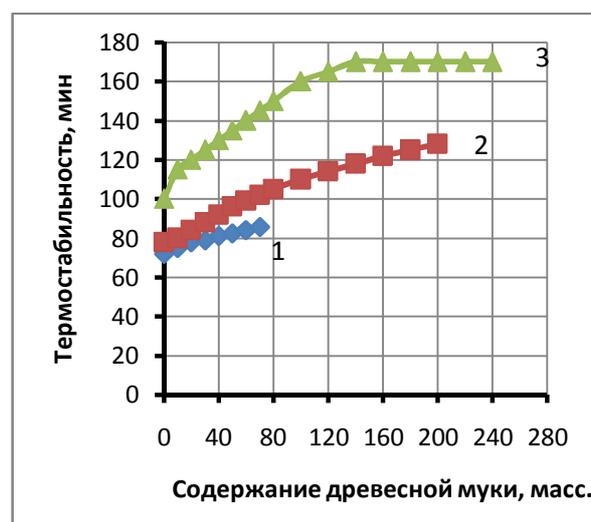
а)



б)



в)



г)

Рис.1. Зависимости прочности при растяжении (а), водопоглощения (б), ПТР (в) и термостабильности (г) от содержания древесной муки в композиции:

1 – исходные немодифицированные компоненты без смазки;

2 – ПВХ^{+КЗ} + ДМ^{+КЗ} без смазки;

3 – ПВХ^{+КЗ} + ДМ^{+КЗ} + 2 масс.ч. StCa.

*Бурнашев А.И., Ашрапов А.Х., Исламов А.М., Абдрахманова Л.А.
Повышение перерабатываемости
древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида*

Наиболее оптимальным с точки зрения улучшения технологических и сохранения эксплуатационных свойств оказался стеарат кальция с концентрацией 2 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ в композиции "ПВХ^{+КЗ}+ДМ^{+КЗ}". При соотношении ПВХ/ДМ=100/100 удалось улучшить термостабильность в 1,5 раза, а ПТР – в 12 раз.

Далее было рассмотрено влияние 2 масс.ч. стеарата кальция на степень наполнения ПВХ древесной мукой и на эксплуатационные и технологические свойства ПВХ-композиции (рис.1).

Разработанная композиция практически по всем основным эксплуатационным и технологическим характеристикам превосходит или соответствует составам, разработанным ранее [2]. При этом степень наполнения удается увеличить до 240 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ (68 масс.% или 88,6 объемных %). Причем, приведенные данные показывают, что с точки зрения перерабатываемости композиции наиболее предпочтительным является одновременная функционализация кремнезолом как поверхности частиц древесной муки, так и зерен ПВХ перед операцией смешения компонентов (кривая 3 на рис.1в).

Таким образом, разработана технология получения высоконаполненной (с содержанием ДМ до 68 масс.%) композиции на основе модифицированных наноразмерным кремнезолом поливинилхлорида и древесной муки, рекомендованной для получения строительных изделий по экструзионной технологии.

Статья подготовлена в рамках Гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых-кандидатов наук (МК-4596.2013.8).

Контакты
Contact information

e-mail: airatbyr@yandex.ru
azat642@yandex.ru
iam16@yandex.ru
laa@kgasu.ru

*Бурнашев А.И., Ашрапов А.Х., Исламов А.М., Абдрахманова Л.А.
Повышение перерабатываемости
древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида*

Библиографический список:

1. *Клесов А.А.* Древесно-полимерные композиты. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.
2. *Бурнашев А.И., Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К.* Применение в рецептуре древесно-полимерного композита наномодифицированного поливинилхлорида // Известия КазГАСУ, № 2 (24), 2013. – С.226-232.
3. 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.
4. *Саммерс Дж., Уилки Ч., Даниэлс Ч.* Поливинилхлорид / пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. – СПб: Профессия. 2007. – 728 с.

*Бурнашев А.И., Ашрапов А.Х., Исламов А.М., Абдрахманова Л.А.
Повышение перерабатываемости
древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида*

Reference:

1. *Klesov A.A.* Wood-polymer composites / AA Klesov. - SPb.: Scientific fundamentals and technologies, 2010. - 736 p.
2. *Burnashev A.I., Ashrapov A.H., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K.* Application in the formulation of wood-plastic composite nano-modified polyvinyl chloride. News Of The University. № 2 (24). 2013. P.226-232
3. Guidance for the development of compositions on the basis of PVC, Ed. Grossman Russia, having got Lane. from English. Edited Guzeeva CENTURIES - SPb.: Scientific fundamentals and technologies, 2009. - 608 p.
4. *Wilkie C., J.Summers, C.Daniels* Polyvinyl / Per. from English. ed.G.E.Zaikova. - St. Petersburg.: Profession. - 2007. - 728 p.

*Волков И.В., Кимельблат В.И.
Связь реологических свойств трубных полиэтиленов
с технологией сварки труб*

УДК 691.175.5/.8

ВОЛКОВ Игорь Валерьевич, к.т.н., доцент Казанского национального исследовательского технологического университета, Казань, Россия

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

VOLKOV Igor V., associate professor of Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

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

СВЯЗЬ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРУБНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ С ТЕХНОЛОГИЕЙ СВАРКИ ТРУБ

CORRELATION BETWEEN THE RHEOLOGY CHARACTERISTICS OF THE PE WITH THE TECHNOLOGY OF WELDING PE PIPES

В статье описывается три процедуры сварки полиэтиленовых труб и реологические свойства новых марок полиэтилена. Связь между качеством сварных соединений полиэтиленовых труб с реологией расплавов полиэтиленов была выявлена.

Библиография – 18 ссылок.

This article describes three procedures welding of polyethylene pipes and rheology properties of new grades of polyethylene. Relationship between the quality of welded joints of polyethylene pipes with rheology of melt polyethylene was found.

References - 18 ref.

Ключевые слова: сварка, полиэтиленовые трубы, реология, процедуры сварки.

Key words: welding, polyethylene pipes, rheology, welding procedures.

Наиболее важным методом соединения полиэтиленовых (ПЭ) труб является сварка нагретым инструментом (НИ) встык. Метод НИ нашел широкое практическое применение также при сварке труб, профилей и листов из таких материалов, как гомополимеры и сополимеры пропилена, поливинилиденфторида, полибутена, поливинилхлорида и других

*Волков И.В., Кимельблат В.И.
Связь реологических свойств трубных полиэтиленов
с технологией сварки труб*

термопластов, способных выдержать нагревание в условиях сварки без критических изменений структуры и свойств.

Для строителей особенно важна сварка НИ встык труб из композиций на основе сополимеров этилена с высшими олефинами. В глобальной практике этот метод сварки наиболее часто применяется для соединения ПЭ труб диаметром от 63 до 2600 мм и при изготовлении сварных фитингов диаметром до 2400 мм. Такая широкая сфера практического применения обусловлена рядом технических и экономических преимуществ перед конкурирующими методами сварки, такими как сварка с закладными электронагревателями (ЗН) [1] и экструзионная сварка (ЭС). В Российской практике строительства полимерных воднохозяйственных, газопроводных, коммунальных и промышленных трубопроводных систем преобладают ПЭ трубы и, соответственно, сварка НИ встык приобрела особое значение, что получило отражение в соответствующих нормативных документах. К последним относятся СНиП 3.05.04-85 (Наружные водопроводы, п.3.85), СП 62.13330.2011 (Газопроводы п.4.13), ВСН 003-88 (Нефтепроводы п.7.5.3.1), СНиП3.05.-84 (Технологические трубопроводы 4.23), СН 478-80, СН 550-82 ОСТ 6-19-505-79, СТО 2-2.1-411-2010 и других документах.

До 1980г. в СССР ПЭ трубопроводы обоснованно считались опытно-экспериментальными объектами. Затем после освоения производства отечественных специальных трубных базовых марок сополимеров полиэтиленов низкого давления (ПНД) и композиций на их основе была создана база для многократного роста применения ПЭ труб. ПЭ трубопроводы превратились в рутинные объекты строительства. Композиции на основе ПНД соответствовали градации ПЭ 50 и, затем, ПЭ 63 по показателям минимальной длительной прочности (MRS), благодаря оптимизации соотношения мономеров и макромолекулярной структуре, стабильность которой в процессах переработки обеспечивали антиоксиданты. Дальнейший макромолекулярный [2] и композиционный дизайн привел к освоению производства унимодальных и бимодальных ПЭ 80, а также бимодальных ПЭ 100. В настоящее время ПЭ 100 преобладает как на глобальном, так и на российском рынках трубных марок ПЭ. Актуальной инновацией трубной отрасли является освоение производства труб больших и супер больших диаметров [3, 4]. При производстве таких труб возникает проблема гравитационного стекания расплава. Для устранения стекания расплава в производстве супер больших труб применяют слабостекающие марки ПЭ 100. К числу последних достижений материаловедов относятся композиции ПЭ с особо высокой стойкостью к росту трещин.

Упруго-вязкие свойства расплавов многочисленных градаций и марок ПЭ различных производителей имеют существенные отличия.

Учитывая этот факт, специалисты по стандартизации сварки, многие производители труб и фитингов, а также сварочных машин, предлагали

оригинальные технологии сварки. Однако несогласованные между собой технологии создают недопустимую неопределенность в выборе оптимального варианта параметров сварки технологами. Пытаясь уменьшить неопределенность международная стандартизирующая организация (ISO) составила стандарт ISO 21307 [5], содержащий 3 процедуры сварки водопроводов и газопроводов с варьируемыми основными параметрами. Российский ГОСТ Р ИСО 55276-2012 [6] создан на основе аутентичного перевода ISO 21307 с добавлением четвертой процедуры, составленной авторами настоящей статьи. Нами также выполнен аутентичный перевод ISO 12176-1 [7], который лег в основу ГОСТ Р ИСО 12176-1-2011 [8], регламентирующего требования к сварочным машинам.

Разделяя мнение ведущих специалистов, отраженное, например, на сайте [9] в разделе 4, авторы считают нужным отметить следующее.

1. ГОСТ Р ИСО 55276 стал успешной попыткой устранить разночтения в технологии сварки. Технологи могут успешно использовать его для устранения необоснованных технических решений, которые появились в нормативно технической документации в последние десятилетия [10].

2. Многовариантность решений, предлагаемых ГОСТ Р ИСО 55276-2012 создает квалифицированным специалистам просторное поле для маневра при составлении спецификаций на процесс сварки. Этой возможностью не могут воспользоваться неквалифицированные сварщики.

3. ГОСТ Р ИСО 55276-2012, как и его прототип ISO 21307, может применяться для сварки деталей с толщиной стенки заготовок менее 70 мм, в то время как ведущие производители ПЭ труб выпускают изделия толщиной более 100 мм и их нужно варить.

4. В ISO 21307 и ГОСТ Р ИСО 55276-2012 отсутствуют ограничения к показателю текучести расплава материала труб (ПТР190/5). Между тем авторитетные немецкие нормы DVS 2207-1 устанавливают границу применимости обычной технологии сварки: $\text{ПТР190/5} > 0.2 \text{ г/10мин}$. Отметим, что большая часть Российских полиэтиленов градации ПЭ 100 имеют показатели текучести расплава ПТР190/5 ниже 0.2 г/10мин . То есть, применение есть стандартных технологий для сварки высоковязких ПЭ 100 не вполне корректно.

Неотъемлемой частью технологии сварки встык является система контроля качества. Ее важнейшая стадия: визуально - измерительный контроль (ВИК) базируется на статистических данных о форме и размерах валиков грата. Эти данные накоплены на устаревших марках ПЭ и не в полной мере согласуются с визуальными параметрами валиков сварных соединений их новейших марок ПЭ 100. Границы применимости авторитетных указаний DVS 2202-1 [11] и соответствующих им ГОСТ Р 54792-2011 [12] по ВИК не превышают толщины стенки 20 мм, в то время как производство толстостенных труб давно освоено (рис.1).

Волков И.В., Кимельблат В.И.
Связь реологических свойств трубных полиэтиленов
с технологией сварки труб



Рис.1. Сварка трубы $\text{Ø}1600$ мм толщиной свыше 100 мм

Нестыковки действующих международных и новейших Российских технологических норм на сварку с параметрами объектов сварки – труб и фитингов супербольших размеров, а также различных заготовок изготовленных из новейших марок являются серьезной проблемой в деле обеспечения качества сварки НИ. Решение этой проблемы, в международной на практике, достигают в процессе весьма затратных технологических экспериментов, выполняемых на заводах изготовителях труб, а также авторитетными экспертами в области сварки.

Вместе с тем технологичность ПЭ при сварке может прогнозироваться.

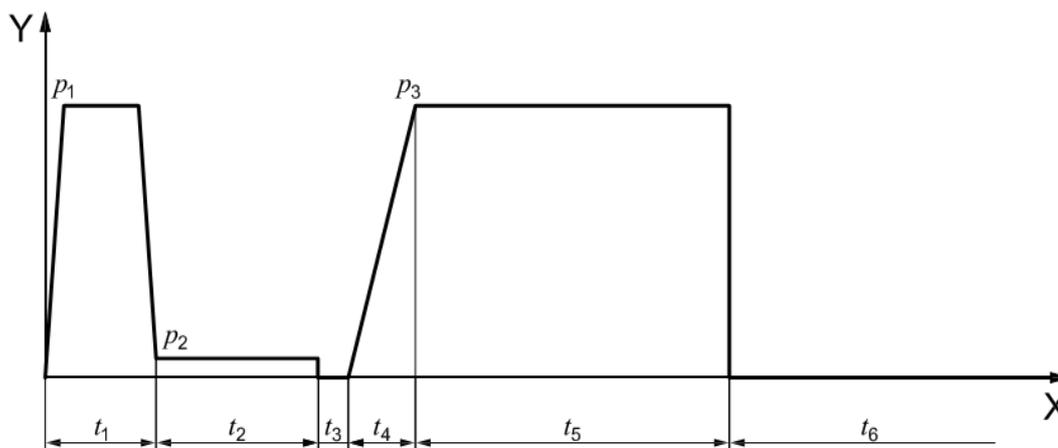
Действительно, сварка НИ по существу является реологическим процессом.

Рассмотрим циклограмму сварки по ГОСТ Р ИСО 55276.

На рис.2 изображена зависимость нормативного давления Y в плоскости от времени для процедуры сварки при единственном низком давлении.

Нагретый инструмент помещается между свариваемыми заготовками. После создания давления выравнивания (0,15-0,19 МПа в плоскости сварки), за время t_1 из зоны сварки выдавливается первичный валик. Основные и вспомогательные параметры приведены в таблице 1.

Волков И.В., Кимельблат В.И.
Связь реологических свойств трубных полиэтиленов с технологией сварки труб



Обозначения:

- X - время
- Y - давление
- t₁ - время выравнивания
- t₂ - время прогрева
- t₃ - технологическая пауза
- t₄ - время подъема давления
- t₅ - время охлаждения в машине под давлением
- t₆ - время охлаждения вне машины
- p₁ - давление выравнивания
- p₂ - давление прогрева
- p₃ - давление сварки

Рис.2. Циклограмма процедуры при единственном низком давлении сварки

Кинетика образования первичного валика не играет важной роли, поскольку t₁ не нормируется, а прогрев, в любом случае длится до завершения образования первичного валика по всей окружности трубы с двух сторон НИ.

Таблица 1

Основные и вспомогательные параметры процедуры сварки при единственном низком давлении

Параметр	Единица измерения	Значение
Температура нагревателя	С°	от 200 до 245
Давление выравнивания	МПа	0,17 ± 0,02
Минимальный размер первичного валика	мм	0,5+0.1e _n ^a
Минимальное время прогрева	с	(11±1) e _n
Давление при прогреве	МПа	0 сверх давления перемещения
Максимальное время технологической паузы	с	0,1 e _n +4
Давление при сварке	МПа	0,17±0.02
Максимальное время достижения сварочного давления	с	0,4 e _n +2
Минимальное время охлаждения в машине под давлением	мин	e _n +3
Минимальное время охлаждения вне машины	мин	e _n +3

^a максимум 6 мм

*Волков И.В., Кимельблат В.И.**Связь реологических свойств трубных полиэтиленов с технологией сварки труб*

На стадии прогрева, напротив, время и давление в плоскости сварки регламентируется, причем недостаточное давление чревато потерей контакта между НИ и торцами заготовки и, следовательно, к несплавлениям, а избыточное давление приводит к выдавливанию расплава материала из зоны сварки, искажениям формы валика и увеличению его размеров, что является основанием для браковки стыка.

Недостаточные и избыточные величины давления на стадии собственно сварки также негативно влияют на внешний вид и качество сварки. Принято считать [13, 14], что недостаточное давление не обеспечивает удаление желательного объема расплава материала из зоны сварки и несплавлениям. Избыточное давление приводит к уменьшению объема расплава в зоне сварки, вплоть до соединения холодных поверхностей свариваемых заготовок и, как следствие, к несплавлениям. Дефектоскописты, выполняя процедуры ВИК, судят о нарушениях режима сварки по параметрам валиков грата.

При этом, в качестве эталонов, используют стандартные картинки из ГОСТ Р 54792-2011 [12].

Так, например высокий и узкий грат (рис.3), как правило, не касающийся краями трубы признается браком, полученным в результате ошибочных сварочных параметров, особенно, из-за избыточного усилия сжатия свариваемых заготовок.

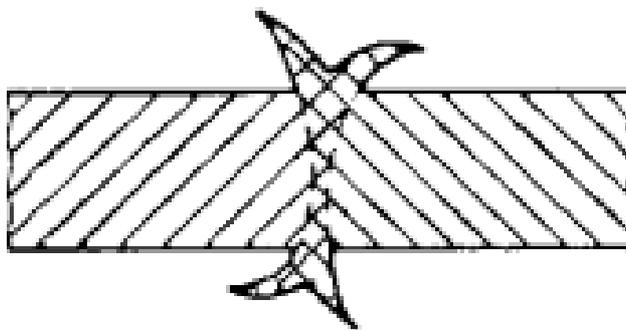


Рис.3. Высокий и узкий грат

Между тем, грат подобной формы (рис.3) часто наблюдается при сварке тонкостенных труб экструдированных из новейших слабо стекающих марок ПЭ100. При этом механические испытания демонстрируют хорошую прочность сварных соединений.

Прогнозировать подобную форму грата можно, выявив высокие вязкость и упругость расплавов ПЭ в процессе стандартных и специальных реологических экспериментов [15, 16, 17].

Другой браковочный дефект (рис.4) представляет собой нарушение пропорциональности между размерами грата b и толщиной стенки трубы s : грат слишком широкий или слишком узкий, обусловленный, например,

неправильным временем нагрева, неправильной температурой нагретого инструмента, неправильным усилием сжатия.

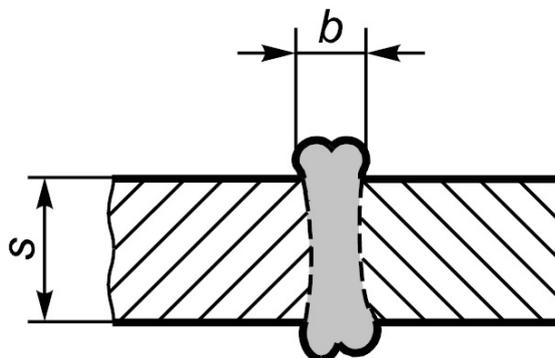


Рис.4. Сварной шов, неправильно сформированный:
грат слишком широкий или слишком узкий

Дефект, изображенный на рисунке 4, также может быть обусловлен вариациями упруго-вязких характеристик расплава ПЭ. Причем согласно данным авторов пропорциональность между размерами грата b и толщиной стенки трубы s сохраняется только в области сравнительно малых толщин. При увеличении толщины стенки свыше 20 мм зависимость $b=f(s)$ становится нелинейной.

Несимметричность валиков грата (рис.5) теряет смысл в качестве браковочного критерия, если свариваемые детали изготовлены из разных марок или даже партий ПЭ, расплавы которых имеют различные реологические свойства.

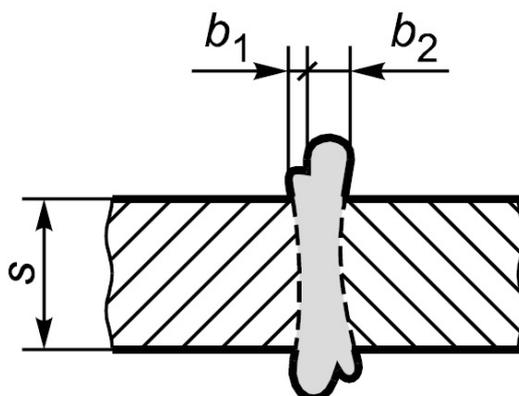
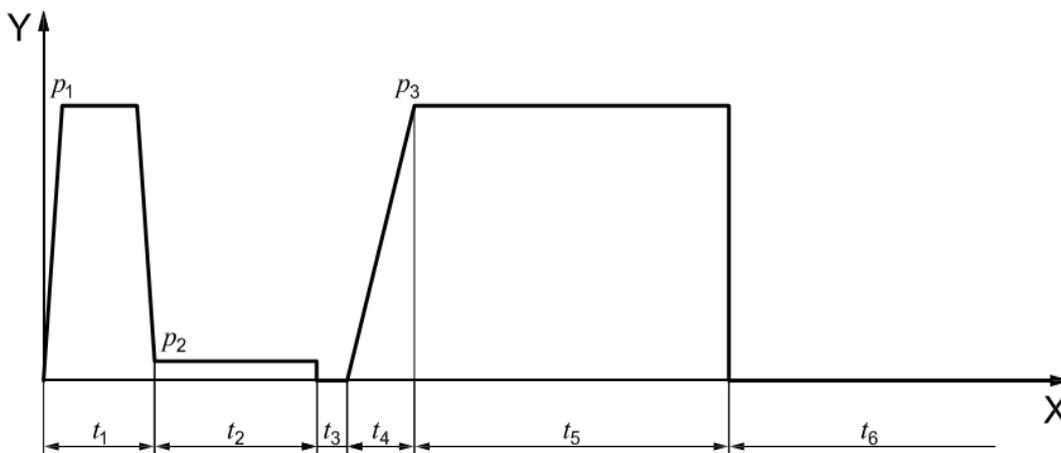


Рис.5. Неодинаковые размеры валиков грата

Другая процедура сварки, – при единственном высоком давлении (рис.6, табл.2) предусматривает увеличение давления p_1 и p_3 примерно в 3 раза по сравнению с процедурой сварки при единственном низком давлении. Третья процедура, – при двойном низком давлении (рис.7, табл.3), предусматривает сброс давления после соединения торцов труб.

Волков И.В., Кимельблат В.И.
Связь реологических свойств трубных полиэтиленов с технологией сварки труб



Обозначения:

- X - время
- Y - давление
- t1 - время выравнивания
- t2 - время прогрева
- t3 - время технологической паузы
- t4 - время подъема давления
- t5 - время охлаждения в машине под давлением
- t6 - время охлаждения в машине без давления или вне машины
- p1 - давление выравнивания
- p2 - давление при прогреве
- p3 - давление при сварке

Рис.6. Циклограмма процедуры стыковой сварки при единственном высоком давлении

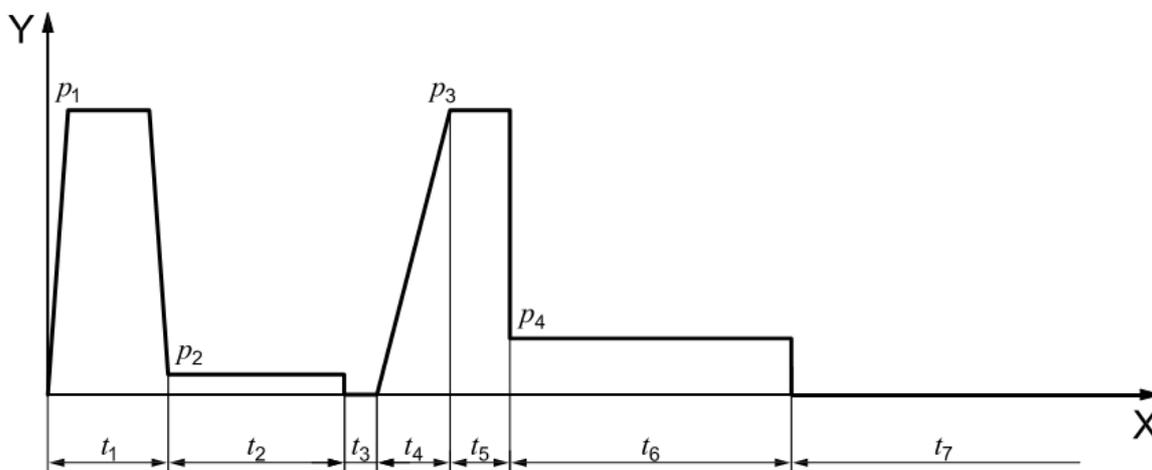
Таблица 2

Основные и вспомогательные параметры процедуры сварки при единственном высоком давлении

Параметр	Единицы измерения	Значение
Температура нагревателя	°С	200 до 230
Давление выравнивания	МПа	0,52±0,1
Минимальное время прогрева	с	(11±1) x e _n
Минимальный размер валика оплавления	мм	0,15e _n +1
Давление при прогреве	МПа	0 сверх давления перемещения
Максимальное время технологической паузы	с	0,1e _n +8
Давление при сварке	МПа	0,52±0,1
Минимальное время охлаждения в машине под давлением	мин	0,43e _n
Минимальное время охлаждения вне машины	мин	^a

^a Время охлаждения вне машины и перед перетаскиванием может быть рекомендовано, но в большинстве случаев это не обязательно при данном времени охлаждения.

Волков И.В., Кимельблат В.И.
Связь реологических свойств трубных полиэтиленов с технологией сварки труб



Обозначения:

- X - время
- Y - давление
- t₁ - время выравнивания
- t₂ - время прогрева
- t₃ - технологическая пауза
- t₄ - время подъема давления
- t₅ - время сварки
- t₆ - время охлаждения в машине при пониженном давлении
- t₇ - время охлаждения в машине без давления или вне машины
- p₁ - давление выравнивания
- p₂ - давление прогрева
- p₃ - давление при сварке
- p₄ - пониженное давление при охлаждении в машине

Рис.7. Циклограмма процедуры стыковой сварки при двойном низком давлении

Таблица 3

Основные и вспомогательные параметры для процедуры стыковой сварки при двойном низком давлении

Параметр	Единица измерения	Значение
Температура нагревателя	°С	230(+10,-5)
Давление для образования первичного валика	МПа	0,15±0,02
Минимальный размер первичного валика	мм	0,5+0,1e _n ^a
Минимальное время прогрева	с	10 e _n +60
Давление при прогреве	МПа	0 сверх давления перемещения
Максимальное время технологической паузы	с	≤10
Давление при сварке	МПа	0,15±0,02
Время сварки	с	10±1
Пониженное давление при остывании	МПа	(0,025±0,002) ^b
a не превышает 6 мм		
b Если толщина стенки больше 20мм		

Размеры и форма грата, естественно оказываются чувствительными к изменениям напряжения сдвига, обусловленными особенностями процедур.

*Волков И.В., Кимельблат В.И.
Связь реологических свойств трубных полиэтиленов
с технологией сварки труб*

Качество сварки НИ определяется теплофизическими, химическими, а также реологическими процессами, протекающими в области сварного соединения. Кинетические закономерности этих процессов и их конечные результаты, естественно, зависят от основных параметров сварки, с одной стороны и свойств полиэтилена, с другой.

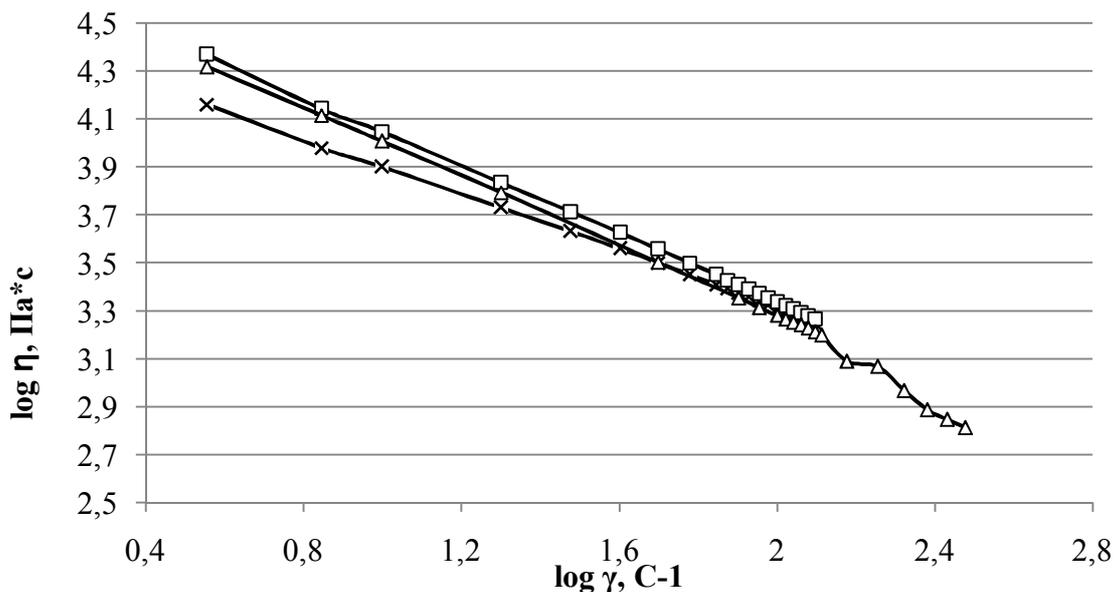
В производственной практике, для оценки реологических свойств полиэтиленов обычно используют показатель текучести расплава (ПТР) величина, которого характеризует среднюю молекулярную массу (ММ) полимера. Более точные оценки дают прецизионные измерения вязкости расплавов на современных вискозиметрах (рис.8) с целью получения кривых течения в широком диапазоне скоростей сдвига.

