ISSN 2312-3028

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 (6), 2018

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

EDITORIAL BOARD

Chairman of the editorial board

KHOZIN Vadim Grigorjevich – chief editor of an online edition "Polymers in construction: a scientific Internet-jornal", 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-jornal ", 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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Предисловие редактора	8-9
Строганов В.Ф., Амельченко М.О. Проблема: полимеры – прогресс или регресс развития человечества	10-25
Абдрахманова Л.А., Гаркави М.С., Низамов Р.К., Чутаев Б.Р., Артамонов А.В., Колодежная Е.В., Нефедьев А.П., Немых Г.А. Изучение технологических свойств композиций поливинилхлорид-гидрофобизированные микрокальциты	26-36
Андрианова К.А., Амирова Л.М. Защитные полимерные покрытия с градиентом состава и свойств	37-49
Вольфсон С.И., Хакимуллин Ю.Н., Закирова Л.Ю. Изучение релаксационных и реологических характеристик битумно-полимерных композиций, модифицированных термоэластопластами	50-63
Галимов Э.Р. Технологии получения, свойства и применение световозвращающих покрытий	64-74
Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Чернов А.Н., Андронычев Д.О. Изменение колориметрических характеристик эпоксидных композитов различной цветовой насыщенности в процессе климатического старения	75-91
Пичугин А.П., Кудряшов А.Ю., Никитенко К.А., Шаталов А.А. Влияние пропитки стеновых материалов полимерными композициями на прочность крепления навесных фасадов зданий	92-101
Строганов В.Ф., Амельченко М.О., Мухаметова А.М. Защита строительных конструкций термостойкими вспучивающимися композициями	102-113
Информация для рекламодателей	114
Условия представления статей и требования к ним	115-121

C O N T E N T S

Preface	8-9
Stroganov V.F., Amelchenko M.O. Problem: polymers – progress or regress of mankind development	10-25
Abdrakhmanova L.A., Garkavi M.S., Nizamov R.K., Chutaev B.R., Artamonov A.V., Kolodezhnaya E.V., Nefed'ev A.P., Nemyh G.A. The study of processing properties Of polyvinyl chloride – hydrophobizated microcalcites compounds	26-36
Andrianova K.A., Amirova L.M. Protective polymer coatings with gradient of composition and properties	37-49
Volfson S.I., Khakimullin Yu.N., Zakirova L.Yu. Study of relaxation and rheological characteristics of bitumen-polymer compositions modified by thermoplastic elastomers	50-63
Galimov E.R. Technologies of obtaining, properties and application reflective coatings	64-74
Nizina T.A., Selyaev V.P., Nizin D.R., Chernov A.N., Andronichev D.O. Change of various color saturation epoxy composites colorimetric characteristics during climatic aging	75-91
Pichugin A.P., Kudrjashov A.U., Nikitenko K.A., Shatalov A.A. The influence of impregnation of wall materials polymer compositions for strength mounting hinged facades of the buildings	92-101
Stroganov V.F., Amelchenko M.O., Moukhametova A.M. Protection of construction structures by thermal-resistant intumescent compositions	102-113
Information for advertisers	114
Terms submitting articles and their requirements	115-121

Предисловие редактора/ Preface

Уважаемые читатели!

Нынешний, шестой номер журнала, отличается тематическим разнообразием, в отличие от предыдущих. Как это воспринимать? Конечно, с оптимизмом! Статьи разнообразны и, тем не менее, они не охватывают ту широту областей применения полимеров, обусловленных их уникальными (по сравнению с другими классами материалов) свойствами: и технологическими, и эксплуатационно-техническими. Журнал начинается статьей проф.Строганова В., посвященной роли полимеров в экологическом бедствии, надвигающемся на всю планету Земля, в котором угрожающая роль полимеров особенно ощутима – недаром их производство в мировой стратегии НДТ (наилучших доступных технологий) входит в первоочередной список веществ, негативно воздействующих на окружающую среду.

Две статьи (Андриановой К. и Низиной Т.) по «эпоксидной теме», которая кажется неисчерпаемой – их (эпоксидных полимеров) «безграничное» техническое применение обусловлено, с одной стороны, широчайшими возможностями модификации (химической, физико-химической, физической), а с другой – высокими показателями технической эффективности (кроме лидерства в качестве связующего в конструкционных композитах).

Огнезащита в строительстве (статья Строганова В.) – это, в первую очередь, термостойкие покрытия на пленкообразующих из неорганических полимеров (полисиликатов Na) на разных подложках (дерево, сталь). Они же успешно применены Пичугиным А. для пропитки традиционных пористых строительных материалов (кирпича керамического, цементного бетона) для их упрочнения.

Эластомеры в дорожных битумах, точнее, смесевые термоэластопласты, давно являются объектом совместных исследований двух

кафедр двух вузов Казани: кафедры эластомеров КХТИ (ныне КНИТУ) и кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций КИСИ (КГАСУ).

Статья Святослава Вольфсона с соавторами посвящена реологии этих битум-полимерных композиций – базовой основе технологии переработки всех материалов.

Технологические свойства ПВХ-композиций с уральским высокодисперсным кальцитом не могла не заинтересовать профессора Абдрахманову Л.А. (ведь ПВХ – её страсть с юности – а он такой капризный при переработке!), тем более, что представил этот интересный наполнитель наш давний коллега – проф.Гаркави М.

Ещё одно интересное по широте и эффективности применения синтетических полимеров – это светоотражающие покрытия («катафота»-эффект) – проф.Галимов Э. объективно оценивает их приоритетность для дорожной разметки.

Уважаемые читатели, ознакомьтесь с нашим шестым номером, статьи в нем не могут не заинтересовать вас.

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 691.175; 628.4.03

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

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

---

ПРОБЛЕМА: ПОЛИМЕРЫ – ПРОГРЕСС ИЛИ РЕГРЕСС РАЗВИТИЯ ЧЕЛОВЕЧЕСТВА

PROBLEM: POLYMERS - PROGRESS OR REGRESS OF MANKIND DEVELOPMENT

В статье рассмотрены источники образования полимерных отходов. Рассмотрены основные пути их утилизации и переработки в изделия. Показаны перспективы решения проблемы образования отходов из полимерных материалов, а также проанализированы современные подходы к решению обозначенной проблемы с учетом интересов промышленной отрасли и экологии.

In article sources of formation of polymeric waste are considered. The main ways of it utilization and processing to products are considered. Prospects of a solution of the problem of formation of waste from polymeric materials are shown and also modern approaches to the solution of the designated problem taking into account the interests of industrial branch and ecology are analysed.

Ключевые слова: полимерные материалы, утилизация, переработка, экологическая проблема, перспективы развития, современные способы переработки.

Key words: polymeric materials, utilization, processing, environmental problem, prospects of development, modern ways of processing.

Введение.

Принято считать, что индустриализация общества началась в конце XVIII века и ее условно связывают с появлением первой паровой машины Д.Уатта (1769г.). Мощным толчком индустриализации во второй половине XIX в. стали процессы добычи нефти, рудных ископаемых, развитие транспортных коммуникаций, технологический прорыв в преобразовании химической и механической энергии в электрическую и пр. [1]. В XX в. технологическая экспансия человечества значительно возросла, и ученые-экологи считают, что XXI в. характеризуется проявлениями экологического кризиса [2]. Значительный «вклад» в эти процессы вносят полимеры (большая часть которых синтезирована в XX в.) и материалы на их основе [3].

Ежегодно в мире синтезируется более 50 тыс. новых полимеров, однако лишь немногие из них достигают стадии промышленного производства – сейчас число основных видов используемых полимеров составляет не более 50 [4]. Главным направлением в современном полимерном материаловедении является создание композиционных материалов для обеспечения решения технических задач практически во всех отраслях промышленности, а также для удовлетворения бытовых потребностей человечества. Роль и значение полимеров и полимерных материалов в технике и быту общепризнанна, что обусловливает постоянный рост их производства. Ежегодно различными отраслями промышленности потребляется более 150 млн.т пластических масс, из них – 85% термопластов и 15% термореактивных полимеров. По некоторым данным, в последнее время в развитых странах потребление пластиков возросло до 1 т/год на человека. В этих условиях с каждым годом обостряется проблема утилизации и повторного использования отходов полимеров [5].

Источники отходов и их виды.

Сроки службы и эксплуатационной пригодности полимерных и полимерных композиционных материалов различны и зависят от области их применения. Статистика по количеству образуемых полимерных отходов на конец XX в. для Западной Европы такова, что из 25 млн.т потребленных пластиков [6]:

- 9 млн.т (36%) имеют срок службы менее одного года – это, прежде всего, тара и упаковка;
- 7 млн.т (28%) – изделия со сроком службы от 1 до 10 лет – бытовая электротехника, посуда, другие потребительские товары;
- 9 млн.т (36%) – изделия, эксплуатируемые более 10 лет, полимерные материалы строительного назначения, детали, используемые в автомобиле-, судо-, самолетостроении.

В целом ежегодно из общего объема, произведенных и использованных полимеров, до 75% материалов попадает в отходы. Значительная доля из них, имеет очень короткий срок эксплуатации.

Увеличение объемов производства полимеров находится в прямой зависимости с увеличением их отходов. Только за последние 20 лет производство изделий из полимеров возросло до 250 млн.т, а их употребление составляет 90-100 кг/год [7].

Общий вклад полимерных отходов в объем ТБО составляет около 18-20%, а анализ их видового состава показал, что основными составляющими являются полиэтилен, полиэтилентерефталат, полипропилен, поликарбонат и поливинилхлорид и др. [7, 8]. «Лидером» мусорных отвалов являются материалы упаковки полимерной тары. От общего количества выпускаемых полимеров на производство упаковки расходуется 41%; половина большинства упаковочных материалов – пищевая упаковка.

Учитывая специфические свойства пластмасс (отсутствие коррозии, гниения и др.), проблема их утилизации представляет, прежде всего, экологическую задачу. Основными источниками формирования полимерных отходов являются:

- технологические отходы производства, которые образуются при синтезе и переработке полимеров – преимущественно отходы, а также возникающие при чистке оборудования по производству изделий из полимеров;
- отходы производственного потребления – образуются в результате потери эксплуатационных свойств изделий из полимерных материалов, в том числе изделия строительной отрасли;
- отходы общественного потребления – накапливаются в основном в жилых и общественных (рестораны, столовые и т.д.) зданиях.

Как правило, большую часть полимерных отходов (более 50%) составляют отходы общественного потребления, количество которых с каждым годом непрерывно возрастает. С переработкой и использованием именно этих смешанных отходов возникают наибольшие трудности, в связи с чем, разработка способов утилизации этих видов отходов является весьма актуальной задачей.

Способы утилизации и переработки полимеров и полимерных материалов.

В каждой из разработанных основных программ по сокращению количества полимерных отходов в первую очередь предусматривают непосредственно сокращение количества самих отходов, за счет их вторичного применения (переработки). Отходы, неподдающиеся дальнейшему применению предлагается сжигать, либо производить захоронение, что в обоих случаях увеличивает экологическую нагрузку на окружающую среду [9]. Добиться

сокращения отходов можно с помощью переориентации производителей и потребителей на продукты и виды упаковки, что приводит к меньшему количеству образования отходов, а также при введении мер по ограничению бесконтрольного применения изделий из полимерных материалов в тех областях, где они не требуются.

Анализ отечественного и зарубежного опыта [10-12] показывает, что для утилизации полимерных отходов в основном используются технологии: захоронения, сжигания, а также вторичная переработка.

Захоронение на сегодняшний день является одним из самых распространенных, наиболее обременительных и вредных для окружающей среды способов утилизации. Следует отметить, что обычное захоронение не позволяет в полной мере раскрыть ресурсный потенциал полимерных отходов. Массово производимые материалы (полипропилен, полиэтилен, поливинилхлорид) медленно подвергаются разложению и биодеструкции, а такие как, например, поликарбонат склонны к гидролизу и фотостарению, что является одной из причин образования токсичных фенолов, фосгена и различных полиароматических соединений. Складированные полимерные отходы – это «бомба» замедленного действия, так как они являются долгоживущими источниками загрязнения не только литосферы, но поверхностных и подземных вод. Следует также отметить, что ряд синтетических смол достаточно дефицитен и дорогостоящ, в связи, с чем их захоронение, по сути, является «закапыванием денег» в землю. С учетом этих и других обстоятельств, актуальным является разработка и применение более современных методов.

Наряду с захоронением ТБО одним из простых способов ликвидации является ***сжигание***. Для осуществления термического обезвреживания разработаны различные конструкции печей, в которые полимерные отходы поддаются в предварительно измельченном виде. Технологическая схема при применении данного вида утилизации, как правило, включает в себя наличие бункера для приема отработанного материала, грейферных устройств для захвата и непосредственно бункер с печью, в которой происходит обезвреживание. Получаемые золошлаковые продукты сжигания поступают в сборник, где гасятся и эвакуируются транспортером. Образовавшиеся в результате процесса утилизации дымовые газы поступают в камеру дожигания, где обезвреживаются при температуре свыше 700 ^{o}C, откуда дымососами подаются в охладительные камеры и выбрасываются в атмосферу.

Принято считать, что основными достоинствами такого метода утилизации является полное уничтожение полимерных отходов, получение дополнительной электроэнергии, а также возможность использования образующейся золы в качестве наполнителей в производстве строительных материалов. Однако в конце XX в. обнаружилось, что сжигание ряда видов

полимеров сопровождается образованием токсичных газов, в частности цианистых соединений [5]. Кроме того, мониторинг объектов по термическому обезвреживанию показал наличие в отходящих газах диоксинов [13, 14] в количествах способных нанести вред человеку и окружающей среде, в связи с чем, к таким объектам предъявляются высокие требования по экологической безопасности. Следует также отметить неоднозначность практических решений по использованию золы после сжигания полимеров в качестве наполнителей в производстве строительных материалов. Этот вопрос достоин более серьезного внимания и технической проработки.

Вторичная переработка полимеров, или рециклинг, является, в настоящее время, наверное, одним из самых распространенных в настоящее время способов утилизации полимерных материалов и отходов в целом. Выделяют два способа применения вторичного полимерного сырья:

- недеструктивный – непосредственная переработка ранее использованных полимеров (механическая) или повторное использование после химической модификации;

- деструктивный – основанный на деградации макрочастиц на фракции с меньшей массой или на мономеры.

Рассматривая ***недеструктивный*** способ применения, следует отметить, что применение механической обработки полимера обладает интересной особенностью – переработка без существенных изменений химической структуры полимера, то есть конечным продуктом являются гранулы. Процесс получения гранул может сопровождаться введением различных добавок (стабилизаторы, модификаторы и т.д.) и является одним из распространенных способов переработки.

Технология измельчения вторичного сырья использует два физических принципа: ударное воздействие и резание. Данные методы являются универсальными, технологически доступными и простыми, подходят также и для полимеров со сшитой структурой, характеризуются низкой энергоемкостью.

Перспективным с точки зрения экономики является получение твердофазных смесей, получаемых при смешении/совмещении полимеров в твердом состоянии при одновременном воздействии высокого давления и деформации сдвига. Такая обработка позволяет получать смесь полимеров с общей температурой стеклования, однако при повышенных температурах происходит их деструкция [15].

Для переработки использованной упаковки применяются известные методы, в процессе которых конечные изделия формируются из расплава полимера. Наиболее перспективным является получение гранулята (пригодного для контакта с пищевыми продуктами). Получение его осуществляют путем неоднократной очистки: перекристаллизации и экстракции при глубоко вакууме.

Низкая стоимость осуществления процесса (включая инвестиции и эксплуатационные расходы) делают его чрезвычайно привлекательным. Получаемые переработанные упаковки могут применяться в технических целях. Кроме того, технология процесса позволяет во время переработки производить смешение с другими полимерами, получая новые по свойствам полимерные изделия. Однако следует принимать во внимание, что не все виды полимеров имеют возможность ко вторичному использованию. Так, например, в полиэтилене при старении наряду со снижением его физико-механических свойств, проходят процессы накопления кислородосодержащих групп, в том числе кетонных, и низкомолекулярных продуктов, что делает его непригодным для вторичной переработки [16].

Разновидностью недеструктивного метода вторичной переработки является химическая модификация. К сожалению, в настоящее время этот способ пока не нашел значительного применения, ввиду затратности и тонкости его осуществления (прививка мономеров, сшивка модифицированных макромолекул, применение «радиационной сшивки»). Однако большинство исследователей [17-19] продолжают проводить исследования в этом направлении.

Многообразие полимерных отходов обусловливает и многообразие подходов к их переработке, которая в первую очередь, зависит от химической природы материалов. Для отдельных видов более рациональными являются различные типы химической и термической переработки – ***деструктивные*** способы. Например, широкую популярность в промышленной практике получила технология деполимеризации, например, для капроновых отходов – с применением фосфорной кислоты и перегретого пара, а для полиуретанов – с применением активных (по отношению к данному виду полимера) растворителей.

Кроме того, одним из наиболее распространенных химических методов деструктивной переработки является гидролиз. Пенополиуретановые отходы, переработанные таким способом, дают возможность получить многоатомные спирты, диамины и оксид углерода, которые в последующем используются в технологии получения пенополиуретана [5]. Отходы производства полиимидов перерабатываются щелочным гидролизом до получения исходных мономеров – диаминов и тетракарбоновых кислот, а полиэтилентерефталат деполимеризуется до этиленгликоля и терефталевой кислоты.

Одним из направлений переработки полимерных материалов и изделий являются термические методы сырьевого рециклинга. Простота данного метода заключается в том, что термическому рециклингу могут быть подвергнуты почти все виды полимерных и полимерных композиционных материалов, и изделий на их основе. В этом случае не требуется и сортировка отходов (полимерных), их

промывка и очистки от других органических веществ. По механизму протекания реакции, а также составу и свойствам конечного продукта выделяют три основных составляющих процесса термического рециклинга:

- пиролиз – процесс термической деградации макромолекул при высоких температурах без использования добавок другого химического сырья;
- гидрокрекинг – в основе которого лежит гидрогенолиз макромолекул при повышенных температурах и равномерном увлажнении образующихся продуктов;
- газификация – процесс основан на преобразовании веществ органического происхождения в смесь оксидов углерода и водорода под воздействием водяного пара с кислородом.

Термическое разложение полимеров, как правило, сопровождается образованием кокса, и лишь небольшая группа полимеров подвергается деполимеризации (например, полиметилметакрилат и полистирол). Образующиеся в результате летучие частицы с малой молекулярной массой (алифатические и ароматические углеводороды, окислы углерода) требует организации дополнительного технологического оборудования для их улавливания и переработки. Так, например, известен способ переработки отходов поливинилхлорида с полистиролом. Производят нагрев смеси до 450^{o}C и выдерживают, в зависимости от требуемого результата, от 20 минут до 4 часов. В результате получают жидкость, содержащую органические растворители – толуол, бензол, ксилол, нафталин, а при их дальнейшем нагревании выделяют бензин с высоким октановым числом [20].

Вторичная переработка, наверное, является одним из известных, перспективных и актуальных способов утилизации пластмасс, помимо возможности получения исходных мономеров, получаемые продукты могут использоваться в качестве исходного сырья для получения других продуктов, в том числе и строительного назначения [21].

Перспективы решения проблемы утилизации полимеров.

«Традиционные» пути утилизации отходов основаны на их вторичной переработке, либо сжигании с получением тепловой энергии. Однако затраты, производимые на сортировку, очистку от посторонних полимерных материалов, закупку оборудования и его содержание приводит к тому, что на данный момент объемы рециклинга в развитых странах не превышает 30-50%, а сжигание, как уже отмечалось, обусловливает загрязнение окружающей среды.

Как известно, проблема отходов из полимерных материалов заключена в их длительном разложении при попадании в окружающую среду, в связи с чем, разработка способов, позволяющих сократить этот срок, являлось делом времени.

В настоящее время такие методы можно разделить на:

– саморазлагаемые – основанные на деструкции под действием влаги, света и кислорода воздуха;

– биоразлагаемые – основанные на способности изделий перерабатываться окружающей средой (микроорганизмами).

Основу ***саморазлагаемых*** полимеров составляет фото- и гидродеструктирующие материалы. Фотодеградация свойственна большинству полимеров, однако ее скорость чрезвычайно мала, чтобы материал полностью деструктировал за сравнительно короткий период времени. В основе технологий получения фотодеструктирующих материалов лежат технологии прививки во время синтеза или сополимеризации к главным цепям полимера фотоактивных групп (фотосенсибилизаторы), которые поглощая световую энергию, способствуют разрушению цепи макромолекулы. Для обеспечения длительного периода эксплуатации изделий на основе данных полимеров в их структуру, наряду с активаторами распада, вводят стабилизаторы. В качестве таких добавок используют различные органические соединения. Следует отметить, что в момент инициирования распада полимерного изделия (через определенный период) в процесс разложения вступают микробиологические факторы [22].

Среди светочувствительных материалов выделяют сополимеры этилена с окисью углерода, стирола с винилкетонами, полиолефиновые пленки с акриловыми покрытиями. Так, например, введение фотосенсибилизаторов при сополимеризации этилена с 0,5-1,5 оксида углерода позволяет получать материалы, которые полностью теряют свои исходные физико-механические характеристики в естественных условиях в течение 0,5-1,5 месяцев [12]. Актуальным является процесс модифицирования вторичного полиэтилена атактическим полипропиленом и низкомолекулярным полиэтиленом, что позволяет получать фоторазрушаемые пленки, нашедшие применение в сельском хозяйстве [23].

Следует отметить, что использование фотодеструктируемых полимеров, на данный момент, является пока ограничено узкой номенклатурой полимерных изделий одноразового применения и не позволяет ликвидировать проблему свалок, так как процесс разложения сравнительно длителен и сопоставим с периодом разложения бумажных изделий.

Помимо прививки фотосенсибилизаторов в структуру полимеров, распространенной практикой является применение групп, позволяющих «растворяться» в водных растворах, кислотах, солях и щелочах [23]. При попадании таких материалов в отвалы процессы их полного (частичного) растворения в почвенной влаге способствуют, как и в случае фоторазрушения, дальнейшей микробиологической деградации. Такие полимеры получают в основном на основе водорастворимых материалов: поливиниловый спирт,

полиоксиалкилены, а также из соответствующих сополимерных продуктов. Неоспоримым достоинством гидродеструктируемых полимеров является их полное биологическое разложение с образованием безопасных для человека и окружающей среды продуктов.

Как наиболее экологичные решения позиционируется создание ***биоразлагаемых*** полимерных материалов. Под биологической разлагаемостью обычно понимают способность материала разрушаться (расщепляться) различными микроорганизмами (бактерии, грибки). Как правило, полимерный материал считается биоразлагаемым, если вся его масса разлагается в земле или воде за полгода. На скорость разложения влияют как природа полимера, так и его молекулярная масса, разветвленность цепи, надмолекулярная структура. Высокой способностью к биодеструкции [24] обладают полимеры, которые способны подвергаться гидролизу.

Существует несколько подходов к созданию биоразлагаемых полимеров:

- селекция специальных микроорганизмов, способных разрушать полимеры;
- синтез биоразлагаемых полимеров;
- синтез полимеров, имеющих сходную с природными полимерами структуру.

Рассматривая каждый из вариантов, следует отметить, что исследования по направлению ***селекции специальных микроорганизмов*** не увенчались успехом. Единственными бактериями, которые удалось обнаружить, являются Pseudomonas sp., разлагающие поливиниловый спирт. Данное открытие сделано японскими учеными [25], а сами бактерии стали добавлять к активному илу на водоочистных сооружениях для более полной очистки сточных вод от этого полимера.

Суть ***синтеза биоразлагаемых полимеров*** сводится к тому, что существуют бактерии, способные синтезировать полимеры в качестве внутриклеточного резервного материала. Если условиям обитания таких микроорганизмов ничто не угрожает, то в качестве пищи они используют широкий спектр органических веществ. Если же изменить состав их пищи на неподходящую, то они начнут нарабатывать полимеры и откладывать их внутри клетки [12].

Полученные биосинтезом полимеры поддаются биологическому разложению и получили названия биополы, например, высококристаллические алифатические полиэфиры типа полигидроксибутиратов [26]. Синтезированный полимер обладает низкой стойкостью к действию растворителей и теплостойкостью, кроме того, он разрушается микроорганизмами в течение нескольких недель.

Получение полимеров путем биосинтеза представляется наиболее перспективным, так как связано с использованием возобновляемых ресурсов и возможностью дальнейшего полного разложения отходов микроорганизмами.

Учитывая, что при биосинтезе можно получить только полимеры на основе гидроксикарбоновых кислот, то актуальным становится получение ***биоразлагаемых полимеров, схожих по структуре с природными***. Приоритетной задачей в данном направлении является правильный подбор компонентов.

Одним из наиболее часто встречающихся и используемых в биоразалагаемых полимерах соединений является крахмал. Для получения биоразрушаемого материала, обладающего высокими физико-механическими характеристиками, в состав композиций вводят различные пластификаторы, например, глицерин, полиоксиэтиленгликоль. Помимо крахмала в качестве возобновляемого природного биоразлагаемого начала при получении термопластов применяются различные полисахариды: целлюлоза, хитин. Наиболее ярким примером их применения является использование целлюлозы совместно с эпоксидной смолой и ангидридами дикарбоновых кислот, что позволяет получать материал, полностью разлагающийся в компосте за четыре недели. На основе данной композиции, как правило, получают одноразовые изделия – бутыли, пленки, посуда [27].

Природные белки также нашли свое применение при производстве пищевых упаковок. В основном получают пленки на основе цеина – гидрофобного протеина. Для получения биоразлагаемых полимеров предложено использовать и другие виды белка – казеина, производных серина, кератинсодержащие продукты [27].

Направление по применению белков и полисахаридов при производстве полимерных изделий и материалов представляет интерес, прежде всего тем, что ресурсы для исходного сырья возобновляемы. Целью в данной ситуации является получение материалов, обладающих спектром необходимых эксплуатационных свойств.

Получение биоразлагаемых полимеров является актуальной задачей. В настоящее время активно разрабатываются следующие направления:

- получение композиций многотоннажных полимеров с биоразлагаемыми природными добавками;
- биосинтез полимеров на основе промышленно-выпускаемых пластмасс.

Наиболее очевидным способом получения биоразлагаемых полимеров является их компаундирование с заведомо известными биодеградируемыми компонентами [27]. Так, например, с целью ускорения разложения микроорганизмами в некоторые полиолефины вводят пульпу целлюлозы, алкилкетоны или фрагменты с карбонильными группами, что позволяет

получаемому пленочному материалу сохраняться в течение почти двенадцати недель, до начала биодеструкции. Такие материалы нашли применение в сельском хозяйстве. Остатки пленки исчезают в процессе боронирования, и запахивания, при этом сами они становятся разрыхлителями почвы.

Большой интерес для промышленности представляют крахмалонаполненные полимерные материалы, в частности возможность получения таких материалов на основе полиэтилена высокого и низкого давлений. В качестве добавок для таких полимеров используют крахмал, хитозан, костная мука и др., а в качестве пластифицирующей добавки – полиэтиленсилоксан. Так, например, при экспонировании биоразлагаемого полиэтилена высокого давления в течение 3-10 месяцев в микроорганизмах установлено снижение его физико-механических показателей на 10-50%. Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что такие полимеры относить к биоразлагаемым следует условно, в связи с тем, что в процессе компостирования быстрому разложению подвергаются не столько сам полимер, сколько добавка.

Невозможность в полной мере получить требуемый результат приводит к тому, что, например, в Европе к проблеме биодеградируемых материалов подключились государственные структуры совместно с крупными химическими производителями, что в определенной мере должно способствовать значительному толчку в развитии данного направления. Кроме того, наряду с продвижением работ по данной тематике, полученные результаты обусловят выработку новых подходов по приданию биодеградирующих свойств крупнотоннажным синтетическим полимерам.

Вывод.

Несмотря на наличие значительного числа способов переработки полимерных отходов проблемы их утилизации до сих пор является актуальными. Невозможно провести полное избавление от «мусора» не внедрив сортировку, первичную обработку амортизованных материалов, не разработав систему цен на вторичное сырье, что в свою очередь будет стимулирующим фактором предприятиям для их переработки. Для грамотного подхода к решению сложившейся ситуации помимо разработки номенклатуры на изделия из вторичного полимерного сырья, требуется и создание нормативов на переработку, и обеспечение существующих предприятий специальным оборудованием.

В настоящие момент наиболее рациональным является применение метода вторичной переработки полимерных отходов, ввиду его не высокой стоимости, возможности реализации на большинстве предприятий и площадках с отвалами. Однако, как было показано, недостатки присущи каждому из описанных

методов, в связи с чем, исследования в данном направлении не теряют своей актуальности и перспективности.

Таким образом, отвечая на поставленный вопрос по проблеме можно сказать: да, полимеры – это прогресс, но, как известно, за все надо платить, и человек должен платить трудом, направленным на сохранение условий своего существования и благоприятного будущего потомков на планете Земля.

Библиографический список:

1. Тетельмин Вл.Вл, Сибгатуллин Ф.С. Основы социальной экологии. – Казань: Алгоритм, 2017. – 208 с.
2. Сидоренко А.А., Гринь Е.А. Экологический кризис, как мировая проблема общества // Символ Науки. – 2015. – № 12. – С. 101-103.
3. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть I): учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
4. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Дом печати, 2004. – 446 с.
5. Родионов А.И., Клушик В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. – М.: Химия, 1989. – 270 с.
6. Мельниченко М.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. и др. Влияние химического состава на реакционную способность дисперсных наполнителей, используемых в композиционных материалах // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 11. – С.70-73.
7. Сурков А.А., Балабенко Н.А., Глушанкова И.С. Утилизация полимерных отходов полипропилена и поликарбоната с получением углеродных сорбентов // Вестник ПНИПУ. Урбанистика. – 2012. – № 1. – С.89-96.
8. Ла Мантия Ф. Вторичная переработка пластмасс. Пер. с англ. под ред. Г.Е.Заикова. СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
9. Зезин А.Б. Полимеры и окружающая среда // Соросовский журнал. – 1996. – № 2. – С. 57-64
10. Okan, M., Aydin, H. M., & Barsbay, M. Current Approaches to Waste Polymer Utilization and Minimization: A Review // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2018.
11. Ignatyev, I. A., Thielemans, W., Vander Beke, B. Recycling of Polymers: A Review. // ChemSusChem. – 2014. – Vol.7, Iss.6. – PP.1579-1593.
12. Базунова М.В., Прочухан Ю.А. Способы утилизации полимеров // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т.13, № 4. – С.875-885.
13. Васенова В. Ю., Бутов Ю.С, Измерова Н.И., Селисский Г.Д. Диоксины: высокая экологическая опасность // Российский медицинский журнал. – 2013. – № 5. – С.47-49.
14. Grigore M. E. Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers // Recycling. – 2017. – Vol.2, Iss.24 – PP.1-11.
15. Фридман М.Л., Петросян А.З., Казарян Г.А. Реологические свойства и новые процессы переработки вторичных полимерных материалов. Пластические массы. – 1986. – № 6. – С.16-18.
16. Рахимов М.А., Рахимова Г.М., Иманов Е.М. Проблемы утилизации полимерных отходов // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8. – С.331-334.
17. Прокопчук Н.Р., Крутько Э.Т., Глоба А.И. Модификация свойств эластомерных композиций. Минск: Изд-во БГТУ, 2012. – 218 с.
18. Клинков А.С., Беляев П.С., Скуратов В.К. и др. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов. Тамбов: Изд-во ТГПУ, 2010. – 100 с.
19. Кулиш Е.И., Базунова М.В., Колесов С.В., Жуков А.Н. Утилизация отходов волокнистых и пленочных материалов из полиэтилена и полипропилена методом

поверхностного оксиления // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – № 22. – 477-481.

