

**Міністерство освіти і науки України**

*Національний технічний університет України*

*"Київський політехнічний інститут"*

*Хіміко-технологічний факультет*



**МАТЕРІАЛИ VIII МІЖНАРОДНОЇ  
НАУКОВО - ТЕХНІЧНОЇ  
WEB - КОНФЕРЕНЦІЇ  
"КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ"**



м. Київ 2014



**Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут”**

Рукомендовано Вченою радою  
Хіміко-технологічного факультету  
(протокол №4 від 28 квітня 2014 р.)



**МАТЕРІАЛИ VII МІЖНАРОДНОЇ  
НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ  
WEB-КОНФЕРЕНЦІЇ  
“КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ”**  
(свідоцтво УкрІНТЕІ №34 від 30 січня 2014 р.)

березень-квітень 2014 р.

**м.Київ**

**СКЛАД РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ VIII МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ  
WEB-КОНФЕРЕНЦІЇ «КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ»**

Свідерський В.А.	д.т.н., проф., зав. кафедри ХТКМ, ХТФ, НТУУ «КПІ»
Петухов А.Д.	д.т.н., проф., професор кафедри ХТКМ, ХТФ, НТУУ «КПІ»
Мікульонок І. О.	д.т.н., проф., професор кафедри ХПСМ, ІХФ, НТУУ «КПІ»
Яхно О.М.	д.т.н., проф., професор кафедри ПГМ, ММІ НТУУ «КПІ»
Черняк Л.П.	д.т.н., с.н.с., професор кафедри ХТКМ, ХТФ, НТУУ «КПІ»
Круглицька В.Я.	к.т.н., проф., професор кафедри ХТКМ, ХТФ, НТУУ «КПІ»
Токарчук В.В.	к.т.н., доцент, доцент кафедри ХТКМ, ХТФ, НТУУ «КПІ»
Глуховський І.В.	к.т.н., доцент, доцент кафедри ХТКМ, ХТФ, НТУУ «КПІ»
Пахомова В.М. (техн. секретар)	асистент кафедри ХТКМ, ХТФ, НТУУ «КПІ»
Пашенко Є.О.	д.т.н., с.н.с., зав. відділом ІНМ НАН України
Шумський В.П.	д.х.н., с.н.с., пров.наук.співр. ІХВС НАН України
Тодосійчук Т.Т.	д.х.н., с.н.с., пров.наук.співр. ІХВС НАН України

В авторській редакції  
Укладач: Пахомова В.М.  
Дизайн обкладинки: Осьмаков О.Г.

Збірка матеріалів VIII Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали» (травень 2014 р). Укладач: Пахомова В.М. - 234 с.

Збірка містить матеріали доповідей, в яких висвітлюються сучасні проблеми в технології композиційних матеріалів, розглядаються методи, розробки, обладнання та впровадження нових технологічних рішень, фундаментальні проблеми створення нових композицій на основі неорганічних та полімерних матеріалів.

Секція №1  
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛІЧНИХ І  
СИЛКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ  
(МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИРОБИ)

1	Гончарук О.О., Головко Л.Ф., Лутай А.М., Блощицін М.С., Сороченко В.Г.	Вплив лазерного випромінювання на міцність металізованих шліфпорошків кубічного нітриду бору при статичному навантаженні	11
2	Лутай А. М., Головко Л.Ф., Гончарук О.О., Лисенко М.Г.	Вплив лазерного випромінювання на стабільність кубічного нітриду бора	14
3	Гончарук О.О., Головко Л.Ф., Лутай А.М. , Блощицін М.С., Сороченко В.Г.	Лазерна сепарація шліфпорошків кубічного нітриду бору	16
4	Лутай А. М., Головко Л.Ф., Гончарук О.О., Ключников Ю.В.	Фазові перетворення в сполуках системи В – N, ініційовані лазерним опромінюванням	20
5	Ковальчук Г.С.	Огляд рецептур пластифікуючих добавок для бетонів	23
6	Буюн О.О.	Вплив гідросилікату кальцію на міцнісні характеристики портландцементного каменю	25
7	Стасюк І.М.	Використання золошлакових відходів ТЕС в якості компонентів безклінкерних неорганічних в'язучих	28
8	Носанчук Т.П., Дорогань Н.О., Черняк Л.П.	Коагуляційна структура водних систем з золою-виносу ТЕС	31
9	Харченко О.О., Глуховський І.В., Свідерський В.А.	Синтетичний мінеральний наповнювач на основі гідросилікатів кальцію	37
10	Лутай А. М., Головко Л.Ф., Гончарук О.О., Ключников Ю.В.	Вплив технологічних режимів лазерного спікання на залишкові напруження у абразивних композитах із кубічним нітридом бору	42
11	Сокольников В.Ю., Токарчук В.В., Свідерський В.В.	Вплив різних силікатовміщуючих добавок на властивості цементів	45
12	Флейшер Г.Ю., Токарчук В.В., Свідерський В.А.	Використання продуктів переробки пластикових побутових відходів в якості добавок для цементів і бетонів	50
13	Флейшер Г.Ю., Василькович А.І., Неїло А.Б., Булах О.В.	Гідрофобно-пластифікуюча добавка для цементів та бетонів	54

14	Федоренко Д.О., Федорович В.А., Рыщенко М.И.	Теоретические и технологические принципы выбора состава керамической связки для алмазно-абразивного инструмента	56
15	Дворкін Л.Й., Мироненко А. В., Степанюк Ю.А.	Дисперсноармований бетон на малоклінкерному шлакопортландцементі	59
16	Марціх А.С.	Композиційні матеріали на основі шлакопорландцементу та дисперсій вуглецевих нанотрубок	65
17	Васильков Т.О., Жуковець О.М., Жуковіна А.В., Сікорський О.О.	Дослідження зміни водогіпсового співвідношення при додаванні гідроксиетилметилцелюлози	71
18	Кухаренко С.А.	Исследование диффузионной подвижности щелочных и щелочноземельных катионов при взаимодействии расплавленных многокомпонентных стекол	73
19	Мазурок П.С., Тургунов Т.Ш., Штемберська М.В., Токарчук В.В.	Тампонажні цементи на основі термооброблених матеріалів	76
20	Васильков Т.О., Жуковець О.М., Сікорський О.О.	Дослідження в'язкості розчинів гідроксиетилметилцелюлози при різних значеннях водневого показу рН	81
21	Круглицька В.Я., Пахомова В.М., Нудченко Л.А., Голова О.Г.	Вплив добавок цеоліту на стійкість цементу в агресивних середовищах	83
22	Пахомова В.М., Круглицька В.Я., Осьмаков О.Г., Жуковіна А.В.	Автоклавна обробка як фактор впливу на зміну міцності цементного каменю в умовах агресивних середовищ	87
23	Бондар О.О., Гречанюк В.Г.	Вплив добавок нанокремнезему на фізико-технічні показники пінобетону	91
24	Luong Duc Long, Luu Thi Hong	Research and application of composite cement in Vietnam	93
25	Суханевич М.В.	Модифікація цементних композицій нанодобавками тубулярної форми	102
26	Dung Van Vu, Manabu Miyamoto, Norikazu Nishiyama, Yasuyuki Egashira, Korekazu Ueyama	Synthesis of nanoscale H-ZSM-5 crystals by incorporating Al species dissolved from FAU zeolite and $\alpha$ - $Al_2O_3$	107

Секція №2  
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ  
(МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИРОБИ)

27	Ильиных А.А., Будник А.Ф., Томас А.А., Руденко П.В., Берладир К.В., Свидерский В.А.	Надмолекулярная структурная модификация полимерных композитных материалов на основе политетрафторэтилена в процессе термической обработки	115
28	Сиволапов П.В., Придатко А.В., Миронюк О.В.	Вплив вмісту одноатомних спиртів на поверхневий натяг змочувачів	117
29	Плешко О.В., Швед М.П., Швед Д.М.	Визначення критичної частоти обертання шестерень у шестеренному насосі при перекачуванні високовязких рідин	120
30	Мельник Л.А., Зубенко Ю.В., Савельева Н.В.	Свойства газонаполненного материала на основе эластомера и термопласта с возвратными отходами	124
31	Жуковська Н.В., Піднебесний А.П., Ільїна К.Ю.	Особливості виготовлення еластичних форм в залежності від технологічних властивостей силіконових композицій «ВІКСЕЛ»	126
32	Пыжова Е.Д., Олех С.С., Грынъкив К.С., Савельева Н.В.	Разработка пористого самозатухающего материала	127
33	Milotskyi R., Poncin-Epaillard F., Debarnot D.	Development of unsaturated polyesters	129
34	Буртна І.А., Гачечіладзе О.О., Ружинська Л.І., Мурашко М.М.	Види дифузії в полімерних мембранах	130
35	Миронюк О.В., Сиволапов П.В., Придатко А.В.	Метод визначення поверхневої енергії гідрофобних порошкових матеріалів	134
36	Шадріков О.С.	Зміна модифікуванням певних характеристик клиноптилоліту	137
37	Коваленко О.І., Осьмаков О.Г., Шнирук О.М., Нудченко Л.А.	Дослідження фізико-механічних та теплофізичних властивостей вторинного ПЕТФ	139
38	Сідоров Д.Е., Колосов О.Є., Погорілий О.В.	Охолодження поліетиленового силфону при екструзійному роздуві	144
39	Колосов О.Є., Сівецький В.І., Кривошеєв В.С., Колосова О.П., Вікарський Д.П.	Енергоефективні технологічні засади одержання препрегів	146

40	Плахотний І.А., Дзюба Р.К., Сокольський О.Л.	Експериментальні дослідження процесу термоусідання термоусадної полімерної плівки	148
41	Микулёнок И.О., Сокольский А.Л., Гончаренко В.В., Соколенко В.В.	Процессы и оборудование термообработки материалов, полуфабрикатов и изделий, получаемых непрерывным формованием полимерных композиционных материалов	152
42	Sikorsky O.O., Myronyuk O.V., Svidersky V.A.	Rheological behavior of montmorillonite water suspensions in presence of surfactants	155
43	Мозоль В.І., Сібірук В.П.	Можливості використання полімерних матеріалів при виготовленні тензорезисторів	158
44	Мозоль В.І., Сібірук В.П.	Шляхи розширення робочого діапазону температур тензорезисторів	160
45	Дворкін Л.І., Гарніцький Ю.В., Кочкар'юв Г.В.	Розрахунок міцності полістиролбетону	162
46	Старокадомский Д.Л., Шульга С.В., Огенко В.М.	Влияние микрокристаллической целлюлозы на физико-механические свойства эпоксикомпозитов	166
47	Суберляк О.В., Мельник Ю.Я., Яцульчак Г.В.	Композиційні високогідрофільні полімерні плівки	168
48	Халявська А.Є., Зибайло С.М., Ебіч Ю.Р.	Вплив олігоізоціанатів на властивості клейових композицій холодного тверднення на основі натурального каучуку	171
49	Шаповалов Д.О., Зыбайло С.Н., Ведь В.В., Юшко В.Л.	Использование продуктов эпоксидирования отходов натурального каучука для получения защитных покрытий металлов	174
50	Сукачов В.В., Миرونюк О.В.	Полісилоксануретанметакрилати як матеріали медичного призначення	177
51	Домніченко Р.Г., Мережко Н.В.	Захисні покриття на основі водних дисперсій епоксидних смол	179
52	Будняк Т. М., Яновська Е.С., Тьортих В.А.	Адсорбція йонів перехідних металів хітозаном, ковалентно закріпленим на амінокремнеземі за реакцією Манніха	182
53	Васильева О.О., Васильков Т.О., Жуковець О.М., Сікорський О.О.	Вплив дисперсності наповнювачів на реологічні характеристики суспензій	186
54	Данченко Ю.М., Барабаш, О.С., Обіженко Т.М., Качоманова М.П.	Дослідження фізико-хімічних процесів на міжфазній поверхні в епоксиолігомерних композиціях	189
55	Старокадомский Д.Л., Гаращенко И.И., Ткаченко А.А.	Некоторые свойства полимер-композитов на базе эпоксидной смолы с 10-50 мас% пирофиллита	195



56	Караваєв Т.А., Свідерський В.А., Черняк Л.В.	Реологія водних дисперсій модифікованих мінеральних наповнювачів	198
57	Шнирук О.М., Осьмаков О.Г., Нудченко Л.А., Петухов А.Д.	Удосконалення екструзійного приготування зразків для випробувань і досліджень	203
58	Хонько К.М., Ярова Н.В., Шнирук О.М., Тодосійчук Т.Т., Петухов А.Д.	Вплив мармурового концентрату на теплотехнічні властивості поліетилену високого тиску	207
59	Хонько К.М., Воронцова Л.О., Боженко Т.С., Тодосійчук Т.Т., Свідерський В.А.	Оптична мікроскопія поліетилену високого тиску, наповненого концентратом мармуру	211
60	Карандашов О.Г., Авраменко В.Л., Підгорна Л.П., Малютіна О.О., Карпова З.О.	Підвищення експлуатаційних властивостей епоксидних склопластиків	215
61	Лебедєв П.В., Авраменко В.Л.	Дослідження складів композицій на основі стиролу для отримання сцинтиляторів фотохімічною полімеризацією	217
62	Попова Н.Г., Черкашина А.Н., Гриб М.П.	Исследование изменения электрической прочности эпоксидных стеклопластиков в условиях эксплуатации	220
63	Лебедєв В.В., Розметов Д.Б., Карев А.И.	Высоконаполненные полимер-древесные материалы на основе органических отходов и вторичного полипропилена	223

### Секція №3

#### МЕТОДОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИКЛАДАННЯ СПЕЦІАЛЬНИХ ДИСЦИПЛІН

64	Круглицька В.Я., Пахомова В.М., Свідерський В.А.	Методологічні основи викладання дисципліни «Фізико-хімічна механіка дисперсних систем»	227
65	Миронюк О.В., Свідерський В.А.	Методологічні основи викладання дисципліни «Інструментальні методи хімічного аналізу полімерів»	229
66	Лук'янчук В.П., Круглицька В.Я., Пахомова В.М.	Аналітичний огляд виробництва та використання сухих будівельних сумішей в Україні	231

Алфавітний показник

233

СЕКЦІЯ №1  
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ  
НЕМЕТАЛІЧНИХ І СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ  
(МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИРОБИ)

О.О. ГОНЧАРУК<sup>1</sup>, ас., Л.Ф. ГОЛОВКО<sup>1</sup>, д. т. н., проф.,  
А.М. ЛУТАЙ<sup>1</sup>, ст.вик., М.С. БЛОЩИЦІН, ас., В.Г. СОРОЧЕНКО<sup>2</sup>, к.т.н., с.н.с.

<sup>1</sup>Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут",

<sup>2</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

## ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА МІЦНІСТЬ МЕТАЛІЗОВАНИХ ШЛІФПОРОШКІВ КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ ПРИ СТАТИЧНОМУ НАВАНТАЖЕННІ

Повідомляються результати досліджень по впливу прямого лазерного опромінення на міцність при статичному навантаженні шліфпорошків кубічного нітриду бору. Обговорюються питання використання розглянутих шліфпорошків в процесах лазерного формування інструментальних композитів на зв'язках з різною температурою плавлення. Розглянуті методи захисту шліфпорошків від перегріву в процесі формування абразивного шару.

Сообщаются результаты исследований по влиянию прямого лазерного облучения на прочность при статической нагрузке шлифпорошков кубического нитрида бора. Обсуждаются вопросы использования рассмотренных шлифпорошков в процессах лазерного формирования инструментальных композитов на связках с различной температурой плавления. Рассмотрены методы защиты шлифпорошков от перегрева в процессе формирования абразивного слоя.

We report the results of studies on the effect of direct laser irradiation on the strength of the static load of cubic boron nitride grinding powders. We discuss the issue of grinding powders considered in the process of laser forming tool contacts composites with different melting points. The methods of protection against overheating of grinding powders in the process of forming an abrasive layer.

**Ключові слова:** лазерне випромінювання, спікання, кубічний нітрид бору, статична міцність.

Для підвищення ефективності використання кубічного нітриду бору при лазерному формуванні абразивних інструментів запропоновано спосіб захисту монокристала від термічного впливу лазерного випромінювання. формуванням на абразивному зерні захисного шару і підвищення експлуатаційних показників отриманого інструментального композиту. На абразивний матеріал наноситься кілька функціональних шарів матеріалів, які забезпечують високу адгезію до абразивного матеріалу і високу механічну твердість, високу відбивну здатність до лазерного випромінювання і здатність утворювати загальні з'єднання з матеріалом зв'язки. Використання зазначеного способу дозволяє збільшити теплову стійкість абразивного матеріалу і розширити спектр використовуваних інструментальних композитів, тим самим збільшити можливості використання лазерного спікання для виготовлення абразивного інструменту. Даний спосіб захищений охоронним документом [1]. Для дослідження впливу лазерного нагрівання на металізовані шліфпорошки КНБ були обрані шліфувальні

порошки чотирьох марок рисунок 1а, які широко застосовуються при виготовленні абразивного інструменту.

### Методика проведення досліджень

Як було встановлено раніше [2-4], КНБ має високу поглинальну здатність лазерного випромінювання з довжиною хвилі 10,6 мкм – (80 – 90)%, металева зв'язка – (40 – 60)%. Наступним кроком є визначення критичних значень інтенсивності і часу лазерного опромінення, при яких зерна КНБ безпосередньо, а також в складі композиту зі зв'язуючим, втрачають свою міцність і руйнуються. На базі результатів моделювання [5] проводились експериментальні дослідження процесу лазерного спікання НТМ вміщуючих композитів. При цьому на поверхню підкладки наносилось шликерне покриття (висушене пастоподібне зв'язуюче з рівномірно розташованими зернами КНБ) різної товщини.

Вивчення впливу лазерного нагрівання на властивості зерен КНБ вирішувалося побічним опроміненням, при якому зерна шліфпорошку та зв'язки (Br010 – основа мідь та PC-12H-BK – основа нікель) піддавалися впливу безперервного потужного твердотільного зі світлодіодною накачкою Nd:YAG – лазера «DY044» з  $\lambda=1,06$  мкм (густині потужності  $W_p=(0.1-1.4)\times 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>, час обробки  $\tau=0,06-4,5$ с). Лазерна обробка здійснювалась при додатковому захисті в середовищі аргону з витратою 2-14 л/хв.

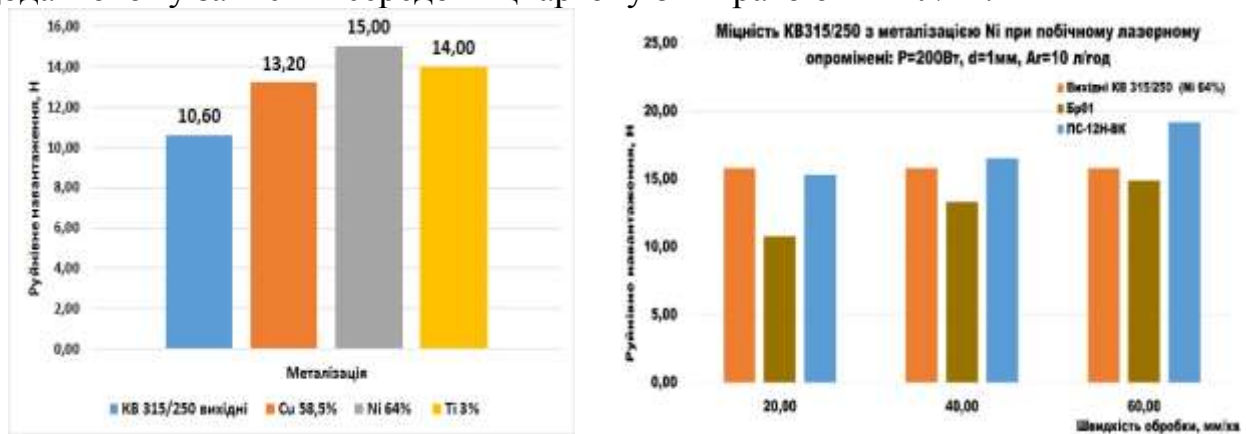


Рис. 1. Діаграми статичної міцності металізованих зерен КНБ арки KB 315/250 (металізація у відсотках від загальної ваги зерна КНБ) вихідних а) та витравлених б) з сформованого абразивного шару на режимах: P=200Вт; d=1 мм; V=20-60 мм/хв

Визначення впливу довжини хвилі та енергетичних параметрів випромінювання на міцність зерен КНБ при побічному опроміненні, проводилися на механічній суміші зерен КНБ та зв'язки (матеріали з різною основою, які відрізняються температурою плавлення) за концентрації 100%, зволожену цапонлаком, у вигляді пасти наносили шаром 3x0,8x50мм на сталеві зразки (сталь-45) за допомогою кінцевих мір. Після чого, сформований шар підсушували, зразки поміщалися на робочий стіл, та за програмою піддавалися опроміненню. Сформований шар абразиву піддавався дії суміші кислот, до повного розчинення, зерна КНБ збиралися на фільтрувальний папір,

висушувалися, промивалися. Дослідження опромінених (трепанованих з утвореного абразивного шару) і неопромінених зерен КНБ проводили за допомогою растрової електронної мікроскопії, локального й інтегрального рентгеноспектрального елементного аналізу на скануючому електронному мікроскопі ZEISS EVO 50 XVP виробництва ZEISS. Визначення показника статичної міцності КНБ проводили за стандартною методикою на приладі моделі ДА-2.

### **Результати експериментальних досліджень**

Аналізуючи отримані дані при вимірюванні міцності зерен КНБ витравлених зі зв'язки ПС-12НВК, спостерігається деяке збільшення КНБ металізованого нікелем, у порівнянні з вихідним, що пов'язане зі збільшенням шару нікелю безпосередньо на поверхні зерна, який був додатково отриманий зі зв'язки. Це призвело до збільшення частки Ni з 64% до 150% (рис.1а). Відмічене щільне охоплення зерен КНБ досліджуваними зв'язками, що забезпечує високі експлуатаційні властивості отриманого композиту.

### **Висновки**

Запропонований і досліджений спосіб дозволяє з принципово високою продуктивністю і низькою собівартістю формувати кубонітовмісні композити інструментального призначення для різноманітної номенклатури інструментів з точки зору форми, геометричних розмірів та властивостей зв'язок, до того ж він створює передумови для лазерного селективного сортування та лазерного модифікування порошків КНБ.

### **Література:**

1. Патент на корисну модель №63067 Спосіб виготовлення надтвердих абразивів з покриттям 26.09.2011.
2. Блощаневич А.М., Бочко А.М. и др. Лазерная резка материалов на основе алмаза и плотных модификаций нитрида бора // Порошковая металлургия. – 2004. – №3/4 – С.47-53.
3. Толочко Н.К., Хлорков Ю.В. и др. Измерение поглощательной способности свободно насыпанных одно компонентных металлических порошков и ее изменение в процессе лазерной обработки // Порошковая металлургия. – 1997. – № 7/8. – С. 89-94.
4. Гончарук О.О., Головки Л.Ф., Кагляк О.Д. Влияние лазерного нагрева на прочность кубического нитрида бора при статическом нагружении // Восточно-европейский Журнал передовых технологий. – 2010. – №1/6(43) – С. 4-10.
5. Гончарук О.О., Головки Л.Ф., Кагляк О.Д., Лутай А.М. Визначення оптимальних умов лазерного формування інструментального шару абразивних інструментів // Восточно-европейский Журнал передовых технологий. – 2012. – №6/5(60) – С. 28-31.

А. М. ЛУТАЙ, ст.викл., Л.Ф. ГОЛОВКО, проф.д,т.н., О.О. ГОНЧАРУК,ас.,  
М.Г. ЛИСЕНКО, доц.

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

## ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА СТАБІЛЬНІСТЬ КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРА

Наведено результати рентгенофазового та електроннографічного аналізу КНБ після прямого лазерного опромінювання та КНБ, що входив у склад композиту. Побудовано діаграму залежності фазового складу нітриду бора від параметрів лазерного випромінювання. Показано, що спікання композиту не вплинуло на вихідний фазовий склад порошку КНБ.

Приведены результаты рентгенофазового и электронографического анализа КНБ после прямого лазерного облучения и КНБ входящего в состав композита. Построена диаграмма зависимости фазового состава нитрида бора в зависимости от параметров лазерного излучения. Показано, что спекание композита не повлияло на фазовый состав порошка КНБ

Results x-ray and electron diffraction analysis KNB after a direct laser irradiation and KNB a part composite are resulted. The diagramme of dependence of phase structure of nitride of a pine forest depending on parametres of laser radiation is constructed. It is shown that composite sintering has not affected phase structure of powder KNB.

**Ключові слова:** кубічний нітрид бору, лазерне випромінювання, фазовий склад.

Технологічні можливості шліфування з використанням в якості абразивного матеріалу кубічного нітриду бора (КНБ, cBN) засновуються на унікальних фізико – механічних, хімічних та теплових властивостях КНБ, який має ряд перевагу порівнянні з алмазом. В даній роботі досліджуються процеси спікання шліфувальних кругів з використанням лазерного випромінювання. Лазерне спікання шліфувальних кругів, що містять cBN, має цілий ряд переваг в порівнянні з іншими методами спікання. Але, аналіз взаємодії лазерного випромінювання з багатофазним композитом, що має в своєму складі крихкі частини, показує, що вірогідні декілька процесів, які можуть негативно позначитися на технологічних властивостях шліфувального круга. Отже фазова стабільність cBN на всіх етапах технологічного циклу виготовлення абразивного інструменту методом лазерного спікання – головна умова отримання якісного виробу. Підкреслимо, що в разі ініціювання поліморфного перетворення, ступінь його завершеності не є вирішальним фактором, що визначає якість інструменту. Оскільки питома вага cBN у 1,5 рази менша за питому вагу hBN, то поява останньої фази в кількості  $\approx 10$  мас% повинно приводити до виникнення значних напружень.

### **Мета роботи.**

Метою роботи є визначення технологічних режимів лазерного спікання інструментального композиту на базі КНБ, що забезпечують фазову стабільність cBN та його вихідну міцність.