ПТР и вязкость полимеров являются реологическими оценками первого приближения. Экструзионные марки полиэтиленов отличаются высокой средней молекулярной массой и очень широким распределением. В процессе термоокислительной деструкции в полиэтиленах низкого давления образуются разветвленные и сшитые структуры. В результате макромолекулярных реакций меняется структура ПНД и, соответственно, динамика реологических процессов.



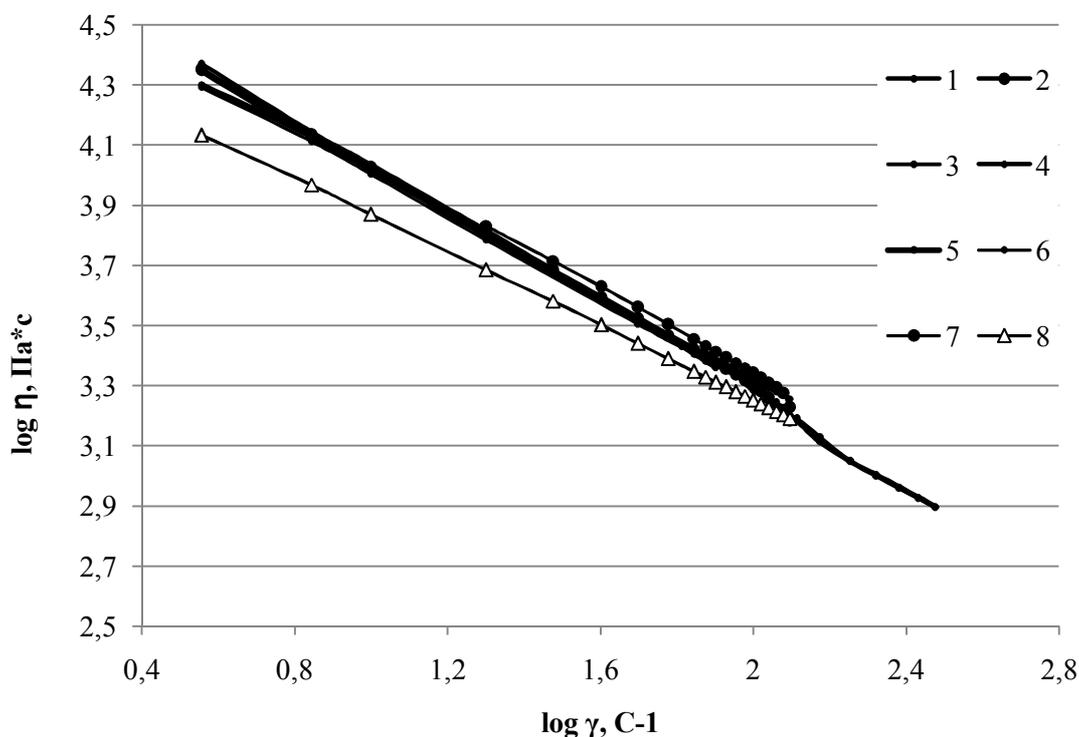
Рис.8. Двухкапиллярный вискозиметр

Волков И.В., Кимельблат В.И.
Связь реологических свойств трубных полиэтиленов с технологией сварки труб



× – гранулы материала PE 4PP25B/4163; □ – гранулы материала P600BL;
Δ – гранулы материала Hostalen CRP 100

Рис.9. Зависимость вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для универсальных марок ПЭ 100 и ПЭ 80



1 – гранулы ПЭ2НТ11-9/2263; 2 – материал трубы ПЭ2НТ11-9/2263;
3 – гранулы ПЭ2НТ11-9/2266; 4 – гранулы ПЭ2НТ11-9/822; 5 – гранулы ПЭ2НТ11-9/415;
6 – гранулы ПЭ2НТ11-9/512; 7 – материал трубы ПЭ2НТ11-9/710;
8 – гранулы Sabic Vestolen A Rely 5924 R 10000 (Sabic LS)

Рис.10. Зависимость вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для слабо стекающих марок ПЭ 100

*Волков И.В., Кимельблат В.И.
Связь реологических свойств трубных полиэтиленов
с технологией сварки труб*

Итак, ПТР и вязкость исходных полимеров являются реологическими оценками первого приближения. Экструзионные марки полиэтиленов отличаются высокой средней молекулярной массой и очень широким распределением. В процессе термоокислительной деструкции в полиэтиленах низкого давления образуются разветвленные и сшитые структуры. В результате макромолекулярных реакций меняется структура ПНД и, соответственно, динамика реологических процессов, происходящих при сварке.

Для получения более полного представления о макромолекулярной структуре можно использовать, специально разработанные высокоточные релаксационные (РДР – релаксация давления расплава) методы контроля [18].

Для расчета спектров N из данных по релаксации давления используются 2 взаимодополняющих метода. Применение двух методик расчета спектра РДР, позволяет получить наиболее полные представления о релаксационных процессах в расплавах исследованных исследуемых образцов. Причем в результате расчетов методом регуляризации получаются спектры N_g с высоким разрешением, а аппроксимационные спектры N_{sh} служат для проверки валидности пиков, которые могут иметь расчетное происхождение.

Изучение особенностей макромолекулярной структуры современных марок ПЭ выше приведенными методами позволяют обосновать для сварки труб адекватную технологию, выбрав одну из четырех гостированных процедур и оптимизировав основные параметры сварки.

Контакты Contact information	e-mail: ivvolkov@mail.ru vkimelblat@ya.ru
---	---

Библиографический список:

1. Кимельблат В.И., Волков И.В., Прокопьев Н.В. Традиции и новации в электродиффузионной сварке. Монография. М-во образ. и науки, Казан.Нац.исслед.технол.ун-т. – Казань: КНИТУ, 2011. – 108 с.
2. Кимельблат В.И. Молекулярный дизайн экструзионных марок ПНД с применением специальных реологических методик // «Структура и динамика молекулярных систем». «Яльчик 2003», Сборник статей, выпуск X, часть 1 Казань, Москва, Йошкар-Ола, Уфа. С.114-117.
3. Кимельблат В.И. Перспективы применения ПЭ труб больших диаметров // Пластикс. № 10. (92), 2010. – С.56-60, Пластикс. № 11 (93), 2010. – С.62-65.
4. Кимельблат В.И. Супертрубы: опыт внедрения // Пластикс № 10 (116), 2012. С.48-52.
5. ISO 21307:2011 Plastics pipes and fittings – Butt fusion jointing procedures for polyethylene (PE) pipes and fittings used in the construction of gas and water distribution systems (MOD).
6. ГОСТ Р 55276-2012 (ISO 21307:2011) Национальный стандарт Российской Федерации. Трубы и фитинги пластмассовые. Процедуры сварки нагретым инструментом встык полиэтиленовых (ПЭ) труб и фитингов, используемых для строительства газо- и водопроводных распределительных систем.
7. ISO 12176-1:2006 Plastics pipes and fittings – Equipment for fusion jointing polyethylene systems – Part 1: Butt fusion (IDT).
8. ГОСТ Р 12176-1-2011 Национальный стандарт Российской Федерации. Трубы и фитинги пластмассовые. Оборудование для сварки полиэтиленовых систем. Часть 1. Сварка нагретым инструментом встык.
9. <http://www.adr-t.ru>.
10. Кимельблат В.И., Волков И.В. Проблемы нормативно-технической документации на контактную сварку полимерных труб встык // Сварка и диагностика, № 1, 2011. С.58-61.
11. DVS 2202-1:1989 «Imperfections in thermoplastic welding joints: features, descriptions, evaluation».
12. ГОСТ Р 54792-2011 Национальный стандарт Российской Федерации. Дефекты в сварных соединениях термопластов. Описание и оценка.
13. Сварка полимерных материалов: Справочник / К.И.Зайцев, Л.Н.Мацюк, А.В.Богдашевский и др.; под общ.ред.К.И.Зайцева, Л.Н.Мацюк. - М.: Машиностроение, 1988. - 312 с.
14. Зайцев К.И. Сварка пластмасс при сооружении объектов нефтяной и газовой промышленности / М.: Недра, 1984. – 224 с.
15. Кимельблат В.И., Волков И.В., Чупрак А.И. Вариации реологических свойств, как стимул оптимизации основных параметров сварки нагретым инструментом встык // Сварка и диагностика. - № 2, 2012. - С.49-52.
16. Волков И.В., Кимельблат В.И. Роль реологических свойств ПЭ при выборе основных параметров сварки. Вестник Казанского технологического университета. - Изд-во КГТУ, 2011, № 14. - С.119-123.
17. Волков И.В., Глухов В.В., Камалов А.Б., Кимельблат В.И. Связь показателей свариваемости ПЭ 100 и его макромолекулярной структуры Вестник Казанского технологического университета. - Изд-во КГТУ, 2010, № 10. С.600-602.
18. Кимельблат В.И., Волков И.В. Релаксационные характеристики расплавов полимеров и их связь со свойствами композиций. Монография, КГТУ. Казань, 2006. – 188 с.

Reference:

1. *Kimelblat V.I., Volkov I.V., Prokopiev N.V.* Traditions and innovations in electrodiffusion Welding. Monograph. Ministry of Education and Science, Kazan National Research Technological University. – Kazan: KNRTU, 2011. - 108 p.
2. *Kimelblat V.I.* Molecular design of extrusion HDPE grades with special rheological techniques // «Structure and dynamics of the molecular systems». 2003, Collection of articles, part 1 Kazan. P.114-117.
3. *Kimelblat V.I.* Prospects of application of large diameter PE pipes // *Plastics*. № 10 (92), 2010. – P.56-60, *Plastics*. № 11 (93), 2010. – P.62-65.
4. *Kimelblat V.I.* Superpipes: experience of Applications // *Plastics* № 10 (116), 2012. P.48-52.
5. ISO 21307:2011 Plastics pipes and fittings – Butt fusion jointing procedures for polyethylene (PE) pipes and fittings used in the construction of gas and water distribution systems (MOD).
6. GOST R 55276-2012 (ISO 21307:2011) National Standard of the Russian Federation. Plastics pipes and fittings. Butt fusion jointing procedures for polyethylene (PE) pipes and fittings used in the construction of gas and water distribution systems.
7. ISO 12176-1:2006 Plastics pipes and fittings – Equipment for fusion jointing polyethylene systems – Part 1: Butt fusion (IDT).
8. GOST R 12176-1-2011 National Standard of the Russian Federation. Plastics pipes and fittings. Equipment for fusion jointing polyethylene systems. Part 1: Butt fusion.
9. <http://www.adr-t.ru>
10. *Kimelblat V.I., Volkov I.V.* Problems of technical standards for resistance welding plastic pipe butt // *Welding and Diagnostics* № 1, 2011. P.58-61.
11. DVS 2202-1:1989 «Imperfections in thermoplastic welding joints: features, descriptions, evaluation».
12. GOST R 54792-2011 National Standard of the Russian Federation. Imperfections in thermoplastic welding joints: features, descriptions, evaluation.
13. *Welding plastics: reference book / K.I.Zaicev, L.N.Macuk, A.V.Bogdashevskiy and other; under the editorship, L.N.Macuk. - M.: Mechanical engineering, 1988. - 312 p.*
14. *Zaicev K.I.* Welding of plastics in the construction of the oil and gas industry / M.: Nedra, 1984. – 224 p.
15. *Kimelblat V.I., Volkov I.V., Chuprak A.I.* Variations of the rheological properties, such as optimization of the basic parameters of the stimulus heated tool butt-welding // *Welding and Diagnostics*. - № 2, 2012. - P.49-52.
16. *Volkov I.V., Kimelblat V.I.* The role of rheological properties of pe in selecting the main welding parameters // *Herald of Kazan technological university*. - Publishing house of Kazan technological university. - № 14, 2011. - P.119-123.
17. *Volkov I.V., Gluhov V.V., Kamalov A.B., Kimelblat V.I.* Correlation between the weldability PE 100 and its macromolecular structure // *Herald of Kazan technological university*. - Publishing house of Kazan technological university. - № 10, 2010. – P.600-602.
18. *Kimelblat V.I., Volkov I.V.* Relaxation characteristics of polymer melts and their correlation between to the properties of compositions. Monograph. - Publishing house of Kazan technological university. Kazan, 2006. – 188 p.

*Галеев Р.Р., Колесникова И.В., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г.
Промышленные отходы неорганической природы
в строительных материалах на основе поливинилхлорида*

УДК 678.8

ГАЛЕЕВ Р.Р., к.т.н., Набережно-Челнинский институт КФУ, Россия

КОЛЕСНИКОВА Ирина Владимировна, к.т.н., Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия

АБДРАХМАНОВА Ляйля Абдулловна, д.т.н., профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань, Россия

НИЗАМОВ Рашит Курбангалиевич, д.т.н., профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет

ХОЗИН Вадим Григорьевич, д.т.н., профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет

GALEEV R.R., candidate of technical Sciences, Naberezhnye Chelny Institute KFU, Russia

KOLESNIKOVA Irina V., candidate of technical Sciences, Kazan State Architectural University, Kazan, Russia

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

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

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ОТХОДЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ В СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

INDUSTRIAL WASTE INORGANIC NATURE IN CONSTRUCTION MATERIALS BASED ON POLYVINYLCHLORID

Рассмотрено использование минеральных отходов в составе полимерных материалов на примере поливинилхлоридных (ПВХ) строительных материалов. Изучены условия образования и формирования структуры строительных материалов на основе ПВХ в присутствии минеральных дисперсных отходов. Осуществлена конкретизация качественных и количественных требований по минеральному, химическому и вещественному составу отходов для модификации ПВХ-материалов.

Библиография – 8 наименований.

The use of mineral waste composition polymeric materials on the example of polyvinylchloride (PVC) building materials are considered. Studied the conditions of

*Галеев Р.Р., Колесникова И.В., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г.
Промышленные отходы неорганической природы
в строительных материалах на основе поливинилхлорида*

education and formation of the structure of construction materials on the basis of PVC in the presence of dispersed mineral waste. Implemented the specification of qualitative and quantitative requirements for mineral, chemical and material composition of wastes for modification of PVC materials.

References - 8 ref.

Ключевые слова: поливинилхлорид, наполнение, минеральные дисперсные отходы.
Key words: polyvinyl chloride, filling, dispersed mineral waste.

Ежегодный оборот минеральных добавок для полимеров по состоянию на 2007 год составляет 14 млн.т [1]. Они традиционно используются наиболее широко в качестве наполнителей в полимерных композитах.

В соответствии с их назначением все наполнители можно разделить на весьма условные группы:

- усиливающие;
- функциональные;

Материалы из ПВХ удовлетворяют самым разнообразным функциональным требованиям к строительным изделиям. Они имеют диапазон механических свойств от твердого, прочного и негорючего стекла до легкоплавкого эластичного формопласта, гибких пленок и мастик из пластизолой. Введение дисперсных наполнителей, которые составляют наибольшую долю в ПВХ-композициях, приводит к существенным изменениям физико-химических и механических свойств материалов, что обусловлено образованием граничных слоев в полимерной матрице с иной структурой, молекулярной подвижностью и даже составом.

Выбор наиболее эффективных наполнителей целесообразен, если они оказывают на полимерную матрицу полифункциональное действие. В серии работ [2-5] 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.

Проведена классификация выбранных минеральных отходов по различным признакам: по агрегатному состоянию, по степени дисперсности, содержанию основных оксидов и по преобладающему минеральному составу. Выявлены определяющие факторы, характеризующие природу минеральных отходов и позволяющие прогнозировать изменение свойств ПВХ-материалов и выделить отдельные группы наполнителей по направлению изменения тех или

*Галеев Р.Р., Колесникова И.В., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г.
Промышленные отходы неорганической природы
в строительных материалах на основе поливинилхлорида*

иных показателей. Вклад в эффективность полифункционального влияния наполнителей на свойства материалов вносит и специфика природы ПВХ, как на молекулярном, так и надмолекулярном уровне.

Рекомендованы отходы разного агрегатного состояния и дисперсности, которые в своем составе сочетают различные по химической природе и активности функциональные группы. Многоплановое и комплексное модифицирующее действие на ПВХ зависит от химического и минералогического состава отходов.

Все рассмотренные неорганические отходы можно независимо от условий их образования разбить на следующие группы по общности некоторых их характеристик. В частности, обобщенная отраслевая классификация использованных в качестве наполнителей ПВХ отходов представлена в табл.1.

Таблица 1

Отраслевая классификация промышленных отходов

Отрасль промышленности	Наименование отходов
Металлургическая	Шлаки
Нефтеперерабатывающая	Нефтешламы
Химическая	Шлаки и шламы
Строительный комплекс	Отходы дробления, бой

Практически все рассмотренные отходы относились к высокодисперсным частицам. В отличие от низкодисперсных наполнителей в этих условиях проявляет себя глобулярная структура ПВХ, степень влияния которой на перерабатываемость и эксплуатационные свойства композиций зависит от концентрации наполнителей. Отмечается, что при малых и больших концентрациях наполнителей влияние структурных элементов полимера незначительно [6].

Данные о структуре наполнителей позволяют прогнозировать изменение основных технологических и эксплуатационных свойств пластифицированных и жестких ПВХ-композиции при наполнении указанными дисперсными отходами неорганической природы.

Зависимость основных технологических свойств (показателя текучести расплавов и термостабильности) и эксплуатационных свойств (механической прочности и водопоглощения) и тех факторов, которые обеспечивают их положительную реализацию, показана в табл.2.

В данной работе на примере продукта утилизации нефтемасел (ПУН), полученного переработкой нефтешлама, взятого из нижнего (донного) слоя отстойников ООО «Промышленная экология» р.п.Карабаш (Бугульма), с применением негашеной извести, показаны пути применения его в качестве модификатора ПВХ-композиций различного назначения.

Галеев Р.Р., Колесникова И.В., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г.
Промышленные отходы неорганической природы
в строительных материалах на основе поливинилхлорида

Таблица 2

**Зависимость факторов работоспособности ПВХ-композиций
от характеристик наполнителей**

Свойства (факторы работоспособности) ПВХ-композиций	Характеристика наполнителей	
	рН (химическая и минеральная природа) ↑	удельная поверхность ↑
Прочность при растяжении	↓	↑
Водопоглощение	↑	↓
ПТР	↓	↑
Термостабильность	↑	↑

Основные минералы в составе ПУНа: кварц (16%), кальцит (12%), портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (порядка 22-25%), глинистые минералы (до 20%). Около 10-16% составляет рентгеноаморфная фаза.

Химический состав ПУНа (в % на массу абсолютно сухой навески): (SiO_2 – 24,18; TiO_2 – 0,32; Al_2O_3 – 5,77; Fe_2O_3 – 2,46; FeO – 0,56; CaO – 29,44; MnO – 0,07; MgO – 1,60; Na_2O – 0,89; K_2O – 0,84; P_2O_5 – 0,09; SO_3 – 0,78; ппп – 33,00).

Удельная поверхность частиц составляет $28900 \text{ см}^2/\text{г}$.

В поливинилхлоридных материалах его эффективность может быть обусловлена следующими факторами. Во-первых, ПУН имеет высокие значения рН (влияние присутствия в составе портландита), поэтому следует ожидать высокой стабилизирующей активности. Во-вторых, снижение водопоглощения за счет наличия органической составляющей. В-третьих, снижение вязкости расплавов за счет органической составляющей, когда нефтемасла играют роль структурного пластификатора. Действительно [7, 8], в результате модификации ПВХ ПУНом выявлено 10-кратное повышение термостабильности при использовании его как в жестких, так и пластифицированных композициях.

Органическая составляющая составляет в ПУНе порядка 5%. Ее количество определяли весовым методом по отношению к первоначальной массе навески исходного ПУН, взятой для экстрагирования керосином. Проведены исследования полученных в результате экстрагирования продуктов (ПУН-исходный, ПУН после экстрагирования, экстракт) методом термического анализа в интервале температур $20-1000 \text{ }^\circ\text{C}$ при скорости нагрева печи $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Сравнительный анализ кривых термического анализа ПУН до и после экстракции керосином, а также выделенного экстракта, показывает следующее: нерастворимая в керосине органическая часть в ПУН составляет 5%, что коррелирует с данными весового метода.

Обнаружено при проведении термогравиметрических исследований три стадии потери массы. Первая стадия обусловлена испарением воды: на ДТА кривой фиксируется небольшой эндотермический эффект в области температур

Галеев Р.Р., Колесникова И.В., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г.
Промышленные отходы неорганической природы
в строительных материалах на основе поливинилхлорида

50-130 °С. Вторая стадия в области температур 230-330 °С сопровождается экзотермическим эффектом термоокислительной деструкции. На третьей стадии (температурный интервал 340-750 °С) происходит полное выгорание органической составляющей порошков. Выделенный экстракт характеризуется следующими показателями: показатель фракционного состава $F=0,6$ и показатель, отражающий массовую долю периферийных алкильных и гетерофункциональных заместителей в ароматических структурах $P=2,6$. На основании этих данных можно сказать, что экстракт представляет собой тяжелую органику с плотностью $0,9736 \text{ г/см}^3$ и вязкостью $644,1 \text{ сСт}$, причем, сильно окисленную. Показатель F отвечает за количество легких фракций, выгорающих при температуре до $400 \text{ }^\circ\text{C}$, показатель P характеризует количество тяжелых фракций, выгорающих при более высоких температурах. Эти данные подтверждаются и данными определения качественного состава образцов (исходного ПУН, экстрагированного ПУН и экстракта), проведенными методом ИК-спектроскопии.

Судя по показателю фракционного состава органической части, содержание масел и смол уменьшается после экстрагирования ПУН, поэтому, вероятно, в наполнителе остаются более высокомолекулярные активные компоненты (асфальтены, карбены, карбоиды), то есть за высокий стабилизирующий эффект ответственны тяжелые фракции нефтемасляной компоненты ПУН. Кроме того, выявлено повышение текучести расплава в 1,5 раза.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что качественный состав органической компоненты в ПУН оказывает влияние на конечные свойства ПВХ-композиций. Определяющим фактором, влияющим на свойства, является в большей степени наличие органической компоненты, адсорбированной на поверхности минеральных частиц.

Контакты
Contact information

e-mail: irinafeos@rambler.ru
laa@ksaba.ru
nizamov@kgasu.ru
khozin@kgasu.ru

*Галеев Р.Р., Колесникова И.В., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г.
Промышленные отходы неорганической природы
в строительных материалах на основе поливинилхлорида*

Библиографический список:

1. *Саммерс Дж., Уилки Ч., Даниэлс Ч.* Поливинилхлорид / пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. – СПб.: Профессия. 2007. – 728 с.
2. *Низамов Р.К.* Полифункциональные наполнители поливинилхлорида / научная монография, Казань. - 2005. - 234 с.
3. *Низамов Р.К.* Полифункциональные наполнители для поливинилхлоридных композиций строительного назначения // Строит. материалы, 2006. № 7, С.68-70.
4. *Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г.* Строительные материалы на основе поливинилхлорида и полифункциональных техногенных отходов / Изд-во КГАСУ. - 2008. - 100 с.
5. *Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А.* Закономерности модификации пластифицированных ПВХ-композиций полифункциональными наполнителями / Строительные материалы, 2009, № 8. С.35-37.
6. *Гузеев В.В.* Структура и свойства наполненного ПВХ / СПб.: Научные основы и технологии. 2012. – 284 с.
7. *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.
8. *Колесникова И.В., Николаева Л.Н., Галеев Р.Р.* Поливинилхлоридные композиции с использованием органоминеральных наполнителей // Строительные материалы, 2009, № 8. С.43-45.

Галеев Р.Р., Колесникова И.В., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г.
Промышленные отходы неорганической природы
в строительных материалах на основе поливинилхлорида

Reference:

1. *Summers J. Wilkie'clock, Daniels Including Polyvinyl chloride* / Per. s angl. Ed. Gesikova. - SPb: Profession. 2007. - 728 p.
2. *Nizamov R.K. Polyfunctional fillers PVC* /scientific monograph, Kazan. - 2005. - 234 p.
3. *Nizamov R.K. Polyfunctional fillers for polyvinylchloride compositions for construction purposes* // Builds. materials, 2006. № 7, P.70.
4. *Nizamov R.K., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G. Construction materials based on polyvinyl chloride and multifunctional industrial wastes* / scientific monograph, KSUAE. - 2008. - 100 p.
5. *Nizamov R.K., Abdrakhmanova L.A. Regularities modification plasticized PVC-compositions polyfunctional fillers* / Builds. Mater, № 8. P.35-37.
6. *Guzeev V.V. Structure and properties of the filled PVC* / SPb.: Scientific fundamentals and technologies. 2012. - 284 p.
7. *Nizamov R.K., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G. Polyvinylchloride compositions for construction purposes with polyfunctional fillers* // Building materials, the equipment, technologies of the 21st century. 2010, № 8. P.26-29.
8. *Kolesnikova I.V., Nikolaeva L.N., Galeev R.R. Polyvinylchloride compositions with the use of organic-mineral fillers* // Builds. Mater, 2009, № 8, P.43-45.

*Женжурист И.А.**Изучение возможности получения «геополимерной» связки микроволновой обработкой местных суглинков в присутствии алюмосиликатных активаторов*

УДК 691.175.5/8

ЖЕНЖУРИСТ Ирина Александровна, к.т.н., доцент Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

ZHENZHURIST Irina A. – candidate of technical sciences, associate professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ «ГЕОПОЛИМЕРНОЙ» СВЯЗКИ МИКРОВОЛНОВОЙ ОБРАБОТКОЙ МЕСТНЫХ СУГЛИНКОВ В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ АКТИВАТОРОВ

STUDY OPPORTUNITIES "GEOPOLYMER" BDL MICROWAVE PROCESSING LOCAL PRESENCE LOAM IN ALUMINOSILICATE ACTIVATORS

Исследована возможность образования связующей способности у алюмосиликатной системы, обработанной СВЧ излучением. На примере кварцсодержащих природных силикатов (Новониколаевского суглинка, Инзенского диатомита, Нурлатского бентонита, Люберецкого кварцевого песка), гидроксида алюминия в виде шлама гальванического производства, щелочи NaOH и электромагнитного поля СВЧ мощностью 800 Вт и частотой 2,45 МГц отмечена способность алюмосиликатной системы к схватыванию, твердению и повышению прочности сухих образцов. Наибольший прирост прочности отмечен у массы на основе бентонитовой глины. Изучение структуры образцов показало наличие связки между зёрнами кристаллической фазы после обработки силикатов полем СВЧ.

The possibility of formation of cohesiveness in the aluminosilicate system treated by microwave radiation. On the example of quartz-bearing natural silicates (Novonikolayevsk loam, Inza diatomite, bentonite Nurlatsky, Luberets quartz sand), aluminum hydroxide in the form of galvanic sludge production, alkali NaOH and microwave electromagnetic field 800 W and a frequency of 2.45 MHz marked ability to grasp the aluminosilicate system, hardening and improving the strength of the dry samples. The greatest increase was observed in the strength of the masses on the basis of bentonite clay. Studying the structure of the samples showed the presence of ligaments between the grains of the crystalline phase after treatment silicates microwave field.

Ключевые слова: алюмосиликатная система, Новониколаевский суглинок, Инзенский диатомит, Нурлатский бентонит, Люберецкий кварцевый песок, гидроксид алюминия, шлам гальванического производства, щелочь NaOH, поле СВЧ, «геополимерная» связка.

Key words: aluminosilicate system Novonikolayevsky loam, Inza diatomite, bentonite Nurlatsky, Lyuberetskiy quartz sand, aluminum hydroxide, electroplating sludge, alkali NaOH, a microwave field, "geopolymer" bunch.

Под «геополимерами» понимают неорганические полимерные материалы, вяжущие, полученные из алюмосиликатных материалов, способных образовывать слоистые или каркасные структуры из оксидов алюминия и кремния.

В основу исследования были взяты: Новониколаевский суглинок, Инзенский диатомит, Нурлатский бентонит, кварцевый песок Люберецкого месторождения, гидроксид алюминия в виде шлама гальванического производства, щелочь NaOH. В качестве активизатора химического процесса образования алюмосиликата использовали электромагнитное поле СВЧ мощностью 800 Вт и частотой 2,45 МГц.

Проверялась принципиальная возможность образования связующей способности у алюмосиликатной системы, обработанной СВЧ излучением. Оценивалось изменение прочности образцов после сушки и обжига.

После обработки материалов полем СВЧ и приготовление из них водных 10% суспензий брали пробы осадка на стекло. На микрофотографиях (рис.1) видно образование дисперсной связки.

Исследование структуры осадков водных суспензий масс, обработанных полем СВЧ сухих образцов, показали наличие связки между зернами кристаллической фазы, благодаря которой после обработки связкой гидроксида алюминия с NaOH, сушки и, в конечном итоге, обжиге формируется плотная, прочная структура материала.

После затворения смесью гальванического шлама и 10% NaOH фиксировали твердение массы и увеличение прочности образцов после сушки.

Проверялась принципиальная возможность образования связующей способности у алюмосиликатной системы, обработанной СВЧ излучением. Оценивалось изменение прочности образцов после сушки и обжига.

