

**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

№ 1 (3), 2015

В номере:

In the issue:

- ✓ представлены изменения свойств карбамидных пенопластов в условиях климатических, химических и механических воздействий в процессе эксплуатации;
- ✓ presents changes in the properties of urea foams in terms of climatic, chemical and mechanical damage in operation;
- ✓ особенности создания высоконаполненных древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида (ПВХ), а также изменение их эксплуатационно-технологических показателей в результате искусственного старения в климатической камере;
- ✓ were considered features of design the heavy wood-polymer composites based on polyvinylchloride (PVC), as well as changes in their operational and technological parameters as a result of artificial aging in a climatic chamber;
- ✓ представлены результаты исследований свойств композитов на основе водорастворимой эпоксидной смолы ДЭГ-1, отвержденной полиэтиленполиамином;
- ✓ this paper presents the results of research on creating composites using the DEGG1 watersoluble epoxy resin cured by polyethylenepolyamine;

- ✓ приводится типовая технологическая схема, позволяющая достаточно эффективно осуществить переработку отходов полимерных материалов с возможностью использовать их как вторичное сырье;
- ✓ is a typical process flow diagram, which allows effectively implement recycling of polymer materials with the ability to use them as secondary raw materials;

- ✓ получены эпоксидные материалы со структурой градиентных взаимопроникающих сеток путем поверхностной диффузионной пропитки полимерных изделий реакционноспособными фурановыми олигомерами;
- ✓ the epoxy materials possessing the structure of gradient interpenetrating networks have been obtained by means of the surface diffusion dipping of samples;

- ✓ приведены результаты экспериментальных исследований влияния активного разбавителя Этал-1 на реологические и упруго-прочностные показатели эпоксидных композиционных материалов;
- ✓ shown the result of experimental studies of the influence of active diluent Etal-1 on the rheological and elastic-strength properties of epoxy composites;

- ✓ изучено влияние эпоксидных полимерных покрытий на биостойкость и гидроизоляционные свойства бетонных поверхностей;
- ✓ the effect of epoxy resin coating on the biostability and waterproofing properties of concrete surfaces was investigated;

- ✓ изучена эффективность битумных, битум-полимерных и полимерных кровельных материалов в условиях атмосферного, теплового и радиационного старения;
- ✓ the effect of atmospheric, thermal and radiation aging properties of bitumen, bitumen-polymer and polymer roofing materials was studied.

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

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

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

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



AMIROVA Liliya 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.Ogareva

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



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

СТРОГАНОВ Виктор Федорович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и инженерной экологии в строительстве Казанского государственного архитектурно-строительного университета, 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	8-9
<i>Абдрахманова Л.А., Мубаракшина Л.Ф.</i> Влияние климатических, химических и механических воздействий на свойства карбамидных пенопластов	10-17
<i>Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Бурнашев А.И., Сулейманов А.М., Низамов Р.К.</i> Старение древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида	18-27
<i>Гришанов А.А.</i> Прочность, жесткость и демпфирующие свойства композитов на основе эпоксидной алифатической смолы ДЭГ-1	28-37
<i>Корчагина В.И.</i> Об экологических проблемах безопасности в технологических процессах производства полимерных материалов в строительстве	38-46
<i>Майсурадзе Н.В., Хозин В.Г.</i> Пути повышения работоспособности эпоксидных полимеров	47-54
<i>Низина Т.А. Селяев В.П., Старцев О.В., Молоков М.В., Низин Д.Р.</i> Использование метода динамического механического анализа для определения характеристической температура α –перехода полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих*	55-68
<i>Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В., Вахитов Б.Р., Мухаметова А.М.</i> Моделирование процессов биоповреждения эпоксидных полимеров и покрытий на их основе в агрессивных средах	69-82
<i>Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Хозин В.Г.</i> Влияние атмосферного и радиационного старения на долговечность кровельных материалов	83-96
Информация для рекламодателей	99
Условия представления статей и требования к ним	100-106

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-97172.

CONTENTS

Preface	8-9
Abdrakhmanova L.A., Mubarakshina L.F. The impact of climate, chemical and mechanical influences on the properties of carbamide foam plastic	10-17
Ashrapov A.Kh., Abdrakhmanova L.A., Burnashev A.I., Suleimanov A.M., Nizamov R.K. Increasing processability wood-plastic composites based on polyvinyl chloride	18-27
Grishanov A.A. Properties of composites based on the epoxy aliphatic resin deg-1	28-37
Korchagina V.I. On ecological security problems in technological processes of production of polymeric materials in construction	38-46
Maisuradze N.V., Khozin V.G. Ways to improve performance epoxy resin	47-54
Nizina T.A., Selyaev V.P., Startsev O.V., Molokov M.V., Nizin D.R. Using the method of dynamic mechanical analysis to determine the α -transition characteristic temperature of polymer composite materials based on low-viscosity epoxy binder	55-68
Stroganov V.F., Sagadeev E.V., Vahitov B.R., Moukhametova A.M. Simulation of epoxy polymers and coatings based on them the biodeterioration processes in aggressive mediums	69-82
Khakimullin Yu.N., Murafa A.V., Khozin V.G. Influence of the atmospheric and radiation aging on durability of roofing materials	83-96
Information for advertisers	99
Terms submitting articles and their requirements	100-106

* This work was supported by grant RFFI № 13-08-97172.

Предисловие редактора

Этот номер выходит в конце 2015 года, хотя по порядку он первый. Мы хотели его «посвятить» одной из главных научно-практических проблем в строительном материаловедении и в строительных конструкциях: долговечности первых и надежности вторых. По количеству статей он небольшой, но основные строительные полимерные материалы все же охватывает. Мы разослали предложения многим потенциальным авторам и.... долго ждали, в том числе, статью по прогнозированию долговечности полимерных материалов, обещанную проф. Сулеймановым А.М. – известным авторитетом в этой области. Но получилось, как и ожидалось – сейчас всех привлекают солидные зарубежные журналы, индексируемые в международной базе данных *Web of Science* или *Scopus*.

Слава богу, Альфред Мидхатович опубликовал нами запрашиваемую статью в родном российском журнале «Строительные материалы».

Наш интернет-журнал пока не вошел в список «избранных», но ждет своего часа, если число и значимость публикаций будет этому соответствовать. А если обратить внимание на растущий рынок полимерных строительных материалов и конструкций с их применением в нынешней России, то научных исследований, им посвященных, должно быть не меньше, а больше, чем во времена СССР, когда доля применения полимеров в строительстве составляла менее 4% (в Финляндии, например, уже в то время было 34%). Но научных исследований (и исследователей) тогда в разы было больше, чем сейчас!

Как «неистребимый оптимист», я уверен, что свойственный истории России спад в экономике и внутренней политике перейдет в неизбежный подъем, и «гражданская» наука и высшее образование вслед за «оборонкой»

удостоятся внимания властей. Особенно строительного образования и строительной науки – ведь на Земле все создано и создается строителями!

Каков будет следующий номер нашего журнала? Подумаем, посоветуемся с вами, может, посвятим его наномодификации полимеров – уж очень заманчивы «взлеты» их свойств при тысячных долях процента «с трудом» введенных в матрицу наночастиц.

До встречи, ждем Ваших советов и, самое главное, интересных статей.



Главный редактор Вадим Хозин
д.т.н., профессор,
Заслуженный деятель науки РФ и РТ,
заведующий кафедрой технологии
строительных материалов, изделий
и конструкций Казанского ГАСУ

УДК 678.652.41.21:62

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

МУБАРАКШИНА Лия Фаритовна, к.т.н., доцент Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

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

MUBARAKSHINA Liya F., Ph.D., associate Professor of Kazan State Architectural University, Kazan, Russia

ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СВОЙСТВА КАРБАМИДНЫХ ПЕНОПЛАСТОВ

THE IMPACT OF CLIMATE, CHEMICAL AND MECHANICAL INFLUENCES ON THE PROPERTIES OF CARBAMIDE FOAM PLASTIC

Представлены изменения свойств карбамидных пенопластов в условиях климатических, химических и механических воздействий в процессе эксплуатации. Показаны возможные способы наполнения и усиления пенопластов.

Presents changes in the properties of urea foams in terms of climatic, chemical and mechanical damage in operation. Shows the possible ways of filling and reinforcing foams.

Ключевые слова: карбамидный пенопласт, наполнение, долговечность.

Key words: urea foam, filling, durability.

Вопрос соответствия долговечности теплоизоляционных материалов расчетному сроку службы зданий на сегодняшний день является актуальным в связи с повышенными требованиями к теплозащите. С течением времени характеристики теплоизоляционного материала изменяются, что негативно отражается на их работоспособности.

*Абдрахманова Л.А., Мубаракшина Л.Ф.
Влияние климатических, химических и механических воздействий
на свойства карбамидных пенопластов*

Однако вопросы достоверного определения или прогнозирования долговечности применяемых теплоизоляционных материалов до настоящего времени остаются нерешенными, так как фактически отсутствуют утвержденные методики и официальные документы, нормирующие значения этого показателя.

Нами разработаны эффективные карбамидные пенопласты с высоким комплексом эксплуатационных свойств, выгодно отличающих их известных аналогов за счет модификации карбамидоформальдегидных смол наполнителями, различающимися по механизму усиливающего действия [1-3].

Поскольку сведения о кратковременных свойствах наполненных карбамидных пенопластов являются недостаточными для их практического использования в ограждающих строительных конструкциях, была исследована эксплуатационная стойкость.

В процессе эксплуатации теплоизоляционные материалы подвергаются климатическим (температурно-влажностные циклические воздействия), химическим (щелочная среда контактирующего цементного бетона) и механическим воздействиям (длительные напряжения, возникающие в пенопласте в результате различия коэффициентов температурного расширения пенопласта и ограждающей конструкции).

Экспериментальные исследования влияния климатических факторов проводились путем:

- многократного последовательного увлажнения в течение 8 часов при температуре плюс 20 °С;
- замораживания увлажненных образцов в течение 16 часов при температуре минус 30 °С;
- оттаивания в течение 8 часов при температуре плюс 20 °С и нагревании в течение 16 часов при температуре плюс 60 °С.

Принято, что 60 циклов воздействия температурно-влажностных факторов соответствуют 20 условным годам эксплуатации в соответствии с обоснованием, приведенным в работе [4].

Характер влияния температурно-влажностных факторов на свойства пенопластов, в первую очередь, определяется особенностями ячеистой структуры, а также стойкостью полимерной основы. Усиленные наполнением карбамидные пенопласты, обладающие большим модулем упругости и характеризующиеся более однородной структурой с эффектом закрывания ячеек и отсутствия каналов Плато-Гиббса, имеют меньшее сорбционное увлажнение и лучшую стойкость механических характеристик. Наиболее стабильной прочностью обладают карбамидные пенопласты, модифицированные ультратонкодисперсным железистоокисным шлаком (ЖОШ), алюмонатриевыми отходами гальванических шламов (АНО), отходами химводоочистки ТЭЦ (ОВТЭЦ), карбонатсодержащими наполнителями, в частности доломитом.

Абдрахманова Л.А., Мубаракшина Л.Ф.
Влияние климатических, химических и механических воздействий
на свойства карбамидных пенопластов

Кроме того, усиленные карбамидные пенопласты имеют более высокую стабильность прочности при повышенных температурах.

При наполнении карбамидных пенопластов наблюдается понижение сорбционного увлажнения, которое обуславливается мелкопористой структурой и увеличением степени замкнутости ячеек, а также отсутствием в структуре так называемых капилляров Плато-Гиббса, имеющих треугольное сечение и образованных при росте, соприкосновении и последующей деформации пузырьков воздушно-полимерной пены.

При исследовании пористости по предельному водонасыщению (рис.1 и 2) было установлено, что количество адсорбированной воды усиленными карбамидными пенопластами на 60-70% меньше за равный промежуток времени, чем у ненаполненного пенопласта, что свидетельствует о преобладании в них закрытых ячеек. Причем и скорость «подсоса» влаги по высоте у ненаполненного пенопласта выше, чем у наполненных. Закрытопористая структура усиленных карбамидных пенопластов положительным образом сказывается и на стабильности теплофизических характеристик в процессе эксплуатации в качестве теплоизолирующего слоя строительных конструкций.

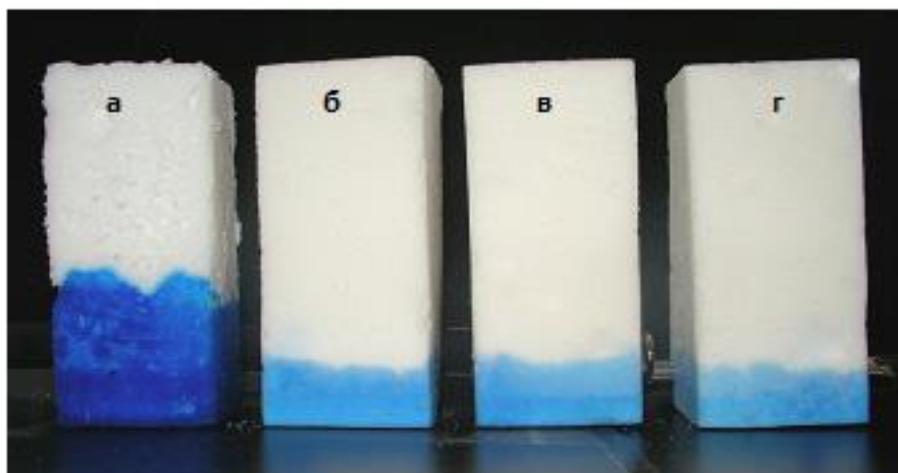


Рис.1. Поглощение воды образцами карбамидных пенопластов за 5 часов:
а) без наполнителя и в присутствии: б) доломита, в) ОВТЭЦ и г) АНО

При определении стойкости карбамидных пенопластов к химическим воздействиям рассматривалось влияние щелочной среды. Было установлено, что щелочной раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$, образующийся при воздействии влаги на цементно-песчаный бетон, имеет $\text{pH}=9-11$. Однако прочность карбамидных пенопластов, подвергнутых длительным воздействиям щелочной среды, резко снижается – уже на 10 суток коэффициент стойкости достигает значения 0,5 и менее, что обусловлено слабой стойкостью полимерной основы.

Абрахманова Л.А., Мубаракшина Л.Ф.
Влияние климатических, химических и механических воздействий
на свойства карбамидных пенопластов

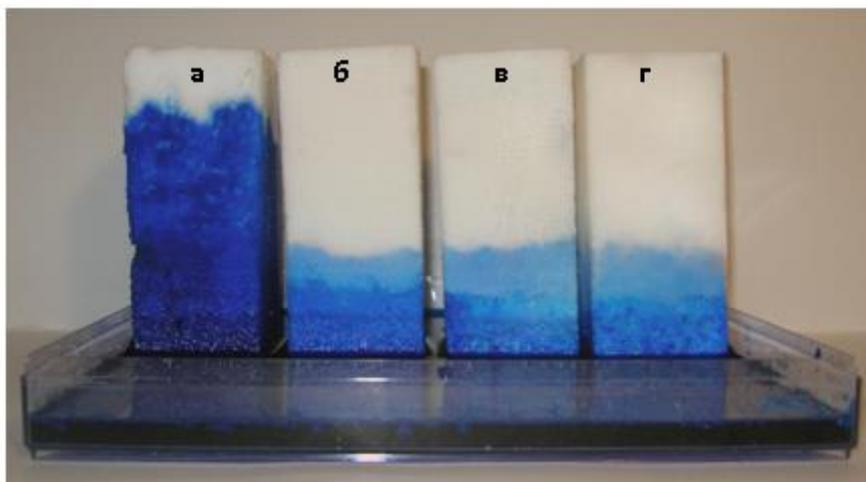


Рис.2. Поглощение воды образцами карбамидных пенопластов за 24 часа:
а) без наполнителя и в присутствии: б) доломита, в) ОВТЭЦ и г) АНО

Далее были исследованы свойства образцов карбамидных пенопластов с облицовкой из цементно-песчаного раствора, которые выдерживались в течение 1000 часов в условиях повышенной влажности. Наблюдалось частичное отслоение как ненаполненного карбамидного пенопласта, так и усиленного карбамидного пенопласта от цементно-песчаного слоя. Было установлено, что слои пенопласта (толщиной 60 мм для ненаполненного и 15-25 мм для усиленных карбамидных пенопластов), находящиеся в контакте с цементно-песчаным раствором, характеризуются большей потерей прочности, чем внутренние слои пенопласта.

Прочность теплоизоляционного слоя ненаполненного пенопласта, находящегося в контакте с цементно-песчаным раствором, уменьшилась на 30%, а усиленного наполнением – на 8-22%.

В условиях длительных статических напряжений у пенопластов развиваются деформации ползучести, снижающие формостабильность материала. При использовании пеноматериалов в элементах конструкций значительные деформации недопустимы, поэтому в качестве критериев сопротивляемости действию статических напряжений принимается характер и величина деформаций ползучести, которые зависят от величины и длительности действия приложенных напряжений.

С целью определения деформативности и длительной прочности при сжатии проведены испытания пенопластов под напряжением, величина которого составляла 0,4; 0,6; и 0,8 от кратковременной прочности на сжатие.

Продолжительность испытания составляла 1000 часов. Установлено, что деформативность ненаполненного карбамидного пенопласта на 23-30% больше, чем у наполненных карбамидных пенопластов, что обусловлено большей жесткостью последних. Коэффициент теплопроводности наполненных

Абдрахманова Л.А., Мубаракшина Л.Ф.
Влияние климатических, химических и механических воздействий
на свойства карбамидных пенопластов

карбамидных пенопластов по истечении 1000 часов увеличивается всего на 4-7%.

Деформативность пенопластов, в первую очередь, обусловлена характером пористой структуры и структурой стенок твердой полимерной матрицы. Для всех наполненных карбамидных пенопластов характерен эффект «закрывания» ячеек под влиянием наполнителя, что связано с повышением структурно-механических свойств жидких прослоек пены в результате их «бронирования» частицами наполнителя, что препятствует диффузии газа через стенки воздушных пузырьков. По-видимому, это связано с более равномерной мелкоячеистой структурой с меньшим разбросом ячеек по размерам в присутствии наполнителя [2, 3]. При этом эффект разнотолщинности стенок ячеистой структуры проявляется в меньшей степени из-за более равномерного распределения полимера в элементах ячеистой структуры. Для ненаполненного пенопласта характерны крупные недеформируемые узлы, в которых сконцентрировано основное количество полимера, и тонкие вытянутые тяжи, что объясняет низкие параметры физико-механических свойств.

Размеры тяжей и узлов ячеек оказывают сильное влияние на характер деформирования пенопласта. На рис.3 приведены диаграммы σ - ε при сжатии карбамидных пенопластов.

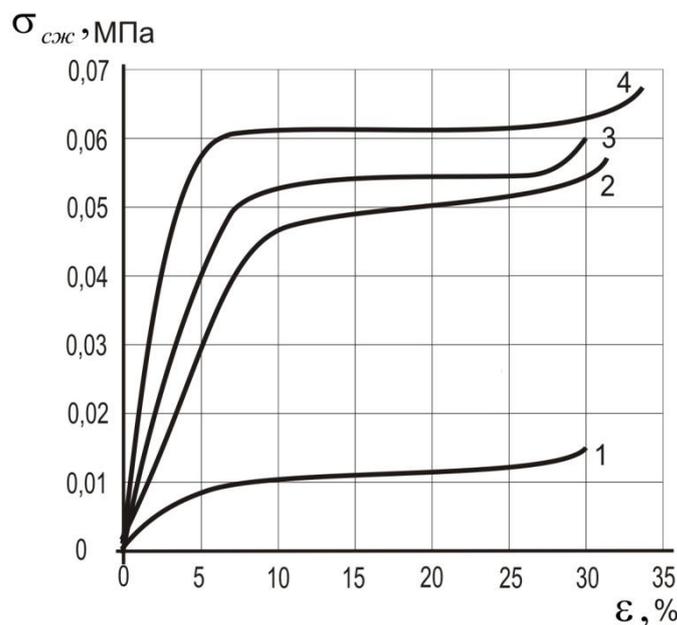


Рис.3. Диаграммы деформирования карбамидных пенопластов:
1 – без наполнителя и в присутствии: 2 – АНО, 3 – доломита, 4 – ОВТЭЦ

Начальный участок отражает сжатие тяжей и стенок ячеек пенопласта до достижения ими потери устойчивости; на втором участке разрушаются тяжи, что приводит к возникновению плато; на третьем участке происходит окончательное

Абдрахманова Л.А., Мубаракшина Л.Ф.
Влияние климатических, химических и механических воздействий
на свойства карбамидных пенопластов

смятие разрушенных ячеек и постепенный переход к сжатию самого полимера. Очевидно, что более равномерная ячеистая структура с крупными узлами и тяжами увеличивает сопротивление наполненных пенопластов сжимающим нагрузкам, особенно в области малых деформаций.

Таким образом, исследование изменения свойств карбамидных пенопластов с течением времени в условиях, соответствующих эксплуатационным, а именно температурно-влажностным воздействиям (один цикл: 8 часов при +20 °С и относительной влажности 97%; 16 часов при –30 °С; 8 часов при +20 °С; 16 часов при +60 °С) показало, что наполнение карбамидных пенопластов повышает их эксплуатационную стабильность. При циклическом температурно-влажностном воздействии в течение 60 циклов, соответствующих 20 условным годам эксплуатации, снижение прочности на сжатие для карбамидного пенопласта, наполненного доломитом и ОВТЭЦ, составляет 6-7%; АНО – 13%; ВПП – 18%; ЖОШ – 8,5%, а для ненаполненного аналога – 33%.

Контакты

Contact information

e-mail: laa@kgasu.ru;

mlfkazan@rambler.ru

Абдрахманова Л.А., Мубаракшина Л.Ф.
Влияние климатических, химических и механических воздействий
на свойства карбамидных пенопластов

Библиографический список:

1. Мубаракшина Л.Ф., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Модификация карбамидных пенопластов промышленными отходами // Известия КГАСУ. – 2007. – № 2. – С.68-72.
2. Мубаракшина Л.Ф., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Структура и свойства карбамидных пенопластов с химически активными наполнителями // Известия вузов. Строительство. – 2008. – № 6. – С.46-49.
3. Абдрахманова Л.А., Мубаракшина Л.Ф. Оценка эксплуатационной стойкости усиленных карбамидных пенопластов // Строительные материалы. – 2009. – № 8. – С.38-39.
4. Хлевчук В.Р., Бессонов И.В., Румянцева И.А., Сигачев К.П., Заволока М.В., Пимкин Н.Е., Курилюк И.С. К вопросу о стойкости пенопластов и волокнистых утеплителей в ограждающих конструкциях зданий // Сборник докладов Научно-исследовательского института строительной физики. – М.: 2001. – С.255-258.

Абдрахманова Л.А., Мубаракшина Л.Ф.
Влияние климатических, химических и механических воздействий
на свойства карбамидных пенопластов

Reference:

1. *Mubarakshina L.F., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G.* Modification of urea foams industrial waste // News KGASU. – 2007. - № 2. - P.68-72.
2. *Mubarakshina L.F., Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G.* Structure and properties of urea foams with chemically active // Izv vuzov. Construction. – 2008. - № 6. - P.46-49.
3. *Abdrakhmanova L.A., Mubarakshina L.F.* Evaluation of the operational stability of reinforced urea foams // Builds. mater. - 2009. - № 8. – P.38-39.
4. *Levchuk V.R., Bessonov I.V., Rumyantsev I.A., Sigachev K.P., Zavoloka M.V., Pimkin N.E., Kuryluk I.S.* To the question of durability of foam and fibrous insulation walling of buildings // Collection of reports. Research Institute of building physics. – M.: 2001. – P.255-258.

*Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Бурнашев А.И., Сулейманов А.М. Низамов Р.К.
Старение древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида*

УДК 678.743.22

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

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

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

СУЛЕЙМАНОВ Альфред Мидхатович, д.т.н., профессор Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

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

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

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

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

SULEIMANOV Alfred M., Ph.D., Professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

NIZAMOV Rashit K., Ph.D., Professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

СТАРЕНИЕ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

INCREASING PROCESSABILITY WOOD-PLASTIC COMPOSITES BASED ON POLYVINYL CHLORIDE

Рассмотрены особенности создания высоконаполненных древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида (ПВХ), а также изменение их эксплуатационно-технологических показателей в результате искусственного старения в климатической камере. Отмечено сохранение высоких значений по прочности и перерабатываемости испытуемых образцов в процессе искусственного старения по сравнению с промышленно выпускаемыми аналогами.

Библиография – 4 наименования.

Were considered features of design the heavy wood-polymer composites based on polyvinylchloride (PVC), as well as changes in their operational and technological parameters as a result of artificial aging in a climatic chamber. Marked by high values of strength and

processability of the test samples during artificial aging compared to the industry produces analogues.

References – 4 ref.

Ключевые слова: поливинилхлорид, древесно-полимерный композит, искусственное старение.

Key words: polyvinylchloride, wood-polymer composite, artificial aging.

Древесно-полимерный композит (ДПК) – сравнительно молодой высокоэффективный строительный продукт, представляющий собой наполненный древесной мукой полимерный материал, сочетающий положительные свойства как термопластичного полимера, так и органического наполнителя. Конкурентное преимущество использования ПВХ в составе ДПК – высокие физико-механические свойства по сравнению с полиэтиленом и полипропиленом и его негорючесть. Важное значение имеет «экологическая» чистота ПВХ, его инертность и физиологическая безвредность на организм человека, доказательством чего служат результаты проведенных многочисленных научных исследований [1, 2].

Основной проблемой при создании ДПК является низкая адгезия между органическим наполнителем и ПВХ, которая не позволяет получить композиции с содержанием растительного компонента более 40 масс.% с сохранением необходимых технологических и эксплуатационных свойств. Основным способом увеличения степени взаимодействия между полимером и древесной мукой (ДМ) является модифицирование поверхности органического наполнителя связующим агентом – химическим веществом, обеспечивающим совместимость полимера и древесных частиц путем изменения природы их поверхности.