### Матеріали та методика досліджень.

Досліджувались шліфпорошки КНБ марки KB250/200, розміщеного на графітовій підкладці після прямого опромінювання YAG:Nd – лазером і зерна КНБ, що входили у склад композиту. Останні були попередньо покрити нікелем. рентгеноструктурні дослідження проводились на дифрактомітрі ДРОН-4 в  $\text{CuK}\alpha$  и  $\text{CoK}\alpha$  випромінюваннях. Регістрація дифрактограм проводилась у режимі дискретного сканування с шагом  $0,05^\circ$  та експозицією в кожній точці тривалістю 3сек. Зйомка електроннограм проводилась на електроннографі ЭМР – 100 при прискорюючий напрузі  $u=75\text{кВ}$ .

### Результати роботи та їх обговорення.

В залежності від параметрів лазерного випромінювання у фазовому складі вільно опромінюваного порошку виявляються 4 фази: cBN, wBN, hBN та нітрид  $\text{B}_{13}\text{N}_2$  (рис.1)

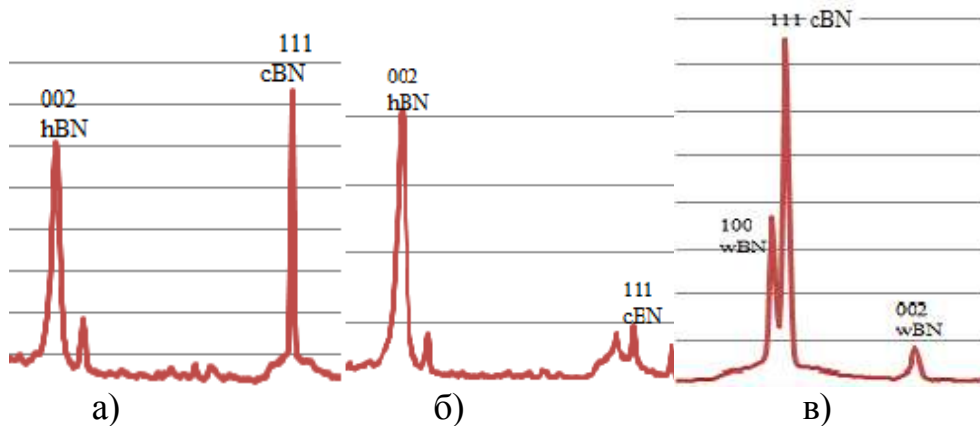


Рис.1. Частици дифрактограм вільно опроміненого порошку KB250/200  
а – зона 1, б – зона 4, в – зона 2

Вплив енергетичних параметрів лазерного випромінювання на фазовий склад показано на узагальненій діаграмі (рис.2). Суттєво, що щільність потужності зони стабільності hBN недостатня для повного розплавлення зв'язки при формуванні композиту.

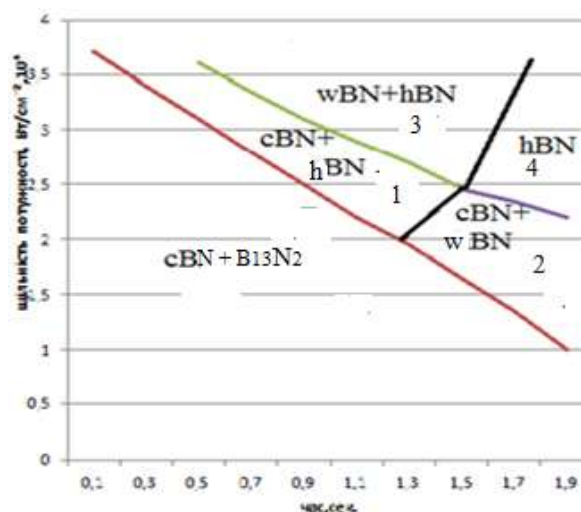


Рис.2. Залежність фазового складу порошку KB250/200 від енергетичних параметрів лазерного випромінювання

Для зменшення температури нагрівання зерен КНБ при лазерному опромінюванні на їх поверхню наносився шар нікелю. Екранований нікелем КНБ разом з порошком ПГ-12Н-01 наплавлявся на сталь 30. З сформованого валика вилучалися зерна КНБ, які після додаткової обробки знімалися на електронографі. З результатів розшифрування електронограм виходить, що кубічна фаза нітриду бора не зазнала поліморфних перетворень у процесі формування композиту.

#### **Висновки.**

1. Виявлені порогові енергетичні параметри при перевищенні яких лазерне випромінювання ініціює поліморфні перетворення при прямому опромінюванні КНБ.
2. Покриття зерен КНБ нікелем забезпечує стабільність кубічної фази при лазерному спіканні композиту.

УДК 621.762.4

О.О. ГОНЧАРУК<sup>1</sup>, ас., Л.Ф. ГОЛОВКО<sup>1</sup>, д. т. н., проф., А.М. ЛУТАЙ<sup>1</sup>,  
ст.вик., М.С. БЛОШИЦІН, ас., В.Г. СОРОЧЕНКО<sup>2</sup>, к.т.н., с.н.с.

<sup>1</sup>Національний технічний університет України "Київський політехнічний  
інститут",

<sup>2</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

### **ЛАЗЕРНА СЕПАРАЦІЯ ШЛІФПОРОШКІВ КУБІЧНОГО НІТРИДУ БОРУ**

Повідомляються результати досліджень по очищенню шліфпорошків кубічного нітриду бору від продуктів синтезу та домішок лазерним випромінюванням, що впливають на розподіл міцності, формують фізико-механічні характеристики кінцевого продукту.

Сообщаются результаты исследований по очистке шлифпорошков кубического нитрида бора от продуктов синтеза и примесей лазерным излучением, влияющие на распределение прочности, формируют физико-механические характеристики конечного продукта.

Laser processing of Cubic Boron Nitride powder in order to clean it from inclusions and products of synthesis that influence strength and mechanical properties of powder materials was investigated.

**Ключові слова:** лазерне випромінювання, шліфпорошки, кубічний нітрид бору.

Застосування синтетичних надтвердих матеріалів (СНТМ) та безпосередньо кубічного нітриду бору (КНБ) в промисловості є одним з перспективних напрямів технічного прогресу. КНБ все більш широко використовуються при виготовленні металообробного, правлячого, каменеобробного та інших видів інструменту для різних галузей народного господарства, що стимулює прискорені темпи розвитку в нашій країні їх промислового виробництва.



Значна увага останнім часом приділяється роботам, спрямованим на підвищення якості порошків КНБ, та ефективності їх використання в інструменті. До основних показників, що характеризує рівень якості шліфпорошків з КНБ, відносяться зерновий склад, міцність зерен, вміст домішок, форма зерен і властивості їх поверхні. Отримання КНБ шліфпорошків з певними заданими властивостями забезпечується, насамперед, умовами синтезу. Проте важливу роль відіграють також процеси диспергування, овалізації, класифікації та сортування порошків. Вивчення якісних характеристик шліфпорошків з КНБ, створення нових ефективних процесів їх класифікації та сортування є однією з нагальних завдань матеріалознавства в машинобудуванні. Результати проведених у зазначеному напрямку досліджень є основою для розробки удосконаленої технології виготовлення шліфпорошків, підвищення їх експлуатаційних характеристик та ефективності інструменту на основі КНБ.

### Методика проведення досліджень

Як було встановлено раніше [1-3], КНБ має високу поглинальну здатність лазерного випромінювання (ЛВ) з довжиною хвилі 10,6 мкм – (80 – 90)%, металева зв'язка – (40 – 60)%.

Вивчення впливу ЛВ на шліфпорошки КНБ проводилося на зразках двох марок КВ 250/200 та КР 250/200, які відрізняються показниками міцності 14,0 та 17,0Н відповідно. Зерна розміщувалися на графітовій підкладці та піддавалися обробці газового CO<sub>2</sub> лазера з  $\lambda=10,6$  мкм (густині потужності в межах  $W_p=(0.3-6.37)\times 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>, час обробки  $\tau=0,15-0,45$ с). Лазерна обробка здійснювалась на повітрі й при додатковому захисті в середовищі аргону з витратою 2-14 л/хв.

На рисунку 1 представлена схема реалізації способу сепарації абразивного матеріалу. При сепарації абразивного матеріалу неперервним тепловим джерелом промінь 1, сфокусований лінзою 2, здійснює опромінення абразивного матеріалу 3, розміщений на підкладці 4, з високим коефіцієнтом теплопровідності (підкладка може бути додатково охолоджувальною або виконана у вигляді пастки для відведення енергії, яка не поглинулася абразивним матеріалом).

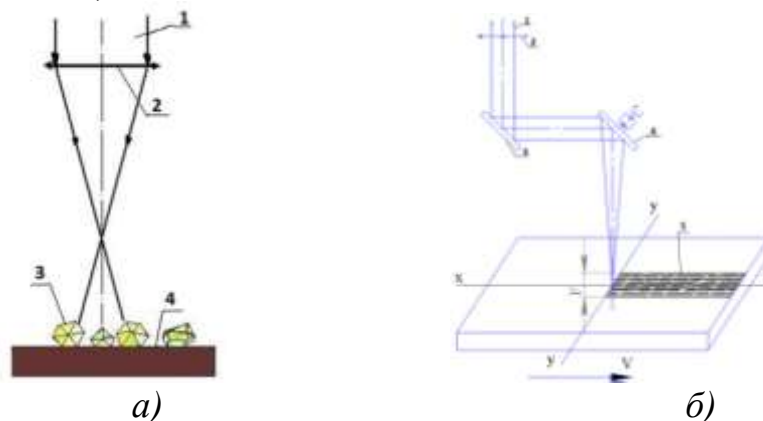


Рис. 1. Сепарації абразивного матеріалу:

а – неперервним або імпульсним ЛВ; б – скануючим ЛВ

Поглинена абразивним матеріалом енергія призводить до виникнення у ньому термічних напружень, а вони в свою чергу, до руйнування дефектних зерен і шкідливих сполук та наступного утворення нових порошків з більш кращими механічними характеристиками. При сепарації скануючим висококонцентрованим енергетичним джерелом (рис. 1б) скануючий прилад 4 передає ЛВ 1, сфокусоване лінзою 2 через поворотне дзеркало 3, потрапити на стіл та виконати сканування певного шару абразивного матеріалу 5, з амплітудою Р (ширина зони сканування) та швидкістю переміщенню столу V. Термічний вплив приведе до виникнення термічних напружень, а вони в свою чергу, до руйнування дефектного абразивного матеріалу. При дії скануючим висококонцентрованим енергетичним джерелом забезпечується більша продуктивність процесу руйнування за рахунок більшої площі, охопленої скануючим променем.

Після опромінювання одна частина зерен НТМ (вихідні зерна) у кількості 50 – 100 зерен піддавалася випробуванням на міцність при статичному навантаженні по стандартній методиці на приборі моделі ДА–2, а друга частина досліджувалася з застосуванням методів растрової електронної мікроскопії, локального і інтегрального рентгеноспектрального елементного аналізу на скуючому електронному мікроскопі ZEISS EVO 50 XVP виробництва ZEISS.

### **Результати експериментальних досліджень.**

Зерна КНБ в початковому стані мають дуже нерівномірно розподілений показник міцності, хоча її розподіл в певній мірі і підпорядковується закону нормального розподілу. Однак кількість зерен з невисокою міцністю, а як наслідок наявність дефектної структури і високорозвиненою поверхнею може призводити до підвищеного ризику руйнування при використанні шліфпорошків для виготовлення абразивного інструменту ЛВ.

Наявність зерен КНБ з низьким показником міцності, у яких він на зазначених режимах дорівнює 2,6 Н, що приблизно в 5 - 6 разів нижче, ніж аналогічний показник у шліфпорошків що пройшли сепарацію, свідчить про наявність у вибірці графітоподібного  $\alpha$ -BN (hBN), який служить вихідним матеріалом при утворенні cBN та wBN у присутності металів (їх нітридів і боридів) лужних та лужноземельних груп періодичної системи елементів, він має низьку вихідну міцність і потрапив у вибірку у вигляді зерен білого кольору рис.2.

Поява зерен білого кольору, пов'язано з низькою якістю вихідних шліфпорошків, динаміка розподілу зерен за міцністю представлена на рисунку 3а. Шліфпорошки КНБ марки KB 250/200 мають зсув діапазону міцності до інтервалу 300-500 Н, що і пояснює недоцільність їх застосування при лазерному наплавленні інструментальних композитів. Використання лазерного випромінювання дозволяє без використання додаткових методів, покращити функціональні показники та фізико-механічні характеристики шліфпорошків КНБ та привести динаміку розподілу міцності до рівномірної рисунок 3б, що може бути ефективно використано при формуванні інструментальних КНБвміщуючих композитів.

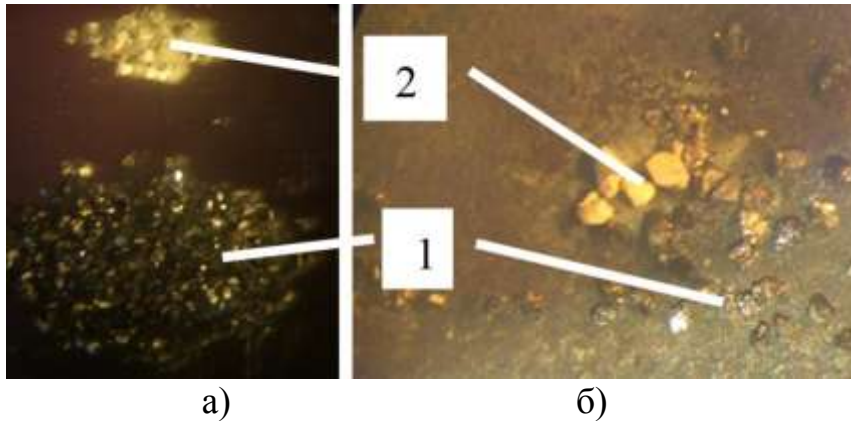


Рис. 2. Загальний вигляд шліфпорошків марки КВ 250/200:  
 а – ручне сортування вихідного порошку до обробки (Х32); б – після обробки ЛВ з  $\lambda=10,6$  мкм:  $V=0,5$  м/мин  $d=4$  мм  $P=800$  Вт.  
 1 – зерна КНБ; 2 – домішки ( $\alpha$ -BN та  $BN_{гр}$ )

З проаналізованої динаміки представленої вище впливає, що зерна СНТМ в початковому стані мають дуже нерівномірну міцність рис.3а, після лазерної обробки розподіл міцності підпорядковується закону нормального розподілу рис.3б, загальна міцність зерен по середньому показнику зростає для КВ 250/200 з 14,0 Н до 18,0 Н, КР 250/200 з 17,0 Н до 22,0 Н.

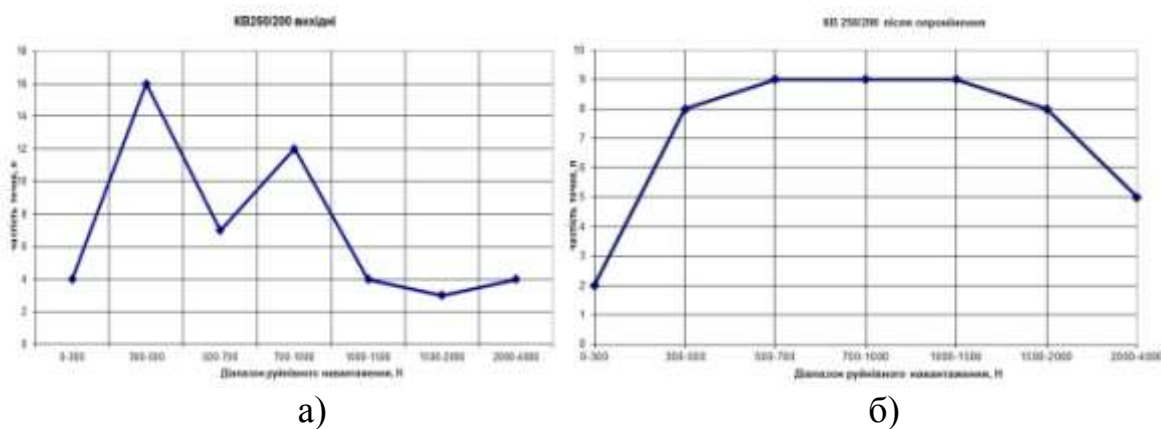


Рис. 3. Розподіл точок груп зерен за показником руйнівного навантаження:  
 а – до обробки ЛВ; б – після обробки ЛВ.

### Висновки.

В результаті проведених досліджень розроблено методику дефектації зерен шліфпорошків, обґрунтовано раціональні області застосування методів лазерної класифікації в технології виготовлення шліфпорошків з наступними перевагами: значно підвищувати механічні характеристики отримуваних порошків в 1,5-2 рази та їх сорт за рахунок видалення з навісок дефектних зерен, що знижують загальний показник міцності; очищення поверхні зерен від забруднень та продуктів синтезу підвищує ефективність застосування шліфпорошків КНБ при виготовленні абразивних інструментів на

різноманітних зв'язках за рахунок щільного охоплення зерна матеріалом зв'язки, а в наслідок цього зменшення питомих витрат КНБ.

#### Література:

1. Блощаневич А.М., Бочко А.М. и др. Лазерная резка материалов на основе алмаза и плотных модификаций нитрида бора // Порошковая металлургия. – 2004. – №3/4 – С.47-53.
2. Гончарук О.О., Головка Л.Ф., Кагляк О.Д. Влияние лазерного нагрева на прочность кубического нитрида бора при статическом нагружении // Восточно-европейский Журнал передовых технологий. – 2010. – №1/6(43) – С. 4-10.
3. Гончарук О.О., Головка Л.Ф., Кагляк О.Д., Лутай А.М. Визначення оптимальних умов лазерного формування інструментального шару абразивних інструментів // Восточно-европейский Журнал передовых технологий. – 2012. – №6/5(60) – С. 28-31.

УДК 621.375.826

А. М. ЛУТАЙ, ст. викл., Л.Ф. ГОЛОВКО, проф. д,т.н.,  
О.О. ГОНЧАРУК, ас., Ю.В. КЛЮЧНИКОВ, доц.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

#### ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СПОЛУКАХ СИСТЕМИ В – N, ІНІЦІЙОВАНІ ЛАЗЕРНИМ ОПРОМІНЮВАННЯМ

**Вступ.** Відомо, що абразивна обробка деталей зі сплавів на базі заліза, титану та нікелю інструментом на основі алмазу пов'язане з цілим рядом технологічних труднощів. Тому для шліфування та інших видів абразивної обробки вказаних сплавів, як правило, використовується інструмент, що вміщає кубічний нітрид бору (КНБ). Раніше [1] була показана ефективність виготовлення такого інструменту шляхом лазерного спікання композиту, який має в своєму вихідному складі порошки ПГ-12Н-01 (Fe – 2,0÷ 5,0; Ni – 74,4÷ 86,6; C – 0,3÷ 0,6; Cr – 8,0÷ 14,0; В – 1,7÷ 2,8; Si – 1,2÷ 3,2 (ТУ 48-19-383-90)), ХТН – 23 (Fe – основа; Ni – 6,0÷ 8,0; Cr – 20,0÷ 20,5; Ti – 2,4÷ 2,5; В – 2,5÷ 2,6), ПС-12Н-ВК (ТУ48-19-383-90), який складаються із 65 % ПГ-10Н-01 та 35 % WC, Бр010 (Sn – 10 %, решта Cu) та КНБ. Встановлений значний розкид в міцності вихідних зерен КНБ деяких марок та вплив на неї лазерного опромінювання [2]. Оскільки зазначене суттєво змінює різальні властивості інструменту необхідно пояснення вказаних змін властивостей КНБ.

**Мета роботи** – встановити причини неоднорідності механічних характеристик зерен вихідного КНБ та їх зміну під дією лазерного випромінювання (ЛВ).

**Матеріали та методика досліджень.** Вивчення впливу ЛВ на шліфпорошки КНБ проводилося на зразках марки KB 250/200. Зерна розміщувався на графітовій підкладці та піддавався обробці газового CO<sub>2</sub> лазера з  $\lambda=10,6$  мкм (густині потужності в межах  $W_p=(0.3-6.37)\times 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>, час обробки  $\tau=0,15-0,45$ с). Лазерна обробка здійснювалась на повітрі й при додатковому захисті в середовищі аргону з витратою 2-14 л/хв. Рентгеноструктурні дослідження проводились на дифрактометрі ДРОН – 4 в CuK $\alpha$  и CoK $\alpha$  випромінюваннях. Регістрація дифрактограм проводилась у режимі дискретного сканування с шагом 0,05<sup>0</sup> та експозицією в кожній точці тривалістю 3сек. зйомка електронограм проводилась на електронографі ЭМР – 100 при прискорюючий напрузі  $u=75$ кВ.

**Результати дослідження та їх обговорення.** На рис.1 представлена штрих – діаграма вихідного порошку марки KB250/200. Суттєво, що крім крім ліній фази ідентифікуємої, як cBN с періодом кристалічної решітки  $a=3,615\text{\AA}$ , фіксується відбиття біля лінії 111 КНБ (рис.1 вставка). Подібні результати отримано у роботі [3], де досліджувались порошки cBN

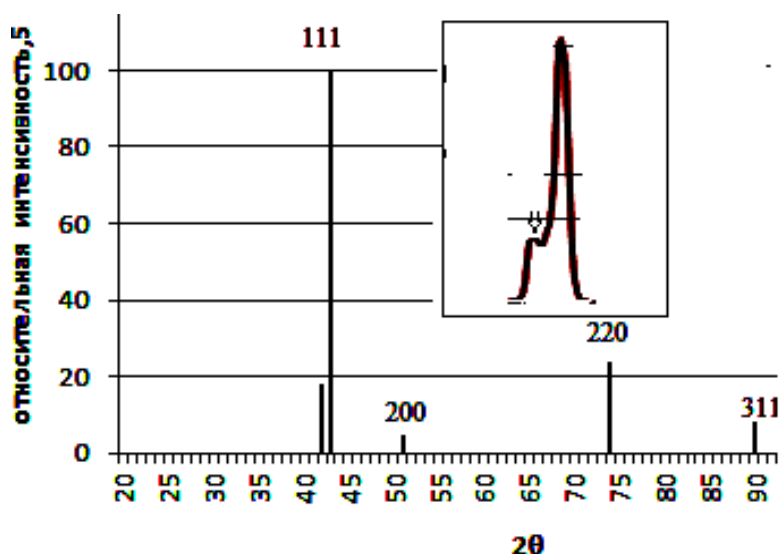


Рис.1. Штрих – діаграма вихідного шліфпорошку марки KB250/200 (CuK $\alpha$  випромінювання). На вставці – дифрактограма біля відбиття 111 Cbn активовані Nd.

Авторам не вдалося ідентифікувати фазу, що дала додаткові лінії. Співставлення дифрактограм нітрідів та оксидів бору наведених у роботі [4] з результатами, наведеними у рис.1 дозволяє припустити, що додаткові відбиття належать нітриду B<sub>13</sub>N<sub>2</sub>. Аргументом на користь припущення є результати аналізу діаграми стану B – BN (рис.2 [4]) з якого виходить, що відхилення складу BN від стехіометричного приводить до формування вказаного нітриду бора.

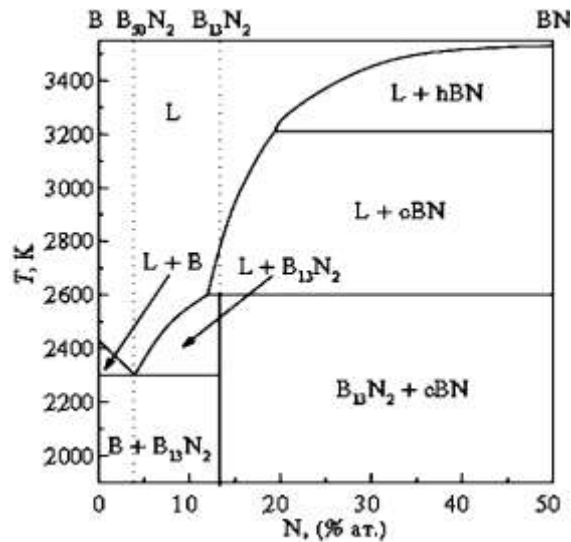


Рис.2. Діаграма стану В – ВN при 5Гпа.[4]

Електронографічний фазовий аналіз зерен того ж порошку після лазерного спікання композиту із сплавом ПГ-12Н-01 показав ( табл.1) наявність лише одної фази hBN.

Таблиця. Результати розрахунку електронограмиабразивного зерна видаленого із композиту

Номер кільця	Міжплощинні відстані, Å		HKL
	експер.	cBN	
1	2,08	2,086	111
2	1,83	1,808	200
3	1,26	1,27	220
4	1,1	1,087	311

Тобто лазерне опромінювання та взаємодія абразиву із звзкою привела до зникнення нітриду B13N2, Вірогідна причина цього процесу – дисоціація нітриду в наслідок більш високого значення коефіцієнта поглинання лазерного випромінювання (КП) в ньому порівняно з КП у hBN.

**Висновки.**

1. Вихідні порошки сертифікуються як КНБ мають в своєму складі інші нітриди бору.
- 2.Лазерне опромінювання приводить до дисоціації маломіцних нітридів бору, що є значною перевагою лазерного спікання порівняно з іншими методами формування композиту.

## Література:

1. Гончарук О.О., Головка Л.Ф., Кагляк О.Д. Влияние лазерного нагрева на прочность кубического нитрида бора при статическом нагружении // Восточно-европейский Журнал передовых технологий. – 2010. – №1/6(43) – С. 4-10.
2. Гончарук О.О., Головка Л.Ф., Кагляк О.Д., Лутай А.М. Визначення оптимальних умов лазерного формування інструментального шару абразивних інструментів // Восточно-европейский Журнал передовых технологий. – 2012. – №6/5(60) – С. 28-31.
3. Шишенок Е.М. Исследование кубического нитрида бора, активированного Nd. // Физика твердого тела. – 2009. – т.51, вып.9 – С.1722-1728.
4. Куракевич А.А. Сверхтвердые фазы простых веществ и двойных соединений системы В-С-N-O: от алмаза до последних результатов. // Сверхтвердые материалы. – 2009, №3 – С.3-24.

УДК 622.27

Г.С. КОВАЛЬЧУК

Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут"

## ОГЛЯД РЕЦЕПТУР ПЛАСТИФІКУЮЧИХ ДОБАВОК ДЛЯ БЕТОНІВ

В сучасній цементній промисловості набуло поширення використання пуццоланових добавок в складі цементу, для зменшення його собівартості. Це призводить до збільшення водоцементного відношення і до різкого зниження міцнісних характеристик цементного розчину. Тому доцільно використовувати пластифікатори, які допомагають нівелювати ці наслідки.