20. Карнаухова Л.И., Гузеева Л.И. Пиролиз гель- и золь-фракций вторичного полиэтилена. // Пластические массы. 1999. – № 9. – С.37-38.
21. Ахметова Р.Т., Строганов В.Ф., Медведева Г.А. Техника и технология утилизации и переработки промышленных отходов в композиционные материалы строительного назначения: монография. Казань: Изд-во КГАСУ, 2015. – 164 с.
22. Jones P.H., Durga Prasad, Heskins M. etc. Biodegradability of photodegraded polymers. I. Development of experimental procedures // Environmental Science & Technology. – 1974. – Vol.8, № 10. – PP.919-923.
23. Агнивцева Т.Г., Бородулина М.З., Жукова Л.А. Сирота А.Г. Фотодеструктирующаяся пленка на основе ПЭНД без сенсибилизатора // Пластические массы. – 1988. – № 4. – С.58-60.
24. Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В. Введение в биоповреждение строительных материалов: монография. Казань: Изд-во КГАСУ, 2014. – 200 с.
25. Shimao M., Saimoto H., Kato N., Sakazawa C. Properties and Roles of Bacterial Symbionts of Polyvinyl Alcohol-Utilizing Mixed Cultures // Applied and Environmental Microbiology. – 1983. – Vol.46, № 3. – PP.605-610.
26. Dos Santos A.H., Oliveira Dalla Valentina L.V., Hidalgo Schulz A.A., Duarte M.A.T. From Obtaining to Degradation of PHB: Material Properties. Part I // Ingeniería y Ciencia. – 2017. – Vol.13, № 26. – PP.269-298.
27. Макаревич А.В., Ухарцев И.Ю., Гольдаде В.А., Пинчук Л.С. Саморазлагающиеся полимерные упаковочные материалы // Пластические массы. – 1996. - № 1. – С.34-36.

References:

1. Tetel'min Vl.Vl., Sibgatullin F.S. Fundamentals of social ecology. – Kazan: Publishing house ”Алгоритм”, 2017. – 208 pp.
2. Sidorenko A.A., Grin' E.A. Ecological crisis, as the world problem of society // Journal “Символ Науки”. – 2015. – № 12. – pp. 101-103.
3. Bondaletova L.I., Bondaletov V.G. Polymer composite materials (part I): a training manual. Tomsk: Publishing house of Tomsk polytechnical university, 2013. – 118 p.
4. Hozin V.G. The strengthening of epoxy polymers, Kazan: Publishing house, 2004. – 446 p.
5. Rodionov A.I., Klushik V.N., Torocheshnikov N.S. The technique for environmental protection. – Moscow.: Chemistry, 1989. – 270 p.
6. Mel'nichenko M.A., Chuprova L.V., Mullina Je.R. and the others. The influence of the chemical composition on the reactivity of the dispersed fillers used in composite materials // Advancements of modern natural sciences. – 2015. – №11. – p. 70-73.
7. Surkov A.A., Balabenko N.A., Glushankova I.S. Recycling of polypropylene and polycarbonate waste obtaining carbon sorbents // Bulletin of PSRPU. Urban studies. – 2012. – №1. – pp. 89-96.
8. La Mantia F.Recycling of plastics. Пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. St. Petersburg.: Профессия, 2006. – 400 p.
9. Zezin A.B. Polymers and the environment// Soros journal. – 1996. – №2. – pp. 57-64
10. Okan, M., Aydin, H. M., & Barsbay, M. Current Approaches to Waste Polymer Utilization and Minimization: A Review // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2018.
11. Ignatyev, I. A., Thielemans, W., Vander Beke, B. Recycling of Polymers: A Review. // ChemSusChem. – 2014. – Vol. 7, Iss. 6. – PP. 1579-1593.
12. Bazunova M.V., Prochuhan Ju.A. Methods of polymers recycling // Bulletin of Baskortostan University. – 2008. – T. 13, №4. – pp. 875-885.
13. Vasenova V. Ju., Butov Ju.S, Izmerova N.I., Selisskij G.D. Dioxins: high environmental hazard // Russian medical magazine. – 2013. – №5. – pp. 47-49
14. Grigore M. E. Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers // Recycling. – 2017. – Vol. 2, Iss. 24 – PP 1-11.
15. Fridman M.L., Petrosjan A.Z., Kazarjan G.A. Rheological properties and new ways of processing in polymer recycling. International polymer science and technology. – 1986. – №6. – pp. 16-18.
16. Rahimov M.A., Rahimova G.M., Imanov E.M. Problems of recycling of polymer waste // Fundamental researches. – 2014. – №8. – p. 331-334.
17. Prokopchuk N.R., Krut'ko Je.T., Globa A.I.Modification of the properties of elastomeric compositions. Minsk: Publishing house of BSTU, 2012. – 218 p.
18. Klinkov A.S., Beljaev P.S., Skuratov V.K. and the others. Recycling of polymer packaging. Tambov: Publishing house of TSTU, 2010. – 100 p.
19. Kulish E.I., Bazunova M.V., Kolesov S.V., Zhukov A.N. Recycling of polyethylene and polypropylene fibrous and film materials by the means of surface oxidation method //Chemistry for sustainable development. – 2014. – №22. – 477-481.
20. Karnauhova L.I., Guzeeva L.I.Gel and sol fraction pyrolysis of recycled polyethylene. // International polymer science and technology. 1999. – №9. – pp. 37-38.

21. Ahmetova R.T., Stroganov V.F., Medvedeva G.A. Technique and technology of recycling and processing of industrial waste into construction composite materials: a monograph. Kazan: Publishing house of KSUAE, 2015. – 164 p.
22. Jones P.H., Durga Prasad, Heskins M. etc. Biodegradability of photodegraded polymers. I. Development of experimental procedures // Environmental Science & Technology. – 1974. – Vol.8, №10. – PP. 919-923.
23. Agnivceva T.G., Borodulina M.Z., Zhukova L.A. Sirota A.G. Photodestruction film based on HDPE without a sensitizer // International polymer science and technology. – 1988. – №4. – pp. 58-60.
24. Stroganov V.F., Sagadeev E.V.Introduction to biodegradation of building materials: a monograph. Kazan: Publishing house of KSUAE, 2014. – 200 p.
25. Shimao M., Saimoto H., Kato N., Sakazawa C. Properties and Roles of Bacterial Symbionts of Polyvinyl Alcohol-Utilizing Mixed Cultures // Applied and Environmental Microbiology. – 1983. – Vol. 46, №3. – PP. 605-610.
26. Dos Santos A.H., Oliveira Dalla Valentina L.V., Hidalgo Schulz A.A., Duarte M.A.T. From Obtaining to Degradation of PHB: Material Properties. Part I // Ingeniería y Ciencia. – 2017. – Vol.13, №26. – PP. 269-298.
27. Makarevich A.V., Uharcev I.Ju., Gol'dade V.A., Pinchuk L.S. Self-decomposing polymer packaging materials // International polymer science and technology. – 1996. - №1. – pp. 34-36.

УДК 678.5:678.046

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

ГАРКАВИ Михаил Саулович, д.т.н., заместитель главного инженера по науке и инновациям ЗАО «Урал-Омега», Магнитогорск, Россия

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

ЧУТАЕВ Булат Рустэмович, аспирант Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Казань, Россия

АРТАМОНОВ Андрей Владимирович, к.т.н., главный технолог ЗАО «Урал-Омега», Магнитогорск, Россия

КОЛОДЕЖНАЯ Екатерина Владимировна, к.т.н., технолог ЗАО «Урал-Омега», Магнитогорск, Россия

НЕФЕДЬЕВ Алексей Павлович – директор ООО «Евросинтез», Магнитогорск, Россия

НЕМЫХ Георгий Александрович - химик-технолог ООО «Евросинтез», Магнитогорск, Россия

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

GARKAVI Mihail S., Doctor of Engineering, deputy chief engineer of ZAO «Ural-Omega», Magnitogorsk, Russia

NIZAMOV Rashit K., Doctor of Engineering, professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

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

ARTAMONOV Andrey V., chief industrial engineer of ZAO «Ural-Omega», Magnitogorsk, Russia

KOLODEZHNAYA Ekaterina V., PhD in Engineering, industrial engineer of ZAO «Ural-Omega», Magnitogorsk, Russia

NEFED'EV Aleksey P., director of OOO «Evrosintez», Magnitogorsk, Russia NEMYH GEORGIY – chemical-process engineer of OOO «Evrosintez», Magnitogorsk, Russia

NEMYH Georgiy A., chemical-process engineer of OOO «Evrosintez», Magnitogorsk, Russia

---

ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД–ГИДРОФОБИЗИРОВАННЫЕ МИКРОКАЛЬЦИТЫ

THE STUDY OF PROCESSING PROPERTIES OF POLYVINYL CHLORIDE–HYDROPHOBIZATED MICROCALCITES COMPOUNDS

Исследованы технологические свойства композиций на основе поливинилхлорида (ПВХ) и микрокальцитов разных месторождений, обработанных гидрофобизаторами различной химической природы. Выявлены зависимости технологических характеристик (показатели текучести расплавов) от содержания микрокальцитов и от степени гидрофобизации микрокальцита. Определены оптимальные концентрации композиции на основе ПВХ и микрокальцитов (в интервале от 5 до 30 м.ч.). Проведена сравнительная оценка эффективности гидрофобизации микрокальцитов разных месторождений в рецептурах жестких ПВХ-композиций.

Библиография - 7 ссылок.

The processing properties of compounds based on polyvinyl chloride (PVC) and microcalcites of various deposits treated with water-repellent agents of different chemical nature have been studied. The influence of the microcalcite content and its hydrophobization rate on the processing properties (melt flow index) has been determined and measured. The optimal values of the compounds based on PVC and microcalcite (in a range of 5-30 mass%) have been determined. A comparative evaluation of the effectiveness of the hydrophobization of microcalcites of different deposits in mix formulations of rigid PVC compositions has been made.

References – 7 sources.

Ключевые слова: поливинилхлорид, наполнение, микрокальцит, показатель текучести расплава.

Key words: polyvinyl chloride, filling, microcalcite, melt flow index.

Самым перспективным направлением повышения качества рецептур полимерных композитов использование вместо традиционно инертных и активных наполнителей, так называемых «функционализированных» [1]. Под функционализированными понимают наполнители, специально обработанные органическими аппретами или неорганическими соединениями, что позволяет искусственно придавать им дополнительные характеристики, которые могут улучшить или оптимизировать многие важные параметры пластмасс. Наполнитель становится носителем специальных свойств и призван дополнять, заменять или экономить

соответствующие технологические целевые добавки. В качестве базы для таких наполнителей могут быть как исходно инертные, так и активные наполнители.

Недостатком введения больших количеств микродисперсных наполнителей является снижение текучести и эластичности. Для улучшения переработки используются наполнители, обработанные поверхностно-активными веществами, улучшающими диспергирование и адгезию. Поэтому к наполнителям ПВХ предъявляются и специальные требования, которые связаны со спецификой химического строения и надмолекулярной структуры полимера. Введение наполнителей, насколько это возможно в связи с созданием материала с заданным комплексом свойств, не должно ухудшать перерабатываемость высоковязкого ПВХ и снижать термостабильность ПВХ-композиций.

В работе авторы [2] отмечают, что химическая активность наполнителей зависит главным образом от химии их поверхности, то есть наличия поверхностно активных центров, способных взаимодействовать с полимером. Структурная, кинетическая и термодинамическая активность наполнителей взаимосвязаны и в значительной мере зависят от химической активности наполнителей, то есть их способности вступать в химическое взаимодействие с полимером в процессе формирования наполненной системы [3].

В связи с этим особенно важным представляется направленное модифицирование поверхности наполнителя с целью повышения его активности и модифицирующего действия. При этом происходит изменение состояния и свойств поверхности частиц наполнителя: pH, смачиваемости, поверхностной энергии. Поверхности придается определенная функциональность, способствующая лучшей диспергируемости наполнителя в матрице наполняемого полимера, увеличивается предельная степень наполнения [4]. Можно сказать, что модифицирование поверхности, ведет к изменению поверхностной энергии наполнителей.

Например, специальная обработка наполнителей нанесением на поверхность их зерен стеарата кальция, стеариновой кислоты, силанов, титаноорганических соединений и др. уменьшает образование конгломератов и поглощение пластификатора, облегчает переработку, усиливает положительное влияние наполнителей на эксплуатационные характеристики изделий из ПВХ.

Без поверхностной обработки частицы мела образуют крупные агрегаты, которые чрезвычайно трудно равномерно диспергировать в матрице полимера, что приводит к резкому падению физико-механических свойств. С другой стороны, влияя на адсорбционную способность поверхности наполнителя, делая ее гидрофобной, жирные кислоты повышают совместимость наполнителя с неполярным полимером, существенно снижают поглощение воды, пластификатора и других целевых добавок. Обработанный наполнитель, имеющий, как и полимер, гидрофобную поверхность, намного легче

распределяется в матрице полимера, и конечный расплав имеет меньшую вязкость, что снижает нагрузку на оборудование, предотвращает механодеструкцию.

Обработка комплексным модификатором, состоящим из олигомерного силоксана, олигооксигликоля и эфиров жирных кислот, отечественного мела позволила авторам [5] получить ПВХ-композицию, которая не уступает композициям с импортным мелом, а по вязкости расплавов и времени пластикации превосходит их.

Поиск новых видов наполнителей с модифицированной поверхностью частиц наполнителя является очень важной и актуальной задачей, в том числе для ПВХ, для которого такие системы изучены не столь широко, как для полиолефинов. Поиску таких наполнителей посвящена работа [6].

В данной работе в качестве наполнителей рассмотрены микрокальциты различных месторождений – молотые кристаллические мраморы, полученные путем их микроизмельчения и разделения на фракции. Химический состав представлен в табл.1. Гидрофобизация осуществлена стеариновой кислотой и продуктом «Геомин», химическую основу которой составляют поликарбоксилаты, углеводороды и спирты.

Таблица 1

Химический состав микромрамора по месторождениям (% по массе)		
	“Коелгинское”	“Еленинское”
$CaCO_3$	> 98	> 97
MgO	0,3	0,2
Fe_2O_3	0,1	< 0,1
SiO_2	0,2	0,02
Al_2O_3	-	0,05
Вещества, нерастворимые в HCl	< 0,2	< 0,4

В работе приняты следующие обозначения микрокальцитов:

K - Коелгинское месторождение (исходный)

KG - Коелгинское месторождение (гидрофобизация добавкой Геомин)

KS – Коелигнское месторождение (гидрофобизация стеариновой кислотой)

P–Еленинское месторождение (исходный)

PG - Еленинское месторождение (гидрофобизация добавкой Геомин)

PS – Еленинское месторождение (гидрофобизация стеариновой кислотой)

Составы ПВХ-композиций включали:

1. ПВХ марки SG5 (100 м.ч.),
2. Смазка стеарат кальция (3 м.ч.),
3. Микрокальциты (0-50 м.ч.).

Все компоненты в необходимых количествах смешивались в лабораторной установке ЛДУ-3 МПР в течение 5-7 мин при 500-700 об/мин.

Для исследований ПВХ-композиций были получены базовые образцы в виде пленок методом термопластикации на лабораторных вальцах ЛБ 200 100/100 Э при температуре валков 160-170 °С в течение 4-6 мин. Каждая серия образцов готовилась одновременно при одинаковом температурном режиме при одной и той же толщине зазора между валками ~0,015-0,020 см.

Введение наполнителей существенно влияет на реологические свойства расплавов ПВХ, которые, в конечном счете, сильно влияют на его термостабильность [7-9]. Введение наполнителей приводит, как правило, к возрастанию вязкости расплавов полимеров вследствие гидродинамического влияния твердых частиц на вязкость жидкой среды и увеличения эффективного объема наполнителя в результате образования граничных слоев на границе раздела фаз «полимер-наполнитель» [10, 11].

Введение наполнителя, приводящее к взаимодействию с полимерной средой, не ограничивается увеличением его эффективного объема. Иногда наблюдается [12] резкое снижение вязкости расплавов полимерных композиций, в том числе ПВХ, при низких концентрациях наполнителя.

Так, в работах [13, 14] авторами наиболее полно изучены реологические (вязкостные) свойства наполненных ПВХ-композиции и обнаружено аномальное снижение вязкости при малом наполнения. Такое аномальное снижение объяснено влиянием сформированной в процессе полимеризации и сохраняющейся при переработке через расплав гетерогенной глобулярной структуры.

Так как переработка жестких ПВХ композиций для получения профильно-погонажных изделий производится, в основном, экструзионным методом, то необходимо иметь ввиду, что при течении в процессе формования изделий в экструзионных головках наблюдается эффект разбухания струи экструдата – высокоэластическое увеличение диаметра экструдата [15]. Обычно чем выше вязкость, тем меньше разбухание экструдата. Ранее [16, 17] были изложены эксплуатационно-технические показатели наполненных ПВХ-композиций, показано влияние степени гидрофобизации на свойства композитов.

Для оценки технологичности разработанных наполненных композитов было определено изменение показателя текучести расплава (ПТР) ПВХ-образцов. Испытания проводились на экструзионном пластометре GOTECHGT-7100-MI при температуре 190 °С и нагрузке 21,6 кг в соответствии ГОСТ 11645-73 “Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава

термопластов". ПТР характеризуется массой вышедших из капилляра (диаметр 2 мм) 6 образцов после достижения устойчивого течения расплава полимера. Данные по изменению показателя текучести расплавов представлены на рис.1.

Из этих данных следует, что ПТР изменяется при гидрофобизации микрокальцита, хотя и незначительно. Однако, существует явная тенденция к уменьшению вязкости, особенно при малых концентрациях наполнителя. Вообще, гидрофобизация поверхности наполнителей определяет больший эффект при наполнении неполярных полимеров (например, полиолефинов), а ПВХ относится к полярным полимерам, поэтому совместимость его с минеральными наполнителями изначально значительно выше.

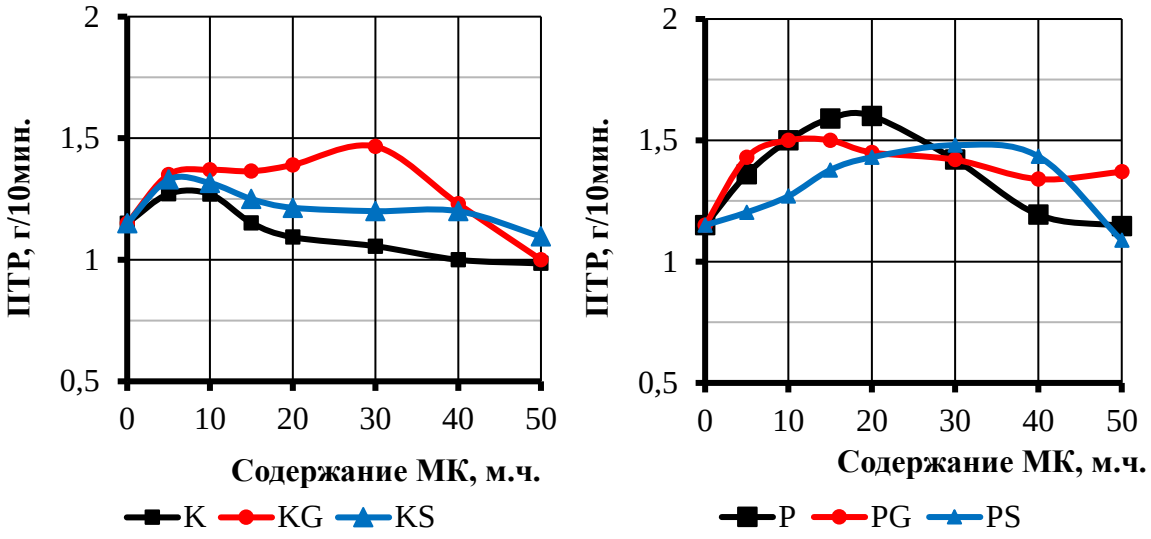


Рис.1. Изменение ПТР ПВХ-композиций от содержания микрокальцита

Обычно гидрофобизированные наполнители снижают вязкость расплавов, а необработанные предотвращают прилипание к поверхности формующего оборудования, то есть в обоих случаях, как с исходным, так и с гидрофобизированным микрокальцитом, выявленное повышение ПТР вполне закономерно.

Использованные гидрофобизаторы отличаются химической природой. Стеариновая кислота –это твердое кристаллическое вещество, не растворимое в воде. Оптимальная концентрация при гидрофобизации 1% от массы наполнителя. Геомин – жидкая гидрофобизирующая добавка белого цвета, уменьшающая сродство поверхности минеральных порошков к полярным растворителям, повышающих его смачиваемость неполярными. Оптимальная концентрация 0,5% от массы наполнителя.

Сравнительная характеристика показателя текучести расплава с разными микрокальцитами (исходные и гидрофобизированные) представлены на рис.2.

Введение гидрофобизированных микрокальцитов позволяет перерабатывать композиции при более высоких концентрациях наполнителя.

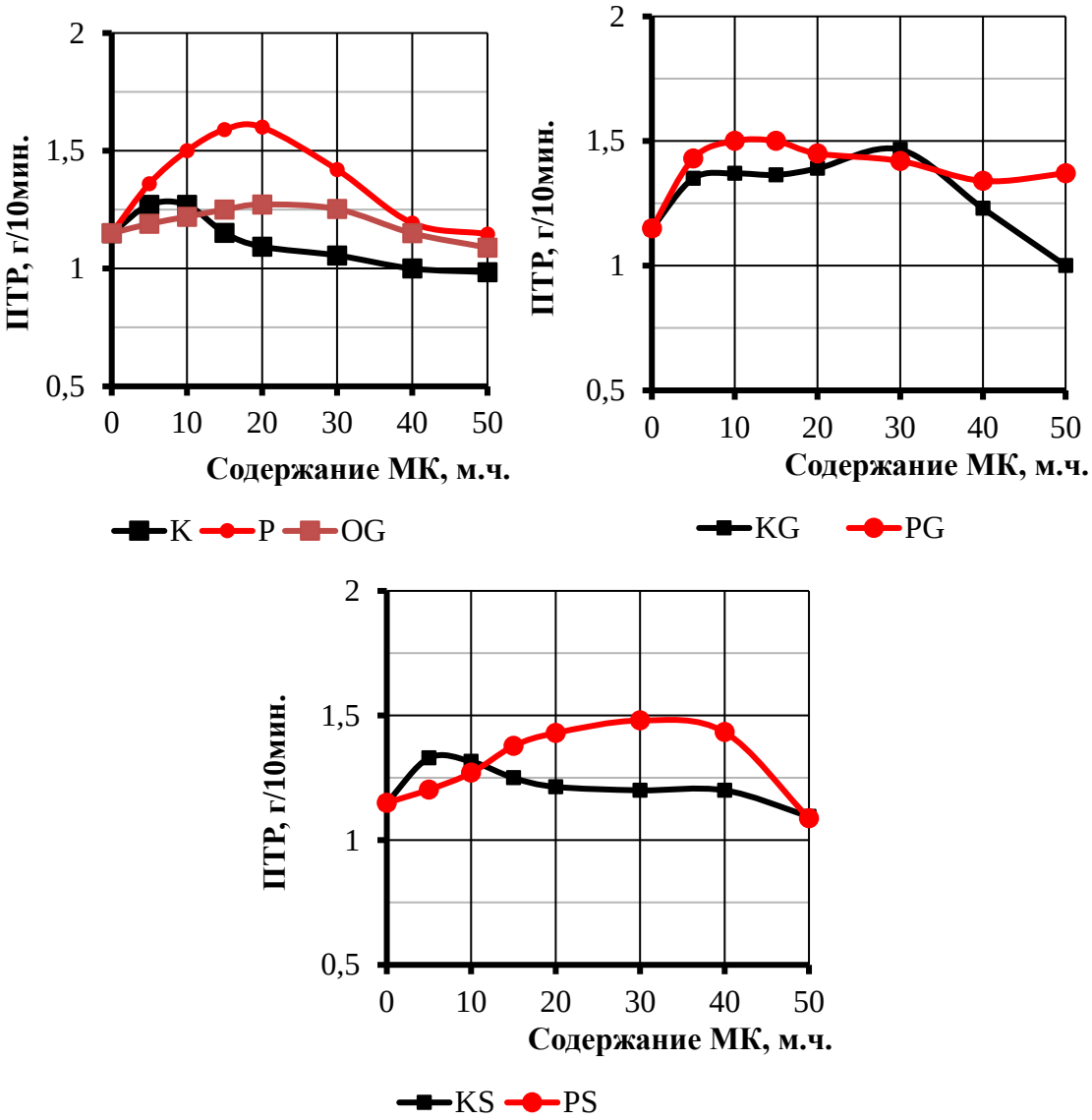


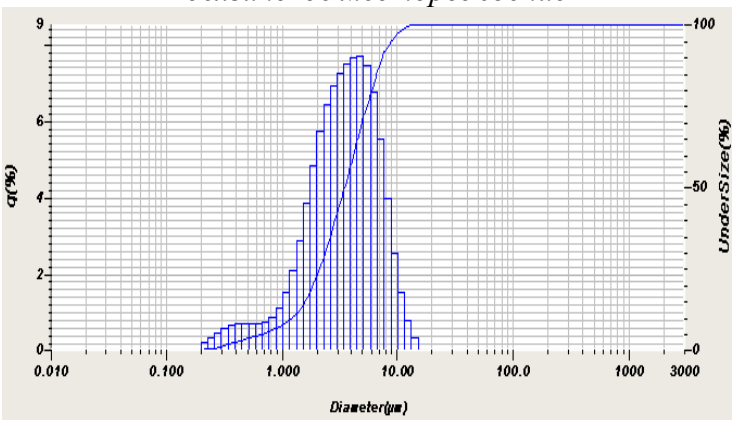
Рис.2. Сравнительная характеристика ПТР для ПВХ-композиций с разными микрокальцитами

Если для случая применения негидрофобизированных микрокальцитов оптимум свойств наблюдается в узком интервале концентраций (при 10 и 20 м.ч. для порошков из разных месторождений), то в случае гидрофобизации интервал оптимальных концентраций расширяется. Причем, микрокальциты с Геомином являются эффективно перерабатываемыми вплоть до 50 м.ч.

Во всех случаях наиболее эффективен микрокальцит Еленинского месторождения. Из данных рис.3 о распределении частиц порошков по размерам

видно, что наибольшей полидисперсностью обладает микрокальцит Коелгинского месторождения, что, очевидно, и сказывается на его меньшей эффективности роста ПТР.

Коелгинское месторождение



Еленинское месторождение

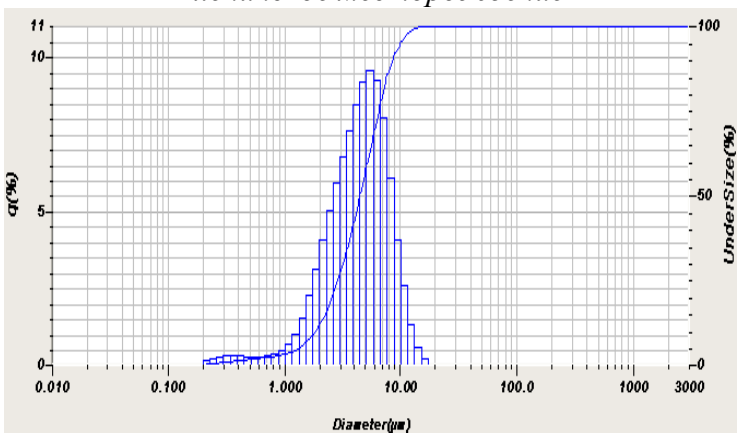


Рис.3. Распределение частиц по размерам для исходных микрокальцитов

Распределение частиц по размерам исходных микрокальцитов проведено на универсальном лазерном экспресс анализаторе распределения размеров частиц Horiba LA-950. Принцип работы «HORIBA-LA950» основан на рассеивании и детектировании отраженного/преломленного лазерного света, красного и синего спектров (650 и 405 нм), в соответствии с ISO 13320-1.

В целом, по эффективности, именно добавка Геомин позволяет вводить в состав ПВХ-композиции большее количество наполнителя, без заметного снижения технологических свойств. Если в композицию вводить дополнительно модификаторы перерабатываемости (а они практически во всех жестких композициях присутствуют), то оптимальное количество микрокальцита, особенно в исходном состоянии, может быть также увеличено.

Библиографический список:

1. Быков Е.А., Дегтярев В.В. Современные наполнители – важный фактор повышения конкурентоспособности композитов // Пластические массы. - 2006. - № 1. - С.32-36.
2. Брык М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. Киев: Наукова думка. - 1981. - 288 с.
3. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наук.думка. - 1980. - 264 с.
4. Зубакова Л.Е., Сергиенко С.А., Бахтин А.И. Исследование химической природы поверхности наполнителей композиционного материала методами ИК-спектроскопии / Известия вузов. Строительство. - 1996. - № 10. - С.78-81.
5. Масюров В.Ю., Осипчик В.С., Егоров П.Г., Лебедева Е.Д. Исследование влияния наполнителя на свойства ПВХ-композиций // Пластические массы. - № 2. - 2005. - С.44-45.
6. Низамов Р.К. Полифункциональные наполнители поливинилхлорида / научная монография, Казань. - 2005. - 234 с.
7. Околеснова Л.Н., Ильин С.Н., Громов Б.А., Деревянко В.В. Реологические свойства расплавов высоконаполненных ПВХ-смесей // Пластические массы. - 1975. - № 7. - С.72.
8. Mills N. The rheology of filled polymers // J.Appl. Polym. Sci. - 1975. - 15. - P.2791-2805.
9. Попов В.Л., Фридман М.Л., Абрамов В.В., Ениколопян Н.С. Реологические и технологические свойства наполненных полимерных материалов / Обз. инф. Серия: Переработка пластмасс. - М., I981. - 30 с.
10. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия. - 1977. - 304 с.
11. Полимерные композиционные материалы: структура, свойство, технология: учеб. пособие/ М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. - СПб.: Профессия, 2008. - 560с.
12. Прокопенко В.В., Титова О.К., Фесик Н.С., Малинский Ю.М., Бакеев Н.Ф. О природе аномалии концентрационного хода вязкости наполненных полимеров в области малых наполнений / Высокомолекулярные соединения. - 1977. - AI9. - № 1. - С.95-101.
13. Гузеев В.В. Структура и свойства наполненного ПВХ. – СПб.: Изд-во НОТ, 2012. – 284 с.
14. Гузеев В.В., Рафиков М.Н., Малинский Ю.М. О влиянии дисперсности наполнителей на вязкость расплавов поливинилхлорида / Высокомолекулярные соединения. - 1975. - А17. - № 4. - С.804-806.
15. Кербер М.Л., Буканов А.М., Вольфсон С.И., Горбунова И.Ю., Кандырин Л.Б., Сирота А.Г., Шерышев М.А. Физические и химические процессы при переработке полимеров. СПб: НОТ, 2013. – 314 с.
16. Артамонов А.В., Гаркави М.С., Колодежная Е.В., Нефедьев А.П., Косов Д.Ю., Немых Г.А., Худовекова Е.А., Абдрахманова Л.А., Шарипов Б.Ф. Новые технологии в производстве тонкодисперсных материалов / Материалы 6 Международной научно-технической конференции «Переработка минерального сырья. Инновационные технологии и оборудование». - Минск. - 2016. - С.24-26.

17. Шарипов Б.Ф., Абдрахманова Л.А., Артамонов А.В., Гаркави М.С., Колодежная Е.В., Немых Г.А., Худовекова Е.А. Влияние гидрофобизации микрокальцитов на свойства поливинилхлоридных композитов / Сборник трудов 6 Всероссийской конференции (с международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров» Иваново, 2016. - С.81.