В результате исследования было отмечено увеличение прочности сухих образцов после обработки исходных компонентов СВЧ излучением и затворения сухой смеси раствором на основе водной суспензии гальванического шлама и 10% раствора NaOH (рис.2).

Женжурист И.А.

Изучение возможности получения «геополимерной» связки микроволновой обработкой местных суглинков в присутствии алюмосиликатных активаторов

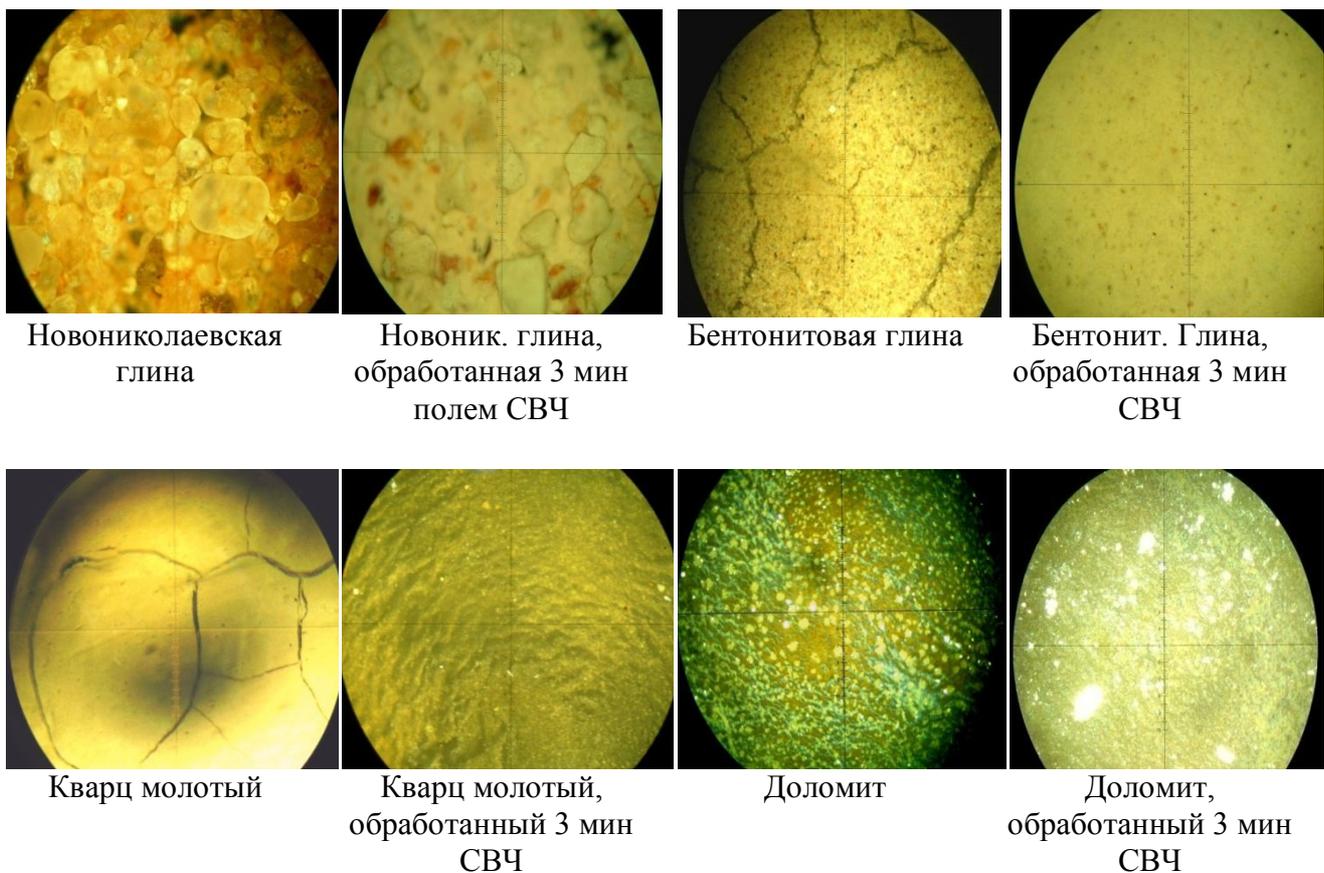


Рис.1. Микрофотографии осадков водных суспензий материалов до и после обработки полем СВЧ. Свет отраженный, увеличение 500 раз

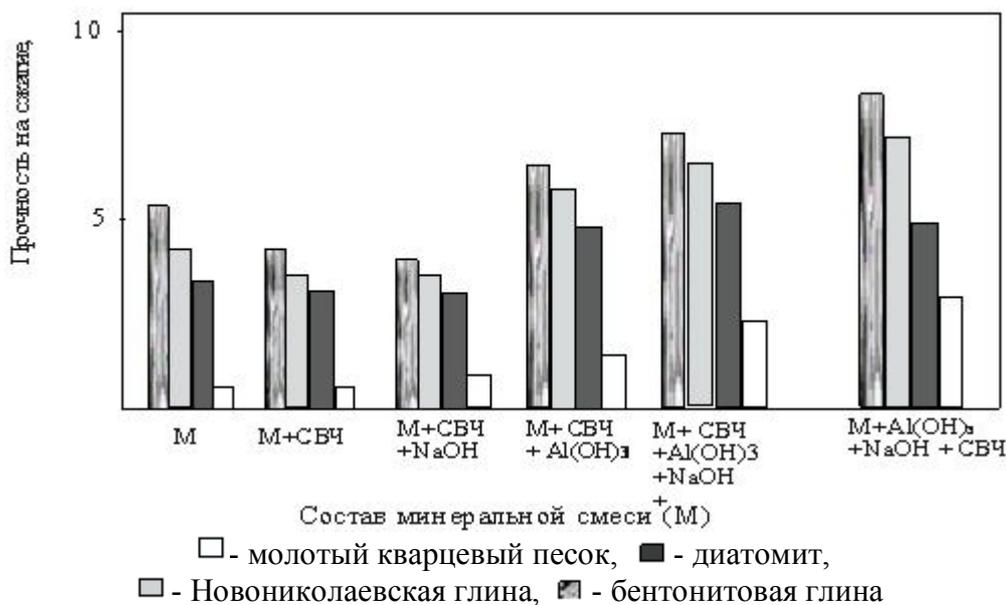


Рис.2. Прочность на сжатие просушенных при 25 °С образцов, отформованных из масс влажностью 20%

*Женжурист И.А.**Изучение возможности получения «геополимерной» связки микроволновой обработкой местных суглинков в присутствии алюмосиликатных активаторов*

Бентонитовая глина, кварцевый песок и Новониколаевский суглинок, обработанные полем СВЧ и смесью гидроксида алюминия (шлама) с раствором NaOH, проявили способность к быстрому схватыванию, твердению массы после смешения в течение часа. При затворении массы без предварительной обработки СВЧ и затворении раствором NaOH, эффект твердения массы не наблюдался. Образцы из диатомита также не показали способность к быстрому твердению.

Обработка полем СВЧ после затворения смесью гидроксида алюминия (шлама) с раствором NaOH у диатомита привела к сильному разогреву и сплавлению композиции.

Суглинок Новониколаевский и кварцевый показали средний прирост прочности после облучения. Бентонитовая глина, прошедшая облучение СВЧ и обработку алюмосиликатной связкой, показала наибольший прирост прочности при сушке. Это можно объяснить большим присутствием кварца в Новониколаевской глине, который является прозрачным для поля СВЧ [1]. В бентонитовой глине прирост прочности после облучения полем СВЧ можно объяснить наличием монтмориллонита в составе глины, равнополярность и присутствие межслоевой воды которого, способствует деструкции минерала при облучении и повышению химической активности (появление полосы связи OH) при 1281-1283 cm^{-1} (рис.3).

Увеличение интенсивности линий поглощения 1096-1098 cm^{-1} в спектре у кварца и Новониколаевского суглинка может соответствовать полосам связи Si-O-Al cm^{-1} [2] после облучения.

Контакты
Contact information

e-mail: ir.jenjur@yandex.ru

Женжурист И.А.

Изучение возможности получения «геополимерной» связки микроволновой обработкой местных суглинков в присутствии алюмосиликатных активаторов

Библиографический список:

1. *Пушкарев О.И., Шумячер В.М., Мальгинова Г.М.* Микроволновая обработка порошков тугоплавких соединений электромагнитным полем СВЧ. Огнеупоры и техническая керамика 2005. № 1. С.7-9.
2. *Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З.* Фазовый состав кислотоупоров на основе техногенного сырья. Огнеупоры и техническая керамика 2004. № 8. С.31-36.

Женжурист И.А.

Изучение возможности получения «геополимерной» связки микроволновой обработкой местных суглинков в присутствии алюмосиликатных активаторов

Reference:

1. *Pushkarev O.I., Shumyacher V.M., Malginova G.M.* Microwave Processing powders of refractory compounds microwave electromagnetic field. Refractories and Industrial Ceramics 2005. № 1. P.7-9.
2. *Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z.* Phase composition kisloutopor based technogenic raw materials. Refractories and Industrial Ceramics 2004. № 8. P.31-36.

*Исламов А.М., Фахрутдинова В.Х., Абдрахманова Л.А.
Модификация поливинилхлорида полиизоцианатом*

УДК 691.175.5/8

ИСЛАМОВ Анвар Махмутович, аспирант Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

ФАХРУТДИНОВА Венера Хафизовна, к.х.н., доцент Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

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

ISLAMOV Anvar M. – post-graduate student of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

FAKHRUTDINOVA Venera Kh. – candidate of chemical sciences, associate professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

ABDRAHMANOVA Lyailya A. – doctor of technical sciences, professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПОЛИИЗОЦИАНАТОМ

MODIFICATION POLYVINYLCHLORIDE BY THE POLYISOCYANATE

В данной работе проводилось исследование модифицирования поливинилхлорида реакционноспособными олигомерами, в частности полиизоцианатом. Было установлено возникновение структур типа полувзаимопроникающих сеток, в том числе и градиентных, приводящих к увеличению комплекса технических и эксплуатационных свойств.

In this work the study was conducted modifying PVC by reactive oligomers, in particular polyisocyanate. It has been found appearance structures of type semi-interpenetrating networks including gradient, leading to an increase of the technical and performance characteristics.

Ключевые слова: поливинилхлорид, полиизоцианат, диффузия, градиент, полувзаимопроникающие сетки.

Key words: polyvinylchloride, polyisocyanate, diffusion, gradient, semi-interpenetrating networks.

Полимерные композиционные материалы на основе поливинилхлорида (ПВХ) нашли широчайшее применение в строительной индустрии. Это обусловлено высокими технико-эксплуатационными свойствами полимера и высокой способностью к модификации, позволяющей получить широкую номенклатуру изделий на его основе. Тем не менее, им присущи недостатки, к которым относятся низкая теплостойкость, термостабильность, поверхностная микротвердость и трудность переработки.

Существуют различные способы модификации ПВХ, приводящие к тем или иным улучшениям технологических и эксплуатационных показателей. Одним из таких является модифицирование полимера реакционноспособными олигомерами (РСО), которые при переработке образуют сетчатый полимер, распределенный в линейных макромолекулах ПВХ со структурой типа полувзаимопроникающих сеток (полу-ВПС).

В процессе получения и эксплуатации материалы и изделия подвергаются воздействию внешних факторов (механических, физических, химических и др.), основное воздействие которых приходится на их поверхность, которая и так в определенной степени содержит дефекты. При этом внутренняя часть материала остается практически неизменной [1]. Поэтому, введение РСО может осуществляться не только в объем линейного полимера, но и путем поверхностной диффузионной модификации готового изделия. В результате диффузии и физико-химических превращений олигомеров получают материалы с модифицированным поверхностным слоем, структура и свойства которых изменяются по его толщине (градиентный слой).

Для использования в качестве РСО большой интерес представляют полиизоцианаты, в виду высокой реакционной способности и полярности изоцианатных групп, а также высокими термомеханическими свойствами и стойкостью к абразивному износу полимеров, получаемых на их основе (полиуретаны, полимочевины) [2].

В данной работе изучалась эффективность объемной и поверхностной модификации поливинилхлорида полиизоцианатом.

Объекты исследований

При поверхностной модификации в качестве исходного ПВХ материала были использованы блочные образцы размерами 20×20×4 мм, полученные в результате вальцевания и прессования композиции из 100 м.ч. ПВХ марки С-7058 и 3 м.ч. стеарата кальция.

В случае объемной модификации ПВХ исследовались пленочные образцы, полученные путем термопластикации на лабораторных вальцах композиции из 100 м.ч. ПВХ, 3 м.ч. стеарата кальция и разного количества полиизоцианата.

Исламов А.М., Фахрутдинова В.Х., Абдрахманова Л.А.
Модификация поливинилхлорида полиизоцианатом

В качестве изоцианатного олигомера был выбран полиизоцианат марки Lupranate M20S, который представляет собой темно коричневую вязкую жидкость, состоящую из смеси полиметилен-полифениленизоцианата (полимерный МДИ) с дифенилметан-4,4-диизоцианатом (МДИ). Соотношение чистого МДИ и полимерного МДИ около 40/60%. Содержание NCO-групп – 30÷32% по массе, плотность при 25 °С – 1,23 г/см³, вязкость при 25 °С – 170÷250 МПа·сек.

Обсуждение результатов

На начальном этапе исследований были определены закономерности диффузионной пропитки ПВХ образцов в полиизоцианате при различных температурно-временных условиях (рис.1). О кинетике поглощения диффузантов судили по изменению массы блочных образцов в ходе пропитки. При комнатной температуре (20 °С) диффузия ПИЦ в блочные образцы не происходит. При 40 °С и выше кинетические кривые являются типичными кривыми насыщения. Возрастание температуры приводит к снижению времени достижения равновесной степени набухания.

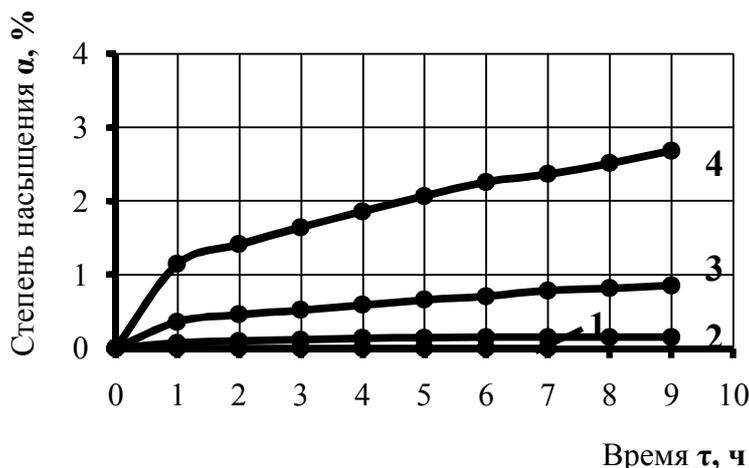


Рис.1. Кинетические кривые насыщения ПВХ в полиизоцианате:

- а) при температуре 20 °С (1) и 40 °С (2);
б) при температуре 60 °С (3) и 80 °С (4).

Диффузия ПИЦ и его отверждение в матрице ПВХ обуславливают образование неотделимого градиентного слоя со структурой типа полувзаимопроникающих сеток, и приводят к усилению его поверхности (рис.2), характеризующееся увеличением поверхностной микротвердости в 1,6 раза.

Оптимальным температурно-временным условием диффузионной обработки ПВХ в ПИЦ является до степени насыщения 0,85% (в течение 9 часов при 60 °С, или в течение 40 минут при 80 °С).

Исламов А.М., Фахрутдинова В.Х., Абдрахманова Л.А.
 Модификация поливинилхлорида полиизоцианатом

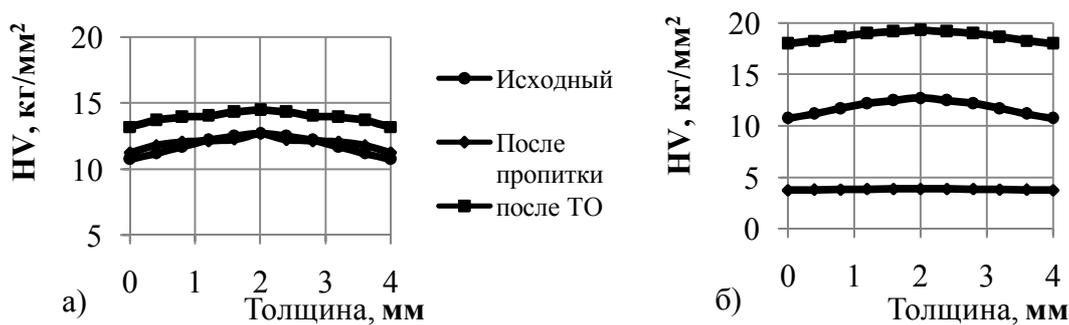


Рис.2. Кривые распределения микротвердости по толщине ПВХ-образцов, пропитанных при температуре 20 °С (а), 60 °С (б), и отвержденных при температуре 100 °С в течение 40 минут

Химические превращения полиизоцианата в ПВХ образцах и его влияние на структуру полимера были изучены методами инфракрасной спектроскопии. По кривым ИК-спектров видно, что в ПВХ-образцах, после диффузионной пропитки и последующего отверждения снижается интенсивность пика с частотой 2272 см⁻¹, характеризующей колебания изоцианатной группы (-NCO) в ПИЦ. Вероятно, это связано с взаимодействием ПИЦ с влагой воздуха с образованием соответствующего амина, который, в свою очередь, в условиях тепловой обработки способен реагировать с оставшимся ПИЦ и образовывать мочевиные, биуретовые группы.

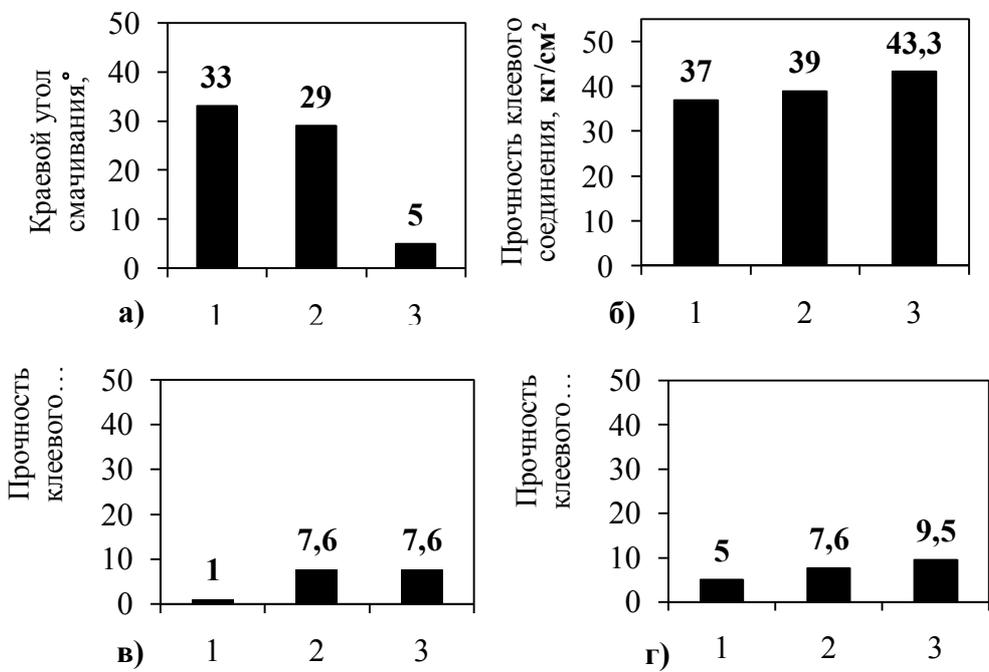


Рис.4. Изменение краевого угла смачивания (а) ПВХ-образцов (1 – исходный ПВХ; 2 – ПВХ после ТО, без пропитки; 3 – ПВХ пропитанный в ПИЦ), и ее влияние на прочность клеевых соединений в случае использования ПУ (б), полихлоропренового (в) и эпоксидного (г) клеев

Исламов А.М., Фахрутдинова В.Х., Абдрахманова Л.А.
Модификация поливинилхлорида полиизоцианатом

Помимо этого, нами в работе [3] было показано, что возникновение данного модифицированного слоя приводит к снижению его краевого угла смачивания водой (рис.4а), косвенно характеризующее увеличение свободной поверхностной энергии ПВХ, связанное с наличием высокополярных изоцианатных и мочевиновых групп.

Данное обстоятельство было использовано для создания клеевых соединений, приводящее к усилению адгезионного взаимодействия между модифицированным ПВХ субстратом и клеящим материалом. Было определено, что диффузионная модификация поверхности ПВХ приводит к увеличению прочности клеевых соединений (при сдвиге) на его основе при использовании различных по природе клеевых материалов (рис.4б-4г). Для клея на основе полиуретана прирост прочности составляет в 1,2 раза, на основе полихлоропрена в 7 раз и эпоксидного в 2 раза.

В свою очередь введение полиизоцианата в объем полимера оказывает двойное воздействие на него, а именно пластифицирующее действие в процессе переработки, и упрочняющее действие в готовых композитах (принцип «временной пластификации»). В частности увеличение показателя текучести расплава составляет в 7-8 раз, прочности в 1,5 раза, термостабильности в 2-2,2 раза (рис 5).

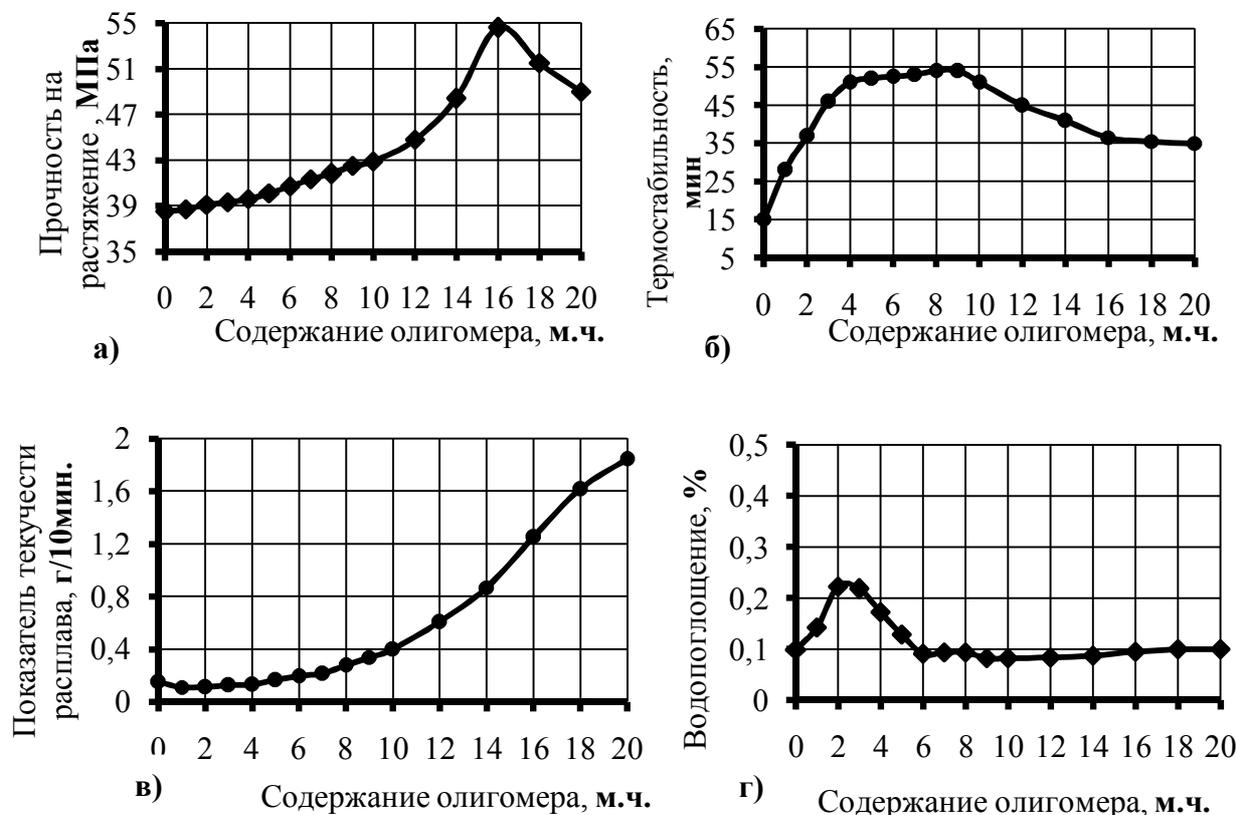


Рис.5. Изменение прочности при растяжении (а), термостабильности (б), ПТР (в) и водопоглощения (г) ПВХ-образцов от содержания олигомера

Исламов А.М., Фахрутдинова В.Х., Абдрахманова Л.А.
Модификация поливинилхлорида полиизоцианатом

Заключение

Таким образом, показана эффективность поверхностного и объемного модифицирования ПВХ полиизоцианатом. В результате диффузионной модификации полимера происходит образование усиленного градиентного слоя, приводящее к увеличению поверхностной микротвердости образцов в 1,6 раза. Введение полиизоцианата в объем ПВХ приводит к улучшению перерабатываемости (в 7-8 раз) и термостабильности композиции (в 2-2,2 раза), а также увеличению прочности конечного материала в 1,5 раза. Модифицирующее действие ПИЦ в ПВХ обусловлено образованием структур типа полу-ВПС, в том числе градиентных.

Контакты <i>Contact information</i>	e-mail: iam16@yandex.ru laa@kgasu.ru
---	---

*Исламов А.М., Фахрутдинова В.Х., Абдрахманова Л.А.
Модификация поливинилхлорида полиизоцианатом*

Библиографический список:

1. *Мачюлис А.Н. и др.* Диффузионная стабилизация полимеров / А.Н.Мачюлис, Э.Э.Торнау. Вильнюс.: «Минтис», 1974, 256 с.
2. *Шутов Ф.А.* Композиционные материалы на основе полиуретанов: Пер.с англ. под ред.Дж.М. Бюиста – М.: Химия, 1982, 240 с.
3. *Исламов А.М., Фахрутдинова В.Х, Абдрахманова Л.А.* Обработка поверхности ПВХ промоторами адгезии // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 4. С.20-24.

*Исламов А.М., Фахрутдинова В.Х., Абдрахманова Л.А.
Модификация поливинилхлорида полиизоцианатом*

Reference:

1. *Maciulis A.N. etc.* Tornau E.E. The diffusion stabilization of polymers / Maciulis A.N., Tornau E.E. Vilnius.: «Mintis», 1974, 256 p.
2. *Shutov F.A.* Composite materials based on polyurethane: Translation from English. Edited by J.M .Byuist - M: Chemistry, 1982, 240 p.
3. *Islamov A.M., Fakhrutdinova V.H., Abdrakhmanova L.A.* Surface treatment PVC by adhesion promoters // Adhesives. Sealants. Technology. 2014. № 4. P.20-24.

*Муртазина Л., Гарифуллин А.Р., Никульцев И.А.,
Фатхуллин Р.Ф., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.
Влияние пластификаторов на свойства неотверждаемых герметиков
на основе этиленпропилендиенового каучука*

УДК 691.175.5/8

МУРТАЗИНА Лейсан Ильдусовна, аспирант кафедры ХТПЭ Казанского национального исследовательского технологического университета, Казань, Россия

ГАРИФУЛЛИН Алмаз Равилевич, магистрант кафедры ХТПЭ Казанского национального исследовательского технологического университета, Казань, Россия

НИКУЛЬЦЕВ Илья Алексеевич, магистрант кафедры ХТПЭ Казанского национального исследовательского технологического университета, Казань, Россия

ФАТХУЛЛИН Раиль Фаилевич, магистрант кафедры ХТПЭ Казанского национального исследовательского технологического университета, Казань, Россия

ГАЛИМЗЯНОВА Резеда Юсуповна, к.т.н., доцент Казанского национального исследовательского технологического университета, Казань, Россия

ХАКИМУЛЛИН Юрий Нуриевич, д.т.н., профессор Казанского национального исследовательского технологического университета, Казань, Россия

Murtazina Leysan I., PhD student of Kazan National Research Technological University

Garifullin Almaz R., Master's Degree Student of Kazan National Research Technological University

Nikultsev Ilya A., Master's Degree Student of Kazan National Research Technological University

Fathullin Rail F. Master's Degree Student of Kazan National Research Technological University

Galimzyanova Reseda Y., Associate Professor of Kazan National Research Technological University

Khakimullin Yrii N., Prof., Dr. of Science Kazan National Research Technological University

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА НЕОТВЕРЖДАЕМЫХ ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОвого КАУЧУКА

INFLUENCE OF PLASTICIZERS ON THE PROPERTIES NON-CURING SEALANT BASED ON ETHYLENEPROPYLENEDIENE RUBBER

Изучено влияние содержания пластификаторов И-8А, ПН-6Ш, эпоксирированного масла ЭПМ-46 на свойства неотверждаемых композиций на основе этиленпропилендиенового каучука. Установлено, что содержание и природа пластификаторов оказывает существенное влияние на комплекс физико-механических, адгезионных и вязкостных свойств таких композиций.

Investigated the effect of the content plasticizers I-8A, PN-6SH and epoxidized oil on properties non-curing compositions based on ethylene-propylene rubber (EPDM). Found that

*Муртазина Л., Гарифуллин А.Р., Никульцев И.А.,
Фатхуллин Р.Ф., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.
Влияние пластификаторов на свойства не отверждаемых герметиков
на основе этиленпропилендиенового каучука*

the content and nature of plasticizers has a significant impact on the set of physic-mechanical properties of adhesion and viscosity of such compositions.