В современной цементной промышленности получило распространение использование пуццолановых добавок в составе цемента, для уменьшения его себестоимости. Это приводит к увеличению водоцементного отношения и к резкому снижению прочностных характеристик цементного раствора. Поэтому целесообразно использовать пластификаторы, которые помогают нивелировать эти последствия.

In modern cement industry has gained widespread use of pozzolanic additives in the cement composition to reduce its cost. This leads to an increase in water-cement ratio and the sharp decline in the strength characteristics of cement. It is therefore advisable to use plasticizers that help neutralize the effects.

**Ключові слова:** цемент, водоцементне відношення, пластифікатор, водопотреба.

В сучасній цементній промисловості набуло поширення використання пуццоланових добавок в складі цементу, для заміни частини клінкерної складової з метою здешевлення вартості кінцевого продукту. В твердіючому цементі вони проявляють пуццоланову активність – зв'язують вапно в низькоосновні гідросилікати. Продукти гідратації майже не відрізняються від

тих, що утворюються при твердненні портландцементу, але мають свої особливості.

В Україні наявні такі активні мінеральні добавки: золи-виносу і пуцолани природного походження (трепел, опока, діатоміт). Використання цих добавок веде до збільшення водоцементного відношення (В/Ц) [1], а це в свою чергу веде до різкого зниження міцнісних характеристик цементного розчину, збільшення усадки і пористості, зменшення тріщиностійкості, морозостійкості, а, як наслідок, і довговічності готового продукту. Для вирішення цієї проблеми доцільно використовувати модифікуючі добавки-пластифікатори, що дозволяє без збільшення кількості води отримати бетонну чи розчинову суміш більшої рухливості і полегшити її укладання або при незмінній рухливості і В/Ц знизити на 8-12 % витрату цементу. При збереженні встановленої витрати цементу і необхідної рухливості зменшується В/Ц суміші, що призводить до підвищення міцності, морозостійкості та водонепроникності бетонів та розчинів [2].

Згідно з проведеним патентним пошуком в українській спеціалізованій базі винаходів і корисних моделей було виділено ряд пластифікуючих добавок для бетонів і бетонних сумішей:

- Домішка в бетонні суміші [3], що включає в себе сульфідно-дріжджову бражку (10-20%) та прискорювач тверднення. Як прискорювач тверднення використовують кек травильного виробництва металопереробних підприємств (80...90%).

- Комплексна добавка для бетонної суміші [4], що містить пластифікатор препарат амкірозу і сульфат натрію, препарат амкірозмодифікований дигідрофосфатом калію, взятим в кількості 0,6-3,3 % від маси амкірозу.

- Пластифікатор-вирівнювач жорстких бетонів [5], який складається з поверхнево-активних речовин, причому як поверхнево-активну речовину використовують суміш поліоксіетиленгліколевих ефірів синтетичних первинних вищих жирних кислот - Синтанол ДС-10 (2,1-2,4 % мас.) в суміші з водою (97,6-97,9).

- Поліфункціональний модифікатор для бетонів [6], спосіб приготування якого ґрунтується на змішуванні дисперсної мінеральної добавки з пластифікатором. Як дисперсну мінеральну добавку використовують золу виносу теплоелектростанцій (98-99 % мас.), а як пластифікатор – лігносульфонат технічний (1-2 мас. %).

- Добавка до цементних сумішей [7], що включає натрієві мила органічних кислот і містить у своєму складі (у перерахунку на 100 % продукт) такі компоненти: лаурилсульфат натрію з 2 молями етиленоксиду (65-67 % мас), диетаноламін на основі кокосового масла (15-18 % мас), кокоамфоацетат натрію (16,8-17,9 % мас), формалін (0,1-0,2 % мас)

Збільшена водопотреба пуцоланових цементів викликає труднощі при проектуванні складу бетону на його основі, оскільки стандартизована схема розрахунку розроблена для бездобавочних цементів. На практиці це призводить до необхідності корегування складу приготовленої бетонної суміші, що займає



багато часу. Тому пропонується вводити в розрахунки поправочний коефіцієнт, який би враховував збільшення В/Ц пуццоланових цементів.

#### Література:

1. Пащенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. Підручник «В'язучі матеріали» – Київ: Вища школа, 1995 – 416с.
2. Рунова Р.Ф., Дворкін Л.Й., Носовський Ю.Л. «В'язучі речовини»: Підручник. - К.: Основа, 2012, с 128-129.
3. Пат. України №10428, МПКС04В 24/20, домішка в бетонні суміші, Сторожук М.А., Ликова С.О., Дехта Т. М., 15.11.2005
4. Пат. України №65746, МПК С04В 22/14, комплексна добавка для бетонної суміші, Глубіш П.А., Ардельська Н.С., 12.12.2011
5. Пат. України №47955, МПКС04В 28/02, пластифікатор-вирівнювач жорстких бетонів кервал, Семеняга С.М., 25.02.2010
6. Пат. України №51921, МПК С04В 28/14, Спосіб виготовлення поліфункціонального модифікатора для бетонів, Самковський А.В., Дворкін Л.Й., 10.08.2010
7. Пат. України №90359, МПК С04В 24/00, Добавка до цементних сумішей, Файнер М.Ш., 26.04.2010

УДК 666.965

О.О. БУЮН

Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут"

### ВПЛИВ ГІДРОСИЛКАТУ КАЛЬЦІЮ НА МІЦНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ

Гідросилікати кальцію утворюють гелієву складову затверділого цементу. Затверділий цементний камінь являє собою конгломерат, до складу якого, крім уже зазначеного гелю, входять більші, ніж частки гелю, кристалічні новоутворення і хімічно не прореаговані клінкерні зерна. Цементний гель збільшується в об'ємі в порівнянні з вихідним цементом в 2,2 рази, заповнюючи простір, який займала вода.

Гидросиликаты кальция образуют гелесоставляющую затвердевшего цемента. Затвердевший цементный камень представляет собой конгломерат, в состав которого, кроме уже отмеченного геля, входят более крупные, чем частицы геля, кристаллические новообразования и химически не прореагировавшие клинкерные зерна. Цементный гель увеличивается в объеме по сравнению с исходным цементом в 2,2 раза, заполняя пространство, занимавшееся водой.

Hydrosilicates calcium forming helium component of the hardened cement. The hardened cement stone is a conglomerate, of which, besides the already marked gel includes larger than the gel

particles, crystalline growths and chemically unreacted clinker grains. Cement gel increases in volume compared with the original 2.2 times the cement filling the space occupied by the water.

**Ключові слова:** гідросилікат кальцію, клінкер, гідратація.

Більшість будівельних матеріалів представляють собою складні багатокомпонентні системи, що складаються з простіших по будові підсистем. Ці підсистеми не рівнозначні. Найбільш важливою для процесу тверднення такого композиційного матеріалу, яким є портландцементний клінкер, являється система  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Звичайний цементний клінкер містить 70 - 80% безводних силікатів кальцію, гідроліз і гідратація яких супроводжується появою вільного  $\text{Ca(OH)}_2$ , який взаємодіє з  $\text{SiO}_2$  і визначає в'язучі властивості цементу. У пуцоланових цементах "активний кремнезем" поглинає надлишок  $\text{Ca(OH)}_2$ , що виділяється при гідратації, і призводить до утворення з'єднань, подібних по складу і властивостям, що отримуються при гідратації безводних силікатів кальцію [1]. Подрібнений кварцовий пісок в бетонах не є інертним наповнювачем, оскільки з часом може взаємодіяти з гідролізним вапном або з кальційвмісними матеріалами.

Ця система функціонує і в шлакових в'язучих. Отже, процеси, що протікають в системі  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , мають місце при твердненні усіх мінеральних в'язучих речовин, що містять силікатну складову, у тому числі і в змішаних багатокомпонентних цементах.

Система  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  є зручною моделлю для експериментального вивчення складних процесів, що протікають при гідратації і твердненні клінкерних мінералів і автоклавних бетонів. Ці процеси дуже складні, тому їх трактування з позицій макроструктурної теорії не може вважатися задовільним. Сучасні дослідження процесу тверднення мінеральних в'язучих речовин характеризуються глибоким проникненням в елементарний механізм взаємодії часток в'язучих з водою. Як правило, трактування результатів таких досліджень робиться на основі законів класичної стехіометричної хімії. Проте теорії захоплення і тверднення мінеральних в'язучих речовин, досить обгрунтованої на іонному рівні, нині немає. І виробництво і застосування будівельних матеріалів нині здійснюється на основі чисто емпіричних знань.

У фізико-хімічному плані мінеральні в'язучі речовини не є однорідними. Це складні багатокомпонентні дисперсні системи з великою внутрішньою поверхнею на межах розділу. Система  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  також є дисперсною з великою поверхнею розділу [2]. Головну роль в такій системі, з урахуванням низької розчинності кремнезему, повинні грати адсорбційні процеси, що протікають на поверхні.

Чинячи вплив на адсорбційні процеси, можна змінювати структуру і властивості гідросилікатів кальцію (ГСК), від яких залежать усі технологічні характеристики композиційних силікатних матеріалів. Одним із способів модифікування структури гідросилікатів кальцію є використання добавок різної хімічної природи. Данні про механізм впливу добавок на процеси захоплення і тверднення бетонів на іонному рівні скромніше, суперечливі і не можуть служити науковою базою, що дозволяє напрямлено керувати процесами

схоплювання і тверднення бетонних сумішей, формуванням структури гідросилікатів кальцію.

При цьому головна роль в утворенні ГСК, а також у функціонуванні усієї системи як єдиного цілого відводиться кремнезему, особливо хімічним властивостям його поверхні, структури і дефектам структури. Шляхом зміни хімічних властивостей поверхні за допомогою добавок, її топології можна кардинально впливати на швидкість утворення нової фази і її якість. Змінюючи концентрацію дефектів і їх природу, можна змінювати реакційну здатність кремнеземної складової і отримувати матеріали із заданими властивостями. З'ясування основних принципів функціонування і самоорганізації системи  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  на іонному рівні дозволить пояснити процеси схоплювання і тверднення в складніших багатокомпонентних системах, дозволить керувати процесом самоорганізації і структуроутворення [3].

Добавка низькоосновних гідросилікатів кальцію типу CSH(B) з розміром кристалів  $10^{-6}\text{-}10^{-5}$  см призводить до ущільнення цементного каменю і зміни його пористості. Зразки з добавкою містять близько 41% мікропор з розміром від 40 до 100 А, тоді як цементний камінь без добавки - 21%.

Подальші процеси перекристалізації низькоосновних гідросилікатів кальцію, що сформувалися, в кінцеві термодинамічно стійкі фази вже у меншій мірі позначатимуться на втраті міцності, чим у разі утворення первинної структури з високоосновних гідросилікатів кальцію [4].

Було встановлено, що низькоосновні гідросилікати кальцію визначають технічні властивості і є довговічними носіями міцності цементного каменю.

Зниження основності гідросилікатів до 1,8 неефективно, оскільки двоосновні гідросилікати кальцію, що утворюються, особливо  $\text{C}_2\text{SH(A)}$ , відрізняються високою розчинністю і кристалізаційною здатністю.

Було проведено ряд експериментів по впливу гідросилікату кальцію (CSH) на властивості цементного каменю. Для експерименту було взято гідросилікат як добавку в кількості 5%, 10%, 15%, 25%, 50%, а також гідросилікат як добавку в кількості 5%, 10%, 15%, 25%, 50% з додаванням пластифікатора С-3 в кількості 1%. Отримані результати зазначені в таблиці.

Таблиця. Вплив гідросилікату кальцію на міцність цементного каменю

Кількість CSH, %	Без пластифікатора				З пластифікатором С-3			
	В/Ц ТНГ, %	Міцність $\text{кг/см}^2$ у віці, діб			В/Ц ТНГ, %	Міцність $\text{кг/см}^2$ у віці, діб		
		3	7	28		3	7	28
<b>0</b>	0,29	218	246	343	0,24	394	384	452
<b>5</b>	0,31	335	312	543	0,28	393	434	472
<b>10</b>	0,38	233	304	482	0,34	320	440	479
<b>15</b>	0,42	193	293	288	0,37	279	353	401
<b>25</b>	0,52	66	150	218	0,45	263	305	358
<b>50</b>	0,75	11	26	47	0,7	77	110	150

Дані свідчать, що найбільший вплив гідросилікат кальцію надає при додаванні CSH в кількості 5% та 10%, з подальшим додаванням міцність цементного каменю починає знижуватися.

#### Література::

1. Пащенко А.А., Мясникова Е.А., Евсютин Ю.Р. и др.; Под ред. Пащенко А.А. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ. - К.: Выща школа, 1990. - 223с.
2. Пащенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. В'язучі матеріали - К.: Вища школа, 1995. - 416с.
3. Вагнер Г.Р. Физико-химия процессов активации цементных дисперсий.- Киев: Наукова думка, 1980. - 200 с.
4. Рунова Р.Ф., Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Носовський Ю.Л. В'язучі речовини: Підручник: - К.: Основа, 2012. – 448 с.

УДК 666.973.6

І.М. СТАСЮК

Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут"

### ВИКОРИСТАННЯ ЗОЛОШЛАКОВИХ ВІДХОДІВ ТЕС В ЯКОСТІ КОМПОНЕНТІВ БЕЗКЛІНКЕРНИХ НЕОРГАНІЧНИХ В'ЯЖУЧИХ

Представлено варіант ефективного використання золошлакових відходів як одну з головних компонентів безклінкерних неорганічних в'язучих. Процеси структуроутворення і міцність отриманих зразків.

Представлен вариант эффективного использования золошлаковых отходов как одну из главных компонентов бесклинкерных неорганических вяжущих. Процессы структурообразования и прочность полученных образцов.

Present the effective use of slag waste as a major component in the clinker with inorganic binders. The processes of structure and strength of the samples.

**Ключові слова.** Золошлак, вапно, активатор, гідравлічна активність, безклінкерні в'язучі.

Зниження енергоємності та матеріалоємності є першочерговою задачею розвитку будівельного комплексу України. На сьогодні, існує велика група техногенних відходів, застосування яких до цього часу не мають широкого

використання в будівельній галузі. Зумовлено це тим, що до тепер не відпрацьовані можливі технічні рішення, які дозволили б їх ефективно використання у якості неорганічних в'язучих для виробництва будівельних виробів та конструкцій [1].

До таких промислових відходів відносяться відходи ТЕС. Відсутність технологій переробки вказаних відходів призвело до значного їх накопичення в золошлакових відвалах ТЕС. Так, за даними Міністерства екології та природних ресурсів України, об'єми утворення золошлакових відходів ТЕС щорічно складає понад 8,8 млн. тонн, а загальна кількість таких відходів, що зберігається у золошлакових відвалах складає понад 390 млн. тонн. Рівень утилізації цих відходів в Україні не перевищує 5%. Для порівняння, цей показник у таких країнах як Франція та Німеччина складає – 70%, а у Фінляндії – біля 90%.

В роботі розглянута можливість практичного застосування золошлакових відходів ТЕС в якості компонентів безклінкерних неорганічних в'язучих та виробів на їх основі.

За хімічним, мінералогічним та гранулометричним складом золошлакові відходи ТЕС ідентичні природним мінеральним сировинним продуктам і, при наявності відповідних технологій, можуть бути ефективно використані у виробництві широкої номенклатури будівельних виробів [2].

Продукти, що утворюються при термічній обробці мінеральної складової твердого палива представлені кристалічними та аморфними новоутвореннями. Останні, є найбільш активною, з хімічної точки зору, складовою золошлаків, які за певних умов здатні до участі в процесі структуроутворення в в'язучих системах. Даний тип відходів передбачає необхідність активації, що в останні роки розглядається як один з основних шляхів залучення цього виду відходів у промислове виробництво [3-4].

В якості вихідних матеріалів у дослідженнях були використані зола-виносу Ладизинської та золошлаки Трипільської ТЕС. В якості добавок-активаторів були використані будівельне вапно та розчини соди кальцинованої, сірчаноокислого натрію, та комбіновані розчини вказаних сполук.

При визначенні активності вапняно-зольного в'язучого на основі золи-виносу Ладизинської ТЕС в разі використання комбінованого розчину добавки активатора встановлено, що їх міцність при стиску складає 20,8 МПа, агідравлічна активність вапняно-зольного в'язучого на основі золошлаку Трипільської ТЕС – 22,4 МПа.

За результатами рентгеноструктурного та ІК-спектрального аналізу процес структуроутворення у системі вапняно-зольного в'язучого починається з обмінної реакції між гідроксидом кальцію та сірчаноокислим натрієм з утворенням натрію гідроксиду та гіпсу. Наявність у системі золи, що має підвищений вміст  $Al_2O_3$  (18-24 мас.%), сприяє зміщенню іонної рівноваги в бік утворення важкорозчинного еттрингіту - гідросульфоліомінату кальцію ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ). При цьому забезпечується підвищення лужного середовища за рахунок наявності у системі гідроксиду натрію, який підсилює ефект сульфатно-лужної активації золи, а саме деструкції Si-O-Al зв'язків, тоді

як кристали еттрингіту сприяють руйнуванню колоїдної плівки гелю  $\text{Si}(\text{OH})_4$  та  $\text{Al}(\text{OH})_3$  і на поверхні зерен золи створюються умови для прискореної хімічної реакції, які підсилюються при тепловологій обробці. У результаті пуцоланової реакції, зростає кількість нізкоосновних гідросилікатів кальцію та гідрогеленіту ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Утворені кристалоагрегати ущільнюють систему та забезпечують формування однорідної структури [5].

На основі отриманих безклінкерних в'язучих розроблені склади мілкозернистих бетонних композицій з використанням золошлаку фракції 0,14-2,5мм у якості заповнювача. У випадку використання робочої суміші із співвідношенням в'язучого та заповнювача (28:72 мас.%), в залежності від активності в'язучого, отримані будівельні композиції, які характеризуються міцністю в межах 10 – 15 МПа.

На основі проведених досліджень гідравлічної активності золи-виносу Ладжинської ТЕС та золошлаку Трипільської ТЕС, встановлені оптимальні склади добавки-активатора та співвідношення вапняно-зольного в'язучого та заповнювача, розроблена технологічна схема виробництва цегли та каменів стінових безцементним методом пластичного формування.

#### Література:

1. Масленко Ю.В., Горбачева Е.Ю. Эколого-экономический анализ использования твердых отходов теплоэнергетики. / Сборник VI Международную научно-практической конференции «Современные проблемы управления производством» – Донецк, ДонНТУ, 2011. - С. 453-459.
2. Волженский А.В., Иванов И.А., Виноградов Б.Н. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов. - М.: Стройиздат, 1984. - 255 с.
3. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Активность известково-зольной суспензии (ИЗС) с добавками хлоридов и карбонатного наполнителя // Экотехнологии и ресурсосбережение. - 1994. - № 5/6. - С.94-96.
4. Малышкин В.И. Бесцементная золошлакобетонная мелкозернистая смесь, готовая к употреблению // Новые строительные технологии: сб. науч. тр., посвящ. 40-летию строит.фак-та / Сиб. гос. индустр. ун-т. - Новокузнецк, 2000. - С. 129-132.
5. Ярусова С.Б. Синтез силикатов кальция в многокомпонентных системах и их физико-химические свойства. Автореферат дис. канд.хим.наук. – Владивосток, 2010. – С. 28.

Т.П. НОСАНЧУК, магістрант, Н.О. ДОРОГАНЬ, аспірант,  
Л.П. ЧЕРНЯК, д.т.н.

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут», м. Київ (Україна)

## КОАГУЛЯЦІЙНА СТРУКТУРА ВОДНИХ СИСТЕМ З ЗОЛОЮ-ВИНОСУ ТЕС

Наведено результати досліджень коагуляційної структури цементних шламів, що відрізняються за хіміко-мінералогічним складом і добавкою мінералізатору. Показано особливості впливу золи-виносу на структурно-механічні та реологічні показники властивостей шламу для виготовлення цементу.

**Ключові слова:** цемент, суміш сировинна, зола-виносу, шлам, мінералізатор, структура

Представлены результаты исследования коагуляционной структуры цементных шламов, отличающихся химико-минералогическим составом и добавкой минерализатора. Показаны особенности влияния золы-уноса на структурно-механические и реологические показатели свойств шлама для изготовления цемента.

**Ключевые слова:** цемент, смесь сырьевая, зола-уноса, шлам, минерализатор, структура

Results of investigations into coagulation structure of cement slurries differing in chemical-mineralogical composition and mineralizing addition are presented. Peculiarities of the effect of the fly ash on properties of slurry for manufacture of cement are shown.

**Key words:** cement, raw mixture, fly ash, cement slurry, mineralizer, structure

### Вступ.

Розвиток і підвищення ефективності національного виробництва будівельних матеріалів, в тому числі в'язучих, пов'язані з комплексним використанням природної та техногенної сировини [1]. Так, у виробництві портландцементу в значному обсязі використовуються відходи чорної металургії – доменний шлак, відходи теплоенергетики – зола-виносу застосовується як мінеральної добавки в складі композиційних цементів і бетонів [2-6]. Проте кількість практичного використання багатотоннажних відходів теплоенергетики значно поступається обсягам їх накопичення. Виходячи з цього збільшення обсягів використання золи-виносу як техногенної сировини в ресурсоємному виробництві портландцементу лишається актуальною задачею комплексного вирішення питань хімічної технології силікатів і охорони довкілля.

Застосування мокрого способу виробництва, як це має місце на ПАТ «Волинь-Цемент» і ПАТ «Івано-Франківськцемент», найближчих до Бурштинської ТЕС, пов'язане з необхідністю гомогенізації водних систем сумішей з кількісно малими добавками корегуючих речовин і мінералізаторів, вимагає урахування особливостей коагуляційного структуроутворення на

стадіях технологічного процесу виготовлення шламу, в напрямку чого виконано подану роботу.

### **Характеристика об'єктів дослідження.**

Об'єктом дослідження в даній роботі стала зола-виносу Бурштинської ТЕС та сировинні суміші з її застосуванням для виготовлення портландцементного клінкеру. Такий вибір обумовлюється можливістю розвитку технології портландцементу з дотриманням вимог ресурсозбереження по утилізації відходів промисловості та збільшення використання техногенної сировини у багатотоннажному виробництві.

Як карбонатні компоненти застосовували вапняк Дубовецького родовища Івано-Франківської обл., що використовуються вітчизняними цементними заводами, як кремнезем- і глиноземвмісні компоненти – глину Кривинського родовища і золу-виносу Бурштинської ТЕС

Встановлено особливості хіміко-мінералогічного складу золи-виносу та карбонатних компонентів сировинних сумішей. За хімічним складом досліджувана зола-виносу із вмістом, мас. %: 46,12  $\text{SiO}_2$  і 4,03  $\text{CaO}$  належить до типу кремнеземних або кислих. Наявність 2,5 мас. % вуглецю вказує на залишкову теплотворну здатність, підвищений вміст оксидів заліза обумовлює можливість зменшення максимальної температури спікання, що важливо для зменшення питомих витрат палива при випалі сировинних сумішей. Від кривинської глини проба золи-виносу відрізняється дещо більшим вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (18,0 проти 15,6 мас. %) при суттєво меншому вмісті  $\text{SiO}_2$  та співвідношенні  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  (2,6 проти 3,9), значно більшим вмістом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Аналіз мінералогічного складу досліджуваної сировини, проведений з застосуванням дифрактометра ДРОН – 3 [4], показав, що дубовецький вапняк характеризується превалюючим вмістом кальциту з домками доломіту і кварцу, кривинська глина відноситься до групи полімінеральних і відзначається підвищеним вмістом монтморилоніту, кварцу і польових шпатів, зола-виносу відзначається наявністю склофази та кристалічних фаз, головним чином - кварцу, муліту (рис. 1-2).

Проведений із застосуванням нової комп'ютерної програми «КЛІНКЕР» [7] аналіз залежності можливого вмісту золи-виносу у сировинній суміші для виготовлення клінкеру від його заданих характеристик [8] показав, що у випадку бінарних сумішей з вапняком має місце зворотно пропорційна залежність концентрації золи-виносу від коефіцієнту насичення клінкеру. При цьому максимум можливої концентрації золи-виносу досягається при мінімізації КН. Згідно з цим, в даній роботі для дослідження були обрані двокомпонентні сировинні суміші на основі дубовецького вапняку (табл. 1).



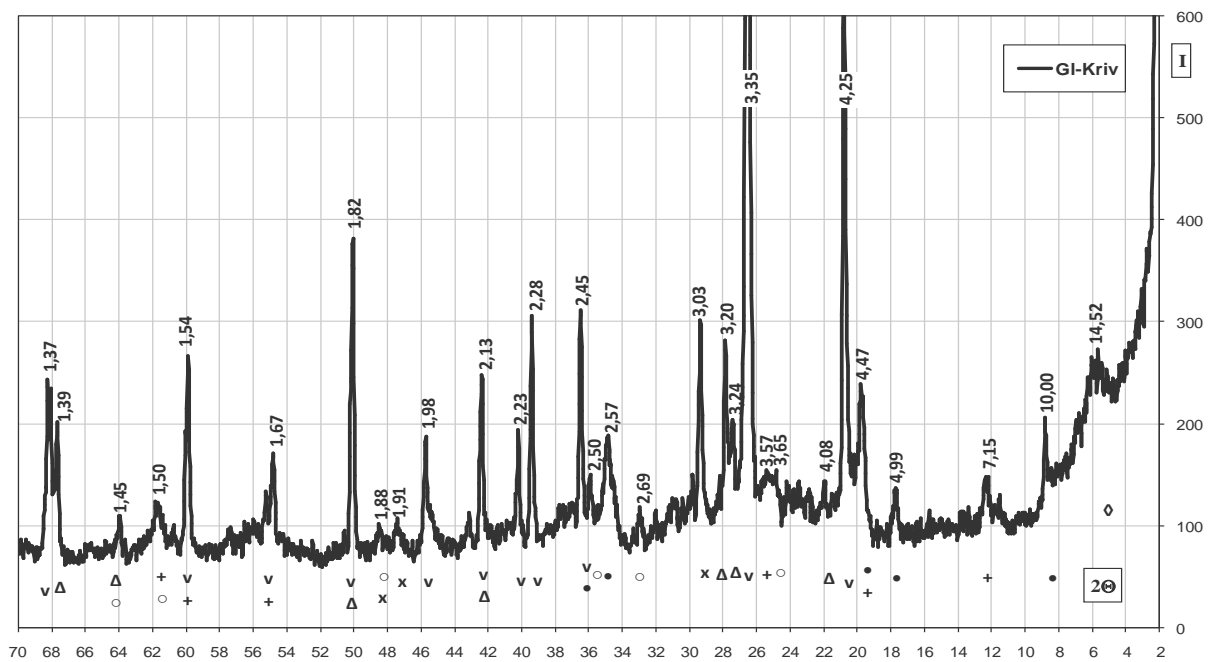


Рис. 1. Дифрактограма кривинської глини.