References:

1. Bykov E.A., Degtjarev V.V. Modern fillers - an important factor in improving the competitiveness of composites ///International polymer science and technology. 2006. №1. Pp. 32-36.
2. Bryk M.T. Polymerization on the solid surface of inorganic substances. Kiev: Naukova dumka. 1981. 288 p.
3. Solomko V.P. Filled crystallizable polymers. Kiev: Naukova dumka. 1980. 264 p.
4. Zubakova L.E., Sergienko S.A., Bahtin A.I. Study of the chemical nature of the surface of composite material fillers by means of IR spectroscopy / Izvestija vuzov. Stroitel'stvo. 1996. №10. P.78-81.
5. V.Ju. Masjurov, V.S. Osipchik, P.G. Egorov, E.D. Lebedeva.The study of the effect of filler on the properties of PVC / International Polymer Science and Technology №2. 2005. pp.44-45.
6. Nizamov R.K. Polyfunctional fillers for PVC compositions /research monograph, Kazan. - 2005 .- 234 s.
7. Okolesnova L.N., Il'in S.N., Gromov B.A., Derevjanko V.V. Rheological properties of molten mixtures of highly filled PVC compounds /International polymer science and technology. 1975. № 7. p. 72.
8. Mills N. The rheology of filled polymers // J.Appl. Polym. Sci. 1975. 15. P. 2791-2805.
9. Popov V.L., Fridman M.L., Abramov V.V., Enikolopjan N.S. Rheological and processing properties of filled polymer materials / Review: Seria: Plastic recycling. - M., I981. 30 p/
10. Lipatov Ju.S. Physical chemistry of filled polymers. M.: Chemistry. 1977. 304 p.
11. Polymer composite materials: structure, property, processing: учеб. пособие/ M.L. Kerber, V.M. Vinogradov, G.S. Golovkin and the others.; edited by A. A. Berlin. - St. Petersburg: Profession, 2008. - 560 p.
12. Prokopenko V.V., Titova O.K., Fesik N.S., Malinskij Ju.M., Bakeev N.F. On the nature of the anomaly of the concentration rate of viscosity of lightly-filled polymer compounds.//Polymer Science. 1977. AI9. № 1. pp. 95-101.
13. Guzeev V.V. Structure and properties of filled PVC. –St. Petersburg.: Publishing house «HOT», 2012. - 284 p.
14. Guzeev V.V., Rafikov M.N., Ju.M. Malinskij On the effect of dispersion of fillers on the viscosity of polyvinyl chloride melts/ Polymer Science. 1975. A17. № 4. pp. 804-806.
15. Kerber M.L., Bukanov A.M., Vol'fson S.I., Gorbunova I.Ju., Kandyrin L.B., Sirota A.G., Sheryshev M.A. Physical and chemical processes in the processing of polymers. Publishing house «HOT», 2013. – 314 p.
16. Artamonov A.V., Garkavi M.S., Kolodezhnaja E.V., Nefed'ev A.P., Kosov D.Ju., Nemyh G.A., Hudovekova E.A., Abdrahmanova L.A., Sharipov B.F. New technologies in the production of fine-grained materials /Materials of the 6th International scientific and technical conference «The processing of raw mineral materials. Innovative technologies and equipment». Minsk. 2016. pp.24-26.
17. Sharipov B.F., Abdrahmanova L.A., Artamonov A.V., Garkavi M.S., Kolodezhnaja E.V., Nemyh G.A., Hudovekova E.A. The influence of microcalcite hydrophobization on the properties of polyvinyl chloride composites/Collected papers of the 6th all-Russia conference «Physicochemistry of polymer processing», Ivanovo, 2016. p.81.

УДК 691.175:620.197

АНДРИАНОВА Кристина Александровна, доцент Казанского национального исследовательского технического университета им.А.Н.Туполева – КАИ, Россия, Казань
АМИРОВА Лилия Миниахмедовна, профессор Казанского национального исследовательского технического университета им.А.Н.Туполева – КАИ, Россия, Казань

ANDRIANOVA Kristina A., candidate of technical science, associate professor Tupolev Kazan National Research Technical University, Kazan, Russia
AMIROVA Liliya M., doctor of chemical science, professor Tupolev Kazan National Research Technical University, Kazan, Russia

ЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ГРАДИЕНТОМ СОСТАВА И СВОЙСТВ

PROTECTIVE POLYMER COATINGS WITH GRADIENT OF COMPOSITION AND PROPERTIES

Аннотация
Постановка задачи. Создание покрытий с градиентом состава и свойств является одним из способов повышения прочностных и эксплуатационных свойств защитных покрытий. Целью работы является получение функциональных градиентных полимерных покрытий на основе наполненных систем ограниченно совместимых эпоксидных олигомеров.
Результаты. Получены теплоизоляционные градиентные покрытия. Разработана технология получения саморасслаивающихся грунтовок-преобразователей ржавчины на основе ограниченно-совместимых эпоксидных олигомеров.
Выводы. Показано, что градиентное распределение наполнителя позволяет повысить адгезионные и эксплуатационные свойства защитных полимерных покрытий.

Abstract
Problem statement. One of methods to increase strength and exploitation properties is creation of coatings with gradient of composition and properties. The aim of this work was to form the functional gradient polymer coatings on the basis of epoxy oligomers with limited compatibility.
Results. Heat-protective gradient coatings are obtained. The technology of formation of self-stratification prime coatings on the basis of epoxy oligomers with limited compatibility was suggested.
Conclusions. It is shown that the gradient distribution of filler allows to increase adhesive and operating properties of polymer coatings.

Ключевые слова: теплоизоляционные покрытия, грунтовки-преобразователи ржавчины, градиентные покрытия, эпоксидные полимеры.

Key words: heat-protective coatings, prime coatings, graded coatings, epoxy polymers.

Введение.

Использование полимерных покрытий в строительных конструкциях на сегодняшний день требует создания новых композиций, обладающих специальными свойствами [1]. Одним из способов придания особых свойств функциональному покрытию является получение систем с градиентом состава по сечению. Идея создания градиентных материалов и покрытий привлекает на сегодняшний день многих исследователей. Пространственное распределение градиента может быть различным: в объемных образцах свойства изменяются на достаточно большую глубину, в то время как в тонких пленках изменение свойств ограничивается поверхностью материала или небольшим межфазным участком [2]. Для получения градиентных полимерных материалов используется несколько методов, например, горячее изостатическое прессование, центробежное литье, УФ-облучение, селективное лазерное спекание и др. [3]. Выбор метода зависит от комбинации компонентов, требуемого градиента свойств, геометрии изделия и других факторов. На сегодняшний день градиентные материалы находят успешное применение как оптические пленки и волокна [4], материалы для электрической промышленности и инженерной механики [5], имплантаты в ортопедии [6], антифрикционные конструкционные материалы [7].

В настоящее время получен целый ряд полимерных материалов с произвольно регулируемым в широком диапазоне модулем упругости в пределах одного и того же материала. Такие материалы проявляют квазиупругое механическое поведение даже в переходной зоне между стеклообразным и высокоэластическим состоянием [8, 9].

Одним из способов получения структур с градиентом состава и свойств является создание градиентных ВПС – смесей трехмерных полимеров, концентрация компонентов которых изменяется по сечению образца [10]. Системы такого типа могут быть получены методом последовательного отверждения, что является одним из эффективных способов усиления поверхностных слоев полимеров. Подобные работы проводились на базе линейных и сетчатых полимеров (на примере поливинилхлорида и эпоксидных полимеров) путем их диффузионной модификации реакционноспособными

фурановыми соединениями, приводящей к формированию усиленных поверхностных слоев со структурой взаимопроникающих сеток. Разработан принципиально новый метод модификации полимеров в изделиях, позволяющий решить задачу усиления их поверхности, в широких пределах регулировать свойства, в частности поверхностную твердость, износостойкость, стойкость к гидроабразивному износу и диффузионному проникание химически агрессивных сред. Дальнейшие исследования в этом направлении проводили на примере других типов полимеров: линейного полиметилметакрилата и наполненных эпоксидных полимеров [11].

Материалы строительных конструкций в процессе эксплуатации подвергаются воздействию разных факторов: агрессивных сред, перепадов температур [1]. В связи с этим к защитным покрытиям для строительных конструкций также предъявляются особые требования.

В работе [12] показана возможность получения функционально-градиентных материалов, применяемых в качестве защитных покрытий по бетонным и железобетонным конструкциям, подвергающихся интенсивному УФ-излучению. Авторы работы формируют такое распределение свойств по сечению образца, при котором наружный слой будет защищать полимер от окислительной деструкции, а внутренние слои – обладать повышенными прочностными и адгезионными характеристиками. Для разработки функционально-градиентных материалов с перечисленным выше комплексом свойств были проведены экспериментальные исследования по влиянию оптимального содержания наполнителя и антиокисданта органического происхождения на изменение прочностных характеристик и силы адгезионного сцепления покрытия с мелкозернистым бетоном основания. В результате проведенных исследований были получены функционально-градиентные композиции на основе эпоксидного связующего, обладающие высокими прочностными характеристиками и хорошей адгезией к бетону.

Ранее в нашей работе был предложен оригинальный метод получения градиентных полимерных материалов на основе ограниченно совместимых эпоксидианового олигомера ЭД-20 и триглицидилфосфата [13]. Градиент структуры в таких системах образуется в результате самопроизвольного расслоения компонентов за счет разности плотностей фаз, поверхностных и межфазных сил.

Возможность варьирования свойств по сечению изучаемых градиентных систем позволила предложить данные полимеры в качестве функциональных покрытий различного назначения. С этой целью в эмульсионную систему вводили различные типы наполнителей. Традиционно наполнитель в покрытиях распределен равномерно по всему объему, что сильно повышает вязкость композиций, ухудшает смачиваемость и адгезию покрытия к подложке.

Избежать этих недостатков позволяет получение функциональных покрытий, в которых наполнитель распределен градиентно.

Экспериментальная часть.

В качестве высоковязкого эпоксидного олигомера использовали фенол-новолачную эпоксидную смолу NPPN-638 (Nan Ya Plastics Corp., Тайвань). В качестве низковязкого активного разбавителя использовали триглицидилфосфат. Отвердителем служил аминный отвердитель диэтилтолуол-диамин (ДЭТДА, Dow Chemical Co.).

Для получения теплоизоляционных градиентных покрытий в качестве наполнителя использовали полые стеклянные микросферы марки МС-А9 (плотность 0,24-0,32 г/см^3, размер частиц 15-125 мкм; Новгородский завод стекловолокна, Россия). Для получения градиентных материалов выбирали составы из области наибольшей несовместимости эпоксидных олигомеров NPPN-638 и триглицидилфосфата, содержащие 30, 35 и 40 мас% ТГФТ. Компоненты перемешивали до получения эмульсии по режимам, описанным ранее в работе [13].

В начальный момент времени после перемешивания система представляет собой эмульсию фазы с меньшей плотностью в фазе с большей плотностью, и частицы эмульсии равномерно распределены по всему объему. Процесс расслоения протекает преимущественно за счет всплытия менее плотной фазы под действием архимедовой силы и оседания более плотной фазы за счет силы тяжести. Кроме того, на процесс расслоения олигомер-олигомерных систем воздействуют различные факторы: совместимость компонентов, вязкость, плотность фаз, поверхностные и когезионные силы. Более подробно этот вопрос описан ранее в работе [14].

Стеклянные микросферы хорошо смачиваются эпоксидным олигомером, но они обладают низкой плотностью и в результате этого всплывают на поверхность жидкой олигомерной системы. Поэтому получить градиент распределения полых стеклянных микросфер в гомогенной системе затруднительно. В связи с этим, для получения градиентного распределения наполнителя в системе, микросферы предварительно смешивали с высоковязкой эпоксидной смолой NPPN-638, а затем вводили триглицидилфосфат и отвердитель. В процессе расслоения образуется композиция, в верхней части которой содержится повышенная концентрация высоковязкой эпоксидной смолы NPPN-638 и микросфер, в нижней – низковязкого триглицидилфосфата.

Для определения распределения наполнителя по толщине образующегося материала готовили модельные образцы толщиной 10 мм. Проводили послойное срезание слоев материала с помощью микротома с последующим удалением полимерного связующего. В образцах, наполненных стеклянными

микросферами, удаление связующего проводили путем выжигания в печи (ISO 1172:1996). Образец взвешивали, потом сжигали при заданной температуре, затем взвешивали повторно и определяли содержание наполнителя нахождением разницы между его массой до и после сжигания. Таким образом, определяли процентное соотношение связующего и наполнителя в слоях градиентного материала.

На рисунке 1 показано содержание наполнителя в слоях материала на основе системы NPPN-638–ТГФТ–ДЭТДА, наполненной микросферами. Из рисунка 1 видно, что в покрытиях однородного состава на основе системы NPPN-638 - ДЭТДА распределение микросфер в системе – равномерное (кривая 1). В случае, когда наполнитель вводили сразу в смесь олигомеров NPPN-638 – ТГФТ распределение микросфер тоже практически однородно по высоте (кривая 2). В случае, когда наполнитель вводили в высоковязкий олигомер NPPN-638 (кривая 3), а затем добавляли триглицидилфосфат, распределение микросфер в системе неравномерное: максимальное содержание – в верхних слоях, а минимальное содержание в нижних.

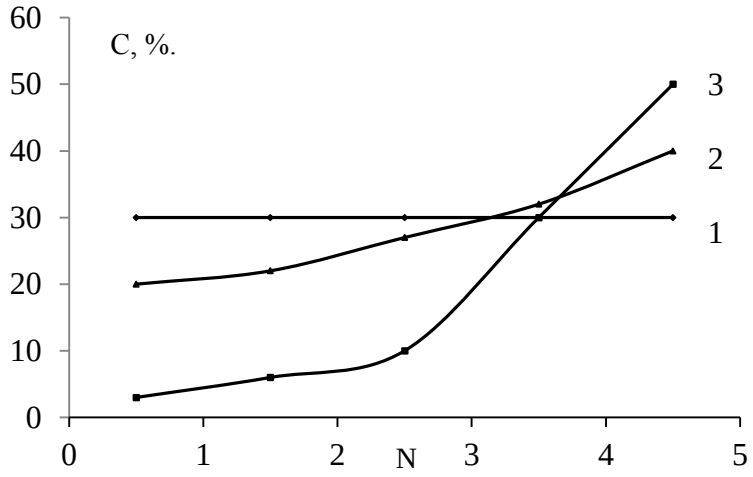


Рис.1. Содержание микросфер в слоях покрытия на основе:
1 – гомогенной системы NPPN-638 – ДЭТДА; 2 –градиентной системы NPPN-638 –ТГФТ – ДЭТДА (микросферы вводили сразу в смесь олигомеров); 3 – градиентной системы NPPN-638 –ТГФТ – ДЭТДА (микросферы вводили в NPPN-638).
Концентрация ТГФТ - 40 мас%, концентрация микросфер - 30 мас.%.
N-нумерация слоев покрытия, от нижней части к поверхности

В процессе получения наполненных композиций возникают трудности, связанные с повышением вязкости неотвержденных составов, что затрудняет их нанесение на поверхность или заливку в формы. Обычно критическое содержание стеклянных микросфер в эпоксидных композициях составляет 20-22%. Предложенная технология позволяет повысить содержание микросфер до 30-35% за счет снижения вязкости неотвержденной системы.

В таблице 1 приведены значения вязкости саморасслаивающихся систем, в которых наполнитель (микросферы) предварительно смешивали с высоковязкой эпоксиноволачной смолой. Для сравнения приведены значения вязкости тех же систем, но полученных по другой технологии: наполнитель вводили сразу в смесь эпоксидных олигомеров. Видно, что в первом случае значения вязкости саморасслаивающихся составов для получения теплоизоляционных покрытий значительно ниже. Объяснить это можно следующим образом. Вязкость композиции определяется свойствами непрерывной фазы. В градиентном покрытии непрерывной фазой является низковязкий разбавитель, а микросферы связаны с высоковязкой эпоксиноволачной смолой. Поэтому даже при больших степенях наполнения вязкость составов, в которых микросферы предварительно смешивали с эпоксиноволачной смолой, будет ниже, чем у тех же составов, в которых микросферы вводили сразу в смесь.

Таблица 1

Характеристики теплоизоляционных градиентных покрытий на основе системы NPPN-638– ТГФТ–ДЭТДА с разным содержанием микросфер. Содержание ТГФТ 50 масс.ч.

Характеристики	Содержание микросфер, вес.ч.					
	наполнитель вводили в высоковязкий олигомер			наполнитель вводили в смесь олигомеров		
	25	35	45	25	35	45
Вязкость при 20 ^{0}C, Пас	2,41	3,46	5,82	7,82	9,21	12,33
Адгезия к стали, балл	4	4	4	3	3	2

В таблице 1 приведены значения адгезии получаемых теплоизоляционных покрытий. Адгезия теплоизоляционных покрытий, в которых микросферы предварительно смешивали с высоковязкой эпоксиноволачной смолой, выше, чем у систем, полученных по другой технологии. Объясняется это тем, что нижние слои такого покрытия, обедненные микросферами, имеют низкую вязкость и лучшую смачиваемость.

Таким образом, для получения градиентного распределения наполнитель предварительно смешивали с тем олигомером, который в ходе расслоения будет «перемещать» его к нужной поверхности покрытия. В изученных нами системах на поверхность покрытия вытесняется эпоксидная смола NPPN-638. Поэтому наполнитель предварительно растирали в высоковязком олигомере NPPN-638, а затем в полученную смесь вводили низковязкий активный разбавитель ТГФТ. В процессе расслоения олигомерной системы NPPN-638-ТГФТ наполнитель вместе со смолой NPPN-638 перемещается на поверхность. Таким образом, образуется градиентный материал, в котором на поверхности преимущественно сконцентрирован высоковязкий олигомер NPPN-638, в нижней части

сконцентрирован в основном низковязкий активный разбавитель триглицидилфосфат. Наполнитель (микросферы) сконцентрирован в основном на поверхности покрытия. От поверхности к нижней части покрытия концентрация микросфер плавно уменьшается. В нижнем слое у подложки покрытия наполнитель практически отсутствует. Такое распределение компонентов позволило повысить адгезию теплоизоляционного покрытия к подложке. Увеличение концентрации вводимых микросфер повышает эксплуатационные свойства защитного покрытия.

Существуют задачи, когда наполнитель необходимо наоборот «транспортировать» к подложке. Обзор литературы показал, что для всех существующих на сегодняшний день грунтовок-преобразователей ржавчины характерно распределение комплексообразователя во всем объеме покрытия. В то же время, преобразователь ржавчины выполняет свою функцию только у поверхности металла и содержание его во всем объеме покрытия не требуется и, к тому же, значительно повышает стоимость грунтовки. Нами была показана возможность целенаправленной «транспортировки» комплексообразователя к подложке за счет расслаивания пленкообразователя.

С целью получения грунтовки-преобразователя ржавчины была проведена разработка саморасслаивающегося состава на основе эпоксидных олигомеров (Э-40, Э-41) и триглицидилфосфата. Для получения саморасслаивающихся покрытий выбирали составы из области наибольшей несовместимости. В качестве отвердителей использовали алифатические аминные отвердители: ПЭПА, УП-0633М и УП-0638. В качестве комплексообразователя был выбран тирон, (динатриевая соль 3,5-пирокатехиндисульфокислоты).

Для достижения наилучшего результата необходимо было сконцентрировать комплексообразователь у подложки в месте образования коррозии. В процессе расслоения грунтовки один из олигомеров перемещается в нижнюю часть покрытия, а другой концентрируется в верхнем слое. Необходимо было подобрать такую пару олигомеров, чтобы тирон хорошо растворялся в олигомере, концентрирующемся у подложки. С этой целью анализировали растворимость тирона в различных олигомерах. Сравнительная характеристика растворимости комплексообразователя тирона в эпоксидных олигомерах приведена в таблице 2. Оказалось, что наибольшая растворимость тирона (до 15 мас.%) наблюдается в триглицидилфосфате. В качестве второго компонента были выбраны высокомолекулярные эпоксидиановые смолы Э-40 и Э-41, использующиеся для получения ЛКМ и покрытий.

Для того, чтобы комплексообразователь сконцентрировать у поверхности подложки, тирон предварительно растворяли в триглицидилфосфате. Затем в полученную композицию вводили высоковязкую эпоксидиановую смолу и отвердитель и перемешивали, получая эмульсию. Грунтовку наносили

кисточкой или шпателем. Толщина покрытия составляла от 50 мкм до 1 мм. Отверждение композиции проводили в зависимости от активности отвердителя при температуре 18-80ºС в течение 0.5-2 ч.

Таблица 2

Сравнительная характеристика растворимости комплексообразователя Тирон в эпоксидных олигомерах

№	Эпоксидный олигомер	Растворимость, %
1.	Алифатический олигомер ДЭГ-1	8
2.	Алифатический олигомер ТЭГ-1	9
3.	Триглицидилфосфат	15
4.	ЭД-20	0,3
5.	Э-40	0,1
6.	Э-41	0,1

Полученная таким образом композиция начинает постепенно расслаиваться. В верхней части покрытия образуется повышенная концентрация эпоксидиановой смолы. На ржавой металлической поверхности в нижней части покрытия образуется композиция, состоящая в основном из триглицидилфосфата с растворенным в нем тироном.

Благодаря тому, что тирон хорошо растворяется в низковязком триглицидилфосфате и плохо растворяется в высокомолекулярной эпоксидиановой смоле, в ходе расслоения комплексообразователь уходит вместе с ТГФТ вглубь подложки. Тирон концентрируется у подложки и глубоко проникает в ржавчину, обволакивая ее со всех сторон.

На рисунке 2 приведена схема действия комплексообразователя на ржавой поверхности.

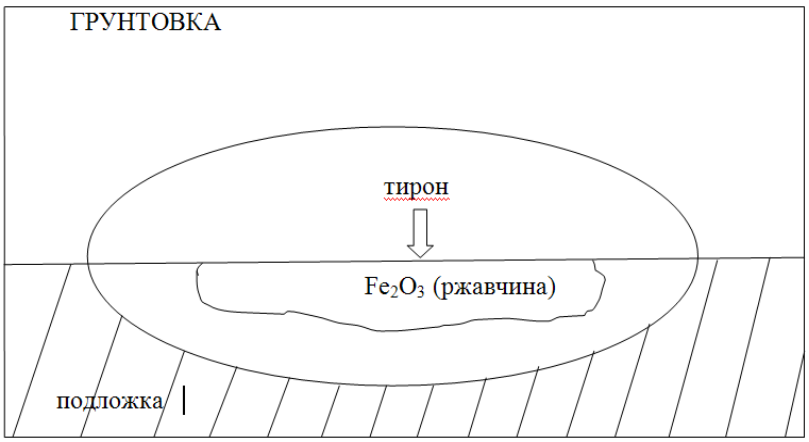
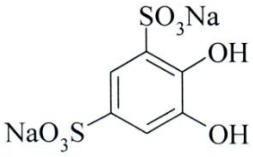


Рис.2. Схема действия комплексообразователя тирон на ржавой поверхности

Модифицирующая добавка тирон, имеющая полное химическое название – динатриевая соль 4,5-диоксибензол-1,3-дисульфокислоты (Na_2H_2L), является дисульфопроизводным пирокатехина:



Тирон является очень слабой кислотой (pH_1=7.6, pH_2=12.5), поэтому он не растворяет металлы, и не вызывает коррозию. В то же время, благодаря высокой устойчивости комплексов тирона с железом(III) он может даже растворять продукты его окисления (оксиды) и гидролиза (гидроксиды). Таким образом, при нанесении на поверхность окисленного металлического железа окисная пленка должна раствориться. В то же время, благодаря способности молекулы тирона служить мостиковым лигандом, связывая более одного атома железа, поверхностный слой комплекса может достаточно прочно сцепляться с поверхностными атомами железа и образца металла. Триглицидилфосфат с тироном и отвердителем образуют полимерную пленку на поверхности, а тирон переводит Fe_2O_3 в комплексную растворимую в олигомере форму. Благодаря этому процесс коррозии дальше не идет, (покрытие из ржавчины переводит железо в состав полимера, при этом полимер не теряет своих свойств).

Полученные данные были подтверждены элементным анализом (по содержанию серы). Для этого были изготовлены модельные образцы толщиной 5 мм. Проводили послойное сошлифовывание материала и определяли концентрацию серы в каждом слое грунтовки. Затем концентрацию серы пересчитывали на содержание комплексообразователя. На рисунке 3 показано распределение комплексообразователя по сечению модельного образца на основе системы Э-40 – ТГФТ – УП-0633М – тирон.

Из рисунка 3 видно, что концентрация тирона увеличивается от поверхности к нижнему слою материала. Это объясняется тем, что тирон, растворяясь в низковязком триглицидилфосфате, в процессе расслоения избирательно концентрируется у подложки.

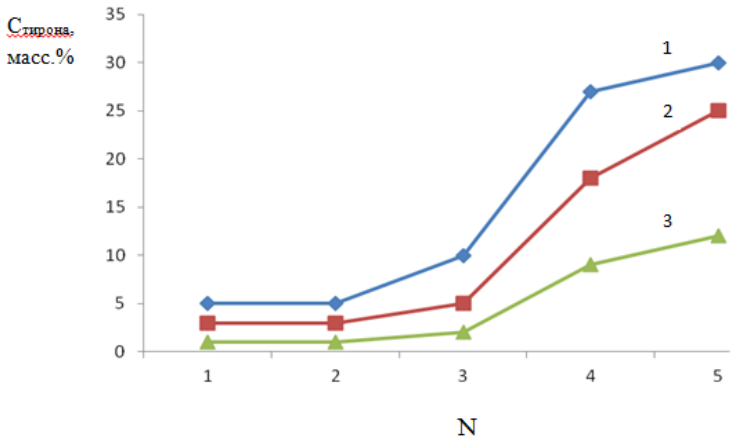


Рис.4. Содержание тирона в слоях градиентной системы Э-40 – ТГФТ – УП-0633М для смесей с разной концентрацией тирона: 1 – 15 %, 2 - 10 %, 3 – 5%. N – нумерация слоев, начиная с поверхности. $T_{отв.}$ = 20 °С

В таблице 3 приведены физико-механические свойства саморасслаивающейся грунтовки на основе системы Э-40 – ТГФТ – УП-0633М – тирон.

Таблица 3

Свойства градиентных покрытий на основе системы Э-40-ТГФТ–УП-0633М – тирон

Характеристики	Содержание тирона, мас.%			
	0	2	4	8
Прочность пленки при ударе, см	25	42	46	46
Адгезия, балл:				
- к стали 3 (неочищенной)	2	1	1	1
- после воздействия воды в течение 200 суток к стали 3 (неочищенной)	3	2	1	1
- после воздействия 3%-ого NaCl в течение 200 суток к стали 3 (неочищенной)	3	2	1	1

Из таблицы 3 видно, что с увеличением содержания комплексообразователя адгезионные, антикоррозионные и прочностные свойства грунтовки улучшаются. Это объясняется тем, что технология получения грунтовки с градиентом состава позволяет направленно транспортировать комплексообразователь вглубь подложки, где он проникает в ржавчину, обволакивая ее со всех сторон и образуя со ржавчиной нерастворимый комплекс, что препятствует дальнейшему протеканию коррозии. Кроме того, на ржавой металлической поверхности в нижней части покрытия образуется композиция, состоящая в основном из низковязкого триглицидилфосфата, что

обеспечивает хорошую смачиваемость поверхности металла предлагаемой композицией и высокую адгезию покрытия.

Таким образом, в данной работе предложен технологический прием, позволяющий получить градиентное распределение наполнителя в саморасслаивающихся олигомер-олигомерных системах. Для получения градиентного распределения наполнитель предварительно смешивали с тем олигомером, который в ходе расслоения будет «перемещать» его к нужной поверхности покрытия. На основе предложенной технологии получены теплоизоляционные защитные покрытия и грунтовки-преобразователи ржавчины с улучшенными эксплуатационными и адгезионными свойствами.

Библиографический список:

1. Селяев В.П., Низина Т.А., Лазарев А.Л., Ланкина Ю.А., Цыганов В.В. Функционально-градиентные покрытия на основе полимерных связующих // Изв.вузов. Строительство. 2007. №7. С.36-40.
2. Neubrand A. Functionally Graded Materials. In: The Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Buschow K.H.J., Cahn R.W., Flemings M.C., Ilschner B., Kramer E.J., Mahajan S. Eds. Elsevier Science Ltd., 2001. P. 3407-3413.
3. Stabik J., Dybowska A. J. Methods of preparing polymeric gradient composites // Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2007 № 25(1). P. 67-70.
4. Lim K.P., Ng D.K., Pu J., Toh Y.T., Febiana T., Vivek K., Wang Q. Graded-index thin-film stack for cladding and coupling // Applied Optics. 2016, № 55(24). P. 6752-6759.
5. Sola A., Bellucci D., Cannillo V. Functionally graded materials for orthopedic applications – an update on design and manufacturing // Biotechnology Advances. 2016. №34 (5). P.504-531.
6. Stabik J., Dybowska A., Chomiak M. J. Polymer composites filled with powders as polymer graded materials // Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2010. № 43 (1). P.153-161.
7. Гончаров С.В., Иванов В.А. Исследование градиентных полимерных композиционных материалов антифрикционного назначения на основе эпоксидных смол, полученных методом центробежного формирования // Вестник ТОГУ. 2010. №3(18).С.151-160.
8. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Афанасьев Е.С., Петунова М.Д. Градиентные полимерные материалы. Часть 2: структура и свойства // Обзорный журнал по химии. 2012. №2 (4). С.263.
9. Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Никифорова Г.Г., Коврига О.В. Вибропоглощающие градиентные полимерные материалы // Пластические массы. 2007. №4. С.30-33.
10. Абдрахманова Л.А., Фахрутдинова В.Х., Майсурадзе Н.В., Хозин В.Г. Перспективы поверхностного усиления полимерных строительных материалов методом диффузионной модификации // Строительные материалы. 2005. №11. С.11-13.
11. Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Диффузионная модификация наполненных эпоксидных полимеров // Изв.вузов. Строительство. 2001. № 9-10.С.44-49.
12. Селяев В.П., Низина Т.А., Ланкина Ю.А. Функциональный градиентный материал для защитных покрытий // Изв.ТулГУ. Строительные материалы, конструкции и сооружения. 2004. Вып.7. С.111-116.
13. Amirova L.M. Andrianova K.A. Gradient polymeric materials based on poorly compatible epoxy oligomers // Journal of Applied Polymer Science. 2006. № 102 (1). P. 96-103.
14. Андрианова К.А., Рыбаков В.В., Амирова Л.М., Сидоров И.Н. Изучение процесса расслоения ограниченно совместимых олигомеров при получении градиентных полимерных покрытий // Материаловедение. 2011. № 5 (170). С.12-17.

References:

1. Selyaev V.P., Nizina T.A., Lazarev A.L., Lankina Yu.A., Cyganov V.V. Functional-gradient coatings on the basis of polymer blends // Izvestiya Vuzov. Stroitelstvo. 2007. №7. P.36-40.
2. Neubrand A. Functionally Graded Materials. In: The Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Buschow K.H.J., Cahn R.W., Flemings M.C., Ilschner B., Kramer E.J., Mahajan S. Eds. Elsevier Science Ltd. 2001. P. 3407-3413.
3. Stabik J., Dybowska A. J. Methods of preparing polymeric gradient composites // Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2007 № 25(1). P. 67-70.
4. Lim K.P., Ng D.K., Pu J., Toh Y.T., Febiana T., Vivek K., Wang Q. Graded-index thin-film stack for cladding and coupling // Applied Optics. 2016, № 55(24). P. 6752-6759.
5. Sola A., Bellucci D., Cannillo V. Functionally graded materials for orthopedic applications – an update on design and manufacturing // Biotechnology Advances. 2016. №34 (5). P.504-531.
6. Stabik J., Dybowska A., Chomiak M. J. Polymer composites filled with powders as polymer graded materials // Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2010. № 43 (1). P.153-161.
7. Goncharov S.V., Ivanov V.A. Investigation of gradient polymer composite antifriction materials based on the epoxy resins formed by centrifugation // Vestnik TOGU. 2010. №3 (18). P.151-160.
8. Askadskii A.A., Goleneva L.M., Afanas′yev Ye.S., Petunova M.D. Gradient polymer materials. Part 2: Structure and Properties // Obzorniy zhurnal po chimii. 2012. №2 (4). P.263.
9. Askadskii A.A., Luchkina L.V., Nikiforova G.G., Kovriga O.V. Vibration-absorbing gradient polymer materials // Plasticheskie massi. 2007. №4. P.30-33.
10. Abdrachmanova L.A., Fachrutdinova V.Ch., Maysuradze N.V., Chozin V.G. Prospects of surface arming of polymer building materials by diffusion modification // Stroitelniye materiali. 2005. №11. P.11-13.
11. Abdrachmanova L.A., Chozin V.G Diffusion modification of filled epoxy polymers // Izvestiya Vuzov. Stroitelstvo. 2001. № 9-10. P.44-49.
12. Selyaev V.P., Nizina T.A., Lankina Yu.A. Functional gradient material for protective coatings // Izvestiya TulGU. Building materials, constructions and facilities. 2004. №7. P.111-116.
13. Amirova L.M. Andrianova K.A. Gradient polymeric materials based on poorly compatible epoxy oligomers // Journal of Applied Polymer Science. 2006. № 102 (1). P. 96-103.
14. Andrianova K.A., Rybakov V.V., Amirova L.M., Sydorov I.N. The study of stratification of poorly compatible oligomers for obtaining of gradient polymeric materials // Materialovedenie. 2011. № 5(170). P.12-17

УДК 678.073:665.775

ВОЛЬФСОН Светослав Исаакович, д.т.н., профессор ФГБОУ ВО «Казанского национального исследовательского технологического университета», Казань, Россия
ХАКИМУЛЛИН Юрий Нуриевич, д.т.н., профессор ФГБОУ ВО «Казанского национального исследовательского технологического университета», Казань, Россия
ЗАКИРОВА Лариса Юрьевна, к.т.н., доцент ФГБОУ ВО «Казанского национального исследовательского технологического университета», Казань, Россия

VOLFSON Svetoslav I., Ph.D., Professor of Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia
KHAKIMULLIN Yuriy N., Ph.D., Professor of Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia
ZAKIROVA Larisa Yu., Ph.D., associate Professor of Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

---

ИЗУЧЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БИТУМНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТАМИ

STUDY OF RELAXATION AND RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF BITUMEN-POLYMER COMPOSITIONS MODIFIED BY THERMOPLASTIC ELASTOMERS

Исследованы реологические и релаксационные характеристики битум-полимерных композиций, модифицированных смесевыми термоэластопластами на основе полиизопренового, этиленпропиленового каучука и полиэтилена. Установлено, что основными кинетическими единицами являются агломераты асфальтенов, с адсорбированными на них макромолекулами полимера. Спектры времен релаксации показывают замедление релаксации напряжения при модификации битума смесевыми ТЭП-1 и ТЭП-2. Определены физико-механические свойства полученных композиций. Введение в битум смесевых ТЭП в количестве 15 мас.ч., приводит к улучшению комплекса физико-химических свойств: увеличение температуры размягчения и эластичности, расширение температурного интервала работоспособности. Разработанный изоляционный материал можно использовать для антикоррозионной

защиты наружной поверхности трубопроводов, а также кровельного рулонного материала.