Ранее в работе [3] была разработана высоконаполненная композиция на основе ПВХ и наномодифицированной ДМ марки 180 (с соотношением $\text{ПВХ}/\text{ДМ}^{+K3}=100/100$). Для увеличения межфазной адгезии между трудносовместимыми ПВХ и ДМ в работе был использован механизм усиления донорно-акцепторного взаимодействия, осуществляемого путем электронно-протонного обмена между активными группами ПВХ и модифицированной высокощелочным кремнезолом (K3) древесной муки согласно кислотно-основной теории Льюиса. В результате проведенной модификации одна фаза выступала как донор электронов (основание), а другая – как их акцептор (кислота).

Также возможно создание высоконаполненных ДПК по двум другим схемам (рис.1):

Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Бурнашев А.И., Сулейманов А.М. Низамов Р.К.
Старение древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида

- посредством функционализации КЗ поверхности ПВХ и совмещение его с исходной древесной мукой;
- создание полимер-древесной смеси за счет одновременной функционализации КЗ как ПВХ, так и ДМ.

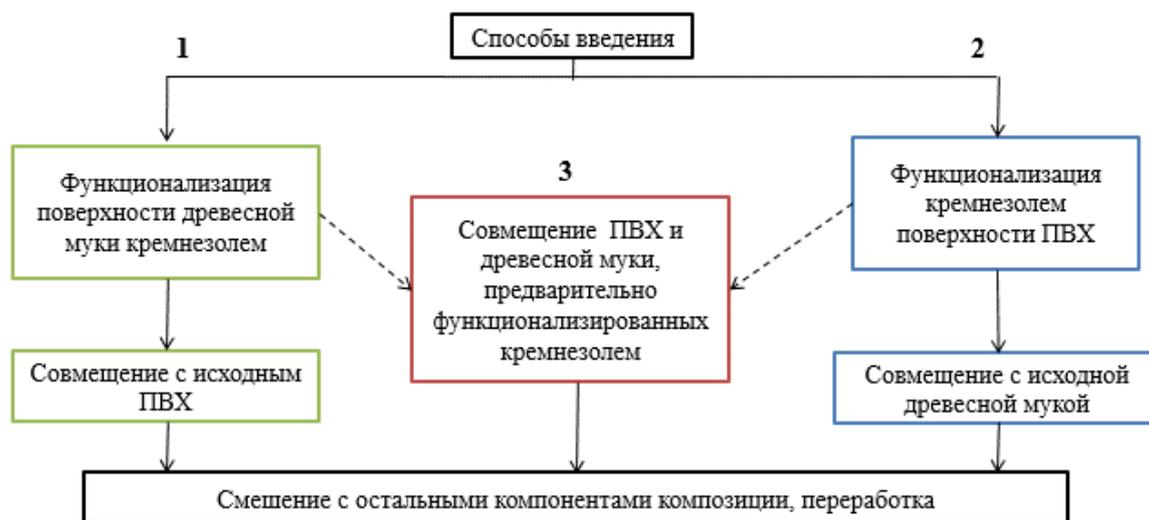


Рис.1. Направления создания древесно-полимерного композита с использованием наномодифицирующей добавки – кремнезоля

Процесс модификации древесного наполнителя или полимера заключается в их предварительном механическом смешении с кремнезолом в лопастном смесителе и последующей сушке ($T_{\text{сушки ДМ}}=103\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{сушки ПВХ}}=60\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) до постоянной массы [4]. Модифицированные компоненты использовались в составе ПВХ-композиций, на основе которых отвальцованные пленочные и прессованные образцы, и исследовались по технологическим и эксплуатационным показателям.

По совокупности положительных значений эксплуатационных и технологических свойств, оптимальной концентрацией КЗ в ПВХ является значение $0,7\pm 0,1$ м.ч., а в ДМ – $1,75\pm 0,1$ м.ч. Результаты испытаний представлены в табл.1.

Предлагаемая рецептура на основе функционализированных КЗ ПВХ и ДМ по всем основным эксплуатационным и технологическим характеристикам превосходит или соответствует составу, разработанному ранее [1] (табл.2). Для нее были определены ряд важных эксплуатационных характеристик.

Горючесть полимерных материалов – один из важнейших эксплуатационных показателей, определяющий их область применения (рис.2). Данный показатель удалось определить для композиций со степенью наполнения ДМ не выше 80 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ. При увеличении степени наполнения наблюдается устойчивое горение исследуемых образцов.

Таблица 1

Зависимости прочности при растяжении, водопоглощения, ПТР и термостабильности ДПК от содержания кремнезоля в ПВХ и ДМ

Концентрация КЗ в ДМ, м.ч.	Концентрация КЗ в ПВХ, м.ч.		
	0,6	0,7	0,8
Прочность при растяжении, МПа			
1,65	33	38	36
1,75	37	40	38
1,85	34	37	36
Водопоглощение, масс. %			
1,65	3,9	4,1	4,1
1,75	4,2	4,1	3,9
1,85	4,2	4,2	3,7
ПТР, г/10 мин			
1,65	0,22	0,28	0,14
1,75	0,26	0,34	0,18
1,85	0,21	0,24	0,14
Термостабильность, мин.			
1,65	88	93	92
1,75	93	96	95
1,85	97	100	99

Древесно-полимерные композиты рекомендуются для производства профильно-погонажных изделий, таких как: террасная доска, декинг, отделочные материалы, сайдинг и др. Была проведена оценка устойчивости к климатическим воздействиям согласно ГОСТ 30973-2002 (режим I: облучение УФ – 1ч, орошение щелочным раствором – 0,3 ч, нагрев до температуры 50 °С – 6 ч) разработанных ДПК и их сравнение с промышленными аналогами. Внешний вид образцов, изменения прочности и перерабатываемости представлены на рис.3 и табл.3 и 4.

Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Бурнашев А.И., Сулейманов А.М. Низамов Р.К.
Старение древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида

Таблица 2

**Основные показатели разработанных древеснонаполненных
ПВХ-композиций с соотношением ПВХ/ДМ=100/100**

Показатель	Состав		
	ПВХ+ ДМ ^{+1,75м.ч.КЗ}	ПВХ ^{+0,7м.ч.КЗ} + ДМ	ПВХ ^{+0,7м.ч.КЗ} + ДМ ^{+1,75м.ч.КЗ}
Прочность при растяжении, МПа	32	27,6	34
Водопоглощение, %	8	8,6	7,5
ПТР, г/10 мин	0,1	0,06	0,15
Термостабильность, мин	105	99	108
Истираемость, мкм	74	77	68
Микротвердость по Виккерсу, кгс/мм ²	15,7	14,3	16,5
Плотность отпрессованных образцов, кг/м ³	1,4	1,37	1,35

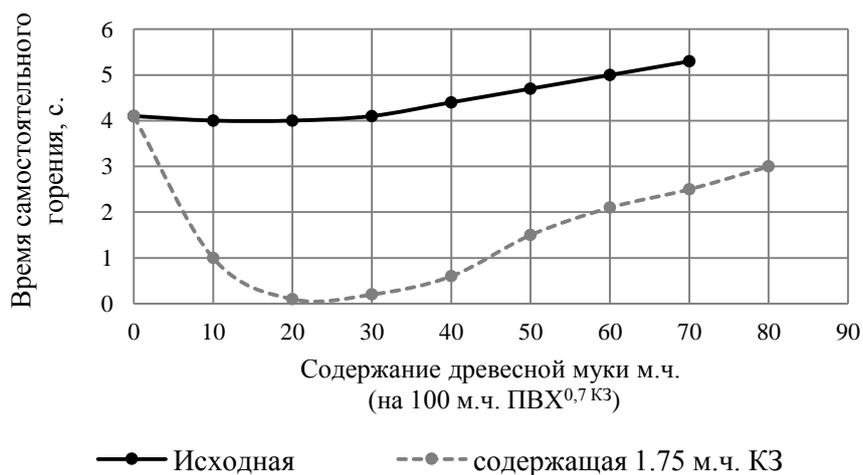


Рис.2. Зависимость времени самостоятельного горения жестких ПВХ-образцов от содержания древесной муки

Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Бурнашев А.И., Сулейманов А.М. Низамов Р.К.
Старение древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида

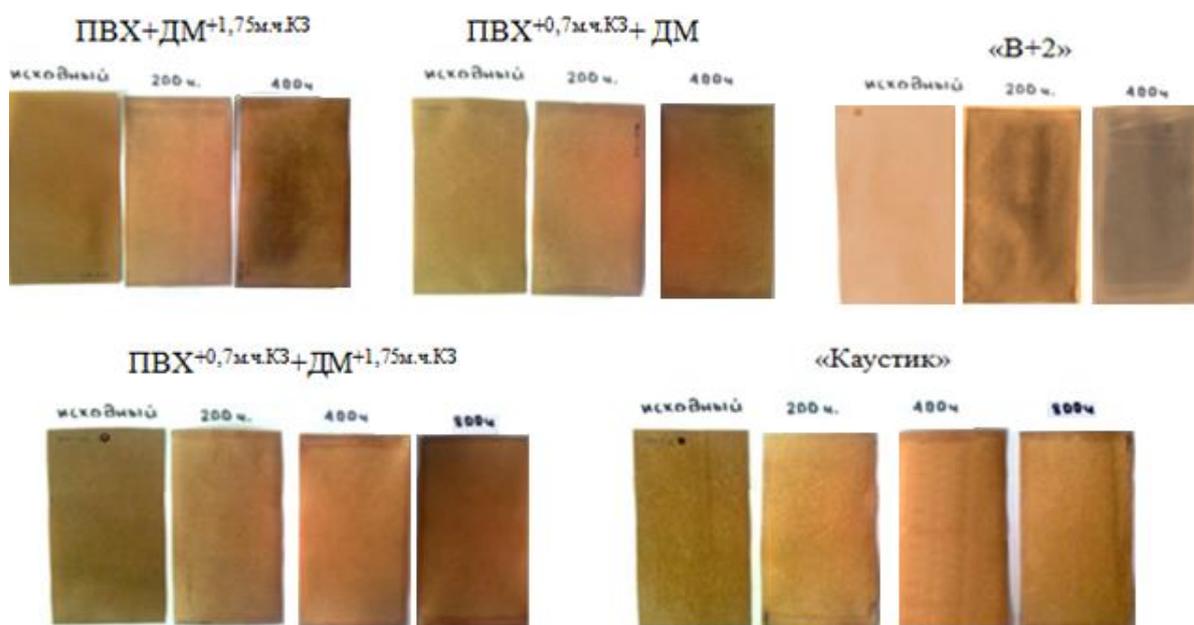


Рис.3. Образцы древеснонаполненных ПВХ-композиций с соотношением ПВХ/ДМ=100/100 после испытания в климатической камере

Таблица 3

**Изменения прочности при растяжении
в зависимости от времени ускоренного старения**

Состав	ПВХ+ ДМ ^{+1,75м.ч.КЗ}	ПВХ ^{+0,7м.ч.КЗ} + ДМ	ПВХ ^{+0,7м.ч.КЗ} + ДМ ^{+1,75м.ч.КЗ}	«В+2»	«Каустик»
Исходные	35	34	34	17	16
200 часов	34	34	34	15	15
400 часов	34	34	34	13,5	13,5
800 часов	-	-	32,5	-	13

Образцы группы 3 наряду с образцами ОАО «Каустик» выдержали 800 часов ускоренного старения, при этом по механической прочности они превосходят конкурентов почти в 3 раза, но уступают им по способности к переработке (низкие значения показателя текучести).

Изменения, происходящие по мере увеличения времени старения, можно проследить по ИК-спектрам образцов, представленных на рис.4.

Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Бурнашев А.И., Сулейманов А.М. Низамов Р.К.
Старение древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида

Таблица 4

Изменения ПТР в зависимости от времени ускоренного старения

Состав	ПВХ+ ДМ ^{+1,75м.ч.КЗ}	ПВХ ^{+0,7 м.ч.КЗ} + ДМ	ПВХ ^{+0,7 м.ч.КЗ} + ДМ ^{+1,75 м.ч.КЗ}	«В+2»	«Каустик»
Исходные	0,1	0,06	0,15	3,3	12,7
200 часов	0,1	0,06	0,15	3,1	12,3
400 часов	0,085	0,054	0,146	1,3	10,8
800 часов	-	-	0,142	-	8,6

Как видно из представленных спектров, в процессе ускоренного старения происходит заметное увеличение интенсивности полос 3700–3100 см⁻¹ (О-Н – валентные колебания, вовлеченные в водородную связь ОН группы) и 3000–2800 см⁻¹ (С-Н-валентные колебания в метильных и метиленовых группах), характерное для древесной муки. Также, после 400 часов старения наблюдается рост интенсивности полос 500-700 см⁻¹ (валентные колебания ХАГ (С-Cl)); 880, 980 и 1640 см⁻¹ (колебания двойной углеродной связи (С=C)); 1380 и 1710 см⁻¹ – валентные колебания КАГ (С=О). То есть можно предположить, что на этапе 100, 400 часов нейтрализация идет за счет поглощения древесной мукой УФ-излучения и теплового воздействия. Рост интенсивности полос ОН и С=О в процессе фотодеструкции может говорить о вероятном образовании карбоксильных групп СООН, ассоциированных с водородной связью.

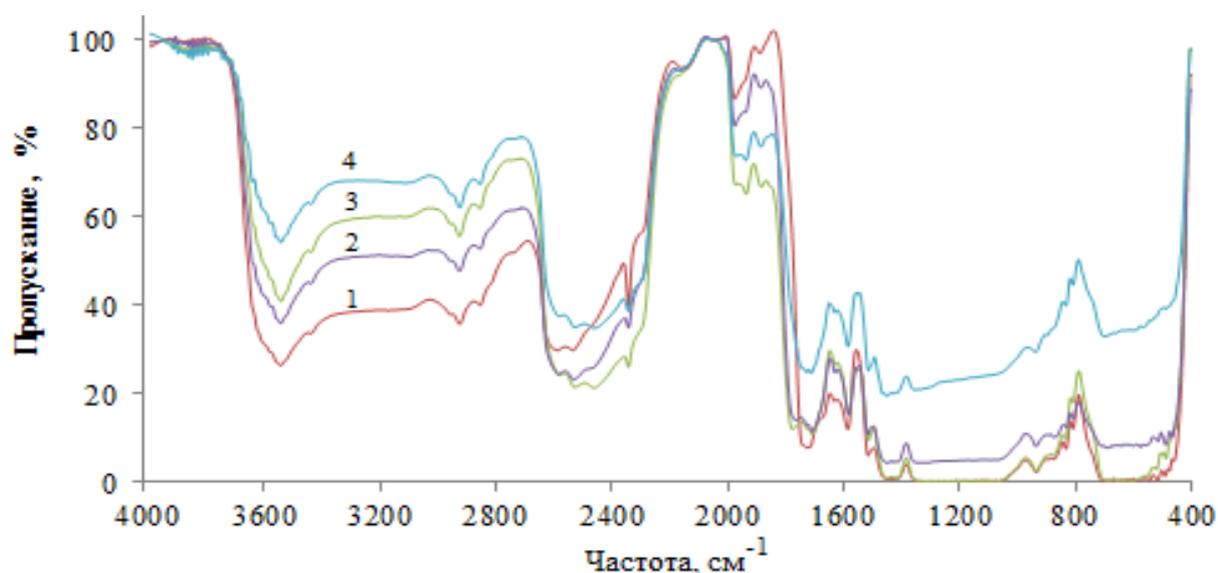


Рис. 4. ИК-спектры древеснонаполненных ПВХ-композиций с соотношением
ПВХ^{КЗ}/ДМ^{КЗ} = 100/100 после испытания в климатической камере:
1 – исходная пленка; 2, 3, 4 – после 100, 400 и 800 часов ускоренного старения

*Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Бурнашев А.И., Сулейманов А.М. Низамов Р.К.
Старение древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида*

Таким образом, полученная на основе модифицированных наноразмерным кремнеземом поливинилхлорида и древесной муки рецептура показала высокие эксплуатационно-технологические показатели композиции в процессе искусственного старения и может быть рекомендована для получения строительных изделий по экструзионной технологии.

<i>Контакты</i> <i>Contact information</i>	<i>e-mail:</i> <u><i>airatbyr@yandex.ru</i></u> ; <u><i>azat642@yandex.ru</i></u> ; <u><i>laa@kgasu.ru</i></u>
---	--

Библиографический список:

1. *Коваль В.* Строительные ПВХ профили – экологически безопасный материал // Полимерные материалы. – 1999. – № 6. – С.9.
2. *Коврига В.В.* Поливинилхлорид – ясная экологическая перспектива // Пластические массы. – 2007. – № 7. – С.52-55.
3. *Бурнашев А.И.* Высоконаполненные поливинилхлоридные строительные материалы на основе наномодифицированной древесной муки: дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / Бурнашев Айрат Ильдарович – Казань, 2011. – 159 с.
4. *Ашрапов А.Х., Бурнашев А.И., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г.* Способ получения высоконаполненной древесно-полимерной композиции на основе поливинилхлорида // Патент РФ № 2527468.

Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Бурнашев А.И., Сулейманов А.М. Низамов Р.К.
Старение древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида

Reference:

1. *Koval V.* Construction PVC profiles – ecologically safe material // Polymer materials. – 1999. – № 6. – P.9.
2. *Kovriga V.* Polyvinylchloride – clear ecological perspective // Plastic mass. – 2007. – № 7 – P.52-55.
3. *Burnashev A.I.* The high-filled polyvinylchloride construction materials basis on the nanomodified wood flour: Cand.Tech.Sci.: 05.23.05 / Burnashev Ayrat Ildarovich – Kazan, 2011. – 159 p.
4. *Ashrapov A.Kh., Burnashev A.I., Abdrakhmanova L.A., Nizamov R.K., Khozin V.G.* Way of receiving the high-filled wood and polymeric composition basis on polyvinylchloride // Patent of Russian Federation № 2527468.

Гришанов А.А.
Прочность, жесткость и демпфирующие свойства композитов
на основе эпоксидной алифатической смолы ДЭГ-1

УДК 624.046.4/5:691.178

ГРИШАНОВ Андрей Александрович, аспирант кафедры строительных материалов и технологий ФГБОУ ВПО НИ «Мордовский государственный университет им.Н.П.Огарева», Саранск, Россия

GRISHANOV Andrei A. the graduate student of department building materials and technologies by Mordovian state university name N.P.Ogarev

ПРОЧНОСТЬ, ЖЕСТКОСТЬ И ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ АЛИФАТИЧЕСКОЙ СМОЛЫ ДЭГ-1

PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON THE EPOXY ALIPHATIC RESIN DEG-1

В работе представлены результаты исследований свойств композитов на основе водорастворимой эпоксидной смолы ДЭГ-1 отвержденной полиэтиленполиамином. Показано, что полученные композиты, наполненные кварцевым песком и портландцементом, обладают высокими показателями прочности на сжатие и изгиб и демпфирующими свойствами.

Библиография – 5 ссылок.

This paper presents the results of research on creating composites using the DEGG1 water-soluble epoxy resin cured by polyethylenepolyamine. It was shown that the obtained composites, in which quartz sand or Portland cement were used as the filler, have high damping properties, rigidity, and bending compressive strengths.

References – 5 ref.

Ключевые слова: эпоксидные водорастворимые смолы, полиэтиленполиамин, прочность на сжатие и изгиб, модуль упругости, демпфирующие свойства.

Key words: epoxy water soluble resin brands, elastic module, polyethylenepolyamine, compressive and bending strengths, damping properties.

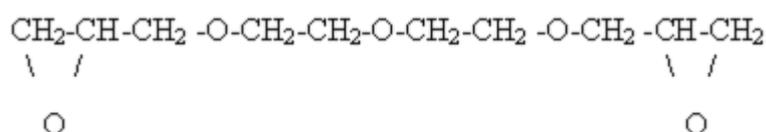
В многочисленных зданиях и сооружениях строительные материалы и изделия подвергаются воздействию различных агрессивных сред: газообразных, жидких, твердых [5, 7, 8, 9, 10]. Такие воздействия особенно характерны для зданий химической промышленности, цветной и

черной металлургии, сельскохозяйственных зданий, мясомолочных комбинатов и многих перерабатывающих предприятий. В этих зданиях строительные конструкции без мероприятий по защите от коррозии подвергаются значительным разрушениям [5, 9, 10].

Одним из способов повышения долговечности строительных конструкций является применение для их изготовления строительных материалов на основе полимерных связующих (полимербетоны, стеклопластики и другие композиционные материалы), а другим – использование полимерных защитных покрытий [1, 3, 4, 6]. В качестве связующих в полимерных композитах используются эпоксидные, полиэфирные, карбамидные и другие смолы [4]. При этом в большей степени используются эпоксидные смолы. Наряду с различными видами эпоксидных смол и их компаундов (ЭД-20, Э-40, ЭКР-22 и др.) отечественной химической промышленностью выпускаются эпоксидные водорастворимые смолы марок ДЭГ-1, ТЭГ-1, ДУДЭГ. Данные смолы нашли широкое применение в качестве разбавителей эпоксидных смол. С их применением получены полимербетоны с улучшенными показателями подвижности, истираемости и т.д. [2].

Значительный интерес представляет испытание данных видов смол в качестве самостоятельных вяжущих. Актуальность данной проблемы состоит в том, что водорастворимые смолы дешевле термореактивных смол.

В этой связи, цель исследования состояла в оптимизации составов наполненных и ненаполненных композиций. При выполнении исследований в качестве связующего использовалась водорастворимая смола ДЭГ-1, со следующей структурной формулой:



Смола ДЭГ-1 (ТУ 2225-027-00203306-97) представляет собой маслянистую низковязкую жидкость от светло-желтого до красно – коричневого цвета и растворима в большинстве органических растворителей и воде. Основные показатели приведены в табл. 1.

Отверждение составов осуществлялось полиэтиленполиамином (ТУ 2413-214-00203312-2002). В качестве наполнителей использовались кварцевый песок фракции 0,315-0,63 мм и портландцемент производства ОАО «Мордовцемент» типа «42,5 Б» (ГОСТ 31108-2003).

В качестве контролируемых характеристик рассматривались прочность при сжатии и изгибе, модуль упругости и логарифмический декремент затухания колебаний (ЛДЗК) - показатель, характеризующий демпфирующие свойства. Испытания проведены в соответствии с требованиями действующих ГОСТов.

Таблица 1

Основные технические характеристики смолы ДЭГ-1

Характеристика	ДЭГ-1
Массовая доля эпоксидных групп, %	26
Массовая доля иона хлора, %, не более	0,04
Массовая доля омыляемого хлора, %, не более	1,4
Массовая доля гидроксильных групп, %, не более	-
Массовая доля летучих веществ, %, не более	1,5
Динамич. вязкость, при $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, Па*сек, не более	0,07
Растворимость в воде	удовлетворительная

Известно, что значительное влияние на свойства полимерных композитов оказывает вид и содержание отвердителя. Как недостаточность его количества, так и повышенное содержание приводит к ухудшению готового отвержденного материала.

Зависимость изменения прочности эпоксидных композитов от содержания отвердителя найденная экспериментальным путем приведена на рис. 1.

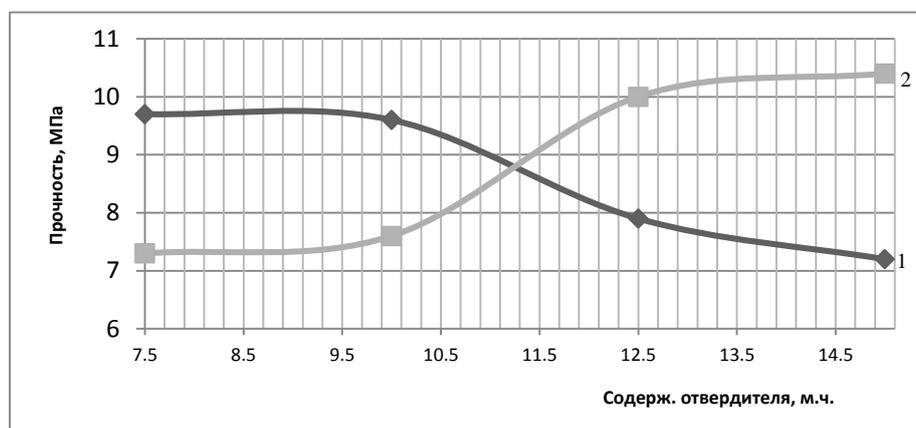


Рис.1. Зависимость изменения прочности эпоксидных композитов от содержания отвердителя:

1 – прочность при изгибе; 2 – прочность при сжатии

Из рис.1 видно, что наибольшее значение прочности при изгибе соответствует композитам с небольшим содержанием отвердителя (в пределах от 7,5 до 10,0 м.ч. в составах), а при сжатии при повышенном его количестве от 12,5 до 15,0 м.ч. на 100 м.ч. смолы.

Гришанов А.А.
Прочность, жесткость и демпфирующие свойства композитов
на основе эпоксидной алифатической смолы ДЭГ-1

Учитывая, что наполнители играют большую роль при формировании структуры полимерных композитов [6], на втором этапе проведены исследования композитов, наполненных портландцементом и кварцевым порошком.