Позначення:  $\nabla$  кварц,  $\Delta$  польовий шпат,  $+$  каолінит,  $\times$  кальцит,  $\bullet$  гідрослюда,  $\circ$  гідроксиди заліза,  $\nabla$  монтморилоніт

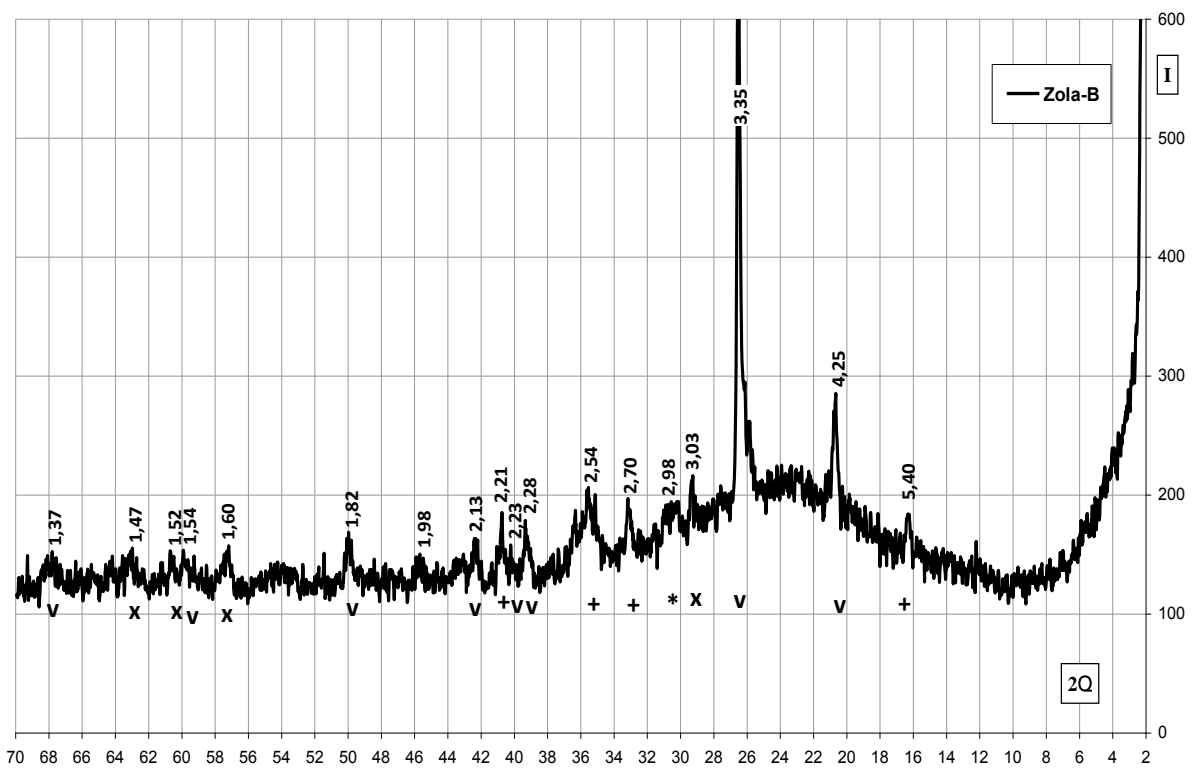


Рис. 3. Дифрактограма золи-виносу.

Позначення:  $\nabla$  кварц,  $+$  муліт,  $\times$  кальцит

Таблиця 1. Склад досліджуваних сумішей

Код суміші	Вміст компонентів, мас.%			Мінералізатор $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , (понад 100%)
	Вапняк дубовецький	Зола-виносу ТЕС	Глина кривинська	
1Т	76,5	23,5	-	-
2Т	76,5	23,5	-	0,5
3Т	78,5	-	21,5	-
4Т	78,5	-	21,5	0,5

### Структурно-механічні і реологічні характеристики суспензій.

Дослідження деформаційних процесів водних дисперсних систем [9-10] показало (табл. 2,3), що при однаковій вологості за характером розвитку деформацій – швидкої еластичної  $\epsilon_0'$ , повільної еластичної  $\epsilon_2'$  і пластичної  $\epsilon_1'\tau$  проби шламу належать до V-го структурно – механічного типу, коли  $\epsilon_1'\tau > \epsilon_2' > \epsilon_0'$ . При цьому відзначаються відмінності в кількісних значеннях і співвідношенні вказаних різновидів деформації.

Так, при застосуванні золи-виносу замість глини проба 1Т відрізняється від 3Т більшим розвитком швидкої еластичної  $\epsilon_0'$  ( $3,78 \cdot 10^8$  проти  $2,64 \cdot 10^8$ ), повільної еластичної  $\epsilon_2'$  ( $9,90 \cdot 10^8$  проти  $7,41 \cdot 10^8$ ) та пластичної  $\epsilon_1'\tau$  ( $20,86 \cdot 10^8$  проти  $18,08 \cdot 10^8$ ).

Згідно з уявленнями фізико – хімічної механіки дисперсних структур, більша кількість  $\epsilon_0'$  обумовлює підвищення стійкості суспензій і вказує на зростання у водній системі проби 1Т числа контактів частинок за типом кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро, більше число  $\epsilon_2'$  – на зростання контактів за типом площина-кут, площина-ребро, площина-площина., збільшення  $\epsilon_1'\tau$  вказує на підвищення плинності. Зменшення показників шведівської  $\eta_1$  і бінгамівської  $\eta_m^X$  в'язкості та межі плинності  $P_{k1}$ ,  $P_{k2}$  проби 1Т корелюється із зменшенням умовного модуля деформації  $E_\epsilon$  ( $0,58 \cdot 10^{-3}$  проти  $0,71 \cdot 10^{-3}$  ерг/см<sup>3</sup>), або, відповідно, із зменшенням сил молекулярної взаємодії та енергії зв'язку частинок дисперсної фази в системі вапняк-зола у порівнянні з системою вапняк-глина.

Щодо впливу мінералізатору на коагуляційне структуроутворення досліджуваних водних систем, спостерігаються спільні ознаки та певні відмінності. Так, при введенні рівної кількості  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  у системах вапняк-зола і вапняк-глина мають місце збільшення шведівської в'язкості  $\eta_1$ , періоду істинної релаксації  $\theta_1$  та умовного модуля деформації  $E_\epsilon$ .

Таблиця 2 .Структурно-механічні характеристики суспензій

Код проби (вологість, мас.%)	Модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	Модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	Умовна статична межа плинності $R_{к1}$ , Па	Найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$ , Па·с	Еластичність $\lambda$	Статична пластичність $\frac{P_{k1}}{\eta_1} \cdot 10^2$ , $c^{-1}$	Період істинної релаксації $\theta_1$ , с	Умовний модуль деформації $E_\epsilon \cdot 10^{-10}$ , Дж/см <sup>3</sup>
1Т (36,0)	5,29	2,02	1,00	9,58	0,72	0,048	656	0,58
<u>2Т(36,0)</u>	7,92	2,26	0,75	14,50	0,78	0,032	824	0,79
<u>3Т (36,0)</u>	7,58	2,7	1,30	11,06	0,74	0,063	556	0,71
<u>4Т (36,7)</u>	5,29	3,82	1,00	17,20	0,58	0,017	775	0,97

Під впливом добавки мінералізатору спостерігається зменшення розвитку повільної еластичної  $\epsilon_2'$  та пластичної  $\epsilon_1' \tau$  деформацій. Проте ці змінні суттєво менші в системі вапняк-зола у порівнянні з системою вапняк-глина:  $\epsilon_2'$  зменшується у 1,1 проти 1,4 рази,  $\epsilon_1' \tau$  – у 1,5 проти 2,4 рази. При цьому стійкість суспензії з золю-виносу практично не змінюється, а суспензії з глиною суттєво зростає.

Таблиця 3. Реологічні показники суспензій

Код проби (вологість, мас.%)	умовна динамічна межа плинності $R_{к2}$ , Па	найменша пластична в'язкість $\eta_m^X \cdot 10^{-2}$ , Па·с	динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$ , $c^{-1}$
1Т	4,00	0,50	8,00
2Т	1,75	0,47	3,72
3Т	4,50	0,86	5,23
4Т	2,00	0,62	3,22

Під впливом мінералізатору має місце аналогічна для обох досліджуваних систем зміна реологічних показників – зменшення динамічної межі плинності  $R_{к2}$  та бінгамівської в'язкості  $\eta_m^X$ , що вказує на зростання плинності суспензій.

### Висновки.

1. Застосування золи-виносу як кремнезем- і глинозесвмісного компоненту у сировинній суміші для отримання портландцементного клінкеру із заданими

характеристиками є суттєвим фактором впливу на коагуляційне структуроутворення і властивості шламу при мокрому і комбінованому способах виробництва.

2. При певному зменшенні в'язкості та енергії зв'язку частинок дисперсної фази водна система вапняку з золою-виносу відзначається стабільним рівнем стійкості та підвищеною плинністю, що практично важливо для виробництва.

#### Література:

1. Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов / Удачкин И.Б., Пашенко А.А., Черняк Л.П., Захарченко П.В., Семидидько А.С., Мясникова Е.А. – К.: Будівельник, 1988. – 104 с.
2. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие. - Ростов н/Д: Феникс. - 2007. - 363 с.
3. Davis, R. E., R. Properties of cements and concretes containing fly ash / R. E. Davis, R. W. Carlson, J. W. Kelly, A. G. Davis. Proceedings, American Concrete Institute, 1937.- 33. - pp. 577-612.
4. Kohubu M. Fly ash and fly ash cement. In Proceedings, Fifth international symposium on the chemistry of cement. - Tokyo: Cement Association of Japan, 1968. - Part IV. – pp. 75-105..
5. Пашенко А.А., Мясникова Е.А., Евсютин Е.Р. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ. - К.: Вища шк. -, 1990. - 223 с.
6. Техногенные материалы в производстве цемента: монография/ В.К. Классен, И.Н. Борисов, В.Е. Мануйлов; под общ. ред. В.К. Классена. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. –126 с.
7. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір № 49371 Україна. Комп'ютерна програма «КЛІНКЕР» /Свідерський В.А., Черняк Л.П., Дорогань Н.О.; заявник НТУ України «КП». - дата реєстрації 30.05.2013.
8. Проектирование цементных заводов/ Под ред. Зозули П.В. – С-Пб: Синтез, 1995. – 445 с.
9. Регулирование процессов структурообразования сырьевых цементных шламов. / Пашенко А.А., Круглицкий Н.Н., Чередниченко Л.С., Руденко И.Ф./ – К.: Вища школа, 1973. - 67 с.
10. Физико-химическая механика дисперсных минералов. Под общ. ред. Круглицкого Н.Н. / Ничипоренко С.П., Круглицкий Н.Н., Панасевич А.А., Хилько В.В. – К.: Наукова думка, 1974. – 246 с.

О.О. ХАРЧЕНКО, аспірант, І.В. ГЛУХОВСЬКИЙ, к.т.н., доц.,  
В.А. СВДЕРСЬКИЙ, д.т.н., проф.  
Національний технічний університет України  
Київський політехнічний інститут"

## СИНТЕТИЧНИЙ МІНЕРАЛЬНИЙ НАПОВНЮВАЧ НА ОСНОВІ ГІДРОСИЛКАТІВ КАЛЬЦІЮ

Наведені перспективи застосування в якості наповнювачів синтетичних силікатів кальцію. Були отримані гідросилікати кальцію типу CSH (B) гідротермальною обробкою за температури 175°C та тиску 0.8 МПа піщано-вапняної суміші. Визначено фазовий склад продуктів реакції та їх фізико-хімічні властивості.

Приведены перспективы применения в качестве наполнителей синтетических силикатов кальция. Были получены гидросиликаты кальция типа CSH (B) гидротермальной обработкой при температуре 175°C и давлении 0.8 МПа песчано-известковой смеси. Установлен фазовый состав продуктов реакции и их физико-химические свойства.

There are represented prospects of application synthetic calcium silicates as fillers. Calcium silicate hydrates type CSH (B) were obtained by hydrothermal treatment of a mixture of sand and lime at the temperature 175 ° C and the pressure 0.8 MPa. There was determined phase composition of the reaction products and their physical chemical properties.

**Ключові слова:** наповнювач, гідросилікати кальцію, контактено-конденсаційне тверднення.

На даний час, виходячи з аналізу ринку лакофарбових матеріалів, спостерігається інтенсивне виробництво водорозчинних фарб. Це обумовлено здебільшого введенням нормативного документу – Директиви 2004/42/ЄС. Виконання відповідних норм викликає необхідність значного зменшення вмісту органічних розчинників у лакофарбових матеріалах, залежно від їхнього виду та сфери застосування, що мотивує виробників переходити на випуск композицій на водній основі.

Тенденція до переходу на використання екологічної лакофарбової продукції простежується в усьому світі, що є підтвердженням тому, що частка останніх у загальному виробництві лакофарбової продукції постійно зростає. Найбільшу долю таких матеріалів представляють водно-дисперсійні композиції, плівкоутворювачами в яких є водні дисперсії полімерів.

З іншого боку гостро стоїть питання заміни в таких матеріалах традиційного білого пігменту – оксиду титану  $TiO_2$  – через його високу вартість. Ряд праць присвячено цій проблемі, однак однозначного рішення не знайдено. У водорозчинних матеріалах поширене застосування знайшли природні матеріали, зокрема крейда, тальк, слюда та волластоніт.

Виходячи з вищесказаного актуальним питанням є забезпечення внутрішнього ринку України ЛФМ вітчизняного виробництва за рахунок розробки екологічних фарб з вітчизняних сировинних матеріалів, покриття на

основі яких будуть мати високі експлуатаційні властивості при невисокій вартості.

Наповнювачі, які використовуються в ЛФМ, є переважно світлого тону, в основному неорганічними порошкоподібними речовинами, інертними по відношенню до даного зв'язуючого, і відрізняються від білих пігментів більш низьким коефіцієнтом відбиття.

В якості наповнювачів найчастіше використовують мінерали, такі як кальцити, барити, доломіти, каоліни, тальк, волластоніт, слюди і т.д. Важливими характеристиками наповнювачів є їх дисперсійний склад і колірні характеристики.

Синтетичні мінеральні наповнювачі [1], такі як волластоніт і гідросилікат кальцію, на відміну від природних, характеризуються високим ступенем дисперсності, однорідністю за складом і будовою, низьким вмістом домішок, що забезпечує гарну покриваність, непрозорість лакофарбових складів. На відміну від природних мінеральних наповнювачів у процесі синтезу силікатів існує можливість варіювання складу і будови одержуваного продукту. Високий показник білизни дозволяє отримувати високоякісні білі фарби. Завдяки високим технологічним характеристикам синтетичні силікати кальцію можуть конкурувати з традиційними білими пігментами (оксидом цинку, діоксидом титану), широко вживаними в даний час в лакофарбовій промисловості.

Гідросилікати кальцію можуть отримуватися шляхом осадження з рідкого скла хлористим кальцієм, або шляхом прямого синтезу з кремнезему, вапна і води. Сьогодні широко досліджені гідротермальні методи отримання гідросилікатів кальцію і використання їх як наповнювачів, які значно покращують фізико-механічні властивості водно-дисперсних композицій, особливо міцність на стирання та розрив, їх довговічність. Гідротермальний синтез надає можливість регулювання умов синтезу для отримання сполук необхідного фазового складу і будови.

Фази, структури та властивості силікатів та гідросилікатів кальцію становлять великий інтерес для вивчення. Відомо [2], що останні в залежності від умов синтезу та співвідношення вихідних компонентів при синтезі можуть знаходитися як в аморфному, субмікросталічному, так і в кристалічному стані. Силікатні системи, що знаходяться в аморфному або нестабільному кристалічному стані, здатні проявляти властивості в'язучих контактно-конденсаційного тверднення.

Високоосновні гідросилікати кальцію проявляють нестабільність і мають тенденцію до переходу в низькоосновну форму із виділенням  $\text{Ca(OH)}_2$ , що є небажаним при застосування гідросилікатів кальцію в якості наповнювача лакофарбових матеріалів, особливо у випадку використання рідкого скла в якості плівкоутворювача. Також із досліджень відомо [3], що при підвищеному вмісті іонів Са, тобто при збільшенні відношення C/S, відбувається утворення лінійних ланцюжків, а не тривимірної просторової сітки, тобто знижується полімеризація силікатних ланцюгів.

Виходячи із робіт з дослідження контактно-конденсаційних властивостей речовин [2, 4], здатність утворювати такі зв'язки може бути охарактеризована

аутогезійною характеристикою порошків ( $n$ ), яка характеризує взаємодію між наведеними в зіткнення поверхнями одного і того ж матеріалу. Найбільше значення цього показника серед досліджених речовин має гідросилікат кальцію типу CSH (В) і становить 4.03 (для природних матеріалів цей показник знаходиться в діапазоні від 0.06 – кварц до 1.0 – крейда).

Виходячи з літературних джерел було вирішено застосувати підвищену температуру та тиск для отримання в субмікросталічному стані низькоосновних гідросилікатів кальцію типу CSH (В). Вихідні суміші із співвідношенням C/S 0.6, 0.8 та 1 піддавалися автоклавній обробці при температурі 175 °С та тиску 0.8 МПа протягом 2, 6 та 10 год.

Фазовий склад синтезованих гідросилікатів кальцію досліджувався за допомогою рентгенофазового аналізу (рис. 1). В продуктах синтезу піщано-вапняної суміші із C/S співвідношенням 0.8 був виявлений кальцит  $\text{CaCO}_3$  ( $d = 1.60, 1.87, 2.08$ ).

Зменшення інтенсивності смуг, характерних для  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $d = 4.92, 2.61$ ), із збільшенням тривалості термовологої обробки вихідної суміші говорить про зменшення його кількості. Таким чином із підвищенням часу реакції більша кількість вапна зв'язується в продукти синтезу.

Дифрактограми містять також рефлекси кварцу  $\text{SiO}_2$  ( $d = 3.32, 1.81$ ). Його кількість в досліджуваному матеріалі зменшується із збільшенням тривалості термовологої обробки вихідної суміші, що говорить про те, що реакція в вихідній суміші проходить із більшою інтенсивністю.

Продукти синтезу містять низькоосновні гідросилікати кальцію, що підтверджується наявністю відповідних піків на дифрактограмах, характерних для сполук типу  $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$  ( $d = 3.67$ ) та CSH(В) ( $d = 3.02, 1.83$ ), інші гідросилікати кальцію, можливо, не проявилися через їх рентгеноаморфність. З рисунку (а, б, в) можна зробити висновок, що із збільшенням тривалості гідротермальної обробки вихідної суміші зменшується кількість аморфних сполук і збільшується ступінь кристалічності продукту реакції.

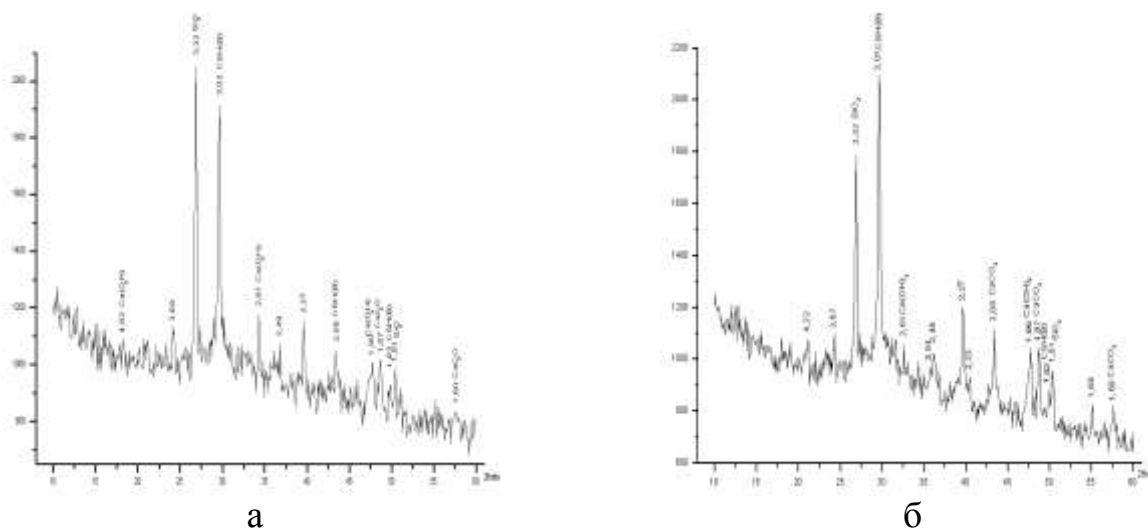
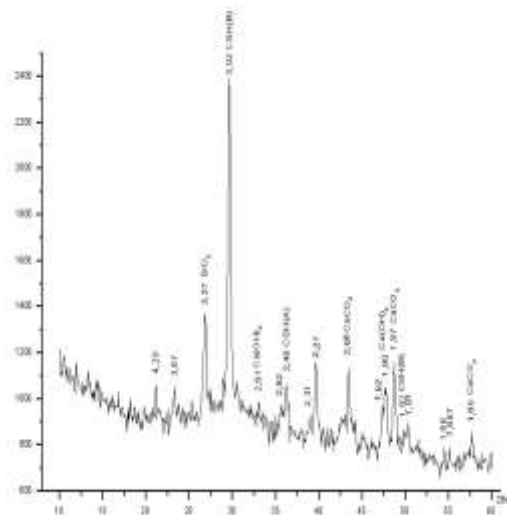


Рис. Дифрактограми рентгенофазового аналізу гідросилікатів кальцію, виготовлених гідротермічною обробкою суміші  $\text{Ca(OH)}_2$  та  $\text{SiO}_2$  з C/S = 0.8 тривалістю: а - 2 год.; б - 6 год.; в - 10 год.



В

Дійсна густина зразків була визначена пікнометричним методом. Найменші значення дійсної густини мають зразки з відношенням  $C/S = 0.8$ . При цьому тривалість автоклавної обробки вихідних сумішей впливає на значення цього показника, так, для зразків, отриманих після 2, 6 та 10 год. тепловологої обробки, значення дійсної густини становлять, відповідно, 2.08, 1.99 та 2.13  $г/см^3$ . Найбільший показник має гідросилікат кальцію з відношенням  $C/S = 1$ , отриманий через 10 год. автоклавування – 2.57  $г/см^3$ .

Як встановлено в роботі [2], критерієм проявлення механізму контактно-конденсаційного тверднення для силікатних дисперсій є ступінь нестабільності їх кристалічної структури. З цих позицій оптимальним для утворення нестабільних структур гідросилікатів кальцію є режим обробки тривалістю 6 год. та співвідношення  $CaO/SiO_2 = 0.8$ , так як для цих параметрів синтезу характерно утворення речовини з мінімальним значенням дійсної густини – 1.99  $г/см^3$ , в порівнянні з значенням цього показника для синтезованих сполук при інших режимах обробки та співвідношення  $CaO/SiO_2$ .

Отже, отриманий гідротермальним синтезом наповнювач складається з низькоосновних гідросилікатів кальцію і проявляє властивості в'язучих контактно-конденсаційного тверднення, що підкріплюється результатами експерименту, проведеного за методикою роботи [2]. Водні суспензії досліджуваних гідросилікатів кальцію наносилися на скляну поверхню. Після висихання зразки занурювали в воду. Еталонні зразки з каоліну КС-1 Глухівецького родовища одразу розмокли, а покриття з гідросилікатів кальцію зберегли свою форму, навіть після перебування у воді протягом 7 діб. Нестабільна кристалічна структура синтезованих сполук сприяє утворенню не коагуляційних контактів, які у водному середовищі втрачають свою міцність, а конденсаційних, які утворюють міцну водостійку структуру.

Отримані сполуки мають розвинену площу поверхні. Визначення питомої поверхні досліджуваних речовин проводилося методом теплової десорбції. Аналіз проводився на зразках каоліну (еталон) та гідросилікатів кальцію із співвідношенням  $CaO/SiO_2 = 0.8$ . Для каоліну питома площа поверхні



становила 17 м<sup>2</sup>/г, а для синтезованих зразків в залежності від умов тепловологої обробки значення питомої поверхні становили від 72 м<sup>2</sup>/г до 91 м<sup>2</sup>/г.

Крім того, отриманий наповнювач характеризується достатньо високим коефіцієнтом яскравості. Вимірювання проводилося за допомогою фотоелектричного блискоміра ФБ-2. Еталону (баритова пластинка) відповідав ступінь білизни 94 %, для каоліну цей показник становив 87 %. Найбільш близький результат до еталону (90,5 %) продемонстрував гідросилікат кальцію з відношенням C/S = 0.8, отриманий через 10 год. тепловологої обробки.

З наведених результатів можна зробити висновок, що гідросилікати кальцію, отримані гідротермальною обробкою вихідної суміші, що складалася з вапна та піску в відповідному стехіометричному співвідношенні, мають фізико-хімічні властивості, які дають підставу для їхнього використання в якості наповнювача лакофарбових композицій. Крім того, речовини, що досліджувалися, проявляють властивості в'язучих матеріалів контактнo-конденсаційного тверднення, тому від їх здатності до утворення міцних водостійких фазових контактів можливе утворення нових структурних зв'язків, що сприятиме отриманню оздоблювального покриття з високими показниками водо- і атмосферостійкості та високою довговічністю.