Ключевые слова: не отверждаемые герметики, пластификаторы, этиленпропилендиеновый каучук, физико-механические свойства, адгезия, эффективная вязкость.

Key words: non-curing sealants, plasticizers, ethylenepropylenediene rubber, physical and mechanical properties, adhesion, effective viscosity.

На сегодняшний день доля применения герметизирующих материалов в строительстве достигает около 30% от общего объема производства герметиков эластомерного типа.

Переход к сборным строительным конструкциям, необходимость монтажа различных элементов сооружений, многообразие материалов конструкций, привело к появлению большого разнообразия герметизирующих материалов на основе полимеров.

Общепринято классифицировать герметики по следующим критериям:

- **отношению к процессу вулканизации:**
 - отверждающиеся;
 - не отверждаемые;
- **типу исходного полимера, на основе:**
 - эластомеров;
 - реакционноспособных олигомеров;
 - термоэластопластов;
- **по выпускной форме:**
 - формовые;
 - неформовые;
- **состоянию в момент эксплуатации:**
 - эластичные (или упругие);
 - пластичные;
 - эластопластичные;
 - пластоэластические;
- **числу компонентов в условиях поставки:**
 - однокомпонентные;
 - многокомпонентные;
- **теплостойкости и стойкости к различным средам;**
- **температурным условиям вулканизации;**
- **методам нанесения:**
 - механизированное;
 - ручную.

*Муртазина Л., Гарифуллин А.Р., Никульцев И.А.,
Фатхуллин Р.Ф., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.
Влияние пластификаторов на свойства неотверждаемых герметиков
на основе этиленпропилендиенового каучука*

Отверждаемые герметики представляют собой терморезактивные 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, переходя из вязкого пластического состояния в эластичное резиноподобное практически без усадки.

Герметики этого типа применяются главным образом для уплотнения неразъемных соединений.

Неотверждаемые герметики – это термопластичные материалы, которые размягчаются при нагревании и при определенной температуре 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.

Для изготовления неотверждаемых герметиков используются главным образом высокомолекулярные и реже низкомолекулярные каучуки с низкой непредельностью или полностью насыщенные – полиизобутиленовые, бутилкаучук, этиленпропиленовый. 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.

Неотверждаемые герметики применяются, в основном, для герметизации внутренней поверхности межпанельных стыков зданий, для монтажа оконных проемов, монтажа систем вентилируемых фасадов, для герметизации в металлических фальцевых кровлях [1]. К неотверждаемым герметикам предъявляются определенные требования, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Нормы физико-механических 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

Муртазина Л., Гарифуллин А.Р., Никульцев И.А.,
Фатхуллин Р.Ф., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.
Влияние пластификаторов на свойства неотверждаемых герметиков
на основе этиленпропилендиенового каучука

Окончание таблицы 1

Консистенция, мм	7-11	7-11
Стекание мастики при 70 °С (теплостойкость), мм, не более	1,0	2,0
Относительное удлинение при температуре - 50 °С, %, не менее	7,0	7,0
Миграция пластификатора	не допускается	

Одним из примеров применения неотверждаемых герметиков на основе СКЭПТ является использование краевых герметиков в устройстве кровельных мембран на основе СКЭПТ (рис.1).

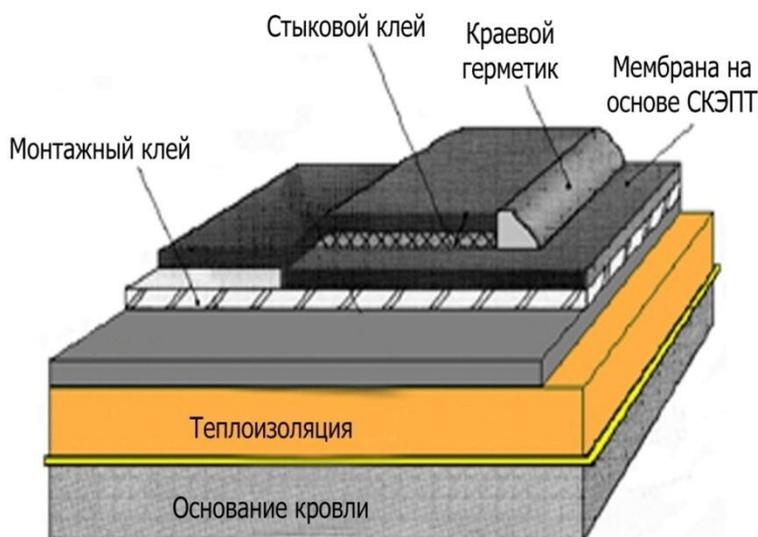


Рис.1. Схема клевого соединения полотнищ кровельных мембран

- монтажный клей – для приклеивания кровельного покрытия к основанию кровли;
- стыковой клей – укладывается внутрь клевого шва в процессе склеивания полотнищ кровельных мембран;
- краевой герметик – наносится вдоль кромки клевого шва при склеивании полотнищ внахлест или при устройстве примыканий к вертикальным плоскостям (по верхней кромке приклеенного полотнища).

Известно, что неотверждаемые герметики на основе эластомеров представляют собой наполненные композиции, содержащие наряду с эластомером и наполнителями, также пластификаторы, адгезионные и технологические добавки различной природы.

Ввиду, по большей части, высокой степени наполнения [2], неотверждаемые герметики на основе неполярных каучуков содержат большое количество пластификаторов, как правило, нефтяного происхождения,

*Муртазина Л., Гарифуллин А.Р., Никульцев И.А.,
Фатхуллин Р.Ф., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.
Влияние пластификаторов на свойства неотверждаемых герметиков
на основе этиленпропилендиенового каучука*

оказывающих влияние на весь комплекс свойств композиции: прочность, адгезию к различным субстратам, а также на вязкость герметиков, как в условиях переработки, так и при эксплуатации.

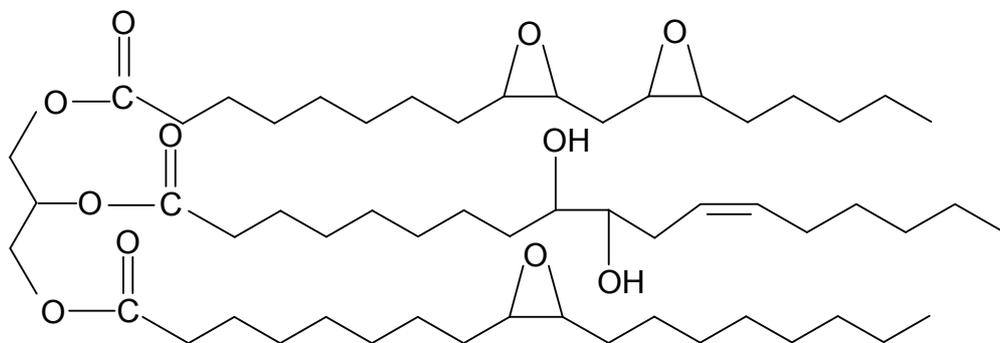
Эффективность пластификаторов определяется несколькими факторами:

- совместимостью с эластомером и остальными компонентами герметизирующей композиции;

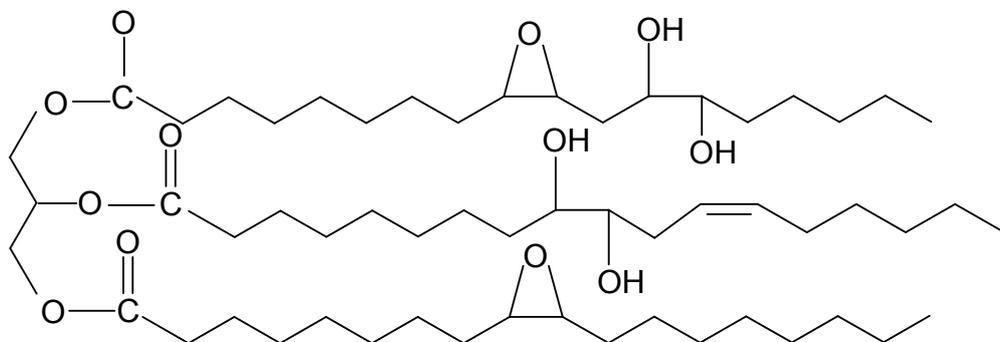
- вязкостью – способностью регулировать пласто-эластические свойства герметика, тем самым обеспечивая максимальный контакт на границе раздела герметик-субстрат.

На эффективность пластификатора влияет не только природа эластомера, но и наполнители [3], адгезионные добавки и т.д., вводимые в состав герметиков.

Наиболее подходящими для неполярных каучуков являются пластификаторы алифатического типа, но также известно, что эффективными могут быть пластификаторы, содержащие наряду с алифатическими и ароматические фрагменты [4, 5]. С учетом этого принципа, представляет интерес оценка эффективности эпоксицированного подсолнечного масла, представляющего собой продукт эпоксицирования растительного масла из семян подсолнечника [6], представляющего собой смесь следующих структур (1) и (2):



(1)



(2)

Эпоксицированное подсолнечное масло марки ЭПМ-46 получено на кафедре технологии синтетического каучука ФГБОУ ВПО «КНИТУ» имеет степень эпоксицирования 46%, содержание эпоксидного кислорода 3,95% мас.

Муртазина Л., Гарифуллин А.Р., Никульцев И.А.,
Фатхуллин Р.Ф., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.
Влияние пластификаторов на свойства неотверждаемых герметиков
на основе этиленпропилендиенового каучука

Любой «хороший» пластификатор должен образовывать истинный раствор с полимерной основой композиции, что характеризуется снижением вязкости, прочности и увеличением относительного удлинения.

Было установлено, что снижение прочности герметика при введении ЭПМ-46 и И-8А происходит в большей степени, чем для ПН-6Ш (рис.2).

И-8А ведет себя как истинный пластификатор каучука, что приводит к снижению прочности герметика. Одновременно, ослабевает уровень межфазных взаимодействий между эластомером и наполнителем, вследствие увеличения содержания пластификатора на границе раздела фаз, повышается гетерогенность наполненной композиции, что в итоге приводит к уменьшению прочности.

В случае использования ПН-6Ш падение прочности меньше, что, по-видимому, связано с тем, что наряду с пластифицирующим эффектом он проявляет поверхностно-активные свойства на границе раздела каучук – наполнитель, ориентируясь полярными ароматическими фрагментами к полярной поверхности карбоната кальция, а неполярными к СКЭПТ, тем самым усиливая уровень межфазных взаимодействий.

Прочность герметика при использовании эпоксицированного масла снижается более интенсивно, чем с ПН-6Ш. Это связано, по-видимому, в первую очередь, с плохой совместимостью эпоксицированного масла со СКЭПТ, что подтверждается большой разностью в их параметрах растворимости (табл.2).

Таблица 2

Характеристики пластификаторов [4, 6-9]

Характеристика		ПН-6Ш	И-8А	ЭПМ-46
Групповой состав, %				
Углеводороды	Парафино-нафтеновые	8-10	72,7	-
	Легкие-ароматические	82-90	6,8	-
	Средние-ароматические		9,6	-
	Тяжелые-ароматические		9,8	-
Смолы		7,0-8,0	1,1	-
Параметр растворимости δ , (кДж/см ³) ^{0,5}		17,5	16,1	18,9
Параметр растворимости СКЭПТ $\delta = 16,79$ (кДж/см ³) ^{0,5}				
Разность параметров растворимости СКЭПТ и пластификаторов		0,75	0,69	2,12
Совместимость с полимерной матрицей		Хорош.	Хорош.	Плохая
Кинематическая вязкость при 40°C, м ² /с		33-40*	9-11	282
Плотность при 20°C, кг/м ³		960-980	не более 880	950

*при 100 °C

Муртазина Л., Гарифуллин А.Р., Никульцев И.А.,
Фатхуллин Р.Ф., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.
Влияние пластификаторов на свойства неотверждаемых герметиков
на основе этиленпропилендиенового каучука

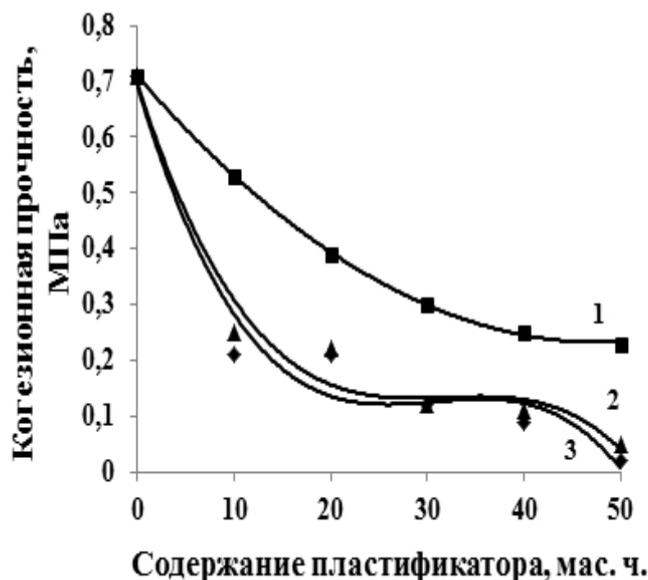


Рис.2. Влияние содержания пластификаторов на когезионную прочность неотверждаемых герметиков на основе СКЭПТ
1 – ПН-6Ш, 2 – И-8А, 3 – ЭПМ-46

Существенные различия наблюдаются и при оценке влияния пластификаторов на относительное удлинение герметиков (рис.3). Зависимости относительного удлинения герметика от содержания ЭПМ-46 или И-8А имеют экстремальный характер, с максимальным значением при 10 мас.ч. пластификатора. В случае ПН-6Ш с повышением содержания пластификатора наблюдается некоторое увеличение относительного удлинения. По-видимому, увеличение относительного удлинения также связано с улучшением совместимости компонентов композиции, обусловленным дифильной природой этого пластификатора.

Учитывая различную природу И-8А и ЭПМ-46 резкое падение относительного удлинения при увеличении содержания пластификаторов выше 10 мас.ч. имеет разные причины.

Появлению максимума при небольшом (10 мас.ч.) содержании пластификатора И-8А связано, с проявлением пластифицирующего эффекта. При содержании пластификатора более 10 мас.ч. происходит усиление процессов разделения фаз (полярный твердый наполнитель (мел) – «раствор» неполярного каучука в неполярном пластификаторе), что в итоге приводит к ухудшению относительного удлинения.

Эпоксидированное масло, ведет себя как межструктурный пластификатор, плохо совмещаясь с каучуком, проявляет эффект смазки, что при небольшом его содержании (до 10 мас.ч.) увеличивает подвижность макромолекул каучука и приводит к увеличению относительного удлинения. Дальнейшее увеличение содержания пластификатора, ввиду выделения его в

Муртазина Л., Гарифуллин А.Р., Никульцев И.А.,
Фатхуллин Р.Ф., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.
Влияние пластификаторов на свойства неотверждаемых герметиков
на основе этиленпропилендиенового каучука

отдельную фазу, приводит к ухудшению свойств герметика, в том числе и относительного удлинения.

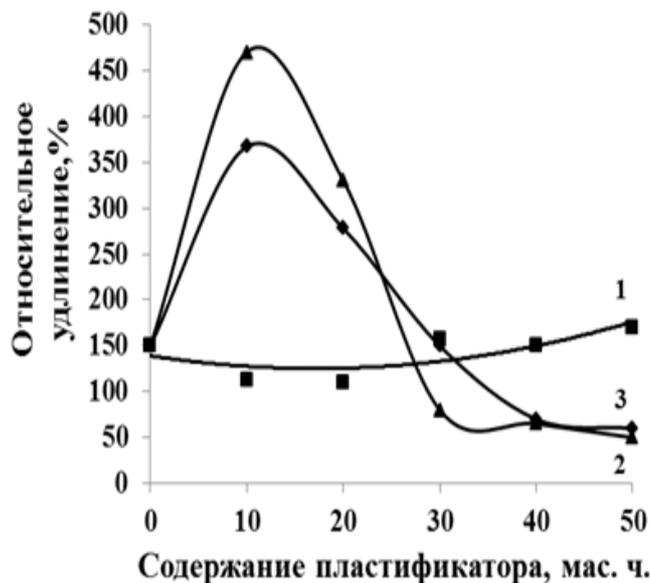


Рис.3. Влияние содержания пластификаторов на относительное удлинение неотверждаемых герметиков на основе СКЭПТ
1 – ПН-6Ш, 2 – И-8А, 3 – ЭПМ-46

Природа и содержание пластификаторов также оказывают влияние на адгезию герметиков к различным субстратам (рис.4, табл.3). Величина и характер изменения адгезии герметика к субстратам определяется взаимным влиянием многих факторов, основными из которых являются следующие:

1. Снижение вязкости герметика, которое способствует повышению адгезии, вследствие лучшего «затекания» в структуру субстрата и увеличения площади контакта;
2. Снижение прочности герметика, в результате, уровень адгезии может определяться уровнем когезионной прочности герметика;
3. Ослабление уровня взаимодействий на границе раздела фаз, в связи с обогащением поверхностного слоя пластификатором;
4. Различия в параметрах кислотности субстрата и герметизирующей композиции, определяющие уровень кислотно-основных взаимодействий на границе раздела фаз [10].

Характер разрушения при увеличении содержания И-8А до 20 мас.ч. меняется со смешанного на когезионный, а при дальнейшем увеличении на адгезионный по причинам высказанным выше.

С увеличением содержания ПН-6Ш падение адгезии становится не столь резким, по сравнению с остальными пластификаторами, и вплоть до 50 мас.ч. наблюдается когезионный характер разрушения. Это свидетельствует о том,

Муртазина Л., Гарифуллин А.Р., Никульцев И.А.,
Фатхуллин Р.Ф., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.
Влияние пластификаторов на свойства неотверждаемых герметиков
на основе этиленпропилендиенового каучука

что снижение адгезии связано с уменьшением когезионной прочности герметика.

В случае эпоксицированного масла, с увеличением его содержания происходит наиболее интенсивное, по сравнению с другими пластификаторами, снижение адгезии, характер разрушения адгезионного соединения изменяется со смешанного на адгезионный при содержании выше 30 мас.ч. Ухудшение адгезии определяется как миграцией пластификатора на поверхность герметика, так и тем, что эпоксицированное масло может снижать эффективность канифоли, как адгезионной добавки, в связи с тем, что карбоксильные группы канифоли могут «блокироваться» эпоксицидными группами пластификатора.

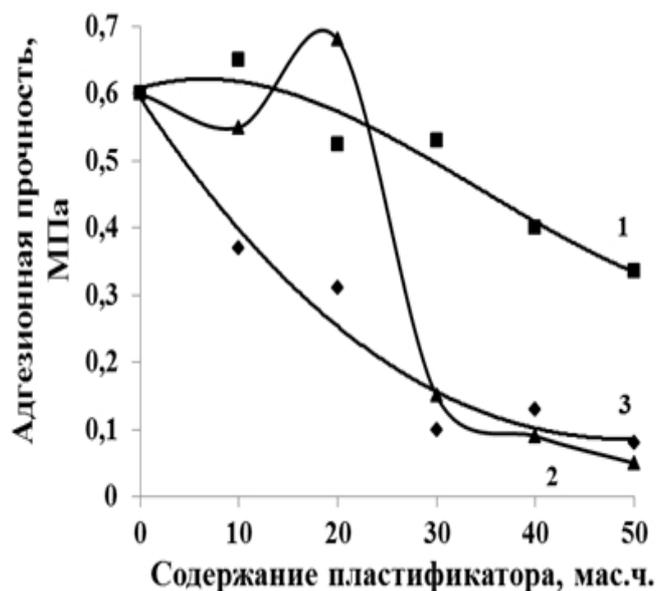


Рис.4. Влияние содержания пластификаторов на адгезионную прочность неотверждаемых герметиков на основе СКЭПТ к дюралюминию
1 – ПН-6Ш, 2 – И-8А, 3 – ЭПМ-46

Уровень адгезии и характер ее изменения к стеклу такой же, как и для дюралюминия. Для стали же он несколько ниже (табл.3).

Герметики ведут себя как неньютоновские жидкости во всем интервале скоростей сдвига ($1-20 \text{ с}^{-1}$) (рис.5). Влияние пластификаторов на вязкость герметиков коррелирует с кинематической вязкостью самих пластификаторов (табл.2).

Наименьшая вязкость герметиков с ЭПМ-46, по-видимому, связана с тем, что он ведет себя как межструктурный пластификатор, взаимодействуя только с молекулами, находящимися на поверхности вторичных (надмолекулярных) структурных образований. При этом проявляется эффект «смазки», выражающийся в снижении вязкости герметика.

Муртазина Л., Гарифуллин А.Р., Никульцев И.А.,
 Фатхуллин Р.Ф., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.
 Влияние пластификаторов на свойства неотверждаемых герметиков
 на основе этиленпропилендиенового каучука
 Таблица 3

Влияние содержания пластификаторов на адгезионную прочность неотверждаемых герметиков на основе СКЭПТ к стали и стеклу

Состав		Адгезионная прочность, МПа		Характер разрушения	
		сталь	стекло	сталь	стекло
ПН-6Ш	0	0,59	0,3	смешанный	смешанный
	10	0,59	-	смешанный	смешанный
	20	0,35	0,45	смешанный	смешанный
	30	0,51	-	смешанный	смешанный
	40	0,32	0,44	смешанный	смешанный
	50	0,29	0,4	когезионный	когезионный
И-8А	10	0,43	-	смешанный	смешанный
	20	0,4	0,51	когезионный	когезионный
	30	0,11	-	адгезионный	адгезионный
	40	0,19	0,26	адгезионный	адгезионный
	50	0,12	0,1	адгезионный	адгезионный
ЭПМ-46	0	0,59	0,3	смешанный	смешанный
	10	0,43	-	смешанный	смешанный
	20	0,27	0,41	смешанный	смешанный
	30	0,13	-	адгезионный	адгезионный
	40	0,15	0,09	адгезионный	адгезионный
	50	0,06	0,04	адгезионный	адгезионный

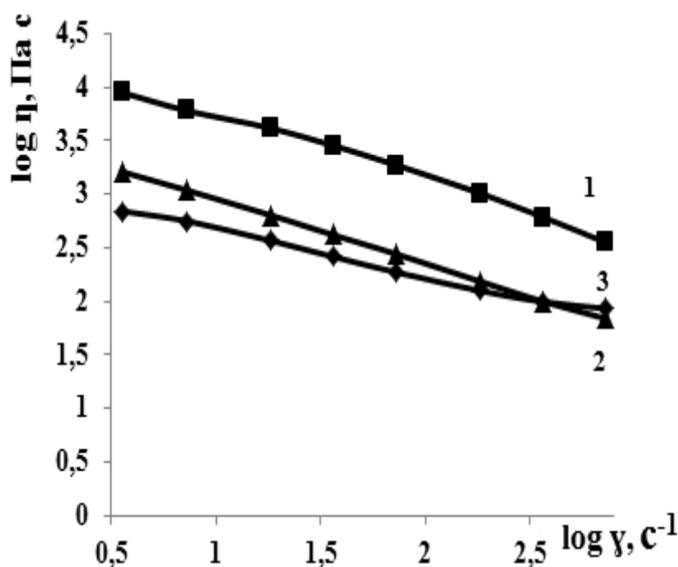


Рис.5. Влияние пластификаторов на эффективную вязкость неотверждаемых герметиков на основе СКЭПТ при 120° С. Содержание пластификаторов – 20 мас.ч. 1 – ПН-6Ш, 2 – И-8А, 3 – ЭПМ-46

Таким образом, по результатам проведенных исследований наиболее подходящим для неотверждаемых герметиков на основе СКЭПТ является ПН-

*Муртазина Л., Гарифуллин А.Р., Никульцев И.А.,
Фатхуллин Р.Ф., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.
Влияние пластификаторов на свойства неотверждаемых герметиков
на основе этиленпропилендиенового каучука*

6Ш. По-видимому, это связано, с хорошей совместимостью с каучуком, с высокой вязкостью и плотностью ПН-6Ш. Как известно, вязкие масла обеспечивают более высокий сдвиг при смешении и поэтому быстрее и лучше вводятся в резиновую смесь, что очень важно в высоконаполненных композициях.

Также важную роль играет дифильная природа этого пластификатора (наличие неполярных фрагментов наряду с полярными ароматическими соединениями), способствующая лучшему взаимодействию на границе раздела фаз неполярного СКЭПТ и полярных мела МТД-2 и канифоли в составе композиции.

ЭПМ-46, судя по полученным результатам, недостаточно эффективно, что в первую очередь связано с его плохой совместимостью с СКЭПТ. И-8А занимает промежуточное положение. По-видимому, несмотря на хорошую совместимость со СКЭПТ, он плохо совмещается с другими компонентами герметика-наполнителя и канифолью.

Контакты Contact information	e-mail: Leysanmurtazina88@gmail.com diamond-2610@mail.ru ilya3900@mail.ru railfathullin@mail.ru rezeda@list.ru hakim123@rambler.ru
---	---

*Муртазина Л., Гарифуллин А.Р., Никульцев И.А.,
Фатхуллин Р.Ф., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.
Влияние пластификаторов на свойства неотверждаемых герметиков
на основе этиленпропилендиенового каучука*

Библиографический список:

1. *Хакимуллин Ю.Н.* Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве // Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал. Казань: КГАСУ, 2014. № государственной регистрации Эл № ФС77-56829. URL: <http://polymer.kgasu.ru/files/N1-1-2014-vypusk-17.03.pdf>.
2. *Муртазина Л.И., Гарифуллин А.Р., Никульцев И.А., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.* Неотверждаемые герметики высокого наполнения на основе этиленпропилендиенового каучука // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 24. С.71-73.
3. *Миннибаева Л.А., Муртазина Л.И., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.* Влияние природы и содержания карбоната кальция на деформационно-прочностные свойства неотверждаемых герметиков на основе бутадиен-нитрильного каучука // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 9. – С.105-108.
4. *Литвинова Т.В.* Пластификаторы для резинового производства. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1971. – 84 с.
5. *Донцов А.А., Канаузова А.А., Литвинова Т.В.* Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
6. *Милославский Д.Г.* Синтез эпоксицирированных технической олеиновой кислоты и подсолнечного масла на пероксофосфовольфраматной каталитической системе и их применение: Диссертация канд.техн.наук. – Казань, 2012. – 165 с.
7. *Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е.* Пластификаторы для полимеров. – М.: Химия, 1982. – 200 с.
8. *Азарова Ю.В., Косо Р.А., Васильевых Н.Я.* Влияние типа нефтяного масла на свойства протекторных резин с высоким содержанием осажденного кремнекислотного наполнителя // Каучук и резина. – 2004. – № 5. – С.8–11.
9. *Сеничев В.Ю.* О пластификации бутадиен-нитрильных каучуков // Каучук и резина. – 2004. – № 1. – С.29–32.
10. *Старостина И.А., Стоянов О.В., Махрова Н.В., Нгуен Д.А., Перова М.С., Галимзянова Р.Ю., Бурдова Е.В., Хакимуллин Ю.Н.* Применение кислотно-основного подхода к объяснению адгезионных свойств модифицированных каучуковых покрытий // Клеи. Герметики. Технологии. 2011. № 11. С.19–21.

Муртазина Л., Гарифуллин А.Р., Никульцев И.А.,
Фатхуллин Р.Ф., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н.
Влияние пластификаторов на свойства неотверждаемых герметиков
на основе этиленпропилендиенового каучука

Reference:

1. *Khakimullin Y.N.* Sealants based on elastomers in construction // Polymers in construction: a scientific online journal. Kazan: KGASU 2014. № State Registration El number FS77-56 829. URL: <http://polymer.kgasu.ru/files/N1-1-2014-vypusk-17.03.pdf>.
2. *Murtazina L.I., Garifullin A.R., Nikultsev I.A., Galimzyanova R.Y., Khakimullin Y.N.* Non-curing high filling sealants based on ethylene-propylene rubber // Bulletin of the Kazan State Technological University. 2013. № 24. P.71-73.
3. *Minnibajeva L.A., Murtazina L.I., Galimzyanova R.Y., Khakimullin Y.N.* Influence of the nature and content of calcium carbonate on the deformation-strength properties non-curing sealants based on NBR // Herald Kazan Technological University. 2013. № 9. - P.105-108.
4. *Litvinov T.V.* Plasticisers for rubber production / T.V.Litvinov. - M.: TsNIITEneftehim, 1971. – 84 p.
5. *Dontcov A.A., Kanauzova A.A., Litvinov T.V.* Rubber-oligomeric composition in the manufacture of rubber products. - Moscow: Chemistry, 1986. – 216 p.
6. *Miloslavskii D.G.* Synthesis of epoxidized technical oleic acid and sunflower oil peroksofosfovolframatoyn catalyst system and their application: Candidate of Science Thesis. - Kazan, 2012. - 165 p.
7. *Barshteyn R.S., Kirillovich V.I., Nosovskii J.E.* Plasticizers for polymers. - Chemistry, 1982. – 200 p.
8. *Azarov Y., Koss R.A., Vasilyev N.Y.* Influence of the type of petroleum oil on the properties of tread rubber with a high content of precipitated silicic filler // Rubber and vulcanizate. - 2004. - № 5. - P.8-11.
9. *Senichev V.Y.* About plasticizing NBR // Rubber and vulcanizate. - 2004. - № 1. - P.29-32.
10. *Starostina I.A., Stoyanov O.V., Makhrova N.V., Nguyen D.A., Perova M.S., Galimzyanova R.Y., Burdov E.V., Khakimullin Y.N.* Application of acid-base approach to the explanation of the adhesive properties of the modified rubber coatings // Adhesives. Sealants. Technology. 2011. № 11. P.19-21.

*Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е., Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококса
на основе органо-неорганических составов*

УДК 691.174

НЕНАХОВ С.А., НПП «Теплохим», Москва, Дмитровское шоссе, 71
ПИМЕНОВА В.П., НПП «Теплохим», Москва, Дмитровское шоссе, 71
ЧАЛЫХ Анатолий Евгеньевич, ИФХ РАН, Москва, Ленинский проспект, 31
АЛИЕВ А.Д.

NENAKHOV S.A., SPE "Teplohim." Moscow, Dmitrov highway, 71
PIIMENOV V.P., NPP "Teplohim." Moscow, Dmitrov highway, 71
CHALYKH Anatoly E., Institute of Physical Chemistry RAS. , Leninskii pr.31
ALIEV A.D.

РОЛЬ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ФОРМИРОВАНИИ ПЕНОКОКСА НА ОСНОВЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

ROLE IN THE FORMATION OF FILLERS PENOKOKSA BASED ORGANIC-INORGANIC COMPOUNDS

Методом сканирующей электронной микроскопии изучена структура пенококсов, формирующихся в ходе нагрева из композиций, содержащих вспенивающую коксообразующую фазу, высокомолекулярный углеводород и наполнители. Изучены наполнители различной природы: оксид, гидроксиды, бораты, графиты, цеолит, натрия триполифосфат и этилсиликат. Показано, что применительно к традиционной вспенивающе-коксообразующей фазе – органо-аммоний-фосфатной композиции (полифосфат аммония, пентаэритрит и меламина) воздействие изученных наполнителей на формирование пенококса существенно различно. Соединения металлов (оксид, бораты, а также гидроксиды с высокой температурой разложения) оказывают зародышеобразующее действие на пенококк. Терморасширяющийся графит в составе органо-аммоний-фосфатной композиции навязывает коксу собственную структуру и подавляет действие вспенивающей фазы. Изученные силикаты показали разрушающее действие на пену.

By scanning electron microscopy to study the structure penokoksov formed during heating of the compositions containing expandable phase, high molecular weight hydrocarbon, and fillers. It is shown that in relation to traditional organo-ammonium phosphate composition impact on the formation of the studied fillers penokoksa significantly different. The metal compounds (oxides, borates, and hydroxides of the high decomposition temperature) have a nucleating effect, thermally expandable graphite, coke imposes its own structure and inhibits the foaming phase. Silicates showed a destructive effect on the foam.

*Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е., Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококка
на основе органо-неорганических составов*

Ключевые слова: электронная микроскопия, микроанализ, вспенивающиеся огнезащитные композиции, пенококк, коэффициент вспенивания, наполнитель, зародышеобразующее действие.

Key words: electron microscopy, microanalysis, a foam fire, retardant composition penokoks, coefficient foaming, filler nucleating effect.

Введение

Среди огнезащитных композиций, вспенивающихся в условиях пожара и защищающих строительные изделия от воздействия высоких температур, значимое место принадлежит органо-неорганическим материалам [1, 2]. Такие композиции состоят в основном из вспенивающейся коксообразующей фазы (связующего), высокомолекулярного углеводорода и наполнителей различной природы. Высокомолекулярный углеводород придает композиции пленкообразующие свойства и участвует в формировании первичного покрытия и пенококка. В настоящее время на практике используют или, по крайней мере, декларируют огромное число самых разнообразных по химической природе наполнителей [3-5]. В большем числе публикаций идеи о роли наполнителей в формировании пенококка выводятся из косвенных данных, поэтому они носят, чаще всего, гипотетический характер, что, естественно, затрудняет материаловедческий поиск. К этому следует добавить, что прямые структурно-морфологические исследования пенококсов на микроуровне практически отсутствуют.

Цель настоящей работы – изучение методами аналитической электронной микроскопии влияния наполнителей различной природы на структуру пенококка, формирующегося при высокотемпературном воздействии на органо-неорганические композиции [6].

Объекты и методы исследования

Исследования проводили на модельных составах, включающих коксообразующую фазу, связующее и наполнитель. Для сравнения изучали композицию без наполнителя. Коксообразующая фаза состояла из трех традиционных компонентов: полифосфата аммония (EXOLIT AP422, Clariant, Германия), пентаэритрита (Charmor PM 40, Perstorp, Швеция) и меламин (Melafine, DSM, Голландия) в соотношении 3/1/1 [6]. Связующее – водная дисперсия сополимера винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты (Mowilith DM230, Celanese). Содержание полимера в высушенной композиции составляло ~18% масс.

*Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е, Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококса
на основе органо-неорганических составов*

В качестве наполнителя использовали: диоксид титана (Kemira 660, Kemira), борат бария (ТУ 113-07-014-91, ФГУП «УНИХИМ с ОЗ», Россия), борат цинка (ТУ 113-07-015, марка Б, ФГУП «УНИХИМ с ОЗ», Россия), гидроксид магния (ХИМЭКС, Россия), гидроксид алюминия (ALYRAL 60CD, NABAtec, Германия), графиты (JLS-GR-803 и JLS-GR-1002, JLS, Китай), цеолит (ТУ 38.102168-95, NaA-П, тип «А» ЗАО «Нижегородские сорбенты», Россия), натрия триполифосфат (ГОСТ 13493, сорт первый, ТОО «Казфосфат», Россия), этилсиликат (ГОСТ 26371, этилсиликат-40, сорт высший, ООО «Пента-91», Россия). Содержание наполнителя в сухом остатке составляло ~9,0% масс.

Водно-дисперсионную композицию готовили смешением наполнителей с остальными компонентами в диссольвере (комнатная температура, скорость вращения фрезы 600 об/мин) в течение 15 минут до степени перетира (по ГОСТ 6589-74) порядка 30 мкм (составы без наполнителя, с диоксидом титана, с триполифосфатом натрия) и 100 мкм (составы с гидроксидом алюминия, с графитом JLS-GR-1002). Затем из паст формировали покрытия на стальных пластинах размером 140x80x1 мм, нанося на них аппликатором жидкие составы ровным слоем одинаковой толщины $1 \pm 0,05$ мм. Покрытия сушили при температуре 20 °С в течение 6 часов, затем при 60 °С в течение 2 часов и снова при температуре 20 °С – 24 часа.

Приготовленные таким образом покрытия подвергали воздействию одномерного теплового потока на установке (рис.1), подробно описанной в [7]. Нагрев среды в «огневой камере» осуществляли в соответствии с так называемой стандартной кривой пожара [8]. В ходе нагрева среды регистрировали температуру стальной подложки под огнезащитным покрытием и время (t_{500}) достижения стальной подложкой температуры 500 °С (предельное состояние по ГОСТ Р 53295-2009).

После охлаждения огневой камеры образцы извлекали и визуально описывали морфологию вспененного материала. Затем в средней части вспененного слоя делали срезы, перпендикулярные поверхности стальной пластины, и измеряли толщину вспененного слоя с погрешностью $\pm 1,0$ мм. Коэффициент вспенивания k рассчитывали как отношение H/h , где H и h – соответственно средняя толщина вспененного слоя и толщина исходного покрытия. Толщину вспененного слоя измеряли в трех положениях в сечении, как это показано на рис.1б и далее вычисляли среднее арифметическое значение.

Из вспененного кокса вырезали образцы размером 3x3x3 мм, морфологию которых изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и электронно-зондового рентгеновского микроанализа с применением растрового электронного микроскопа JSM-U3 фирмы JEOL (Япония) и

Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е., Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококса
на основе органо-неорганических составов

рентгеновского спектрометра с энергетической дисперсией фирмы Getac (Германия).

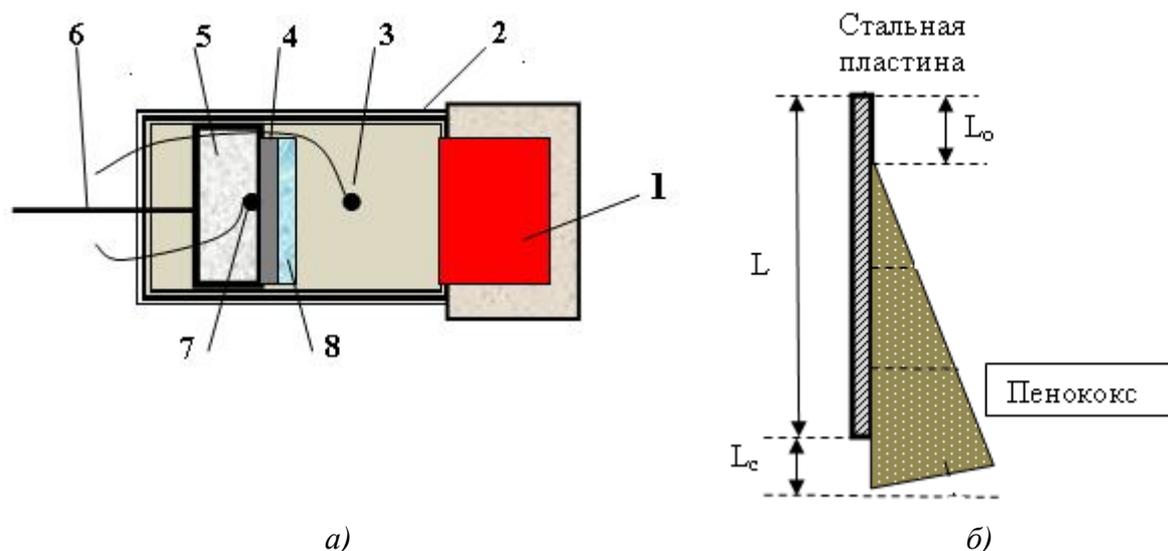


Рис.1. Схема установки для изучения теплоизолирующих свойств покрытий (А) и сечения вспененного слоя (вид сбоку)

- а) 1 – источник тепла;
2- теплоизолирующий кожух огневой камеры;
3 – термопара;
4 – металлическая пластина;
5 – теплоизолированный держатель образца;
6 – шток перемещения держателя с образцом;
7 – термопара измерения температуры стальной пластины;
8 – огнезащитное покрытие;
б) L – высота стальной пластины (80 мм);
L₀ – величина оголения стальной пластины;
L_c – величина отека пенококса относительно нижнего края стальной пластины, мм.

Образцы крепили на графитовый держатель при помощи проводящего клея, затем обдували слабым потоком воздуха и напыляли на них в вакууме слой углерода толщиной порядка 50-100 Å. Просмотр и фотографирование исследуемых объектов осуществляли при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе электронного пучка 10^{-9} А. Элементный состав определяли по интенсивности линий характеристического излучения с площадки размером 1x1 мм.

Экспериментальные результаты

Морфология вспененного покрытия.

Установлено, что в процессе вспенивания покрытия увеличиваются по толщине более чем в 26 раз. В тоже время их расширение в тангенциальном направлении (относительно стальной пластины) незначительно и им можно

Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е, Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококка
на основе органо-неорганических составов

пренебречь. В некоторых случаях пенококк в ходе формирования самопроизвольно смещается (стекает) по вертикально расположенной пластине, оголяя ее в верхней части (на рис.1 обозначена через L_o) и образуя наслоение на нижней кромке подложки (обозначен как L_c). В дальнейшем величины L_o и L_c представлены в относительной системе координат $l_o=100L_o/L$ и $l_c=100L_c/L$, %, соответственно.

При этом вспененный слой может принимать различные формы. Упрощенно их можно характеризовать пятью видами морфологических форм: каплевидной, прямоугольной, трапециевидной, неправильной и островной (табл.1). Ненаполненные композиции, как правило, образуют каплевидное тело, что можно объяснить, учитывая показатели l_o и l_c , текучестью пенококка на определенной стадии формирования. Каплевидная форма пенококка сохраняется и при наполнении композиции диоксидом титана и графитом JLS-GR-803. Прямоугольная и трапециевидная формы вспененного кокка характерны для боратов бария и цинка, гидроксида магния и этилсиликата. Неправильную форму пенококк имеет в случае триполифосфата натрия. В виде локальных островков вспенивания выглядит пенококк с графитом JLS-GR-1002 и цеолитом.

Таблица 1

Морфологические характеристики пенококка

№	Наполнитель	$t_{500}, \text{мин}$	k	$l_o, \%$	$l_c, \%$	Профиль пены
1	Без наполнителя	16,8	14	19	19	каплевидный
2	TiO ₂	20,9	15	25	25	каплевидный
3	Борат бария	21,2	14	0	12	прямоугольный
4	Борат цинка	16,8	26	0	0	трапециевидный
5	Гидроксид магния	16,5	10	0	0	прямоугольный
6	Гидроксид алюминия	21,2	24	0	0	прямоугольный
7	Графит JLS-GR-1002	21	8*	50	0	островной
8	Графит JLS-GR-803	17,2	22	0	12	каплевидный
9	Цеолит Na	21,8	9**	80	38	островной
10	Триполифосфат Na	16,2	18	38	38	неправильный
11	Этилсиликат	22	14	0	0	прямоугольный

* k коэффициент вспенивания =2-14.

** $k=0-18$.

Коэффициент вспенивания относительно ненаполненной композиции увеличивают борат цинка и гидроксид алюминия, диоксид титана, графит JLS-GR-803 и триполифосфат натрия. Гидроксид магния снижает k . Наихудшим образом на морфологию пенококка влияют графит JLS-GR-1002 и цеолит: вспенивание происходит неравномерно по поверхности, возникают локальные области (островки) у которых вспенивание равно вспениванию

Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е., Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококкса
на основе органо-неорганических составов

исходного состава, а на остальной поверхности вспенивание фактически отсутствует.

Что касается времени нагрева (t_{500}) стальной пластины до предельной температуры ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$), то оно в выбранных условиях составляло $\sim 5,1$ мин. В случае покрытия на основе ненаполненного состава оно в 3,2 раза больше времени. Несколько увеличивают t_{500} пенококсы с диоксидом титана, боратом бария, гидроксидом алюминия, цеолитом и этилсиликатом. Мало влияют борат цинка, графит JLS-GR-803. А вот гидроксид магния и триполифосфат снижают этот показатель.

То есть если коэффициент вспенивания изменяется в рассмотренном ряду наполнителей на заметную величину – до 18 единиц, то на времени достижения предельной температуры общий интервал изменения для всех покрытий составляет ~ 6 мин, от 16 до 22 мин, что можно объяснить морфологией образующегося пенококкса

Структура пенококкса

Композиция без наполнителя. Кокс, образующийся при отжиге ненаполненной композиции (рис.2) имеет частично разрушенную ячеистую структуру. Элементарные ячейки пены, сгруппированные в ассоциаты различной формы, представляют собой сферические и эллипсоидные образования размером от 10 до 100 мкм. Оболочки ячеек имеют различную толщину: от очень малой (менее 0,1 мкм), прозрачной для электронов, до большой (1 мкм и более).

Поры в пенококксе существуют в достаточно большом количестве (более 60%) с размерами от соизмеримых с элементарными ячейками до – порядка 300 мкм. На рис.2 можно видеть фрагменты разрушенной пены в виде протяженных трещин, ламелей и усов. Обломки оболочек ячеек имеют различную протяженность и толщину порядка 1 мкм. Усы – обломки ребер элементарных пенных ячеек имеют протяженность до 150 мкм и диаметр от 1 до 10 мкм. Мы предполагаем, что разрушение пеноструктуры происходит при препарировании образцов и свидетельствует о том, что пенококкс в момент препарирования имеет низкие механические свойства.

Диоксид титана. Вспененный кокс на основе композиции, содержащей диоксид титана (рис.3) имеет типичную структуру пен, но с иным характером ячеек. В этом случае наблюдается непрерывный каркас, а ячейки явно тяготеют к полиэдрической форме. Встречаются ячейки – каналы. Размеры ячеек лежат в пределах от 10 до 400 мкм. Ребра ячеек (ребра Платто-Гибса) большей частью имеют линейную форму, но встречаются и ребра в виде окружностей. Диаметр ребер составляет величину порядка 1 мкм. Грани ячеек разнообразны по форме: плоские, арочные, цилиндрические; они имеют различную толщину стенок: от малой, электронно-прозрачной до толстой, приближающейся к 1 мкм. Трещины

Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е., Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококса
на основе органо-неорганических составов

в этом пенококсе также присутствуют. Их размеры соизмеримы с размерами больших ячеек, однако количество в единице объема меньше, нежели в композиции без наполнителя.

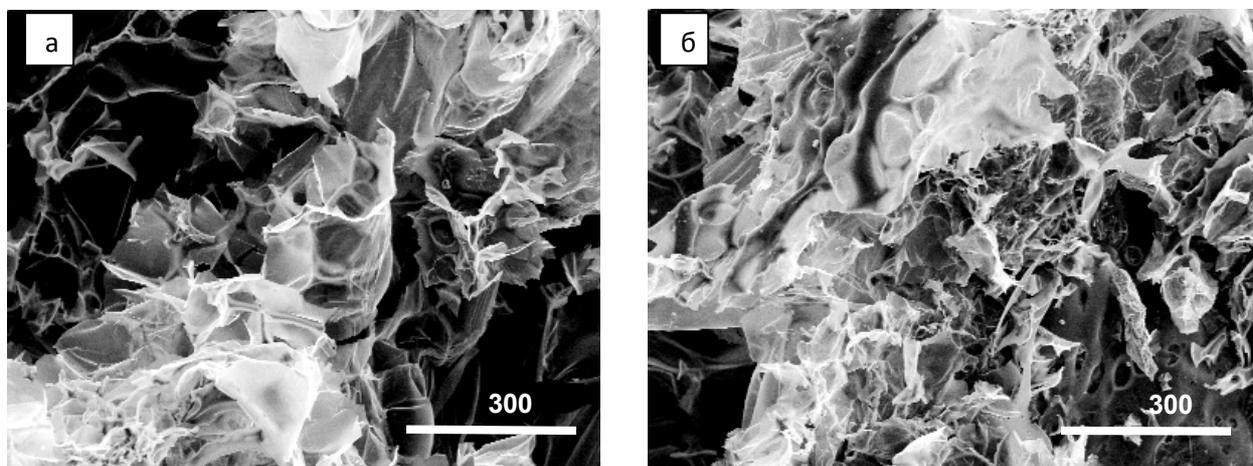


Рис.2. Пенококк на основе композиции без наполнителя

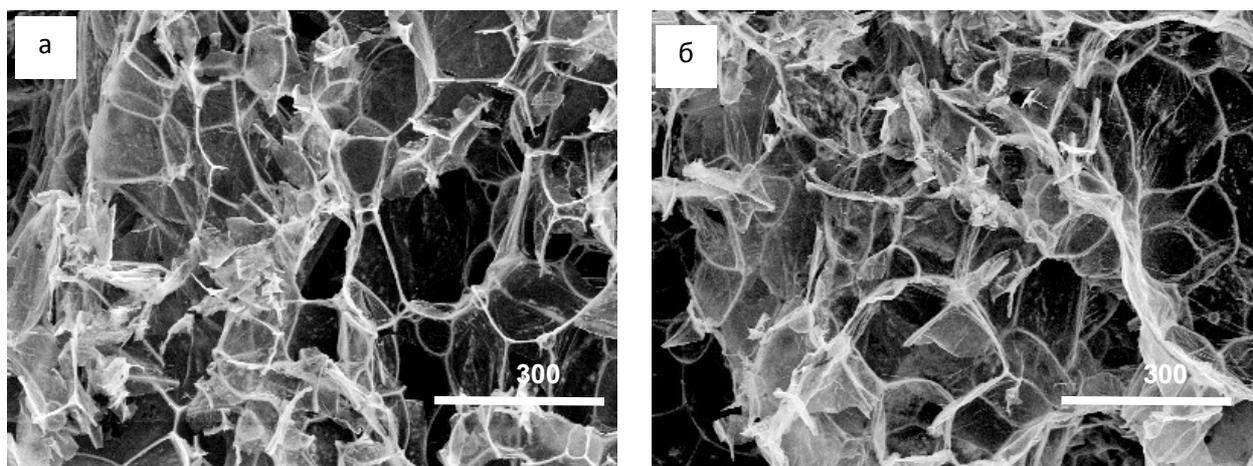


Рис.3. Пенококк на основе композиции с диоксидом титана

Бораты бария и цинка. Вспененный кокс, формирующийся при отжиге из композиций, содержащих бораты, имеет неоднородную пеннистую структуру (рис.4, 5). Она состоит как из отдельных сферических пузырьков, так и мультячейистых ассоциатов (кластеров). Разрывы сплошности, пронизывающие весь объем пенококса, имеют размеры до 300 мкм. Ячейки пены имеют сферическую и эллипсоидную форму размером до 100 мкм и заполняют практически весь объем материала.

Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е., Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококкса
на основе органо-неорганических составов

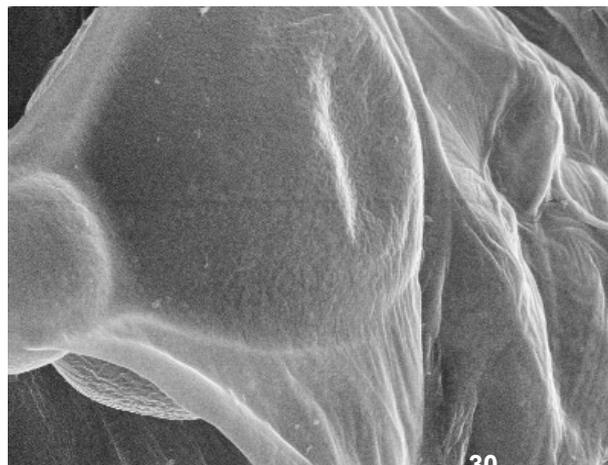
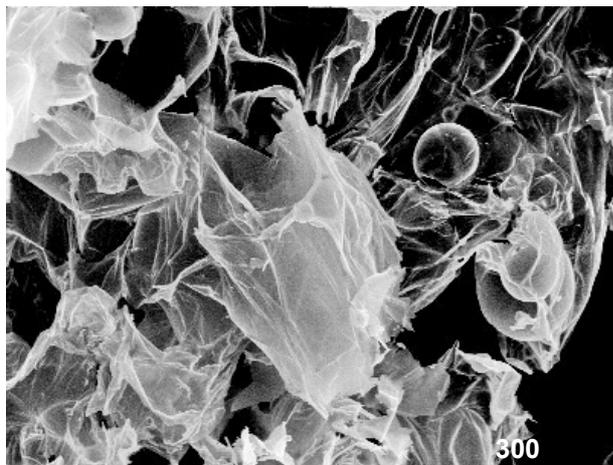


Рис.4. Пенококкс на основе композиции с боратом бария

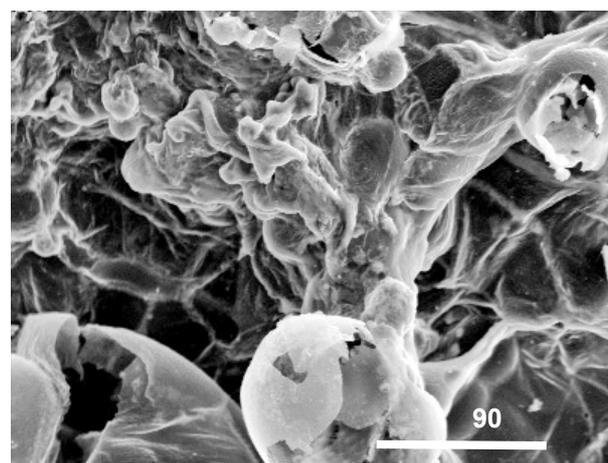
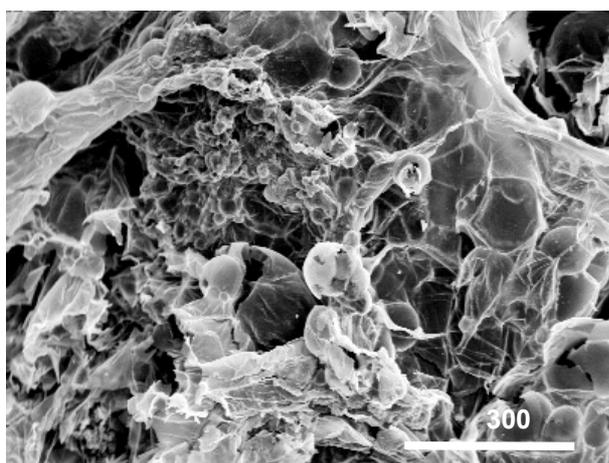


Рис.5. Пенококкс на основе композиции с боратом цинка

Гидроксиды металлов. В случае гидроксида магния (рис.6а) пенококкс формируется в пенно-пузырьковую структуру, в которой сферические пузырьки образуют непрерывную матрицу с достаточно узким распределением по размерам, не превышающим 40 мкм. В случае гидроксида алюминия (рис.6б) пузырьки как таковые отсутствуют, можно лишь говорить о непрерывной низкоплотной матрице, состоящей из образований, напоминающих осколки ламелей и усов, и содержащей полости – разрывы размером порядка 100 мкм.

Графит. В композициях с графитом (рис.7) в структуре пенококкса в основном присутствует расширенный графит в разных формах, которые условно можно обозначить как «желуди», «еловые шишки», «гусеницы». Эти образования имеют размеры в поперечнике до 300 мкм, а в «длинной» части – до 1000 мкм. Эти образования сами по себе пористы, отделены друг от друга

Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е., Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококкса
на основе органо-неорганических составов

большими полостями (протяженностью до 300 мкм). По-видимому, образующийся в ходе реакций полиароматический углеводород [9, 10], полностью конденсируется на расширяющемся графите.

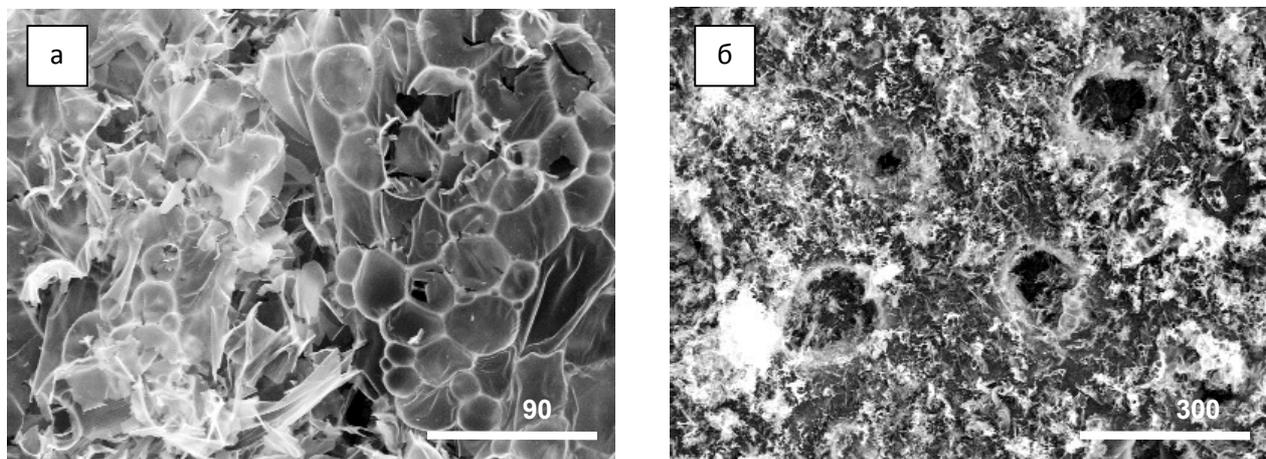


Рис.6. Пенококкс на основе композиции с гидроксидом магния (а) и гидроксидом алюминия (б)

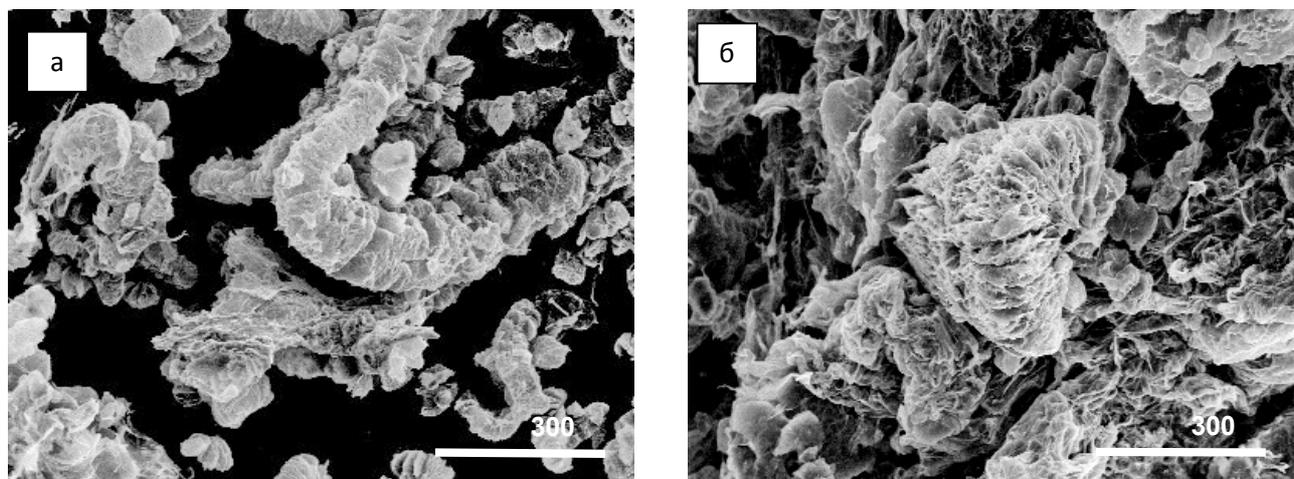


Рис.7. Пенококкс на основе композиции с графитами JLS-GR-1002 (а) и JLS-GR-803 (б)

Цеолит. Пенококкс композиции с цеолитом (рис.8а) состоит из протяженных областей (500 мкм и более), включающих осколки плоских и арочных ламелей протяженностью до 90 мкм и стержнеподобных образований длиной до 30 мкм и диаметром порядка 1,5 мкм, и полостей размером до 100 мкм.