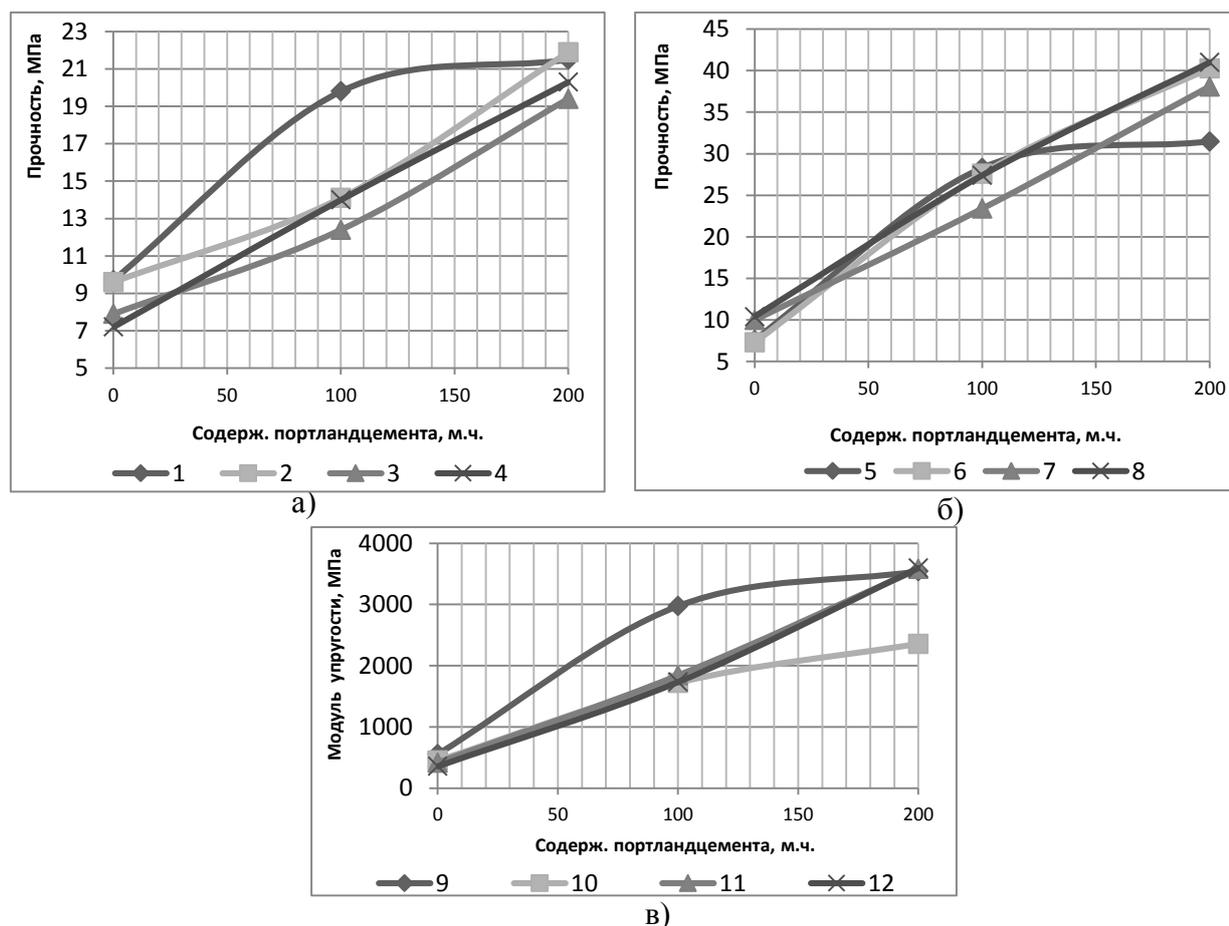


Рис.2. Зависимость изменения прочности при изгибе (а), сжатии (б) и модуля упругости (в) эпоксидных композитов от содержания портландцемента:
1, 5, 9 - содержание отвердителя 7,5 м.ч. на 100 м.ч. смолы;
2, 6, 10 – то же 10 м.ч.; 3, 7, 11 – то же 12,5 м.ч.; 4, 8, 12 – то же 15 м.ч.

Из рис.2 следует, что прочность и модуль упругости композитов от содержания в них портландцемента возрастает. В составах, с наибольшим значением портландцемента – 200 м.ч. на 100 м.ч. смолы, получены результаты наибольших значений прочности при изгибе – 21,9 МПа (при содержании отвердителя 15 м.ч. на 100 м.ч. смолы). Наибольшей жесткостью – (3596 МПа), обладают также составы с содержанием 200 м.ч. портландцемента и 15 м.ч. отвердителя на 100 м.ч. смолы.

На рис.3 представлены зависимости изменений показателей композитов, в которых в качестве наполнителя использовали кварцевый порошок фракции 0,16-0,315 мм.

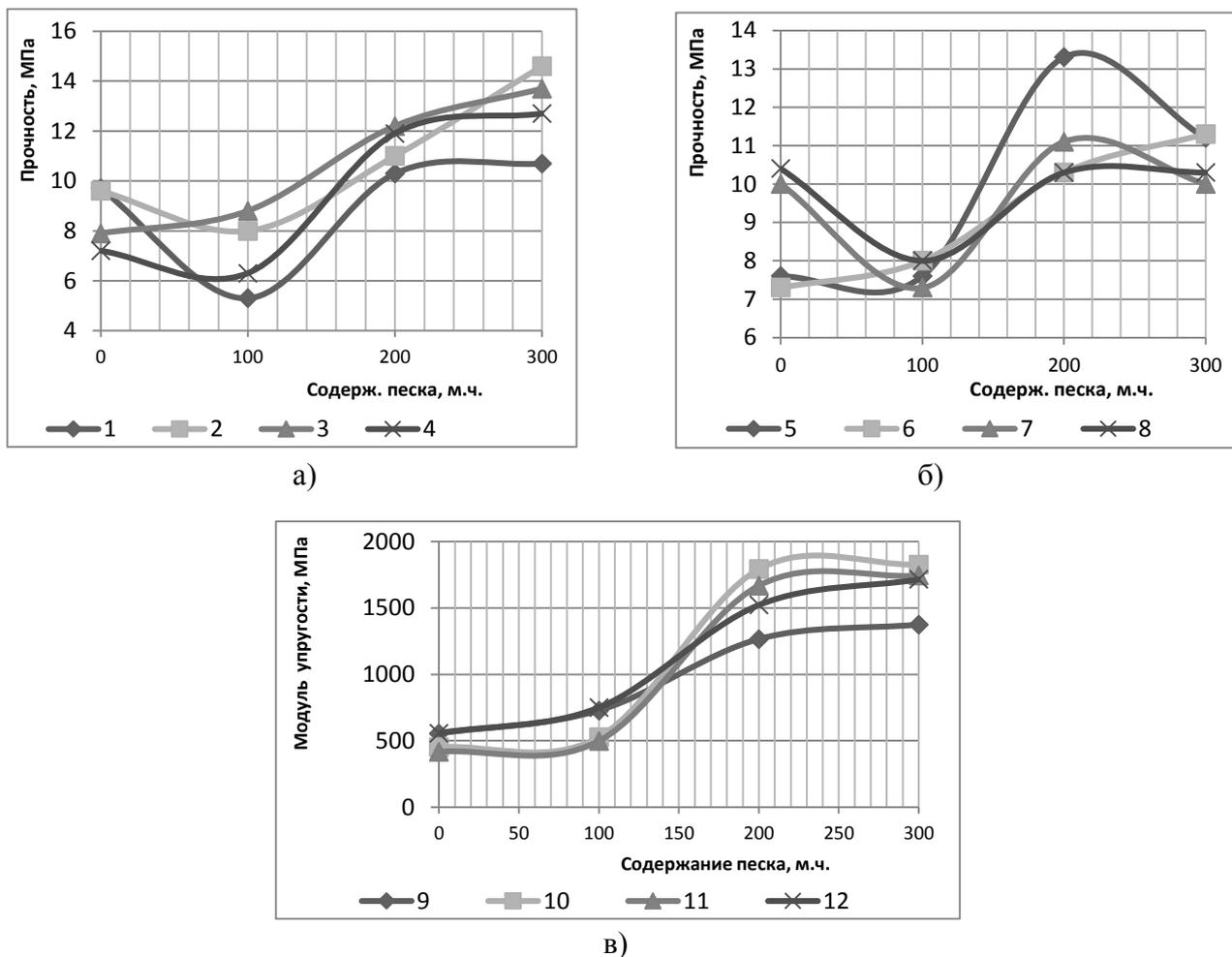


Рис.3. Зависимость изменения прочности при изгибе (а), сжатии (б) и модуля упругости (в) эпоксидных композитов от содержания песка:
1, 5, 9 - содержание отвердителя 7,5 м.ч. на 100 м.ч. смолы;
2, 6, 10 – то же 10 м.ч.; 3, 7, 11 – то же 12,5 м.ч.; 4, 8, 12 – то же 15 м.ч.

Из графиков видно, что при введении 100 м.ч. песка происходит снижение прочности составов по сравнению с ненаполненным композитом. При увеличении количества вводимого наполнителя более 100 м.ч. на 100 м.ч. смолы происходит рост прочностных характеристик. Наибольшие показатели характерны для составов, содержащих кварцевый песок в количестве 200-300 м.ч. на 100 м.ч. смолы.

В связи с тем, что периодические вибрации, возникающие при работе виброактивного оборудования в производственных зданиях оказывают

Гришанов А.А.
Прочность, жесткость и демпфирующие свойства композитов
на основе эпоксидной алифатической смолы ДЭГ-1

негативное воздействие на строительные конструкции зданий и сооружений, возникает проблема ослабления вибраций на строительные конструкции, которая может решаться путём использования упругой подвески работающих машин. Данную проблему можно решить также методом конструирования отдельных элементов строительных конструкций, упругого фундамента или покрытий из вибропоглощающих материалов, наиболее эффективными из которых являются полимерные композиты, позволяющие более эффективно гасить амплитуду деформаций, по сравнению с металлами, сплавами и бетонами в условиях динамического нагружения [1]. Поэтому на следующем этапе нами были исследованы зависимости изменения демпфирующих свойств композитов от количества и вида наполнителя.

Испытания проводились с применением прибора виброметра типа VM-6, а обработку результатов осуществляли при помощи программного комплекса COOL Edit. Зависимость изменения ЛДЗК полимерных композитов от содержания отвердителя представлена на рис.4.

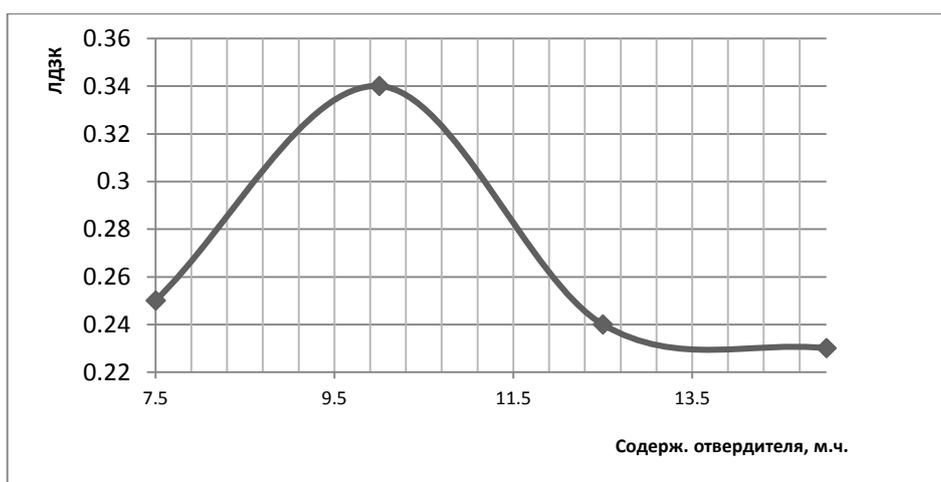


Рис.4. Зависимость изменения ЛДЗК
эпоксидных композитов от содержания отвердителя

Из рис.4 видно, что наибольшее значение ЛДЗК равное 0,34, соответствует композитам с содержанием отвердителя равным 10 м.ч. на 100 м.ч. смолы. При увеличении количества отвердителя в составах, так и его уменьшении, происходит снижение исследуемого параметра.

Были проведены исследования наполненных композитов. На рис.5 показана зависимость изменения ЛДЗК от количества портландцемента и отвердителя.

Гришанов А.А.
Прочность, жесткость и демпфирующие свойства композитов
на основе эпоксидной алифатической смолы ДЭГ-1

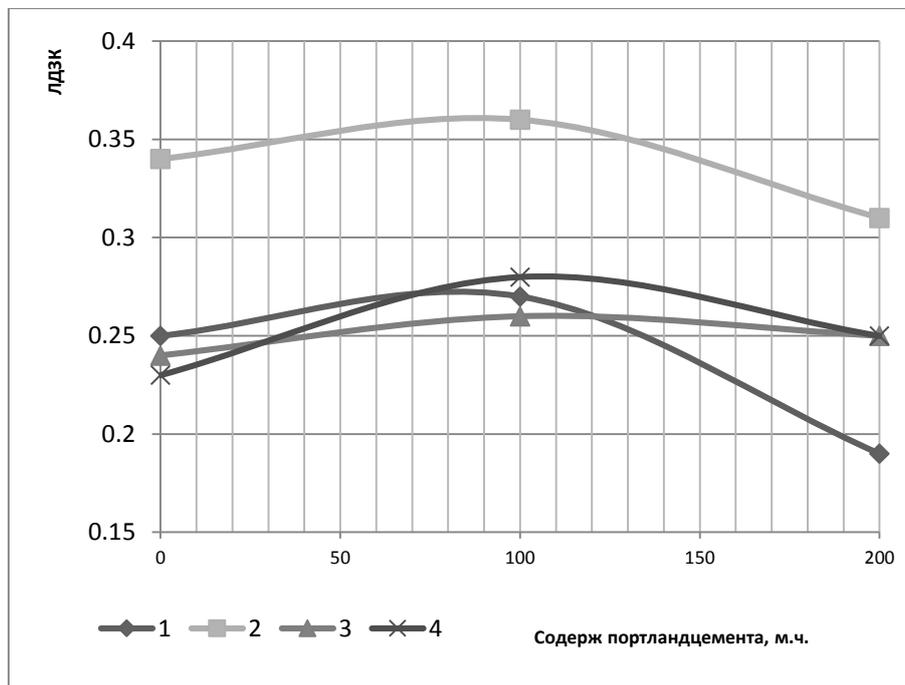


Рис.5. Зависимость изменения ЛДЗК эпоксидных композитов от содержания отвердителя и портландцемента:
1 – содержание отвердителя 7,5 м.ч. на 100 м.ч. смолы;
2 – то же 10 м.ч.; 3 – то же 12,5 м.ч.; 4 – то же 15 м.ч.

Видно, что наибольшим значением логарифмического декремента затухания колебаний обладают составы с содержанием 100 м.ч. портландцемента на 100 м.ч. смолы и 10 м.ч. отвердителя. На рис.6 показана зависимость изменения показателя ЛДЗК от количества вводимого в составы композитов кварцевого песка.

Из рисунка следует, что наибольшее значение ЛДЗК соответствует композитам с содержанием кварцевого песка также в количестве 100 м.ч. на 100 м.ч. смолы и 12 м.ч. отвердителя.

По результатам произведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- 1) установлена возможность создания композитов с высокими физико-механическими свойствами с применением водорастворимой эпоксидной смолы ДЭГ-1;
- 2) установлены физико-механические свойства ненаполненных и наполненных композитов на основе водорастворимой смолы марки ДЭГ-1;
- 3) экспериментально выявлено, что оптимальное количество отвердителя (ПЭПА) в композициях находится в пределах 12,5-15 м.ч., в этом случае достигаются наибольшие показатели прочности при сжатии и изгибе;

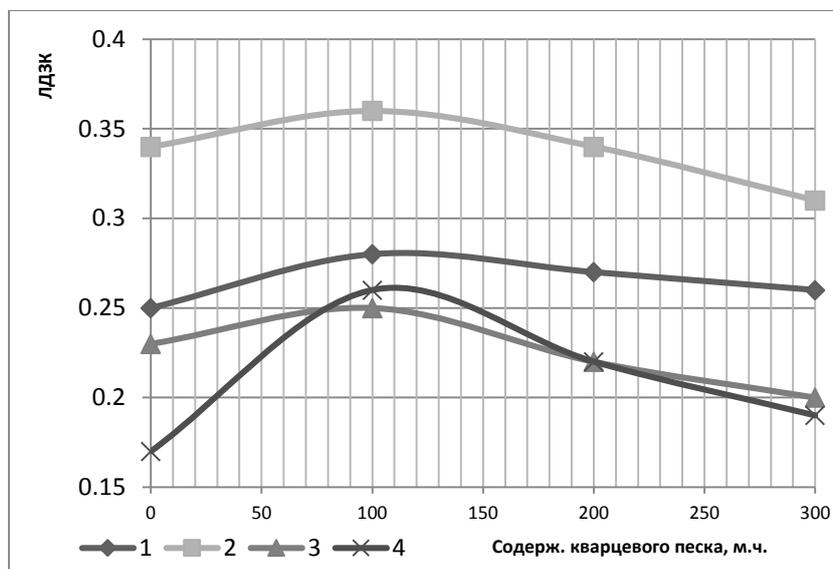


Рис. 6. Зависимость изменения ЛДЗК эпоксидных композитов от содержания кварцевого песка и отвердителя:
1 - содержание 7,5 м.ч. на 100 м.ч. смолы; 2 – то же 10 м.ч.;
3 – то же 12,5 м.ч.; 4 – то же 15 м.ч.

4) установлены количественные зависимости упруго-прочностных свойств наполненных композитов. Показано, что максимальные прочностные показатели достигаются при введении портландцемента в количестве 200 м.ч. и кварцевого песка в количестве 300 м.ч. на 100 м.ч. смолы и 12,5 м.ч. отвердителя, а модуль упругости у данных составов равен, соответственно 3956 и 1827 МПа при введении портландцемента и кварцевого песка;

5) показано, что полимерные композиты на основе водорастворимой смолы ДЭГ-1 имеют высокие показатели демпфирующих свойств. Наибольший показатель соответствует композитам с содержанием отвердителя, равном 10 м.ч. (ЛДЗК составляет 0,34). При введении наполнителя повышенные показатели ЛДЗК соответствуют материалам, содержащим портландцемент и кварцевый песок в количестве 100 м.ч. на 100 м.ч. смолы (в этом случае показатели демпфирующих свойств принимают значение равное 0,36);

6) разработанные материалы могут быть рекомендованы для устройства покрытий полов и антикоррозионных защитных покрытий в зданиях с агрессивными средами.

Библиографический список:

1. Эпоксидные полимербетоны, модифицированные нефтяными битумами, каменноугольной и карбамидной смолами и аминопроизводными соединениями / под общ. ред. акад. РААСН Ю.А.Соколовой и чл.-корр. РААСН В.Т.Ерофеева. - Издательство «Палеотип». - 2008. – 244 с.
2. Туисов А.Г., Белоусов А.М. Исследование влияния модификации эпоксидного связующего для стеклопластиков активным разбавителем ДЭГ-1 // Ползуновский вестник № 4. - М. – 2007. - С.186-190.
3. Ерофеев В.Т., Твердохлебов Д. А., Тармосин К.В., Богатов А.Д., Леснов В.В., Коняшин А.А., Казначеев С.В. Фурфуролацетоновые композиты каркасной структуры. - Саранск. - 2008.
4. Ерофеев В.Т. Каркасные строительные композиты / Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук НИ МГУ им.Н.П.Огарева. - Москва. - 1993.
5. Ерофеев В.Т. Защита зданий и сооружений от биоповреждений биоцидными препаратами на основе гуанидина. - Санкт-Петербург. - 2010.
6. Бобрышев А.Н., Ерофеев В.Т., Козомазов В.Н. Физика и синергетика дисперсно-неупорядоченных конденсированных композитных систем. - Санкт-Петербург. - 2012.
7. Бажанова М.Е., Ерофеев В.Т., Бобрышев А.Н. Исследование стойкости полимерных и металлополимерных трубопроводных материалов в условиях воздействия почвенных микроорганизмов // Известия Юго-Западного государственного университета. - 2011. - С.415-421.
8. Бажанова М.Е., Ерофеев В.Т. Стойкость трубопроводных материалов в условиях воздействия почвенных микроорганизмов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им.В.Г.Шухова. - 2012. - С.31-33.
9. Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Богатова С.Н., Смирнов В.Ф., Захарова Е.А. Исследование биостойкости строительных материалов с учетом их старения // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. - 2001. - № 22. - С.73-78.
10. Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Богатова С.Н., Казначеев С.В., Смирнов В.Ф. Влияние эксплуатационной среды на биостойкость строительных композитов // Инженерно-строительный журнал. - 2012. - № 7 (33). - С.23-31.

Гришанов А.А.
Прочность, жесткость и демпфирующие свойства композитов
на основе эпоксидной алифатической смолы ДЭГ-1

Reference:

1. Epoxy Polymer-modified bitumen oil, coal and urea resins and amino compounds / under total. Ed. Acad. RAASN Yu.A.Sokolovoy and Corr. RAASN V.T.Erofeeva. - Publisher "Paleotypes". - 2008. – P.244.
2. *Tuisov A.G., Belousov A.M.* Study of the effect of the modification of epoxy binder for fiberglass active diluent deg-1 // *Polzunov Bulletin* № 4. - M. – 2007. - P.186-190.
3. *Erofeev V.T., Tverdokhlebov D.A., Tarmosin K.V., Bogatov A.D., Lesnov V.V., Konyashin A.A., Kaznacheev S.V.* Furfuraceous composites frame. - Saransk. – 2008.
4. *Erofeev V.T.* Frame building composites / the dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of technical Sciences MSU.N. P.Ogarev. - Moscow. – 1993.
5. *Erofeev V.T.* Protection of buildings and structures from biological damage biocidal preparations on the basis of guanidine. - St.Petersburg. - 2010.
6. *Bobryshev A.N., Erofeev V.T., Kosolapov V.N.* Physics and synergetics-dispersed composite of disordered condensed systems. - St.Petersburg. - 2012.
7. *Bazhanova M.E., Yerofeev V.T., Bobryshev A.N.* The study of stability of polymeric and metal-polymeric pipe materials in terms of exposure of soil microorganisms // *Proceedings of southwest state University.* - 2011. - P.415-421.
8. *Bazhanova M.E., Yerofeev V.T.* Resistance of the pipe materials under the impact of soil microorganisms // *Bulletin of Belgorod state technological University.*In.G.Shukhov. - 2012. - P.31-33.
9. *Erofeev V.T., Bogatov A.D., Bogatova S.N., Smirnov V.F., Zakharova E.A.* Study of biological durability of building materials with regard to their aging // *Bulletin of Volgograd state University of architecture and construction. Series: Construction and architecture.* - 2001. - No. 22. - P.73-78.
10. *Erofeev V.T., Bogatov A.D., Bogatova S.N., Kaznacheev S.V., Smirnov V.F.* Influence of operating environment on the decay resistance of composites for construction // *Civil Engineering Journal.* - 2012. - № 7 (33). - P.23-31.

УДК 691.175.5/8

КОРЧАГИНА Валентина Ивановна, к.х.н., доцент Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

KORCHAGINA Valentina I., candidate of chemical sciences, associate professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМАХ БЕЗОПАСНОСТИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

ON ECOLOGICAL SECURITY PROBLEMS IN TECHNOLOGICAL PROCESSES OF PRODUCTION OF POLYMERIC MATERIALS IN CONSTRUCTION

В настоящее время достаточно важными являются проблемы экологической безопасности использования полимерных материалов, в частности в строительстве, а также экологическая безопасность технологических процессов, оборудования и производств в целом. Использование полимерных строительных материалов сопровождается необходимостью сбора, сортировки, переработки и применения определенного количества, в основном твердых отходов. Рассматриваются, в основном, два пути их утилизации: возвращение в основной технологический процесс в замещение исходного полимера и создание экологически безопасных технологических процессов производства вторичного продукта. В статье приводится типовая технологическая схема, позволяющая достаточно эффективно осуществить переработку отходов полимерных материалов с возможностью использовать их как вторичное сырье.

Currently, quite important are the problems of ecological safety of polymeric materials, in particular in the construction, as well as environmental safety processes, equipment and facilities in general. The use of polymer building materials is accompanied by the need for the collection, sorting, processing, and use of a certain amount, mainly solid waste. We consider mainly two ways of utilization: return to the main process in the replacement of the original polymer and the creation of environmentally friendly production processes secondary product. The article provides a typical process flow diagram, which allows effectively implement recycling of polymer materials with the ability to use them as secondary raw materials.

Ключевые слова: экологическая безопасность, отходы полимерных строительных материалов, экологически безопасные способы переработки, утилизация полимерных материалов.

Key words: environmental safety, waste polymer building materials, environmentally friendly processing methods, recycling of polymeric materials.

В развитие ранее проведенного [1, 2] анализа экологических проблем использования полимерных строительных материалов в настоящее время является важным и актуальным рассмотреть некоторые аспекты экологической безопасности технологических процессов, оборудования и производств, в частности полимерных строительных материалов, с учетом современных законодательных актов и нормативных требований в области экологической безопасности.

Основополагающим законодательным актом в области экологической безопасности в нашей стране является Федеральный Закон № 7 от 10.01.2002г. «Об охране окружающей среды» в редакции 2014 г. В настоящее время в силу все большей важности проблемы защиты окружающей среды в обществе и законодательных кругах проведена огромная работа по дальнейшему развитию экологического законодательства. Наибольшие изменения, принятые в 2014 г., коснулись вопросов охраны атмосферного воздуха, отходов производства, установления платы за загрязнение воздушного бассейна, платы за загрязнение, деградацию, изъятие земли, платы за утилизацию, складирование и вывоз отходов и других направлений охраны окружающей среды. Разработка таких нормативно-обязательных для каждого предприятия документов как «Экологический паспорт природопользователя» и «Паспорт токсических отходов» позволяет достаточно качественно учитывать выбросы вредных веществ в атмосферу, иметь сведения о сбросе очищенных и загрязненных сточных вод в водоемы, а также вести учет классов токсичности и объемов выработки твердых промышленных и бытовых отходов.

Быстрый рост индустрии пластических масс существенно опережает развитие инфраструктуры переработки пластмассовых отходов [8]. Поэтому и в настоящее время проблема утилизации пластических масс и изделий на их основе имеет общемировой характер. Согласно статистическим данным ежегодно в мире накапливается более 20 млн.т отходов пластмасс из них 15-30% по массе подвергается рециклингу [7], 20-40% сжигается, а остальные 35-70% складываются на полигонах, свалках или просто закапываются в землю. Строительство и производство по переработке пластических масс в строительные полимерные материалы и конструкции вносит свой немалый вклад в общее количество отходов пластмасс.

Проводимые автором теоретические исследования позволяют подтвердить ранее выявленные принципиально важные направления по решению

экологических проблем производства, использования и утилизации полимерных материалов как классических (захоронение и складирование на организованных полигонах, сжигание, рециклинг), так и находящихся применение в последние годы (синтез разлагающихся полимеров, радиационная обработка, использование микроорганизмов, применение полимерных отходов для модификации других материалов, в частности, для дорожного строительства) [2].

Изначально следует учитывать, что промышленные синтетические полимеры являются весьма устойчивыми химическими соединениями [4]. Многие из них, особенно такие крупнотоннажные как полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, способны выдерживать воздействие солнечного излучения и кислорода воздуха в совокупности с воздействием тепла и влаги в природных условиях в течение десятков лет без заметного химического разрушения. То есть парадокс заключается в том, что достоинства этих материалов при применении переходят в недостатки, когда возникает необходимость их утилизировать.