#### Література:

1. Меледина Л.А. Новые наполнители и промоторы адгезии для резин, полученные на основе синтетических слоистых силикатов: автореф. дис. на соискание научн. степени кандидата химических наук: спец. 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов» / Л.А. Меледина. – Москва, 2006. -166 с.
2. Глуховский В.Д. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения / Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Максунев С.Е. – К.: Вища школа, 1991. – 243 с.
3. Dolado J. A Molecular Dynamic Study of Cementitious Calcium Silicate Hydrate (C–S–H) Gels / J. S. Dolado, M. Griebel, J. Hamaekers // Journal of the American Ceramic Society. – December 2007. – Vol. 90, Issue 12. – pp. 3938 – 3942.
4. Композиційні матеріали на основі в'язучих контактнo-конденсаційного твердіння (Хімічна технологія виробництва неорганічних в'язучих на основі промислових відходів) [Текст] учбовий посібник / В.А. Свідерський, В.В. Глуховський, І.В. Глуховський, Т.С. Дашкова. – К.: НТУУ «КПІ», 2013. – 47 с.

А. М. ЛУТАЙ, ст. викл., Л.Ф. ГОЛОВКО, проф. д,т.н.,  
О.О. ГОНЧАРУК, ас., Ю.В. КЛЮЧНИКОВ, доц.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

## ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РЕЖИМІВ ЛАЗЕРНОГО СПІКАННЯ НА ЗАЛИШКОВІ НАПРУЖЕННЯ У АБРАЗИВНИХ КОМПОЗИТАХ ІЗ КУБІЧНИМ НІТРИДОМ БОРУ

### **Вступ.**

Раніше [1] авторами була показана ефективність лазерного спікання абразивних композитів, що вміщують кубічний нітрид бору (КНБ). Визначені оптимальні режими процесу [2], досліджено фазовий склад та механічні властивості зерен КНБ, як вільно опромінених так і тих, що входять до складу композиту [3]. З металографічного аналізу сплавів, що використовувалися в якості зв'язки, виходить, що у наплавленому шарі після кристалізації та утворення жорсткого зціплення з підкладкою проходили фазові та структурні перетворення.[3]. Як правило, такі процеси проходять зі зміною питомої вагинаплавленого композиту, що в свою чергу, проводить до формування у шарі залишкових напружень (ЗН). Крім фазових перетворень зі зміною питомої ваги вихідних фаз та фаз, що виникли, у формування ЗН свій внесок дають різниця у коефіцієнтах термічного розширення (КТР) наплавленого шару та підкладки, термічні залежності КТР фаз та КНБ, субструктурні фактори. В залежності від співвідношення вкладів різних механізмів у наплавленому шарі можуть виникати додатні або від'ємні ЗН [4]. У шліфувальному крузі при його роботі виникають розтягуючі напруження, обумовлені відцентрованими силами, що може привести до його руйнування. Формування у крузі напруженого стану з високим рівнем стискуючих ЗН може компенсувати дію робочих напружень, що повинно значно збільшити час експлуатації інструменту. У роботі [5] з цією метою запропоновано наносити детонаційне покриття на бокові поверхні кругів. Показано, що корундове покриття товщиною 200мкм створює у шліфувальному крузі марки 100КС315 від'ємні ЗН величиною до 100МПа. Зазначимо, що варіюванням технологічних параметрів при лазерному наплавленні можна створити напружений стан зі значно більшим рівнем стискуючих напружень [4].

**Мета роботи** - визначити технологічні режими, що формують стискуючі ЗН у поверхневих шарах абразивного інструменту на базі КНБ, який отриманий методом лазерного спікання.

**Матеріали та методика досліджень.** Дослідження напруженого стану проводили на дослідних зразках композитів, які мають різну температуру плавлення: ПГ-12Н-01 (Fe – 2,0÷ 5,0; Ni – 74,4÷ 86,6; С – 0,3÷ 0,6; Cr – 8,0÷ 14,0; В – 1,7÷ 2,8; Si – 1,2÷ 3,2 (ТУ 48-19-383-90)), ХТН – 23 (Fe – основа; Ni – 6,0÷ 8,0; Cr – 20,0÷ 20,5; Ti – 2,4÷ 2,5; В – 2,5÷ 2,6), ПС-12Н-ВК (ТУ48-19-

383-90), який складається із 65 % ПГ-10Н-01 та 35 % WC, Дослідні зразки з ущільненими і зволоженими лаком порошковими композитами розміщували на сталевих (сталь 30) пластинах розмірами 80x50x6 мм і піддавали лазерному опромінюванню твердотілого зі світлодіодною накачкою Nd:YAG – лазера «DY044» з довжиною хвилі випромінювання  $\lambda=1,06$  мкм (густині потужності  $W_p=(0.1-1.4)\times 10^4 W_p = (0.1 - 1.4) \times 10^4$  Вт/ см<sup>2</sup>, час обробки  $\tau=0,06-4,5$ с). Лазерна обробка здійснювалась на повітрі й при додатковому захисті в середовищі аргону з витратою 2-20 л/хв. ЗН вимірювалися рентгенівським  $\sin^2 \psi$  – методом на дифрактометрі ДРОН – 4. У композитах на базі Ni реєструвалося відбиття 331 у CuK $\alpha$  випромінюванні, у композитах на базі Fe – відбиття 211 у CrK $\alpha$  випромінюванні. Визначалися компоненти ЗН упродовж валика ( $\sigma_{\parallel}$ ) та по нормалі до нього ( $\sigma_{\perp}$ ).

**Результати досліджень та їх обговорення.** На рис. представлені залежності величини ЗН у зв'язці від потужності лазерного випромінювання. Зазначимо, що після наплавлення та кристалізації порошків ПГ-12Н-01 та ПС-12Н-ВК матричною фазою є твердий розчин на базі Ni, а наплавлення порошку ХТН – 23 дає твердий розчин на базі  $\alpha - Fe_3$  аналізу наведених діаграм виходить, що величина КТР матричної фази наплавленого шару практично не впливає на характер його напруженого стану. Факторами, що визначають знак та величину

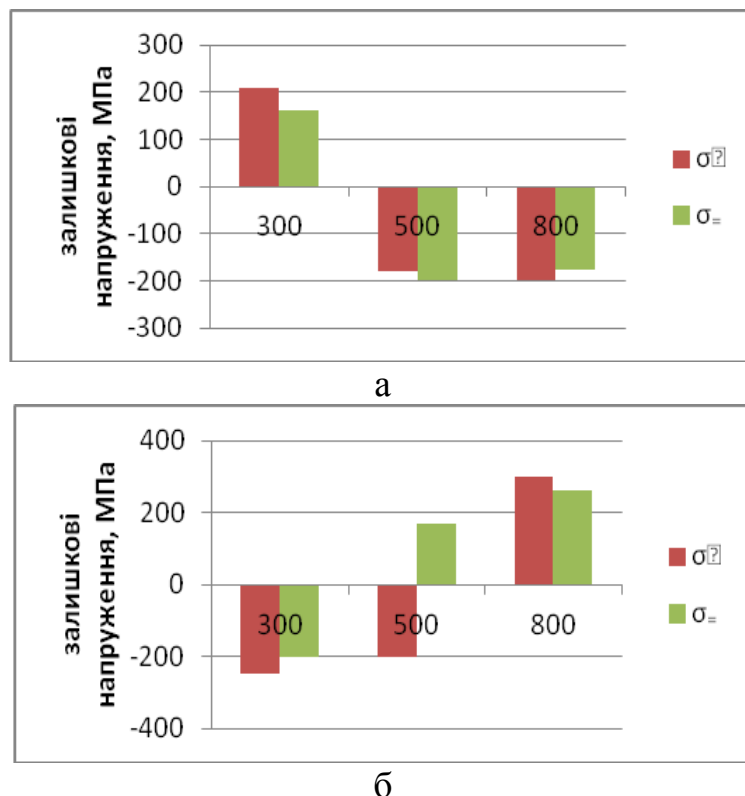
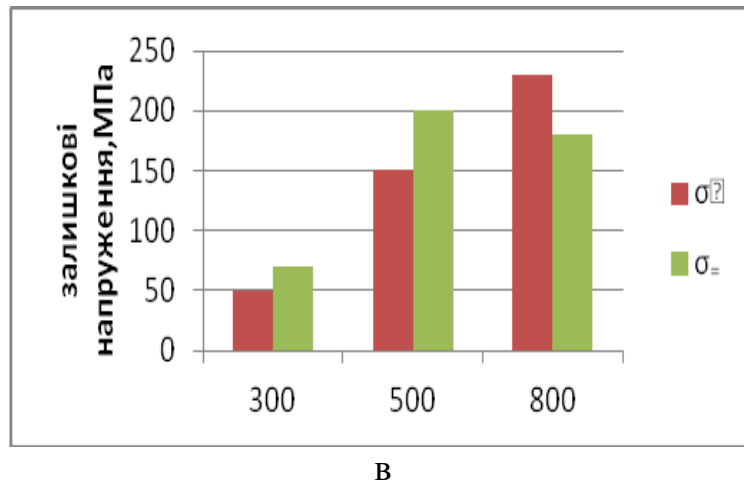


Рис. Залежність величини залишкових напружень від потужності лазерного випромінювання (а- ПГ-12Н-01, б -ХТН – 23, в -ПС-12Н-ВК)

ЗН є об'ємні ефекти при фазових перетвореннях на етапі охолодження шару. Суттєво, що у двох сплавах при певних значеннях потужності формуються від'ємні ЗН значного рівня.



### Висновки.

Лазерна технологія спікання абразивного композиту із КНБ дозволяє отримувати у шарі стискуючи ЗН. 2. Знак та рівень ЗН визначається фазовими перетвореннями у наплавленому шарі.

### Література:

1. Гончарук О.О., Головка Л.Ф., Кагляк О.Д. Влияние лазерного нагрева на прочность кубического нитрида бора при статическом нагружении // Восточно-европейский Журнал передовых технологий. – 2010. – №1/6(43) – С.4-10.
2. Гончарук О.О., Головка Л.Ф., Кагляк О.Д., Лутай А.М. Визначення оптимальних умов лазерного формування інструментального шару абразивних інструментів // Восточно-европейский Журнал передовых технологий. – 2012. – №6/5(60) – С. 28-31
3. Головка Л.Ф., Лук'яненко С.О. Монографія. Лазерні технології та комп'ютерне моделювання. – К.:Вістка, 2009. – С.295.
4. Гладких Л.И., Малыхин С.В. Дифракционные методы анализа внутренних напряжений. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. -304с.
5. Воронин В.Н., Борисов В.В., Журавлев А.Н. Исследование детонационного упрочнения шлифовальных кругов.// Известия Самарского научного центра РАН. – 2013, т.15, №4 - С.327-329.

В.Ю. СОКОЛЬЦОВ, інженер, В.В. ТОКАРЧУК, к.т.н.,  
В.А. СВИДЕРСЬКИЙ, д.т.н.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

## ВПЛИВ РІЗНИХ СИЛКАТОВМІЩУЮЧИХ ДОБАВОК НА ВЛАСТИВОСТІ ЦЕМЕНТІВ

Вивчено вплив силікатовміщуючих матеріалів різного походження на властивості цементів. Встановлено, що на швидкість процесів тверднення впливає стан силікатної і алюмінатної складової добавки.

Изучено влияние силикатосодержащих материалов разного происхождения на свойства цементов. Установлено, что на скорость процессов твердения влияет состояние силикатной и алюминатной составляющей добавки

Impact of the siliceous materials of different origin on the cement properties was studied. It was established that condition of the siliceous and aluminate components of the mineral admixture has an impact on the hardening processes rate.

**Ключові слова:** цемент, добавки, гідратація

Ресурсо- і енергоємність цементної галузі примусила підприємства розвинутих країн шукати шляхи їх зменшення за рахунок зміни технологічних циклів виробництва цементу, а також широкого використання вторинних сировинних матеріалів та відходів [1]. Відомо, що сьогодні енергозатрати в Україні досягають до 60% загальних витрат на виробництво 1 тонни цементу. Тому головними напрямками у виробництві та застосуванні цементів залишаються освоєння енергоекономічних способів його виробництва із створення нових малоенергоємних в'язучих на основі портландцементного клінкеру. Застосування в'язучих, що містять мінеральні додатки, дає можливість не тільки економити енергію, але і збільшувати кількість одержуваного цементу, а також об'єм виробництва бетону на цьому в'язучому. В цьому плані особливий практичний інтерес представляє випуск композиційних цементів [2, 3].

Метою даної роботи є порівняння процесів тверднення цементів з вмістом різних, за мінералогічним складом та походження, мінеральних добавок. Для цього були вибрані силікатовміщуючі матеріали, використання яких загальновідомо (опока, трепел, гранульований доменний шлак, зола винесення), так і матеріалів, які використовуються частково, або не використовуються взагалі (природні: базальт, цеоліт та термоактивовані: метакаолін та відходи збагачення вугільних відвалів).

Метакаолін це матеріал, який отримують шляхом термообробки каолінітових глин. Використовують в якості добавки при виробництві бетонів та в деяких інших галузях економіки.

Відходи збагачення вугільних відвалів отримують як залишок після вилучення зі складу вугільних відвалів вугілля та заліза. Вилучення вугілля (а його може бути в відвалах до 40 мас.%) проводять методом флотації. При проведенні процесу вилучення заліза проводиться термообробка породи, яка залишається після флотації. Температура термообробки коливається в межах від 600 до 800 °С. В зв'язку з тим, що термообробка проводиться для вилучення заліза і повністю відноситься до витрат збагачення, ці відходи значно дешевші за метакаолін, який випалюють саме для отримання цього матеріалу, а температура випалу метакаоліну досягає 1200 °С. Хімічний склад добавок, які використовувалися, наведений в табл.

Таблиця. Хімічний склад силікатовміщуючих матеріалів

Матеріал	Вміст оксидів, мас.%							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	інші	п.п.п.
Осадового походження								
Опока	71,1	7,9	2,3	2,5	1,9	1,8	1,0	11,5
Трепел	69,1	8,0	1,8	1,5	1,4	1,4	0,3	16,5
Вулканічного походження								
Базальт	49,4	11,8	15,2	10,4	4,1	0,7	6,4	2,0
Цеоліт	71,5	12,0	2,8	1,5	1,8	2,1	0,5	7,8
Техногенного походження								
Шлак домений	37,9	6,8	1,3	41,0	7,7	1,8	2,8	0,7
Зола-виносу	52,4	22,9	10,1	3,1	2,1	4,1	2,8	2,5
Штучно термооброблені								
Метакаолін	52,6	39,8	1,9	1,0	-	0,1	2,0	2,0
Відходи вуглезбагачення	57,3	22,7	7,4	1,3	1,8	6,5	3,0	-

Треба відмітити, що у вибраних добавках вміст найбільш важливих оксидів, з точки зору процесів гідратації, коливається в межах: оксид кремнію від 37,9 до 71,1 мас.%, а оксид алюмінію від 6,8 до 39,8 мас.%. Наявність інших оксидів не так суттєво впливає на процеси гідратації композиційних цементів. Визначали міцність при стиску зразків цементів з відповідними добавками в кількості від 10 до 50 мас.% (через кожні 10 мас.%) після тверднення у віці 1, 3 і 28 діб.

Слід зазначити, що найбільшу міцність мають зразки з добавками, які містять в своєму складі найбільшу кількість активного оксиду алюмінію: метакаолін та відходи вуглезбагачення, тобто матеріали, які пройшли термічну обробку (рис.1). А найменшу міцність мають зразки з найбільшим вмістом активного кремнезему. Це дозволяє зробити висновки, що в ранні строки

тверднення значний вміст аморфного кремнезему призводить до уповільнення набору міцності зразками, а наявність аморфного глинозему пришвидшує цей процес.

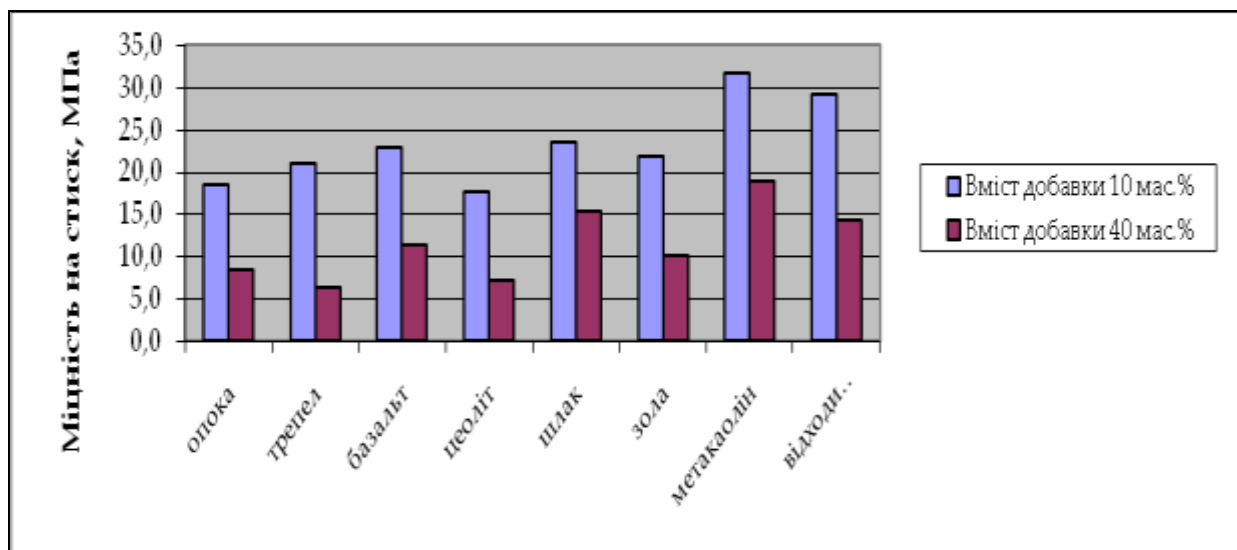


Рис. 1. Міцність зразків з силікатовміщуючими добавками після 1 доби тверднення

Вплив добавок на міцність зразків дещо змінюється при введенні 40 мас.% добавок. І в даному випадку найбільшу міцність мають зразки з добавкою метакаоліну, але на другому місці по міцності знаходяться зразки з гранульованим доменним шлаком.

Після 3-х діб тверднення, серед зразків з вмістом 10 мас.% добавок, найбільшу міцність мають зразки з добавками метакаоліну та відходами вуглезбагачення, а найменшу – зразки з добавками трепелу, опоки та цеоліту (рис.2).

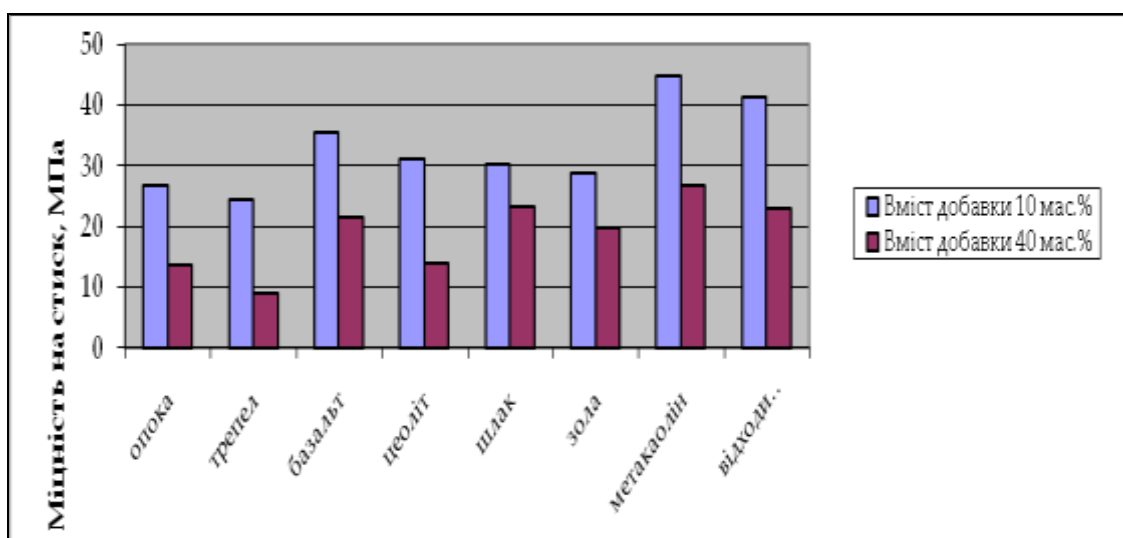


Рис. 2. Міцність зразків з силікатовміщуючими добавками після 3 діб тверднення

Високу міцність зразків з добавкою базальту можна пояснити мінералогічним складом даного матеріалу. Базальт складається переважно з плагіоклазу, піроксену, олівіну та вулканічного скла. Хімічна активність скла відома, а інші мінерали, хоча вони хімічно інертні, але можуть відігравати роль мікронаповнювачів, тим самим підвищуючи механічну міцність зразків. Такий ефект відмічався і раніше [4].

Зі збільшенням вмісту добавок до 40 мас.%, найбільшу міцність мають зразки із вмістом доменного шлаку, дещо меншу міцність мають зразки з добавкою метакаоліну.

При введенні 40 мас.% добавок в цементі найбільша міцність зберігається у зразків з добавкою метакаоліну, міцність зразків з добавкою шлаку і відходів збагачення практично співставні і знаходиться на другому місці.

При подальшому твердненні (28 діб) картина дещо змінюється (рис.3). Так при вмісті 10 мас.% добавок найбільшу міцність мають зразки з добавкою базальту а на другому місці знаходяться зразки з добавкою гранульованого доменного шлаку.

Зі збільшенням вмісту добавок в зразках до 40 мас.% найвищу міцність мають зразки з вмістом гранульованого доменного шлаку і метакаоліну. Міцність зразків з добавками базальту і відходами збагачення приблизно однакові, міцність зразків з добавкою золи винесення дещо менша за раніше згадувані. В цілому, після 28-ми діб тверднення різниця міцності зразків з різними добавками не така суттєва, ніж була раніше.

Загалом, треба відзначити позитивний вплив добавки метакаоліну на міцність зразків в усі розглянуті строки тверднення, але найбільш ефективно це відбувається в ранні строки тверднення.

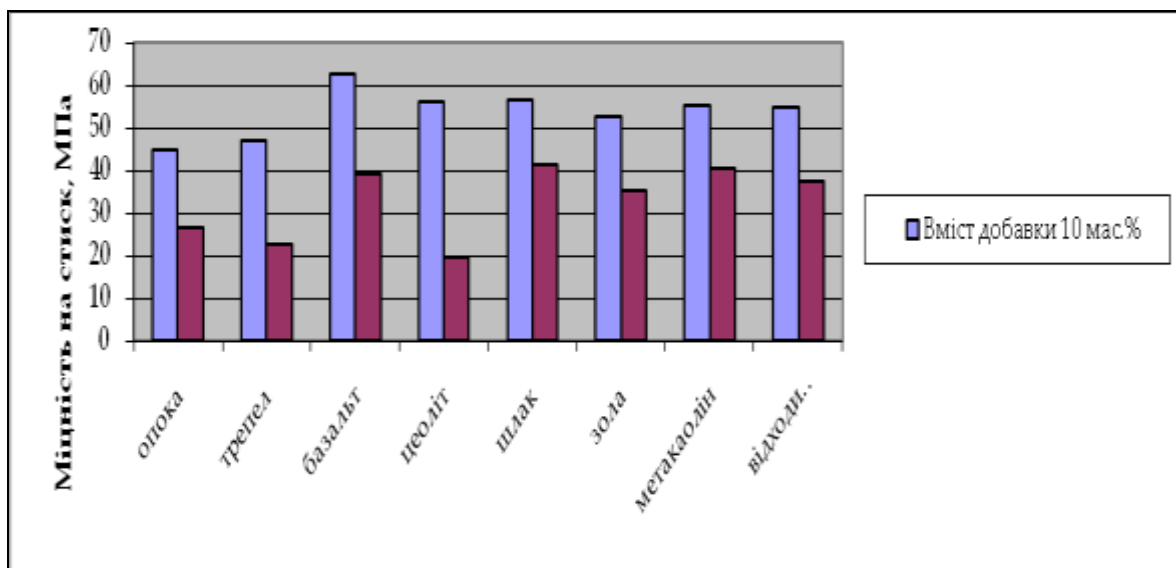


Рис. 3. Міцність зразків з силікатовміщуючими добавками після 28 діб тверднення



На підставі проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

1. Вплив силікатовміщуючих добавок на міцність цементів залежить від мінералогічного складу добавки та її кількості в цементі.
2. Наявність аморфного кремнезему або скла в добавці призводить до поступового набору міцності цементів і відбувається дуже повільно в ранні строки тверднення.
3. Введення в цементі термооброблених матеріалів з високим вмістом термоактивованих алюмінатів дозволяє суттєво пришвидшити набір міцності в ранні строки тверднення.
4. Наявність в матеріалі-добавці незначної кількості хімічно інертних твердих мінералів дозволяє підвищити міцність зразків в усі вивчені строки тверднення в порівнянні із зразками з традиційними активними мінеральними добавками.

Таким чином, при виборі складів композиційних цементів доцільно введення декількох добавок, які б мали позитивний вплив на міцність зразків як в ранні строки тверднення, так і на марочну міцність цементів.

#### Література:

1. Соболев Х.С. Влияние активных минеральных добавок на свойства композиционных цементов / Х.С. Соболев, Т.С. Марків, М.А. Саницький, Г.В. Когуч // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". "Хімія, технологія речовин та їх застосування". -2003. -№ 488. - С. 274-278.
2. Л.А. Кройчук Многокомпонентные цементы и новые материалы для их изготовления за рубежом. ВНИИЭСМ № 12, Москва 1990.
3. Здоров А.И. Минеральные добавки и их эффективное использование / Цемент. – 1991. № 1-2. С. 24-27.
4. Мясникова Е.А., Панасенко А.И., Токарчук В.В., Сурнина Л.И. Использование базальта в качестве добавки при помоле портландцемента. Ж.: ВНИИЭСМ, Экспресс-обзор, сер. 1, вып. 3, 1990. – С.5-7

Г.Ю. ФЛЕЙШЕР, інженер, В.В. ТОКАРЧУК, к.т.н., В.А. СВИДЕРСЬКИЙ, д.т.н.  
 Національний технічний університет України  
 «Київський політехнічний інститут»

## ВИКОРИСТАННЯ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ ПЛАСТИКОВИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ В ЯКОСТІ ДОБАВОК ДЛЯ ЦЕМЕНТІВ І БЕТОНІВ

В даній роботі розглядається альтернативний, вже існуючим, спосіб використання продуктів переробки полімерної тари в якості добавки, яка підвищує міцність цементів і бетонів.