Триполифосфат Na. Пенококкс композиции с триполифоссфатом натрия (рис.8б) представляет собой достаточно рыхлую массу с ячейками до 40 мкм. В этой массе можно видеть сплошные образования неправильной формы с

Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е., Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококкса
на основе органо-неорганических составов

размером вдоль большей оси до 30 мкм, эти образования упакованы рыхло и случайным образом. Ламели и усы отсутствуют.

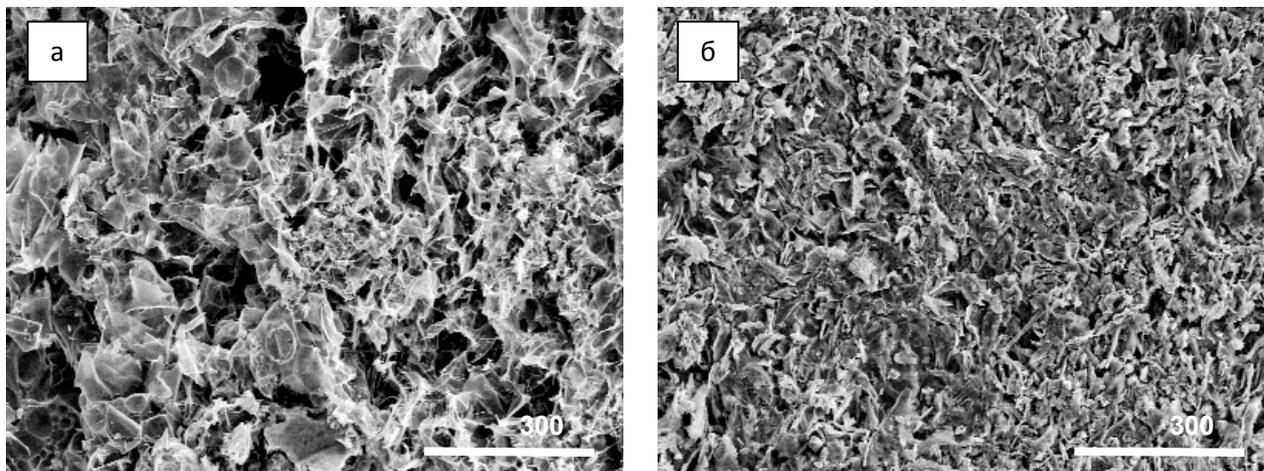


Рис.8. Пенококкс на основе композиции с цеолитом (а) и триполифосфатом натрия (б)

Этилсиликат. Пенококкс композиции с этилсиликатом (рис.9) состоит из участков рыхлой массы и цепочечных структур, сформированных из элементов неправильной формы. В этой массе имеются свободные полости размером до 100 мкм.

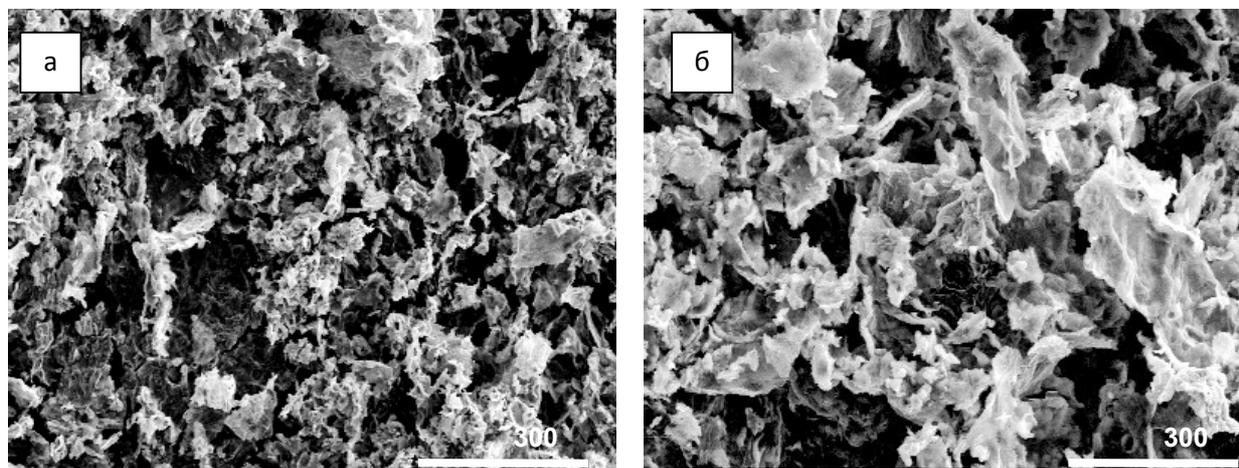


Рис.9. Пенококкс на основе композиции с этилсиликатом при различном увеличении (а, б)

Элементный состав пенококкса

Из табл.2, где представлена информация об элементном составе пенококсов, видно, что концентрация основных элементов относительно

Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е., Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококса
на основе органо-неорганических составов

исходной композиции изменяют далеко не все наполнители. Так, этилсиликат, цеолит Na, гидроксид алюминия и диоксид титана практически не изменяют соотношения элементов связующего. Диоксид титана, борат бария и графит повышают выход углерода и снижают содержание фосфора и кислорода. Борат цинка и триполифосфат натрия – повышают концентрацию кислорода и понижают содержание углерода и фосфора. Гидроксид магния – заметно повышает концентрацию фосфора и понижает концентрацию кислорода и углерода.

Таблица 2

Концентрация элементов пенококса для разных наполнителей

№	Наполнитель	Содержание элементов, ат. %			
		P	O	C	наполнитель
1	Без наполнителя	13,2	37,7	49,1	-
2	Диоксид титана	12,3	39,5	44	3,8 (Ti)
2*	Диоксид титана	5,3	34,3	57,4	2,8 (Ti)
3	Борат бария	11,7	35,3	52,8	0,2 (Ba)
4	Борат цинка	15	38,7	43,7	2,0 (Zn)
5	Гидроксид магния	15,1	35,7	45,4	3,4 (Mg)
6	Гидроксид Al	6,7	39,2	50,9	3,0 (Al)
7	Графит JLS-GR-1002	8,2	32,5	57,9	-
8	Графит JLS-GR-803	9,1	34,3	55,8	-
9	Цеолит Na	11,7	37,4	45,4	1,3(Na); 2,1(Al); 2,1(Si)
10	Натрийфосфат	14,8	41	40,6	3,2 (Na)
11	Этилсиликат	12	37	46,5	3,6 (Si); 0,1 (Ca)

* (зола)

Сравнительные структурные исследования двух разных стадий превращения – стадии карбонизации пенококса и стадии образования золы – выполнены на композиции с диоксидом титана. Можно отметить, что в золе, по сравнению с коксом, более чем в два раза (на 60%) уменьшается концентрация фосфора, незначительно уменьшается ($\approx 13\%$) концентрация кислорода и значительно ($\approx 30\%$) возрастает концентрация углерода. Поскольку при отжиге кокс→зола поперечные размеры ребер увеличиваются (диаметр возрастает с 1 до 5 мкм), то можно полагать, что материал ламелей при термической перестройке кокса в золу практически весь перемещается на ребра. Усы в коксе и золе – это прямолинейные отрезки и тройные ветвления, а также другие фрагменты разрушенных ячеек пены: кольца и дуги различного диаметра.

Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е., Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококса
на основе органо-неорганических составов

Обсуждение результатов

Еще в 1951г. было высказано предположение [3], что некоторые инертные наполнители (диоксид титана, гипс, сульфид цинка, глина и т.д.) способны играть роль *зародышеобразующего* агента для пены. О том, что некоторые наполнители, разлагающиеся при высоких температурах и выделяющие газообразные вещества (CO_2 , H_2O и др.), способны играть роль *газообразующего* агента стало ясно к середине 80-х годов прошлого века. Например, типичный представитель этого класса – тригидрат оксида алюминия [4] используется для снижения горючести полимеров. И, наконец, сравнительно недавно стала очевидной еще одна роль наполнителя – *элемента* в формирующемся вспененном коксе [5].

С точки зрения действия наполнителей как *зародышеобразователей* пенной структуры кокса, изученные нами соединения можно разделить на две группы:

а) способствующие образованию пенной структуры кокса – это диоксид титана, бораты бария и цинка и гидроксид магния;

б) подавляющие образование пены – это гидроксид алюминия, вспучивающийся графит, цеолит, триполифосфат натрия и этилсиликат.

Соединения первой группы действуют как достаточно активные зародышеобразователи пенной структуры кокса, способствуя формированию регулярной и устойчивой пены в сравнении с пенококсом на основе композиции, не содержащей наполнитель. В присутствии диоксида титана формируется полиэдрическая пена, ячейки которой состоят из граней и ребер. Кокс, вспененный в присутствии боратов, (бораты содержат кристаллизационную воду) обнаруживает сферические и полиэдрические пузырьки. Кокс в присутствии гидроксида магния – имеет сферические пенные ячейки. Наиболее эффективными зародышеобразователями пены можно назвать диоксид титана и гидроксид магния. Диоксид титана способствует образованию полиэдрической пены, гидроксид магния – формированию мелкоячеистой пены со сферическими пузырьками размерами до 40 мкм и с узким распределением по размерам. Можно полагать, что отличие в формате вспенивания между композициями с диоксидом титана и гидроксидом магния заключается в следующем. Диоксид титана действует как зародышеобразователь в виде частиц размером порядка 1 мкм за счет специфической кислотно-щелочной природы поверхности. Гидроксид магния, представляющий собой тригональные кристаллы со слоистой решеткой, дегидратируется в диапазоне температуры 340-380 °С с образованием оксида магния, имеющего октаэдрическую кристаллическую структуру. При дегидратации частицы слоистого гидроксида разрушаются, то есть происходит своеобразное самодиспергирование наполнителя. И в качестве

*Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е., Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококса
на основе органо-неорганических составов*

зародышеобразователя пены выступает мелкодисперсный оксид магния. Можно также полагать, что магний может встраиваться в конденсационные коксовые структуры [5] через образование соединений с продуктами разложения полифосфата аммония (как показано выше пенококс на основе композиции с гидроксидом магния имеет самое высокое содержание фосфора).

Надо отметить, что диоксид титана и другие соединения из первой группы в композиции действуют именно как структурирующие коксовую пену агенты без особого влияния на коэффициент вспенивания. Очевидно, что чем лучше диспергирован наполнитель в композиции и чем равномернее распределен по объему расплава, тем будут «комфортнее» условия для зародышеобразования, а, значит, пена будет более регулярной и однородной. Можно также с определенной долей вероятности полагать, что указанные наполнители могут также служить зародышами новой фазы (структурирующими агентами) при переходе жидкой фазы (золя) кокса в гель.

Говоря о второй группе соединений, подавляющих образование пены в коксе, надо отдельно сказать о вспучивающемся графите. Об успешном применении терморасширяющихся графитов в составе полиизоцианат-полиуретановых пен сообщается в работе [11]. Наши электронно-микроскопические исследования показали, что вспучивающийся (терморасширяющийся) графит навязывает коксу свою собственную структуру, подавляя при этом вспенивание собственно органо-фосфатного состава. Как было уже отмечено выше, образующиеся продукты разложения и реакций компонентов вспенивающе-карбонизирующей фазы при высокой температуре могут конденсироваться на графите. Графит JLS-GR-1002 имеет температуру начала расширения 190 °С и коэффициент расширения равный 35. Но процесс расширения этого графита, начинающийся задолго (примерно на 100 °С) до температурного диапазона совместного разложения компонентов вспенивающейся фазы (согласно термогравиметрическим данным температурный диапазон интенсивного совместного разложения полифосфата аммония, пентаэритрита и меламина лежит в границах 300-350 °С [12, 13]), способен привести только к деформированию компонентов, находящихся при температуре расширения графита в расплаве, и смещению твердых компонентов. При увеличении объема частицы графита должны создавать объемы обедненной концентрации вспенивающих компонентов и, конечно, – и сгустки этих компонентов, что должно сопровождаться резкой неоднородностью при вспенивании. Это (образование островной пены) и наблюдается (согласно табл.1) при нагревании композиции с графитом JLS-GR-1002. То есть графит JLS-GR-1002 совсем не годится для композиций рассматриваемого типа. Графит JLS-GR-803 начинает расширяться при температуре 300 °С (с коэффициентом расширения 70), при температуре начала интенсивного разложения и вспенивания органо-фосфатного состава, что и обеспечивает совместное действие увеличение коэффициента вспенивания до

*Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е., Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококса
на основе органо-неорганических составов*

22. Вспенивание имеет достаточно гомогенный характер, каплевидный профиль пены свидетельствует о ее текучести в процессе формирования. По-видимому, в лако-красочных композициях на основе терморасширяющегося графита вполне достаточно пленкообразователя, например, поливинилацетата, а вспенивающее-карбонизирующая фаза в этом случае излишня или требуется в гораздо меньшем количестве (по отношению к пленкообразователю).

Достаточно неожиданным следует признать результат вспенивания композиции с триполифосфатом натрия. Исходя из общих соображений, он должен действовать как ПАВ на стенки пенных ячеек, то есть стабилизировать их. Возможно, что использованная концентрация слишком высока для данного продукта. Поскольку образующийся в его присутствии пенококс обладает очень высокой текучестью, то в данной концентрации он, видимо, просто его пластифицирует. К тому же, если предположение о стабилизирующей роли триполифосфата натрия справедливо, то он, возможно, и мог бы выполнить свою стабилизирующую миссию, но он не обладает при этом зародышеобразующим действием.

Цеолиты увеличивают твердый остаток при отжиге композиций полифосфата аммония с пентаэритритом. Как полагают авторы работы [14] цеолиты способны катализировать реакцию этерификации между полифосфатом аммония и пентаэритритом при температуре ниже 250°C и усиливать сшивание и коксование посредством SiO_2 and Al_2O_3 , получаемых при разложении цеолитов при температуре более 250°C . Но, как показали структурные исследования, процессы дегидратации цеолитов, протекающие при температуре ниже температуры образования расплава, скорее способствуют разрушению матрицы, но не способствуют образованию пенной структуры.

Пенококсы с графитом JLS-GR-1002, цеолитом и триполифосфатом натрия, имеющие на микроуровне вид рыхлого, бесструктурного материала, и на макроуровне (табл.1) показывают несовершенные морфлогические формы («островное» вспенивание) и высокую текучесть пенококса в процессе формирования. Бесструктурный на микроуровне пенококс с этилсиликатом образует не текучий пирамидальный пенококс, но не влияет на коэффициент вспенивания (относительно исходного состава), хотя и несколько увеличивает время достижения предельной температуры.

Таким образом, соединения второй группы направляют формирование кокса совершенно по другому пути, к архитектуре, далекой от пенных конструкций. Надмолекулярную структуру кокса на основе этих соединений можно отнести к зернисто-пористой. Маловероятно, чтобы такой кокс обладал идеальными механическими характеристиками.

Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е., Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококса
на основе органо-неорганических составов

В органо-амоний-фосфатных композициях, в которых вспенивающе-карбонизирующая фаза традиционно включает полифосфат аммония, пентаэритрит и меламин (основной газообразующий агент, хотя и другие компоненты также при разложении выделяют газы в меньшем количестве) отсутствует смысл использования дополнительного газообразующего агента в виде наполнителя. Скорее всего, он будет способствовать разрушению пенной структуры. Действительно, композиция с гидроксидом алюминия, который интенсивно дегидратирует уже при температуре 220-290 °С, кокс не обнаруживает пенной структуры, но имеет вид рыхлой взбухшей массы. Хотя и показывает неплохой коэффициент вспенивания, а пенококс имеет малую текучесть. Композиция с гидроксидом магния, имеющим максимальную скорость дегидратации при температуре 340-380 °С, то есть внутри интервала температуры разложения и интенсивного пенообразования вспенивающе-косообразующей фазы, оказывает, как сказано выше, влияние на пенную структуру, но коэффициент вспенивания при этом уменьшается, правда пенококс в ходе формирования имеет малую текучесть. Можно полагать, что в данной композиции различие между гидроксидом алюминия и гидроксидом магния заключается в том, что первый относительно второго разлагается при меньшей температуре, содержит и выделяет большее количество воды и, наконец, превосходит по валентности. Похожие с гидроксидом алюминия эффекты показывают цеолит и этилсиликат.

Подводя итог, можно сказать, что характер вспенивания определяется не просто наличием твердых частиц со своей границей раздела в расплаве-растворе, но в значительной степени (как и в большинстве поверхностных явлений) химией твердой поверхности наполнителя. Оксиды металлов (диоксид титана, оксид магния, образующийся в результате разложения гидроксида), борные соли металлов (бария и цинка) можно считать эффективными зародышеобразователями пенококса в композициях изученного состава. Силикаты (алюмосиликат натрия и этилсиликат) и графиты как зародыши пены малоэффективны. Разлагающиеся при высокой температуре наполнители и вступающие в реакцию с продуктами, образующими конденсированную фазу, могут представлять интерес с точки зрения увеличения массы последней. Но использование разлагающихся при высокой температуре наполнителей и увеличивающих количество продуктов в газовой фазе в данных композициях малоэффективно, поскольку рассматриваемая здесь вспенивающее-коксообразующая триада (полифосфат аммония, меламин, пентаэритрит) и сама выделяет значительно количество паров и газов, большая часть которых улетучивается из системы¹. Можно, конечно, проверить эффективность таких наполнителей при совсем малом количестве вспенивающее-коксообразующей фазы. Известно эффективное использование таких наполнителей в натрий-силикатных вспучивающихся композициях.

*Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е, Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококса
на основе органо-неорганических составов*

Вспучивающиеся наполнители (окисленные графиты) навязывают свою структуру и не усиливают действия вспенивающее-коксующей триады, а скорее уничтожают его. Расширяющиеся графиты могут быть эффективны в полимерном связующем, и такой опыт имеется, например, на полиуретанах [11], но применение к другим полимерным связующим требует изучения.

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

Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е., Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококкса
на основе органо-неорганических составов

Библиографический список:

1. *Schartel B.* Flame Retardancy Mechanisms: Some Comments to the Role of the Surface. Proceedings of Conference "Fire Retardant Coatings III". Berlin.: Vincentz. P.1-19.
2. *Ненахов С.А., Пименова В.П.* Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония // Пожаровзрывобезопасность. 2010. № 8. С.11- 58.
3. *Scholz H.A., Savill E.E.* U.S. pat.2,566,964 assigned to US Gypsum Company. September 1951.
4. *Khanna Y.P., Pearce E.M.* Flammability of Polymers. Applied Polymer Sci. ACS symposium series. Second edition. Ed. Tess R.W. Washington. 1985. P.305-319.
5. *Levchik G.F, Selevitch A.F., Levchik S.V. and Lesniskovich A.I.* Thermal behaviour of ammonium polyphosphate – inorganic compound mixtures // Part I. Talc. Thermochimica Acta. 1994. 239. P.41-49.
6. *Чалых А.Е., Алиев А.Д., Рубцов А.Е.* Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ. Наука. М.: 1998.
7. *Futterer Th.* New Developments in Intumescent Fire-Protection-Combinations for Thermoplastic. Proceeding II European Conference 'Fire Retardant Coating II' Berlin. 2007. P.69-101.
8. *Ненахов С.А., Пименова В.П.* Экспериментальное изучение влияния толщины вспенивающихся покрытий на огнезащитную эффективность // Пожаровзрывобезопасность. 2011. № 5. С.2-9.
9. ГОСТ 30247.0-94. Конструкции строительные. Методы испытаний на огнестойкость. Общие требования.
10. *Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R.* Carbonization mechanisms resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system // Carbon. 1993. Vol.31. No. 8, P.1219-1294.
11. *Wang Z., Han E., Ke W.* Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating // Progress in Organic Coatings. 53 (2005) 29–37.
12. *Modesti M., Lorenzetta A., Simionia F. and Camino G.* Expandable graphite as an intumescent flame retardant in polyisocyanurate-polyurethane foams // Polymer Degradation and Stability. Volume 77, Issue 2, 2002, P.195-202.
13. *Labuschagne Fr.* // Metal catalysed intumescence of polyhydroxyl compounds. Doctoral Thesis. University of Pretoria. 2004.
14. *Marchal A., Delobel R., Le Bras M., Leroy J.-M., Price D.* Effect of intumescence on polymer degradation // Polymer Degrad. And Stabil. 1994. 44. P.263-272.
15. *Ping Wei, Pingkai Jiang, Zhidong Han, Jianqi Wang.* An Investigation of the Effects of Zeolites on the Thermal Degradation and Charring of APP-PER by TGA-XPS // Journal of Fire Sciences, Vol. 23, No. 2, 173-184 (2005).
16. *Ненахов С.А., Пименова В.П.* Динамика вспенивания огнезащитных покрытий на основе органо-неорганических составов // Пожаровзрывобезопасность. 2011. № 8. С.17-24.

Ненахов С.А., Пименова В.П., Чалых А.Е., Алиев А.Д.
Роль наполнителей в формировании пенококсов
на основе органо-неорганических составов

Reference:

1. Schartel B. Flame Retardancy Mechanisms: Some Comments to the Role of the Surface. Proceedings of Conference "Fire Retardant Coatings III". Berlin: Vincentz. P.1-19.
2. Nenakhov S.A., Pimenova V.P. Physical chemistry of expandable flame retardants based on ammonium polyphosphate // Pozharovzryvobezopasnost. 2010. № 8. P.11-58.
3. Scholz H.A., Savill E.E. U.S. pat.2,566,964 assigned to US Gypsum Company. September 1951.
4. Khanna Y.P., Pearce E.M. Flammability of Polymers. Applied Polymer Sci. ACS symposium series. Second edition. Ed. Tess R.W. Washington. 1985. P.305-319.
5. Levchik G.F., Selevitch A.F., Levchik S.V. and Lesniskovich A.I. Thermal behaviour of ammonium polyphosphate – inorganic compound mixtures // Part I. Talc. Thermochimica Acta. 1994. 239. P.41-49.
6. Chalykh A.E., Aliev A.D., Rubtsov A.E. Electron probe X-ray microanalysis. Science. M.: 1998.
7. Fütterer Th. New Developments in Intumescent Fire-Protection-Combinations for Thermoplastic. Proceeding II European Conference 'Fire Retardant Coating II' Berlin. 2007. P.69-101.
8. Nenakhov S.A., Pimenova V.P. Experimental study of the effect of the thickness of expandable fire-retardant coatings on performance // Pozharovzryvobezopasnost. 2011. № 5. P.2-9.
9. GOST 30247.0-94. Building structures. Methods of test for fire resistance. general requirements.
10. Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R. Carbonization mechanisms resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system // Carbon. 1993. Vol.31. No. 8, P.1219-1294.
11. Wang Z., Han E., Ke W. Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating // Progress in Organic Coatings. 53 (2005) 29–37.
12. Modesti M., Lorenzetta A., Simionia F. and Camino G. Expandable graphite as an intumescent flame retardant in polyisocyanurate–polyurethane foams // Polymer Degradation and Stability. Volume 77, Issue 2, 2002, P.195-202.
13. Labuschagne Fr. // Metal catalysed intumescence of polyhydroxyl compounds. Doctoral Thesis. University of Pretoria. 2004.
14. Marchal A., Delobel R., Le Bras M., Leroy J.-M., Price D. Effect of intumescence on polymer degradation // Polymer Degrad. And Stabil. 1994. 44. P.263-272.
15. Ping Wei, Pingkai Jiang, Zhidong Han, Jianqi Wang. An Investigation of the Effects of Zeolites on the Thermal Degradation and Charring of APP–PER by TGA–XPS // Journal of Fire Sciences, Vol.23, No.2, 173-184 (2005).
16. Nenakhov S.A., Pimenova V.P. Dynamics of foam fire retardant coatings based on organic-inorganic compounds // Pozharovzryvobezopasnost. 2011. № 8. P.17-24.

*Самсонова И.П., Тринеева В.В., Кодолов В.И.
Квантово-химическое исследование процесса взаимодействия
изометилтетрагидрофталевого ангидрида с медь/углеродным нанокompозитом*

УДК 691.175.5/8

САМСОНОВА И.П., магистрант Ижевского государственного технического университета имени М.Т.Калашникова

ТРИНЕЕВА В.В., доцент Ижевского государственного технического университета имени М.Т. Калашникова, к.т.н, старший научный сотрудник ИМ Уро РАН

КОДОЛОВ В.И., профессор Ижевского государственного технического университета имени М.Т.Калашникова, д.х.н.

SAMSONOVA I.P., master student of the Kalashnikov ISTU

TRINEEVA V.V., associate professor of the Kalashnikov ISTU, candidate of technical sciences

KODOLOV V.I., Professor of the Kalashnikov ISTU, doctor of science

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОМЕТИЛТЕТРАГИДРОФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА С МЕДЬ/УГЛЕРОДНЫМ НАНОКОМПОЗИТОМ

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE INTERACTION OF ISOMETHYLTETRAHYDROPHTHALIC ANHYDRIDE WITH COPPER/CARBON NANOCOMPOSITE

В статье ставится задача определить возможность прогнозирования свойств получаемых нанопродуктов, проследить за изменением морфологии, структуры вещества с помощью создания компьютерных моделей молекул. В результате проведения эксперимента удалось зафиксировать изменение в строении исходных веществ при их взаимодействии и выявить характер влияния полученной нанодобавки на модифицируемое вещество.

This article seeks to identify the ability to predict properties of the obtained nano, follow the changes in the morphology, structure of matter by creating computer models of molecules. As a result, the experiment was able to detect a change in the structure of the raw materials in their interaction and to identify the nature of the impact of the resulting nano-additive on modifiable substance.

Ключевые слова: ангидрид, медь/углеродные нанокompозиты.

Key words: anhydride, copper/carbon nanocomposites.

*Самсонова И.П., Тринева В.В., Кодолов В.И.
Квантово-химическое исследование процесса взаимодействия
изометилтетрагидрофталевого ангидрида с медь/углеродным наноккомпозитом*

В последние годы значительно вырос интерес к медь/углеродным наноккомпозитам. Наночастицы металлов в наноккомпозитах играют роль активных центров и стимулируют образование новых связей при внесении их в модифицируемые среды [1]. Модификация позволяет существенно расширить области применения полимерных материалов, придавая им новые свойства.

Возможности наноккомпозитов, как основы жидких наномодификаторов полимерных материалов, широко исследуются. Зачастую в качестве жидких модификаторов эпоксидных смол выступают тонкодисперсные суспензии на основе их отвердителей (полиэтиленполиамина или изометилтетрагидрофталевого ангидрида), при этом с целью прогнозирования воздействия наноккомпозитов на составляющие жидких полимерных композиций применяются компьютерные методы моделирования.

Основная задача эксперимента – определение возможности моделирования процесса модификации полимера (эпоксидной смолы ЭД 20) медь/углеродным (Cu/C) наноккомпозитом в составе тонкодисперсной суспензии на основе изометилтетрагидрофталевого ангидрида при помощи создания компьютерной модели взаимодействия выбранных фрагментов исходных веществ, в сочетании с анализом и интерпретацией процесса получения конечного продукта.

В связи с возможностью визуализации полученных результатов и контроля вероятных состояний основным методом моделирования выбран программный продукт HYPERCHEM. Использовался полуэмпирический метод Zindo 1, так как в этом методе используются стандартные не оптимизированные базисные функции электронных орбиталей и используются некоторые параметры, полученные в эксперименте. Экспериментальные параметры устраняют необходимость расчетов ряда величин и корректируют ошибочные результаты приближений.

Для достижения высокой точности и согласованности квантово-химического моделирования с реальными процессами были использованы фрагменты, с помощью которых можно имитировать свойства реальных компонентов молекулярных систем. Изначально были просчитаны исходные компоненты: фрагмент графеновой плоскости – C_{24} (рис.1а), фрагмент изометилтетрагидрофталевого ангидрида – $C_9H_{10}O_3$ (рис.1б), фрагмент кластера меди.