The rheological and relaxation characteristics of bitumen-polymer compositions modified with mixed thermoplastic elastomers based on polyisoprene and ethylene-propylene rubber and polyethylene have been studied. It is established that the main kinetic units are agglomerates of asphaltenes, with the polymer macromolecules adsorbed on them. The spectra of relaxation times show a slowing of the relaxation of stress in the modification of bitumen by TPE-1 and TPE-2. The physico-mechanical properties of the compositions obtained are determined. The introduction of 15% by weight of TPE in bitumen leads to an improvement in the complex of physicochemical properties: an increase in the softening and elasticity temperature, and an expansion of the temperature range of operability. The developed insulating material can be used for anticorrosion protection of the external surface of pipelines, as well as roofing roll material.

Ключевые слова: битум, битумно-полимерные мастики, термоэластопласт, гидроизоляционные материалы, реологические характеристики.

Key words: bitumen, bitumen-polymer mastics, thermoplastic elastomer, waterproofing materials, rheological characteristics.

Введение.

В настоящее время для изоляции строительных поверхностей и противокоррозионой защиты трубопроводов широко используются двухслойные изоляционные материалы, представляющие собой изоляционную ленту с нанесенным на нее адгезионным (клеевым) слоем. Данные ленты состоят из нескольких слоев и обладают рядом обязательных свойств: высокая механическая прочность, высокая гидрофобность, достаточная эластичность, широкий температурный интервал работоспособности. В качестве адгезионного слоя применяются битумные мастики, модифицированные различные полимерами [1, 2]. Ранее в работе [3] показана эффективность модификации битума термоэластопластами.

В данной работе разрабатывались полимер-битумные композиции для внутреннего слоя изоляционных лент. В качестве наружной ленты использовали полимерный рулонный кровельный материал КМТЭП производства ЗАО «КВАРТ». Проводили модификацию битума нефтяного БНД 90/130 ГОСТ 22245-90 ТЭП-1, ТЭП-2, и ДСТ-30 в различных соотношениях. Смесевые термоэластопласты ТЭП-1 и ТЭП-2 представляют собой высокодисперсную механическую смесь СКЭПТ+СКИ+ПЭВД. Дивинил-стирольный термоэластопласт – ДСТ-30 Воронежского завода синтетического каучука –

высокоэластичный продукт – блок-сополимер дивинила и стирола преимущественно линейного строения, где полистирольные блоки в молекуле являются концевыми ТУ 38-103383-92.

Методы исследования.

Битум-полимерные композиции (БПК) получали путем модификации битума тремя термоэластопластами: ДСТ, ТЭП-1, ТЭП-2. БПК готовили в металлических емкостях. Добавки измельчали, засыпали в горячий битум и перемешивали до гомогенного состояния при температуре 150-160ºС.

Реологические и релаксационные характеристики битума БНД 90/130 и модифицированных композиций на его основе изучали на ротационном вискозиметре ”Reotest” с помощью системы «цилиндр-цилиндр» при температурах 70-180 °С.

Дуктильность (Д) определялась по ГОСТ 11505-88 при температуре 25°С.

Пенетрация определялась по ГОСТ 11501-78 при температуре 0ºС и 25°С.

Температуру размягчения по кольцу и шару (КиШ) определяли по ГОСТ 11506-73.

Обсуждение результатов.

При модификации битум-полимерные композиции (БПК) испытывают действие повышенных температур и усилий сдвига, а в ходе эксплуатации-деформации при более низких температурах и напряжениях. Смесь битума с полимером является вязкоупругой жидкостью, и для нее непригодны методы оценки, принятые для чистых битумов. Для этого при исследовании влияния полимеров на поведение БПК в процессе приготовления, а также их эксплуатационную стабильность логично применить метод, позволяющий оценить кинетику релаксационных процессов. Исследование эффективности модификации битума БНД 90/130 смесевыми ТЭП проводилось по кинетике релаксации напряжения в расплаве [4].

При введении в битум полимеров свойства композиций качественно изменяются и приобретают релаксационный характер, присущий только полимерам. Спектры энергий активации сдвига и объемов кинетических единиц (табл.1) рассчитывали по методикам [5].

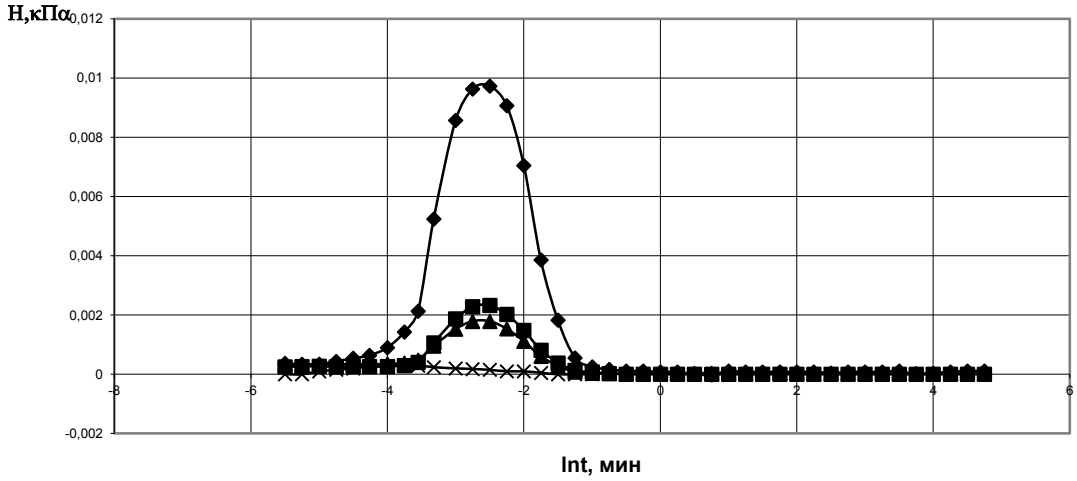
При стационарной скорости сдвига суммарную оценку жесткости системы дают значения напряжения сдвига δ (табл. 1). Композиция с ТЭП-1 имеет самое большое значение напряжения сдвига δ. Добавка ТЭП-1 значительно увеличивает жесткость БПК за счет увеличения вязкости композиции, что говорит о структурировании системы.

Таблица 1

Характеристики релаксационных процессов исследованных композиций

Композиция	Начальное напряжение сдвига, δ кПа	τ_n, мин	τ_w, мин	Ua, кДж/моль
БНД 90/130	0,042	0,025	0,038	0,053
БНД+15м.ч. ДСТ	0,298	0,057	0,083	0,106
БНД+15м.ч. ТЭП-1	1,796	0,071	0,091	0,108
БНД+15м.ч. ТЭП-2	0,375	0,081	0,094	0,110

Спектры времен релаксации напряжения H(lnt) БПК с ТЭП-1 и ТЭП-2 смещены в область высоких времен релаксации, что говорит о замедлении релаксации напряжения. При растворении добавок загущается мальтеновая часть битума. Часть макромолекул полимера адсорбируется на поверхности асфальтенов, образуя большое число физических связей. Все это приводит к росту потенциальных барьеров релаксационных процессов и увеличению энергии активации в два раза для всех типов модификаторов (рис.1).



x – битум, ♦ – битум + 15 м.ч. ТЭП-1, ■ – битум + 15 м.ч. ТЭП-2,
▲ – битум + 15 м.ч. ДСТ

Рис.1. Спектр релаксации напряжения модифицированного битума

Таким образом, с помощью характерных времен релаксации τ_n и τ_w можно получить информацию о структуре битума и битум-полимерных композициях. Агломераты асфальтенов являются основными кинетическими единицами релаксации напряжения в битумах и битум-полимерных композициях. Суммарная скорость релаксации зависит от распределения полимера между

мальтеновой фазой и поверхностью асфальтенов: адсорбция полимеров на асфальтенах приводит к уменьшению доли макромолекул в мальтенах.

Для изучения структурных изменений при модификации битума провели реологические исследования битум-полимерных композиций. Зависимости вязкости от скорости сдвига исходного битума представлены на рис.2. В изученной области скоростей сдвига можно выделить область скоростей сдвига, в которой реализуется течение, близкое к ньютоновскому ($lgY<1,5$ c^{-1}) и область аномалии вязкости за счет разрушения коагуляционной структуры битума (неньютоновское течение).

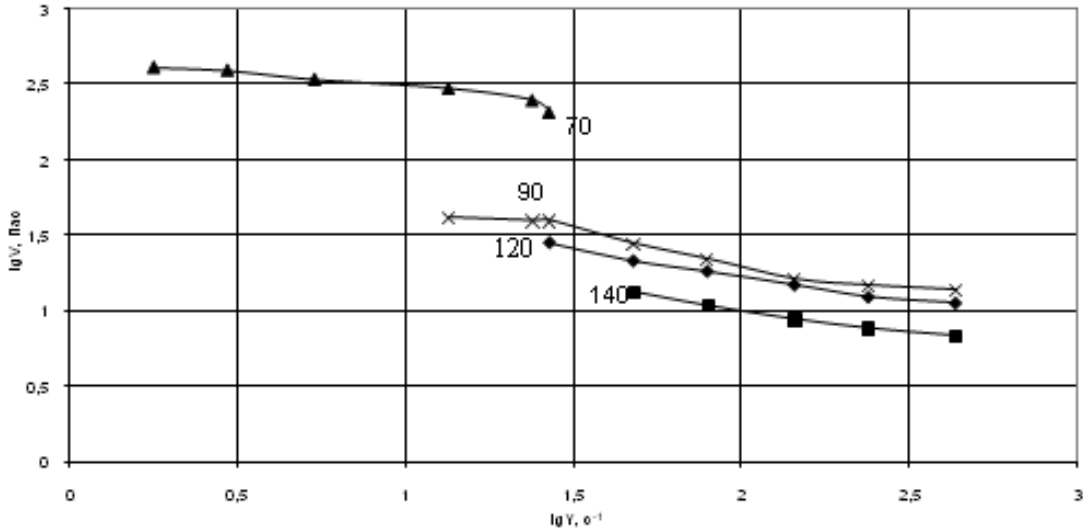
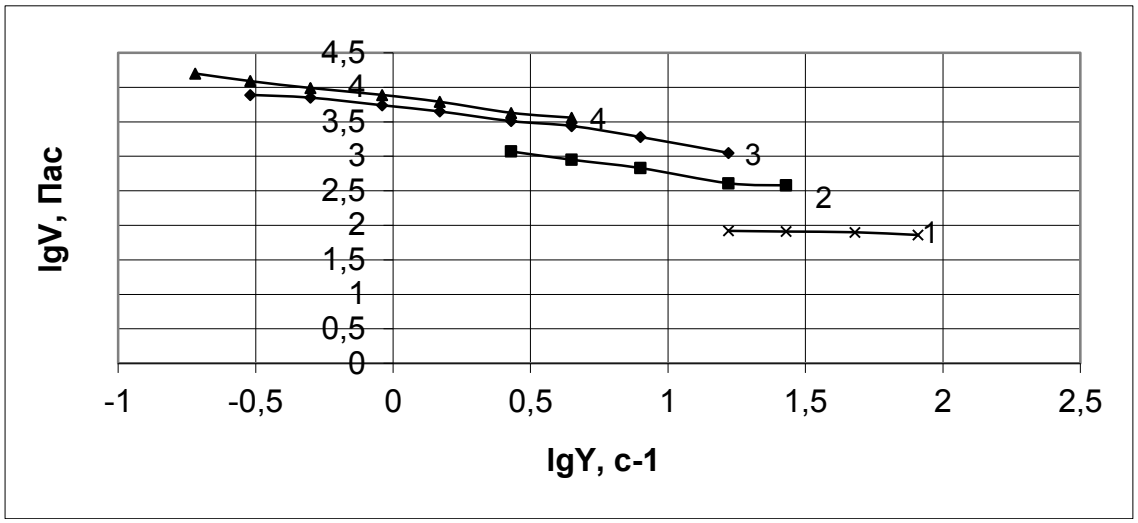


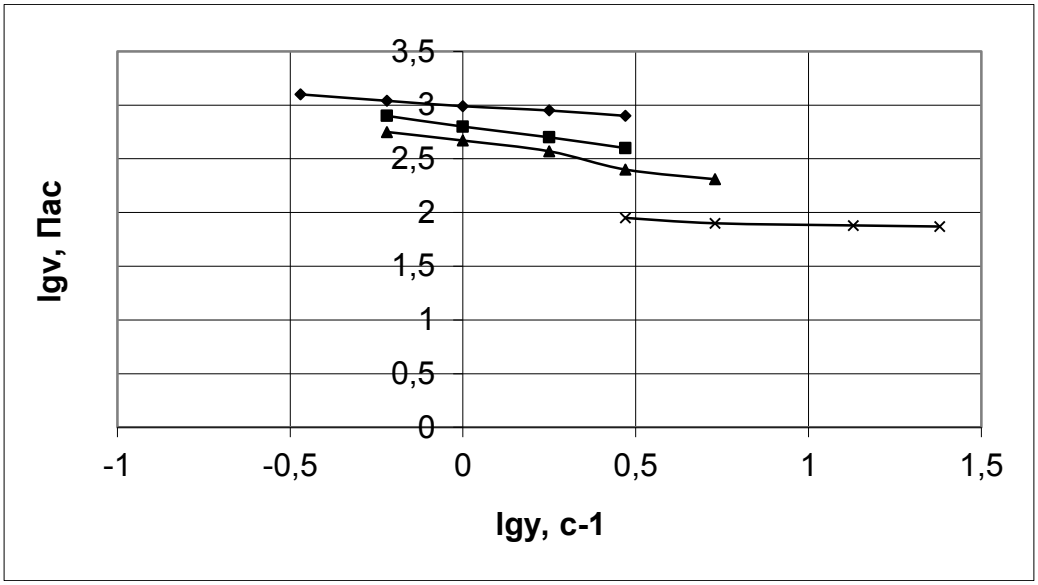
Рис.2. Зависимость вязкости от скорости сдвига битума БНД 90/130

Повышение температуры от 70 до 140 °С снижает вязкость битума в 2 раза. Характер изменения вязкости битума (рис.3-10) при модификации существенно меняется: расширяется область неньютоновского течения и наблюдается значительный сдвиг кривых вязкости в область меньших скоростей сдвига. Вязкость модифицированного битума во всей области течения выше и наблюдается аномалия вязкости.



1 – чистый битум, 2 – 10 % ТЭП-1, 3 – 15 % ТЭП-1, 4 – 25 % ТЭП-1

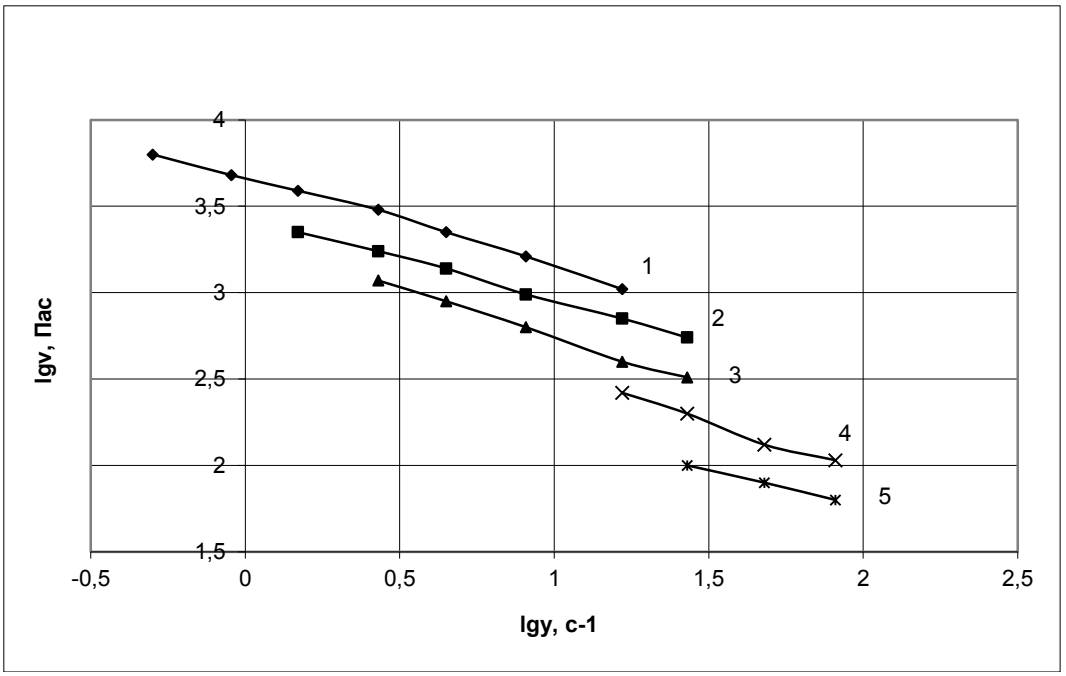
Рис.3. Зависимости вязкости от скорости сдвига 150 °С



1 – чистый битум, 2 – 10 % ДСТ, 3 – 15 % ДСТ, 4 – 25 % ДСТ

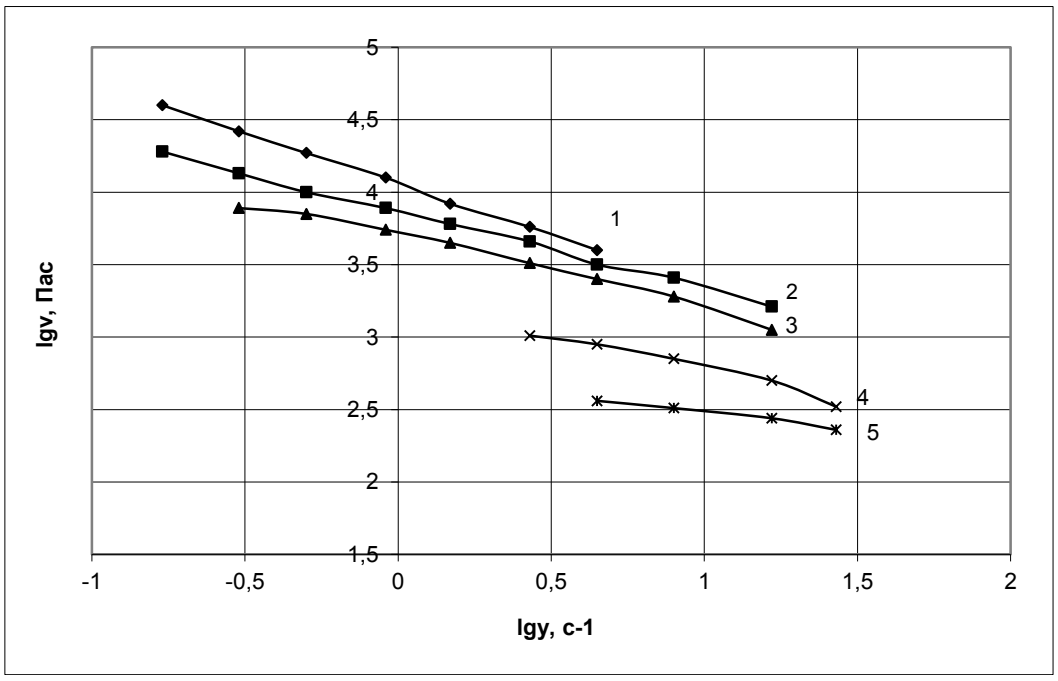
Рис.4. Зависимости вязкости от скорости сдвига 150 °С

Повышение температуры БПК с 130 до 180 °С приводит к снижению вязкости в изученном диапазоне скоростей сдвига.



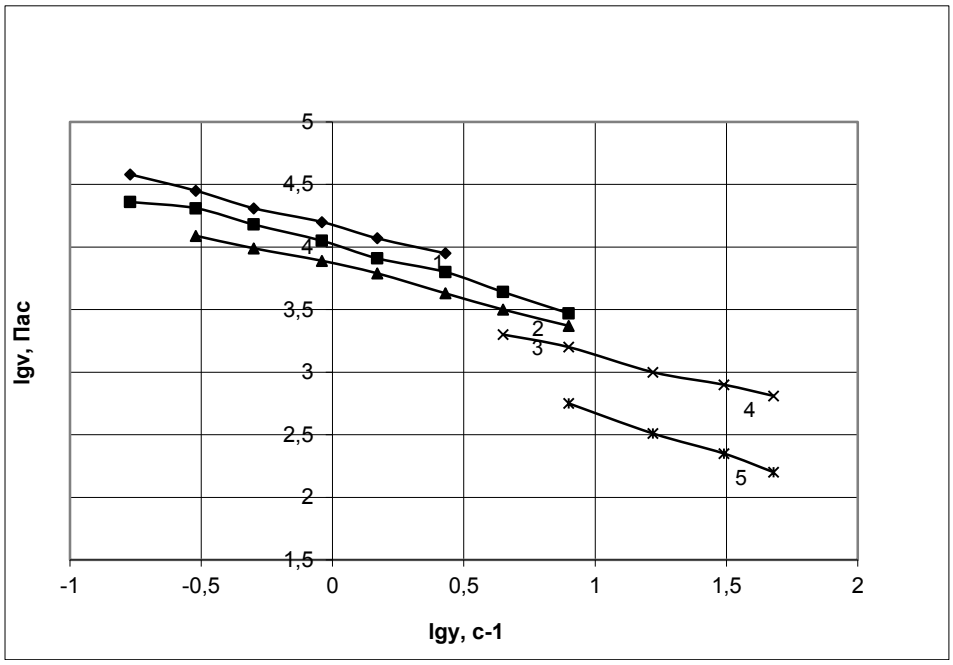
1 – 130 °С, 2 – 140 °С, 3 – 150 °С, 4 – 160 °С, 5 – 180 °С

Рис.5. Зависимости вязкости от скорости сдвига битума БНД 90/130 модифицированного 10% ТЭП-1



1 – 130 °С, 2 – 140 °С, 3 – 150 °С, 4 – 160 °С, 5 – 180 °С

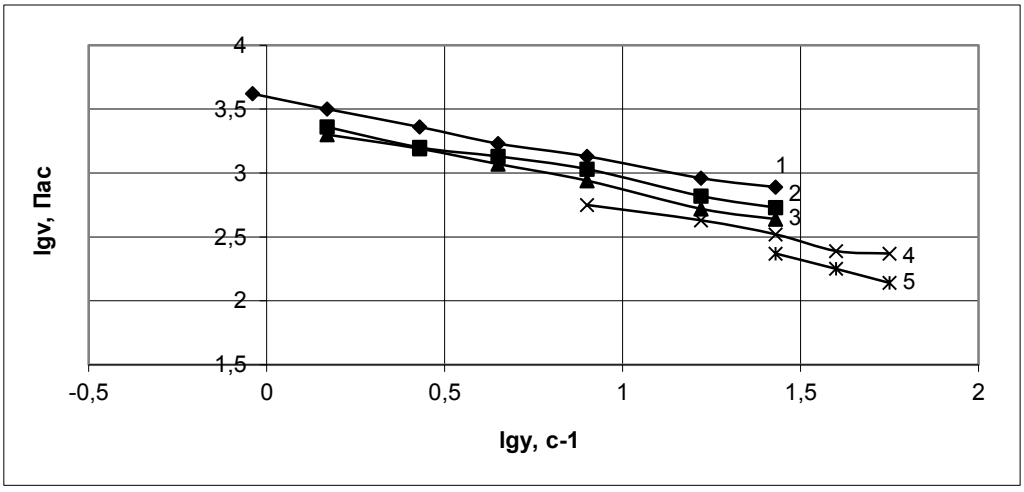
Рис.6. Зависимости вязкости от скорости сдвига битума, модифицированного 15 % ТЭП-1



1 – 130 °С, 2 – 140 °С, 3 – 150 °С, 4 – 160 °С, 5 – 180 °С

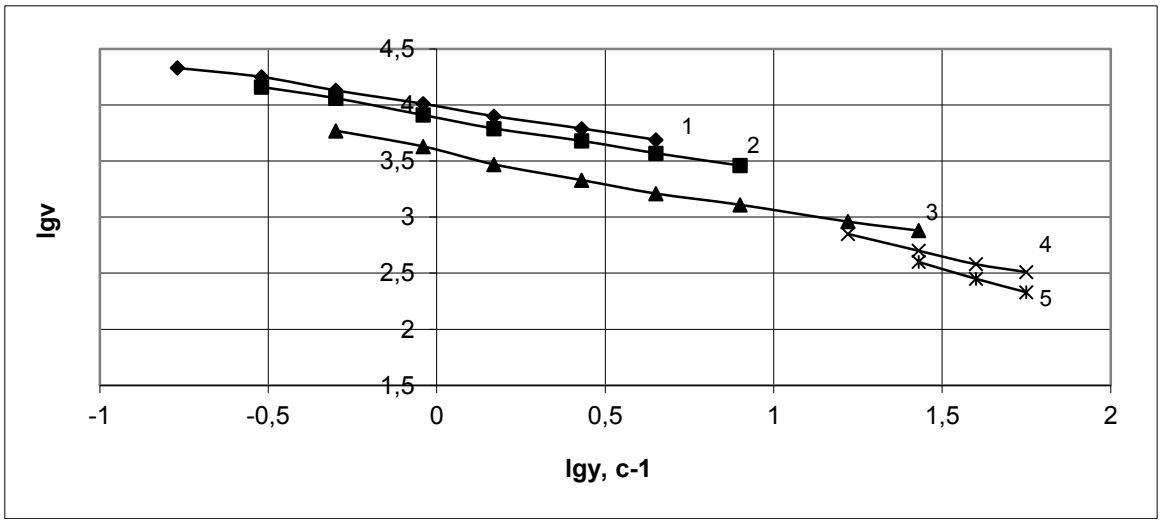
Рис.7. Зависимости вязкости от скорости сдвига битума, модифицированного 25% ТЭП-1

Для БПК реализуется течение за счет разрушения структуры битум-полимерных систем во всем диапазоне скоростей сдвига. Это приводит к расширению области течения модифицированных битумов, причем в большей степени, чем выше содержание ТЭП в битуме.



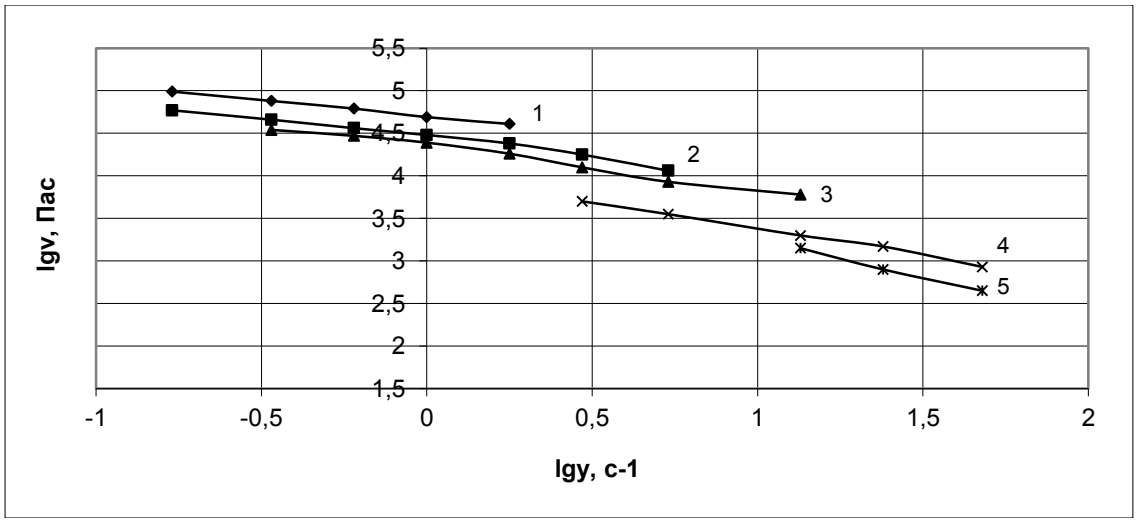
1 – 130 °С, 2 – 140 °С, 3 – 150 °С, 4 – 160 °С, 5 – 180 °С

Рис.8. Зависимости вязкости от скорости сдвига битума, модифицированного 10% ТЭП-2



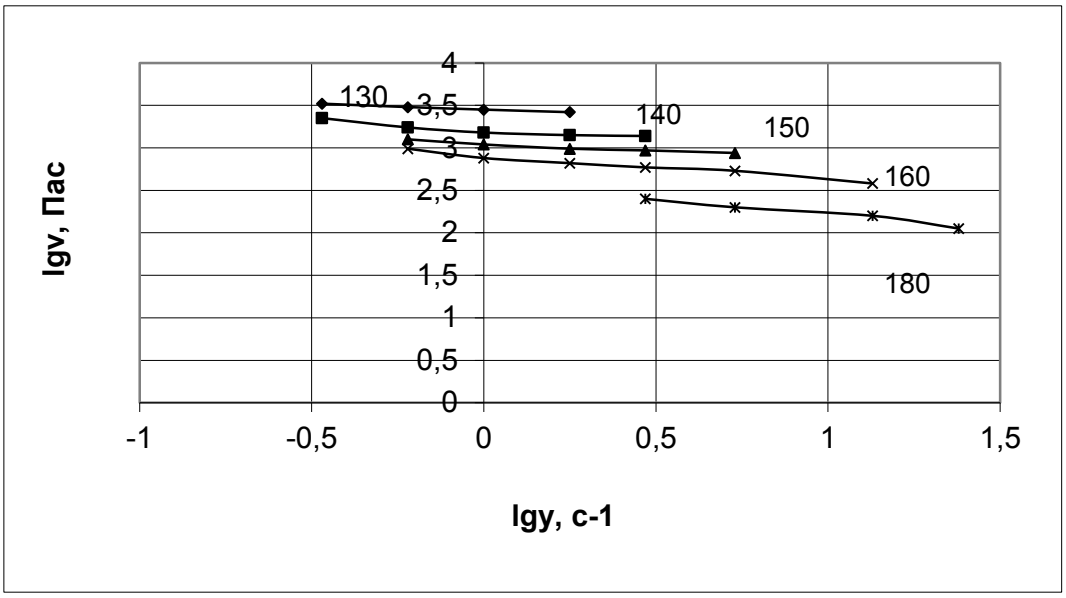
1 – 130 °C, 2 – 140 °C, 3 – 150 °C, 4 – 160 °C, 5 – 180 °C

Рис.9. Зависимости вязкости от скорости сдвига битума, модифицированного 15% ТЭП-2



1 – 130 °C, 2 – 140 °C, 3 – 150 °C, 4 – 160 °C, 5 – 180 °C

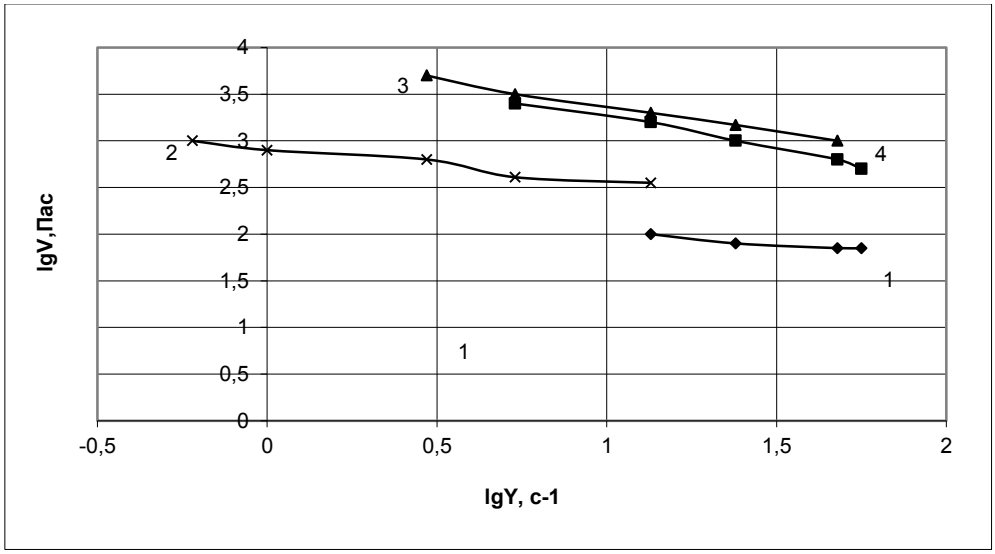
Рис.10. Зависимости вязкости от скорости сдвига битума, модифицированного 25% ТЭП-2



1 – 130 °С, 2 – 140 °С, 3 – 150 °С, 4 – 160 °С, 5 – 180 °С

Рис.11. Зависимости вязкости от скорости сдвига битума, модифицированного 25% ДСТ

На рис.12 представлены зависимости вязкости от скорости сдвига БПК при 160 °С. Полученные зависимости вязкости от скорости сдвига модифицированных композиций со смесевыми ТЭП-1 и ТЭП-2, говорят о незначительных различиях в поведении БПК на стадии их приготовления.