Применяемый и в настоящее время уже ставший традиционным метод захоронения полимерных отходов на полигонах и свалках, в отработанных карьерах, оврагах и других понижениях рельефа при послойной засыпке слоями песка и глины позволяет утилизировать органических компонентов около 50-60% по массе от общего объема объекта. Однако, такие закрытые объекты со временем функционируют как анаэробные реакторы геологического масштаба, образуя биологический газ, состоящий из метана и углекислоты. Образование метана и диоксида углерода на объектах захоронения настолько велико, что оно является одним из основных источников антропогенного загрязнения окружающей среды. Общее состояние объектов захоронения наблюдается путем мониторинга в соответствии с ГОСТ Р 56060-2014 «Производственный экологический мониторинг. Мониторинг состояния и загрязнения окружающей среды на территориях объектов размещения отходов».

Одним из первых методов уничтожения отходов полимеров, казалось бы, и самым естественным является окисление органических твердых отходов при высоких температурах или попросту их сжигание. Но при этом уничтожаются в принципе ценные вещества и материалы, не удастся вернуть даже исходные мономеры, полимеризацией которых получили уничтожаемые полимеры. Но еще хуже, что при сжигании полимеров и пластических масс на их основе образуются вредные летучие вещества, загрязняющие воздух, воду и землю. В случае поливинилхлорида, например, это разнообразные хлорированные органические вещества, отличающиеся довольно высокой токсичностью и, в том числе, канцерогенностью. Конечно, при сжигании отходов возможно улавливание образующихся вредных веществ, но это значительно удорожает их уничтожение. Кроме того, для обеспечения оптимальных условий работы

технологических процессов утилизации полимерных отходов необходима предварительная сортировка разнообразных компонентов отходов. Организовать отдельный сбор мусора (твердых бытовых и промышленных отходов) в больших масштабах не очень удается.

В последние годы реализуются идеи синтеза «экологически чистых» полимеров и изделий из них. Имеются в виду биополимеры, способные более или менее быстро разлагаться в природных условиях, аналогично синтезируемым в природных условиях растениями и животными. Такие же возможности может предоставить включение в молекулярную цепь полимера при синтезе «слабых связей», например, полисахаридов, которые под действием солнечного света в присутствии кислорода и влаги способны разрушаться с заметной скоростью. Такие биоразлагаемые материалы часто называют материалами с регулируемым сроком службы.

Следующее направление использования отработавших полимеров можно определить, как «вторая жизнь», то есть повторное использование. Распространенным способом получения полезных продуктов из вторичных продуктов является пиролиз. При температурах процесса до 600 °С образуются в основном жидкие продукты, а выше – газообразные, вплоть до технического углерода. Например, пиролиз ПВХ с добавлением отходов ПЭ, ПП и ПС при температуре 350 °С и давлении 30 атм в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса и при обработке смеси водородом позволяет получить много ценных химических продуктов с выходом до 45%, таких веществ как бензол, толуол, кумол, альфа-метилстирол и др., а также метан, этан, пропан. Уже удается из использованных ПЭТФ-бутылок получить дефицитные мономеры – диметилтерефталат и этиленгликоль, которые вновь идут на синтез. Таких примеров можно привести достаточно много, особенно для тех стран, где вопросам утилизации полимерных материалов придается большое значение.

Считаю необходимым остановиться более подробно на вторичной переработке поливинилхлорида как одного из крупнотоннажных полимеров, применяемых в строительстве. В данном случае, кроме непосредственных вопросов переработки во вторичное сырье, необходимо учитывать физическое и физико-химическое состояние поливинилхлоридных отходов, уже прошедших термическую обработку во время изготовления изделий из стабилизированного и пластифицированного исходного полимера. Известно, что в процессе термической обработки при температурах более 160 °С, а именно при такой температуре (160-180 °С) идет процесс вальцевания, экструзии и прессования пластифицированного поливинилхлорида, начинается процесс начальной деструкции и частичного сшивания полимерной цепи. Такое изменение ведет к снижению термопластических свойств поливинилхлоридных отходов, что необходимо учитывать при разработке режимов их утилизации. Этот фактор

необходимо предусматривать при установлении допустимого времени переработки, проектируемого срока службы вторичного материала или изделия, условий его эксплуатации и дальнейшей утилизации. Авторы [3] довольно подробно рассматривают методы подготовки отходов поливинилхлорида (снятие поверхностного, наиболее деструктированного слоя материала с помощью абразивного инструмента, отделение полимера от металла пневматическим или индуктивным способами, сухие способы очистки с помощью различного механического оборудования), а также методы переработки отходов поливинилхлоридных пластиков. Для отходов из ненаполненных поливинилхлоридных пластиночек наиболее подходящим предлагается метод литья под давлением, при котором применяют машины, работающие по типу интрузии, с постоянно вращающимся шнеком, конструкция которого обеспечивает самопроизвольный захват и гомогенизацию материала отходов, метод совместной экструзии свежего термопласта, образующего пристенные слои, и полимерных отходов, составляющих внутренний слой, в результате которого может быть получен трехслойный, например, пленочный материал. Наиболее легким методом переработки поливинилхлоридных отходов может служить метод каландрования, позволяющий получить как листы, так и пленочные материалы. Для получения пластин большей толщины, а также отходов с содержанием наполнителя более 50% используется метод прессования.

В данной статье хотелось бы привлечь также внимание к вопросу обеспечения экологической безопасности технологических процессов производства полимерных материалов, изделий и конструкций, применяемых в строительстве, а также технологических процессов переработки отходов производств пластических масс на их основе.

Если производство полимерных строительных материалов и изделий сопровождается, в первую очередь, образованием твердых технологических отходов в виде обрезков кромок и листовых материалов, литников при литье под давлением, высечке при вырубке изделий, а также бракованных изделий, то переработку отходов нельзя считать полностью безотходным производством. Для первой группы технологических процессов использование технологических отходов целесообразно, прежде всего, на профильных предприятиях, где они после соответствующей обработки могут входить в определенном количестве в соответствующие рецептуры производимого продукта, что значительно уменьшает общее количество полимерных отходов предприятия. Для производств вторичной переработки отходов более свойственна другая структура как твердых, так и газообразных и жидких отходов. Это еще раз подтверждает мнение о том, что получить полностью безотходное производство практически довольно затруднительно. В технологических процессах вторичной

переработки следует назвать грубые отходы при сортировке, металлические отходы (для электрических кабелей и др.), загрязненные сточные воды при промывке отходов, газообразные выбросы при термической переработке материала и другие бытовые отходы.

В целом использование отходов в основном, термопластичных полимеров, состоит из определенного технологического процесса, включающего операции сбора отходов, очистки, промывки, дробления и измельчения, грануляции, транспортировки и др. Количество отходов, добавляемых в основную композицию без ущерба качества продукции, может достигать 20%. При этом сохраняются ценные исходные продукты и уменьшается количество невозвратных отходов. Полимеры, полученные путем поликонденсации, чаще всего после дробления используются в качестве наполнителей композиционных материалов. Отходы резинотехнических производств могут быть востребованы в дорожном строительстве.

Если отсутствует возможность использовать образовавшиеся отходы в месте производства конечной продукции предполагается сбор отходов и затаривание их для транспортировки в место сбора твердых технологических, бытовых и других бывших в употреблении полимерных отходов, а затем переработки их в полуфабрикат с определенными свойствами для дальнейшего использования в различных целях. К бывшим в употреблении, то есть к категории вторичного сырья, полимерным строительным материалам относятся: полимерные пленки, рулонные и плиточные настилы для полов, отделочные материалы для стен и потолков, некоторые теплозвукоизоляционные полимерные материалы, емкости, трубы, кабели, погонажные и профильные изделия и другие изделия, утратившие свои потребительские свойства в результате их физического или морального износа. В процессе сбора различных отходов полимерных материалов с целью их дальнейшей переработки в полуфабрикат может возникнуть необходимость их идентификации. Для этого применяются различные физико-химические методы, такие как ИК-спектроскопия, рентгеновские, лазерно-пиролизная спектроскопия и др. После этого производится разделение отходов.

Приведем одну из типовых схем основных стадий переработки твердых полимерных отходов, которая включает [4, 5]:

- сбор и хранение отходов потребления на предприятиях, где они образуются;
- сбор и хранение отходов на мусорных полигонах, в пунктах вторсырья у населения;
- погрузка и транспортирование отходов к месту их переработки;
- разгрузка и складирование отходов;
- сортировка отходов по видам полимерного сырья с частичной очисткой;

- измельчение отходов;
- мойка измельченных отходов;
- агломерация отходов;
- пропускание вторичного сырья через металлоискатель;
- грануляция полимерной массы;
- затаривание и складирование вторичного полимерного сырья.

Причем к используемым для вторичной переработки отходам предъявляется ряд требований, в частности, по массовой доле загрязнений взвешенными веществами не более 5% и нормированной влажности не более 2-4% для различных материалов.

В заключение следует сказать, что проблема экологической безопасности технологических процессов переработки полимерных материалов, в том числе в строительстве, продолжает разрастаться и требует разработки все более новых и эффективных технологических процессов и современного оборудования, позволяющих значительно снизить экологическую нагрузку на окружающую среду. Немаловажна также экономическая эффективность обеспечения экологической безопасности. Имеющиеся в настоящее время нормативные акты и методические рекомендации по расчету платы за выбросы, сточные воды, размещение отходов, деградацию земли позволяют с большой точностью определить не только вклад каждого предприятия в загрязнение окружающей среды, но и установить конкретные размеры платы за эти действия.

Контакты
Contact information

e-mail: mskorchagina@inbox.ru

Библиографический список:

1. Корчагина В.И., Шарафутдинова А.В. Экологические проблемы использования полимерных материалов: Материалы научных трудов Вторых Воскресенских чтений «Полимеры в строительстве». - Казань: КГАСА. – 2004. - С.82-88.
2. Корчагина В.И., Андреева С.А. Анализ экологических проблем использования полимерных строительных материалов // Строительные материалы XXI века. - № 6. – 2010. - С.22-23.
3. Клинков А.С., Беляев П.С., Соколов М.В. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов: Учебн. пособие. - Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. - 2005.
4. Пахаренко В.А., Пахаренко В.В., Яковлева Р.А. Утилизация полимерных материалов, используемых в строительстве // Пластмассы в строительстве. - Изд. НОТ.
5. Ларионов Н.М., Рябышенков А.С. Промышленная экология: Учебник для бакалавров. - М.: Изд-во Юрайт. - 2013. – 495 с.
6. Рахимов М.А., Рахимова Г.М., Иманов Е.М. Проблемы утилизации полимерных материалов // Техн. науки. - № 8. - 2014.
7. Овчинникова Г.П. Рециклинг вторичных полимеров: Учебное пособие – Саратов. - 2000. – 21 с.
8. Леонтьев Л.И., Юсфин Ю.С., Черноусов П.И. Отходы: воздействие на окружающую среду и пути их реализации // Экология и промышленность России. - № 3. - 2003.

Reference:

1. *Korchagina V.I., Sharafutdinova A.V.* Ecological problems of usage of polymeric materials: Proceedings of scientific papers of the Second resurrection readings "Polymers in construction". - Kazan: KGASA. – 2004. - P.82-88.
2. *Korchagina V.I., Andreeva A.S.* The analysis of environmental problems of use of polymer building materials // Building materials of the XXI century. - No. 6. – 2010. - P.22-23.
3. *Klinkov A.S., Belyaev S.P., Sokolov V.M.* Disposal and recycling of polymeric materials: Training. allowance. - Tambov: Publishing house of compromise. state technical. Univ. - 2005.
4. *Pakharenko V.A., Pakharenko V.V., Yakovlev R.A.* Recycling of polymeric materials used in the construction // of Plastic in construction. - Ed. NOTES.
5. *Larionov N.M., Ryabchenko A.S.* Industrial ecology: Textbook for bachelors. - M.: Publishing house yurait. - 2013. – 495 p.
6. *Rakhimov M.A., Rakhimova G.M., Imanov E.M.* The problem of disposing of polymer materials // Tech. science. - No. 8. - 2014.
7. *Ovchinnikova G.P.* The Recycling of secondary polymers: a tutorial – Saratov. - 2000. – 21 p.
8. *Leontiev L.I., Yusfin Y.S., Chernousov P.I.* Waste: impact on the environment and ways to implement them // Ecology and industry of Russia. - No. 3. - 2003.

УДК 691.175.5/8

МАЙСУРАДЗЕ Наталья Вячеславовна, к.т.н., доцент Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

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

MAISURADZE Natalya V. – candidate of technical sciences, associate professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

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

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

WAYS TO IMPROVE PERFORMANCE EPOXY RESIN

Получены эпоксидные материалы со структурой градиентных взаимопроникающих сеток путем поверхностной диффузионной пропитки полимерных изделий реакционноспособными фурановыми олигомерами. В результате такой модификации поверхностная микротвердость и ударная прочность возросли в 1,5 раза, стойкость к гидроабразивному износу на 35%, повысилась стойкость к действию растворов минеральных кислот; достигнуто снижение внутренних напряжений в покрытиях из эпоксидных полимеров

The epoxy materials possessing the structure of gradient interpenetrating networks have been obtained by means of the surface diffusion dipping of samples. Reactive furan oligomers have been chosen as the dipping agent. As the result of the modification, impact resistance capability and superficial hardness have increased by 150 %. The resistance to exposure of inorganic acid solutions has also been enhanced. The hydroabrasive wear has decreased by 35 %. The internal stress in the epoxy based coatings has dropped

Ключевые слова: эпоксидные полимеры, химическая стойкость, фурановые олигомеры.

Key words: epoxy polymers, chemical resistance, furane oligomers.

Современное материаловедение достигло больших результатов в создании композиционных материалов с полимерными матрицами. Они позволяют создавать сложнейшие конструкции, надежно

работающие при больших нагрузках и в условиях теплового и агрессивного воздействия разных сред.

Если обратить внимание на строение и структуру живых существ, то кроме рациональных форм и размеров, можно отметить их эволюционную самоорганизацию, связанную с сопротивлением внешним воздействиям, что проявляется, в частности, в градиентности структуры и свойств по толщине, начиная от поверхности. Последнее выражается, как правило, в образовании плотных, прочных многофункциональных поверхностных слоев, плавно переходящих в более «рыхлый» во всех отношениях срединный объем материала. Техника также нуждается в градиентных материалах, поверхностные слои которых превосходят по свойствам объем, особенно когда конструкция или деталь работают в агрессивных средах, подвергаются абразивному износу, трению, тепловому или радиационному облучению. Традиционное решение – это защитные или изоляционные покрытия из иных материалов, чем основной материал конструкции. Однако резкий переход вещественного состава и свойств материалов на границе их адгезионного контакта приносит много технических проблем, поэтому более рациональным путем оптимизации материалов конкретных конструкций и изделий является создание усиленных поверхностных слоев градиентного типа, подобных таковым в растительном и животном мирах.

Задача получения материалов градиентной структуры очень актуальна для полимеров. Усиление поверхностного слоя необходимо не столько для увеличения механической прочности, сколько для повышения термо- и теплостойкости, микротвердости, износостойкости, химстойкости, в частности, сопротивления диффузионному прониканию агрессивных сред.

Реализация этой задачи возможна путем создания градиентных взаимопроникающих структур (ВПС). Осуществляя регулируемое набухание полимерного изделия в реакционноспособном мономере или олигомере с последующим отверждением последних, можно получить градиентные композиционные материалы. Свойства их плавно изменяются по толщине и зависят от локальной концентрации и свойств второго полимера в матрице первого, удельной поверхности раздела между ними.

В данной работе создание градиентных ВПС с высокими физико-механическими свойствами, тепло- и химстойкостью реализовано на примере эпоксидных полимеров (ЭП) путем их диффузионной пропитки фурановыми олигомерами.

Выбор фурановых олигомеров в качестве реакционноспособного компонента обусловлен рядом причин [1]. Во-первых, фурановые олигомеры хорошо совместимы с ЭП; во-вторых, получаемые при их отверждении

густосетчатые полимеры обладают исключительно высокой химической и термостойкостью, теплостойкостью и жесткостью.

Работа опирается на достигнутые к настоящему времени экспериментальные и теоретические результаты, полученные отечественными и зарубежными учеными в области создания ВПС [2, 3], диффузии и сорбции полимерами жидких сред, модификации сетчатых полимеров и разработки материалов на их основе.

Работы [4, 5] посвящены исследованиям по изучению набухания эпоксидных полимеров разной топологической структуры при различных температурах в фурановом олигомере. Основы получения градиентных эпоксидных материалов изложены в [6].

Одна из важнейших задач усиления эпоксидных материалов – повышение стойкости к действию жидких агрессивных сред, в частности, кислот. Диффузионное введение фуранового модификатора в поверхностные слои позволяет надеяться на существенный положительный эффект, ибо именно кислоты катализируют поликонденсацию фурановых соединений с получением густосетчатого химически стойкого полимера.

Было исследовано изменение свойств поверхностных слоев при действии растворов кислот на поверхности сколов образцов. В образцах, диффузионно модифицированных фурановыми олигомерами при длительном контакте с растворами кислот (H_2SO_4 и HCl) наблюдалось значительное изменение в структуре поверхностных слоев.

На рис.1 представлены изменения микротвердости от процентного поглощения раствора H_2SO_4 образцами эпоксидных полимеров (при стехиометрическом соотношении аминных и эпоксидных групп). В то время, как в контрольных образцах наблюдается некоторое снижение микротвердости (кр.1), в градиентных полимерах по мере поглощения раствора серной кислоты поверхностная микротвердость значительно возрастает (кр.2). Это, очевидно, связано с большой локальной концентрацией жесткого фуранового полимера в поверхностных слоях.

Аналогичная ситуация наблюдается при анализе зависимости микротвердости от количества поглощенного раствора HCl – рис.2. Здесь в градиентном материале поверхностная микротвердость возрастает еще больше, чем при выдержке эпоксидных полимеров в растворе H_2SO_4 .

Таким образом, агрессивное действие растворов кислот на эпоксидные полимеры, поверхностные слои которых диффузионно насыщены фурановым олигомером, играет положительную роль, приводя к отверждению олигомера и образованию полимер-полимерного материала градиентной структуры с меньшей проницаемостью для агрессивных сред и большей микротвердостью.

Майсурадзе Н.В., Хозин В.Г.
Пути повышения работоспособности эпоксидных полимеров

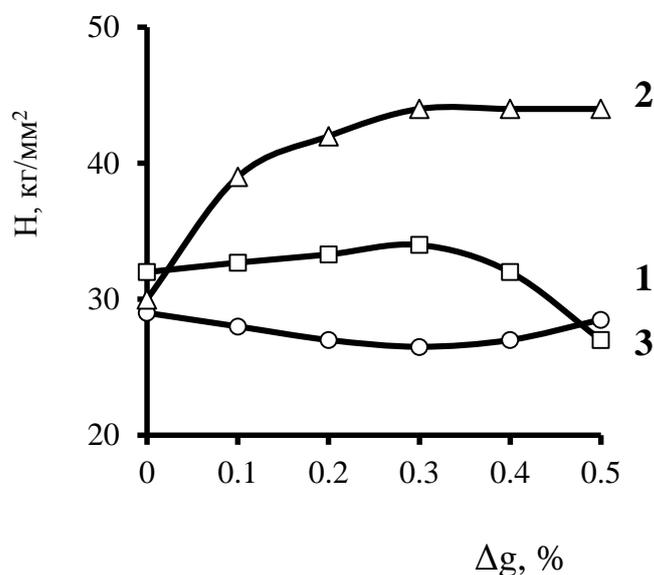


Рис.1. Зависимость микротвердости (H, кг/мм²) от процентного поглощения раствора H₂SO₄ (Δg, %) образцами исходных эпоксидных полимеров (1) и полученных поверхностной (2) и объемной (3) модификацией фурановым олигомером

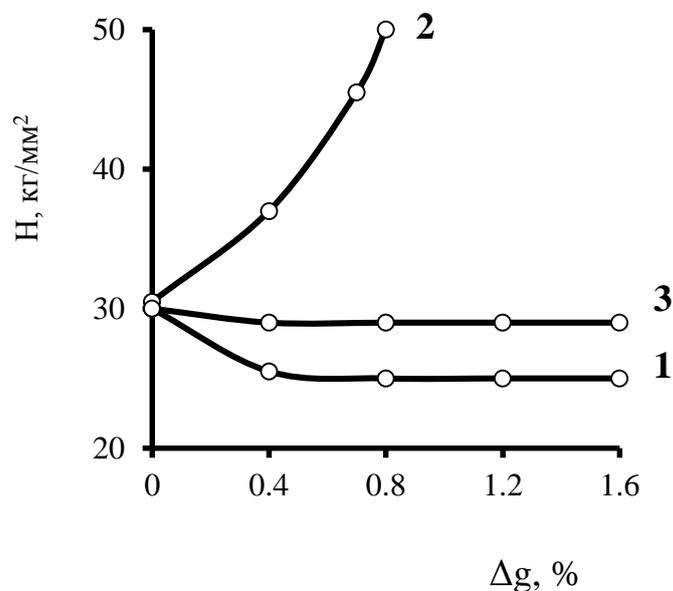


Рис.2. Зависимость микротвердости (H, кг/мм²) от процентного поглощения раствора HCl (Δg, %) образцами исходных эпоксидных полимеров (1) и полученных поверхностной (2) и объемной (3) модификацией

Полученные результаты особенно важны при использовании эпоксидных полимеров в покрытиях. Недостатком жестких полимерных покрытий являются собственные внутренние напряжения, причинами которых являются усадка при твердении и разница в температурных деформациях полимера покрытия и материала подложки. Внутренние напряжения снижают когезионную и адгезионную прочность покрытий, вызывая тем самым нарушение их сплошности, растрескивание и отслаивание.

В конечном итоге это значительно снижает долговечность покрытий. Поэтому внутренние напряжения ($\sigma_{вн}$) являются одним из важнейших эксплуатационно-технологических показателей защитных покрытий [6]. В этой связи, способ диффузионной модификации может быть использован не только для поверхностного упрочнения покрытий, но и для снижения внутренних напряжений [7].

Внутренние напряжения в покрытиях, определенные консольным методом, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Внутренние напряжения в эпоксидных покрытиях

Соотношение аминных и эпоксидных групп	Внутренние напряжения в исходных покрытиях, МПа	Внутренние напряжения после набухания, МПа	Внутренние напряжения после отверждения олигомера в поверхностных слоях покрытия, МПа
0,6:2,5	2,78	1,84/3,22	1,80/3,72
1,0:2,5	1,86	1,10/2,06	1,41/2,34
1,6:2,5	1,09	0,68/1,31	1,30/1,02

Примечание:

в числителе – внутренние напряжения в поверхностно-модифицированных образцах; в знаменателе – внутренние напряжения у контрольных образцов, выдержанных в аналогичных температурно-временных условиях (без пропитки).

Полученные результаты подтверждают предположение о том, что в результате диффузионной пропитки фурановым олигомером в верхнем слое покрытия возникают сжимающие усилия, способствующие снижению внутренних напряжений, возникающих при усадке в процессе формирования покрытия.

Еще одним критерием повышения долговечности эпоксидных материалов является их стойкость к истиранию и гидрообразивному износу.

В работе истираемость определялась по потере массы после прохождения образцом (диаметром 16 мм) поверхности шлифовальной шкурки длиной в 40 м на установке типа APGI.

Испытания на гидроабразивный износ проводились на лабораторной установке, представляющей собой вертикальный цилиндрический сосуд диаметром 160 мм и высотой 200 мм, по оси которого расположен вал, вращающийся со скоростью 2200 об/мин. Испытываемые образцы жестко закреплялись на валу в трех положениях. Определялась стойкость образцов полимера к износу в чистой воде и в воде, содержащей абразив (количество песка в воде 200 г/л). Время испытаний 5 циклов. Каждый цикл испытаний состоит из следующих операций: «прокручивание» образцов в потоке жидкости в течение 6 часов и выдержка их в состоянии покоя в воде в течение 18 часов. Стойкость к износу определялась по потере массы образцов.

Результаты испытаний показали, что диффузионная модификация эпоксидных полимеров приводит к увеличению стойкости к гидроабразивному износу на 15-35%, снижению истираемости в 1,5 раза.

Таким образом, за счет создания усиленных поверхностных градиентных слоев в эпоксидных полимерах, можно значительно увеличить срок службы материалов, обеспечивая повышенную поверхностную твердость, стойкость к агрессивному действию растворов кислот, а также к истиранию и гидроабразивному износу.

Контакты
Contact information

e-mail: maisuradze64@mail.ru;
khozin@kgasu.ru

Библиографический список:

1. Фурановые полимеры. Технология пласт. масс. / Под ред. В.В. Коршака. - 2 изд. - М.: Химия. - 1976. - С.494-506.
2. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы: Пер. с англ. - М.: Мир. - 1984. - 328 с.
3. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М., Мозжухина Л.В., Апухтина Н.П. Некоторые физико-химические свойства наполненных взаимопроникающих сеток // Высокомолек. соед. - 1974. - А 16. - № 10. - С.2290-2295.
4. Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Галеева Р.Б., Тимофеева Н.В. Основы получения градиентных композиционных материалов: Тезисы докладов IX Межотраслевой конференции «Опыт и перспективы применения композиционных материалов в машиностроении». - Самара. - 1994. - С.25-26.
5. Тимофеева Н.В., Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А. Получение градиентных композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров: Тезисы докладов Международной НТК «Современные проблемы строительного материаловедения». - Самара. - 1995. - С.31-33.
6. Сухарева Л.А., Иванова С.С., Зубов П.И. Исследование механизма структурообразования при формировании эпоксидных покрытий // Высокомолек. соед. - 1973. - А 15. - № 11. - С.2506-2511.
7. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. - Казань: Изд-во ПИК «Дом печати». - 2004. - С.425-427.