В данной работе рассматривается альтернативный, уже существующим, способ использования продуктов переработки полимерной тары в качестве добавки, повышающей прочность цементов и бетонов.

In this paper alternative method of domestic waste processing use is given. The processing product acts as an admixture enhancing strength of cements and concretes.

**Ключові слова:** відходи, полімерна тара, переробка, добавка для цементів і бетонів

Світове виробництво тари та упаковки з полімерних матеріалів збільшується на 5-6 % щорічно. Зростання об'єму використання полімерних матеріалів призводить до накопичення сміття та забруднення повітря, навколишнього середовища та ґрунтової води продуктами часткового розкладання. Використання полімерної тари та упаковки пов'язане з утворенням відходів в розмірі 40 - 50 кг/людину в рік [1].

У складі полімерних відходів міститься: поліетилену – 80%; поліпропілену – 10%; полістиролу – 5% та суміші різних полімерів – інше [2].

Існує декілька способів утилізації полімерних відходів: спалення, захоронення, переробка в рідке паливо та повторна переробка.

В Україні перероблюється тільки 7% з 200 тис.т відходів. Для порівняння, в Турції та Іспанії перероблюється 90 та більше відсотків пластикової тари [3]. Україна входить в список найбільш забруднених полімерними відходами держав Європи (табл.1) та переробляє приблизно 12 мас.% полімерних відходів.

Таблиця 1. Виробництво та переробка полімерних відходів

Держава	Річний об'єм виробництва полімерних відходів, тис.т	Річний об'єм переробки полімерних відходів	
		тис.т	%
1	2	3	4
Турція	405,0	401,4	99,1
Іспанія	1903,9	1709,2	89,8
Італія	1608,7	1357,4	84,4
Чехія	232,3	108,2	46,6

1	2	3	4
Норвегія	92,1	39,7	43,1
Румунія	416,5	85,2	20,5
Німеччина	1936,3	387,3	20,0
Україна	800,0	100,0	12,5
Франція	1515,3	183,0	12,1
Великобританія	2488,7	256,7	10,3
Естонія	93,7	7,4	7,9
Фінляндія	87,0	6,3	7,2

В середньому в світі переробляється близько 10 % полімерних матеріалів, які утворюються на протязі року. В той же час, за думкою американських експертів, перероблювати можна, при наявності відповідних технологій, технічних рішень та вирішення організаційних питань приблизно 75-80 % відходів. Але на сьогоднішній день основним способом утилізації використаної тари є захоронення.

Одним з можливих шляхів утилізації частини полімерних відходів може бути використання переробленої тари і упаковки в якості хімічної добавки для цементів і бетонів. Продукти переробки полімерної тари і упаковки можна використовувати і цементних і бетонних системах як добавку, яка дозволяє покращити міцність виробів в усі строки тверднення.

Раніше були наведені результати досліджень впливу різних модифікованих добавок на властивості бездобавочного цементу [4]. В даній роботі досліджувався вплив добавок на властивості шлакопортландцементу (ШПЦ) при наступному співвідношенні компонентів: бездобавочний портландцемент – 60 мас.%, тонкомелений гранульований доменний шлак – 40 мас.%. Добавки вводилися в кульовий лабораторний млин при перемішуванні компонентів шлакопортландцементу у вигляді водного розчину у співвідношенні 1:2 відповідно. Час перемішування, з використанням незначної кількості кульок, складав 10 хвилин.

При проведенні досліджень використовувалися три види добавок: безпосередньо водорозчинний продукт переробки полімерної тари (ДОР №1), суміш продукту переробки полімерної тари з гліцерином (П-88) і суміш продукту переробки полімерної тари з гліцерином і карбамідом (П-86). Гліцерин і карбамід є залишковими компонентами, які використовували з метою збільшення розчинності продукту переробки полімерної тари у воді при переробці відходів полімерної тари і упаковки. Усі добавки вводилися при однакових концентраціях від 0,0 до 0,3 мас.% включно.

В зв'язку з тим, що найбільший ефект вибрані добавки проявляють в ранні строки тверднення цементів, ефективність впливу тої чи іншої добавки на цей параметр оцінювали по збільшенню міцності шлакопортландцементу ранні строки тверднення у віці 1 і 3 діб тверднення (табл.2).

Таблиця 2. Міцність зразків цементів з хімічними добавками

Міцність при стиску, МПа, у віці, діб	Вміст добавки, мас. %				
	0	0,02	0,06	0,1	0,3
ДОР № 1					
1	12,38	11,38	9,5	10,25	8,88
3	14,75	17	17,75	15,5	12,5
П-88					
1	11,25	14,88	13,38	11,88	11,38
3	16,63	23,38	16,38	17,13	15,5
П-86					
1	10,25	9,38	11,25	8,38	8,38
3	16,75	17,5	19,88	18,00	17,63

На підставі отриманих результатів можна зробити висновок, що добавка П-88 (вихідна добавка + гліцерин) найбільш ефективна. Слід відзначити, що позитивна дія добавки відзначається при найменшій концентрації серед усіх добавок, вплив яких вивчався – 0,02 мас.%. Так, після однієї доби тверднення зразки цементів з цією добавкою мають міцність на 32 % більшу, ніж зразки з бездобавочного шлакопортландцементу, а після 3-х діб тверднення – на 41 %.

Другою за ефективністю є добавка П-86 (Вихідна добавка + гліцерин + карбамід) при оптимальній концентрації 0,06 мас.%. Приріст міцності зразків цементів з даною добавкою після 1 доби тверднення складав 10 %, а після 3-х діб тверднення – 10 % у порівнянні з міцністю зразків з бездобавочного цементу.

Найменш ефективною виявилася вихідна добавка ДОР №1, зразки цементів, з використанням якої, після 1 доби тверднення взагалі не давали приросту міцності у порівнянні з контрольними зразками. Але на 3-тю добу тверднення міцність зразків з добавкою ДОР №1 мали міцність на 15-20 % більшу ніж зразки з бездобавочного цементу.

Слід зазначити, що при дослідженні впливу добавок на бездобавочний цемент [4] найбільш ефективною була добавка ДОР №1. Таку різницю впливу можна пояснити наявністю в шлакопортландцементі тонкомеленого гранульованого доменного шлаку, який, скоріше за все, переважно адсорбує на своїй поверхні компоненти добавок. У цьому випадку, відбувається конкурентна адсорбція: спочатку адсорбуються молекули води, потім карбамід та гліцерин, а потім, в останню чергу, продукт переробки полімерної тари. Оскільки добавка ДОР №1 це чистий продукт, який розбавлений водою, то активний компонент в більшій мірі адсорбується на шлаку, ніж при використанні інших добавок.

Крім того, треба відзначити, що на приріст міцності, скоріше за все, впливають і другорядні компоненти добавок – гліцерин та карбамід. Отримані нами результати підтверджують позитивний вплив на міцність цементів невеликих концентрацій гліцерину. Відносно впливу карбаміду, то треба проведення більш детальних досліджень. Позитивний вплив даного компоненту на міцність підтверджується дослідженнями, але треба враховувати, що наявність добавки карбаміду в цементному камені може призводити до поступового його руйнування [5]. Можливо, враховуючи невелику концентрацію добавки в цементі, цього ефекту і не буде, але потрібно визначити безпечну концентрацію карбаміду в цементі.

Таким чином, отримані результати підтверджують можливість і доцільність використання продуктів переробки полімерної тари і упаковки в якості добавки при виробництві цементів, шлакопортландцементів і бетонів. Але слід відзначити, що підбирати оптимальну концентрацію добавки необхідно дослідним шляхом в кожному конкретному випадку, а також враховувати вплив виду і властивостей мінеральних добавок, які вводять в цемент при виробництві пуцоланових і шлакових цементів.

#### Література:

1. Митрофанов Р.Ю., Чистякова Ю.С. Переработка отходов полиэтилентерефталата [электронный ресурс]/ Р.Ю. Митрофанов, Ю.С. Чистякова// Ресайклер.ру. – 2006. – Режим доступа к электронному ресурсу: <http://recyclers.ru/modules/section/item.php?itemid=178>.
2. Бабаев В.Н. Концепция экологизации и энергоресурсосбережения в системе управления отходами мегаполиса / В.Н. Бабаев, Н.П. Горох, И.В. Коринько // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – № 4/8 (46). – С.51-59.
3. Пластиковая мина. Украина превращается в гигантскую свалку пластиковых бутылок и полиэтилена//Корреспондент. – 2012. - №35.
4. Флейшер Г.Ю., Токарчук В.В., Свідерський В.А. Модифікація властивостей бетону// Г.Ю. Флейшер, В.В. Токарчук, В.А. Свідерський// Тези наукових доповідей Міжнародної науково-технічної конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів». – Дніпропетровськ, Україна, 2013, 7-9 жовтня.
5. Вяжущие материалы / А.А.Пашенко, В.П.Сербин, Е.А.Старчевская. К.: Вища школа, 1985 – 440 с.

Г.Ю. ФЛЕЙШЕР, інженер, А.І. ВАСИЛЬКОВИЧ, к.х.н., А.Б. НЕЙЛО, інженер,  
О.В. БУЛАХ, інженер  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

## ГІДРОФОБНО-ПЛАСТИФІКУЮЧА ДОБАВКА ДЛЯ ЦЕМЕНТІВ ТА БЕТОНІВ

Приведені загальні відомості щодо гідрофобно-пластифікуючих добавок, а також результати дослідження впливу дослідної добавки Д-149-2 на такі характеристики цементу, як гідрофобність та водоцементне відношення.

Приведены общие сведения о гидрофобно-пластифицирующих добавках, а также результаты исследования влияния опытной добавки Д-149-2 на такие характеристики цемента, как гидрофобность и водоцементное отношение.

General data about hydrophobic-plasticizing admixtures are given. Also the results of the admixture D-149-2 influence on the cement water-repellent properties and water/cement ratio are presented.

**Ключові слова:** Гідрофобно-пластифікуюча добавка, цемент, бетон

Пластифікатори почали широко застосовуватися в 40-50-хх рр. і сьогодні вони займають провідне місце серед хімічних добавок, які застосовуються в технології цементу, бетону та розчинів. В якості пластифікуючих добавок широко використовуються поверхнево-активні речовини (ПАР).

ПАР діляться на дві групи [1]. Перша група – пластифікуючі добавки гідрофільного типу, які сприяють диспергації колоїдної системи цементного тіста і тим самим покращують його текучість. До цієї групи належить сульфітно-дріжджева бражка.

Друга група – гідрофобізуючі добавки, які захоплюють в цементу або бетонну суміш дрібні бульбашки повітря. Молекули поверхнево-активних гідрофобних добавок, адсорбуючись на поверхні розділу повітря-вода, знижують поверхневий натяг води і стабілізують дрібні бульбашки в цементному тісті [2]. До добавок цієї групи відносять: смолу нейтралізовану повітрязахоплюючу (СНВ), натрієву сіль абіетинової кислоти, омилений деревний пек (препарат ЦНПІПС-1), смолу деревну омилену (СДО), синтетичну поверхнево-активну добавку (СПД), сульфонол (С) та ін.

Розрізняють однокомпонентні та комплексні гідрофобно-пластифікуючі добавки [2]. Існують два види однокомпонентних добавок: звичайні, інакше кажучи індивідуальні (наприклад, милонафт, асидол, деякі природні та синтетичні жирні кислоти) та модифіковані (наприклад, добавки відомі під назвами КНШ, КСШ, ЛЗГФ).

Звичайні добавки представляють собою рідини і їх використовують безпосередньо вводячи в млин при помелі цементу або в бетонні та розчинні суміші. Модифіковані однокомпонентні добавки виготовляють на заводах

шляхом присадки деяких речовин до певного технічного продукту.

Комплексні гідрофобно-пластифікуючі добавки зазвичай виготовляють із гідрофобізуючого компонента та технічних поверхнево-активних речовин гідрофілізуючого типу.

Досить різноманітні добавки можна отримати із сировини тваринного та рослинного походження [3]. Різноманітні жири, а також жирні кислоти, які з них отримують, за технічними властивостями придатні в якості гідрофобно-пластифікуючих добавок в цементних системах. Так, в кінці 40-х та на початку 50-х рр. перші заводські партії гідрофобного цементу виготовляли шляхом введення в млини при помелі клінкеру 0,1 % олеїнової кислоти, яку отримували при розкладі жирів. Відомий випадок застосування на заводі кашалотного жиру для виробництва гідрофобного цементу.

Набагато доцільніше використовувати не тваринні жири, а рослинну сировину для отримання технічних ПАР. Особливо важливе місце належить похідним лігніну. Також в якості сировини використовуються живиця (для отримання каніфолі та її похідних), кора та паталогічні утворення дуба (для отримання таніна та їх похідних), олійні рослини (для отримання олеїнової, лінолевої та інших кислот) [4].

Таким чином тваринний та рослинний світ дає різноманітну сировину для виготовлення технічних ПАР.

Нами було проведено дослідження властивостей цементу, обробленого однокомпонентною дослідною гідрофобно-пластифікуючою добавкою – Д-149-2, яка представляє собою модифіковані відходи переробки рослинної сировини. Досліджувалися два показники – нормальна густина та приріст маси цементу після витримки його в умовах 100 % вологості протягом 6 тижнів (табл.).

Таблиця. Вплив добавки на нормальну густина та гідрофобність цементів

№	Концентрація Д-149-2, мас. %	Пластифікуючий ефект		Гідрофобізуючий ефект		
		Нормальна густина цементу, %	Зменшення нормальної густини, %	Початкова маса, г	Маса цементу після 6-ти тижнів витримки, г	Приріст маси, %
1	0,00	25,0	0,0	9,9965	11,1539	11,6
2	0,04	24,5	2,0	10,0047	11,0564	10,5
3	0,08	24,5	2,0	10,1053	10,8615	7,5
4	0,20	22,5	10,0	9,9999	10,4764	4,8
5	0,60	18,0	22,0	10,0017	10,5595	5,6
6	1,00	15,5	38,0	9,9927	10,4215	4,3
7	1,40	13,0	48,0	9,9920	10,1752	1,8

Цемент вважається гідрофобним, якщо після витримки його протягом 3-6 місяців у середовищі 100 % вологості приріст маси становить 2,5-3,5 %. Для звичайних портландцементів ця величина становить – 6-14 %.

Щодо пластифікуючого ефекту, то загальноприйнято, що пластифікатори зменшують водопотребу на 5-10 %, а суперпластифікатори – на 15-40 %.

Згідно табличних даних дослідну добавку Д-149-2 можна віднести до гідрофобно-пластифікуючих, адже в залежності від концентрації добавки нормальну густину цементів можна зменшити на 48 %, а здатність цементів поглинати вологу - в 6 разів.

#### Література:

1. Афанасьев Н.Ф., Целуйко М.К. Добавки в бетоны и растворы/ Н.Ф. Афанасьев, М.К. Целуйко. – К.: Будівельник, 1989. – 128 с.
2. Ружинский С., Портник А., Савиных А. Все о пенобетоне. 2-е изд., улучшенное и дополн./ С. Ружинский, А. Портник, А. Савиных. – СаБ: ООО «Строй-Бетон», 2006. – 630 с.
3. Хигерович М.И., Байер В.Е. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов/ М.И. Хигерович, В.Е. Байер. – М.: Стройиздат, 1979. – 126 с.
4. Using soybean oil to improve the durability of concrete pavement/ John T. Kevern// International Journal of Pavement Research and Technology. – 2010. - № 3. – P. 280-285.

УДК 621.9.025.7

Д.О. ФЕДОРЕНКО, В.А. ФЕДОРОВИЧ, М.И. РЫЩЕНКО  
Национальный технических университет  
«Харьковский политехнический институт»

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ВЫБОРА СОСТАВА КЕРАМИЧЕСКОЙ СВЯЗКИ ДЛЯ АЛМАЗНО-АБРАЗИВНОГО ИНСТРУМЕНТА

Розглянуті основні критерії вибору керамічних зв'язок в технології алмазно-абразивного інструменту, на основі комп'ютерного моделювання процесів спікання та шліфування в режимі самозаточування аргументовані теоретичні і технологічні принципи створення високоресурсних алмазних кругів та обґрунтовані технологічні параметри їх виготовлення.

Рассмотрены основные критерии выбора керамических связок в технологии алмазно-абразивного инструмента, на основе компьютерного моделирования процессов спекания и шлифования в режиме самозатачивания аргументированы теоретические и технологические принципы создания высокоресурсных алмазных кругов и обоснованы технологические параметры их изготовления.



The main selection criteria of ceramic ligaments in diamond abrasive tools technology are consider. On the base on computer simulation of sintering and grinding in a self-sharpening mode the theoretical and technological principles of long resource diamond wheels were argued and the technological parameters of their production were substantiated.

Эффективность алмазного шлифования обеспечивается выбором оптимальных технологических параметров их изготовления. Правильный выбор состава композита в зависимости от назначения круга должен базироваться на научно обоснованных рекомендациях по оптимальному сочетанию концентрации, зернистости и прочности алмазных зерен, а также свойств связки [1].

Состав и свойства связки во многом определяет целостность алмазных зерен при спекании композита и их удержание при шлифовании, что предопределяет способность абразивного инструмента работать в режиме самозатачивания. Многолетний опыт абразивной обработки показал, что самозатачивание алмазных кругов реализуется при использовании в качестве связки керамических композитов, содержащие легкоплавкую составляющую в виде стекла и наполнители, способные модифицировать свойства связки.

Исходя из поставленной цели обоснованного выбора состава композиции, обеспечивающей получение высокоресурсных алмазных кругов на керамической связке, в качестве основных критериев, определяющих предпочтительность того или иного состава связки, приняты следующие. Связка должна обладать хорошей адгезией к алмазу, высокой теплопроводностью и термостойкостью, иметь КТР, близкий к КТР алмаза, проявлять инертность по отношению абразивной составляющей и наполнителям [2]. Кроме того для реализации рационального самозатачивания алмазных кругов, связка должна прочно удерживать алмазные зерна до момента их затупления, после чего обеспечивать возможность их равномерного выкрашивания. К связкам также предъявляются ряд технологических, эксплуатационных и экономических требований. Так, связка должна обеспечивать получение бездефектного рабочего слоя при температуре 700 °С, не превышающей порог термической деструкции алмаза, осуществлять прочное сцепление алмазоносного слоя и корпуса, а также состоять из недефицитного и, по возможности, недорогого сырья [3].

В результате компьютерного 3D моделирования спекания алмазных кругов на керамической связке определены рациональные характеристики композита и свойства керамической связки ( $\text{КТР} = (3,5-4,0) \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ ,  $\sigma_{\text{изг}} \geq 50 \text{ МПа}$ ), обеспечивающие целостность алмазных зерен при спекании [4]. Повышение пористости связки до ~ 20 %, на наш взгляд, позволит снизить контактную температуру в зоне шлифования в 1,5–2 раза.

Анализ НДС системы «металлофаза – алмазное зерно – связка» показал, что уровень напряжений возникающих, при спекании и шлифовании, а, следовательно, условия изготовления и эффективной эксплуатации шлифовальных кругов определяются составом стеклокомпонента и видом наполнителя.

На основе анализа системы  $\text{Na}_2\text{O-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и ее тройных подсистем определены составы стекол с температурой плавления не более 650 °С, для

которых рассчитаны свойства (вязкость при температуре спекания круга 700 °С, поверхностное натяжение, КТР, модуль упругости и модуль сдвига). В результате сравнительного анализа полученных данных по комплексу свойств, которые определяют эффективность спекания и уровень напряжений, возникающих в композиционном материале, из десяти составов стекол выбраны два стекла, температуру варки которых определяли с учетом положения конкретного состава на соответствующей диаграмме оксидов.

Стекла варили в силитовой печи с выдержкой при максимальной температуре 1 час, после чего расплавы резко охлаждали на воздухе. Оба стекла не содержали включений и были полностью проварены. Полученные стекла подвергали сухому помолу в шаровой мельнице до полного прохождения через сито № 0063. Оптимальный состав композиции (при использовании алмазных зерен АС4 125/100) определяли с использованием симплекс-метода неполного третьего порядка. Лабораторные образцы абразивного композита получали методом горячего прессования при температуре 700 °С и давлении 50 МПа.

Для полученных образцов проводилось исследование кинетики изнашивания и обновления рабочего слоя при шлифовании, результаты которого будут использованы при разработке рациональных режимов, реализующих самозатачивание при эксплуатации абразивного инструмента. Такой подход позволит повысить ресурсность и эффективность использования алмазных кругов.

#### Литература:

1. Грабченко А.И. Моделирование процесса определения оптимальных характеристик алмазно-абразивного инструмента / А.И. Грабченко, В.А. Федорович, В.В. Русанов // Надежность инструмента и оптимизация технологических систем: сб. науч. трудов. – Краматорск: Изд-во ДГМА, 2004. – Вып. 15. – С. 229–234.
2. Mastyugin L.I. Using a diamond tool with a ceramic binder / L.I. Mastyugin, V.V. Moroz, A.V. Katyuk // J. Optic.Tech. – 1994. – 61, № 2. – P. 165–166.
3. Мишнаевский Л.Л. Износ шлифовальных кругов. – Киев: Наукова думка, 1982. – 192 с.
4. Федоренко Д.О. Моделирование процесса спекания алмазных кругов для работы в режиме самозатачивания / Д.О. Федоренко, Д.В. Ромашов, В.А. Федорович // Сучасні технології в машинобудуванні. – Х.: НТУ "ХПИ", 2013. – №8. – С. 162–174.

Л.Й. ДВОРКІН, д.т.н., професор, А. В. МИРОНЕНКО, к.т.н., доцент,  
Ю.А. СТЕПАНЮК, аспірант  
Національний університет водного господарства та  
природокористування, м. Рівне

## ДИСПЕРСНОАРМОВАНИЙ БЕТОН НА МАЛОКЛІНКЕРНОМУ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТІ

В статті розглянуто результати досліджень фібробетону виготовленого на основі мало клінкерного шлакопортландцементу із вмістом клінкеру менше 20 %. Визначено вплив поліпропіленової та базальтової фібри на міцнісні характеристики бетону.

**Ключові слова:** фібра, шлакопортландцемент, фібробетон, суперпластифікатор

В статье рассмотрены результаты исследований фибробетона изготовленного на основе малоклинкерного шлакопортландцемента с содержанием клинкера менее 20%. Определено влияние полипропиленовой и базальтовой фибры на прочностные характеристики бетона.

**Ключевые слова:** фибра, шлакопортландцемент, фибробетон, суперпластификатор

In the article are presented the results of studies of fiber-reinforced concrete studies made from slag Portland cement clinker with a small quantity of clinker less than 20%. The influence of polypropylene fiber and basalt on the strength characteristics of concrete.

**Key words:** fiber, slag Portland cement, fiber-reinforced concrete, superplasticizer

Однією з найактуальніших проблем сучасної будівельної галузі є розробка і впровадження ресурсозберігаючих технологій, що сприяє широкому застосуванню промислових відходів як сировини для виробництва будівельних матеріалів.

В українському стандарті ДСТУ Б В.2.7-46: 2010 гармонізованому з європейським стандартом на цемент EN 197-1 поряд з двома відомими групами шлакопортландцементу ШПЦ III/A та ШПЦ III/B, з вмістом клінкеру відповідно 35-64 % та 20-34 %, передбачено шлакопортландцемент ШПЦ III/B, вміст клінкеру в якому складає 5-19 % [1]. Вітчизняне виробництво не має досвіду виробництва таких цементів, хоча малоклінкерні цементи, наповнені промисловими відходами (шлак, зола-винесення), мають ряд позитивних особливостей. Вони характеризуються низькою вартістю, їх виробництво менш енергоємне, дозволяє утилізувати накопичені відходи, знизити шкідливі викиди в атмосферу. Однак такі цементи поки не надто популярні серед виробників головним чином через відносно низьку активність (найбільш поширена марка М400), повільного набору міцності і підвищеної водопотреби [ 2 ].

Низький вміст клінкеру в цементі обумовлює низькі значення рН (рН досліджуваних в'язучих складає 10) бетонних і розчинових сумішей, тому бетони на такому цементі не забезпечують пасивацію арматурної сталі, що призводить до корозії і поступового руйнування арматури. Застосування такого цементу в конструктивних виробках вимагає використання дисперсного

армування неметалічною фіброю, що дозволяє суттєво збільшити міцність бетону на згин.

Метою даної роботи було вивчення комплексного впливу на міцність фібробетону, виготовленого на основі малоклінкерного шлакопортландцементу (МШПЦ) витрати цементу та добавки суперпластифікатора, при відомому значенні водопотреби і заданій рухомості бетонної суміші, а також виду та кількості фіброволокна.

В якості сировинних матеріалів для проведення експериментальних досліджень було використано базальтові та поліпропіленові волокна довжиною 12 мм, основні характеристики яких наведені в табл.1. Кількість введеного волокна складала 0, 0,5 та 1 кг/м<sup>3</sup> бетонної суміші. В якості в'язучого використовувався малоклінкерний шлакопортландцемент наступного складу: клінкер - 12 %, доменний гранульований шлак - 88 %, фосфогіпс дигідрат - 7,5 % ( в перерахунку на SO<sub>3</sub> - 4,5 %), хімічний склад матеріалів наведений в табл. 2. Активність в'язучого з питомою зповерхнею 550 м<sup>2</sup>/кг складала 43 МПа. В якості пластифікуючої добавки було використано добавку суперпластифікатор СП-1 (С-3) підприємства "Поліпласт". В якості заповнювачів для бетону використовувались гранітний щебінь Клесівського родовища з максимальною крупністю зерен 20 мм та пісок Нетішинського кар'єру з M<sub>кр</sub>=1,9.