1 – чистый битум, 2 – битум + 25 м.ч. ДСТ, 3 – битум + 25 м.ч. ТЭП-2, 4 – битум + 25 м.ч. ТЭП-1

Рис.12. Зависимости вязкости от скорости сдвига БПК при 160 ºС

Эффективность модификации битума ТЭПами оценивалась по изменению физико-технических свойств. Основные свойства битумных составов, модифицированных ДСТ и разработанными ТЭП-1 и ТЭП-2 приведены в табл.2.

Композиция с ДСТ обладает более высокими физико-техническими показателями по сравнению с композициями с ТЭП-1 и ТЭП-2, но уступает им по значениям температуры размягчения и пенетрации (табл.2). Введение в битум ТЭП-1 и ТЭП-2 приводит к существенному повышению температуры размягчения, что можно объяснить образованием непрерывной полимерной сетки в битуме при 15-25% ТЭП. Композиция с ТЭП-1 имеет меньшие значения по пенетрации, которые объясняются разным групповым составом термоэластопластов. ТЭП-1 содержит 50 мас.ч. ПЭВД, кристалличность которого вызывает армирующий эффект и уменьшает пенетрацию. Влиянием ПЭВД также объясняются более низкие значения морозостойкости и эластичности у композиций с ТЭП-1.

Из представленных данных прослеживается влияние состава ТЭП на свойства получаемых композиций. Вводимые добавки, распределяясь в мальтеновой фракции битума, частично нарушая коагуляционную структуру, образуют собственную сетку из макромолекул полимера.

Таблица 2

Физико-технические показатели битумных композиций

Наименование показателя	Составы БПК								
	битум	битум+ТЭП-1, масс.ч.			битум+ТЭП-2, масс.ч.			битум+ДСТ, масс.ч.		
		10	15	25	10	15	25	10	15	25
Пенетрация: - при 25 °С, 0,1х мм - при 0 °С, 0,1х мм	 102 26	 48 42	 34 35	 56 30	 40 47	 32 44	 65 40	 60 28	 70 31	 43 28
Температура размягчения по КиШ, °С	49,5	95	115	123	90	100	110	85	72	87,5
Растяжимость при 25 °С, см	11	6	5	3,5	10	7	4,0	35	24,5	18,5
Эластичность, %	16,4	25	34	42	30	38	46	28	58	72,5
Гибкость на брусе ø 50 мм, ºС	-10	-15	-20	-30	-18	-22	-25	-27	-30	-35
Водопоглощение, % 1 сут. 42 сут.	 0,50 0,80	 0,32 0,55	 0,18 0,61	 0,11 0,50	 0,37 0,53	 0,26 0,75	 0,17 0,70	 0,34 0,62	 0,36 0,60	 0,3 0,54

Одним из основных показателей, характеризующих эксплуатационные свойства изоляционных материалов, является степень набухания (водопоглощение) битум-полимерных систем. Анализ изменения

водопоглощения показал, что введение в битум ТЭП приводит к улучшению этого показателя. ДСТ в силу своей полярности хорошо растворяется в битуме и имеет низкое водопоглощение. Композиции с ТЭП-1 из-за наличия большего количества полиэтилена в составе ТЭП-1, чем в ТЭП-2, имеют меньшие значения водопоглощения, так как кристаллические полимеры обладают хорошей водостойкостью при низких температурах.

Выводы.

Изучены реологические и релаксационные свойства БПК; выявлены общие закономерности влияния ТЭП на релаксационные параметры системы, свидетельствующие о торможении релаксационных процессов при модификации.

В результате проведенных исследований показана эффективность модификации битума БНД 90/130 смесевыми ТЭП. Установлено, что введение в низковязкие битумы смесевых ТЭП в количестве 15%, приводит к существенному улучшению комплекса физико-технических свойств: увеличение температуры размягчения и эластичности, уменьшение пенетрации, расширение температурного интервала работоспособности, а также они будут более долговечны, чем с известным ДСТ в силу отсутствия (ТЭП-1) или существенно меньшего содержания (ТЭП-2) двойных связей в основной цепи.

Библиографический список:

1. Шувалова Е.А., Бисембаев Р.С., Коморова Н.А. Эффективность применения СБС и АПП полимерных модификаторов в рулонных гидроизоляционных материалах/ Материалы XIV международной научно-практической конференции «Академическая наука - проблемы и достижения» // Издательство: CreateSpace. 2017. с. 52-55.
2. Калинина Н.К., Костромина Н.В. Осипчик В.С., Кравченко Т.П., Сербин С.А., Сакина А.И. Полимерные модификаторы для гидроизоляционных битумных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. № 6. С. 20-23.
3. Вольфсон С.И. и др. Модификация битумов, как способ повышения их эксплуатационных свойств/ С.И. Вольфсон, Ю.Н. Хакимуллин, Л.Ю. Закирова, А.Д. Хусаинов, И.С. Вольфсон, Д.Б. Макаров, В.Г.Хозин // Вестник Казан. технолог. ун-та. - 2016.- Т.19. - №17.- С. 29-33.
4. Кашаев Р.С. Применение импульсного ЯМР в нефтехимии и нефтедобыче. – Казань, 1999, 83с.
5. Owens, D.K. Estimation of the surface free energy of polymer/ D.K. Owens, R.C. Wendt // J.Appl. Polymer Sci. 1969. V.13. №8. P. 1740-1748.
6. Кимельблат В.И. и др. Релаксация напряжения в битумах, модифицированных полимерами / В.И. Кимельблат, Е.В. Мурузина, И.Г. Чеботарева, Ю.Н. Хакимуллин, А.В. Мурафа, С.И. Вольфсон, В.Г. Хозин// Коллоидный журнал. 2002. Т.64. №4. С.493-497.

References:

1. Shuvalova E.A., Bisembaev R.S., Komorova N.A. Efficiency of application of SBS and APP of polymeric modifiers in rolled waterproofing materials, Materialy XIV international scientific and practical conference “The academic science - problems and achievements”. Publishing house: CreateSpace, 2017. P. 52-55.
2. Kalinina N.K., Kostromina N.V., Osipchik V.S., KravchenkoT.P., Serbin S.A., Sakina A.I. Polymeric modifiers for waterproofing bituminous materials/ Klei. Germetiki. Technologii.- 2017.-N6.- P.20-23.
3. Volfson S.I., KHakimullin Yu.N., Zakirova L.Yu., Husainov A.D., Volvson I.S., Makarov D.V., Khozin V.G. Modification of bitumens as way of increase in their operational properties. Herald of technological university. 2016.- V.19.- N17.- P. 29-33.
4. Kashaev R.S. Application of pulse nuclear magnetic resonance in petrochemistry and oil production. Kazan, 1999.- 83P.
5. Owens D.K., Wendt R.C. Estimation of the surface free energy of polymer/ J. Appl. Polymer Sci. 1969. V. 13. № 8. P. 1740-1748.
6. Kimelblat V.I., Muruzina E.V., Chebotareva I.G., Khakimullin Yu.N., Murafa A.V., Volfson S.I., Khozin V.G. Tension relaxation in the bitumens modified by polymers/ Colloid Journal.- 2002.- V. 64.- № 4. P. 493-497.

УДК 656.13.054

ГАЛИМОВ Энгель Рафикович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Материаловедение, сварка и производственная безопасность», Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева (КНИТУ-КАИ)

GALIMOV Engel R., Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Materials Science, Welding and Industrial Safety, Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev–KAI

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ СВЕТОВОЗВРАЩАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

TECHNOLOGIES OF OBTAINING, PROPERTIES AND APPLICATION REFLECTIVE COATINGS

В статье рассматриваются современные технологии получения, свойства и применение световозвращающих покрытий. Даются общие сведения о технологиях получения и свойствах световозвращающих покрытий. Рассмотрены основные типы структур покрытий, виды, способы получения и свойства базовых компонентов. Приводятся результаты экспериментальных исследований по оптимизации режимных и конструктивно-технологических параметров, обеспечивающих получение световозвращающих покрытий с заданным комплексом оптических и эксплуатационных свойств. Представлены разработанные технологические процессы формирования многослойных световозвращающих покрытий с использованием стеклянных микросфер. Разработанные световозвращающие покрытия с заданными светотехническими характеристиками могут быть использованы во многих отраслях промышленности, в том числе в дорожном строительстве для разметки разделительных полос, изготовления катафотов и других областях.

The article discusses the modern production technologies, properties and application of retroreflective coatings. Provides general information about the technology of production and properties of retroreflective coatings. The main types of coating structures, types, production methods and properties of basic components are considered. The results of experimental studies on the optimization of regime and structural-technological parameters that provide light-reflective coatings with a given set of optical and operational properties are presented. The developed technological processes of formation of multilayer retroreflective coatings using glass microspheres are presented. Designed retroreflective coatings with given lighting characteristics can be used in many industries, including road construction for marking dividing strips, making reflectors and other areas.

Ключевые слова: световозвращающие покрытия, микросферы, технологии получения, свойства, применение.
Key words: retroreflective coatings, microspheres, production technologies, properties, application.

Во многих областях современной техники широкое применение находят световозвращающие покрытия (СВП), характеризующиеся способностью возвращать падающий на них поток света обратно в направлении источника света [1-3]. Такие покрытия используются при изготовлении информационных знаков, указателей, экранов, рекламных щитов, разделительных полос автомагистралей, автодромов, пешеходных переходов, специальных элементов для обнаружения в темноте, в военной и космической технике в качестве элементов различных измерительных систем и т.п.

Чаще всего световозвращающие оптические элементы применяются в составе многослойных СВП. В ряде стран проведены эксперименты с использованием световозвращающей ленты-пленки путем нанесения ее на кузова большегрузных автомобилей в качестве маркировки, а также с применением акриловых композиций, допированных световозвращающими элементами, для обозначения дорожной разметки. В результате, например, в США количество аварий в темное время суток среди автомобилей, маркированных светоотражающей лентой, сократилось более чем на 20%. В Германии использование светоотражающей ленты привело к снижению аварий более чем на 40% среди таких же автомобилей. Но самыми впечатляющими оказались результаты Европейской ассоциации страховщиков. Среди 3500 грузовых автомобилей с нанесенной на них контурной маркировкой за 1,5 года эксперимента ассоциации не пришлось выплатить ни единой компенсации по страховым полисам. После достижения таких результатов использования СВП для контурной маркировки большегрузного автотранспорта, это новшество стали вводить на законодательном уровне на территории Евросоюза. В России СВП также получили распространение.

Световозвращением называется способность поверхности отражать лучи света в направлении, близком к направлению их падения [1-3]. Физические процессы световозвращения являются результатом взаимодействия оптических излучений с веществом, то есть с поверхностью кокого-либо материала. Подобное излучение представляет собой электромагнитные колебания с определённым частотным диапазоном. Оптическое излучение характеризуется частотой или длиной волны электромагнитных колебаний. При изучении

свойств СВП используют, как правило, источники инфракрасного излучения и видимую область электромагнитных волн [3].

СВП состоят из оптически прозрачного слоя, имеющего переднюю светопринимающую поверхность и заднюю поверхность, на которой определенным образом расположены световозвращающие элементы (СВЭ) в виде микрошариков или микропризм, выполняющих роль сферических или призматических линз. При этом свет, падающий на переднюю поверхность, проходит через нее, падает на СВЭ и отражается, выходя через переднюю поверхность. Следует отметить, что диапазон расхождения света СВЭ определяется как максимальный угол, при котором возвращаемый свет является достаточно интенсивным для конкретных условий применения СВП. Обычно для СВП необходимо, чтобы возвращаемый свет заданной интенсивности был распределен по направлениям, характеризуемым углами расхождения 1°-3° или более [3].

При промышленном производстве СВП в качестве световозвращающих элементов используются стеклянные микросферы и уголковые призменные отражатели, получаемые путем сложной технологии нарезки дифракционных решеток. Эффективность световозвращения определяется характеристиками исходных материалов, структурой и конструктивными параметрами поверхности, а также характеристиками источника излучения - длины волны или диапазона ее изменения. Поэтому технологические процессы получения СВП с заданными свойствами должны сопровождаться расчётом и выбором геометрии элементов микрорельефа их рабочей поверхности [1-6]. Варьируя природой, количественным соотношением компонентов и технологическими факторами можно в широких пределах изменять свойства СВП применительно к конкретным условиям эксплуатации. Научно обоснованный выбор материалов и оптимальная технология формирования обеспечивают получение СВП с заданным комплексом оптических и эксплуатационных свойств.

Объекты исследования. В качестве подложки с отражающей поверхностью использовали фольгированный алюминий толщиной 75 мкм с клеевым подслоем (ГОСТ 4784-97) и лавсан фольгированный рулонный марки ЛФР-50 толщиной 30 мкм. Светоотражающими элементами были выбраны сферические микросферы типа СМШ на основе бесцветного неорганического стекла марки К8 (ГОСТ 3514-94) с показателем преломления от 1,48 до 1,51, дисперсностью 40-90 мкм производства компании «ИНОТЭК» (Россия). Нанесение микросфер на подложку проводилось с использованием специально разработанного распылительного устройства [4]. При этом частицы наполнителя заряжаются на коронирующей игле и в виде равномерного потока подаются с заданной скоростью на подложку. Режимные параметры процесса нанесения микросфер меняются в пределах: расход наполнителя 5–50 г/м², скорость потока частиц 1,5-

5,5 м/с, напряжение на электродах распылительной головки 60–90 кВ, давление сжатого воздуха 0,015–0,05 МПа, расстояние между соплом и подложкой 60–200 мм. Для калибровки микросфер применяли тканевые сита на основе синтетических нитей толщиной 200 мкм с квадратными формами ячеек размером от 56-226 мкм (ГОСТ 4403-91). Для получения опорного связующего слоя использовали оптический клей марки «MASTERKLEIN» (ТУ 2385-002-74593659-2009). В качестве светопропускающего защитного покрытия использовали оптически прозрачную полиэтилентерефталатную пленку толщиной 70 и 200 мкм (ГОСТ 24234-80). Для сравнения оптических свойств исследованных образцов использовали

Измерение оптических характеристик образцов проводилось на разработанной установке в лаборатории оптических измерений КНИТУ-КАИ им. А.Н.Туполева. Схема установки и ее общий вид приведены на рисунках 1 и 2. Методика измерения состоит в том, что исследуемый образец 2 устанавливается на поворотном столике с угловым отсчетом 3. На столике закрепляется штанга 4, на которую устанавливается осветитель 1. Путем поворота столика обеспечивается изменение угла направления отраженного светового потока. Угол поворота отсчитывается с точностью 0,3º. Направление падения пучка света от осветителей меняется в диапазоне $\pm$45º, точность отсчета $\pm$2º. По ходу оптического луча устанавливается электромеханический модулятор 5 (угловая частота 200-400 Гц), затем диафрагма 7 и фотоприемники 8. В качестве фотоприемника используется фотометр ФПЧ-1. Усилитель 9 в виде широкополосного усилителя У2-8 обеспечивает измерение сигнала фотоприемника 8. При использовании фотометра 10 ФПЧ-1 индикация величины сигнала осуществляется с помощью блока измерения 12. Расстояние от осветителей до образца составляло 600 мм, расстояние от образца до фотоприемника - 80-1000 мм. Длина волны излучения лазерного диода 640 нм. Отсчет углов осуществлялся с шагом 2,5º. Размеры диафрагмы фотоприемника - 20 и 5 мм, что соответствует плоским углам наблюдения (угловое разрешение системы) 1,3º и 0,32º.

Технологический процесс получения СВП включает следующие операции: калибровка микросфер через сита; приклеивание на подложку тканевой сетки для «закапсулирования» микросфер; распыление на сетку микросфер; удаление с поверхности избытков микросфер с использованием щелевого эжекторного устройства; прикатка поверхности мягким роликом; визуальный контроль паспределения микросфер в ячейках с помощью оптического микроскопа; выкладка защитной полиэтилентерефталатной пленки с клеевым подслоем; окончательная прикатка поверхности жестким роликом.

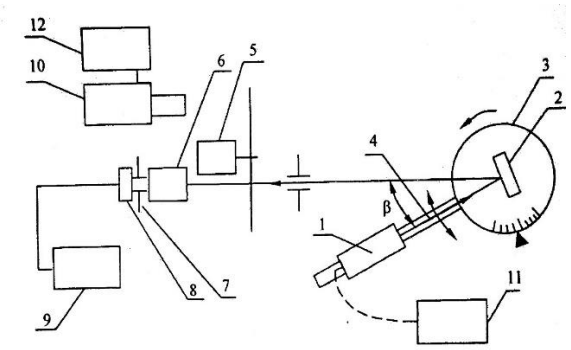


Рис.1. Схема установки для измерения индикатрис отражения покрытий:
1 – осветитель (лазерный диод, лампа накаливания с коллиматором);
2 – образец отражения; 3 – поворотный столик с угловым отсчетом;
4 – штанга осветителя; 5 – электромеханический модулятор; 6 – бленда;
7 – диафрагма; 8 – фотоприемник (светодиод, фотометр ФПЧ-1);
9 – широкополосный усилитель У2-8; 10 – фотометр ФПЧ-1; 11 – блок питания;
12 – блок измерения фотометра

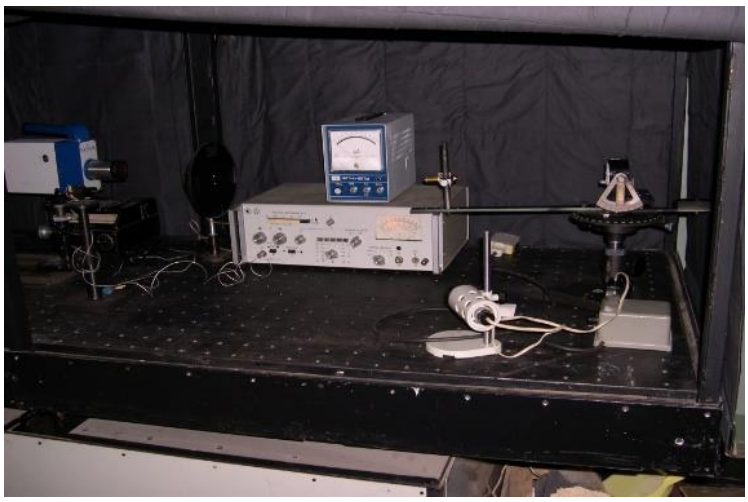


Рис.2. Общий вид установки для оптических измерений

В процессе измерения интенсивности отражения света от поверхности исследуемых образцов исходной точкой отсчета выбрана точка падения луча света на поверхность по нормали. При этом интенсивность отражения при падении луча света по нормали к поверхности будет иметь максимальное значение и кривые изменения этой характеристики в зависимости от знаков угла падения будут иметь симметричный вид по отношению к нормали.

На рисунках 3-5 представлены зависимости изменения интенсивности отражения покрытий от угла падения луча лазера. В качестве отражающего слоя использован фольгированный алюминий без защитного слоя и с защитным слоем различной толщины.

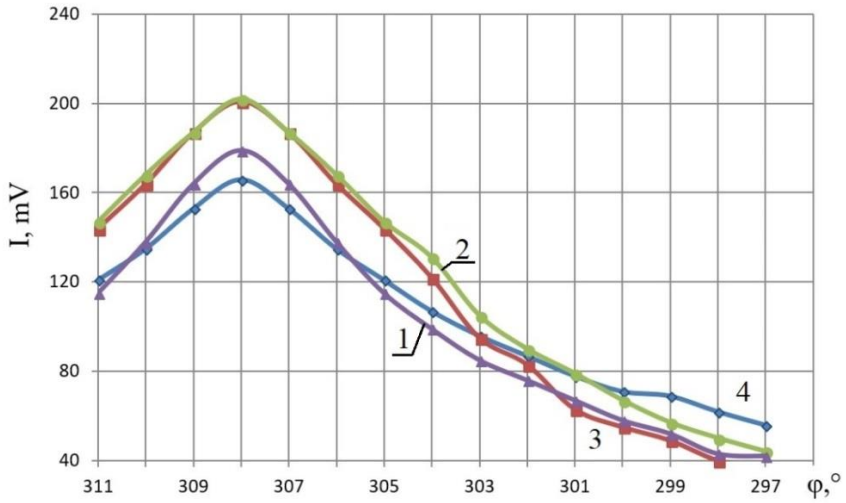


Рис.3. Изменение интенсивности отражения от угла падения луча лазера для покрытий без защитного слоя: 1 - эталонный образец; 2, 3, 4 - образцы с микросферами соответственно диаметром 90, 78, 56 мкм

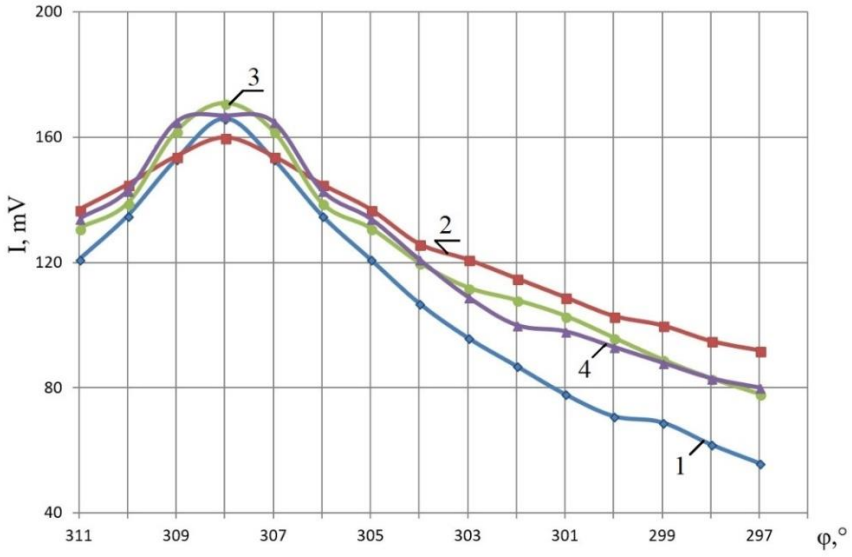


Рис.4. Изменение интенсивности отражения от угла падения луча для покрытий с защитным слоем толщиной 70 мкм: 1 - эталонный образец; 2, 3, 4 - образцы с микросферами соответственно диаметром 90, 78, 56

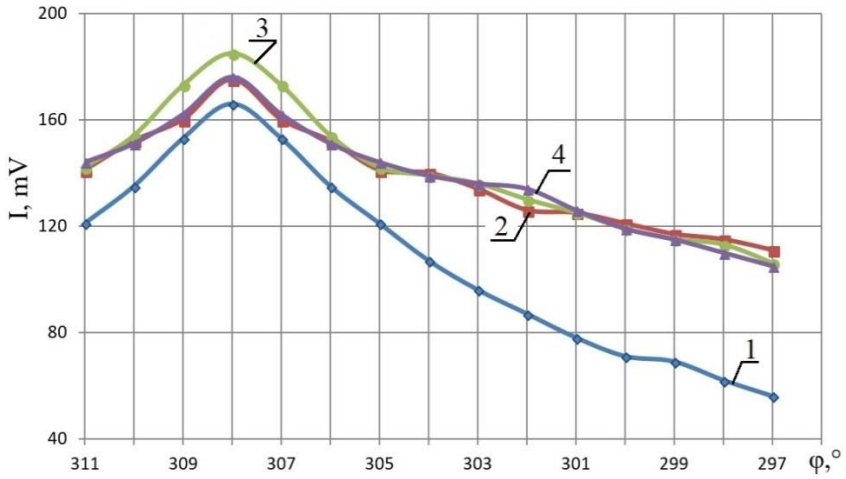


Рис.5. Изменение интенсивности отражения от угла падения луча для покрытий с защитным слоем толщиной 200 мкм: 1 - эталонный образец; 2, 3, 4 - образцы с микросферами соответственно диаметром 90, 78, 56 мкм

Видно, что диаметр микросфер и толщина защитного слоя заметно влияют на изменение интенсивности световозвращения покрытий.

На рисунках 6-9 представлены данные, показывающие изменение интенсивности отражения покрытия от угла падения луча лазера при использовании различных видов отражающего слоя (фольгированный алюминий и фольгированный лавсан без защитного слоя и с защитным слоем различной толщины).

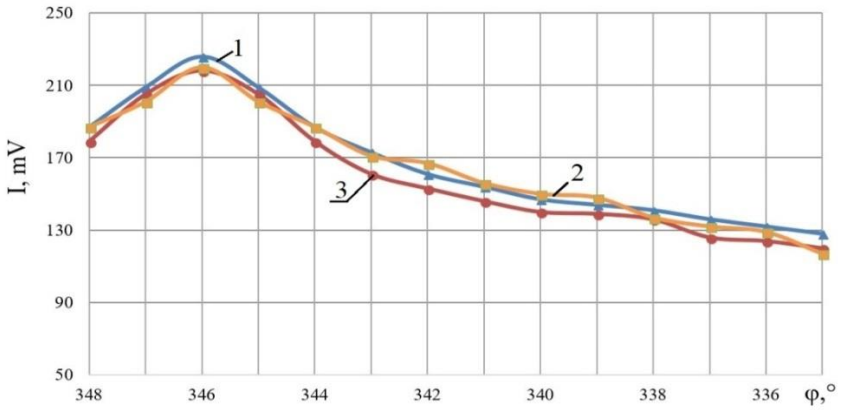


Рис.6. Изменение интенсивности отражения от угла падения луча для покрытий с отражающим слоем в виде фольгированного алюминия без защитного слоя: 1, 2, 3 – покрытия с микросферами диаметром соответственно 90, 78, 56 мкм

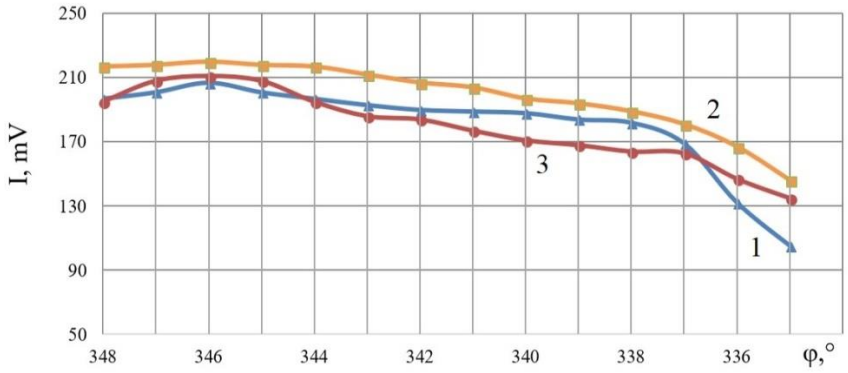


Рис.7. Изменение интенсивности отражения от угла падения луча для покрытий с отражающим слоем в виде фольгированного лавсана без защитного слоя: 1, 2, 3 – покрытия с микросферами диаметром соответственно 90, 78, 56 мкм

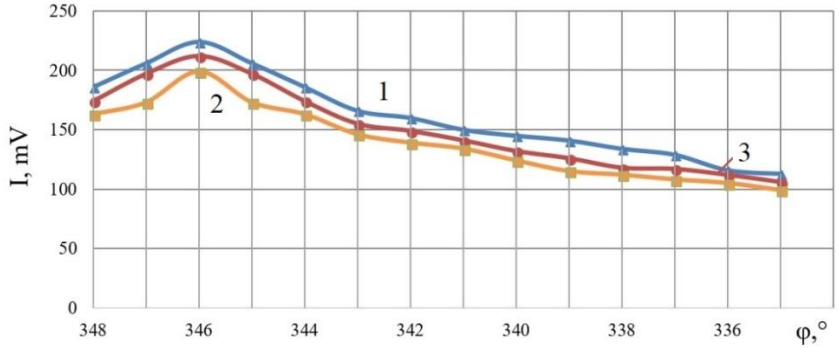


Рис.8. Изменение интенсивности отражения от угла падения луча для покрытий с отражающим слоем в виде фольгированного алюминия и защитным слоем: 1, 2, 3 – покрытия с микросферами соответственно диаметром 90, 78, 56 мкм

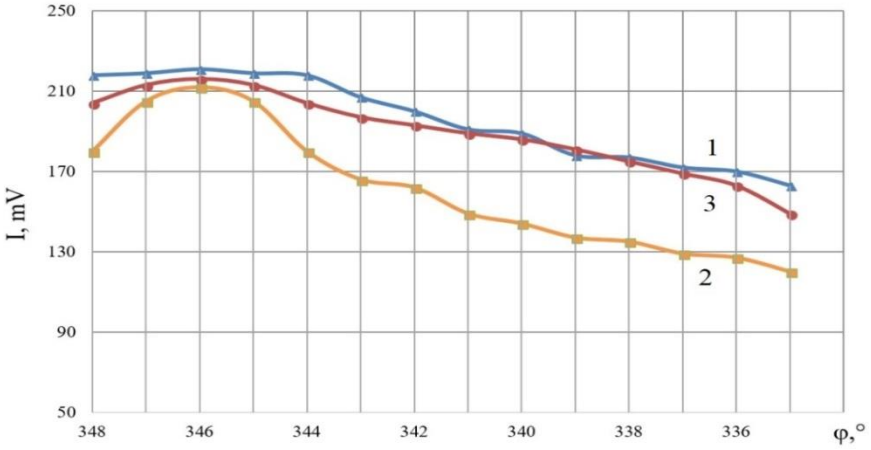


Рис.9. Изменение интенсивности отражения от угла падения луча для покрытий с отражающим слоем в виде фольгированного лавсана и защитным слоем: 1, 2, 3 – покрытия с микросферами соответственно диаметром 90, 78, 56 мкм

Из представленных данных видно, что более высоким значением интенсивности отражения обладают образцы, полученные с использованием фольгированного алюминия в виде отражающей поверхности с «закапсулированными» в ячейках микросферами.