Reference:

1. Furan polymers. The technology layer. mass. / Under the editorship of V. V. Korshak. - 2 ed. - M.: Chemistry. – 1976. - P.494-506.
2. *Sperling L.*, Interpenetrating polymer network and related materials: TRANS. angl. – M.: Mir. – 1984. - 328 p.
3. *Lipatov Y.S., Sergeeva L.M., Mozhukhin L.V., Apukhtin N.P.* Some physico-chemical properties of the filled nets vzaimoponimaniy // Polymer science ser. Conn. – 1974. - 16. - No. 10. - P.2290-2295.
4. *Khozin V.G., Abdrakhmanova L.A., Galeev R.B., Timofeeva N.V.* Basis to obtain a gradient composite materials: Abstracts of reports of IX Interdisciplinary conference "Experience and prospects of application of composite materials in mechanical engineering". Samara. – 1994. - P.25-26.
5. *Timofeeva N.V., Khozin V.G., Abdrakhmanova L.A.* Production of gradient composite materials based on epoxy polymers: Abstracts of reports of International scientific-technical conferences "Modern problems in building materials". Samara. – 1995. - P.31-33.
6. *Sukhareva L.A., Ivanov S.S., Zubov P.I.* Study of the mechanism of structure formation in the formation of epoxy coating // polymer science ser. Conn. – 1973. - 15. - No. 11. - P.2506-2511.
7. *Khozin V.G.* Reinforcement of epoxy polymers. – Kazan: publishing house of the PEAK "House of press". - 2004. – P.425-427.

*Низина Т.А., Селяев В.П., Старцев О.В., Молоков М.В., Низин Д.Р.
Использование метода динамического механического анализа
для определения характеристической температуры α -перехода
полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих*

УДК 621.763

НИЗИНА Татьяна Анатольевна, д.т.н., профессор кафедры строительных конструкций Национального исследовательского Мордовского государственного университета им.Н.П.Огарёва, Саранск, Россия

СЕЛЯЕВ Владимир Павлович, академик РААСН, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой строительных конструкций Национального исследовательского Мордовского государственного университета им.Н.П.Огарёва, Саранск, Россия

СТАРЦЕВ Олег Владимирович, д.т.н., профессор, заместитель начальника по научной работе Геленджикского центра климатических испытаний им.Г.А.Акимова ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Россия

МОЛОКОВ Максим Владимирович, инженер ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Россия

НИЗИН Дмитрий Рудольфович, аспирант кафедры строительных конструкций Национального исследовательского Мордовского государственного университета им.Н.П.Огарёва, Саранск, Россия

NIZINA Tatyana A., Doctor of Technical Sciences, professor of the Department of building constructions of National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

SELYAEV Vladimir P., Academician of RAACS, Doctor of Technical Sciences, professor, Head of the Department of building constructions of National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

STARTSEV Oleg V., Doctor of Technical Sciences, professor, Deputy Head of scientific work of Akimov Gelendzhik center of climatic tests of FSUE «All-Russian scientific Research Institute of Aviation Materials», Russia

MOLOKOV Maksim V., engineer of FSUE «All-Russian scientific Research Institute of Aviation Materials», Russia

NIZIN Dmitry R., postgraduate student of the Department of building constructions of National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО
МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ α -ПЕРЕХОДА
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ НИЗКОВЯЗКИХ ЭПОКСИДНЫХ
СВЯЗУЮЩИХ***

Низина Т.А., Селяев В.П., Старцев О.В., Молоков М.В., Низин Д.Р.
Использование метода динамического механического анализа
для определения характеристической температуры α -перехода
полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих

USING THE METHOD OF DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS TO DETERMINE THE α -TRANSITION CHARACTERISTIC TEMPERATURE OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS BASED ON LOW-VISCOSITY EPOXY BINDER*

Приведены результаты экспериментальных исследований влияния активного разбавителя Этал-1 на реологические и упруго-прочностные показатели эпоксидных композиционных материалов. С помощью обратного крутильного маятника исследованы температурные зависимости динамического модуля сдвига, модуля потерь и тангенса угла механических потерь эпоксидных композитов. Установлено, что полученные из анализа температурных зависимостей динамического модуля сдвига и модуля потерь результаты показывают одинаковую характеристическую температуру α -перехода, которую следует считать температурой стеклования полимерного композита.

Библиография – 12 ссылок.

Shown the result of experimental studies of the influence of active diluent Etal-1 on the rheological and elastic-strength properties of epoxy composites. With help of reverse torsion pendulum researched the temperature dependence of the dynamic shear modulus, loss modulus and mechanical loss tangent of epoxy composites. Founded that the results obtained from the analysis of the temperature dependence of the dynamic shear modulus and loss modulus results show the same characteristic temperature of α -transition, which should regarded as a glass transition temperature of the polymer composite.

References – 12 ref.

Ключевые слова: полимерные композиты, эпоксидные связующие, активный разбавитель, динамический механический анализ, температура стеклования, динамический модуль сдвига, динамический модуль потерь, тангенс угла механических потерь.

Key words: polymeric composites, epoxy resins, reactive diluents, dynamic mechanical analysis, the glass transition temperature, the dynamic shear modulus, dynamic loss modulus, mechanical loss tangent.

В связи с постоянно усиливающимся негативным влиянием внешних агрессивных факторов, для защиты строительных изделий и конструкций из цементных бетонов используются защитные полимерные пропитки и покрытия [1-5]. При разработке составов защитных покрытий особое внимание уделяют обеспечению высокой трещиностойкости и адгезионной прочности наносимых покрытий к бетонным основаниям. Одним из

Низина Т.А., Селяев В.П., Старцев О.В., Молоков М.В., Низин Д.Р.
Использование метода динамического механического анализа
для определения характеристической температуры α -перехода
полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих

основных показателей исходной жидкой отверждающейся композиции, определяющих адгезионную прочность и глубину пропитки, является ее вязкость и смачивающая способность (угол смачивания). Повышение глубины импрегнирования бетонной подложки позволяет сформировать градиентный переходный слой между основанием и покрытием, приводя к образованию надежного адгезионного сцепления и, как следствие, к повышению долговечности изделий и конструкций с полимерными покрытиями.

Известно, что для снижения вязкости полимерных композиций в их состав вводят растворители и разбавители, приводящие, как правило, к уменьшению не только вязкости связующих, но и упруго-прочностных характеристик композитов. В данной работе снижение вязкости полимерных композиций на основе широко используемой в строительстве эпоксидной смолы ЭД-20 достигалось путем введения в состав алифатического разбавителя Этал-1, представляющего собой современный аналог традиционных разбавителей ДЭГ-1 и ТЭГ-1, в количестве 5, 10, 15, 20, 25 и 50% от массы смоляной составляющей. В качестве отверждающей системы использовался отвердитель аминного типа Этал-45М. В сочетании со смолой ЭД-20 он обладает в 3 раза большей жизнеспособностью по сравнению с традиционным отвердителем полиэтиленполиамином (ПЭПА), позволяет дополнительно снизить вязкость полимерного связующего при обеспечении достаточно высоких физико-механических характеристик отвержденных (сетчатых) полимеров.

Экспериментальные исследования упруго-прочностных характеристик проводились на образцах-восьмерках, изготовленных согласно ГОСТ 11262-80 (тип 2). Для каждого состава параллельно исследовалось не менее 6 образцов. В качестве исследуемых характеристик определялись: предел прочности, модуль упругости и относительное удлинение при растяжении. Реологические характеристики полимерного связующего определялись с помощью вискозиметра ВЗ-246 с диаметром отверстия 4 мм. По результатам проведенного исследования установлено существенное снижение реологических параметров при введении в состав полимерного связующего активного разбавителя Этал-1 и использовании отвердителя Этал-45М (рис.1). В зависимости от содержания Этал-1 (5÷50% от массы смоляной составляющей) достигнуто снижение вязкости составов, соответственно, в 1,3÷7,8 раз. Кривая изменения вязкости эпоксидных композиций в зависимости от содержания активного разбавителя Этал-1 с высокой достоверностью ($R^2 = 0,9914$) аппроксимируется (рис.1) экспоненциальной зависимостью

$$\eta = 2879 \times e^{-0.04 \times V}.$$

Анализ кривых деформирования эпоксидных полимеров при растяжении показал (рис.2), что введение активного разбавителя приводит к снижению

Низина Т.А., Селяев В.П., Старцев О.В., Молоков М.В., Низин Д.Р.

Использование метода динамического механического анализа для определения характеристической температуры α -перехода полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих

упруго-прочностных характеристик ввиду разрежения трехмерной молекулярной сетки. Результаты исследования упруго-прочностных характеристик контрольных состав, полученные согласно ГОСТ 11262-80 «Пластмассы. Испытания на растяжение» представлены на рис.3, 4. При содержании в составе композитов 50% Этал-1 наблюдается уменьшение предела прочности и модуля упругости при растяжении, соответственно, в 2,9 и 2,3 раза. Средние значения относительного удлинения исследуемых составов при максимальной нагрузке варьируются незначительно (от 7,4 до 9,2%), в то время как величина относительного удлинения при разрыве при 50%-ном содержании активного разбавителя повышается почти в 2 раза.

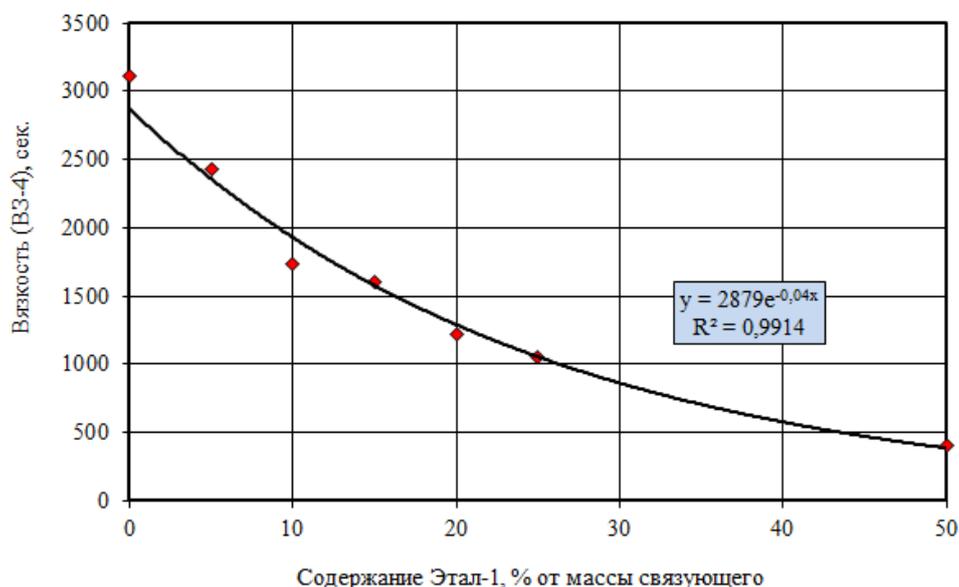


Рис.1. Изменение вязкости эпоксидной композиции в зависимости от содержания в ней активного разбавителя Этал-1

Важнейшим параметром полимерных материалов является температура стеклования T_g , характеризующая интервал перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние (α -переход). При этом резко изменяются все эксплуатационно-технические свойства изначально твердого полимера: снижаются прочность, твердость и модуль упругости, а также адгезионная прочность. В целом, T_g характеризует теплостойкость полимера, при которой резко снижается межмолекулярное взаимодействие (обусловленное физическими связями термофлуктуационного характера). При T_g возрастают коэффициент диффузии и проницаемость полимера для жидких сред. Для исследования особенностей α -перехода ПКМ используются физические методы (термомеханический, метод диэлектрических потерь). Широкое распространение получил метод динамического механического анализа (ДМА) [6, 7]. С помощью методов DMA определяются компоненты комплексных

Низина Т.А., Селяев В.П., Старцев О.В., Молоков М.В., Низин Д.Р.
Использование метода динамического механического анализа
для определения характеристической температуры α -перехода
полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих

модулей Юнга E^* или сдвига G^* при периодических (синусоидальных) изгибных или крутильных колебаниях полимерных стержней на частотах от 10^{-1} до 10^3 Гц [6-9].

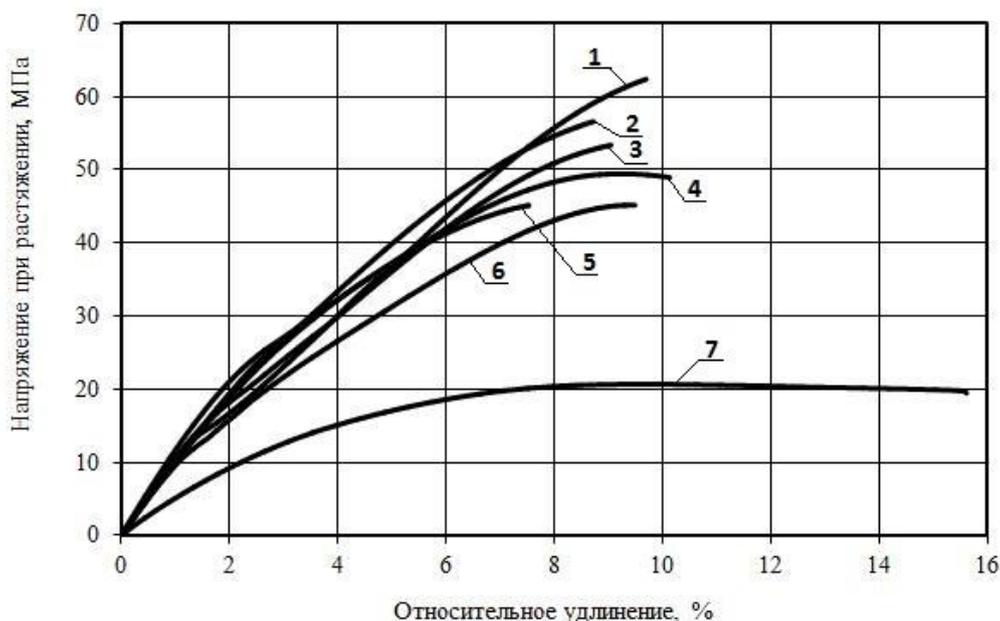


Рис.2. Кривые деформирования эпоксидных полимеров при растяжении в зависимости от содержания активного разбавителя Этал-1: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 25; 7 – 50% от мас. связующего

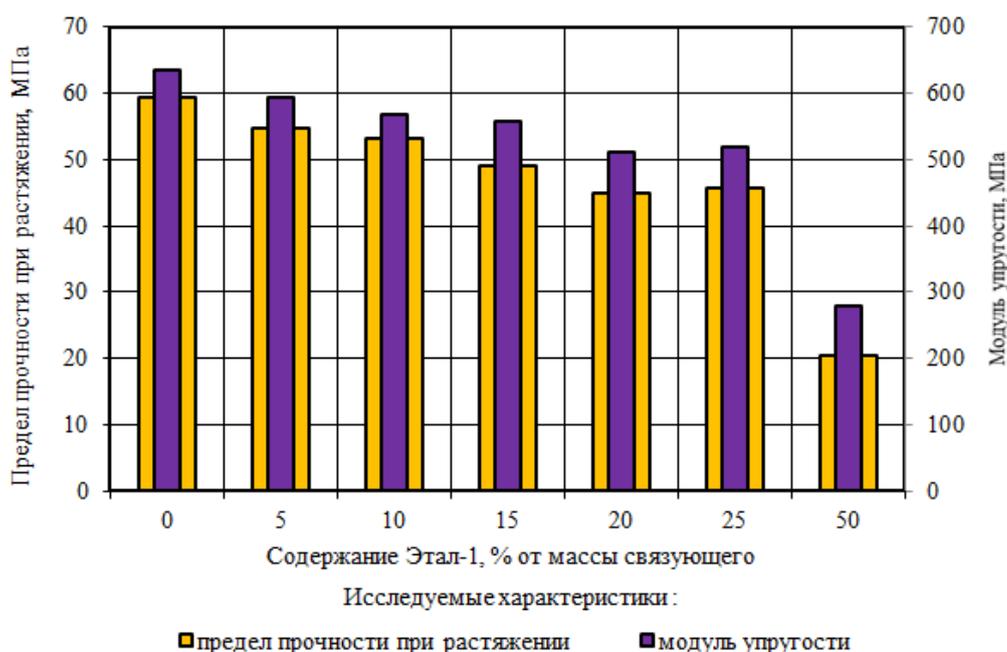


Рис.3. Изменение предела прочности и модуля упругости эпоксидных полимеров при растяжении в зависимости от содержания активного разбавителя Этал-1

Низина Т.А., Селяев В.П., Старцев О.В., Молоков М.В., Низин Д.Р.
Использование метода динамического механического анализа
для определения характеристической температуры α -перехода
полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих

В идеально упругом материале величина напряжения пропорциональна деформации, и угол сдвига фазы между деформацией и напряжением δ равен 0° . В идеально вязкой среде напряжение σ пропорционально скорости деформации и отстает по фазе от деформации на угол 90° . Реальные полимеры и ПКМ являются вязкоупругими системами. В них угол сдвига фазы между деформацией и напряжением δ находится в диапазоне от 0° до 90° . Величина этого угла зависит от времени релаксации кинетических элементов полимерных молекул при периодических деформациях. Поэтому напряжение при периодических деформациях является суммой двух слагаемых

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta, \quad (1)$$

первое из которых имеет амплитуду $\sigma_0 \cos \delta$ и совпадает по фазе с деформацией, а второе, с амплитудой $\sigma_0 \sin \delta$, отстает по фазе на угол 90° .

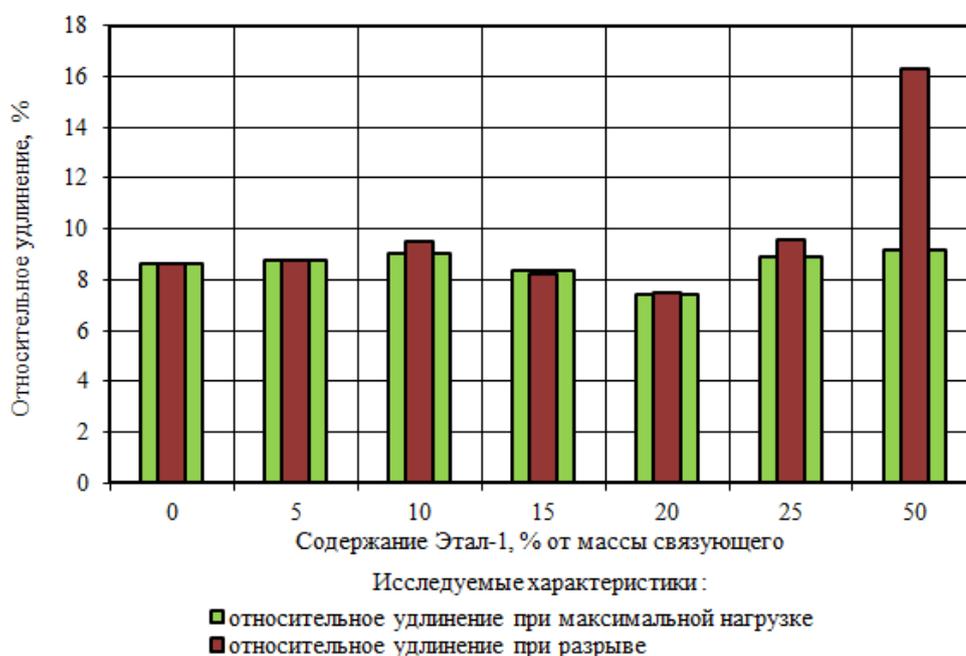


Рис.4. Изменение относительных удлинений эпоксидных полимеров при разрыве и максимальной нагрузке в зависимости от содержания активного разбавителя Этал-1

Соотношение (1) можно представить в виде:

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t, \quad (2)$$

Низина Т.А., Селяев В.П., Старцев О.В., Молоков М.В., Низин Д.Р.
Использование метода динамического механического анализа
для определения характеристической температуры α -перехода
полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих

где

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta, E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta. \quad (3)$$

Величины E' и E'' определяют комплексный динамический модуль Юнга E^* материала, который представляется в виде:

$$E^* = E' + iE'' . \quad (4)$$

Действительная часть комплексного модуля Юнга E' известна как динамический модуль Юнга [6] или «модуль накопления» [9], так как она соответствует изменению потенциальной энергии при периодических деформациях. Мнимую часть E'' называют «модулем потерь» [6], поскольку она связана с энергией, переходящей в теплоту при колебаниях.

Аналогично (4) при крутильных колебаниях [6 – 8] определяется комплексный динамический модуль сдвига G^*

$$G^* = G' + iG'' \quad (5)$$

как отношение максимальной амплитуды напряжения сдвига к максимальной амплитуде деформации сдвига. Составными частями комплексного модуля сдвига являются: динамический модуль сдвига G' – отношение максимальной амплитуды напряжения сдвига к максимальной амплитуде деформации сдвига для составляющей момента вращения, совпадающей по фазе с синусоидальной деформацией, и динамический модуль потерь G'' – отношение максимальной амплитуды напряжения сдвига к максимальной амплитуде деформации сдвига для составляющей момента вращения с фазовым сдвигом 90° относительно синусоидальной деформации. Величины E' и G' характеризуют упругость материала при выбранной температуре и частоте воздействия, а величины E'' и G'' являются показателями его вязкости.

Из соотношений (3), (5) вычисляется тангенс угла механических потерь

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'} ; \operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'} \quad (6)$$

как отношение модуля вязкости к модулю упругости при деформациях растяжения или сдвига.

Наряду с ДМА-анализаторами, в которых применена схема трехточечного изгиба [4-9], широко используются крутильные маятники, работающие в режиме

Низина Т.А., Селяев В.П., Старцев О.В., Молоков М.В., Низин Д.Р.

Использование метода динамического механического анализа для определения характеристической температуры α -перехода полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих

свободно затухающих крутильных колебаний в области линейной вязкоупругости. Например, в работах [6-8] экспериментально измеряют температурные зависимости динамического модуля сдвига G' , G'' и тангенса угла механических потерь $tg \delta = G''/G'$. Теория метода [6] дает для вычисления этих характеристик соотношения:

$$G' = F_g I (\omega_k^2 - \omega_0^2 - \alpha_k^2 + \alpha_0^2), \quad (7)$$

$$G'' = 2F_g I (\alpha_k \omega_k - \alpha_0 \omega_0), \quad (8)$$

где ω_0 и α_0 – круговая частота и коэффициент затухания колебательной системы крутильного маятника системы без образца, ω_k и α_k – аналогичные параметры для системы с закрепленным образцом, F_g – форм-фактор, зависящий от геометрических размеров и формы образца, а I – момент инерции колебательной системы.

Для ДМА использовался обратный крутильный маятник, с помощью которого были получены температурные зависимости G' , G'' и $tg \delta$ для четырех составов (рис.5а, б): эпоксидных полимеров с содержанием активного разбавителя Этал-1 в количестве 0, 10 и 25% от массы и состава на основе эпоксидной смолы Этал 247. Немодифицированный состав эпоксидного композита, обладающий высокими прочностными показателями и недопустимой для получения требуемой глубины пропитки бетонных оснований вязкостью, принят в данном исследовании за эталон в качестве критерия для оценки требуемого уровня упруго-прочностных характеристик. Состав на основе эпоксидного связующего Этал 247 был выбран по причине высоких реологических характеристик (вязкость по ВЗ-4 составляет всего 367 сек.). Результаты исследования свойств данного полимера приведены таблице 1.

Таблица 1

Свойства эпоксидного полимера на основе связующего Этал 247 при 20 °С

Исследуемые характеристики			
Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, МПа	Относительное удлинение	
		при максимальной нагрузке	при разрыве, %
36,3	427	7,6	8,5

Низина Т.А., Селяев В.П., Старцев О.В., Молоков М.В., Низин Д.Р.

Использование метода динамического механического анализа для определения характеристической температуры α -перехода полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих

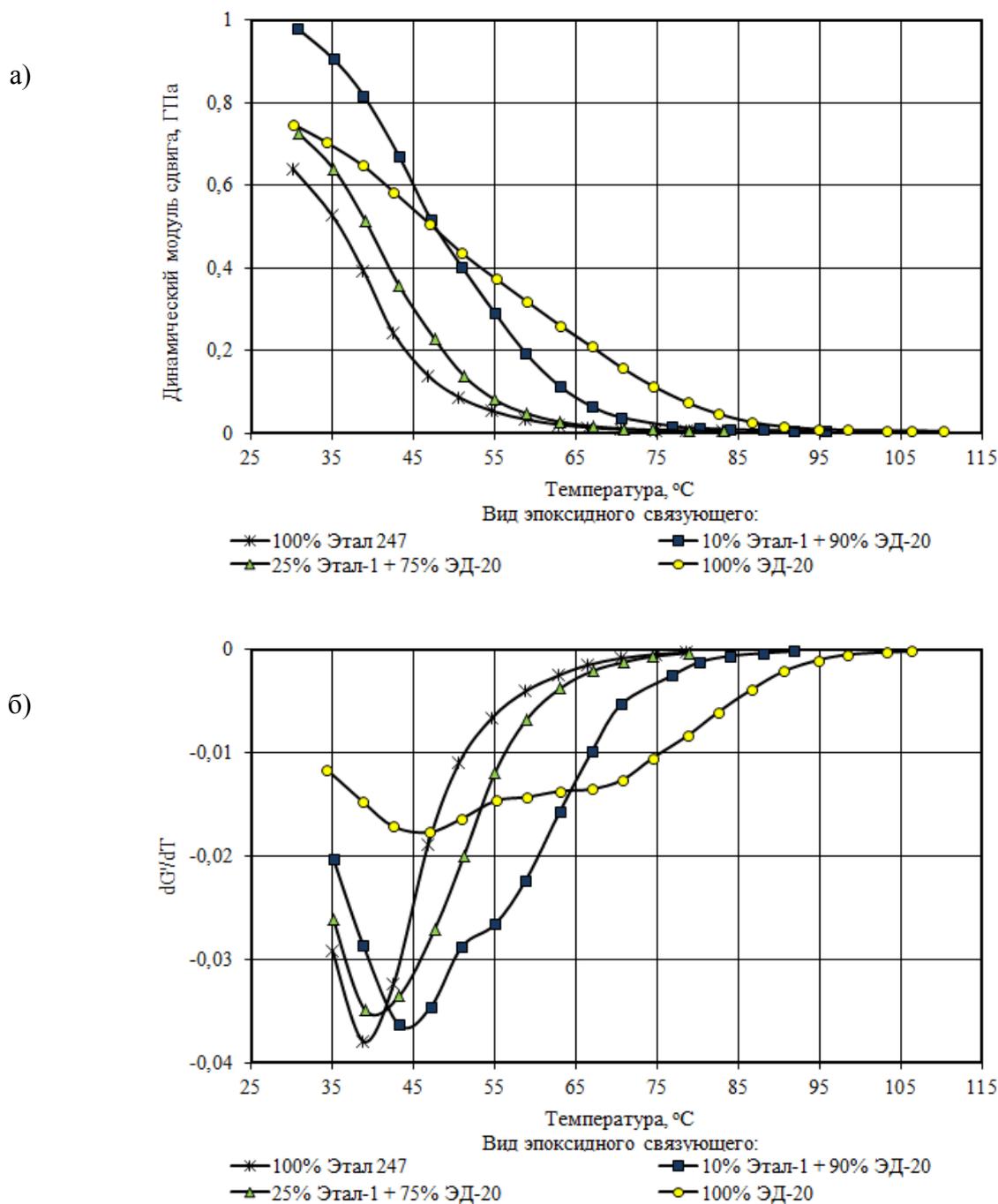


Рис.5. Температурные зависимости динамического модуля сдвига (а) и его производной (б) составов эпоксидных полимеров

По результатам проведенных исследований установлено, что переход связующего из стеклообразного в высокоэластическое состояние (α -переход) сопровождается отчетливо выраженной областью уменьшения динамического модуля сдвига G' в интервале температур от 30 до 70÷85 °С (рис.5а). Анализ

Низина Т.А., Селяев В.П., Старцев О.В., Молоков М.В., Низин Д.Р.