Таблиця 1. Технічні характеристики фіброволокна

Характеристики	Базальтове волокно	Поліпропіленове волокно
Діаметр окремо волокна, мкм	16	20-33
Довжина, мм	12	12
Міцність на розрив, Н/мм <sup>2</sup>	110	400
Модуль пружності, МПа	70000	4000
Кількість одиничних волокон, млн. шт/кг	74,4	350-500
Температура плавлення, °С	1450	170

Таблиця 2. Хімічний склад вихідних матеріалів

Вид матеріалів	Вміст оксидів, мас. %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Доменний гранульований шлак	39,52	6,49	0,12	47,13	3,10	1,74	1,15	-
Фосфогіпс	-	0,36	0,15	38,4	0,003	59,7	-	0,67
Клінкер	22,47	5,26	4,07	66,18	0,64	0,46	0,29	-

Основні дослідження були виконані із застосуванням математичного планування експерименту. Для цього був реалізований трирівневий двохфакторний план [3]. Умови планування експериментів наведені в табл.3. Рухомість бетонної суміші у всіх точках плану складала 5-7 см.

Таблиця 3. Умови планування експерименту

№	Фактори		Рівні варіювання			Інтервал
	Код	Натуральний вид	-1	0	+1	
1	X <sub>1</sub>	Витрата в'язучого, кг/м <sup>3</sup> (Ц)	300	400	500	100
2	X <sub>2</sub>	Витрата пластифікатора, % (С-3)	0	0,3	0,6	0,3
4	X <sub>4</sub>	Витрата фібри, кг/м <sup>3</sup> (Ф)	0	0,5	1	0,5

Після проведення обробки і статистичного аналізу експериментальних даних отримані математичні моделі водопотреби бетонної суміші та міцності на стиск і розтяг при розколюванні стандартних бетонних кубів на основі досліджуваних в'язучих у вигляді поліноміальних рівнянь регресії. Результати обробки та статистичного аналізу експериментальних даних наведені в табл. 3.

Таблиця 4. Експериментально-статистичні моделі водопотреби та міцності бетонів на малоклінкерному шлакопортландцементі

Вид волокна	Статистичні моделі
Водопотреба бетону, л/м <sup>3</sup>	
Базальт	$V=187,4+2,1X_1-13,7X_2+1,5X_3+8,8X_1^2-2,2X_1^2-9,2X_3^2$ ; (1)
Поліпропілен	$V=188,7-0,4X_1-14,9X_2+0,9X_3-5,4 X_1^2+9,1X_2^2-8,9X_3^2+1,4X_1X_2+0,4X_1X_3 -0,9X_2X_3$ ; (2)
Міцність на стиск у віці 7 діб, МПа	
Базальт	$R_7=13,4+6X_1+3,8X_2-0,3X_3+1,1X_1^2+1,2X_2^2-3,3X_3^2+3,3X_1X_2-0,2X_1X_3+0,1X_2X_3$ (4)
Поліпропілен	$R_{ст}^7=8,89+5,02X_1+2,4X_2-0,26X_3+2,682X_1^2-0,318X_2^2+1,182X_3^2+1,85X_1X_2-1,5X_1X_3-1,15X_2X_2$ ; (5)
Міцність на стиск у віці 28 діб, МПа	
Базальт	$R_{28}=23,6+9,1X_1+3,7X_2-0,8X_3-2,9X_1^2+3,9X_2^2-3,2X_3^2+2,8X_1X_2+0,2X_1X_3+0,6X_2X_3$
Поліпропілен	$R_{28}=15,6+9X_1+3,4X_2-0,81X_3+7,4 X_1^2-2X_2^2+1,3X_3^2+2,8X_1X_2-0,8X_1X_3+0,3X_2X_3$ ;
Міцність на згин при розколюванні у віці 28 діб, МПа	
Базальт	$R_{p,p}^{28}=1,54+0,73X_1+0,26X_2+0,43X_3+0,012X_1^2+0,062X_2^2+0,212X_3^2+0,3X_1X_2+0,225X_1X_3+0,15X_2X_3$
Поліпропілен	$R_{p,p}^{28}=1,32+0,47X_1+0,14X_2-0,01X_3+0,27 X_1^2-0,18X_2^2+0,27X_3^2+0,09X_1X_2+0,04X_1X_3+0,14X_2X_3$ ;

Аналіз отриманих експериментально статистичних моделей, дозволив визначити оптимальні рівні варійованих факторів при яких забезпечуються найкращі показники міцності бетону на стиск та розтяг. Для базальтового волокна вони складають:  $X_1=1,12$  ( $\text{Ц}=512 \text{ кг/м}^3$ ),  $X_2=0,85$  ( $\text{С-3}=0,54 \%$ ),  $X_3=0,5$  ( $\text{Ф}=0,75 \text{ кг/м}^3$ ), при цьому забезпечується міцність на стиск в межах 40 МПа та міцність на згин при розколюванні в межах близько 4 МПа; для поліпропіленового волокна оптимальні рівні варійованих факторів знаходяться в наступних межах  $X_1=0,88$  ( $\text{Ц}=488 \text{ кг/м}^3$ ),  $X_2=1,01$  ( $\text{С-3}=0,6 \%$ ),  $X_3=0,05$  ( $\text{Ф}=0,525 \text{ кг/м}^3$ ).

Графічні залежності, які ілюструють вплив технологічних факторів на водопотребу бетонної суміші та міцність бетону на стиск і розтяг представлені на рис. 1, 2.

Аналізуючи отримані експериментально-статистичні моделі, приходимо до висновку, що збільшення кількості в'язучого в варійованих межах суттєво не впливає на водопотребу фібробетону, суттєвий вплив на неї справляє збільшення витрати суперпластифікатора С-3, збільшення вмісту якого до величини 0,6 % від маси цементу дозволяє знизити водопотребу бетону на 15 % і відповідно підвищити міцність. Вплив даного фактору носить практично лінійний характер і він складає близько 80 % впливу всіх інших факторів. До деякого збільшення кількості води необхідної для отримання бетонної суміші рухомістю 5 -7 см призводить збільшення витрати фібри до величини 0,5 кг на  $\text{м}^3$  бетонної суміші.

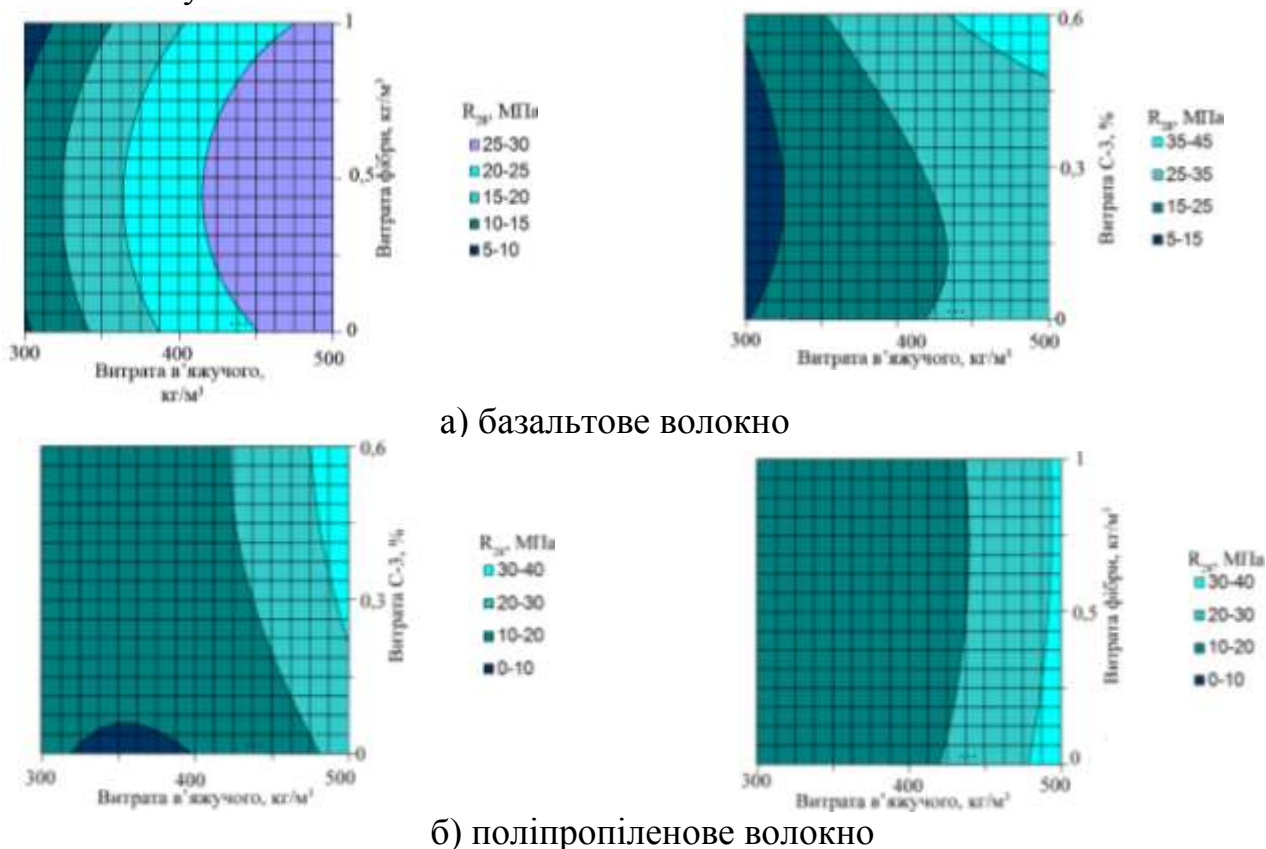
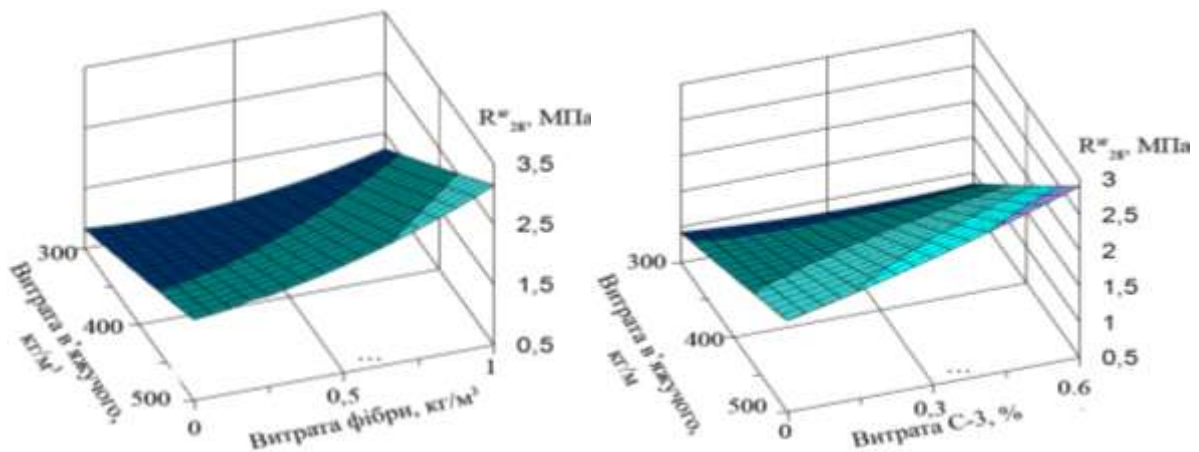
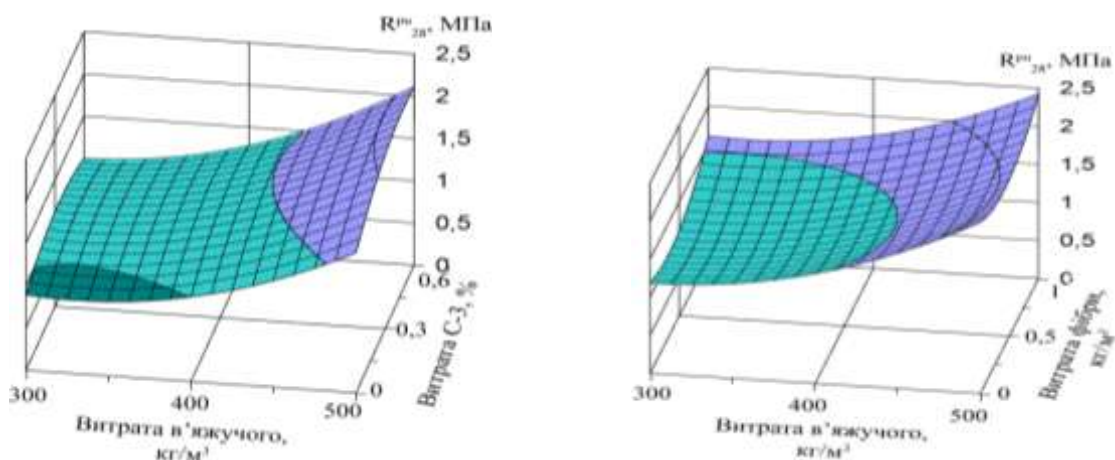


Рис. 1. Вплив технологічних факторів на міцність фібробетону на стиск у віці 28 діб

Аналіз рівнянь регресії 5 та 6 та графічних залежностей зображених на рис. 1. дозволяє зробити висновок, що міцність фібробетону у віці 28 діб так як і міцність у віці 7 діб збільшується при збільшенні витрати в'язучого та добавки суперпластифікатора С-3, що пов'язано із зменшенням водоцементного відношення необхідного для отримання бетонної суміші рухомістю 5-7 см. Також варто відмітити що вплив даних факторів є найбільшим, і їхній вклад в марочну міцність бетону складає 65 та 30 % відповідно. Тобто при збільшенні витрати в'язучого від 300 до 500 кг/м<sup>3</sup> та витрати суперпластифікатора від 0 до 0,6 % від маси цементу міцність фібробетону зростає приблизно на 40 %. Також позитивно на міцність впливає збільшення вмісту фібри, при використанні в якості дисперсної арматури базальтових волокон, але до величини не більше 0,5 кг на м<sup>3</sup> бетонної суміші. Збільшення вмісту поліпропіленової фібри, яка краще розподіляється по об'єму бетону, суттєво не впливає на міцність бетону виготовленого на основі малоклінкерного шлакопортландцементу, що пов'язано із гіршими адгезійними властивостями поліпропіленових волокон.



а) базальтове волокно



б) поліпропіленове волокно

Рис. 2. Вплив технологічних факторів на міцність фібро бетону на згин при розколюванні

Аналізуючи графічні залежності наведені на рис. 2 можна зробити висновок, що позитивно на міцність бетону на згин впливає збільшення витрати в'язучого та витрати суперпластифікатора, що дозволяє знизити В/Ц необхідне для отримання бетонної суміші рухомістю 5-7 см та відповідно знизити пористість та підвищити міцність затверділого бетону. Збільшення вмісту фібри є найбільш суттєвим фактором який впливає на міцність бетону на згин. Внаслідок трьохмірного дисперсного армування цементної матриці бетону волокнами базальтового волокна міцність бетону на розтяг при розколюванні збільшується майже вдвічі. При використанні в якості армуючих волокон поліпропіленової фібри спостерігається дещо гірший ефект і можливе висмикування окремих волокон при руйнуванні зразків. Проте збільшення вмісту цих волокон дозволяє збільшити міцність бетону на розтяг при розколюванні на 10-15%.

Таким чином дослідження показали можливість збільшення міцності бетону на розтяг при розколюванні майже вдвічі, використовуючи в якості дисперсної арматури базальтову фібру з довжиною волокон 12 мм. Такий ефект досягається за рахунок трьохмірного армування цементної матриці.

Збільшення вмісту поліпропіленової фібри також позитивно впливає на міцність бетону на розтяг, проте даний вплив є не таким значним як при використанні базальтових волок. В свою чергу, базальтова фібра по своїм характеристикам не має даних недоліків, а також є корозійностійкою, що дозволяє використовувати її в бетонах і розчинах виготовлених на малоклікерному ШПЦ, з вмістом клінкеру менше 20 %.

#### Література:

1. Рунова Р.Ф., Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Носовський Ю.Л. В'язучі речовини: Підручник. - К.: Основа, 2012.
2. Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Пушкарьова К.К., Кочевих М.О., Мохорт М.А., Безсмертний М.П. Використання техногенних продуктів у будівництві.- Рівне: НУВГП, 2009.
3. Дворкін Л.Й. Розв'язування будівельно-технологічних задач методами математичного планування експерименту /Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Житковський В.В. - Рівне: НУВГП, 2011.



А.С. МАРЦІХ, аспірант  
«Київський національний університет будівництва та архітектури»

## КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ШЛАКОПОРЛАНДЦЕМЕНТУ ТА ДИСПЕРСІЙ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

У статті досліджуються фізико-механічні властивості шлакопортландцементних композицій, модифікованих вуглецевими нанотрубками, що дисперговані в розчинах пластифікаторів різних типів. Показано позитивний вплив наномодифікаторів на механічні властивості цементно-піщаних розчинів та встановлено залежність фізико-механічних властивостей отриманих матеріалів від виду пластифікатора та розмірів наночастинок в дисперсії.

**Ключові слова:** наномодифікований шлакопортландцемент, вуглецеві нанотрубки, полікарбоксилатний пластифікатор, лігносульфанатний пластифікатор, меламінформальдегідний пластифікатор, нафталінформальдегідний пластифікатор, стабільність дисперсії, механічні властивості.

В статье исследуются физико-механические свойства шлакопортландцементных композиций, модифицированных углеродными нанотрубками, диспергированными в растворах пластификаторов различных типов. Показано положительное влияние наномодификаторов на механические свойства цементно-песчаных растворов и установлена зависимость физико-механических свойств от типа пластификатора и размеров наночастиц в дисперсии.

**Ключевые слова:** наномодифицированный шлакопортландцемент, углеродные нанотрубки, поликарбоксилатный пластификатор, лигносульфанатный пластификатор, меламинформальдегидный пластификатор, нафталинформальдегидный пластификатор, стабильность дисперсии, механические свойства.

### Вступ.

Нанотехнології, без сумніву, є одним з найбільш перспективних напрямків сучасного етапу розвитку науки і техніки, найбільшою мірою видозмінюють і перетворюють наше уявлення про навколишній світ. Нанотехнології в даний час в найбільших масштабах використовують в електроніці, біології, медицині, енергетиці, і т.д. Застосування нанотехнологій в будівельних матеріалах знаходиться все ще на початковому етапі [1].

Велику увагу серед добавок-наномодифікаторів, що покращують властивості цементу, викликають вуглецеві нанотрубки. Введення до складу цементу ВНТ з діаметром, близьким до товщини шарів С-S-H, може мати різний вплив на властивості цементного каменю, що є предметом дослідження різних країн. Було встановлено, що міцність при стиску збільшується в присутності вуглецевих нанотрубок ( 1 % по відношенню до цементу ) [2, 3]. Збільшення міцності у присутності багат шарових нанотрубок більше, ніж у присутності одношарових трубок. Це було пояснено наявністю низки дефектів у багат шарових нанотрубках уздовж довжини. Koward [4] також встановив збільшення міцності при введенні в високоякісний бетон незначної кількості багат шарових нанотрубок. Це означає, що вуглецеві нанотрубки мають

потенціал для збільшення міцності бетону. У деяких наукових роботах це називають застосування нанодисперсної арматури [5], причому нанотрубки не сприймаються як арматура у прямому сенсі, а лише як направляючі агрегати, що створюють умови для формування витягнутих кристалічних новоутворень, які розростаючись та переплітаючись, частково зрощуються та створюють просторову сітку, що зв'язує у єдине ціле цементний камінь. Причому, на думку авторів [6], міцність бетону зростає в меншій мірі (близько 10%), в той час як міцність цементного каменю зростає на 30-40%, завдяки тому що на міцність бетону значно більше впливає його міцність на макрорівні.

Проте кількість трубок по відношенню до об'єму штучного каменю досить незначна (долі відсотка), що викликає певні технологічні труднощі з їх рівномірним розподіленням. Проблему рівномірного розподілення вуглецевих нанотрубок в цементній матриці [7] було зведено до неповної диспергації вуглецевих нанотрубок. При їх синтезі вони об'єднуються в клубки та гранули, розміри яких досягають 400-900 мкм. На думку авторів, основне завдання при роботі з вуглецевими нанотрубками – дезінтеграція пучків та крупних агломератів та забезпечення їх стабільності у водній суспензії, що досягалось за рахунок диспергації трубок в гідродинамічній установці з додаванням карбоксиметилцелюлози та суперпластифікатора, молекули якого адсорбуються на міжфазній поверхні тверде тіло – рідина, оточуючи окремі нанотрубки, що не дозволяє їм агрегувати та осідати.

Таким чином, аналізуючи досвід що до модифікації цементної матриці вуглецевими нанотрубками, було прийняте рішення вводити їх до складу суміші у вигляді дисперсій багат шарових трубок в пластифікаторах різних типів з метою їх рівномірного розподілення по всьому об'єму.

### **Мета роботи.**

Метою даної роботи є створення модифікованих вуглецевими нанотрубками пластифікованих шлакопортландцементних в'язучих речовин та виготовлення на їх основі ефективних бетонів з підвищеним терміном служби та покращеними експлуатаційними властивостями.

Попередніми дослідженнями [8] було встановлено можливість модифікації портландцементних систем дисперсією багат шарових вуглецевих нанотрубок в суперпластифікаторі, проте звичайний портландцемент має ряд недоліків, а саме знижена корозійна стійкість, відносно велика пористість та ін. Тому було прийняте рішення про встановлення можливості використання шлакопортландцементу для модифікації його дисперсіями нанотрубок в пластифікаторах різних типів.

### **Методи і об'єкти досліджень.**

Як сировинні матеріали в дослідженнях використовували портландцемент марки ШПЦ-III/A-III 400, розчини пластифікаторів різних типів та торгових марок, а саме лігносульфанатного типу Sikaplast-520 (ТМ «Sika»), меламінформальдегідного типу Muraplast FK-98 (ТМ «MC-Bauchemie»), нафталінформальдегідного типу СП-1 (ТМ «Поліпласт-Україна») та полікарбокилатного типу Glenium SKY-501 (ТМ «BASF»), річковий кварцовий

пісок ( $M_k=2,3$ ) та наномодифікатор - багат шарові вуглецеві нанотрубки, виготовлені на заводі ТМ «Спецмаш» (Україна).

В якості наномодифікаторів цементної матриці було обрано поліедральні багат шарові неочищені вуглецеві наноструктури фулероїдного типу з міжплощинними відстанями 0,34...0,36 нм і розміром частинок 60...200 нм.

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) вводили у кількості 0,025, 0,05 та 0,075% від маси цементу у вигляді водної дисперсії суперпластифікатора. Вміст пластифікатора у водному розчині становив 1% від маси цементу.

Дисперсії готували в спеціальному гомогенізаторі кавітаційного принципу дії, що забезпечує рівномірне розподілення наночастинок в розчині, кількість трубок становила 0,5, 1 та 1,5% від маси пластифікатора. Стабільність дисперсій досліджували з використанням лазерно-кореляційної спектроскопії.

Визначення кінетики зміни міцності цементно-піщаних зразків проводили за стандартною методикою на зразках-балочках 4x4x16 см після твердіння в стандартних умовах протягом 28 діб за ДСТУ Б.В.2.7-187:2009.

#### **Результати досліджень та їх обговорення.**

Попередніми дослідженнями встановлено найбільш оптимальну технологію введення вуглецевих нанотрубок до цементних композицій, що передбачала попереднє приготування дисперсії ВНТ в розчині пластифікатора робочої концентрації, а потім наступне введення модифікованого пластифікатора в цементну систему разом з водою замішування.

Стабільність дисперсії з різним вмістом ВНТ в розчині пластифікаторів різних типів було досліджено з використанням лазерно-кореляційної спектроскопії (таблиця).

Аналіз отриманих даних показав, що дисперсії на основі пластифікаторів Sikaplast-520 та СП-1 з вмістом ВНТ 0,5% більш придатні до використання, оскільки мають розміри частинок 55 та 43 нм відповідно та є більш стабільними в часі, при збільшенні вмісту в дисперсії ВНТ до 1,5% середній розмір частинок збільшується до 129 та 86 нм відповідно, що є також прийнятний для використання в цементних системах. При дослідженні дисперсій на основі Muraplast FK-98 спостерігається протилежна тенденція – зі збільшенням вмісту ВНТ зменшується середній розмір частинок, до 65 нм для 1,5%-ї дисперсії. Таким чином можна прогнозувати більш високий приріст міцності для дисперсій з меншим розміром частинок, оскільки при однаковому вмісті добавки ВНТ кількість центрів кристалізації збільшується для дрібних дисперсій, що в свою чергу провокує більш інтенсивний ріст голчатих кристалів.

Таблиця. Характеристики дисперсій різних пластифікаторів

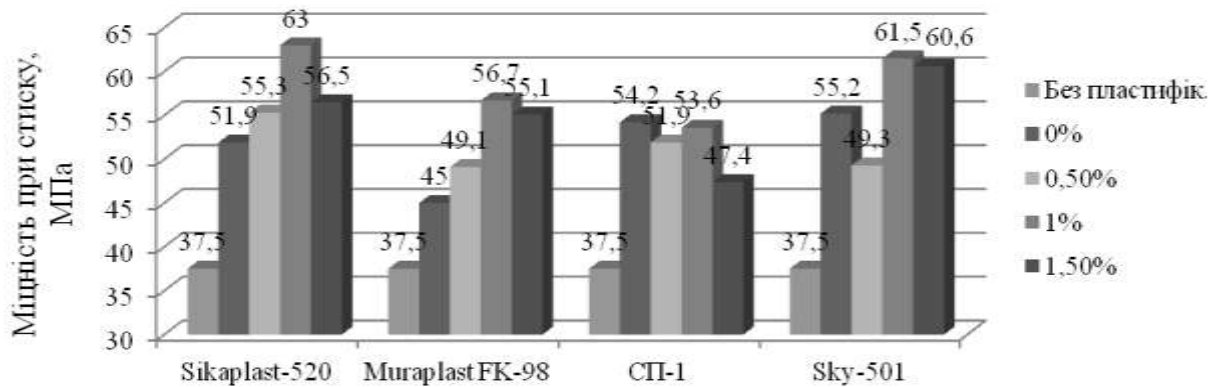
Пластифікатор	Вміст ВНТ, %	Найменування характеристик дисперсії					
		Стабільність в часі	Кількість фракцій	Розміри частинок фракції, нм	Кількість частинок, %	Середній розмір усіх частинок, нм	Полідисперсність системи РІ
1	2	3	4	5	6	7	8
Sikaplast-520	0	стабільний	1	140...2000	100	470	Висока 0,96
	0,5	дещо нестабільний	2	10...150	99,9	55	Середня 0,43
				150...4000	0,1	624	
	1	дещо нестабільний	2	27...200	98,8	88	Середня 0,38
200...2500				1,2	614		
1,5	дещо нестабільний	2	40...200	99,9	129	Середня 0,41	
			200...2300	0,1	497		
Muraplast FK-98	0	нестабільний	2	20...200	99,9	64	Висока 1
				300...50000	0,1	18144	
	0,5	дещо нестабільний	2	30...250	92,5	99	Середня 0,37
				250...3000	7,5	553	
1	стабільний	2	20...300	99,9	93	Середня 0,58	
			300...2500	0,1	683		
1,5	дещо нестабільний	2	14...200	99,9	65	Середня 0,46	
			200...3000	0,1	911		
СП-1	0	нестабільний	2	4...150	99,9	19	Висока 0,93
				150...5000	0,1	1038	
	0,5	стабільний	2	10...150	99,9	43	Середня 0,57
				150...4000	0,1	805	
1	стабільний	2	14...200	99,9	59	Середня 0,44	
			200...3000	0,1	799		
1,5	дещо нестабільний	2	16...200	37,7	86	Середня 0,55	
			200...2300	62,7	694		

Дослідження кінетики зміни міцності при стиску та згині зразків цементного тіста, модифікованого дисперсією пластифікаторів різних типів та з різним вмістом ВНТ наведені на рисунку.