Таким образом, предложены различные варианты технологического процесса получения СВП. Определен характер изменения интенсивности отражения от угла падения луча лазера для покрытий с отражающим слоем на основе фольгированных алюминия и лавсана без защитного слоя, а также с защитным слоем на основе полиэтилентерефталатной пленки различной толщины. Установлен характер изменения величины интенсивности отражения от типа отражающего слоя. Разработанные СВП с заданными светотехническими характеристиками могут быть использованы во многих отраслях промышленности, в том числе в дорожном строительстве для разметки разделительных полос, изготовления катафотов и т.п.

Библиографический список:

1. Беляков Ю.М., Зверев Э.В., Галимов Э. Р., Тукбаев Э.Е. Оптическая модель световозвращателей с микросферическими отражателями. Известия Вузов. Проблемы энергетики, №5-6, 2007. - С. 129-133.
2. Галимов Э.Р., Лейченко Ю.А., Пряхин Ю.А., Тукбаев Э.Е. Поиск способов изготовления и исследование характеристик световозвращающих покрытий с микросферами. Материалы международной конференции «Прикладная оптика-2016». - СПб.: 2016. – С. 67-70.
3. Галимов Э.Р., Тукбаев Э.Е., Пряхин Ю.А., Галимова Н.Я. Разработка технологии нанесения световозвращающих покрытий с заданными свойствами. Материалы международной научно-технической конференции «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование, материалы-2015». - Казань: Фолиант, Ч.1, 2015. - С. 61-65.
4. Патент РФ № 2011135509 от 25.08.2011. Устройство для нанесения микросферических световозвращающих частиц в электростатическом поле.
5. Пряхин Ю.А., Сабитов Р.С. Исследование эффекта экранирования на индикатрису отражения световозвращающих покрытий с микросферами». Материалы XI международной конференции «Прикладная оптика-2014», Ч.3, 2014. - С. 114-116.
7. Холодкова И.К., Калентьев В.К., Гарипов Р.М., Крикуненко Р.И. Световозвращающие пленки на полимерной основе (обзор). Вестник КНИТУ, №11, 2012. – С. 144 – 149.

References:

1. Belyakov Yu.M., Zverev E.V., Galimov E.R., Tukbayev E.E. Optical model of light reflectors with microspherical reflectors. News of universities. Problems of Energy, № 5-6, 2007. - p. 129-133.
2. Galimov, E.R., Leichenko, Yu.A., Pryakhin, Yu.A., Tukbaev, E.E. Search for methods of manufacturing and studying the characteristics of retroreflective coatings with microspheres. Proceedings of the international conference "Applied Optics-2016". - SPb.: 2016. - p. 67-70.
3. Galimov, E.R., Tukbayev, E.E., Pryakhin, Yu.A., Galimov, N.Ya. Development of technologies for the application of retroreflective coatings with desired properties. Materials of the international scientific-technical conference "Innovative machine-building technologies, equipment, materials-2015". - Kazan: Foliant, Part 1, 2015. - p. 61-65.
4. Patent of the Russian Federation No. 2011135509 dated 08.25.2011. A device for applying microspherical retroreflective particles in an electrostatic field.
5. Pryakhin Yu.A., Sabitov R.S. Investigation of the effect of shielding on the indicatrix of reflections of retroreflective coatings with microspheres ". Proceedings of the XI International Conference "Applied Optics-2014", Part 3, 2014. - P. 114-116.
6. Kholodkova I.K., Kalentiev V.K., Garipov R.M., Krikunenko R.I. Retroreflective films on a polymeric basis (review). Bulletin of KNRTU, №11, 2012. - p. 144 - 149.

УДК 691.175.5/.8

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

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

ЧЕРНОВ Алексей Николаевич, аспирант кафедры строительных конструкций Национального исследовательского Мордовского государственного университета им.Н.П.Огарёва, Саранск, Россия

АНДРОНЫЧЕВ Даниил Олегович, 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

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

CHERNOV Alexey N., postgraduate student of the Department of building constructions of National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

ANDRONICHEV Daniil O., postgraduate student of the Department of building constructions of National Research Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

ИЗМЕНЕНИЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ РАЗЛИЧНОЙ ЦВЕТОВОЙ НАСЫЩЕННОСТИ В ПРОЦЕССЕ КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ*

CHANGE OF VARIOUS COLOR SATURATION EPOXY COMPOSITES COLORIMETRIC CHARACTERISTICS DURING CLIMATIC AGING*

Приведены результаты исследования декоративных характеристик эпоксидных композитов различного цвета в ходе климатического старения. Установлено влияние вида отверждающей системы на атмосферостойкость полимерных материалов. Предложены математические модели, описывающие изменение полного цветового различия эпоксидных композитов в зависимости от длительности экспонирования, а также суммарных значений солнечной радиации, ультрафиолета диапазонов А и В.

Библиография – 18 ссылок.

It is shows the research results of different color epoxy composites decorative characteristics during climatic aging. It is found the influence of curing system type on the weathering of polymeric materials. It is proposed the mathematical models describing the change in the epoxy composites total color difference as a function of exposure duration, and values of total solar radiation, ultraviolet ranges A and B.

References – 18 ref.

Ключевые слова: защитно-декоративные покрытия, эпоксидные связующие, отвердители, интенсивность солнечной радиации, ультрафиолетовое излучение.

Key words: protective and decorative coatings, epoxy resins, hardeners, intensity of solar radiation, ultraviolet radiation.

В последние десятилетия в мире произошли существенные качественные изменения в строительной отрасли – расширилась номенклатура выпускаемой продукции, в том числе составов полимерных покрытий, используемых для повышения несущей способности строительных конструкций, а также декоративной привлекательности зданий и сооружений. Однако проблема обеспечения надежности и долговечности строительных конструкций с защитно-декоративными покрытиями все также актуальна.

Появление новых видов полимерных связующих и отвердителей приводит к необходимости установления их эксплуатационной стойкости, в том числе в натурных условиях эксплуатации. К одним из наиболее перспективных полимерных материалов на сегодняшний день следует отнести композиты на основе эпоксидных связующих [1-3]. Однако, несмотря на высокие прочностные и адгезионные характеристики, эпоксидные композиты обладают недостаточно высокой стабильностью свойств во времени [4-6]. Действие тепла, влаги, солнечного света и кислорода инициирует процессы деструкции в композите, создавая условия для его старения [3, 4]. Об интенсивном протекании процессов деградации в условиях действия климатических факторов может

свидетельствовать не только снижение физико-механических качеств, но и изменение цветовых характеристик [7-12].

В натурных условиях на интенсивность деградационных процессов наибольшее влияние оказывает влажность и температура, а также их изменение в процессе эксплуатации. Однако ряд исследований показал, что температура, которую приобретает поверхность образцов в результате нагрева солнечным излучением, является более важным параметром, чем температура окружающего воздуха [13-16].

На сегодняшний день появились эпоксидные смолы и отверждающие системы, имеющие, согласно данным производителей, лучшие, по сравнению с традиционной эпоксидной смолой ЭД-20, реологические характеристики. Современные составы эпоксидных связующих имеют пониженную вязкость и большую жизнеспособность, что позволяет повысить технологические показатели, а также снизить вероятность отслоения наносимых покрытий за счет более глубокого проникновения состава в структуру основания. Однако для оценки их реальной климатической стойкости необходимо проведение дополнительных натурных испытаний.

В рамках данного экспериментального исследования были изготовлены образцы полимерных связующих на основе низковязкой эпоксидной смолы Этал-247 и различных отвердителей – Этал-1472, Этал-45 TZ2, Этал-2МК, а также образцы двухкомпонентного полимерного покрытия для полов «ДэнсТоп ЭП 500». В зависимости от используемых компонентов получены композиты, имеющие различный цвет – соответственно, черный, коричневый, прозрачный и серый (табл.1).

Таблица 1

Составы исследуемых полимерных композитов

Номер состава	Цвет композита	Вид эпоксидного связующего	Вид отвердителя
1	Черный	Этал-247	Этал-1472
2	Коричневый	Этал-247	Этал-45TZ2
3	Серый	ДэнсТоп ЭП 500	
4	Прозрачный	Этал-247	Этал-2МК

Экспонирование исследуемых образцов в натурных условиях проводилось с апреля 2015 на климатической площадке эколого-метеорологической лаборатории Национального исследовательского Мордовского государственного университета им.Н.П.Огарёва. Лаборатория оснащена автоматической станцией контроля (АСК), позволяющей проводить круглосуточный мониторинг (каждые 20 минут) воздействия метеорологических параметров (температура и влажность воздуха, атмосферное давление, направление и скорость ветра и т.д.) и загрязняющих веществ [17].

Фиксирование дозы ультрафиолета диапазонов А (315÷400 нм) и В (280÷315 нм), а также суммарной солнечной радиации происходило каждые 10 минут. Для оценки изменения относительной влажности и температуры поверхности образцов использовалась система мониторинга на основе беспроводных датчиков DS 1923-F5, работающих в автоматическом режиме с возможностью последующей передачи собранной информации на ПК.

На основе полученных результатов были построены графики интенсивности солнечной радиации, суммарной дозы ультрафиолета А и В, а также графики изменения температуры поверхности образцов различного цвета в зависимости от температуры воздуха. Анализ результатов, представленных на рисунке 1, позволяет сделать вывод о существовании близкой к линейной корреляционной зависимости между температурами поверхности образцов $T_{\text{пов.}}$ и окружающего воздуха $T_{\text{в}}$ (рис. 1), описываемой уравнением вида:

$$T_{\text{пов.}} = b \cdot T_{\text{в}} + a, \qquad (1)$$

где a и b – коэффициенты, получаемые по результатам экспериментальных исследований.

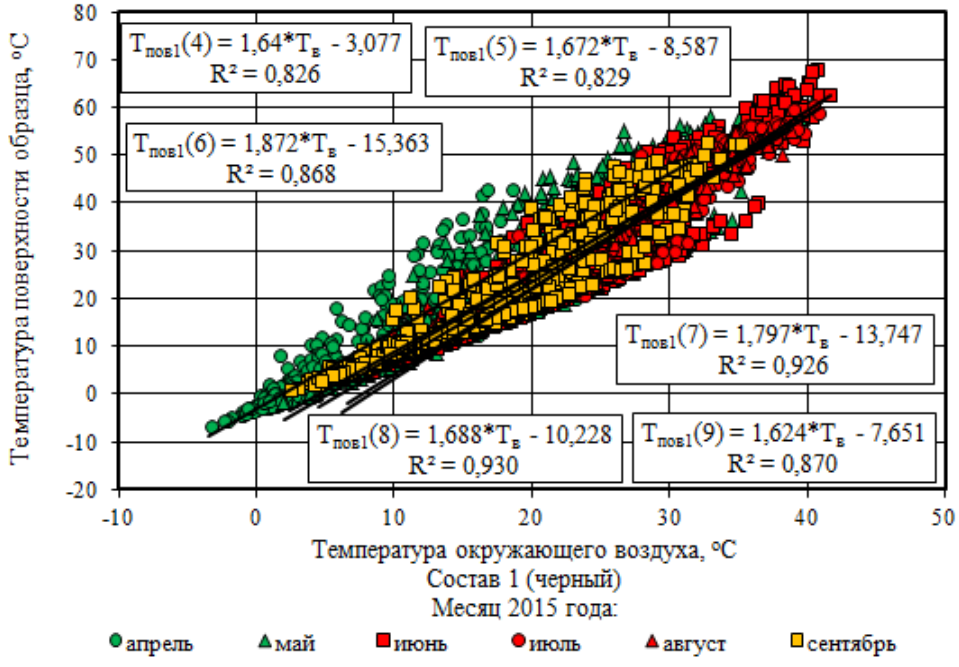


Рис.1. Корреляционная зависимость между температурами окружающего воздуха и поверхности полимерного композита состава 1 (черный) в зависимости от месяца натурного экспонирования

Из анализа графиков зависимости между температурой окружающего воздуха и приростом температуры поверхности образцов в зависимости от месяца экспонирования (рис.2) установлено, что в различные периоды при одной

и той же температуре воздуха прирост температуры может варьироваться в достаточно широком диапазоне – от -5 до 30 °С, что свидетельствует о наличии других факторов, влияющих на дополнительный разогрев поверхности.

Разница температуры поверхности и температуры воздуха существенно меняется на протяжении суток, о чем свидетельствуют графики влияния времени суток на значения максимального разогрева поверхности полимерных композитов в зависимости от месяца экспонирования (рис. 3). Наибольшие значения прироста температур наблюдаются в дневные часы, когда интенсивность актинометрических параметров максимальна. В ночное время суток, когда влияние солнечной радиации и ультрафиолета практически отсутствует, температура поверхности образцов снижается до температуры окружающего воздуха, что подтверждает первоочередное влияние актинометрических параметров на дополнительный разогрев поверхности эпоксидных композитов. Наибольшие значения прироста температур (28 °С) зафиксированы (рис.3) для состава 1 черного цвета, а наименьшие – для композита на основе отвердителя Этал-2МК, формирующего прозрачное покрытие, отражающее существенно большую часть солнечной радиации. Таким образом, уровень перегрева поверхности зависит от поглощённой солнечной радиации и существенно ниже для более светлых образцов.

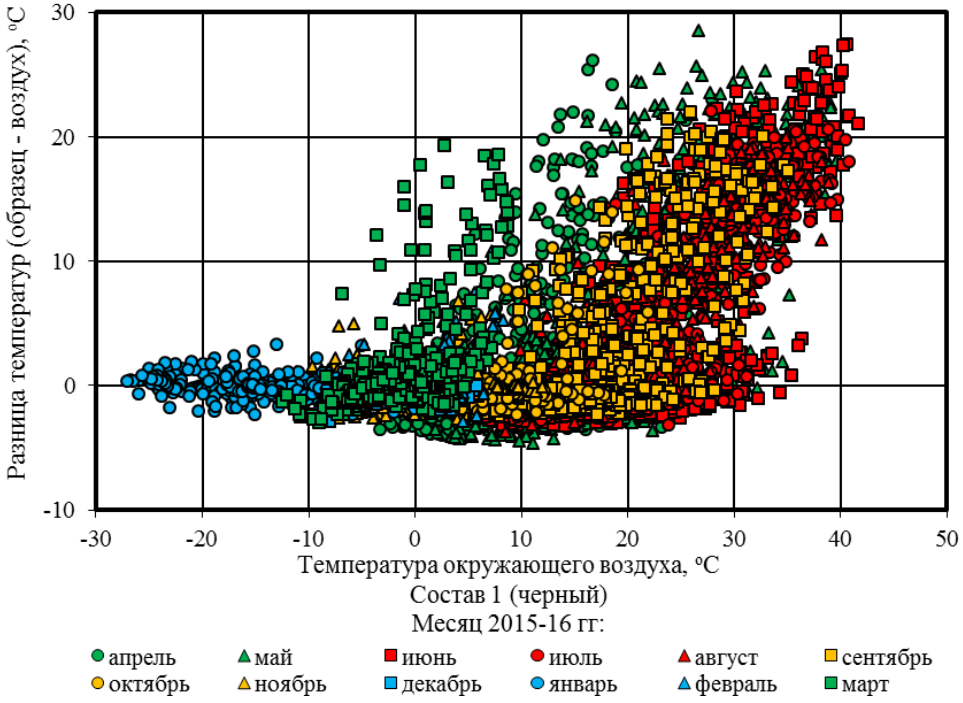


Рис.2. Корреляционная зависимость между температурой окружающего воздуха и приростом температуры на поверхности образца (состав 1 черный) в зависимости от месяца натурного экспонирования

При анализе изменения температуры дополнительного разогрева поверхности выявлено, что максимальный прирост температуры для образца черного цвета наблюдается в июне, а также в мае, когда интенсивность актинометрических параметров практически достигает летнего уровня (рис.4), а средние температуры воздуха еще не очень высоки.

Количественная оценка декоративных характеристик производилась с использованием программного комплекса «Статистический анализ цветовых составляющих лакокрасочных покрытий» [18]. Для сканирования образцов использовался полноцветный планшетный сканер Epson Perfection V330 разрешением 2400 dpi; площадь сканируемой поверхности составляла 80×100 мм, что соответствовало анализу более 71 млн. пикселей.

Количественное описание цвета производилось с использованием субтрактивной цветовой модели CMYK, позволяющей оценить отражаемое световое излучение и яркость. Цветовая насыщенность и полная цветовая насыщенность (с учетом яркости) определялись по формулам:

$$E_{CMYK} = \sqrt{S_C^2 + S_M^2 + S_Y^2 + S_K^2}, \quad (2)$$

$$E_{CMYKH} = \sqrt{S_C^2 + S_M^2 + S_Y^2 + S_K^2 + S_H^2}, \quad (3)$$

где S_C, S_M, S_Y, S_K *и* S_H – цветовое различие по насыщенности голубой, пурпурной, желтой, черной составляющих и яркости.

Цветовые различия по насыщенности находились путем сравнения исследуемого состава с абсолютно белым с максимальной плотностью распределения

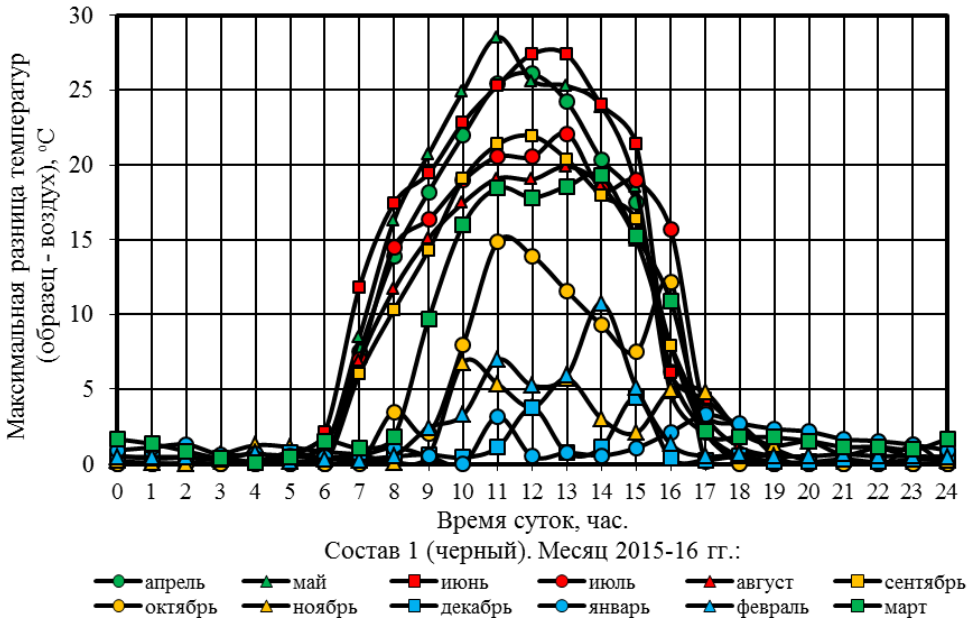
$$(f(X) = 100\%) \text{ при } X = 255 \quad (3)$$

$$S_p = \sum_{i=0}^{255}(255 - X_{pi}) \cdot f(X_{pi}) \Big/ (255 \cdot 100), \quad (4)$$

где X_{pi} – уровень цветовой составляющей, изменяющийся от 0 до 255;

$f(X_{pi})$ – плотность распределения.

а)



б)

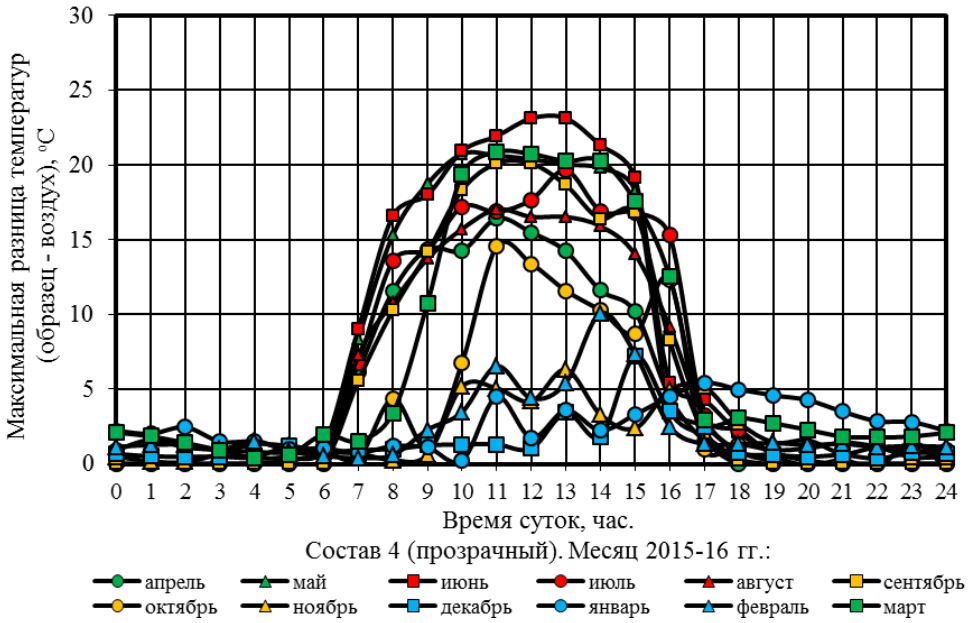


Рис.3. Влияние времени суток на значения максимального перегрева поверхности полимерных композитов в зависимости от месяца экспонирования: а – состав 1 (черный); б – состав 4 (прозрачный)

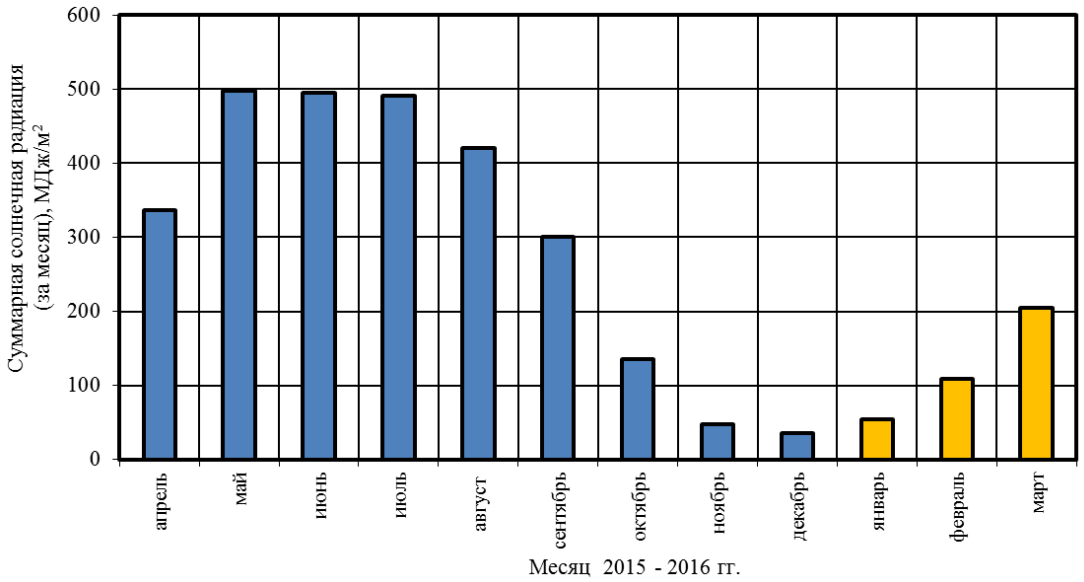


Рис.4. Изменение суммарной солнечной радиации в зависимости от месяца экспонирования

Для оценки комплексного изменения цветовых характеристик полимерных композитов в процессе старения с помощью метода прямого сканирования использовались значения полного цветового различия и цветового различия (без учета яркости):

$$\Delta E_{CMYKH} = \sqrt{(\Delta S_C^t)^2 + (\Delta S_M^t)^2 + (\Delta S_Y^t)^2 + (\Delta S_K^t)^2 + (\Delta S_H^t)^2} \quad (5)$$

$$\Delta E_{CMYK} = \sqrt{(\Delta S_C^t)^2 + (\Delta S_M^t)^2 + (\Delta S_Y^t)^2 + (\Delta S_K^t)^2}, \quad (6)$$

где ΔS_C^t, ΔS_M^t, ΔS_Y^t, ΔS_K^t, ΔS_H^t – изменение цветового различия по насыщенности в процессе экспонирования соответственно для голубой, пурпурной, желтой, черной составляющих и яркости:

$$\Delta S_C^t = S_C^{t=0} - S_C^t;\ \Delta S_M^t = S_M^{t=0} - S_M^t;\ \Delta S_Y^t = S_Y^{t=0} - S_Y^t;$$
$$\Delta S_K^t = S_K^{t=0} - S_K^t;\ \Delta S_H^t = S_H^{t=0} - S_H^t. \quad (7)$$

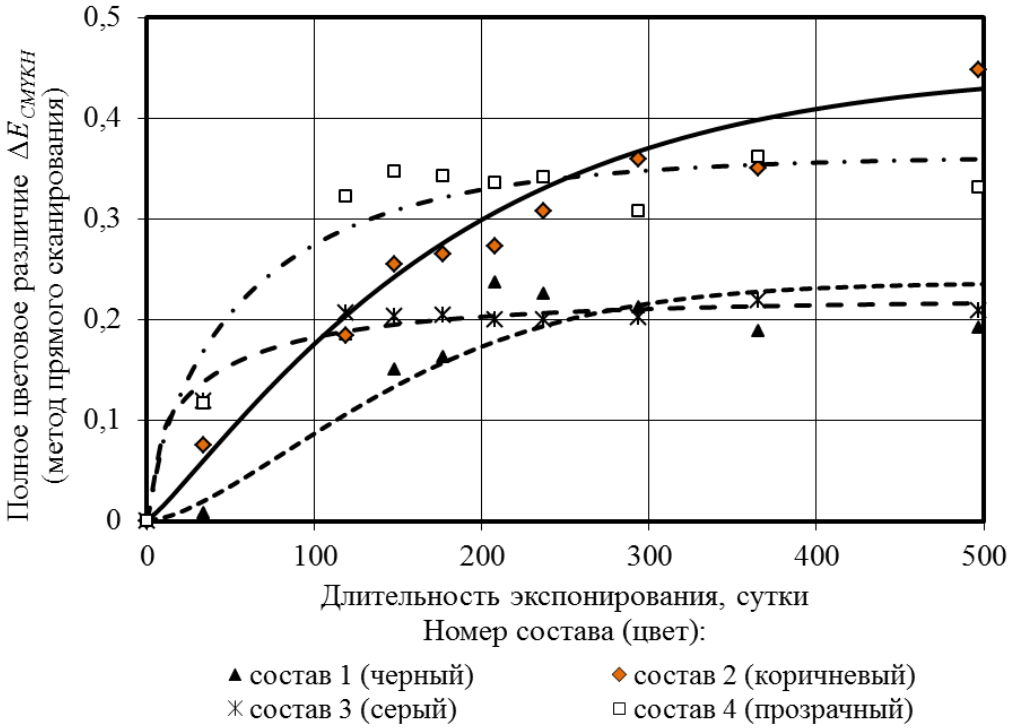
Кривые, описывающие изменение полного цветового различия ΔE_{CMYKH} в зависимости от длительности экспонирования, суммарной солнечной радиации, ультрафиолетовых излучений диапазона А и В, приведены на рис. 5, 6. Для описания полученных цветовых насыщенностей использовалась экспоненциальная зависимость вида:

$$\Delta E_t^X = \Delta E_{max}(1 - \exp(-\alpha_X \cdot X^{\beta_X}), \quad (8)$$

где ΔE_{max}, α_X, β_X – коэффициенты уравнения, зависящие от состава исследуемого композита; X – переменный фактор, отождествляемый в зависимости от вида анализируемых кривых с длительностью экспонирования (T, сутки), суммарной солнечной радиацией (Q, МДж/м^2) или суммарным

ультрафиолетовым излучением диапазона А (U_A, МДж/м^2) и В (U_B, кДж/м^2). Числовые значения коэффициентов уравнения (8), определенные методом наименьших квадратов, приведены в табл.2.