Использование метода динамического механического анализа для определения характеристической температуры α -перехода полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих

температурных зависимостей тангенса угла механических потерь показал (рис.4б), что увеличение доли активного разбавителя Этал-1 приводит к снижению температуры пика. Для отвержденного связующего Этал 247 зафиксирована наиболее низкая из всех исследуемых составов температура пика $tg \delta$.

При исследованиях вязкоупругих свойств и релаксационных процессов линейных и сетчатых полимеров в научной литературе широко используется тангенс угла механических потерь для интерпретации молекулярной подвижности локального и сегментального типа. Однако в [6] было отмечено, что несмотря на внешнюю аналогию пика $tg \delta$ с максимумом G'' (рис.6б), ошибочно использовать этот показатель для интерпретации молекулярной подвижности, структурных и физико-химических превращений полимерных систем в области α -перехода. Тангенс угла механических потерь (6), всего лишь устанавливает количественное соотношение между величинами модуля вязкости и модулю упругости при выбранной температуре. Температура α -пика $tg \delta$ всегда наблюдается при более высокой температуре по сравнению с температурой стеклования определенной независимыми, например, dilatометрическими методами [6, 10].

Согласно [6], для получения характеристической температуры α -перехода зависимость $G'(T)$ следует представить в виде зависимости температурной производной динамического модуля сдвига $\partial G' / \partial T$ (рис.5б) и сравнить ее с температурной зависимостью G'' (рис.6а). Экспериментально доказано [6, 8, 10-12], что температурные зависимости G'' и $\partial G' / \partial T$ с хорошей точностью аппроксимируются гауссовой функцией распределения. Например, зависимость $G''(T)$ подчиняется соотношению

$$G'' = A \times \sqrt{2\pi/\omega} \times \exp\left(-2 \times \left\{\frac{T - T_g}{\omega}\right\}^2\right) + y_0, \quad (9)$$

где A , ω , T_g и y_0 вычисляются при математической обработке.

Значения температуры стеклования, полученные из анализа соотношения (9), с хорошей точностью совпадают с температурой минимума производной $\partial G' / \partial T$ (табл.2).

Низина Т.А., Селяев В.П., Старцев О.В., Молоков М.В., Низин Д.Р.

Использование метода динамического механического анализа для определения характеристической температуры α -перехода полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих

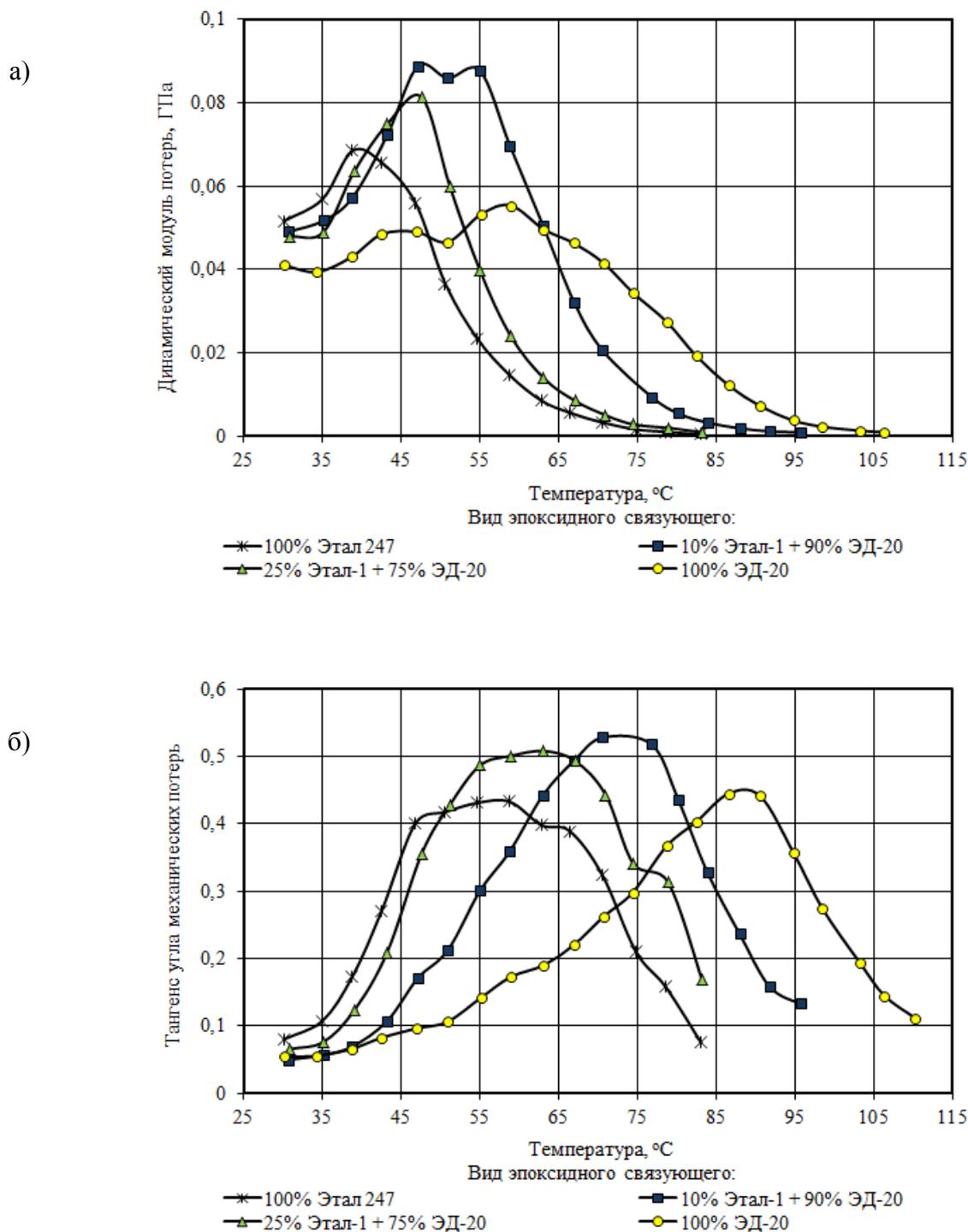


Рис.6. Температурные зависимости динамического модуля (а) и тангенса угла механических потерь (б) составов эпоксидных полимеров

Низина Т.А., Селяев В.П., Старцев О.В., Молоков М.В., Низин Д.Р.
Использование метода динамического механического анализа
для определения характеристической температуры α -перехода
полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих

Таблица 2

Значения температуры стеклования, полученные различными способами

Эпоксидное связующее	Температура стеклования, °С	
	по $\partial G''/\partial T$	G''
100% Этал 247	39,4	40,5
10% Этал-1 + 90% ЭД-20	44,7	48,6
25% Этал-1 + 75% ЭД-20	41,8	45,9
100% ЭД-20	46,6	46

Таким образом, два независимых критерия (динамический модуль сдвига и модуль потерь) показывают одинаковую характеристическую температуру α -перехода, или температуру стеклования отвержденного связующего T_g .

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-08-97172.

* This work was supported by grant RFFI № 13-08-97172.

Контакты Contact information	e-mail: nizinata@yandex.ru ntorm80@mail.ru startsevov@gmail.com maksim.molokov.591@mail.ru nizindi@yandex.ru
---	---

Низина Т.А., Селяев В.П., Старцев О.В., Молоков М.В., Низин Д.Р.
Использование метода динамического механического анализа
для определения характеристической температуры α -перехода
полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих

Библиографический список:

1. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
2. Соломатов В.И., Селяев В.П. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов. – М.: Стройиздат, 1987. – 264 с.
3. Соломатов В.И., Селяев В.П., Соколова Ю.А. Химическое сопротивление материалов // 2-е изд., перераб. и дополн. – М.: РААСН, 2001. – 284 с.
4. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
5. Низина Т.А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. – 260 с.
6. Старцев О.В., Каблов Е.Н., Махоньков А.Ю. Закономерности α -перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным динамического механического анализа // Вестник Московского государственного технического университета имени Н.Э.Баумана. Серия «Машиностроение», специальный выпуск «Перспективные конструкционные материалы и технологии», 2011. – С.104-113.
7. Филистович Д.В., Старцев О.В., Суранов А.Я. Автоматизированная установка для динамического механического анализа // Приборы и техника эксперимента. – 2003. - № 4. – С.163-164.
8. Старцев О.В. и др. Деформируемость листовых стеклопластиков на основе клеевых препрегов при сдвиговых нагрузках во влажной среде / О.В. Старцев, Д.В. Филистович, А.А. Кузнецов, А.С. Кротов, Л.И. Аниховская, Л.А. Дементьева // Перспективные материалы. – 2004. - № 1. – С.109-114.
9. Dao B., Hodgkin J., Krstina J., Mardel J., Tian W. // Accelerated Aging Versus Realistic Aging in Aerospace Composite Materials. I. The Chemistry of Thermal Aging in a Low-Temperature-Cure Epoxy Composite // Journal of Applied Polymer Science, 2006, V. 102. – P.4291-4303.
10. Старцев В.О. и др. Спектрометрическая обработка результатов дилатометрических измерений полимерных композиционных материалов / О.В. Старцев, А.С. Кротов, А.Я. Суранов, В.О. Старцев // Материаловедение. – 2009. - № 11. – С.11-15.
11. Старцев О.В. и др. Повышение достоверности прогнозирования свойств полимерных композиционных материалов при термовлажностном старении / О.В. Старцев, Л.И. Аниховская, А.А. Литвинов, А.С. Кротов // Доклады Академии наук. 2009. Т.428. № 1. – С.56-60.
12. Старцев О.В. и др. Исследование молекулярной подвижности и температуры стеклования полимерных композитов на основе древесины методами динамической механической спектроскопии / О.В. Старцев, А.Ю. Махоньков, М.В. Молоков, В.Т. Ерофеев, С.С. Гудожников // Фундаментальные исследования. - 2014. - № 5 (часть 6). – С.1177-1182.

Низина Т.А., Селяев В.П., Старцев О.В., Молоков М.В., Низин Д.Р.
Использование метода динамического механического анализа
для определения характеристической температуры α -перехода
полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих

Reference:

1. Chernin I.Z., Smehov F.M., Zherdev Y.V. Epoxy polymers and compositions. - М.: Chemistry, 1982. – 232 p.
2. Solomatov V.I., Selyaev V.P. Chemical resistance of composite building materials. – М.: Stroyizdat, 1987. – 264 p.
3. Solomatov V.I., Selyaev V.P., Sokolova Y.A. Chemical resistance of materials // 2nd ed., rev. and enl. – М.: RAACS, 2001. – 284 p.
4. Khozin V.G. Strengthening of epoxy polymers. – Kazan: Publishing house PIC "Printing House", 2004. – 446 p.
5. Nizina T.A. Protective and decorative coatings based on epoxy and acrylic binders. – Saransk: Publishing house of Mordovian State University, 2007. – 260 p.
6. Startsev O.V., Kablov E.N., Makhon'kov A.Y., α -transition regularities of epoxy binder composite materials according to the dynamic mechanical analysis // Herald of Bauman Moscow State Technical University. Serie «Engineering», Special Issue «Promising construction materials and technologies», 2011. – P.104-113.
7. Filistovich D.V., Startsev O.V., Suranov A.J. Automated system for dynamic mechanical analysis // Instruments and Experimental Techniques, 2003, №4. – P.163-164.
8. Startsev O.V et al. Deformability of fiberglass sheet based on the adhesive prepreg under shear stress in a humid environment / O.V.Startsev, D.V.Filistovich, A.A.Kuznetsov, A.S.Krotov, L.I.Anihovskaya, L.A.Dementieva // Perspective materials, 2004, № 1. – P.109-114.
9. Dao B., Hodgkin J., Krstina J., Mardel J., Tian W. // Accelerated Aging Versus Realistic Aging in Aerospace Composite Materials. I. The Chemistry of Thermal Aging in a Low-Temperature-Cure Epoxy Composite // Journal of Applied Polymer Science, 2006, V.102. – P.4291-4303.
10. Startsev O.V et al. Spectrometric processing of results of dilatometric measurements of polymer composite materials / O.V.Startsev, A.S.Krotov, A.J.Suranov, V.O.Startsev // Materials Science, 2009, № 11. – P.11-15.
11. Startsev O.V. et al. Increasing the reliability of predicting the properties of polymer composites under hydrothermal aging / O.V. Startsev, L.I. Anihovskaya, A.A. Litvinov, A.S. Krotov // Reports of the Academy of Sciences. 2009. T.428. № 1. – P.56-60.
12. Startsev O.V. et al. Investigation of molecular mobility and glass transition temperature of based on wood polymer composites by dynamic mechanical spectroscopy / O.V.Startsev, A.Y.Makhon'kov, M.V.Molokov, V.T.Erofeev, S.S.Gudozhnikov // Fundamental Research. 2014. № 5 (Part 6). – P.1177-1182.

Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В., Вахитов Б.Р., Мухаметова А.М.
Моделирование процессов биоповреждения
эпоксидных полимеров и покрытий на их основе в агрессивных средах

УДК 678. 643.425.033:620.193.8

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

САГАДЕЕВ Евгений Владимирович, д.х.н., профессор Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Россия, Казань

ВАХИТОВ Булат Рифкатович, аспирант Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Россия, Казань

МУХАМЕТОВА Амина Маратовна, аспирант Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Россия, Казань

STROGANOV Viktor F., Ph.D., Professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

SAGADEEV Evgeny V., Ph.D., Professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

VAHITOV Bulat R., post-graduate student of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

MOUKHAMETOVA Amina M., post-graduate student of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ БИОПОВРЕЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

SIMULATION OF EPOXY POLYMERS AND COATINGS BASED ON THEM THE BIODETERIORATION PROCESSES IN AGGRESSIVE MEDIUMS

Статья посвящена биоповреждению полимерных строительных материалов и покрытий на их основе. Для изучения процессов биоповреждения эпоксидных полимеров и покрытий на их основе использован метод моделирования процессов биокоррозии в слабоагрессивных средах органических кислот. Изучено влияние эпоксидных полимерных покрытий на биостойкость и гидроизоляционные свойства бетонных поверхностей. Исследование проводилось на защищённых и незащищённых образцах цементно-песчаного раствора. Установлено, что одним из перспективных способов защиты минеральных строительных материалов от воздействия биологически активных сред является применение эпоксиполимерных покрытий.

The article is concerned with biodeterioration of polymer construction materials and coatings based on them. To study epoxy polymers and coatings based of them the biodeterioration processes was used the simulation method of biocorrosion processes in slightly

aggressive mediums of organic acids. The effect of epoxy resin coating on the biostability and waterproofing properties of concrete surfaces was investigated. The research was conducted at the protected and unprotected samples of cement-sand mortar. Established that one of the promising ways to protect mineral construction materials from exposure of biologically active mediums is the use of epoxy-polymer coatings.

Ключевые слова: биоповреждение, эпоксидные полимеры, защитные покрытия, цементно-песчаный раствор, агрессивная среда, биостойкость, моделирование процессов биокоррозии.

Key words: biodeterioration, epoxy polymers, protective coatings, cement-sand mortar, aggressive medium, biostability, simulation of biocorrosion processes.

Введение

Строительные конструкции в процессе эксплуатации могут быть подвержены различным коррозионным разрушениям, в том числе обусловленным жизнедеятельностью микроорганизмов. К числу важнейших биодеструкторов относят: микроорганизмы (бактерии, плесневые грибы и водоросли), а также мхи, лишайники и др. Наиболее агрессивными биодеструкторами строительных материалов являются микроорганизмы. На их долю приходится более 40% всех биоповреждений в строительной отрасли.

В связи с широким внедрением в строительную отрасль полимеров, все более актуальной становится проблема биоповреждения строительных материалов на их основе. Известно, что свыше 60% используемых в строительстве полимерных материалов не обладают достаточной микробиологической стойкостью. Биоповреждение полимерных материалов может быть вызвано как плесневыми грибами, так и продуктами их жизнедеятельности. В первом случае оно проявляется в изменении внешних признаков: потускнение и обесцвечивание окраски, изъязвление поверхности, а затем, происходит потеря их функциональных характеристик (изменение диэлектрических параметров, поверхностного сопротивления, твердости и др.). Полимерные материалы, в том числе эпоксиполимеры (как наиболее стабильные и изученные структуры [1]) широко используются в различных областях техники, в том числе в строительной отрасли (наливные полы, ремонтные составы, защитные покрытия, клеи).

В случае минеральных строительных материалов (бетоны) биоповреждение начинается с нарушения адгезии между составляющими компонентами этих материалов вследствие химических реакций цементного камня с продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, и результатом этого является деструкция бетонов и снижение их эксплуатационных характеристик,

Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В., Вахитов Б.Р., Мухаметова А.М.
Моделирование процессов биоповреждения
эпоксидных полимеров и покрытий на их основе в агрессивных средах

приводящее к снижению прочности и последующему разрушению строительных конструкций.

Целью статьи является изучение процессов биокоррозии эпоксидных полимеров и защитных покрытий на их основе. Этот выбор обусловлен возможностью разработки новых инновационных технологий защиты минеральных строительных материалов полимерными покрытиями.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовались полимеры на основе эпоксидного олигомера марки ЭД-22, отвержденного изометилтетрагидрофталевым ангидридом (*изо*-МТГФА), катализатором гомополимеризации – комплексом трехфтористого бора с бензиламином (УП-605/3р), аминными отвердителями – УП-0633.

Образцы полимеров выдерживали в 0,01М водных растворах фумаровой, лимонной, щавелевой и винной кислот марки (ЧДА) и в дистиллированной воде при температуре 20 ± 2 °С.

Для получения защитных покрытий использовались: эпоксидная смола ЭД-20; ДЭГ-1 – алифатическая эпоксидная смола; отверждающие системы аминного отверждения: диэтилентриамин (ДЭТА), полиэтилентриамин (ПЭПА), триэтаноламинотитанат (ТЭАТ), продукт конденсации формальдегида и фенола (УП-583Д); а также отверждающие системы каталитического отверждения: УП-605/1р, УП-605/5р.

Исследуемые минеральные строительные материалы представляют собой цементно-песчаный раствор (ЦПР) – в виде кубиков с ребрами по 10 см. Технология приготовления описана в работе [2].

Влагонасыщение ЦПР определялось следующим образом: образцы исследуемых материалов взвешивались через каждые 24 часа экспозиции в воде до тех пор, пока результаты двух последовательных взвешиваний не будут отличаться друг от друга не более чем на 0,1%.

Для испытания этих образцов на биостойкость была использована лабораторная кинетическая установка с автоматическим регулированием основных параметров среды – температуры и pH [3].

Биостойкость образцов определяли по коэффициентам их химической стойкости ($K_{сж}$), характеризующим изменение прочностных характеристик образцов ЦПР на сжатие до и после экспозиции в модельной среде.

Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В., Вахитов Б.Р., Мухаметова А.М.
Моделирование процессов биоповреждения
эпоксидных полимеров и покрытий на их основе в агрессивных средах

Обсуждение результатов

Известно, что продуктами метаболизма плесневых грибов, вносящих основной вклад в биологическую коррозию строительных материалов, является спектр карбоновых кислот, создающих на поверхности образцов материалов высокореакционную среду с низкими значениями рН. Таким образом, по сути дела не столько сами микроорганизмы, сколько продукты их метаболизма проявляют разрушающую биокоррозионную активность. Следовательно, возможно искусственное создание условий, максимально приближенных к реальным и моделирующим процесс биокоррозии строительных материалов без использования живых микроорганизмов, что существенно облегчает проведение исследований.

Сформулированный подход позволил разработать способ оценки биостойкости строительных материалов в модельных средах [4]. Суть его заключается в следующем: образцы исследуемых строительных материалов укладывают в емкость, изготовленную из материала, стойкого к воздействию агрессивных сред, таким образом, чтобы расстояние между ними составляло не менее 20 мм, и заливают модельной средой так, чтобы ее верхний уровень был выше верхней грани образцов. Затем емкость герметично закрывают, и образцы выдерживают в течение заданного времени. В процессе их экспозиции рН среды поддерживается на одном уровне (не выше 3) путем постоянного добавления модельной среды с помощью дозирующего устройства. По окончании экспозиции исследуемые образцы извлекаются из емкости, сушатся, взвешиваются и подвергаются испытаниям на биостойкость.

Установка для проведения исследований процессов биоповреждения строительных материалов в модельных средах в лабораторных кинетических условиях [5] представляет собой испытательную емкость, сделанную из материала, стойкого к воздействию рабочих сред, на определенном уровне которой установлены испытываемые образцы материалов, погруженные в модельную агрессивную среду (рис.1). Установка также включает в себя подпиточную и сливную емкости, а также блоки регулирования температуры и рН среды. Предусмотрена автоматическая регистрация и поддержание на постоянном уровне рН модельной среды и ее температуры, которая может быть задана в интервале от 25 до 45 °С с точностью 0,01 °С.

Модельные среды представляют собой водные растворы одно-, двух- и трехосновных органических карбоновых кислот (уксусная, щавелевая, яблочная, янтарная, фумаровая, лимонная и др.) различной концентрации.

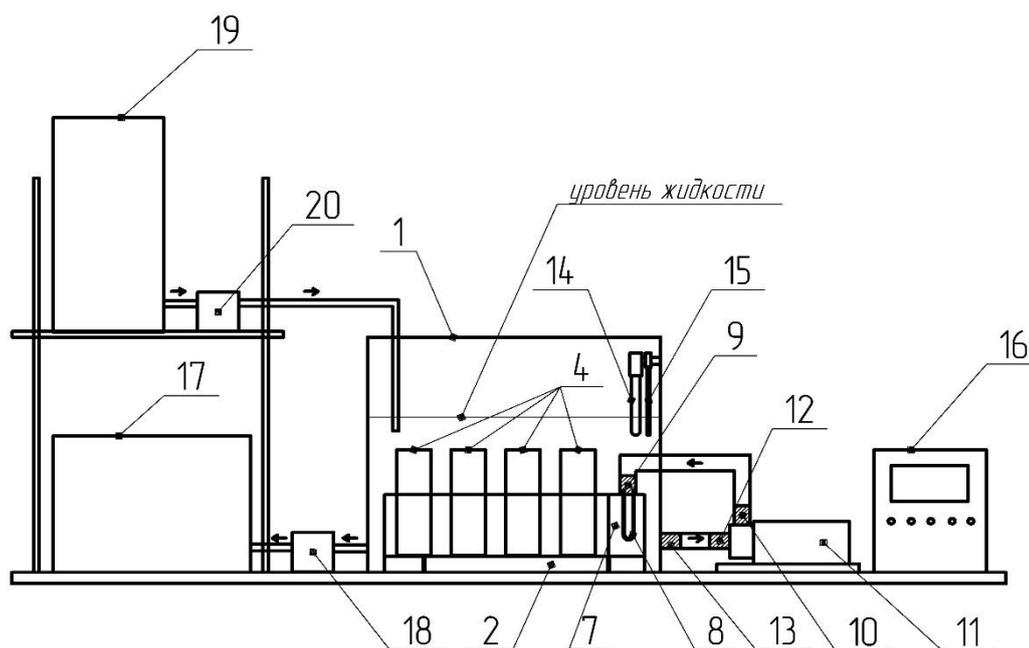


Рис.1. Схема лабораторной установки [5]

Образцы полимеров выдерживали в средах и периодически (с 14 до 60 суток) контролировали относительные изменения массы ($\Delta m/m_0$), диэлектрической проницаемости ($\Delta \epsilon/\epsilon_0$), тангенса угла диэлектрических потерь ($\Delta \text{tg}\delta/\text{tg}\delta_0$).

Установлено, что при выдержке образцов в воде в течение 14 суток водопоглощение эпоксиполимеров, полученных при отверждении *изо*-МГТФА, увеличивается до максимума, а затем достигнутые значения колеблются в пределах 2-5%. Масса эпоксидных полимеров, полученных при отверждении в присутствии УП-605/3р и алифатических аминов типа УП-0633, изменяется в большей степени, чем масса полимеров, отвержденных *изо*-МГТФА.

Сорбция воды и водных растворов карбоновых кислот сопровождается изменением свойств эпоксидных полимеров, например: повышением диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

Влияние выдержки в водных растворах индивидуальных карбоновых кислот на массу и диэлектрические свойства эпоксидных полимеров приведены в табл.1, в смеси щавелевой, лимонной и фумаровой кислот – в табл.2.

Вышеописанный эксперимент позволил проследить динамику и количественные изменения свойств ($\Delta m/m_0$, $\Delta \epsilon/\epsilon_0$, $\text{tg}\delta/\text{tg}\delta_0$) эпоксиполимеров в агрессивных средах. Однако, для более полной оценки возможностей применения материалов на основе эпоксиполимеров необходимо иметь данные по исследованию изменения поверхностных (H_p), когезионных (σ_p) и структурных характеристик (n_c) в условиях биоповреждения.