Самсонова И.П., Тринеева В.В., Кодолов В.И.
 Квантово-химическое исследование процесса взаимодействия
 изометилтетрагидрофталяевого ангидрида с медь/углеродным наноккомпозитом

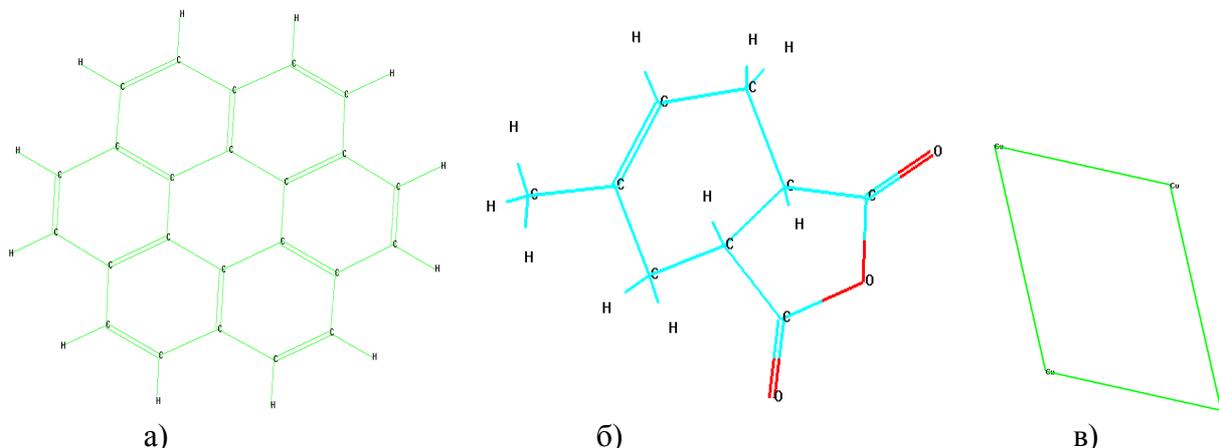


Рис.1. Модель молекулы:
 а) графеновой плоскости (C₂₄);
 б) изометилтетрагидрафталяевого ангидрида – (C₉H₁₀O₃),
 в) меди (Cu)

Таблица 1

Значение длин связей, полученных после расчета
 модели молекулы углеродной плоскости

Тип связи	Значение длин связей, Å	
	после оптимизации	данные справочника
C-C	1,43	1,54
C-H	1,10	1,095

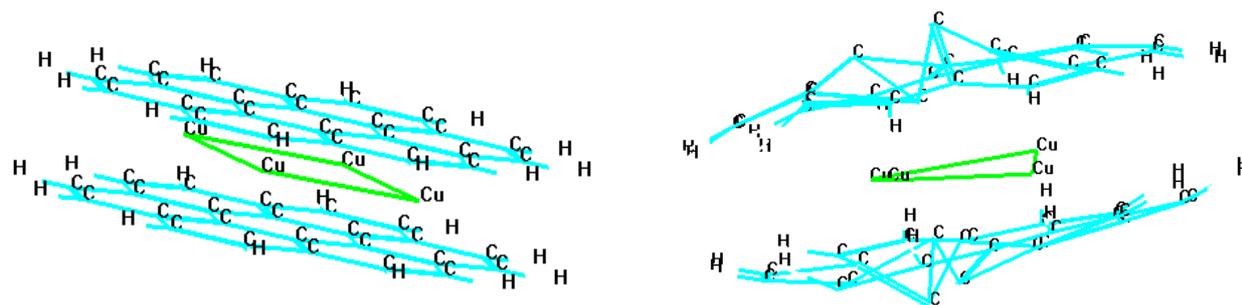
Таблица 2

Значение длин связей, полученные после расчета модели молекулы
 изометилтетрагидрафталяевого ангидрида

Тип связи	Значение длин связей, Å	
	после оптимизации	данные справочника
C-O	1,41	1,43
C-C	1,5	1,54
C-H	1,12	1,095

Дисперсной фазой в исследуемой системе являлся медь/углеродный наноккомпозит. Частицы наноккомпозита представляют собой наночастицы металлов, стабилизированные углеродными оболочками, поэтому поверхность наноккомпозита была представлена как совокупность областей (фрагментов), где углеродная оболочка покрывает кластер металла (рис.2).

Самсонова И.П., Тринеева В.В., Кодолов В.И.
Квантово-химическое исследование процесса взаимодействия
изометилтетрагидрофталевого ангидрида с медь/углеродным наноккомпозитом



а) б)
Рис.2. Модель углерод- медьсодержащей наноструктуры
а) до оптимизации; б) после оптимизации

При внедрении между графеновыми плоскостями кластера меди наблюдается «сворачивание» плоскостей и увеличение С-С связей на внешнем уровне до 1,82 Å. Также наблюдается появление деформаций на графеновой плоскости, особенно в центральной части. Так, длина связи С-С в зоне внутреннего кольца увеличивается до 2,28 Å, а связь С=С – до 1,62 Å. Деформированность графеновых плоскостей, искусственно созданная с помощью внедрения между ними медного кластера, может положительно влиять на электронные, механические и упругие свойства основного материала [2, 3].

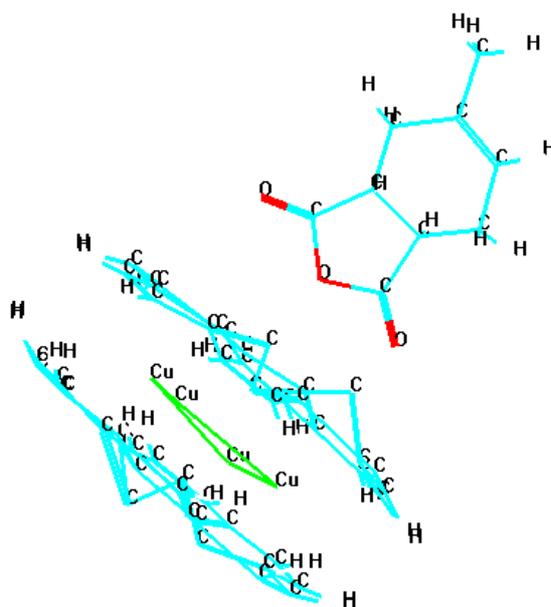


Рис.3. Расчет взаимодействия углерод/медьсодержащей наноструктуры
и изометилтетрагидрофталевого ангидрида

При взаимодействии изометилтетрагидрофталевого ангидрида и углерод-медьсодержащей наноструктуры происходит ориентация С-О отвердителя на С-С связи графеновой плоскости (рис.3), сопровождающаяся изменениями длин связей, сравнительный анализ которых до и после оптимизации указывает на

*Самсонова И.П., Тринеева В.В., Кодолов В.И.
Квантово-химическое исследование процесса взаимодействия
изометилтетрагидрофталевого ангидрида с медь/углеродным нанокompозитом*

то, что между фрагментами НК и отвердителя образовались устойчивые координационные связи [4], что может способствовать увеличению подвижности водорода ОН-групп эпоксидной смолы и может положительно повлиять на процессы отверждения, например, повысить степень конверсии эпоксидных групп при отверждении эпоксидных полимеров, а также положительно сказаться на эксплуатационных свойствах отверженных полимеров [5].

Таким образом, квантово-химическое моделирование показало, что имеет место взаимодействие отвердителя изометилтетрагидрофталевого ангидрида с медь/углеродным нанокompозитом за счет ориентации кислородов кольца на углеродную оболочку нанокompозита с уменьшением стабильности кольца. Последнее может оказать существенное влияние на отверждение эпоксидной смолы. Поэтому можно ожидать при соответствующей самоорганизации в композиции увеличение прочности и теплоемкости отвержденного эпоксидного полимера. По эксперименту [8] получается, что предел прочности на разрыв исследуемых образцов повысился не менее чем на 30%, а термостабильность в среднем выросла на 100 °С.

<i>Контакты</i> <i>Contact information</i>	<i>e-mail: gism@istu.ru</i>
---	------------------------------------

Самсонова И.П., Тринеева В.В., Кодолов В.И.
Квантово-химическое исследование процесса взаимодействия
изометилтетрагидрофталевого ангидрида с медь/углеродным нанокompозитом

Библиографический список:

1. Кодолов В.И., Чашкин М.А., Ляхович А.М. Исследование структурных особенностей эпоксидных композиций холодного отверждения модифицированных медь/углеродным нанокompозитом // Нанотехника, 2012.
2. <http://www.nanonewsnet.ru/news/2010>.
3. Беленков Е.А., Зинатулина Ю.А. Топологические дефекты графеновых слоев // М., 2010.
4. Ахметшина Л.Ф. Разработка метода функционализации металл/углеродных нанокompозитов и способов получения суспензий на их основе для модификаций композиционных материалов // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. - Пермь, 2011.
5. Чашкин М.А. Особенности модификации металл/углеродными нанокompозитами эпоксидных композиций холодного отверждения и исследование свойств полученных полимерных композиций // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. - Пермь, 2012.
6. Вахрушев А.А., Федотов А.Ю., Шушков А.А., Шушков А.В. Моделирование формирования наночастиц металлов, исследование структурных, физико-механических свойств наночастиц и нанокompозитов // Известия ТГУ. Естественные науки, 2011.
7. Shenogina N.B., Tsige M., Mukhopadhyay S.M., Patnaik S.S. Molecular modeling of thermosetting polymers: effects of degree of curing and chain length on thermo-mechanical properties // 18th International Conference on Composite Materials.
8. Кодолов В., Тринеева В., Чашкин М., Захаров А. Модификация материалов на основе эпоксидных смол металл-углеродными анокompозитами // Российские нанотехнологии, 2011.

Самсонова И.П., Тринева В.В., Кодолов В.И.
Квантово-химическое исследование процесса взаимодействия
изометилтетрагидрофталевого ангидрида с медь/углеродным нанокompозитом

Reference:

1. *Kodolov V.I., Chashkin M.A., Liakhovich A.M.* Study of the structural features of cold-curing epoxy compositions of modified copper/carbon nanocomposite // Nanotechnics 2012.
2. <http://www.nanonewsnet.ru/news/2010>.
3. *Belenkov E.A., Zinatulina Y.A.* Topological defects in graphene layers // Moscow, 2010.
4. *Ahmetshina L.F.* Development of a method of functionalization metal/carbon nanocomposites and methods of obtaining suspensions on their basis for modifications of composite materials // dissertation for the degree of candidate of technical sciences. - Perm, 2011.
5. *Chashkin M.A.* Features modified metal/carbon nanocomposite epoxy compositions cold curing and characterization of polymeric compositions obtained // Thesis for the degree of candidate of technical sciences. - Perm, 2012.
6. *Vakhrouchev A.A., Fedotov A.Y., Shushkov A.A., Shushkov A.V.* Modeling the formation of metal nanoparticles, the study of structural, physical and mechanical properties of nanoparticles and nanocomposites // Proceedings of TSU. Natural Sciences, 2011.
7. *Shenogina N.B., Tsighe M., Mukhopadhyay S.M., Patnaik S.S.* Molecular modeling of thermosetting polymers: effects of degree of curing and chain length on thermo-mechanical properties // 18th International Conference on Composite Materials.
8. *Kodolov V., Trineeva V., Chashkin M., Zakharov A.* Modification of the materials based on epoxy resins, metal-carbon anokompозитami // Russian Nanotechnology, 2011.

*Строганов В.Ф., Амельченко М.О.
Исследование влияния модифицированного наполнителя
на защитные свойства ВД-ЛКМ*

УДК 676.6

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

АМЕЛЬЧЕНКО Максим Олегович, аспирант Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

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

AMELCHENKO Maxim O., post-graduate student of the Kazan state architectural-building University, Kazan, Russia

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ВД-ЛКМ

RESEARCH OF THE FILLER MODIFICATED BY ULTRASOUND ON PROTECTIVE PROPERTIES OF WATER-BORNE PAINT

В статье рассмотрено влияние модифицированного ультразвуком наполнителя – каолина, на защитные свойства водно-дисперсионных стирол-акриловых полимерных защитных покрытий (ЗПК). Показано, что частичная замена в композиции исходного каолина в количестве 50% модифицированным, способствует повышению ряда технологических характеристик ЗПК. Установлено, что обработанный ультразвуком каолин обладает адсорбционными свойствами, что ухудшает свойства покрытий, полученных с использованием данного наполнителя.

In article influence of the kaolin modified by ultrasound on the protective properties of styrene-acrylic water-borne coatings is considered. It is shown that partial replacement in composition of an initial kaolin in number of 50% by modified promotes increase of a number of technical characteristics of protective coatings. It is established that the kaolin processed by ultrasound possesses the adsorptive properties that worsens properties of the coatings received with use of this filler.

Ключевые слова: полимерные стирол-акриловые защитные покрытия, обработка ультразвуком, каолин, адсорбция.

Key words: polymeric styrene-acrylic protective coatings, ultrasound processing, kaolin, adsorption.

Строганов В.Ф., Амельченко М.О.
Исследование влияния модифицированного наполнителя
на защитные свойства ВД-ЛКМ

Введение

Традиционно для защиты строительных конструкций и сооружений, вот уже более 50 лет, используют лакокрасочные материалы на основе органических растворителей. Однако, использование таких ЛКМ является токсичным для человека и вредным для окружающей среды.

Одним из методов решения данной проблемы является разработка и применение лакокрасочных материалов на водной основе (ВД-ЛКМ). В настоящее время рынок ВД-ЛКМ представлен широким спектром защитных материалов не уступающим по своим свойствам покрытиям на основе органорастворимых смол (табл. 1).

Таблица 1

Достоинства и недостатки ВД и органорастворимых ЛКМ

Органорастворимые		Водно-дисперсионные	
Преимущества	Недостатки	Преимущества	Недостатки
Хорошая атмосферостойкость	Испарение вредных органических растворителей	Снижение затрат на утилизацию отходов: простота чистки оборудования и др.	Необходимость плюсовых температур при хранении и транспортировке с целью предотвращения замерзания
Высокая адгезия	Долгое время высыхания	Высокие защитные характеристики	Требует специальной подготовки поверхности
Низкие требования к подготовке поверхности	Отсутствие возможности покрытия «дышать»	Снижение выбросов органических летучих соединений	
		Быстрое высыхание	
		Способность покрытий «дышать»	

Для устранения недостатков и с целью повышения защитных и эксплуатационных характеристик активно ведутся исследования по модификации полимерного связующего, минеральных наполнителей и т.д.

Наиболее распространенными в строительной отрасли являются лакокрасочные материалы на основе стирол-акрилового связующего [1, 2]. Выбор таких материалов обусловлен высокими защитными характеристиками покрытий на их основе, а также низкой стоимостью. Модификации акриловых связующих не исследованы до конца, что обуславливает их перспективность на рынке ЛКМ.

*Строганов В.Ф., Амельченко М.О.
Исследование влияния модифицированного наполнителя
на защитные свойства ВД-ЛКМ*

Наполнение лакокрасочных композиций в большинстве случаев осуществляется минеральными порошками силикатной природы: слюда, тальк, каолин и т.д. Их выбор часто обусловлен экономическими факторами – удешевление стоимости конечного продукта, а также приданием ему требуемых защитных характеристик [3, 4]. Однако их избыточное количество в композиции негативно сказывается на ряде технологических и эксплуатационных показателей, таких как укрывистость, белизна, водопоглощение и т.д. Поэтому производители осуществляют варьирование количества различных наполнителей, что позволяет добиться минимального ухудшения защитных свойств ЗПк.

Однако такой способ решения проблемы не всегда позволяет добиться требуемых характеристик для полимерного наполненного покрытия, в результате чего оно может оказаться не целесообразным к применению в той или иной ситуации. Это одна из причин обуславливающих поиск путей для увеличения защитных свойств ЗПк, одним из которых является модификация наполнителя.

Объекты и методы исследования

В качестве стирол-акриловых пленкообразующих веществ выбраны дисперсии производства ООО ПКФ «Оргхимпром» (г.Дзержинск) марки «Лакротэн Э-244» и «Лакротэн Э-25».

Наполнителями выступали традиционные минеральные порошки: микротальк, микрокальцит, мел и исследуемые: каолин, каолин обработанный ультразвуком (УЗ).

Для проведения исследований разработаны два варианта рецептуры. Первая содержала немодифицированный каолин; вторая немодифицированный каолин, замененный на 50% обработанным ультразвуком каолином.

Водно-дисперсионные лакокрасочные композиции получали следующим способом:

- предварительно смешивали сухие компоненты в заданных соотношениях, затем добавляли дистиллированную воду и функциональные добавки, для получения пигментной пасты;
- полученную массу помещали в диссоolver и перемешивали при скорости $n=2000$ об/мин в течение 60 мин.;
- затем полученную пасту смешивали с пленкообразующим веществом – связующим, в соотношении 1:0,5 (пигментная паста:связующее).

Для получения сформированного покрытия, обладающего заданными защитными характеристиками, образцы выдерживали при температуре 60 °С в течение 2 часов.

Строганов В.Ф., Амельченко М.О.
Исследование влияния модифицированного наполнителя
на защитные свойства ВД-ЛКМ

Обсуждение результатов

Одним из важных параметров лакокрасочной композиции является укрывистость, особенно актуальным он становится, когда стоит задача защиты больших конструкций и сооружений. Определение данной характеристики проводили согласно ГОСТ 8784-75, результаты испытаний представлены ниже (рис.1).



Рис.1. Зависимость укрывистости защитных Пк на основе стирол-акриловых пленкообразователей (Э-244, Э-25) от содержания модифицированного наполнителя

Анализируя полученные данные можно сделать вывод, что применение УЗ каолина позволят снизить значение показателя укрывистости в среднем на 7-8%. Наиболее лучшие результаты достигаются при использовании в качестве пленкообразователя дисперсии марки Э-244. Преимущественно данный эффект объясняется равномерным распределением частиц в композиции.

Для подтверждения высказанной гипотезы проводились испытания на смываемость (рис.2), в результате которых установлено что защитные покрытия на основе эмульсии Э-25 имеют значение смываемости больше, чем покрытия на основе Э-244, что косвенно подтверждает ранее высказанное предположение. Однако, при этом можно наблюдать повышенные значения у покрытий с использованием модифицированного наполнителя.

Данный эффект можно объяснить предположительно недостаточным количеством пленкообразующего вещества в составе композиции. Ввиду того, что УЗ каолин обладает высокой удельной поверхностью, следует предположить возможность увеличения сорбционных свойств наполнителя. В

Строганов В.Ф., Амельченко М.О.
Исследование влияния модифицированного наполнителя
на защитные свойства ВД-ЛКМ

результате формирования покрытия, часть макромолекул полимерной матрицы сорбируется поверхностью наполнителя, не обеспечивая достаточного взаимодействия и «обволакивания» всех твердых компонентов композиции, в результате чего при воздействии на защитное полимерное покрытие сил механического характера происходит отделение частиц наполнителя из его структуры.

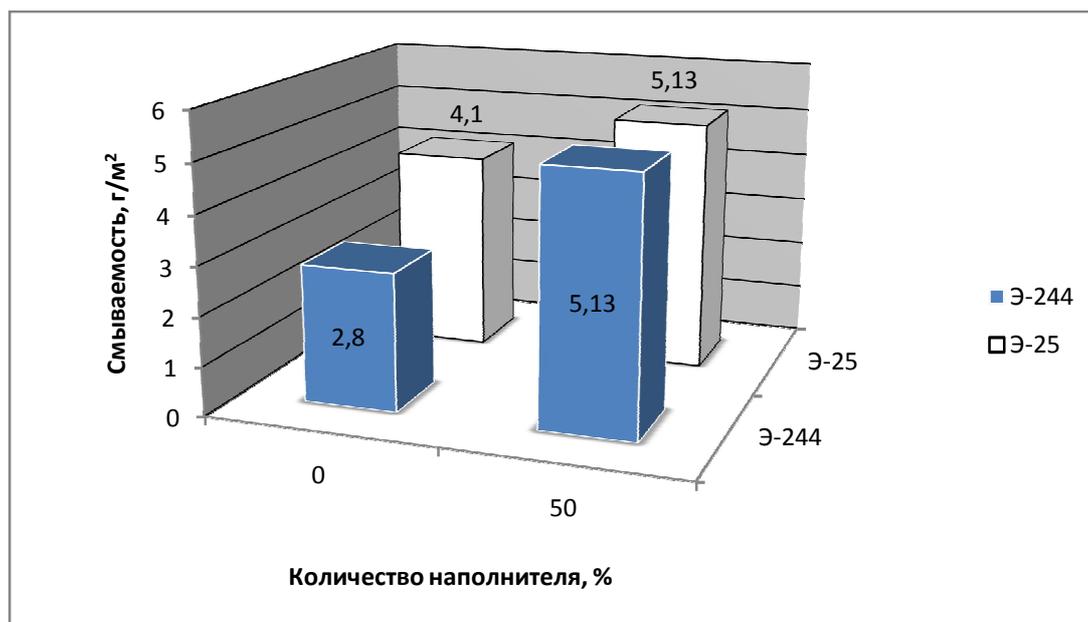


Рис.2. Зависимость смываемости защитных Пк на основе различных стирол-акриловых пленкообразователей (Э-244, Э-25) от содержания модифицированного наполнителя

С целью установления сорбционных свойств, проводились дериватографические исследования УЗ каолина после выдержки его при обычных условиях – 22 °С (рис.3), и после выдержки в течение часа при 130 °С (рис.4).

Присутствие характерного пика (рис.3) в интервале температур 0-100 °С на кривой изменения массы (TG) и отсутствие его на этой же кривой в данном промежутке, после сушки при 130 °С (рис.4), позволяет сделать вывод о сорбировании атмосферной влаги наполнителем после его модификации, что предьявляет особые условия его хранения.

Важным показателем любого защитного полимерного материала, защищающего конструкцию от внешних воздействий, является водопоглощение. С целью выявить влияние обработанного ультразвуком каолина на водопоглощение защитных покрытий, проводились исследования по ГОСТ 21513-76 (рис.5).

Строганов В.Ф., Амельченко М.О.
Исследование влияния модифицированного наполнителя
на защитные свойства ВД-ЛКМ

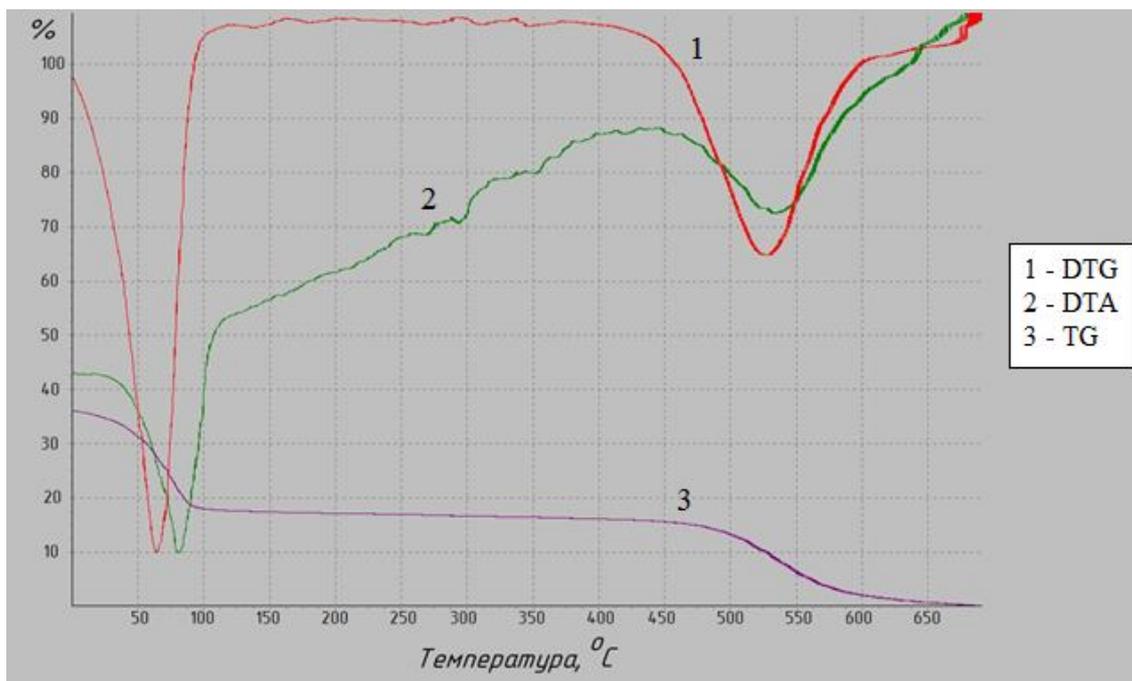


Рис.3. Дериватографические исследования каолина, выдержанного при обычных условиях (чувствительность прибора 200 мг, скорость нагрева 10 °С/мин)

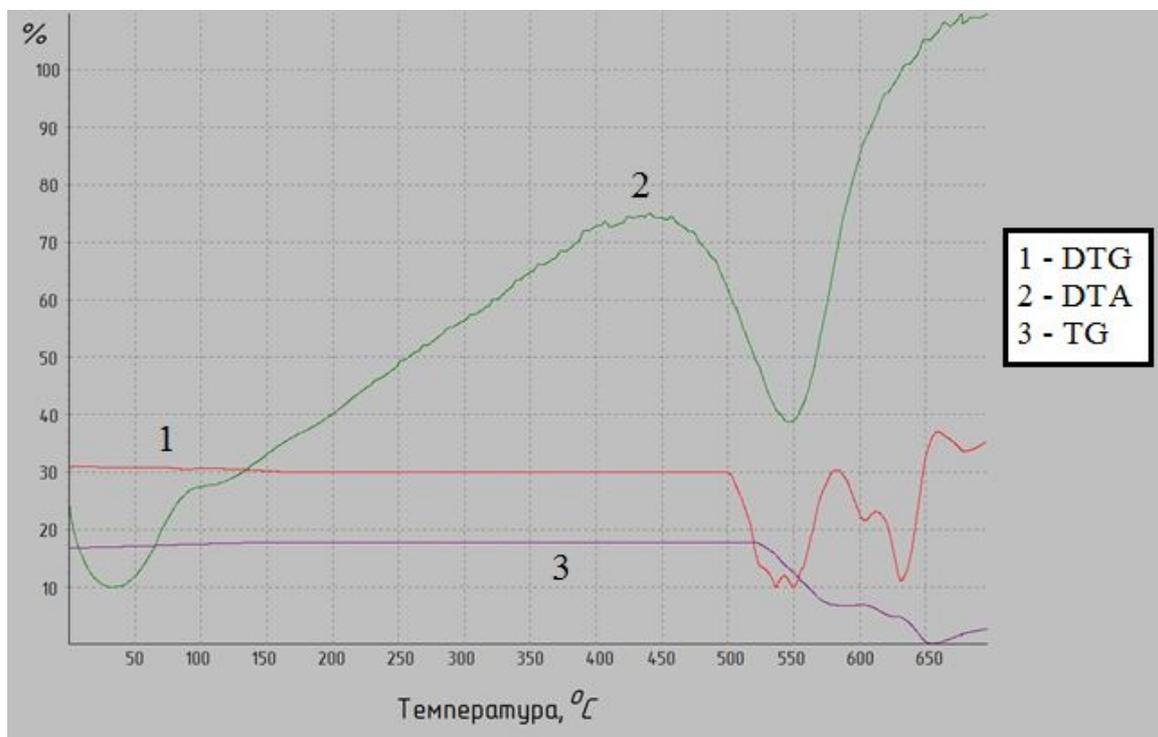


Рис.4. Дериватографические исследования каолина, выдержанного при 130 °С (чувствительность прибора 200 мг, скорость нагрева 10 °С/мин)

Строганов В.Ф., Амельченко М.О.

Исследование влияния модифицированного наполнителя на защитные свойства ВД-ЛКМ

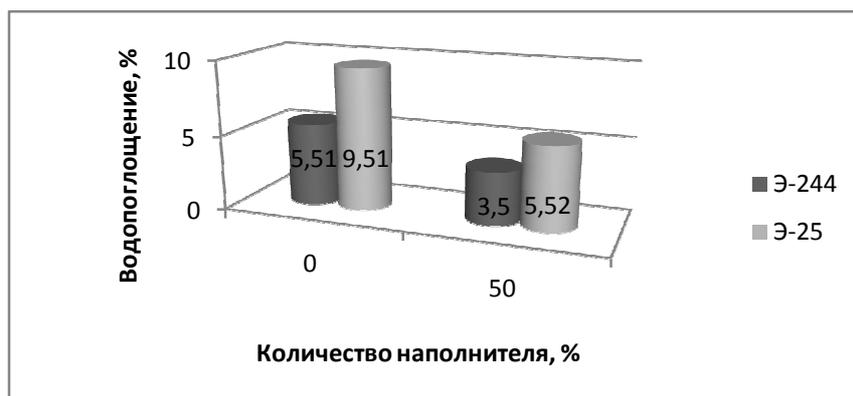


Рис.5. Зависимость водопоглощения защитных Пк на основе различных связующих от содержания модифицированного наполнителя

Как видно на графике (рис.5), использование модифицированного наполнителя позволяет снизить показатель водопоглощения защитных покрытий. Однако, стоит отметить, что свободные пленки таких композиций менее эластичные, чем пленки, сформированные из композиций, в составе которых применялся обычный каолин, что можно объяснить присутствием «жестких» структур межфазных слоев, причина которых заключается, предположительно, в недостатке пленкообразующего вещества в композиции из-за высокой активности модифицированного наполнителя.

Вывод.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- обработка ультразвуком каолина повышает его сорбционные свойства вследствие высокой активности, обусловленной повышением удельной поверхности частиц наполнителя;

- частичная замена немодифицированного наполнителя в количестве 50% (от его общего количества) модифицированным, позволяет снизить показатели укрывистости и водопоглощения, однако при этом наблюдается повышение значения смываемости ЗПк, что объясняется недостатком пленкообразующего вещества в композиции;

- установлено, что наиболее равномерное распределение частиц наполнителя наблюдается при использовании в качестве полимерной матрицы стирол-акриловой дисперсии марки «Лакротэн Э-244».