а)



б)

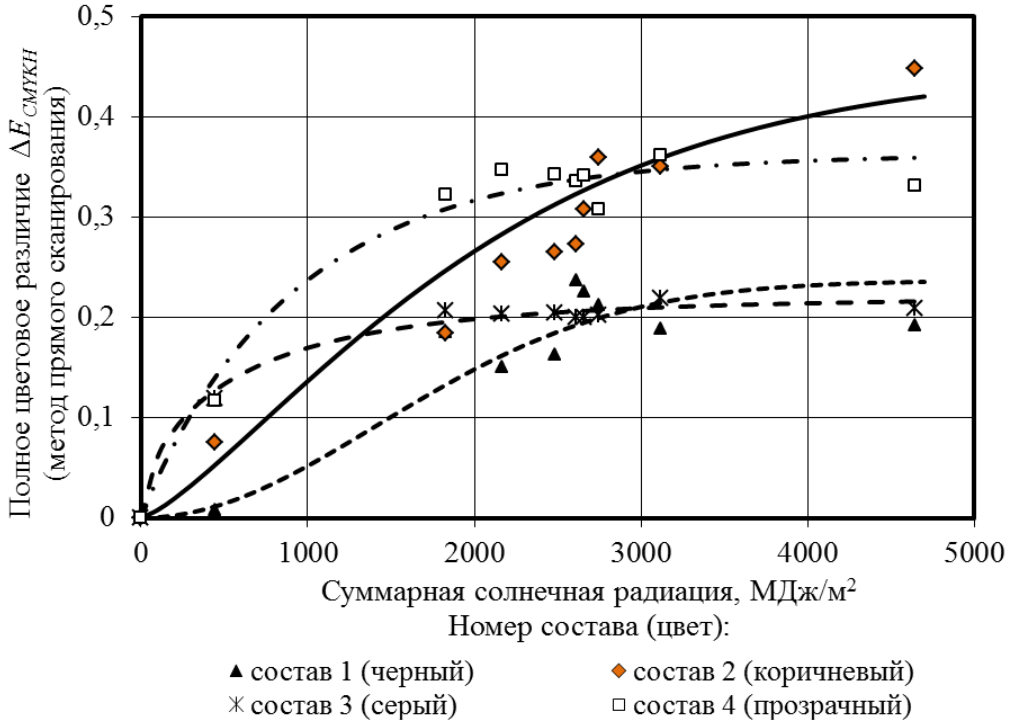
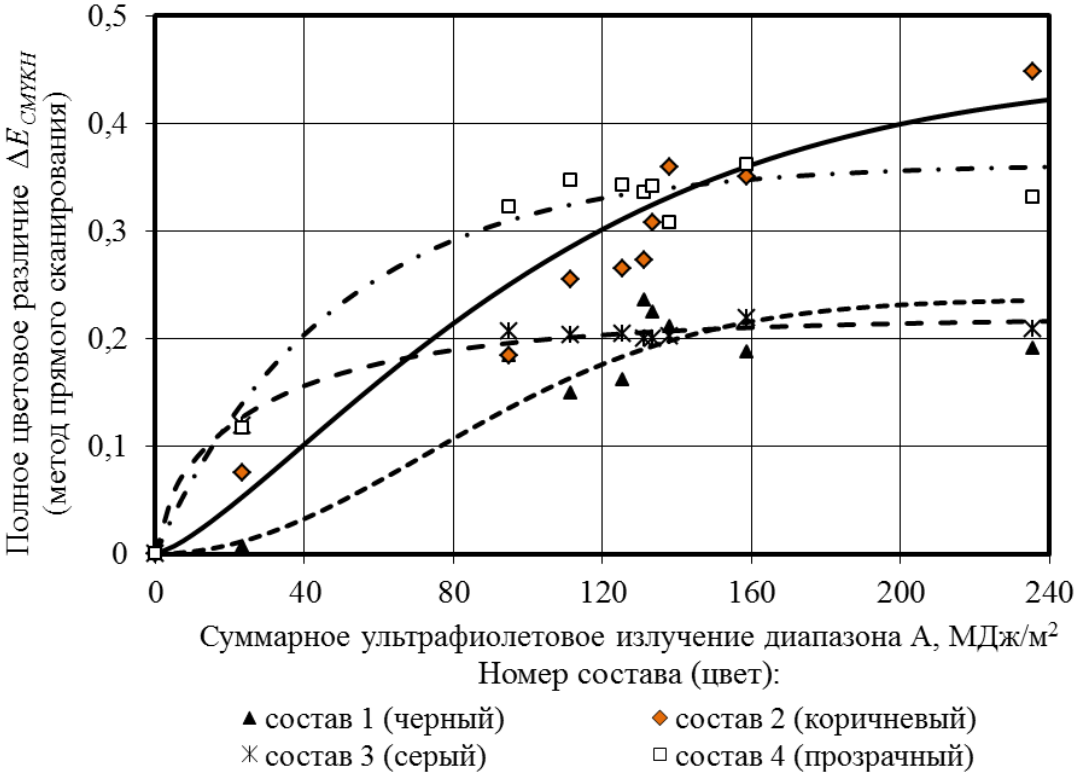


Рис.5. Изменение полного цветового различия эпоксидных композитов в условиях воздействия климатических факторов в зависимости от длительности экспонирования (а) и суммарной солнечной радиации (б)

а)



б)

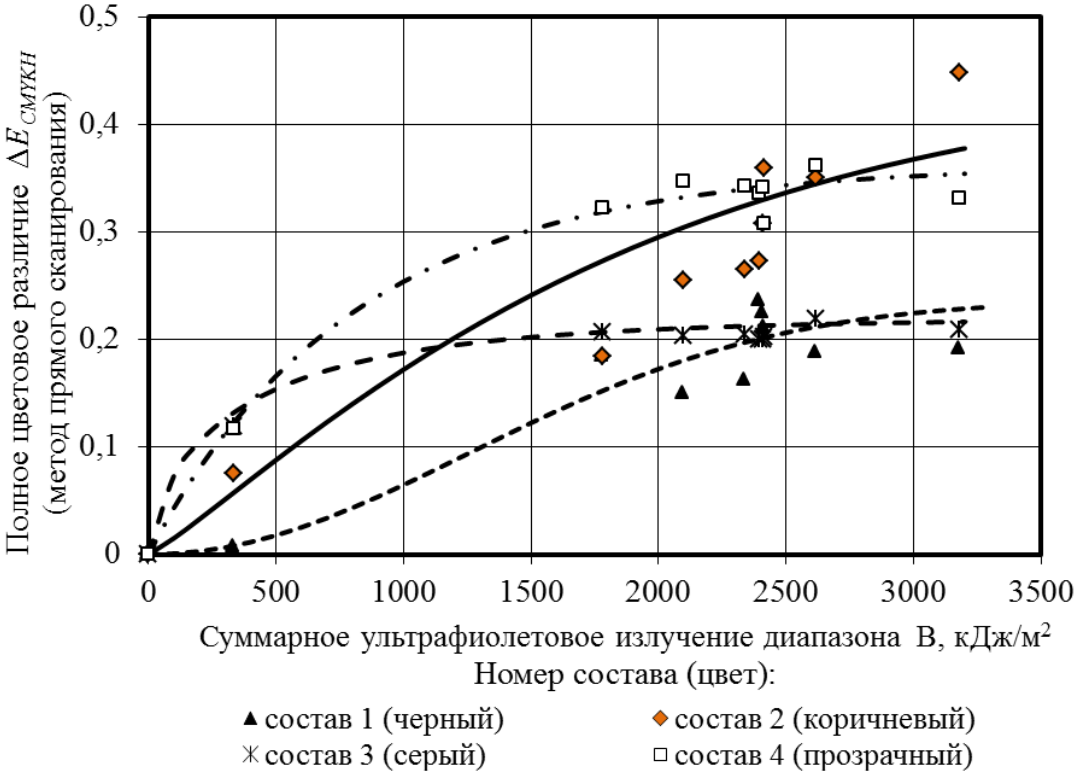


Рис.6. Изменение полного цветового различия эпоксидных композитов в условиях воздействия климатических факторов в зависимости от длительности интенсивности ультрафиолетовых излучений диапазона А (а) и В (б)

Таблица 2

Значения коэффициентов уравнения (7), описывающего влияние длительности экспонирования (T), интенсивности суммарной солнечной радиации (Q), ультрафиолетовых излучений диапазонов А и В (U_A, U_B) на цветовые различия эпоксидных композитов, экспонированных в натурных условиях г.Саранск

Номер состава	Вид эпоксидного композита (цвет)	Переменный фактор	Значения коэффициентов уравнения (7)			
			α_X	β_X	ΔE_{max}	R^2
Полное цветовое различие (с учетом яркости)						
1	Этал-247 + Этал-1472 (черный)	T, сутки	$4{,}035\times10^{-4}$	1,527	0,236	0,773
		Q, МДж/м^2	$2{,}612\times10^{-7}$	1,992	0,236	0,857
		U_A, МДж/м^2	$8{,}595\times10^{-5}$	2,021	0,236	0,857
		U_B, кДж/м^2	$2{,}502\times10^{-6}$	2,035	0,236	0,887
2	Этал-247 + Этал-45TZ2 (коричневый)	T, сутки	$2{,}584\times10^{-3}$	1,142	0,449	0,993
		Q, МДж/м^2	$4{,}274\times10^{-5}$	1,309	0,449	0,985
		U_A, МДж/м^2	$1{,}882\times10^{-3}$	1,333	0,449	0,985
		U_B, кДж/м^2	$1{,}719\times10^{-4}$	1,150	0,449	0,970
3	ДэнсТоп ЭП 500 (серый)	T, сутки	$1{,}500\times10^{-1}$	0,537	0,220	0,997
		Q, МДж/м^2	$1{,}562\times10^{-2}$	0,659	0,220	0,999
		U_A, МДж/м^2	$1{,}036\times10^{-4}$	0,674	0,220	0,999
		U_B, кДж/м^2	$1{,}806\times10^{-2}$	0,652	0,220	0,999
4	Этал 247 + Этал-2МК (прозрачный)	T, сутки	$4{,}494\times10^{-2}$	0,749	0,363	0,991
		Q, МДж/м^2	$1{,}411\times10^{-3}$	0,959	0,363	0,996
		U_A, МДж/м^2	$2{,}238\times10^{-2}$	0,978	0,363	0,996
		U_B, кДж/м^2	$1{,}426\times10^{-3}$	0,975	0,363	0,998
Цветовое различие (без учета яркости)						
1	Этал-247 + Этал-1472 (черный)	T, сутки	$3{,}881\times10^{-4}$	1,538	0,224	0,782
		Q, МДж/м^2	$2{,}447\times10^{-7}$	2,003	0,224	0,863
		U_A, МДж/м^2	$8{,}300\times10^{-5}$	2,032	0,224	0,863
		U_B, кДж/м^2	$2{,}385\times10^{-7}$	2,044	0,224	0,891
2	Этал-247 + Этал-45TZ2 (коричневый)	T, сутки	$2{,}462\times10^{-3}$	1,149	0,449	0,993
		Q, МДж/м^2	$3{,}947\times10^{-5}$	1,318	0,449	0,985
		U_A, МДж/м^2	$1{,}782\times10^{-3}$	1,342	0,449	0,985
		U_B, кДж/м^2	$1{,}601\times10^{-4}$	1,157	0,449	0,970
3	ДэнсТоп ЭП 500 (серый)	T, сутки	$1{,}308\times10^{-1}$	0,581	0,200	0,996
		Q, МДж/м^2	$9{,}216\times10^{-3}$	0,740	0,200	0,999
		U_A, МДж/м^2	$7{,}704\times10^{-2}$	0,756	0,200	0,999
		U_B, кДж/м^2	$9{,}967\times10^{-3}$	0,743	0,200	0,999
4	Этал 247 + Этал-2МК (прозрачный)	T, сутки	$6{,}128\times10^{-2}$	0,682	0,363	0,987
		Q, МДж/м^2	$2{,}374\times10^{-3}$	0,886	0,363	0,993
		U_A, МДж/м^2	$3{,}053\times10^{-2}$	0,903	0,363	0,993
		U_B, кДж/м^2	$1{,}978\times10^{-3}$	0,926	0,363	0,995

Полученные значения коэффициентов детерминации свидетельствуют о возможности математического описания процесса климатического старения полимерных материалов. За исключением состава на основе отвердителя Этал-1472, кривые изменения цветовых различий эпоксидных композитов с высокой степенью точности ($R^2 = 0{,}970 \div 0{,}999$) описываются с помощью экспоненциального уравнения (7) вне зависимости от варьируемого фактора.

Коэффициент детерминации для кривых изменения колориметрических показателей состава Этал-247+Этал-1472 варьируется в интервале $0{,}773 \div 0{,}891$, повышаясь в случае использования в качестве варьируемых факторов суммарной солнечной радиации и ультрафиолетовых излучений диапазона А и В. Это свидетельствует о большем влиянии интенсивности климатических факторов на изменение декоративных характеристик полимерных композитов по сравнению с длительностью экспонирования, что подтверждает актуальность количественного определения актинометрических параметров при натурном экспонировании.

Выявлено, что характер изменения декоративных характеристик эпоксидных композитов также во многом зависит от типа используемого отвердителя. Так, для состава, отверждаемого Этал-1472, зафиксировано наименьшее изменение колориметрических характеристик по сравнению с другими составами на основе эпоксидной смолы Этал-247, причем стабилизация цветовых различий рассматриваемого композита произошла уже в возрасте 200 сут., что соответствует уровню суммарной солнечной радиации 2500÷2700 МДж/м^2. Стабилизация свойств состава Этал-247+Этал-2МК происходит после существенно большего изменения декоративных характеристик, однако, значительно раньше по времени – уже после 100 сут. натурного экспонирования. При этом значительное расхождение в длительности экспонирования сопровождается гораздо меньшим различием в значениях суммарной солнечной радиации и ультрафиолетового излучения диапазонов А и В. Эпоксидный композит на основе отвердителя Этал-45TZ2 характеризуется непрерывным изменением декоративных показателей на всём протяжении натурного экспонирования. Вероятно, стабилизация значений цветовых различий данного состава произойдёт на более высоком уровне поглощенного солнечного излучения.

Следует отметить, что составы ДэнсТоп ЭП 500 и Этал-247+Этал-2МК обладают схожим характером изменения свойств, а также близкими по своим показателям характеристическими точками, в которых происходит достижение максимального значения цветовых различий с их последующей стабилизацией на определенном уровне. Это позволяет выдвинуть предположение о существовании для всех эпоксидных композитов ряда общих принципов изменения декоративных свойств, позволяющих описывать процесс

климатического старения на основании зависимости, различающихся параметрами точки стабилизации и уровнем изменения цветовых характеристик, что также подтверждает важность сбора количественных значений действующих факторов окружающей среды.

Таким образом, в результате проведенных исследований оценено влияние показателей окружающей среды на изменение колориметрических характеристик эпоксидных композитов. Полученные математические модели характеризуются высокими коэффициентами детерминации, прежде всего для кривых, описывающих зависимость цветовых различий от значений суммарной солнечной радиации и ультрафиолета диапазона А и В, что подтверждает перспективность их использования в процессе оценки климатической стойкости полимерных материалов.

**** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-01008 «Исследование сезонности влияния климатических факторов на закономерности старения полимерных композиционных материалов и защитно-декоративных покрытий строительных конструкций на их основе».***

Библиографический список:

1. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: Дом печати, 2004, 446 с.
2. Селяев В.П. Полимербетоны: монография / В.П. Селяев, Ю.Г. Иващенко, Т.А. Низина. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2016, 284 с.
3. Низина Т. А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007, 258с.
4. Павлов И. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. – М.: Химия, 1982, 220 с.
5. Селяев В.П., Низина Т.А., Е.А. Егунова Сопротивление полиуретановых композитов действию УФ-облучения // Региональная архитектура и строительство. – Пенза: Изд-во ПГУАС, 2012. № 1. С. 4- 9.
6. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1988. 272 с.
7. Низин Д.Р., Артамонов Д.А., Чернов А.Н., Низина Т.А. Результаты натурных испытаний полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих // Огарёв-online. Раздел «Технические науки». 2014. Спецвыпуск. Режим доступа: http://journal.mrsu.ru/arts/rezultaty-naturnykh-ispytanijj-polimernykh-kompozicionnykh-materialov-na-osnove-ehpoksidnykh-svyazuyushhikh.
8. Низина Т.А., Старцев В.О., Низин Д.Р., Молоков М.В., Артамонов Д.А. Исследование изменения цветовых характеристик модифицированных эпоксидных композитов, экспонированных в условиях морского климата // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: материалы Всеросс. науч.-техн. конф., Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2014. С. 107-114.
9. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Артамонов Д.А. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих // Региональная архитектура и строительство, 2015. № 1. С. 34-42.
10. Низина Т.А., Старцев В.О., Селяев В.П., Старцев О.В., Низин Д.Р. Анализ влияния актинометрических параметров на интенсивность изменения цветовых характеристик эпоксидных композитов в условиях морского климата // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, 2015. № 5. С. 95-101.
11. Старцев В.О., Низина Т.А., Старцев О.В. Цветовой критерий климатического старения эпоксидного полимера // Пластические массы, 2015. № 7-8. С. 45-48.
12. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Чернов А.Н. Моделирование влияния актинометрических параметров на изменение декоративных характеристик эпоксидных композитов, экспонированных в натурных условиях // Региональная архитектура и строительство. 2015. № 2. С. 27-36.
13. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения // Деформация и разрушение материалов, 2011. № 1. С. 34-40.
14. Старцев О.В., Медведев И.М., Кротов А.С., Панин С.В. Зависимость температуры поверхности образцов от характеристик климата при экспозиции в натурных условиях // Коррозия: материалы, защита, 2013. № 7. С. 43-47.
15. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Чернов А.Н. Влияние цвета полимерных композиционных материалов на режим эксплуатации защитно-декоративных

покрытий в условиях воздействия натурных климатических факторов // Региональная архитектура и строительство, 2016. № 1. С. 59–67.

16. Низина Т.А., Чернов А.Н., Низин Д.Р., Попова А.И. Влияние цвета эпоксидных композитов на изменение колориметрических характеристик в процессе натурного экспонирования // Вестник МГСУ. 2016. № 7. С. 67-80.
17. Низина Т.А., Селяев В.П. Материальная база вуза как инновационный ресурс развития национального исследовательского университета // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: материалы Всеросс. науч.-техн. конф. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2014. С. 115-121.
18. Селяев В. П., Низина Т.А., Зубанкова Н.О. Использование метода прямого сканирования для оценки изменения цветовых характеристик лакокрасочного покрытия под действием климатических факторов // Вестник отделения строительных наук, выпуск 8. Москва, 2004. С. 355–361.

References:

1. Khozin V.G. Strengthening of epoxy polymers. – Kazan: Printing House, 2004. 446 p.
2. Selyaev V.P. Polymer concrete: monograph / V.P. Selyaev, Y.G. Ivashchenko, T.A. Nizina Saransk: Mordovian University Press, 2016. 284 p.
3. Nizina T.A. Protective and decorative coatings based on epoxy and acrylic resins. – Saransk: Mordovian University Press, 2007. 258 p.
4. Pavlov I.N. Plastics aging in natural and artificial conditions. – M.: Chemistry, 1982. 220 p.
5. Selyaev V.P., Nizina T.A., Egunova E.A. Polyurethane composites resistance to UV irradiation // Regional architecture and engineering. – Penza: PGUAS Press, 2012. №1. P. 4-9.
6. Karyakina M.I. Paints and coatings test. – M. : Chemistry, 1988. 272 p.
7. Nizin D.R., Artamonov D.A., Chernov A.N., Nizina T.A. The results of field tests of polymer composite materials based on epoxy resins // Ogarev-online. Section «Engineering». 2014 – Special Issue. – Mode of access: http://journal.mrsu.ru/arts/rezultaty-naturnykh-ispytanijj-polimernykh-kompozicionnykh-materialov-na-osnove-ehpoksidnykh-svyazuyushhikh
8. Nizina T.A., Startsev V.O., Nizin D.R., Molokov M.V., Artamonov D.A. Investigation of the color characteristics changes of the modified epoxy composites exposed in a marine climate // Durability of building materials, products and structures: materials of All-Russian scientific and engineering. conf., Saransk: Publishing house of Mordovia State University, 2014. P. 107 – 114.
9. Nizina T.A., Selyaev V.P., Nizin D.R., Artamonov D.A. Climatic resistant of polymeric composite materials based on epoxy resins // Regional architecture and construction. 2015. №1. P. 34-42.
10. Nizina T.A., Startsev V.O., Selyaev V.P., Startsev O.V., Nizin D.R. Analysis of the influence of actinometrical parameters on the intensity of epoxy composites color characteristics change in marine climate // Bulletin of Shukhov Belgorod State University. 2015. № 5. P. 95 –101.
11. Startsev V.O., Nizina T.A., Startsev O.V. Color criterion of epoxy resin climatic aging / // Plastics, 2015. № 7-8. P. 45-48.
12. Nizina T.A., Selyaev V.P., Nizin D.R., Chernov A.N. Modeling of the impact of actinometrical parameters on epoxy composites decorative characteristics change exposed in field conditions // Regional architecture and engineering. 2015. № 2. P. 27-36.
13. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite materials for aviation purposes. III. Significant factors of aging // Deformation and destruction of materials. 2011. № 1. P. 34-40.
14. Startsev O.V., Medvedev I.M., Krotov A.S., Panin S.V. Dependence of the samples surface temperature on the climate characteristics at the exposure in natural conditions // Corrosion: materials, protection. 2013. № 7. P. 43-47.
15. Nizina T.A., Selyaev V.P., Nizin D.R., Chernov A.N. Influence of polymeric composite materials color on the protective and decorative coatings operating mode under the impact of natural climatic factors // Regional architecture and engineering, 2016. №1. P. 59-67.
16. Nizina T.A., Chernov A.N., Nizin D.R., Popova A.I. Influence of epoxy composites color on colorimetric characteristics change during natural exposure // MGSU Bulletin, 2016. №7. P. 67-80.
17. Nizina T.A., Selyaev V.P. Material base of the university as an innovative resource for the development of national research university // Durability of building materials, products and

structures: materials of All-Russian scientific and engineering. conf., Saransk: Publishing house of Mordovia State University, 2014. P. 115-121.

18. Selyaev V.P., Nizina T.A., Zubankova N.O. Using the method of direct scan to evaluate the changes in the color characteristics of paint coating under the influence of climatic factors // Bulletin of Construction sciences Department, issue 8. Moscow, 2004. P. 355-361.

УДК 691.11:674.048

ПИЧУГИН Анатолий Петрович, д.т.н., профессор Новосибирского государственного аграрного университета, Россия, Новосибирск
КУДРЯШОВ А.Ю., к.т.н., доцент Новосибирского государственного аграрного университета, Россия, Новосибирск
НИКИТЕНКО К.А., аспирант Новосибирского государственного аграрного университета, Россия, Новосибирск
ШАТАЛОВ А.А., аспирант Новосибирского государственного аграрного университета, Россия, Новосибирск

PICHUGIN Anatolii Petrovich - doctor of Engineering, Professor, Novosibirsk State Agrarian University
KUDRJASHOV A.U., Ph.D., Novosibirsk State Agrarian University
NIKITENKO K.A., postgraduate student of the Novosibirsk State Agrarian University
SHATALOV A.A., postgraduate student of the Novosibirsk State Agrarian University

ВЛИЯНИЕ ПРОПИТКИ СТЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ПРОЧНОСТЬ КРЕПЛЕНИЯ НАВЕСНЫХ ФАСАДОВ ЗДАНИЙ

THE INFLUENCE OF IMPREGNATION OF WALL MATERIALS POLYMER COMPOSITIONS FOR STRENGTH MOUNTING HINGED FACADES OF THE BUILDINGS

Разработана модель работы анкерной системы в массиве пропитанных полимерами стеновых материалов. Установлена зависимость между прочностью усиленных пропиткой материалов стен и прочностью крепления анкерных устройств навесных фасадов зданий. Это позволило выбрать оптимальные рецептурно-технологические режимы усиления каменных и бетонных стен полимерсиликатными композициями.

A model of the anchor system operation in an array of wall materials impregnated with polymers was developed. The dependence between the strength of reinforced impregnated wall materials and the strength of anchoring devices of hinged facades of buildings is established. This made it possible to choose the optimal formulation and technological modes of strengthening of stone and concrete walls with polymer-silicate compositions.

Ключевые слова: капиллярно-пористые материалы, полимерсиликатные композиции, пропитка стеновых материалов, модель работы, анкерная система, удерживающая способность крепления.

Key words: capillary-porous materials, polymer-silicate compositions, impregnation of wall materials, work model, anchor system, retention capacity.

Для повышения прочности и надежности крепления навесных фасадных систем зданий была осуществлена локальная пропитка стен полимерсиликатной композицией и разработана модель анкерной системы в массиве пропитанной стены. Кроме того, была исследована пористость стеновых материалов, что позволило установить закономерности работы системы крепления [1-5].

Для изучения процесса переноса пропитывающей композиции в капиллярно-пористых стеновых материалах необходимо разработать модель функционирования анкерных систем в пропитанных и укрепленных материалах. Это позволило бы дать комплексную оценку прочности анкерных систем навесных фасадов и обеспечить их функционирование в течение заданного или расчетного срока эксплуатации. На рис.1 представлена принципиальная схема пористой структуры минеральных строительных материалов. Данная модель может быть использована для объяснения процесса, их пропитки полимерными композициями. При этом должно быть учтено реальное распределение пор в материалах по радиусам и общий их объем, как это показано в таблице 1.

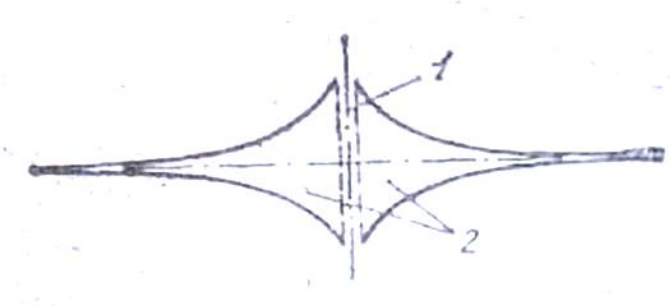


Рис.1. Модель пористости стенового материала:
1 - сквозной капилляр; 2 - тупиковые капилляры

Существующие в этих стеновых материалах капилляры могут быть разделены на два вида: сквозные и тупиковые. Представление о пористой структуре материала и виде его капилляров для многих строительных материалов, в том числе кирпича, легкого бетона, можно получить, используя

графический метод. Построив масштабный график с распределением всего объема пор в соответствии с их радиусом, в виде усеченного конуса, можно определить характер распределения пор по размерам. При этом мы получаем модель капиллярно-пористого тела, предложенную А.В.Лыковым. Весь объем пор целесообразно представить не в виде одного капилляра, а нескольких равновеликих по объему [1-3, 6].

Таблица 1

Пористость различных стеновых материалов с распределением суммарного объема пор по их радиусам, см^3/г

Материал стен и его плотность, кг/м^3	Плотность бетонов. Наименование показателей			
	r =1^{-2} -1,5·10^{-3} м	r =1,5·10^{-3}-1·10^{-7} м	r =1·10^{-7}-1·10^{-9} м	общая пористость, %
Кирпич силикатный, 1780	0,33	0,18	0,14	8-20
Кирпич керамический, 1610	0,66	0,14	0,26	12-27
Шлакоблоки, 1205	0,94	0,16	0,25	17-34
Легкий бетон, 895	0,63	0,20	0,19	19-38
Газобетон, 610	1,38	0,34	0,21	56-62
Строительный раствор, 1570	0,17	0,12	0,11	6-14

Следовательно, в этом случае такую модель можно использовать не только для характеристики процесса поглощения жидкого вещества, но и для оценки степени заполнения пор. Известно также, что масштабная зона проницаемости строительных материалов для воды и водных растворов низкомолекулярных веществ ограничена радиусом пор 400 нм. Поэтому пропитка полимерсиликатной композицией практически не захватывает эту область пористости стеновых строительных материалов [4-7].

Для построения модели работы анкерных систем навесных фасадов в ограждениях из кирпича или легкого бетона (табл.1) была предложена следующая схема, представленная на рис.2.

Установлено, что проницаемость природных и искусственных каменных материалов зависит от радиуса сквозных пор. Именно они обеспечивают проникновение полимерсиликатной композиции на заданную глубину по всему объему укрепляемого материала. Сложную систему сообщающихся и объединяющихся капилляров и пор переменных радиусов и направлений условно можно принять однородной. Тогда распределение пропитывающего состава будет происходить во все стороны примерно на одинаковую величину, а прочность нового композиционного материала со структурой ВПС будет кратно

превышать прочность матрицы (основного материала). А прочность крепления анкера на вырыв за счет включения большего объема материала с повышенными физико-механическими свойствами [6, 8] должна возрасти также.

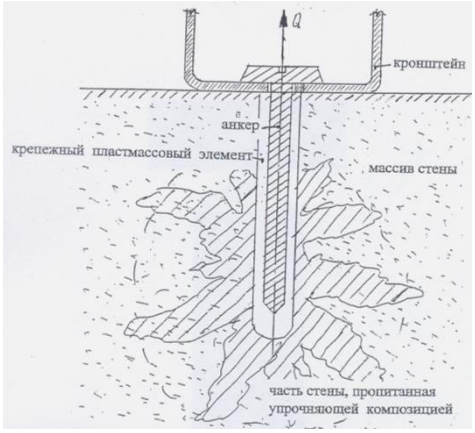


Рис.2. Схема анкерной системы в упрочненном пропиточной полимерсиликатной композицией стеновом материале

Для определения необходимой степени пропитки стеновых материалов использовали экспериментальные данные, учитывающие не только объем и характер распределения пористой структуры, но и фактическую влажность стеновых ограждений в период производства работ. Номограммы построены с учетом следующих условий: вязкость пропиточного состава по вискозиметру ВЗ-4 25–40 с; влажность стеновых материалов, определенная электронным влагомером ВЭЛ-1, являлась корректирующей характеристикой при добавлении необходимого количества воды при приготовлении полимерсиликатной композиции. Экспериментально показано, что при влажности материала до 5-7% проницаемость стенового материала не изменяется. Для влажности стенового материала от 7 до 15% расход воды в композиции уменьшался соответственно на 3-5% по сравнению с расчетным количеством [6].

Заданную глубину пропитки стенового материала определяли на образцах-аналогах фотометрическим методом по индикатору изменения цветовой окраски, а также по изменению цвета стенового материала при разрушающем способе контроля качества упрочняющей пропитки.

Кирпич, силикатные материалы, тяжелый и ячеистый бетоны обладают свойством удерживать в своем массиве анкерные системы или крепежные детали для крепления листовых облицовочных материалов к ограждающим конструкциям зданий (крупным блокам, панелям, кирпичу, шлакоблокам). Для этого используют дюбеля, винты, гвозди из лент, свернутые в спираль, и др.

Ранее [4] нами были определены усилия, воспринимаемые элементами навесных фасадов при креплении теплоизоляции и листовых облицовочных

материалов. Кроме того, важным моментом является создание условий для возможного регулирования прочности зацепления крепежного элемента в массиве ограждения. В связи с этим были проведены специальные опыты по определению усилий выдергивания, которые могут воспринять дюбеля различной номенклатуры, примененные для этой цели. Испытания были организованы непосредственно на строительных объектах, находящихся в эксплуатации в течение многих лет (жилых домах из керамического кирпича, пено- и газобетонных панелей, силикатных плиток, керамзитобетона и шлакоблоков, не имеющих защитно-декоративных покрытий), офисных зданий и сооружении плавательного бассейна [4, 6, 7].

Испытания проводились с помощью специально изготовленного прибора для определения усилий на вырыв по методике, разработанной в лаборатории строительных материалов Новосибирского государственного аграрного университета. Данный прибор предназначен для определения усилий на выдергивание анкеров, так как стандартная методика с использованием приборного оснащения практически отсутствовала. В качестве приводного механизма использовался винтовой домкрат, рассчитанный на усилие до 50 кН. Точность измеряемых показателей при использовании часового индикатора деформаций с ценой деления 0,001 мм гарантировала сходимость получаемых результатов. Последовательность испытаний описана ниже.

Прибор вручную устанавливался в месте испытываемого элемента и захватное устройство испытательного прибора фиксировалось в строго перпендикулярном положении по отношению к стене. В него закреплялась шляпка дюбеля; прикладывалось перпендикулярно к поверхности стены усилие, которое увеличивалось до тех пор, пока испытываемый элемент либо не терял максимальной несущей способности (при углах забивки 0º…10º), либо не происходил скол стенового материала от приложения нагрузки (при углах забивки > 10º).

Определяемая таким образом прочность крепления дюбелей длиной 120 мм в стеновом материале, пропитанном полимерсиликатной композицией, находилась в следующих пределах (таблица 2).

Как видно из приведенных данных, прочность крепления листовых облицовочных материалов фасадными дюбелями длиной 120 мм в кирпичных и бетонных стенах составляет достаточно большие величины даже на один крепежный элемент, что является достаточным для восприятия статических усилий от теплоизоляции и фасадных защитных плит, а также знакопеременных отрывающих ветровых нагрузок. Прочность крепления фасадными дюбелями обеспечивает надежное крепление листов при сильном порывистом ветре и гарантирует сохранность листовых облицовочных материалов на фасадах новых и реконструируемых зданий при длительной эксплуатации. Прочность

крепежных элементов в ячеистых бетонах примерно в два-три раза ниже приведенных выше данных, однако и эти показатели являются достаточно высокими.

Таблица 2

Результаты статистической обработки данных работы крепежных элементов фасадных навесных систем

Диапазон углов забивки крепежных элементов, град	Число измерений	Математическое ожидание, $P_{ср}$, МПа	Среднеквадратическое отклонение σ, МПа	Расчетное значение $P_{0,95}$, МПа
0 … 10	158	29,68	2,876	26,94/7,92
11 … 19	92	36,81	4,525	34,81/9,24
20 … 30	121	41,15	3,200	28,92/12,31
31 … 40	67	47,40	0,849	37,03/14,77
> 41	18	48,4	-	-

Примечание: в числителе приведены результаты испытаний анкерных систем после пропитки полимерсиликатной композицией; в знаменателе – без пропитки.

Устройство навесных фасадов на новых стеновых ограждениях, выполненных из качественных материалов практически гарантирует заданный срок службы этих конструкций. Гораздо сложнее дела обстоят с устройством тепловой защиты в материалах, бывших в эксплуатации в течение длительного периода, особенно при интенсивном воздействии паровоздушных сред и климатических факторов. С целью определения несущей способности анкерных устройств были поставлены серии их испытаний в конструкциях стен со сроком службы более 10, 25 и 50 лет. В целом снижение несущей способности крепежных элементов составляет от 32 до 65% по сравнению с новыми материалами. Особенно низкими показателями отличались конструкции стен зданий, подверженных промерзанию, интенсивному намоканию, а также в местах сопряжения различных частей зданий, выполненных из плотных и пористых материалов (балконные плиты, козырьки, карнизы и т.п.).

В целях обеспечения надежного крепления в пористых материалах с пониженными характеристиками были разработаны специальные мероприятия по пропитке гнезд крепления дюбелей и усиления их несущей способности. Для импрегнирования использовались полимерсиликатные композиции из жидкого стекла, ПВА и воды, разработанные специально для укрепляющей пропитки стеновых материалов. После сверления гнезда для анкерного удерживающего элемента в него впрыскивалась доза пропитывающей композиции. Локальное включение в зону работы дополнительного объема материала ограждающей конструкции позволило увеличить несущую способность анкерных (крепежных) элементов на 40-120% [5, 6, 9].