Таблица 1

**Влияние выдержки в водных растворах карбоновых кислот
 на массу и диэлектрические свойства эпоксиполимеров**

Среда	Время выдержки, сут.	УП-605/3р			изо-МТГФА			УП-0633		
		$\Delta m/m_0, \%$	$\Delta \varepsilon/\varepsilon_0, \%$	$\Delta tg\delta/tg\delta_0, \%$	$\Delta m/m_0, \%$	$\Delta \varepsilon/\varepsilon_0, \%$	$\Delta tg\delta/tg\delta_0, \%$	$\Delta m/m_0, \%$	$\Delta \varepsilon/\varepsilon_0, \%$	$\Delta tg\delta/tg\delta_0, \%$
Вода	14	0,65	5,08	18,4	0,43	3,54	3,60	0,68	3,09	16,0
	24	0,92	6,56	18,1	0,56	3,61	1,86	0,83	5,84	16,0
	35	1,41	10,1	30,8	0,57	3,60	5,07	1,29	9,19	27,1
	60	1,74	11,3	63,9	0,57	2,91	9,38	1,59	12,1	38,7
Щавелевая кислота	14	0,67	5,10	13,7	0,39	2,67	9,07	2,17	14,0	32,2
	24	1,04	5,63	13,0	0,53	3,01	2,20	2,38	19,0	68,8
	35	1,56	10,7	28,5	0,72	3,51	5,30	3,36	23,8	132,0
	60	1,85	10,7	52,6	0,80	6,50	12,8	4,05	31,6	164,0
Лимонная кислота	14	0,99	5,92	25,7	0,44	3,36	8,92	0,76	3,14	17,2
	24	1,16	7,48	21,6	0,55	3,92	2,24	1,36	6,94	18,5
	35	1,62	12,1	43,5	0,72	3,16	5,58	1,58	8,39	25,9
	60	1,87	13,8	57,0	0,73	5,24	14,8	2,01	12,6	50,3
Фумаровая кислота	14	1,01	7,66	25,2	0,41	3,81	8,68	1,08	3,75	35,7
	24	1,21	6,25	22,0	0,58	3,87	2,27	1,32	8,22	35,2
	35	1,70	13,7	44,8	0,66	4,72	9,08	1,89	11,9	48,4
	60	1,87	14,6	35,6	0,79	4,24	10,8	2,28	12,9	57,4
Винная кислота	14	0,70	5,28	25,1	0,50	2,60	10,9	0,82	9,77	29,1
	24	1,04	7,04	14,2	0,60	3,51	1,47	1,14	9,77	46,0
	35	1,54	12,8	32,0	0,75	4,52	3,60	1,66	19,0	38,0
	60	1,87	13,8	55,4	0,76	4,93	15,0	2,14	15,2	38,9

В качестве модельной среды при исследовании указанных свойств была выбрана щавелевая кислота, ввиду того, что деструкция полимеров наиболее интенсивно происходит именно в растворе щавелевой кислоты [6].

Таблица 2

**Влияние выдержки в смеси карбоновых кислот
 на массу и диэлектрические свойства эпоксиполимеров**

Среда	Время выдержки, сут.	УП-605/3р			изо-МТГФА			УП-0633		
		$\Delta m/m_0, \%$	$\Delta \varepsilon/\varepsilon_0, \%$	$\Delta \text{tg}\delta/\text{tg}\delta_0, \%$	$\Delta m/m_0, \%$	$\Delta \varepsilon/\varepsilon_0, \%$	$\Delta \text{tg}\delta/\text{tg}\delta_0, \%$	$\Delta m/m_0, \%$	$\Delta \varepsilon/\varepsilon_0, \%$	$\Delta \text{tg}\delta/\text{tg}\delta_0, \%$
Вода	28	1,17	8,33	24,45	0,57	3,61	3,47	1,06	7,52	21,55
Смесь кислот	28	1,38	9,31	28,90	0,63	3,70	4,45	1,98	13,04	54,80

Объекты и условия испытания в средах аналогичны вышеописанному. Число сшивок между узлами (n_c) рассчитывали по модулю высокоэластичности; твердость по Роквеллу (H_p) образцов определяли на вискозиметре Гепплера; разрушающее напряжение при растяжении (σ_p) пленки образцов толщиной 150-200 мкм измеряли на динамометре Поляни.

При сорбции физически агрессивных сред энергия физических связей между макромолекулами снижается, что повышает эластичность полимеров вследствие увеличения гибкости макромолекулярных цепей при набухании полимеров. Это подтверждается возрастанием степени изменения (H_p) полимеров в процессе сорбции агрессивных сред (табл.3).

При выдержке в воде и водном растворе щавелевой кислоты твердость композиций, отвержденных аминами и УП-605/3р, снижается, причем в большей степени в растворе щавелевой кислоты.

При выдержке эпоксидных образцов (до 24 суток) в воде и водном растворе щавелевой кислоты (через 7 суток) (n_c) увеличивается (табл.4). В то время, как у эпоксидных полимеров при экспозиции в воде структурный параметр – (n_c) увеличивается, а при выдержке в водном растворе щавелевой кислоты – снижается. При дальнейшей экспозиции (с 24 до 35 суток) аминных и ангидридных эпоксидных полимеров их структура изменяется незначительно. Некоторое увеличение (n_c) на начальной стадии, очевидно, можно объяснить доотверждением композиции, а последующее ее снижение – гидролитическим действием воды и водного раствора щавелевой кислоты [6]. При воздействии агрессивной среды (σ_p) композиций снижается, что особенно заметно у аминоэпоксиполимеров, а у эпоксидных полимеров (σ_p) уменьшается незначительно (табл.4).

Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В., Вахитов Б.Р., Мухаметова А.М.
 Моделирование процессов биоповреждения
 эпоксидных полимеров и покрытий на их основе в агрессивных средах

Таблица 3

**Изменение твердости (H_p) образцов
 при выдержке в воде и водном растворе щавелевой кислоты**

Среда	Время выдержки, сут.	УП-605/3р	изо-МТГФА	УП-0633
		H_p		
Вода	0	550	484	351
	14	543	484	300
	24	484	484	295
	35	485	480	290
	60	492	479	287
Щавелевая кислота	0	550	487	351
	14	523	470	329
	24	543	470	300
	35	540	480	299
	60	531	487	295

Таблица 4

**Влияние воды и водного раствора щавелевой кислоты на структурные (n_c)
 и деформационно-прочностные характеристики (σ_p) полимеров**

Среда	Время выдержки, сут.	УП-605/3р	изо-МТГФА	УП-0633	изо-МТГФА
		n_c		σ_p	
Вода	0	1,56	3,80	47,2	39,5
	24	1,80	4,00	40,3	39,4
	35	1,00	3,70	36,0	38,6
Щавелевая кислота	0	1,56	3,80	47,2	39,5
	24	2,20	3,40	43,2	38,6
	35	1,80	3,00	38,9	37,6

Далее изучено влияние эпоксидных полимерных покрытий на биостойкость и гидроизоляционные свойства ЦПР.

Известно, что наиболее перспективным методом защиты минеральных строительных материалов от воздействия агрессивных сред является применение защитных эпоксидных составов, так как они отличаются высокими адгезионными и прочностными показателями. Состав полимерных однослойных композиций, применяемых нами для защиты бетонных поверхностей (на примере ЦПР), представлен в табл.5.

Для обеспечения технологичности нанесения покрытия использовали низковязкий активный разбавитель – алифатическую эпоксидную смолу на

Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В., Вахитов Б.Р., Мухаметова А.М.
 Моделирование процессов биоповреждения
 эпоксидных полимеров и покрытий на их основе в агрессивных средах

основе диэтиленгликоля (ДЭГ-1), а в качестве растворителя – ацетон. Для отверждения композиций выбраны аминные отвердители “холодного отверждения”, не требующие подвода тепла (с режимом отверждения 22 ± 2 °С): диэтилентриамин (ДЭТА), полиэтиленполиамин (ПЭПА), продукт взаимодействия фенола, формальдегида с этилендиамином (УП-583Д), а также отвердители горячего отверждения: триэтаноламинотитанат (ТЭАТ), комплекс трёхфтористого бора с азотосодержащими веществами (УП-605/1р, УП-605/5р).

Таблица 5

Составы однослойных защитных композиций

№ КОМП.	ЭД-20	ДЭГ-1	Ацетон	ДЭТА	ПЭПА	ТЭАТ	УП-583Д	УП 605/1р	УП 605/5р
К-0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
К-1	+	-	-	+	-	-	-	-	-
К-2	+	+	-	+	-	-	-	-	-
К-3	+	-	+	+	-	-	-	-	-
К-4	+	+	+	+	-	-	-	-	-
К-5	+	-	-	-	+	-	-	-	-
К-6	+	+	-	-	+	-	-	-	-
К-7	+	-	+	-	+	-	-	-	-
К-8	+	+	+	-	+	-	-	-	-
К-9	+	-	-	-	-	+	-	-	-
К-10	+	+	-	-	-	+	-	-	-
К-11	+	-	+	-	-	+	-	-	-
К-12	+	+	+	-	-	+	-	-	-
К-13	+	-	-	-	-	-	+	-	-
К-14	+	+	-	-	-	-	+	-	-
К-15	+	-	+	-	-	-	+	-	-
К-16	+	+	+	-	-	-	+	-	-
К-17	+	-	-	-	-	-	-	+	-
К-18	+	+	-	-	-	-	-	+	-
К-19	+	-	+	-	-	-	-	+	-
К-20	+	+	+	-	-	-	-	+	-
К-21	+	-	-	-	-	-	-	-	+
К-22	+	+	-	-	-	-	-	-	+
К-23	+	-	+	-	-	-	-	-	+
К-24	+	+	+	-	-	-	-	-	+

Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В., Вахитов Б.Р., Мухаметова А.М.
 Моделирование процессов биоповреждения
 эпоксидных полимеров и покрытий на их основе в агрессивных средах

Для изучения возможности применения двухслойных покрытий образцы ЦПР покрывались следующими составами (табл.6): первый слой представлял собой композицию на основе ЭД-20 с добавлением алифатической смолы ДЭГ-1 и ацетона, второй слой – композицию на основе ЭД-20. На данном этапе исследования для отверждения защитных композиций первого и второго слоя использовался один и тот же отвердитель.

Таблица 6

Составы двухслойных защитных композиций

№ КОМП.	№ слоя	ЭД-20	ДЭГ-1	Ацетон	ДЭТА	ПЭПА	УП-583Д	УП 605/1р	УП 605/5р
К-0	1 слой	-	-	-	-	-	-	-	-
	2 слой	-	-	-	-	-	-	-	-
К-25	1 слой	+	+	+	+	-	-	-	-
	2 слой	+	-	-	+	-	-	-	-
К-26	1 слой	+	+	+	-	+	-	-	-
	2 слой	+	-	-	-	+	-	-	-
К-27	1 слой	+	+	+	-	-	+	-	-
	2 слой	+	-	-	-	-	+	-	-
К-28	1 слой	+	+	+	-	-	-	+	-
	2 слой	+	-	-	-	-	-	+	-
К-29	1 слой	+	+	+	-	-	-	-	+
	2 слой	+	-	-	-	-	-	-	+

Исследования водонасыщения (рис.2) композиционного материала (ЭП+ЦПР) позволили установить, что наилучшие гидроизоляционные свойства проявляют ЦПР, защищённые двухслойными полимерными составами. В частности, у образцов, покрытыми композициями К-25, К-27 наблюдается наименьшее водопоглощение. Кроме того, наибольшей устойчивостью к воздействию воды обладают образцы, защищённые композициями, отверждёнными ТЭАТ (К-9, К-10). Наибольшее водопоглощение, а, следовательно, и наиболее слабые гидроизоляционные свойства, отмечены у образцов ЦПР, защищённых композициями, отверждёнными УП-605/5р.

Проведенные исследования по оценке биостойкости строительных материалов позволили установить (рис.3), что почти все минеральные материалы, защищенные покрытиями на основе ЭД-20, относятся к высокостойким (коэффициент химической стойкости больше 0,8). Отдельно стоит отметить наилучшую устойчивость к воздействию агрессивных сред для

Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В., Вахитов Б.Р., Мухаметова А.М.
 Моделирование процессов биоповреждения
 эпоксидных полимеров и покрытий на их основе в агрессивных средах

образцов, защищенных однослойными покрытиями, отвержденными ТЭАТ и двухслойными покрытиями, отвержденными ДЭТА и ПЭПА ($K_{сж}$ этих образцов максимально приближен к единице).

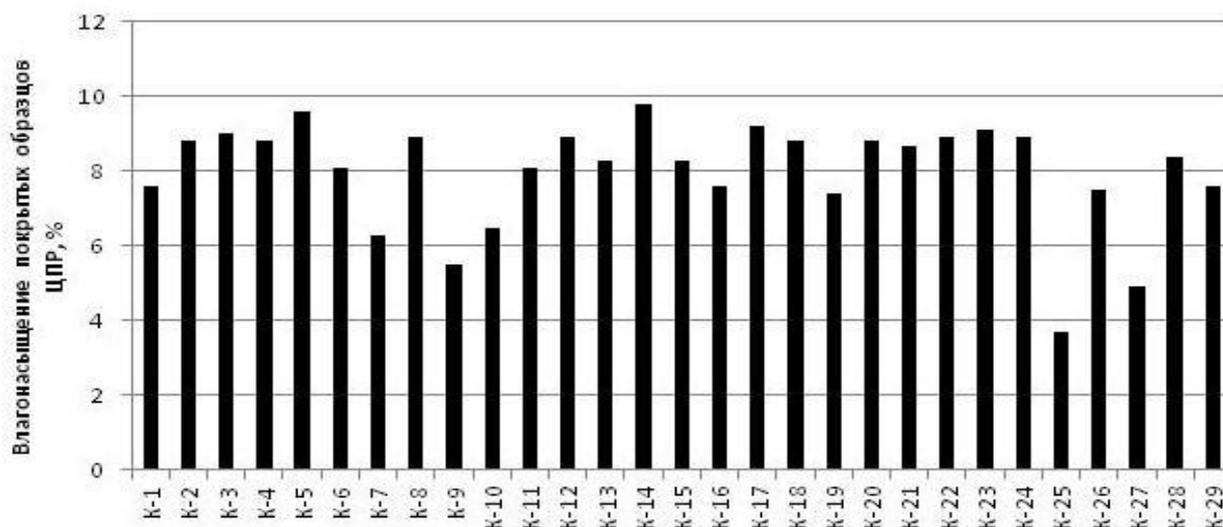


Рис.2. Влагонасыщение образцов ЦПР, защищенных эпоксиполимерными покрытиями

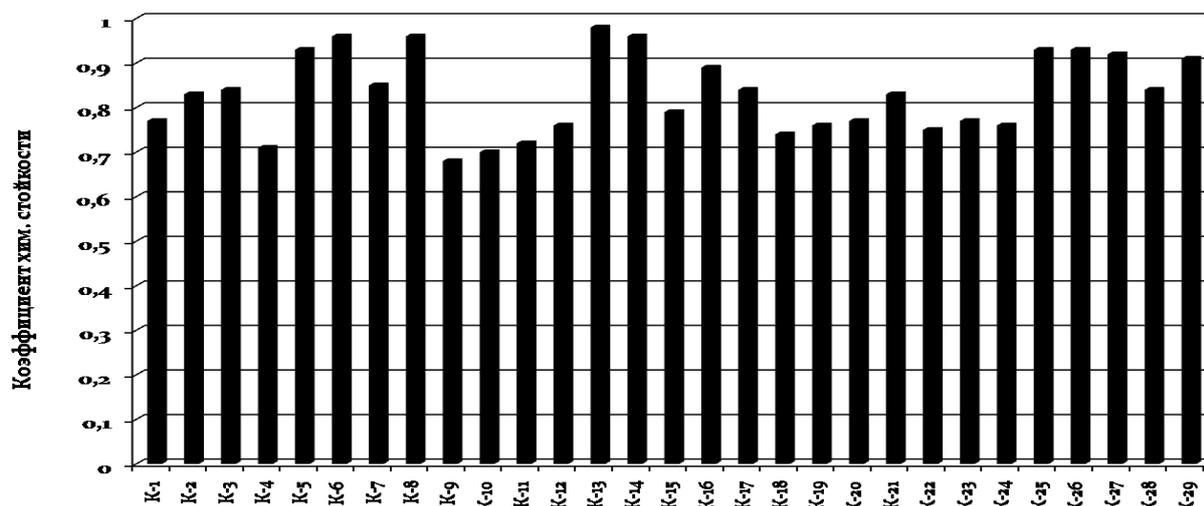


Рис.3. Химическая стойкость образцов ЦПР, защищенных эпоксиполимерными покрытиями

Согласно полученным результатам по сохранению прочностных показателей в условиях испытаний для увеличения биостойкости строительных материалов и придания им гидроизоляционных свойств, как наиболее

*Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В., Вахитов Б.Р., Мухаметова А.М.
Моделирование процессов биоповреждения
эпоксидных полимеров и покрытий на их основе в агрессивных средах*

оптимальных, следует выделить композицию состава: ЭД-20+ДЭГ-1+ацетон+ДЭТА+пропитка (ЭД-20+ДЭТА) – № 25.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что защитные материалы на основе эпоксидных полимеров достаточно устойчивы к биоповреждению. Следовательно, можно сделать вывод о перспективности разработки эпоксиполимерных композиций в качестве защитных покрытий бетонных конструкций от биокоррозии.

Контакты Contact information	e-mail: svf08@mail.ru
---	---

Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В., Вахитов Б.Р., Мухаметова А.М.
Моделирование процессов биоповреждения
эпоксидных полимеров и покрытий на их основе в агрессивных средах

Библиографический список:

1. Иржак В.И. Архитектура полимеров. – М.: Наука, 2012, 368 с.
2. Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В. Проблемы биоповреждения минеральных строительных материалов в модельных средах // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. - 2014. - № 3 (29). - С.140-147.
3. Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В., Вахитов Б.Р. Лабораторная установка для испытания образцов строительных материалов на биостойкость в модельных средах. Патент РФ. Положительное решение по заявке № 2014106685/15(010583) от 10.07.14 на изобретение получено.
4. Патент РФ № 2471188. Строганов В.Ф., Куколева Д.А. Способ испытаний строительных материалов на биостойкость по заявке № 2011142738 опубликовано: 27.12.12. бюлл. № 36.
5. Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В. Введение в биоповреждение строительных материалов: монография. Казань: Изд-во Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-та, 2014. 200 с.
6. Akhmetshin A.S., Stroganov V.F., Kukoleva D.A., Habibullin I.G., Stroganov I.V. Influence of water and aqueous carboxylic acids on properties of epoxide polymer materials // Polymer Science. Ser. D. 2009. V.2. № 4. P.204–208.

Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В., Вахитов Б.Р., Мухаметова А.М.
Моделирование процессов биоповреждения
эпоксидных полимеров и покрытий на их основе в агрессивных средах

References:

1. *Irzhak V.I.* The architecture of the polymers. – M.: Nauka, 2012, 368 p.
2. *Stroganov V.F., Sagadeev E.V.* The problems of biodeterioration of mineral construction materials in model test // News of the KSUAE, 2014, № 3 (29). P.140-147.
3. *Stroganov V.F., Sagadeev E.V., Vahitov B.R.* The laboratory setup for testing samples of construction materials on the biostability in modeling mediums. RF patent. A positive decision on the application № 2014106685/15 (010583) on 7/10/14 for the invention is obtained.
4. RF Patent № 2471188. *Stroganov V.F., Kukoleva D.A.* The test method of construction materials on biostability at the request number 2011142738 published: 27/12/12. Bull. Number 36.
5. *Stroganov V.F., Sagadeev E.V.* Introduction to the biodeterioration of construction materials: monograph. Kazan: Publishing house of the KSUAE, 2014. 200 p.
6. *Akhmetshin A.S., Stroganov V.F., Kukoleva D.A., Habibullin I.G., Stroganov I.V.* Influence of water and aqueous carboxylic acids on properties of epoxide polymer materials // Polymer Science. Ser. D. 2009. V.2. № 4. P.204–208.

Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Хозин В.Г.
Влияние атмосферного и радиационного старения
на долговечность кровельных материалов

УДК 691.175.5/8

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

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

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

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

MURAFА Asia V., Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

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

ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРНОГО И РАДИАЦИОННОГО СТАРЕНИЯ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ КРОВЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

INFLUENCE OF THE ATMOSPHERIC AND RADIATION AGING ON DURABILITY OF ROOFING MATERIALS

Изучена эффективность битумных, битум-полимерных и полимерных кровельных материалов в условиях атмосферного, теплового и радиационного старения.

Установлено, что долговечность битум-полимерных материалов зависит от содержания и природы полимера. В условиях атмосферного старения наиболее стойкими являются битумы, модифицированные предельными полимерами. Наибольшую прочность имеют полимерные кровельные материалы на основе этилен-пропиленовых каучуков.

The effect of atmospheric, thermal and radiation aging properties of bitumen, bitumen-polymer and polymer roofing materials was studied.

It was found that the durability of bitumen-polymeric materials depends on the nature and polymer content. Most preferred bitumen modifiers are thermoplastic with limited backbone. Durable polymeric roofs can be prepared on ethylene-propylene rubber base.

Ключевые слова: старение, термопластичные эластомерные полимеры, битум, радиация.

Key words: Aging, thermoplastic elastomeric polymers, bitumen, radiation.

В настоящее время широкое распространение в качестве рулонных кровельных материалов нашли битумно-полимерные и полимерные составы. Помимо расширения интервала работоспособности и улучшения основных физико-механических свойств, полимеры должны придавать модифицированным битумам также повышенную долговечность. В связи с этим, сами полимеры, используемые при модификации битума, должны обладать высокой устойчивостью к атмосферным воздействиям и стойкостью к термоокислительной деструкции, то есть основная цепь должна быть предельной.

Наиболее стойкими в условиях эксплуатации, которым подвержены кровельные материалы, являются композиции на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД), хлорированного полиэтилена, сополимера этилена с винилацетатом, атактического полипропилена (АПП), и насыщенных эластомеров, таких как этиленпропиленовый каучук (СКЭПТ) и хлорсульфированный каучук (ХСПЭ), а также материалы на основе полисульфидных, уретановых и кремнийорганических эластомеров и олигомеров [1-7].

Основной причиной изменения свойств композиционных материалов на основе эластомеров и термоэластопластов в процессе эксплуатации является их окисление, вызываемое действием кислорода воздуха, тепла, света, радиации, озона, которые активируют и ускоряют процесс старения материала. В процессе окисления полимеры претерпевают структурные изменения в результате протекания двух конкурирующих процессов: деструкции макромолекулярных цепей и их сшивания с образованием разветвленных структур (структурирование). Эти реакции, а также скорость окисления полимеров, тесно связаны с особенностями исходного строения, а также со скоростью диффузии кислорода и условиями окисления.

Изучалось влияние внешних климатических воздействий, радиационно-озонного и термического воздействия на кровельные рулонные материалы. В качестве объектов исследования выбраны 12 видов современных кровельных рулонных материалов различных типов: битумных, битумно-полимерных и полимерных. Битумные – рубероид (основа картон); гидростеклоизол (основа стеклоткань), битумно-полимерные – изокром (низкомолекулярный ПЭ основа стеклоткань); Изопласт (битум+АПП, основа стеклоткань), изоэласт

(битум+ДСТ, основа стеклоткань), бистерол (битум+смесевой ТЭП (полиэтилен+СКЭПТ), основа стеклоткань); полимерные – Тэлкров (СКЭПТ+БК, основа стеклоткань), Поликров (поливинилхлорид), Кросил (СКЭПТ), ТЭП-1 (смесевой ТЭП на основе ПЭ и СКЭПТ); ТЭП-2 (смесевой ТЭП на основе ПЭ и бутилкаучука), Бутилкор (на основе бутилкаучука) [8, 9].

Оценку свойств степени старения определяли по изменению внешнего вида, массы, σ (условная прочность в момент разрыва, МПа), E (относительное удлинение, %), W (водостойкость, %), M (морозостойкость °С), T_r (температура размягчения). Испытания кровельных рулонных материалов в естественных условиях в течение 2 лет проводились на крышной станции лаборатории кафедры «Строительные материалы» КазГАСУ.

Как свидетельствуют данные, приведенные в табл.1 и 2, в процессе естественного старения наиболее сильные изменения произошли в битумных материалах (рубероид, гидростеклоизол): уже после года старения на поверхности появились микротрещины, T_r кровельного битумного вяжущего гидростеклоизола увеличилась с 98 до 117 °С, морозостойкость ухудшилась, при изгибании образца на брусе $g=25$ мм появляются трещины уже при +10 °С, что связано, вероятно, со старением битума. Результаты естественного старения показали недостаточную стойкость битумных материалов к климатическим воздействиям, что, очевидно, объясняется в первую очередь, термическим старением битумного вяжущего, связанного с термодистилляцией легкой мальтеновой фракции битума. Это приводит к появлению трещин и охрупчиванию поверхностного слоя битумного вяжущего. Наличие стеклоосновы битумного материала не приводит к сохранению целостности кровельного ковра в процессе эксплуатации: после 2 лет экспозиции на всей поверхности гидростеклоизола появились сетка глубоких трещин, отслоения от стеклоосновы, материал практически разрушился и потерял свои гидроизоляционные свойства. Такая же картина наблюдается в рулонном кровельном материале «Изокром».

Таким образом, материалы «Изокром» и «Гидростеклоизол» обладают низкой атмосферостойкостью и долговечностью, поэтому такие составы неэффективно использовать в качестве кровельных материалов, их можно рекомендовать при устройстве гидроизоляции, например, трубопроводов и др. Введение полимерных добавок в битум приводит к увеличению атмосферостойкости материалов. Ввод АПП (Изопласт) и бутадиен-стирольного термоэластопласта (ДСТ) (Изоэласт) в битум повышает стойкость этих композиций по сравнению с битумными. После 2 лет испытаний в естественных условиях на поверхности материалов не наблюдаются какие-либо изменения. Снижение прочности, относительного удлинения, морозостойкости, повышение температуры размягчения и водопоглощения этих материалов незначительны.

Однако, у «Изоэласта» (ДСТ) эти изменения выражены несколько в большей степени. Оценка долговечности битумов, модифицированных смесевыми ТЭПами (Бистерол), в процессе атмосферного старения показала их более высокую устойчивость к старению, по сравнению с композициями, модифицированными ДСТ и по изменению свойств (табл.3) соответствие составам с использованием АПП (Изопласт).