Контакты
Contact information

e-mail: svf08@mail.ru

*Строганов В.Ф., Амельченко М.О.
Исследование влияния модифицированного наполнителя
на защитные свойства ВД-ЛКМ*

Библиографический список:

1. *Скороходова О.Н.* Итоги работы лакокрасочной отрасли в 2011г. // Лакокрасочная промышленность. - 2012. - № 4. - С.10.
2. *Кофтык В.А., Полякова М.Н., Бублик Л.С. и др.* Российский рынок ЛКМ по итогам 2010 г. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2011. - № 5. – С.12-14.
3. *Герасимова Л.Г., Скороходова О.Н.* Наполнители для лакокрасочной промышленности. – М.: ООО «Издательство «ЛКМ-пресс», 2010. - 224 с.
4. *Назаренко Н.Н.* Анизотропные силикатные наполнители: специальные свойства в ЛКМ и покрытиях // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2008. - № 1-2. - С.25-33.

Строганов В.Ф., Амельченко М.О.
Исследование влияния модифицированного наполнителя
на защитные свойства ВД-ЛКМ

Reference:

1. *Skorokhodova O.N.* Outcome of the coatings industry in 2011 // Paint industry. - 2012. - № 4. - P.10.
2. *Koptyuk V.A., Polyakov M.N., Bublik L.S. etc.* LMB on the Russian market in 2010 // Coating materials and their application. - 2011. - № 5. - P.12-14.
3. *Gerasimov L.G., Skorokhodova O.N.* Fillers for paint industry. - Moscow: ООО "Publisher" LKM-Press ", 2010. – 224 p.
4. *Nazarenko N.N.* Anisotropic silicate fillers: special properties in paints and coatings // Coating materials and their application. - 2008. - № 1-2. - P.25-33.

*Хозин В.Г., Гиздатуллин А.Н., Куклин А.Н.
Полимеркомпозитная арматура в сборных дорожных плитах*

УДК 691.175.5/8

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

ГИЗДАТУЛЛИН Антон Р. – аспирант Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

КУКЛИН Антон Н. – аспирант Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

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

GIZDATULLIN Anton R. – post-graduate student of Kazan State Architectural University, Kazan, Russia

KUKLIN Anton N. – post-graduate student of Kazan State Architectural University, Kazan, Russia

ПОЛИМЕРКОМПОЗИТНАЯ АРМАТУРА В СБОРНЫХ ДОРОЖНЫХ ПЛИТАХ

FIBRE-REINFORCED POLYMER BARS IN PRECAST CONCRETE SLABS

Описывается пример применения полимеркомпозитной арматуры (стекло- и базальтопластиковой) взамен стальной в сборных дорожных плитах заводского изготовления.

Расчет стержней из ПКА сделан с учетом коэффициентов длительной прочности и условий эксплуатации. Изготовлены промышленные образцы, проведены их испытания, показавшие целесообразность замены стальной арматуры на полимеркомпозитную в этом виде бетонных конструкций.

Describes an example application FRP bars reinforcement (with glass and basalt fibers) instead of steel in precast concrete slabs prefabricated.

Calculation of FPR rods done include a margin of long durability and external conditions. Manufactured industrial designs, conducted their tests showed the advisability replacement of steel reinforcement on FRP bars in this kind of concrete structures.

Ключевые слова: полимеркомпозитная арматура, дорожная плита, модуль упругости, трещиностойкость.

Keywords: fibre-reinforced polymer bars, road slab, modulus of elasticity, crack resistance.

Хозин В.Г., Гиздатуллин А.Н., Куклин А.Н.
Полимеркомпозитная арматура в сборных дорожных плитах

В последние годы, наряду с традиционной стальной арматурой, на строительном рынке все большее внимание привлекает полимеркомпозитная арматура (ПКА), изготовленная из базальтовых, стеклянных или углеродных волокон и полимерных связующих на основе эпоксидных и (реже) винил-эфирных смол методом пултрузии или нидлтрузии. Благодаря высокой прочности на растяжение (более чем в 3 раза превосходящей прочность стальной), химической стойкости (не требующей защиты от коррозии) и малой плотности (почти в 4 раза меньшей, чем у стали), ПКА активно внедряется ее производителями в строительный рынок России. Однако, ввиду отсутствия «легитимных» нормативных документов на проектирование бетонных конструкций, армированных ПКА, основными областями ее применения арматуры пока являются: армирование кладки (в виде связей, сеток); слабо нагруженные, работающие на упругом основании плитные конструкции (полы, ростверки и фундаментные плиты). В то же время ПКА практически не применяется для армирования сборных конструкций, изготавливаемых на заводах ЖБИ. Пожалуй, главная причина, сдерживающая применение ПКА в несущих и, особенно, пролетных конструкциях, является ее низкий модуль упругости (50-60 ГПа). И, тем не менее, попытки замены стали на полимеркомпозитные стержни в армировании целого ряда конструкций, эксплуатация которых связана с рисками коррозии арматуры, представляются вполне обоснованными, так как технико-экономические преимущества в этом случае очевидны. Одним из примеров таких конструкций являются дорожные плиты, укладываемые на грунтовые основания.

Сотрудниками кафедры ТСМИК КГАСУ были разработаны рабочие чертежи на дорожную плиту, аналогичную 2П30.18-30 по ГОСТ 21924.2-84 [1], рассчитанную для покрытий временных городских дорог под автомобильную нагрузку Н-30. В них стальная рабочая арматура плиты заменена на композитную полимерную, соответствующую ГОСТ 31938-2012 [2]. Расчетное значение сопротивления арматуры растяжению R_s для эквивалентной замены стальной арматуры на композитную определялось в соответствии с рекомендациями в [3] по формуле:

$$R_f = k_1 * k_2 * R_{fвр},$$

где k_1 – коэффициент, учитывающий длительное действие нагрузки, равный 0,65;

k_2 – коэффициент, учитывающий условия эксплуатации, равный 0,9;

$R_{fвр}$ – кратковременное сопротивление арматуры, принимаемое по результатам стандартных испытаний, равным 1100 МПа.

$$R_f = 0,65 * 0,9 * 1100 = 643 \text{ МПа.}$$

Хозин В.Г., Гиздатуллин А.Н., Куклин А.Н.
 Полимеркомпозитная арматура в сборных дорожных плитах

В результате пересчета стержни продольной стальной арматуры Ø10 мм заменены на композитные Ø8 мм, поперечные стержни стальной арматуры Ø8 мм заменены на композитные Ø6 мм. Шаг стержней, их количество и расположение в опалубочной форме не менялось, по сравнению с заданным в ГОСТ 21924.2-84 [1], как показано на рис.1, 2.

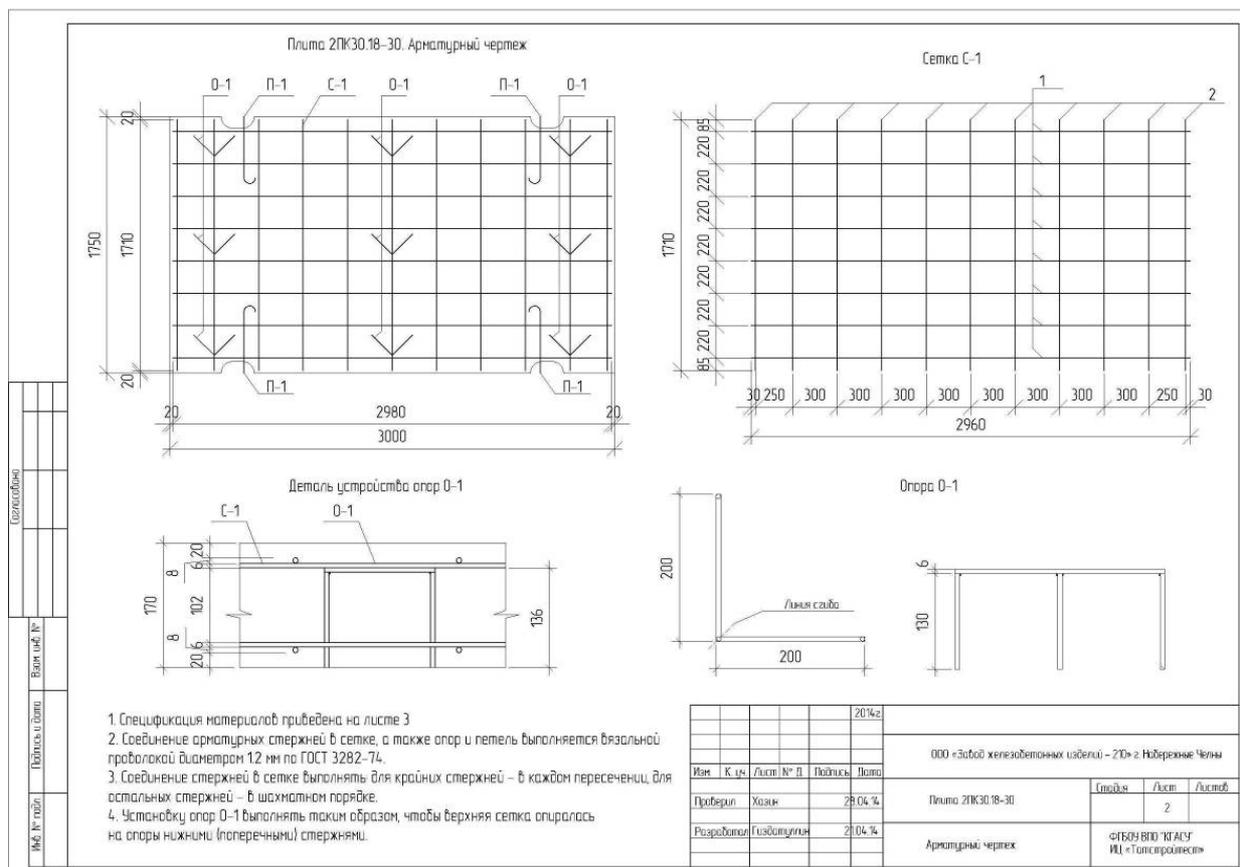


Рис.1. Схема армирования дорожной плиты композитной арматурой

При этом, учитывая высокую коррозионную стойкость композитной арматуры, величина защитного слоя сверху и снизу вместо 30 мм принята 20 мм, что позволило увеличить несущую способность нормальных сечений, увеличив плечо внутренней пары сил без изменения диаметра стержней.

В соответствии с разработанными чертежами в 2014 году совместно с ООО «Завод железобетонных изделий-210» г.Набережные Челны изготовлены две опытные дорожные плиты, армированные композитной арматурой. Соединение стержней в сетки, а также крепление стальных монтажных петель выполнялось их вязкой низкоуглеродистой проволокой Ø1,2 мм. Укладка готовых сеток в инвентарные формы выполнялась вручную. Класс бетона по прочности на сжатие, подвижность бетонной смеси и технология бетонирования принята согласно ГОСТ 21924.2-84 [1] без изменений.

Хозин В.Г., Гиздатуллин А.Н., Куклин А.Н.
 Полимеркомпозитная арматура в сборных дорожных плитах

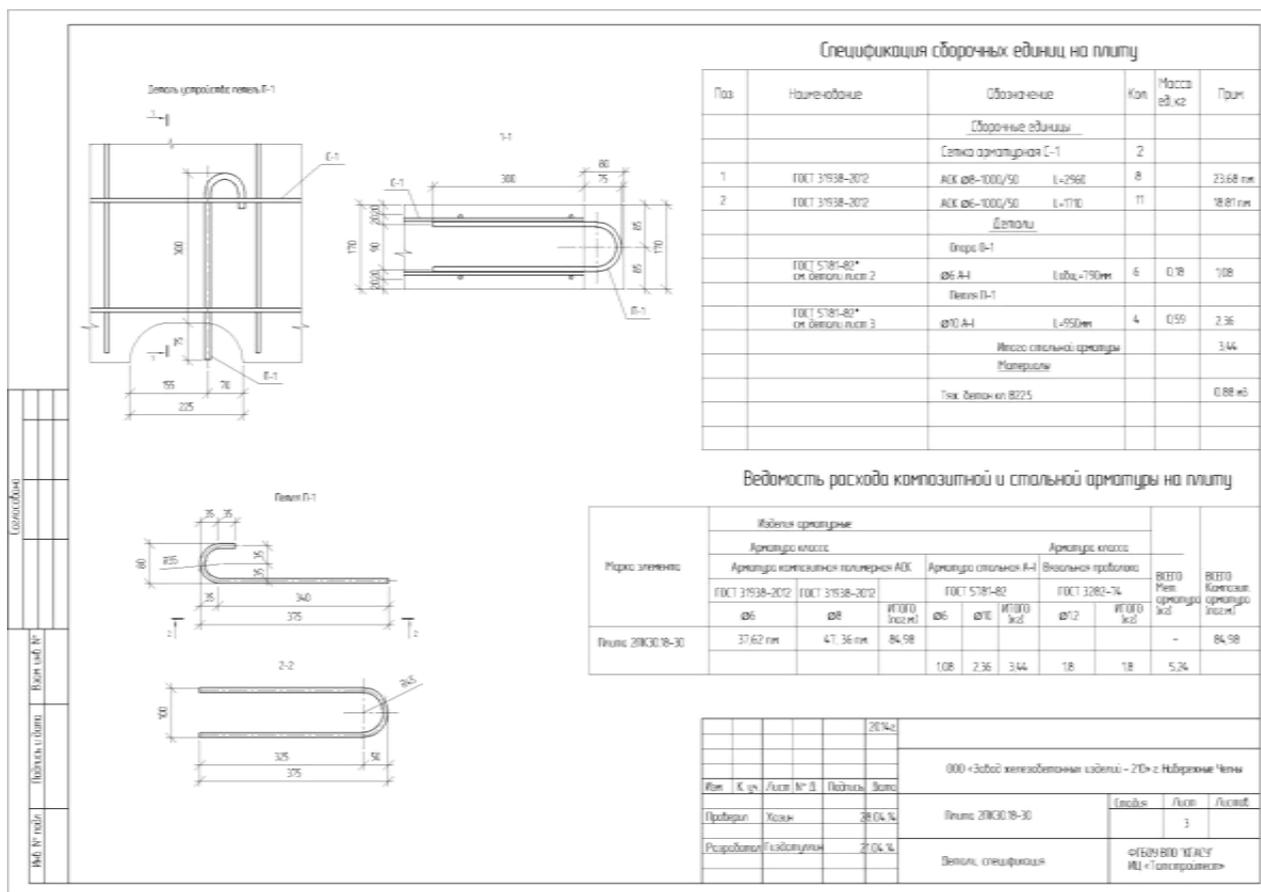


Рис.2. Узлы армирования дорожной плиты и ведомость расхода композитной арматуры

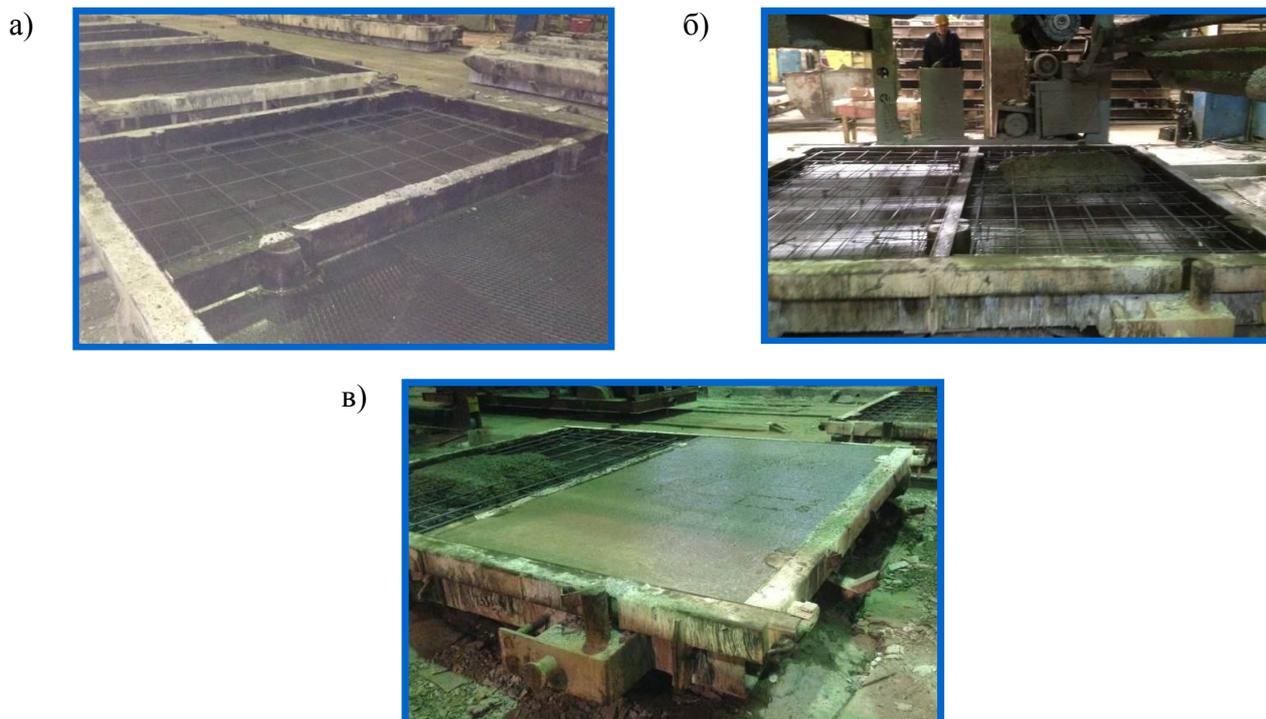


Рис.3. Армирование плиты (а), укладка бетонной смеси (б), плита после бетонирования (в)

Хозин В.Г., Гиздатуллин А.Н., Куклин А.Н.
 Полимеркомпозитная арматура в сборных дорожных плитах

После набора бетоном прочности, соответствующей серийному классу В 22.5 проведены испытания двух опытных дорожных плит согласно расчетной схеме, приведенной в ГОСТ 21924.0-84 [4], с учетом требований ГОСТ 8829-85 [5].

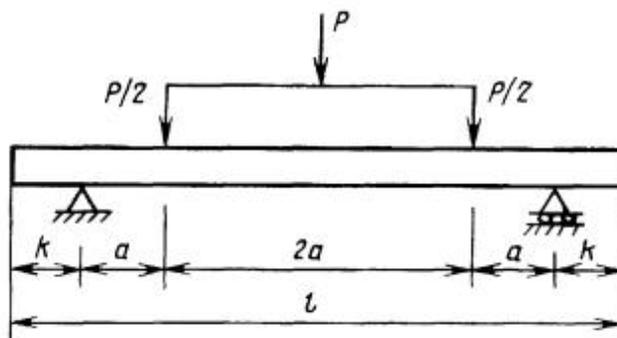


Рис.4. Схема испытаний дорожных плит согласно ГОСТ 21924.0-84

В результате испытаний установлено, что при контрольной нагрузке по первой группе предельных состояний, равной 8,0 т разрушения ни одной из опытных плит не произошло. В ходе проверки трещиностойкости плит при контрольной нагрузке для второй группы предельных состояний, равной 3,8 т установлено, что у первой опытной плиты раскрытия трещин не произошло, у второй опытной плиты раскрылись трещины шириной до 0,2 мм (при предельно допустимом значении согласно ГОСТ 21924.0-84 [4] 0,2 мм). На основании замеров прогибов при нагружении обеих плит построены графики зависимости «нагрузка-прогиб», свидетельствующие о значительных прогибах плит (замер деформаций выполнялся до нагрузки 11 т), при этом при нагрузке в 14 т разрушение ни одной из плит не произошло.

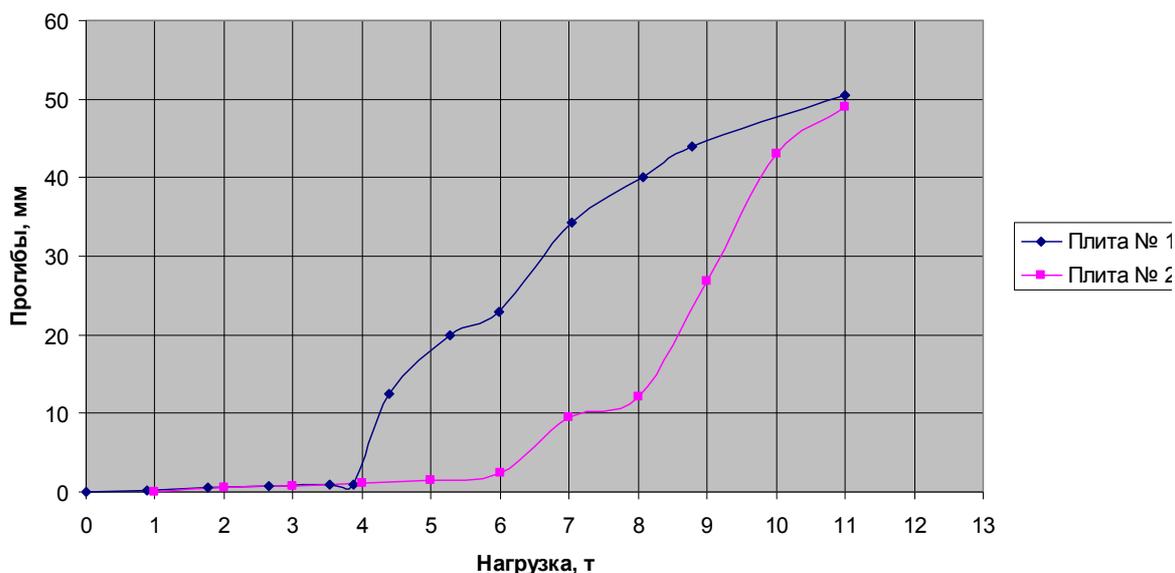


Рис.5. График зависимости прогибов от нагрузки при испытаниях плит

*Хозин В.Г., Гиздатуллин А.Н., Куклин А.Н.
Полимеркомпозитная арматура в сборных дорожных плитах*

Стоит отметить, что повышенная деформативность плит и образование трещин в бетоне их растянутой зоны, обусловлены структурой полимерного композита, а именно – низким модулем, сдвига эпоксидного связующего, который определяет, соответственно, модуль упругости при растяжении композитной арматуры (у стали он равен 200 ГПа). Однако данный факт компенсируется ее коррозионной стойкостью и образование трещин в бетоне не приведен к коррозионному разрушению конструкции, как в случае со стальной.



*Рис.6. Контрольная нагрузка 3,8 т.
Трещины отсутствуют*



*Рис.7. Контрольная нагрузка 8 т.
Плита не разрушена*

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения композитной арматуры для изготовления дорожных плит без снижения их несущей способности и долговечности.

В результате технико-экономической оценки применения полимерной композитной арматуры для изготовления дорожных плит установлено, что стоимость изготовления арматурных сеток снижается на 12%, уменьшается трудоемкость установки каркасов, так как их вес снижается в 5 раз по сравнению со стальными.

Кроме того, бетонные плиты, армированные композитной полимерной арматурой, имеют большую коррозионную стойкость и, как следствие, повышенный срок эксплуатации.

Таким образом, применение полимеркомпозитной арматуры в сборных бетонных дорожных плитах экономически целесообразно как на стадии изготовления на заводах стройиндустрии, так и при эксплуатации.

Контакты
Contact information

e-mail: khozin@kgasu.ru
antonchiks@mail.ru
labmost@kgasu.ru

*Хозин В.Г., Гиздатуллин А.Н., Куклин А.Н.
Полимеркомпозитная арматура в сборных дорожных плитах*

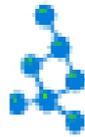
Библиографический список:

1. ГОСТ 21924.2-84*. Плиты железобетонные с ненапрягаемой арматурой для покрытий городских дорог. Конструкция и размеры. – М., 1985. 13 с.
2. ГОСТ 31938-2012. Арматура композитная полимерная для армирования бетонных конструкций. – М., 2013. 14 с.
3. *Фролов Н.П.* Стеклопластиковая арматура и стеклопластбетонные конструкции. – М.: Стройиздат, 1980. 102 с.
4. ГОСТ 21924.0-84 Плиты железобетонные для покрытий городских дорог. Технические условия. – М., 1985. 20 с.
5. ГОСТ 8829-85. Конструкции и изделия бетонные и железобетонные сборные. Методы испытаний нагружением и оценка прочности, жесткости и трещиностойкости. – М., 1986. 26 с.
6. ACI 440.3R-04 Guide Test Methods for Fiber-Reinforced Polymers (FRPs) for Reinforcing or Strengthening Concrete Structures, 2004. 40 p.
7. CAN/CSA-S806-02 (R2007) Design and Construction of Building Components with Fibre-Reinforced Polymers. Canadian Standards Association, 2012. 206 p.
8. ГОСТ 5781-82. Сталь горячекатаная для армирования железобетонных конструкций. Технические условия. – М., 1994. 14 с.
9. Проект СП «Конструкции из бетона с композитной неметаллической арматурой. Правила проектирования». – М., 2013. 94 с.

Хозин В.Г., Гиздатуллин А.Н., Куклин А.Н.
Полимеркомпозитная арматура в сборных дорожных плитах

Reference:

1. GOST 21924.2-84*. Concrete slabs with rebar coating nonprestressed urban roads. Design and dimensions. – М., 1985. 13 p.
2. GOST 31938-2012. Fittings for polymer composite reinforcement of concrete structures. - М., 2013. 14 p.
3. *Frolov N.P.* Fiberglass rebar and stekloplastbetonnye design. - М. Stroyizdat, 1980. 102 p.
4. GOST 21924.0-84. Concrete slabs for covering urban roads. Specifications. - М., 1985. 20 p.
5. GOST 8829-85. Designs and products prefabricated concrete and reinforced concrete. Loading test methods and evaluation of strength, stiffness and fracture. - М., 1986. 26 p.
6. ACI 440.3R-04 Guide Test Methods for Fiber-Reinforced Polymers (FRPs) for Reinforcing or Strengthening Concrete Structures, 2004. 40 p.
7. CAN/CSA-S806-02 (R2007) Design and Construction of Building Components with Fibre-Reinforced Polymers. Canadian Standards Association, 2012. 206 p.
8. GOST 5781-82. Hot-rolled steel for reinforcement. Specifications. - М., 1994. 14 p.
9. Draft J.V. Construction of concrete with non-metallic composite reinforcement. Design rules. – М., 2013. 94 p.

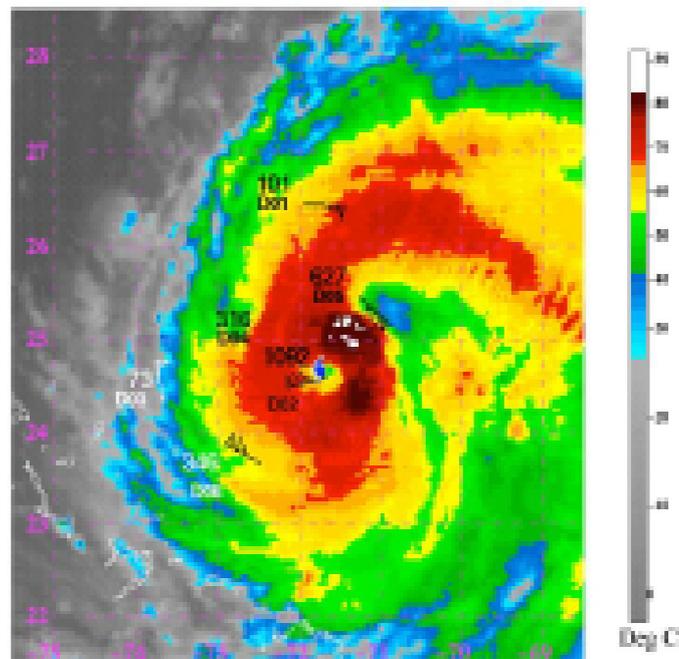


SCIENTIFIC ISRAEL- TECHNOLOGICAL ADVANTAGES

ISSN: 1546-1533
VOL.16, 2014, No.1-2

NEW CONCEPTS IN SCIENCE
&
MATERIALS ENGINEERING

15 YEARS
to our Journal



EDITOR-IN-CHIEF
Prof. Oleg FIGOVSKY

MANAGING EDITOR
Dr. Dmitry BEILIN

Пятнадцать лет назад вышел в свет первый номер ежеквартального журнала "Scientific Israel-Technological Advantages" (SITA-Journal) www.sita-journal.com. За это время подписчики и читатели получили 32 номера, посвященные актуальным проблемам науки и техники.

SITA-Journal – англоязычное периодическое издание, рассчитанное на широкий круг ученых и инженеров; издателем журнала является Израильская компания «Polimate Ltd.-International Nanoptechnology Research Center». Сотни статей и писем ведущих специалистов с мировым именем и молодых исследователей были опубликованы на страницах журнала.

Тематика публикаций отражает современное состояние науки и техники в области материаловедения, механики, строительства и защиты окружающей среды. Особое место в ней занимают работы, связанные с экологически безопасными материалами и нанотехнологией, в частности, наноструктурированными композиционными материалами. Рубрика «Письма в редакцию» служит трибуной свободного обсуждения актуальных проблем фундаментальных и прикладных научных исследований.

Необходимым условием развития журнала и привлечения к нему более широких масс читателей является расширение его тематики, подтверждением чего служит последний номер журнала, посвященный новым концепциям науки.

В целях укрепления связей с читательской аудиторией увидели свет несколько номеров SITA-Journal, изданных совместно с Вестником Воронежского государственного архитектурно-строительного университета.

Аннотации всех опубликованных статей, условия подписки и приобретения отдельных номеров журнала можно найти на сайте www.sita-journal.com.

Проф. Олег Фиговский
Главный редактор

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.

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;

- ✓ подрисовочные 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.

Приложение № 2

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.

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

12 августа 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.
-