Благодаря выполненным экспериментам были определены оптимумы рецептурно-технологических параметров и получены математической зависимости всех интересующих показателей. Установлено, что важнейшими факторами в упрочнении материала вокруг анкерного гнезда являются следующие: начальная прочность, плотность, влажность, водопоглощение и общее состояние материала стены, количество пропитываемой полимерной композиции и глубина пропитки, температура наружного воздуха и сроки испытания. Пропитка полимерсиликатной композицией дает существенное превышение прочности заделки ввиду хорошей диффундирующей способности и низкой вязкости состава за счет разбавления водой.

Для постановки многофакторного эксперимента в качестве независимых переменных были выбраны: прочность стенового материала на сжатие (*X1*), пористость строительного материала (*X2*), вязкость полимерсиликатной композиции (*X3*), расход пропитывающего состава (*X4*), длительность твердения полимерсиликатной композиции при температуре +20 ºС – (*X5*). Для определения статистической зависимости У=(X1, X2, X3, X4, X5) было использовано планирование второго порядка с поэтапным рассмотрением всех вариантов взаимодействия и влияния в пятифакторном эксперименте.

Ниже приведено уравнение регрессии, описывающее процесс пропитки и усиления пористых стеновых материалов полимерсиликатной композицией.

$$Rc=6{,}521+1{,}165X1+0{,}803X2+0{,}417X3+0{,}455X4+0{,}557X5+$$
$$+0{,}165X1X2+0{,}127X1X3+0{,}110X1X4+0{,}113X1X5+0{,}031X2X3+$$
$$+0{,}101X2X4+0{,}104X2X5+0{,}051X3X4+0{,}074X3X5+0{,}038X4X5+$$
$$+0{,}206X^2 1+0{,}120X^2 2+0{,}205X^2 3+0{,}150X^2 4+0{,}120X^2 5.$$

Рассмотрев приведенное уравнение регрессии, можно выявить его компоненты с малой значимостью величин, то есть оказывающих незначительное влияние на прочностные качества пористых строительных материалов. Как следует из данного уравнения все заданные первоначально параметры свойств и технологических режимов оказывают существенное влияние в упрочнение стенового материала, однако основное или главное значение принадлежит исходным свойствам – их коэффициенты имеют наивысшие значения. Роль пропитки суммарно с её параметрами оценивается чуть ниже исходных данных стенового материала.

Таким образом, для повышения несущей способности крепежных элементов в стеновых ограждениях с материалами, имеющими пониженные показатели прочности, получено обобщающее уравнение регрессии, позволяющее установить зависимость исходных и технологических факторов на свойства стенового материала и его удерживающую способность. В качестве

упрочняющих пропиточных составов могут быть рекомендованы различные пропитывающие полимерные композиции, в том числе полимерсиликатная композиция с наноразмерными добавками, обладающая высокой технологичностью и универсальностью [9].

Библиографический список:

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. – М.: - Стройиздат, - 1990. – 400 с.
2. Ерофеев В.Г., Мищенко Н.И., Селяев В.П., Соломатов В.И. Каркасные строительные композиты. - Саранск: изд-во Мордовского ун-та, - 1995. – 200 с.
3. А.С. №1481519 СССР. Способ сборки дюбельного соединения с испытанием дюбеля на выдергивание и устройство для испытания дюбеля на выдергивание.
4. Пичугин А.П., Кудряшов А.Ю., Авраменко В.В. Прочность материалов при креплении листовых облицовок к фасадам зданий // Экология и ресурсосберегающие технологии в строительном материаловедении: Междунар. сб.научн. трудов. – Новосибирск: НГАУ-РАЕН, 2005. - С.109-111.
5. Кудряшов А.Ю., Хританков В.Ф., Пичугин А.П. Диффузионные процессы пропитки строительных материалов полимерами. // Вестник Одесской государственной академии строительства и архитектуры, № 23. – Одесса: «МИСТО МАЙСТРИВ», - 2006. – С.143-145.
6. Кудряшов А.Ю., Пичугин А.П., Денисов А.С. Физико-химические исследования упрочнения материалов полимерной пропиткой при креплении навесных фасадных систем. // Материалы и изделия для ремонта и строительства: Междунар. сб. научн. трудов. – Новосибирск: НГАУ-РАЕН, 2006. - С.28-34.
7. Пичугин А.П., Кудряшов А.Ю., Денисов А.С. Повышение прочности стен полимерной пропиткой при устройстве навесных фасадов// Строительные материалы № 3. – Москва, 2007. – С.44-47.
8. Кудряшов А.Ю., Авраменко В.В., Пичугин А.П. Оптимизация составов для защиты крупного органического заполнителя и упрочнения стен // Строительные материалы. - № 3. – Москва, 2009. – С.60-64.
9. Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Банул В.В., Кудряшов А.Ю. Влияние наноразмерных добавок на адгезионную способность защитных полимерных покрытий // Строительные материалы. - № 1-2. – Москва, 2018. – С.39-44.

References:

1. Batrakov V.G. Modified concretes. – Moscow. Publishing house «Стройиздат", - 1990. – 400 p.
2. Erofeev V.G., Mishhenko N.I., Seljaev V.P., Solomatov V.I. Каркасные строительные композиты.- Saransk. Publishing house of University of Mordovia, - 1995. – 200 p.
3. A.C. №1481519 USSR. The method of assembling the dowel connection with tension-test of the dowel and the device for pulling test of dowel.
4. Pichugin A.P., Kudrjashov A.Ju., Avramenko V.V. The strength of materials in the case of assembling of suspended facades // Ecology and resource-saving technologies in the science of building materials: International collection of studies– Novosibirsk: NSAU-RANS, 2005. - pp.109-111.
5. Kudrjashov A.Ju., Hritankov V.F., Pichugin A.P. Diffusion processes of impregnation of building materials with polymers.. // Bulletin of Odessa State Academy of Civil engineering and Architecture, №23. – Odessa: Publishing house «МИСТО МАЙСТРИВ», - 2006. – pp.143-145.
6. Kudrjashov A.Ju., Pichugin A.P., Denisov A.S. Physical and chemical studies of the strengthening of materials by polymer impregnation in the case of suspended facade systems. // Materials for construcnion: International collection of studies – Novosibirsk, 2006. - pp. 28-34.
7. Pichugin A.P., Kudrjashov A.Ju., Denisov A.S. Strengthening of walls by means of polymer-impregnation in the case of suspended facades.//Construction materials. – Moscow, 2007. – pp.44-47.
8. Kudrjashov A.Ju., Avramenko V.V., Pichugin A.P. Optimization of compounds for protection of coarse organic filler and strengthening of walls// Construction materials, №3.– Moscow, 2009. – pp.60-64.
9. Pichugin A.P., Hritankov V.F., Banul V.V., Kudrjashov A.Ju. The effect of nano-sized additives on the adhesion capacity of protective polymer coatings // Construction materials №1-2. – Moscow, 2018. – pp.39-44/

УДК 678.01

СТРОГАНОВ Виктор Федорович, д.х.н., профессор Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Россия, Казань
АМЕЛЬЧЕНКО Максим Олегович, ассистент Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Россия, Казань
МУХАМЕТОВА Амина Маратовна, соискатель Казанского государственного архитектурно-строительного университета, Россия, Казань

STROGANOV Viktor F., Ph.D., Professor of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia
AMELCHENKO Maxim O., assistant of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia
MOUKHAMETOVA Amina M., aspirant of Kazan State University of Architecture and Engineering, Kazan, Russia

---

ЗАЩИТА СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ТЕРМОСТОЙКИМИ ВСПУЧИВАЮЩИМИСЯ КОМПОЗИЦИЯМИ

PROTECTION OF CONSTRUCTION STRUCTURES BY THERMAL-RESISTANT INTUMESCENT COMPOSITIONS

Выполнен анализ огнезащитных ЛКМ, предназначенных для несущих строительных конструкций. Рассмотрены требования к этим материалам, механизмы защитного действия органических и неорганических минеральных составов и механизмы термодеструкции строительных материалов в условиях высоких тепловых воздействий; категории материалов, используемых в системах пассивной противопожарной защиты (ППЗ). Приведены примеры рецептур термостойких вспучивающихся композиций (ТВК) на основе силикатных связующих и огнезащитных (полимерных), интумесцентных ЛКМ. Рассмотрены перспективные пути разработки полимерных и полимер-минеральных огнезащитных ЛКМ.

The analysis of fireproof coatings designed for load-bearing building structures performed. The requirements for these materials, the mechanisms of the protective action of organic and inorganic mineral compounds and the mechanisms of thermal decomposition of building materials under conditions of high thermal effects; categories of materials used in passive fire protection systems (PFPS) are considered. Examples of formulations of heat-

resistant intumescent compositions (HIC) based on silicate binders and flame retardants (polymers), intuminescent coatings are given. Promising ways to develop polymer and polymer-mineral flame retardant coatings are considered.

Ключевые слова: огнезащитные ЛКМ, термостойкие вспучивающиеся, интумесцентные материалы, стальные, бетонные и деревянные конструкции.

Key words: fire retardant coatings, heat-resistant intumescent, intuminescent materials, steel, concrete and wooden structures.

Введение.

Известна разрушительная сила огня – одного из самых опасных явлений природы. Последствия действия этой стихии очень сложно ликвидировать даже при современном уровне развития техники. Именно поэтому для человечества столь необходимы знания и актуальны разработки в области огнезащитных материалов.

Термозащита строительных конструкций является эффективным способом повышения безопасности и долговечности изделий, сооружений при воздействии повышенных температур.

Анализ научно-технической литературы подтверждает актуальность данной проблемы: о перспективности использования термостойких вспучивающихся композиций, которые принято называть интумесцентными ЛКМ, повышающих термостойкость материалов, изделий и конструкций.

Ассортимент существующих ТВК для строительных конструкций незначителен и представлен композиционными материалами двух направлений: полимер-олигомерные связующие и минеральные, в основном силикатные связующие.

Основное защитной действие и органических, и неорганических, и неорганических минеральных композиций основано на их способности вспучиваться под воздействием высоких температур или при контакте с пламенем увеличиваться в объеме в десятки раз, создавая негорючий пенообразный материал (кокс) с низкой теплопроводностью. Этот материал (пена, кокс), образующийся при вспучивании должен быть негорюч и иметь адгезию к материалу конструкций.

1. Требования к огнезащитным ЛКМ.

Общие требования к огнезащитным ЛКМ, предназначенным для несущих строительных конструкций из стали (ССК), изложены в Нормах пожарной безопасности (НПБ 236-97) «Огнезащитные составы для стальных конструкций.

Метод определения огнезащитной эффективности». В соответствии с ними для покрытий на ССК установлено 6 групп огнезащитной эффективности (ГОЭ), которые определены интервалом времени от начала воздействия высокой температуры до достижения поверхностью конструкции температуры 500 ºС. Этот интервал для групп ГОЭ составляет: для 1-й групп – 150, для 2-й — 120, для 3-й — 90, для 4-й — 60, для 5-й — 45, для 6-й — 30 мин [1, 2].

В основе выбора правильных технических требований к ЛКМ лежат несколько факторов: тип пламени, продолжительность воздействия, материал подложки и характеристики окружающей среды. Для защиты стальных и бетонных строительных конструкция, а также для предотвращения быстрой передачи тепла, приводящему к раннему повреждению материалов при возникновении пожара, используют системы пассивной противопожарной защиты.

Продукты ЛКМ и ППЗ классифицируют по типу пламени, которому они должны противостоять. Типы пламени описывают характерной для каждого из них температурно-временной зависимостью, по которой классифицируют их интенсивность:

- целлюлозное пламя – образуется при горении топлива из углеродистых материалов, таких как древесина или бумага. Такое пламя обеспечивает относительно низкую скорость нагрева и максимальную температуру до 950 ºС;
- углеводородное пламя – образуется при сгорании нефтепродуктов или газовых выбросов, характеризуется образованием высокотемпературных потоков и быстрым нарастанием температуры до 1 100 ºС;
- факел – уникальный вид пламени, возникающий при прохождении сжатых газов или топлива через сопло и последующим возгорании. Максимальная температура в данном случае 1 200 ºС;
- быстро распространяющееся пламя – возникает в замкнутом пространстве и/или в случае горения легковоспламеняющегося топлива.

Свойства продуктов для ППЗ обычно оценивают с помощью «огневых» тестов, определенных специальными национальными и международными стандартами.

При определении огнестойкости с помощью директивных норм или по соотношению риск/вредность уровень устойчивости стальных конструкций оценивают, используя следующие факторы [2]:

- тип пламени;
- продолжительность горения;
- критическая внутренняя температура (обычно 400-600 ºС);
- температура поверхности, не подвергающаяся действию огня (например, для перегородок 140 ºС).

Для противопожарной защиты применяют широкий ассортимент продуктов. В соответствии с огнезащитными свойствами продукты для ППЗ делят на две категории:

- категория 1 – для защиты от целлюлозного пламени на объектах гражданского строительства. Вспучивающиеся покрытия этой категории известны как «тонкослойные», толщиной более 1 мм. При воздействии огня такие покрытия быстро образуют пористый слой, при этом их толщина увеличивается более чем в 60 раз;
- категория 2 – для защиты от углеводородного, факельного и быстро распространяющегося пламени на нефтеперегонных заводах. Вспучивающиеся покрытия этой категории – «толстослойные», их толщина составляет в зависимости от требуемого уровня огнезащиты 3-20 мм.

2. ***Термостойкие вспучивающиеся композиции на основе силикатных связующих (теоретические и практические основы подбора рецептур).***

Анализ исследований ТВК строительного назначения показал, что при термодеструкции этих материалов наблюдается абляция, проявляющаяся в виде микротреков в газовой фазе и обусловленная измельчением и выносом в газовую фазу частиц с твердой поверхности материалов за счет интенсивного движения в деструктирующем поверхностном слое. Наблюдаемое диспергирование ведет к резкому росту скорости исчезновения конденсированной фазы. Механизм термодеструкции строительных материалов в условиях высокотемпературных воздействий весьма сложен и недостаточно изучен. Это связано со сложностью экспериментального изучения быстропротекающих процессов и отсутствием четкой границы между режимами термодеструкции.

Одним из наиболее перспективных средств защиты материалов от высокотемпературного окислительного воздействия является использование ТВК, которые повышают термостойкость материалов за счет теплоизолирующих свойств образующегося пенококса. Разработка ТВК с высокими теплоизолирующими свойствами, экологически безопасных, с невысокой стоимостью, имеющих художественно-эстетическое восприятие, связана с научным подбором основных компонентов, исследованием их состава и совершенствованием свойств композиции на их основе. Как правило, ТВК – многокомпонентные системы, термостойкость которых в значительной степени зависит от особенностей химического и фазового состава ингредиентов. Основные компоненты ТВК должны быть негорючими, нетоксичными. При совместной работе в структуре композиции при тепловом воздействии они должны изменять направление процесса окисления в сторону уменьшения экзотермии, увеличения эндотермии и образования прочной невыгорающей ячеистой структуры пенококса.

Основным условием формирования плотной прочной структуры ТВК при температуре 20 ºС и вспененной ячеистой структуры невыгорающего пенококса при тепловом воздействии является наличие компонента, способного создать прочный каркас пластичной матрицы базельной структуры ТВК. Таким каркасообразующим компонентом является связующее-пленкообразующее вещество. Большая часть плекообразующих веществ при тепловом воздействии являются не только негорючими, нетоксичными веществами, но и обладают значительным коэффициентом вспучивания. Поэтому силикаты натрия и калия являются практически идеальными пленко-каркасообразующими компонентами ТВК.

Основная идея таких покрытий заключается в образовании ячеистых структур невыгорающего пенококса, образующегося при тепловом воздействии на состав ингредиентов композиций (растворы силиката натрия + минеральные микронаполнители).

Эффективность использования водных растворов силиката натрия как связующего в ТВК обеспечивает воздействие температур до 400 ºС. При более высоких температурах от 400 до 900 ºС наблюдаются процессы кристаллизации и рекристаллизации силиката натрия, что обуславливает процессы выгорания ячеистой структуры образующегося пенококса.

Для повышения термостабильности составов ТВК в них вводят микронаполнители: кремнистые, кварцевые и карбонатные, которые способствуют образованию упорядоченных зон самоорганизующихся структур фрактально-кластерного типа размером от 7 до 10 мм. Установлено, что названные микронаполнители увеличивают среднюю плотность, прочность и гигроскопичность силиката натрия. Причем, кремнистые и карбонатные микронаполнители увеличивают коэффициент вспучивания и термостойкость силиката натрия, а кварцевые микронаполнители уменьшают его коэффициент вспучивания, поэтому при формировании эффективных силикатных структур ТВК необходимо использовать комбинации различных микронаполнителей.

Известен ряд наиболее опитимальных рецептур, которые содержат [1]:

Водный раствор силиката натрия	от 45 до 55%
Дегидратизирующий компонент (гидрофосфат натрия)	от 10 до 12%
Микронаполнители: – трепельная горная порода – техногенный отход карбоната кальция (отход производства нитроаммофоски)	 от 5 до 7% от 14 до 20%
Антиперрены	от 3 до 5%
Добавки: – диспергатор-смачиватель	 0,2%

– антистаритель-антисептик – реологические добавки – поливиниловый спирт	1,0% 0,2% 0,5%
– Вода обессоленная	остальное

Приведенный подбор компонентов ТВК обеспечит возможность получения ряда вариантов составов, которые позволяют обеспечить уровень необходимых для ТВК свойств:

Прочность, кг/см^2	48-50
Термостойкость, ºС	700
Коэффициент вспучивания, усл. ед.	28-30
Твердость, усл. ед.	3-4
Количество наносимых слоев	2

Предложенные композиции могут применяться в качестве термозащитных покрытий по древесине и металлу, а для покровного слоя используется ПВС – 0,5%. На данные покрытия имеются ТУ 2313-10-42622230-2006 «Эмаль термостойкая, вспучивающаяся».

3. Огнезащитные (полимерные) ЛКМ (интумесцентные).

Как известно, для предотвращения возгорания или подавления источника огня используют технические средства – «активные» системы: водные распылители, спринклеры, установки управления огня инертными газами и пр. Интумесцентные ЛКМ относят к «пассивной» противопожарной защите.

Огнестойкие ЛКМ не похожи на традиционные краски. Они представляют собой сложные системы. Все большее распространение получают водно-дисперсионные быстросохнущие материалы с низким содержанием летучих органических соединений. Органические вспучивающиеся ЛКМ широко используются в строительной практике, начиная с 1980-х гг. Некоторые из них могут наноситься в условиях повышенной влажности, по мокрым и влажным поверхностям, в зимний период. Формируемые тонкослойные покрытия (Пк) под воздействием высоких температур и открытого пламени увеличиваются в объеме в 20-100 раз, образуя вспененную поверхность с низкой теплопроводностью.

В настоящее время потребность в таких материалах постоянно растет. Например, в статье [2] рассмотрен ряд ЛКМ для огнезащиты (ОГЗ) стальных, бетонных и железобетонных конструкций из древесины. Кроме того, рассмотрены ЛКМ для ОГЗ электрических кабелей, воздуховодов и систем кондиционирования.

В качестве пленкообразователей для атмосферостойких органорастворимых вспучивающихся ЛКМ (из полимеров линейной структуры

– термопластов) используют хлорсульфированный полиэтилен, пентафталевые лаки, хлорвиниловые, стирол-акриловые полимеры и др.

ЛКМ для огнезащиты стальных, бетонных и железобетонных конструкций.

Среди первых (в историческом плане) из ЛКМ интумесцентного типа для несущих ССК необходимо назвать двухупаковочную краску «Экран-М» (1-я упаковка – жидкое калиевое стекло, а 2-я – композиционный состав: карбамидная смола + ДЦДА + ZnO + вспученный перлит), обеспечивающую огнестойкость 60 минут. На основе ПВАД и мелема разработана мастика ВПМ-2, ее огнестойкость – 45 минут [3].

Большую группу огнестойких материалов представляют дисперсные композиции: «Органс-В-СК», «Протерм-Стил», типа «Коника», «Каруз» и др. Все они отличаются по составу и, в соответствии с этим, необходимой толщиной покрытия: от 0,6 до 2,3 мм для обеспечения необходимого предела огнестойкости: от 30 до 90 минут [2].

ЛКМ для огнезащитных несущих конструкций из дерева.

Далее кратко рассмотрим интумесцентные ЛКМ, применяемые для огнезащиты деревянных конструкций. Требования к таким материалам изложены в Нормах пожарной безопасности (НПБ 251-98). Среди таких покрытий наиболее применимы материалы: «ОВПФ-1», «Терма», «Портерм», «ОКЗ-45Д», «ВУП-2Д», «Крауз» и т.д. Эти краски для применения внутри помещений и защиты зданий, сооружений промышленного и гражданского назначения с относительной влажностью воздуха не более 98% при температуре до +35 ºС. Защитный эффект красок обеспечивает специально подобранные композиции, образующие после нанесения на подложку твердую эластичную пленку, которая под воздействием высоких температур (выше 200 ºС) вспучивается без возгорания с образованием устойчивого микропористого теплоизолирующего слоя пенококса. Кратность вспучивания от 30 до 70 раз. Наиболее значимые преимущества: экологичность, экономичность, морозостойкость при транспортировке [4].

Для ОГЗ воздуховодов и систем кондиционирования применяются вспучивающиеся при 120 ºС составы типа «Файрекс-300», обеспечивающий предел огнестойкости до 1,5 часов, «ОФП-НВ» – предел огнестойкости до 2,5 часов и др. [5].

Обычно в практике огнезащитных работ используют систему Пк, состоящую из трех ЛКМ. Сначала наносят антикоррозионный материал для защиты стальной (или др. материал) конструкции и обеспечения адгезии огнезащитного состава, так как последний слой выполняет только огнезащитные

функции, но не гарантирует антикоррозионных свойств и адгезии к подложке. Практически все вспучивающиеся составы допускают использование отечественных глифталевых и меламиноформальдегидных грунтовок, но огнезащитный состав желательно применить через 1 месяц после нанесения грунтовки на металлоконструкцию, поскольку толуол или ксилол, содержащийся в огнезащитном ЛКМ, способен растворять грунтовочный слой.

Среди ряда зарубежных компаний можно выделить компанию «Akzo Nobel International Paint» (Швеция) и компанию «Audax-Keck GmbH» (Германия), которые разработали и предлагают две серии вспучивающихся ЛКМ для ППЗ с огнестойкостью от 45 до 120 мин [2]: «Interchar» – длязащиты от целлюлозного пламени (45 мин) и «Chartek» и «Reniterm PMS» – для защиты от углеводородного пламени (до 90-120 мин).

4. Огневспучивающиеся покрытия на основе эпоксидных смол.

Известно, что важным классом ЛКМ промышленного назначения являются продукты на основе эпоксидных смол (ЭС). Покрытия на основе эпоксидных лакокрасочных композиций имеют гораздо более высокий уровень когезионной прочности к металлу, бетону, древесине и др., чем у термопластичных покрытий. Кроме того, они обладают высокими физико-механическими характеристиками (твердостью, прочностью, эластичностью, износостойкостью, водо-, атмосферо- и химстойкостью, устойчивостью к резкому перепаду температур и др.). Уникальный комплекс свойств обеспечивает этим покрытиям широкое применение практически во всех областях, в том числе в наиболее энергоемких: металлургической, химической, нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, строительной и др.

Наряду с широким спектром применения эпоксидных полимеров в качестве конструкционных, антикоррозионных материалов, отвержденные ЭС являются, в том числе, эффективными пленкообразователями для огнезащитных вспучивающихся покрытий (ОВП). Достаточно детально основы механизма термического разложения рассмотрены в работах Левчика и Грасси [6-8]. Установлен постадийный (в зависимости от температуры) характер термического разложения эпоксидных ОВП с образованием низкомолекулярных летучих продуктов, воды, высокомолекулярных продуктов осмола и кокса.

В последние годы большое внимание специалистов направлено на повышение огнезащитных свойств отвержденных эпоксидных композиций. Одним из наиболее примитивных направлений в этой области является введение в эпоксидные полимерные композиции различных фосфорорсодержащих соединений, например, производных ортофосфорной кислоты, являющейся антипиреном.

Химическое связывание таких веществ в макромолекулярной структуре полимера в виде самостоятельных звеньев, фрагментов заметно увеличивает эффективность их действия. Известен ряд эпоксидных полимеров, содержащих фрагменты фосфора в основной цепи макромолекулы [9-10].

Установлено, что наличие фосфора в структуре эпоксидного полимера снижает температуру начала термического разложения ($T_{нтр}$) на воздухе всех отвержденных ЭП покрытий, возрастает выход карбонизированного кокса, образующегося при 700 ºС. Абсолютные величины уменьшения величины $T_{нтр}$ и увеличения коксообразования пропорциональны концентрации фосфора в полимере. Данные по количественному образованию кокса хорошо коррелируют и с величинами кислородного индекса (КИ) для изученных отвержденных полимерных композиций. На основании сопоставления величин КИ с содержанием фосфора и азота в композициях, их соотношения и по результатам термогравиметрического анализа (ТГА) сделан вывод, что данная комбинация обуславливает синергетический эффект, который приводит к значительному увеличению огнезащитных свойств изученных полимеров [10].

Показано [11], что дополнительное введение к фосфорсодержащим фрагментам кремнийорганических фрагментов не уменьшает $T_{нтр}$, но способствует образованию огнезащитного слоя, содержащего структуры $(SiO_2)_n$ и предохраняющего полимерное Пк от высокотемпературного воздействия.

Установлено влияние на огнезащитные свойства ОВП молекулярной массы применяемого пленкообразователя. Оптимальным оказался состав В3, содержащий в основе среднемолекулярную ЭС (ММ=1025).

Таким образов, эпоксидные ОВП имеют наиболее широкие области применения и являются одними из наиболее эффективных огнезащитных материалов данного класса.

Заключение.

1. Для обеспечения выполнения требований к огнезащитным ЛКМ целесообразно использовать в качестве полимерных связующих как линейные, так и сетчатые полимеры.

2. Спектр полимерных материалов – основы для создания огнезащитных ЛКМ может быть существенно расширен при применении алкидных, карбамидоформальдегидных, меламиноформальдегидных, фенолформальдегидных, акриловых и стирол-акриловых, хлоркаучуковых смол и др. полимеров.

3. Важно отметить возможности модификации: олигомер-олигомерной, олигомер-полимерной, полимер-полимерной. Например, взаимодействие эпоксидных смол с другими функциональными полимерными соединениями приводит к образованию новых типов пленкообразователей для ОПВ с

улучшенными эксплуатационными свойствами. Так, реакция ЭС с кремнийорганическим сополимером аминного типа ведет к образованию сшитого продукта с высокими антикоррозионными свойствами и устойчивостью к действию ароматических растворителей.

4. Следует отметить, что модификация может осуществляться (в случае эпоксидных или др. составов) как в структуре исходной эпоксидной смолы, так и в составе отвердителя. Эффективность ОВП увеличивается: не происходит миграция добавки на поверхность полимера (выпотевание), ее разложение под влиянием различных неблагоприятных факторов, увеличивается срок применения композиции.

5. Применение модификации позволяет реализовать возможность применения (регулирования) химической природы полимеров – основы ОВП и, в частности, введение в их структуру большого количества разнообразных функциональных групп, содержащих гетероатомы (O, N, S). Отщепление этих групп от макроцепи в виде различных низкомолекулярных летучих соединений при термодеструкции ВМС инициирует развитие спектра высокотемпературных реакций, приводящих к превращению полимеров в термостабильный кокс, который в составе ОВП выполняет функции вспучивающегося и карбонизирующегося агентов, что очень важно и актуально для огнезащитных покрытий.

Библиографический список:

1. Смирнов Н.В. Некоторые вопросы обеспечения пожарной безопасности при применении лакокрасочных материалов для защиты строительных конструкций // Лакокрасочная промышленность. – 2008. - №11. – С. 8-9.
2. Войтович В.А. Интумесцентные лакокрасочные материалы // Лакокрасочная промышленность. – 2008. –№11. – С. 10-14.
3. Ламкин О.Б. Новое в огнезащите железобетонов // Строительные материалы, оборудование и технологии XXI века. – 2007. – №11. – С. 38-39.
4. Войтович В.А. Огнезащитные лакокрасочные мтаериалы // Промышленная окраска. – 2004. – №3. – С. 2-6.
5. Мурашка В.В., Храстяев А.А. Особенности пассивной противопожарной защиты зданий и сооружений // Пожарная безопасность. Специализированный каталог. – 2006. – С. 198-200.
6. Levchik. S., Camino G., Luda M.P. Epoxy resins cured with aminophenylmethylphosphine oxide. II. Mechanism of thermal decomposition // Polym. Degrad. Stab. – 1998. – V. 60. – P. 169-183.
7. Levchik. S., Weil E.D. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins – a review of the recent literature // Polym. Int. – 2004. – V. 53. – P. 1901-1929.
8. Grassie N., Guy M.I. Degradation of epoxy polymers: Part 4 –Thermal degradation of bisphenol-A diglycidyl ether cured with ethylene diamine // Polym. Degrad. Stab. – 1986. – V. 14. – P. 125-137.
9. Wang. X., Zhang Q. Synthesis, characterization, and cure properties of phosphorus-containing epoxy resins for flame retardance // Eur. Polym. J. – 2004. – V. 40. – P. 385-395.
10. Wu C.S., Liu Y.L. Chiu Y.C. Thermal stability of epoxy resins containing flame retardant components: an evaluation with thermogravimetric analysis // Polym. Degrad. Stab. – 2002. – V. 78. – P. 41-48.

References:

1. Smirnov N.V. Some issues of fire safety in the case of using paints and varnishes for protection of building structures//Paint and coatings indusry. – 2008. - №11. – pp. 8-9.
2. Vojtovich V.A. Intumescent paints and varnishes// Paint and coatings indusry. – 2008. –№11. – pp. 10-14.
3. Lamkin O.B.Innovations in the fire protection of reinforced concrete//Construction materials, equipment and technology of XXI century. – 2007. – №11. – pp. 38-39.
4. Vojtovich V.A. Fire retardant paint and varnish materials// Industrial painting. – 2004. – №3. – pp. 2-6.
5. Murashka V.V., Hrastjaev A.A. Features of passive fire protection of buildings and structures// Fire safety. Specialized catalogue. – 2006. – pp. 198-200.
6. Levchik. S., Camino G., Luda M.P. Epoxy resins cured with aminophenylmethylphosphine oxide. II. Mechanism of thermal decomposition // Polym. Degrad. Stab. – 1998. – V. 60. – P. 169-183.
7. Levchik. S., Weil E.D. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins – a review of the recent literature // Polym. Int. – 2004. – V. 53. – P. 1901-1929.
8. Grassie N., Guy M.I. Degradation of epoxy polymers: Part 4 –Thermal degradation of bisphenol-A diglycidyl ether cured with ethylene diamine // Polym. Degrad. Stab. – 1986. – V. 14. – P. 125-137.
9. Wang. X., Zhang Q. Synthesis, characterization, and cure properties of phosphorus-containing epoxy resins for flame retardance // Eur. Polym. J. – 2004. – V. 40. – P. 385-395.
10. Wu C.S., Liu Y.L. Chiu Y.C. Thermal stability of epoxy resins containing flame retardant components: an evaluation with thermogravimetric analysis // Polym. Degrad. Stab. – 2002. – V. 78. – P. 41-48

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.

Приложение № 1

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;

✓ подрисуночные подписи даются под иллюстрациями по центру после слова *Рис.* с порядковым номером (шрифт – 12, полужирный). Единственный рисунок в тексте не нумеруется;

✓ между подписью к рисунку и последующим текстом – один междустрочный интервал;

✓ все рисунки и фотографии должны быть контрастными и иметь разрешение не менее 300 dpi. Иллюстративный материал желательно представлять в цветном варианте;

✓ графики нельзя выполнять тонкими линиями (толщина линий – не менее 0,2 мм);

✓ ксерокопированные, а также плохо отсканированные рисунки из книг и журналов не принимаются;

✓ слово *Таблица* с порядковым номером располагается справа. На следующей строке приводится заголовок к таблице по центру без отступа (шрифт – 12, полужирный). Между таблицей и текстом – один междустрочный интервал. Единственная таблица в статье не нумеруется.

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).

Приложение № 3

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-З: 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).

Р Е Д А К Ц И Я

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:
22 декабря 2018 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.