Полимерные материалы в отличие от битуминозных, обладают повышенной стойкостью к климатическим воздействиям. Причем было установлено, что наиболее долговечными являются материалы на основе СКЭПТ («Кросил», «Тэлкров»), в силу высокой предельности полимерной цепи и эластичности при низких температурах.

Известно [10], что наибольшие изменения в свойствах и структуре полимеров и битумов, достигается при радиационном облучении. Поэтому изучалось влияние радиационно-озонного воздействия на материалы при дозах облучения: 25, 75 и 125 Мрад. Результаты испытаний образцов после радиационного облучения с различными дозами облучения по сравнению с контрольными, приведены в табл.3-5.

Показано, что уже при дозе облучения 25 Мрад в битумных образцах визуально наблюдаются трещины, коробления, отслоения от армирующей основы. С увеличением дозы облучения (75, 125 Мрад) увеличиваются не только внешние разрушительные изменения образцов, но и снижаются в 1,5-2 раза физико-технические свойства, водостойкость, морозостойкость битумных материалов (табл.3-5). Наличие низкомолекулярного ПЭ в материале «Изоокром» (НПО «Кровля» г.Казань) на стойкость битумного вяжущего, практически не оказывает влияния: с увеличением дозы радиационного облучения с 25 до 125 Мрад водопоглощение в среднем увеличилось в 7 раз, T_g – с 96 до 138 °С, прочность и относительное удлинение упали более, чем в 2 раза.

Вероятно, причиной появления трещин на поверхности битум-полиэтиленового вяжущего в процессе радиационно-озонного воздействия является улетучивание легких фракций битума и структурирование полиэтилена.

Воздействие радиации с дозой 25 Мрад в случае с «Изоэластом» привело к некоторому увеличению температуры размягчения, снижению прочности и относительного удлинения и морозостойкости. С увеличением дозы облучения до 125 Мрад наблюдается дальнейшее снижение свойств.

Вероятно, это связано, с процессами старения не только битума, но и ДСТ. В этих условиях происходит его структурирование, потеря эластических и ухудшение низкотемпературных свойств. Материал «Изопласт» (АПП) в этих же условиях ведет себя несколько лучше. С ростом дозы облучения теплостойкость увеличивается с 94 до 115 °С, морозостойкость, практически, сохранилась на уровне исходной. При сравнении этих двух материалов «Изопласта» и

«Изоэласта», изготовленных на одной марке битума и одинаковом количестве полимера, прослеживается влияние природы полимерного модификатора на процессы старения вяжущего: композиции, модифицированные АПП, подвергаются радиационному старению в меньшей степени, чем ДСТ.

Кровельные материалы на основе полимеров более стойки к радиационно-озонному облучению. При воздействии радиации до 125 Мрад наблюдаются следующие изменения:

- материал Поликров (ПВХ): увеличивается водопоглощение, происходит снижение прочности с 20 до 12,65 МПа, относительного удлинения с 194 до 94%, увеличивается жесткость материала. Вероятно, это объясняется структурирующими процессами, происходящими в материале в результате выделения хлористого водорода с образованием дефектных структур;

- материал Кросил (на основе СКЭПТ) с ростом дозы облучения до 125 Мрад незначительно изменяет исходные свойства: прочность уменьшается с 7,62 до 7,25 МПа, относительное удлинение с 430 до 326%, морозостойкость снижается с -60 до -55 °С. Это связано с поведением СКЭПТ в условиях радиационно-озонного старения, который, как известно, стоек к воздействию этих факторов [10, 11];

- ТЭП-1 и ТЭП-2 (табл.3-5), в связи с предельной структурой основной цепи, в процессе радиационного старения, ведут себя подобным же образом. При этом, также происходит уменьшение прочности, относительного удлинения и морозостойкости и возрастание водопоглощения. Вместе с тем уровень остаточных свойств позволяет таким материалам эксплуатироваться. Снижение прочности и относительного удлинения материала свидетельствуют о преобладании процессов структурирования протекающих при радиационном старении;

- Бутилкор. Как видно из табл.4, КМ на основе БК (Бутилкор) при дозе облучения 75 Мрад деструктировал, что связано с низкой стойкостью БК к радиации. Необходимо отметить, что в процессе старения происходит уменьшение массы образцов, причем у битумных материалов в большей степени (табл.6).

Таким образом, установлено, что модификация битума полимерами приводит к повышению стойкости БПК к старению в естественных условиях, так и к радиационному воздействию. Степень этой стойкости зависит как от природы полимера (наличие неперехватываемых связей в основной цепи), так и от его количества в составе. Битумные материалы испытаний не выдержали. Полимерные кровельные материалы отличаются повышенным сопротивлением внешним воздействиям, практически, не изменяя своих свойств, сохраняя прочность, эластичность, водостойкость и внешний вид.

Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Хозин В.Г.
Влияние атмосферного и радиационного старения
на долговечность кровельных материалов

Таблица 1

**Результаты испытаний рулонных кровельных материалов
до и после старения в естественных условиях в течение 1 года**

№	Название материала	Визуальная оценка	Водопоглощение, 1/28 сут, %		Прочность на разрыв, МПа		Относ. удлинение, %		Гибкость на брусе R=25mm, °C		Темп-ра разм., °C	
1	Битумные Рубероид	небольшие трещины	2,14/ 13,17	2,51/ 18,97	0,41	0,28	6,153	3,7	+5	+5	-	-
2	Гидростеклоизол	сквозные трещины, коробления, отслоения от армирующей основы	0,334/ 0,781	1,72/ 1,38	3,61	3,15	63,4	22,2	+5	+5	98	117
3	Битум-полимерные Изокром	изменений нет	0,42/ 0,97	2,81/ 3,09	3,75	3,16	56,5	18,7	+5	+5	118	125
4	Изопласт	стал жестким, поверхность шершавой и матовой	0,19/ 0,69	0,54/ 1,28	5,2	4,87	67,4	54,3	-20	-20	94	141
5	Изоэласт	в отдельных местах разрыв фольги	0,22/ 0,76	0,69/ 1,03	3,48	3,32	84,0	73,1	-26	-24	102	144
6	Бистерол	появилась незначительная матовость	0,18/ 0,43	0,26/ ...1,21	8,5	7,98	5,40	4,84	-25	-23	86	120
7	Полимерные ТЭЛкров (СКЭПТ+БК)	без изменений	0,72/ 1,88	0,9/ 2,19	6,83	6,43	134,7	124	-50	-50	-	-
8	Поликров (ПВХ)	матовость, некоторое коробление	0,21/ 0,97	0,28/ 1,09	20	17,1	194	143	-20	-16	-	-
9	Кросил	изменений нет	0,16/ 0,8	0,22/ 1,1	7,62	7,5	430	405	-60	-58	-	-
10	ТЭП (рез.смесь+ПЭ+каолин)	изменений нет	0,09/ 0,35	0,08/ 0,31	3,62	3,74	380	120,5	-45	-42		
11	ТЭП (ПЭ+каолин+БК)	частичная потеря блеска, матовость, коробление	0,05/ 0,25	0,04/ 0,23	4,67	4,28	222	200	-40	-36	-	-
12	Бутилкор (БК)	без изменений	0,01/ 0,19	0,14/ 0,34	7,3	6,8	472	379	-50	-45	-	-

Таблица 2

**Результаты испытаний рулонных кровельных материалов
до и после старения в естественных условиях в течение 2 лет**

№	Название материала	Визуальная оценка	Водопоглощение, 1/28 сут, %		Прочность на разрыв, МПа		Относ. удлинен., %		Гибкость на брусе R=25мм, °С		Темп-ра разм., °С	
1	Битумные Рубероид	материал стал жестче, крупная сетка трещин	2,14/ 13,17	3,42/ 21,07	0,41	0,25	6,153	3,28	+5	+10	-	-
2	Гидростеклоизол	сетка продольных и поперечных трещин	0,33/ 0,78	разр.	3,61	разр.	63,4	разр.	+5	разр.	98	133
3	Битум-полимерные Изокром	сетка трещин глубиной до основы, вздутия, коробления	0,42/ 0,97	разр.	3,75	разр.	56,5	разр.	+5	разр.	118	132
4	Изопласт	смылась посыпка, потеря блеска, участками мелкие долевые трещины	0,19/ 0,69	0,73/ 1,40	5,2	8,8	67,4	39,3	-20	-18	94	148
5	Изоэласт	материал стал чуть жестче	0,22/ 0,76	0,84/ 1,26	3,48	3,14	84,0	52,5	-26	-23	102	144
6	Бистерол	поверхность стала матовой	0,18/ 0,43	0,45/ 1,38	8,5	7,32	5,4	3,87	-25	22	86	139
7	Полимерные ГЭЛкром (СКЭПТ+БК)	поверхность стала белесой	0,72/ 1,88	1,18/ 3,471	6,83	6,24	134,7	118	-50	-45		
8	Поликров (ПВХ)	потеря блеска, некоторая белесость; стал более жестким	0,21/ 0,97	0,33/ 1,92	20	14,5	194	116	-20	-10		
9	Кросил	изменений нет	0,16/0,8	0,32/0,9	7,62	7,25	430	398	-60	-58	-	-
10	ГЭП (рез.смесь+ПЭ+каолин)	появление поверхностных микротрещин	0,09/ 0,35	0,16/ 0,70	3,62	2,73	380	253	-45	-40		
11	ГЭП (ПЭ+каолин+БК)	частичная потеря блеска, матовость	0,05/ 0,25	0,11/ 0,71	4,67	2,96	222	190	-40	-36	-	-
12	Бутилкор (БК)	смылась тонкодисперсная посыпка	0,01/ 0,19	0,01/ 0,38	7,3	4,64	472	390	-50	-45	-	-

Таблица 3

**Результаты испытаний рулонных кровельных материалов
до и после старения их на радиацию в 25 Мрад**

№	Название материала	Визуальная оценка	Водопоглощение, 1/28 сут, %		Прочность на разрыв, МПа		Относ. удлинен., %		Гибкость на брусе R=25mm, °C		Темп-ра разм., °C	
1	Битумные Рубероид	небольшие трещины	2,14/ 13,17	3,03/ 14,15	0,41	0,35	6,153	3,0	+5	+5	-	
2	Гидростеклоизол	сквозные трещины, коробления, отслоения от армирующей основы	0,33/ 0,78	2,04/ 2,76	3,61	3,28	63,4	49,0	+5	+5	98	126
3	Битум-полимерные Изокром	мелкие продольные трещины	0,42/ 0,97	3,68/ 4,27	3,75	3,15	56,5	26,2	+5	+5	96	128
4	Изопласт	стал жестким, поверхность шершавой и матовой, отсутствие посыпки	0,19/ 0,69	0,38/ 0,86	5,2	4,75	67,4	57,0	-20	-20	94	101
5	Изоэласт	в отдельных местах разрыв фольги	0,22/ 0,76	0,44/ 0,93	3,48	3,25	84,0	60,0	-26	-21	102	144
6	Бистерол	появление матовости	0,18/ 0,43	0,38/ 1,29	8,5	8,12	5,40	5,08	-25	-25	86	118
7	Полимерные ТЭЛкров (СКЭПТ+БК)	без изменений	0,72/ 1,88	0,75/ 1,91	6,83	5,58	134,7	116,0	-50	-48	-	-
8	Поликров (ПВХ)	матовость, некоторое коробление	0,2/ 0,97	0,86/ 2,2	20	16,74	194	167,0	-20	-20	-	-
9	Кросил (СКЭПТ)	изменений нет	0,16/ 0,8	0,3/ 1,38	7,62	7,16	430	388	-60	-55	“	-
10	ТЭП (рез.смесь+ПЭ+каолин)	появление матовости	0,09/ 0,35	0,12/ 0,76	3,62	3,16	380	366	-45	-41		
11	ТЭП (ПЭ+каолин+БК)	частичная потеря блеска, матовость, коробление	0,05/ 0,24	0,22/ 0,93	4,67	4,48	222	184	-40	-36	-	-
12	Бутилкор (БК)	без изменений	0,01/ 0,19	0,83/ 1,22	7,3	5,1	472	257	-50	-45		-

Таблица 4

**Результаты испытаний рулонных кровельных материалов
до и после старения их на радиацию в 75 Мрад**

№	Название материала	Визуальная оценка	Водопоглощение, 1/28 сут, %		Прочность на разрыв, МПа		Относ. удлинение, %		Гибкость на брусе R=25mm, °C		Темп-ра разм., °C	
1	Битумные Рубероид	небольшие трещины	2,14/ 13,17	3,49/ 14,92	0,41	0,23	6,153	5,5	+5	+5	-	-
2	Гидростеклоизол	сквозные трещины, коробления, отслоения от армирующей основы	0,334/ 0,781	2,44/ 2,99	3,61	2,10	63,4	17,0	+5	+5	98	134
3	Битум-полимерные Изокром	изменений нет	0,42/ 0,97	5,73/ 6,17	3,75	2,43	56,5	11,4	+5	+7	118	132
4	Изопласт	стал жестким, поверхность шершавой и матовой, отсутствие посыпки	0,19/ 0,69	0,49/ 1,64	5,2	4,50	67,4	38,0	-20	-20	94	110
5	Изоэласт	в отдельных местах разрыв фольги	0,22/ 0,76	0,78/ 1,32	3,48	2,2	84,0	52,5	-26	-18	102	132
6	Бистерол	матовость, материал стал чуть жестче	0,18/ 0,43	0,48/ 1,58	8,50	7,15	5,40	3,51	-25	-23	86	102
7	Полимерные ГЭЛкров (СКЭПТ+БК)	без изменений	0,72/ 1,88	0,78/ 2,00	6,83	5,23	134,7	113,0	-50	-47		
8	Поликров (ПВХ)	матовость, некоторое коробление	0,213/ 0,97	0,95/ 2,9	20	15,3	194	151,5	-20	-22	-	-
9	Кросил (СКЭПТ)	изменений нет	0,16/ 0,8	0,33/ 1,50	7,62	6,8	430	355	-60	-55	-	-
10	ГЭП (рез.смесь+ПЭ+каолин)	изменений нет	0,095/ 0,355	0,18/ 1,27	3,62	2,87	380	358	-45	-30		
11	ГЭП (ПЭ+каолин+БК)	частичная потеря	0,056/ 0,248	0,55/ 1,28	4,67	3,97	222	121,5	-40	-32	-	-
12	Бутилкор (БК)	без изменений	0,0107/ 0,19	1,09/ ..._Ш	7,3	дестр.	472	дестр.	-50	дестр.	-	-

Таблица 5

**Результаты испытаний рулонных кровельных материалов
до и после старения их на радиацию в 125 Мрад**

№	Название материала	Визуальная оценка	Водопоглощение, 1/28 сут, %		Прочность на разрыв, МПа		Относ. удлинен., %		Гибкость на брусе R=25mm, °C		Темп-ра разм., °C	
1	Битумные Рубероид	сетка трещины	2,14/ 13,17	3,69/ 17,67	0,41	0,17	6,153	4,85	+5	+12	-	-
2	Гидростеклоизол	сквозные трещины, коробления, отслоения от армирующей основы	0,33/ 0,781	3,15/ 3,98	3,61	1,78	63,4	28,5	+5	+8	98	143
3	Битум-полимерные Изокром	изменений нет	0,42/ 0,97	7,41/ 8,07	3,75	1,63	56,5	16,0	+5	+10	118	138
4	Изопласт	поверхность стала шершавой и матовой, отсутствие посыпки	0,19/ 0,69	0,56/ 1,84	5,2	3,85	67,4	28,5	-20	-20	94	115
5	Изоэласт	в отдельных местах разрыв фольги	0,22/ 0,76	0,92/ 1,77	3,48	2,26	84,0	31,5	-26	-15	102	128
6	Бистерол	незначительное коробление	0,18/ 0,43	0,61/ 1,79	8,5	7,05	5,40	3,20	-25	-23	86	113
7	Полимерные ТЭЛкров (СКЭПТ+БК)	без изменений	0,72/ 1,88	0,80/ 2,3	6,83	6,01	134,7	106,0	-50	-47	-	-
8	Поликров (ПВХ)	матовость, некоторое коробление	0,213/ 0,97	1,1/ 3,2	20	12,65	194	94,5	-20	-23		
9	Кросил КЭПТ)	изменений нет	0,16/ 0,8	0,38/ 1,62	7,62	7,25	430	326	-60	-55	-	-
10	ТЭП (рез.смесь+ПЭ+каолин)	небольшое коробление	0,09/ 0,35	0,21/ 1,87	3,62	2,60	380	329	-45	-37		
11	ТЭП (ПЭ+каолин+БК)	частичная потеря блеска, матовость, коробление	0,05/ 0,25	0,61/ 1,62	4,67	3,45	222	112,3	-40	-32	-	-
12	Бутилкор (БК)	без изменений	0,01/ 0,19	дест.	7,3	дест.	472	дест.	-50	дест.	-	-

В заключение, с учетом климатических испытаний и радиационно-озонного старения выпускаемых промышленностью рулонных кровельных материалов различной природы, можно сделать следующие выводы:

1. Битумные материалы наиболее сильно старятся в результате термического воздействия, из-за улетучивания легких углеводородных соединений битума, образования более плотной коагуляционной структуры битума, усадки и охрупчивания поверхности битумного вяжущего;

Таблица 6

Изменение массы кровельных рулонных материалов в процессе старения

Материал	после радиационно-озонного старения, %			после старения, %	естественного
	25 Мрад	75 Мрад	125 Мрад	1 год	2 года
1. Рубероид	3,98	8,74	11,02	2,91	13,84
2. Гидростеклоизол	4,7	10,56	16,84	21,2	31,54
3. Изокром	3,57	8,36	12,84	10,55	15,44
4. Изопласт	1,68	2,9	3,32	1,26	6,26
5. Изоэласт	0,61	4,38	6,56	0,83	10,53
6. Бистерол	0,82	2,72	3,18	1,10	5,87
7. Тэлкров	1,90	3,12	5,02	2,06	3,09
8. Поликров	2,37	3,16	4,22	2,86	5,80
9. Кросил	2,26	4,20	5,25	4,75	7,15
10. ТЭП	1,21	1,21	12,48	2,14	6,38
11. ТЭП	2,61	6,58	9,80	2,1	3,2
12. Бутилкор	9,99	дестр.	дестр.	15,66	10,20

2. Долговечность битум-полимерных материалов зависит от природы и содержания полимера (модификатора). В условиях атмосферного старения наиболее стойкими являются битумы, модифицированные предельными полимерами. Оценка долговечности битумов, модифицированных смесевыми ТЭПами, в условиях атмосферного старения показала их более высокую устойчивость к старению, по сравнению с композициями, модифицированными ДСТ.

3. Долговечность полимерных кровельных материалов определяется, в первую очередь, химической природой исходного полимера. Лучшими являются материалы, изготовленные на основе СКЭПТ. Этот материал в процессе

*Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Хозин В.Г.
Влияние атмосферного и радиационного старения
на долговечность кровельных материалов*

естественного, радиационно-озонного и ускоренного режимов, практически, не претерпел никаких изменений: ни визуальных, ни физико-технических. Проведенными исследованиями по оценке эксплуатационной долговечности подтверждается эффективность использования в битуме смесевых ТЭП.

<i>Контакты Contact information</i>	<i>e-mail: hakim123@rambler.ru khozin@kgasu.ru</i>
---	--

Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Хозин В.Г.
Влияние атмосферного и радиационного старения
на долговечность кровельных материалов

Библиографический список:

1. Беренфельд В.А. Гидроизоляционные и герметизирующие материалы // Обзорно-аналитическая справка, М., ВНИИТПИ Госстроя СССР. – 1989. - 58 с.
2. Шульженко Е.П., Григорьева Л.К. Полимерные кровельные и гидроизоляционные материалы: Аналитический обзор, вып.2. М.: ВНИИЭСМ. - 1993. – 36 с.
3. Зуев Е.С., Дегтярева Т.Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях. - М., Химия. – 1986. – 264 с.
4. Розенталь Д.А., Таболина Л.С., Федосова В.А. Модификация свойств битумов полимерными добавками// Обзор.инф. Переработка нефти.- М., ЦНИИТЭ нефтехим. – 1988. - Вып.№ 6. – 49 с.
5. Смылова Р.А., Швец В.М., Саривилли И.Г. Применение отверждающихся герметиков в строительной технике// М., обзор. инф.ВНИИТИЭПСМ. – 1991. - Сер.6. - № 2. – 30 с.
6. Спектор Э.М. Кровельные и гидроизоляционные материалы на основе эластомеров // Каучук и резина. – 1996. - № 3. - С.37-42.
7. Хакимуллин Ю.Н., Хозин В.Г. Кровельные материалы на основе эластомеров // Материалы 49 респ. научной конф. – Казань. – 1998. - С.31-37.
8. Хакимуллин Ю.Н., Яруллин Р.С., Мурузина Е.В., Мурафа А.В., Сабуров В.Ю., Вольфсон С.И., Хозин В.Г. Старение кровельных материалов на основе малоненасыщенных эластомеров // Материалы международной конференции «Долговечность и защита конструкций от коррозии». - М.: НИИЖБ. - 1999. - С.634-639.
9. Khakimullin Yu.N., Yarullin R.S., Saburov V.Y., Wolfson S.I., Muruzina E.V., Murafa A.V., Khozin V.G.// International Conference SDSMS - 99. - Panevėžys, Lithuania. - 1999. - P.345-350.
10. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров // Л. - Химия. - 1988. - 320 с.
11. Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров // Химия. - 1976. – 368 с.

Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Хозин В.Г.
Влияние атмосферного и радиационного старения
на долговечность кровельных материалов

References:

1. *Berenfeld V.A.* Waterproofing and sealing materials // Surveillance-analytical reference, Moscow, USSR State Committee VANIITPI, 1989, 58 p.
2. *Shulzhenko E.P., Grigorieva L.K.* Polymeric roofing and waterproofing materials: Analytical Review, Issue 2. M.: VNIIESM. – 1993. – 36 p.
3. *Zuev E.S., Degtyareva T.G.* Resistance of elastomers in an operational environment, Chemistry. – 1986. – 264 p.
4. *Rosenthal D., Tabolina L.S., Fedosov V.A.* Modifying the properties of bitumen polymer additives // Obzor.inf. Oil refining. - M. TSNIITE neftekhim. – 1988. - Vyp.№ 6. – 49 p.
5. *Smyslov R.A., Shvets V.M., Sarishvilli I.G.* Use of curable germeti Cove in construction equipment // M. review. inf.VNIINTIEPSM. – 1991. - Ser.6. - № 2. – 30 p.
6. *Spector E.M.* Roofing and waterproofing materials based on elastomers and rubber // Rubber and rubber. – 1996. - № 3. - P.37-42.
7. *Khakimullin Yu.N, Khozin V.G.* Roofing materials based on elastomers // Proceedings of 49, Rep. Conf., Kazan. – 1998. - P.31-37.
8. *Khakimullin Yu.N., Yarullin R.S., Muruzina E.V., Murafa A.V., Saburov V.Y., Wolfson S.I., Khozin V.G.* Aging based roofing materials malonenasyschennyh elastomers // Proceedings of the international konferenii "Durability and protection of structures against corrosion". – M.: NIIZhB. - 1999. - P.634-639.
9. *Khakimullin Yu.N., Yarullin R.S., Saburov V.Y., Wolfson S.I., Muruzina E.V., Murafa A.V., Khozin V.G.* // International Conference SDSMS - 1999. - Panevėžys, Lithuania. - 1999. - P.345-350.
10. *Ivanov V.S.* Radiation chemistry of polymers // L-Himiya. - 1988. – 320 p.
11. *Kuzminskii A.S., Kavun S.M., Kirpichev V.P.* Physical and chemical bases of reception, processing and application of elastomers // Himiya. - 1976. – 368 p.

Максимов

Юрий Васильевич

25.09.1940-27.11.2014



Кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории полимербетонов

27 ноября 2014 года после тяжелой болезни ушел из жизни крупный специалист в области строительных полимеров, ведущий научный сотрудник НИИЖБ им А.А.Гвоздева *Юрий Васильевич Максимов*.

После окончания МХТИ им.Д.И.Менделеева Ю.В.Максимов работал сначала в ракетно-космическом комплексе им.Королева, а после защиты кандидатской диссертации, с 1972 года, то есть более сорока лет, в научно-исследовательском, проектно-конструкторском и технологическом институте – НИИЖБ им.А.А.Гвоздева. За все время работы в лаборатории полимербетонов института Юрий Васильевич проявил себя специалистом высокой квалификации в области создания высоконаполненных строительных материалов на основе полимеров. Его разработки в области технологии бетоно-полимеров, ремонта и восстановления железобетонных конструкций низковязкими, быстро полимеризующимися полимерными составами отличились новизной технических решений, высоким научным уровнем, и стали широко использоваться в строительной практике, вошли в нормативные документы, многочисленные рекомендации и инструкции. Им было опубликовано свыше 100 печатных работ в отечественных и зарубежных изданиях, получено 10 авторских свидетельств.

Разработки Ю.В.Максимова по ремонту строительных конструкций полимерными составами были применены при восстановлении ряда крупных объектов в Монголии, на Белоярской и Смоленской АЭС, Волжской ГЭС, ряде объектов в городе Москве: Храме Христа Спасителя, Торгово-рекреационном комплексе на Манежной площади, высотных зданиях делового комплекса «Москва-Сити», автодорожных мостах и тоннелях, взлетно-посадочных полос в аэропортах «Шереметьево», «Домодедово» и других объектах. За свой труд он был награжден медалями «Ветеран труда» и «850 лет Москвы». За работу по ремонту после пожара Останкинской телебашни Ю.В.Максимов в составе авторского коллектива был удостоен Государственной премии России.

Юрий Васильевич был не только высококвалифицированным специалистом, но и великолепным спортсменом, альпинистом, байдарочником, горнолыжником, заядлым театралом, знатоком классической литературы и музыки, пользовался искренней любовью своих многочисленных друзей.

Все, кто знал Юрия Васильевича, сохраняют о нем самую светлую память.

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 по e-mail: polymer.kgasu@yandex.ru, khozin@kgasu.ru, laa@kgasu.ru.

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, khozin@kgasu.ru, laa@kgasu.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, khozin@kgasu.ru, laa@kgasu.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	Чутаев Б.Р.

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

04 декабря 2015 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.