Аналіз отриманих даних показує, що введення ВНТ у шлакопортландцементну систему підвищує механічні показники модифікованих зразків порівняно з контрольними. Найкращими показниками міцності при стиску характеризуються зразки з добавкою 1%-ї дисперсії ВНТ на основі пластифікаторів Muraplast FK-98 та Sikaplast-520, міцність на 28 добу збільшилась на 26 та 22% відповідно в порівнянні зі зразками без ВНТ.

При введенні у в'язучу систему дисперсії на основі пластифікатора Muraplast FK-98 спостерігається тенденція до підвищення міцності на згин, а саме для 1 та 1,5%-ї дисперсії – міцність зростає до 38%, що пояснюється зменшенням розміру часток ВНТ в дисперсії пластифікатора в порівнянні з 0,5% дисперсією на пластифікаторі Muraplast FK-98 та інших пластифікаторах.

а)



б)

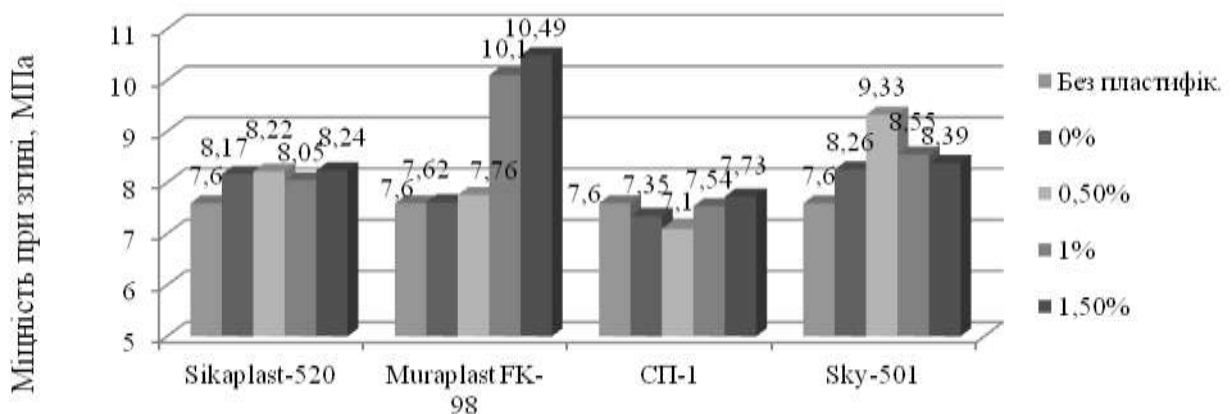


Рис. Кінетика набору міцності при стиску (а) та при згині (б) зразків шлакопортландцементного розчину, модифікованого дисперсією пластифікаторів різних типів з різним вмістом нанотрубок

## Висновки

1. Показана можливість модифікації шлакомісткої цементної матриці багат шаровими вуглецевими нанотрубками, диспергованими в розчинах пластифікаторів різних типів, а саме лігносульфанатного типу Sikaplast-520, меламінформальдегідного типу Muraplast FK-98, нафталінформальдегідного типу СП-1 та полікарбокилатного типу Glenium SKY-501.

2. Досліджено стабільність дисперсій з використанням лазерно-кореляційної спектроскопії та виявлено, що більш стабільними в часі є дисперсії з вмістом 0,5 та 1% ВНТ.

3. З'ясовано, що краще впливають на міцність при стиску дисперсії на основі Muraplast FK-98 та Sikaplast-520, а саме дисперсії з вмістом 1% ВНТ. Міцність збільшилась на 26 та 22% відповідно в порівнянні з чистим

пластифікатором. Даний ефект може бути пояснений формуванням більшої кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію за рахунок відносно менших розмірів частинок ВНТ, які не перевищують 60 нм. Glenium SKY-501 та СП-1 впливають на міцність при стиску в меншій мірі, оскільки розміри частинок ВНТ є більш крупними.

4. При дослідженні міцності зразків на згин встановлено, що міцність значно залежить від розмірів частинок ВНТ в дисперсії пластифікатора. При введенні до в'язучої системи дисперсії на основі пластифікатора Muraplast FK-98 міцність зростає до 38%, що досягається зменшенням розмірів частинок ВНТ до 65 нм, впорядкуванням структури новоутворень за рахунок зміни напряму кристалізації голчатих еtringітоподібних кристалів та отриманням більшої кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію, що в свою чергу дозволяє підвищити міцність на згин, корозійну стійкість та знизити стираність модифікованої системи.

5. Направлена кристалізація таких мінералів дозволяє використовувати такі модифіковані в'язучі системи при виробництві дорожніх та гідротехнічних бетонів, що буде предметом подальших досліджень.

#### Література:

1. Bartos P. J. M. Nanotechnology in construction / P.J.M. Bartos, J.J. Hughes, P. Trtik // RSC publications – 2004/ - P. 150–157.
2. Middendorf B. Nanoscience and nanotechnology in cement materials / B. Middendorf, N. B. Singh // Cement International. – 2008 – № 1 – P. 56–54.
3. Campillo I. High performance nanostructured materials for construction / I. Campillo, J. S. Dolado, A. Porro // Nanotechnology in construction RSC publications . – 2004. – P. 215 - 225.
4. Koward T. Influence of surface modified carbon nanotubes on ultra high performance concrete. / T. Koward // Proc. Int. Symp. Ultra High Performance Concrete, Kassel . 2004. P. 195 – 202.
5. Родионов Р. Б. Инновационный потенциал нанотехнологий в производстве строительных материалов / Р. Б. Родионов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века – 2006. – № 8 – С. 72–75.
6. Ваучский М. Н. Направленное формирование упорядоченной надмолекулярной кристаллогидратной структуры гидратированных минеральных вяжущих / М. Н. Ваучский // "Вестник гражданских инженеров". – 2005. – № 2. – с. 44-47.
7. Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин. Модификация цементных бетонов многослойными углеродными нанотрубками. / Строительные материалы 2011 №2. – с. 47-51.
8. К.К. Пушкарьова, М.В. Суханевич, А.С. Марціх. Портландцементні розчини, модифіковані вуглецевими нанотрубками, як основа для створення гідроізоляційних покриттів. /Зб. наук. праць «Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка» №50 – 2013. Київ – с. 31-37.

Т.О. ВАСИЛЬКОВ, О.М. ЖУКОВЕЦЬ, А.В. ЖУКОВІНА, О.О. СІКОРСЬКИЙ  
Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут"

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІНИ ВОДОГІПСОВОГО СПІВВІДНОШЕННЯ ПРИ ДОДАВАННІ ГІДРОКСИЕТИЛМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗИ

Досліджена зміна водогіпсового співвідношення та діаметру розтікання гіпсового тіста при затворенні гіпсу водним розчином гідроксиетилметилцелюлози (ГЕМЦ). Показано, що при збільшенні концентрації ГЕМЦ збільшується водопотреба гіпсового тіста та зменшується його діаметр розтікання. Результати роботи рекомендується використовувати при приготуванні гіпсового тіста для тинькувальних робіт.

Были исследованы водогипсовое соотношение и диаметр растекания гипсового теста при затворении гипса водным раствором гидросиетилметил целлюлозы (ГЕМЦ). Показано, что при увеличении концентрации ГЕМЦ увеличивается водопотребление гипсового теста и уменьшается его диаметр растекания. Результаты работы рекомендуется использовать при приготовлении гипсового теста для штукатурных работ.

Were investigated water plaster ratio and diameter spreading plaster test adding gidrosietilmethylcellulose (HEMC) to water, which shutteth gypsum. It is shown that with increasing concentration of water consumption increases HEMC gypsum test and decreases its diameter spreading. The results of the recommended use in the preparation of plaster test for plastering.

**Ключові слова:** гідроксиетилметилцелюлоза, гіпс, прилад Суттарда, водогіпсове співвідношення.

Ефіри целюлози середньо-високої в'язкості з затримкою розчинення знайшли широке використання у промисловості для стабілізації дисперсних систем, в яких у якості дисперсійного середовища можуть виступати вода, розчини солей, або органічні розчинники; а у якості дисперсної фази можуть виступати високодисперсні мінеральні наповнювачі, або рідини нерозчинні в дисперсійному середовищі.

Гідроксиетил метилцелюлоза (ГЕМЦ) використовується для стабілізації та підвищення дисперсійної стійкості і покращення тиксотропних властивостей таких систем, як: розчини мінеральних в'язучих, клеючих вирівнювачів та тенькувальних розчинів на основі цементу або гіпсу з/без використання вапна, клеючих сумішей на основі полімерів. Використання ГЕМЦ у якості загущувача дозволяє контролювати процеси синерезису та седиментації при зберіганні готового продукту, зменшує водо потребу системи при зберіганні її пластичних властивостей та збільшує здатність утримувати воду без негативного впливу на механічні властивості виробу.

Метою дослідження було встановлення оптимальної концентрації розчину ГЕМЦ, для приготування гіпсового тіста нормальної густини зі збільшеними показниками водо-гіпсового співвідношення. Такі системи мають кращі механічні властивості і полегшують роботу під час проведення тинькувальних робіт [1].

В досліді використовувалась ГЕМЦ з в'язкістю 37000-42000 МПа\*с та будівельний гіпс марки Г-5 АП [2]. В ході експерименту досліджувались пластичні властивості даної дисперсної системи.

Нормальну густину гіпсового тіста визначали по діаметру розливу тіста на склі за допомогою віскозиметра Суттарда [2].

В таблиці наведені експериментальні дані, які були отримані під час дослідження. При додаванні до системи (вода-гіпс) ГЕМЦ, яка була попередньо розпущена у воді - діаметр розливу гіпсового тіста зменшується (див. Рис 1). Тому для отримання нормального показнику розтікання гіпсового тіста (180 мм) [2], при збільшенні концентрації ГЕМЦ необхідно було збільшувати водо-гіпсове співвідношення.

Таблиця . Залежність водо-гіпсового співвідношення та діаметру розливу гіпсового тіста від концентрації ГЕМЦ

№	$C_{ГЕМЦ}$ , %	Вод-гіпсове співвідношення, %	Діаметр розливу тіста, мм
1	0	53	180
2	0,05	53	175
3	0,05	54	180
4	0,1	54	180
5	0,2	55	180
6	0,5	58	180
7	0,75	60	150
8	0,75	62	160
9	0,75	65	180
10	1,0	70	140

Розмішувати гіпс у водних розчинах ГЕМЦ з концентрацією більше 0,5%, які мають достатньо високу в'язкість, стає проблематично, і вже не вистачає 30 сек. для повної гомогенізації суміші. Тому, аналізуючи результати експерименту можна зробити висновок, що концентрація згущувача 0,5% є оптимальною для надання системі кращих показників текучості та укладання.

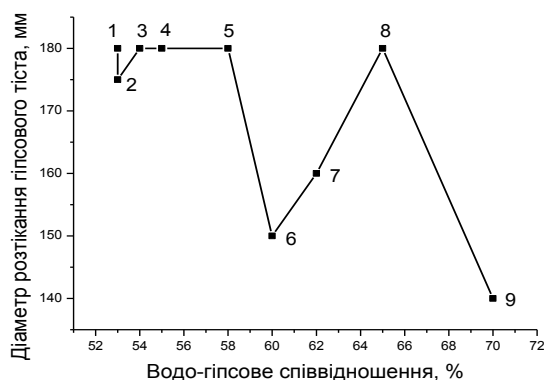


Рис.1. Залежність діаметру розтікання тіста від величини водо-гіпсового співвідношення при збільшенні концентрації ГЕМЦ.

1 – 0% ГЕМЦ; 2,3 – 0,05% ГЕМЦ; 4 – 0,1% ГЕМЦ; 5 – 0,2% ГЕМЦ;  
6 – 0,5% ГЕМЦ; 7,8,9 – 0,75% ГЕМЦ; 10 – 1,0% ГЕМЦ



Таким чином встановлено, що при додаванні ефірів целюлози до гіпсового тіста збільшється термін тужавіння за рахунок більшої кількості води та полегшуються операції: перемішування, нанесення, намазування та розрівнювання. Також за рахунок рівномірного і повного змащування часток гіпсу водними розчинами ГЕМЦ поверхня тиньки є більш рівномірною і однорідною.

Література:

1. Franz Wirsching. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / Published Online: 15 JUN 2000
2. Будівельні матеріали. В'яжучі гіпсові. Технічні умови. ДСТУ Б В.2.7-82-99.

УДК 621.921:666.1

С.А. КУХАРЕНКО, канд. техн. наук  
Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля  
НАН Украины, г. Киев

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ КАТИОНОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РАСПЛАВЛЕННЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТЕКОЛ

Досліджено швидкість дифузії та енергію активації лужних та лужноземельних катіонів в розплаві свинцевосилікатного скла.

**Ключові слова:** дифузія, енергія активації, скла.

Исследованы скорость диффузии и энергия активации щелочных и щелочноземельных катионов в расплаве свинцовосиликатного стекла.

**Ключевые слова:** диффузия, энергия активации, стекла.

The rate of diffusion and activation energy of alkali and alkaline earth cations in the melt of leaden-silicate glass are investigated.

**Key words:** diffusion, the activation energy, glass.

Задача настоящего исследования состояла в изучении диффузионной подвижности щелочных и щелочноземельных ионов в расплаве свинцовосиликатного стекла (рис. 1). Эффективные коэффициенты диффузии определяли из решения начально-краевой задачи для второго закона Фика, выражающего изменение концентрации диффундирующего вещества во времени с ее изменением в пространстве. Для определения коэффициентов в выражении потока массы (концентрации) использовали метод сопряженных градиентов с конечно разностной аппроксимацией градиента (табл. 1) [1].

Таблица 1. Эффективные коэффициенты диффузии ( $D_{эф}$ , см<sup>2</sup>/с) в диффузионной паре щелочносиликатное – свинцовосиликатное стекло

T, °C	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
550	$3,16 \cdot 10^{-9}$	$3,55 \cdot 10^{-10}$	$1,58 \cdot 10^{-14}$	–	$1,99 \cdot 10^{-13}$	$1,00 \cdot 10^{-12}$
650	$1,78 \cdot 10^{-7}$	$5,62 \cdot 10^{-8}$	$6,31 \cdot 10^{-10}$	$1,99 \cdot 10^{-12}$	$3,16 \cdot 10^{-10}$	$3,16 \cdot 10^{-9}$

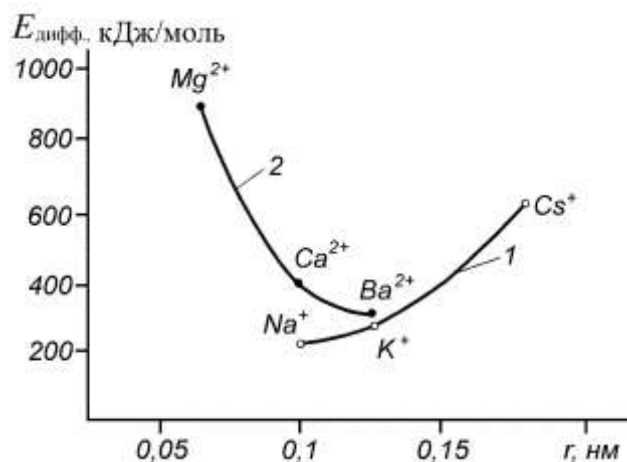


Рис. 1. Зависимость энергии активации диффузии щелочных (1) и щелочноземельных (2) катионов в расплаве свинцовосиликатного стекла от величины ионного радиуса катионов в интервале температур 550–650 °C

Как видно из рис. 1 для однозарядных щелочных ионов с уменьшением ионного потенциала катиона происходит монотонное уменьшение коэффициента диффузии и увеличение энергии активации диффузии. Двухзарядные щелочноземельные катионы можно разделить на две группы, в которых коэффициент диффузии практически постоянный: первая группа –  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и вторая –  $Mg^{2+}$ ,  $Be^{2+}$ .

К сожалению, в литературе отсутствуют данные об исследовании диффузионной подвижности щелочных и щелочноземельных катионов при взаимодействии расплавленных многокомпонентных стекол и их сравнительные характеристики от величины ионного радиуса, в основном все исследования посвящены изучению взаимодействия расплавов стекол с расплавами солей. Поэтому зависимость энергии активации диффузии щелочных и щелочноземельных катионов в расплаве стекла системы  $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  от величины ионного радиуса катионов (рис. 1) не может быть сравнена с какими-либо другими результатами

Однако, известно [2], что вследствие различия подвижностей ионов на границе расплавов возникает диффузионная разность потенциалов, которая тормозит движение более быстрого иона и ускоряет движение более медленного. Естественно, что указанный эффект возникновения диффузионной разности потенциалов проявляется тем в более сильной степени, чем больше различие подвижностей обменивающихся катионов. Поэтому в случае взаимной диффузии  $Ba^{2+}$  и  $K^+$ , а также  $Na^+$ , при увеличении температуры термообработки расплавов стекол следует ожидать сближения подвижностей

этих ионов и снижения влияния диффузионного потенциала из-за нивелирования различия в размерах ионов и прочности их закрепления в каркасе стекла, а в случае взаимной диффузии  $Ba^{2+} \leftrightarrow 2Li^{+}$  наоборот. С повышением температуры различия подвижностей диффундирующих ионов нивелируются.

В отличие от кристаллов, стекло не имеет дефектов типа вакансий, обеспечивающих диффузионное движение частиц. Диффузия в стеклах обусловлена в основном флуктуационными микропустотами, которые образуются при тепловых колебаниях атомов решетки. Только частицы, в окрестности которых возникают микропустоты, имеют возможность совершать перескоки из одного равновесного положения в другое.

В [3, 4] встречаются зависимости энергии активации электропроводности твердых стекол от величины заряда катионов. Характер зависимости практически такой же, как в нашем исследовании, но величины энергии активации гораздо меньше, причем для щелочноземельных катионов различие гораздо больше, чем для однозарядных щелочных. По-видимому, при самодиффузии катион, преодолевший потенциальный барьер и совершивший диффузионный скачок, переходит в вакантный узел или междоузлие и попадает в позицию, эквивалентную той, где он находился. В нашем случае, совершив диффузионный скачок, катион оказывается в узле или междоузлии в кислородном полиэдре, не отвечающем его координации. Вероятно, различие в величинах энергии активации и заключается во вкладе в энергию активации величины, необходимой для перестройки кремнекислородной матрицы стекла в соответствии с координационными требованиями диффундирующего катиона.

Таким образом, при переходе от стекол с щелочными катионами ( $Na^{+}$ ,  $K^{+}$ ,  $Cs^{+}$ ) к стеклам с щелочноземельными катионами ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) в интервале температур 550–650 °С скорость диффузии уменьшается, а энергия активации увеличивается двукратно за счет увеличения энергии переноса двухзарядных ионов.

#### Литература:

1. Кухаренко С. А., Шило А. Е., Бондарев Е. К., Ткач В. Н. Исследование диффузионных процессов в силикатных многокомпонентных системах для создания композитов из КНБ // Сверхтвердые материалы, 2007, № 5, С. 38–48.
2. Свиридов С. И., Лопатина Н. П., Макеева Н. М., Жабрев В. А. Изучение диффузионных процессов при контакте щелочных и щелочноземельных силикатных расплавов // Физика и химия стекла. – 1982. – 8, № 3. – С. 291–296.
3. Anderson O. L., Stuart D. A. Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods // J. Amer. Ceram. Soc. – 1954. – 37, N 12. – P. 573–580.
4. Kirchheim R. On the mobility of alkaline earth ions in mixed alkali alkaline earth silicate glasses // J. Non-Crystalline Solids. – 2003. – 328, N 1–3. – P. 157–163.

П.С. МАЗУРОК, інженер, Т.Ш. ТУРГУНОВ, інженер,  
М.В. ШТЕМБЕРСЬКА, інженер, В.В. ТОКАРЧУК, к.т.н.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

## ТАМПОНАЖНІ ЦЕМЕНТИ НА ОСНОВІ ТЕРМООБРОБЛЕНИХ МАТЕРІАЛІВ

Вивчено вплив природних та термооброблених глиняних матеріалів на властивості цементів. Встановлено, що термооброблені глини позитивно впливають на міцність полегшених тампонажних розчинів

Изучено влияние природных и термообработанных глиняных материалов на свойства цементов. Установлено, что термообработанные глины позитивно влияют на прочность облегчённых тампонажных растворов

Impact of the natural and heat treated clay materials on the cement properties was studied. It was established that the heat treated clays have a positive impact on the lightweight cementing slurry strength.

**Ключові слова:** тампонажний цемент, полегшуючі добавки, міцність

При будівництві нафтових та газових свердловин необхідні якісні полегшені тампонажні розчини, які забезпечать можливість експлуатації свердловин на протязі необхідного часу. Збільшення глибини свердловин, яка відмічається в останні роки, часто призводить до збільшення кількості горизонтів, які повинні бути роз'єднані, а цементний розчин доводиться піднімати до гирла свердловини. Для цієї мети використовуються полегшені цементи, що характеризуються великим водоцементним відношенням.

Застосовуються такі способи зниження щільності тампонажних розчинів:

- 1) зниження щільності тампонажних розчинів шляхом введення легкого наповнювача або застосування в'язкої речовини меншої щільності [1];
- 2) підвищення водовмісту тампонажного розчину при одночасному підвищенні водоутримуючої здатності [2];
- 3) введення великого об'єму газоподібної фази при одночасній стабілізації утвореної піни [3].

Найчастіше на практиці використовують другий спосіб зниження щільності тампонажних розчинів. Пропонуються різні рецепти полегшених цементів щільністю 1,5-1,6 г/см<sup>3</sup> для різних температур [4]. В якості полегшувальної добавки рекомендується використовувати бентонітові та інші глинопорошки і ці добавки використовують і на сьогоднішній день, але введення таких добавок хоч і призводить до отримання цементного розчину з щільністю 1,5-1,6 г/см<sup>3</sup>, однак міцність цементного каменю не дуже висока. Нажаль діючі стандарти визначають міцність цементного каменю тільки в віці 2-х діб (табл.1).

Введення природних глин та глинопорошків на їх основі (використовують переважно бентонітові глини) в тампонажний цемент призводить до зменшення в ньому клінкерної складової, а відповідно і знижується здатність до поступового збільшення міцності цементного каменю на протязі експлуатації свердловини.

Крім того, розчин, що закачується в свердловину повинен мати високу седиментаційну стійкість. На початкових стадіях твердіння тампонажний розчин являє собою дисперсну систему, що складається з величезного числа різних за формою і розміром частинок. Простір між частинками заповнений рідиною, яка може рухатися під впливом доданих до неї сил. Внаслідок малої величини сили зчеплення між частинками, низької в'язкості дисперсного середовища, під дією гравітації відбувається їх осідання і подальше зависання в місцях звужень і в області високопроникних пластів. В результаті цього утворюються зони зі зниженим і підвищеним водоцементним відношенням. Виникають канали, утворені потоком рідкої фази, збільшуючи її фільтрацію, сприяючи формуванню пористого цементного каменю [5,6].

Таблиця 1. Вимоги до властивостей різних типів тампонажних цементів

Найменування показника	Значення для цементу при температурах використання				
	Низьких та нормальних		Помірних та підвищених		
	Тип I, II	Тип III-Пол	Тип I, II	Тип III-Пол	Тип III-Об
Міцність при вигині, МПа, не менш, у віці					
1 доба	-	-	3,5	-	-
2 доби	2,7	0,7	-	1,0	2,0
Водовідділення, мл, не більше	8,7	7,5	8,7	7,5	10,0

Вирішити ці питання можливо шляхом використання тонкодисперсних полегшуючих добавок, які мають в своєму складі компоненти, які здатні реагувати з продуктами гідратації клінкерної складової з утворенням додаткової кількості гідросилікатів кальцію. Введення таких добавок в тампонажні розчини не тільки призведе до підвищення міцності, але дозволить отримувати більш щільний цементний камінь, а відповідно зменшаться і показники його водонепроникливості.

Для проведення досліджень в якості контрольної добавки вибрана бентонітова глина, а також перспективні добавки: цеоліт орловського родовища і каолінова глина обознівського родовища. Хімічний склад добавок наведено в табл.2.

Таблиця 2 – Хімічний склад мінеральних добавок

Добавка	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	інші	в.п.п.
Бентонітова глина	64,2	10,5	3,3	1,4	1,5	1,5	1,4	16,2
Цеоліт	71,5	12,0	2,8	1,5	1,8	2,1	0,5	7,8
Каолінова глина	47,2	36,4	0,9	1,1	-	0,5	0,8	13,1
Метакаолін	52,6	39,8	1,9	1,0	-	0,1	2,6	2,0

В зв'язку з тим, що дослідження проводили з метою визначення впливу вибраних добавок на властивості цементів, визначалася міцність цементних зразків із тіста нормальної густини розмірами 20x20x20 мм (табл.3). Концентрація мінеральних добавок складала 10, 20 і 30 мас.%, тобто в діапазоні, в якому найчастіше полегшуючі добавки використовуються в тампонажних розчинах. Вивчались також значення нормальної густини цементів і строки тужавлення.

Отримані результати свідчать, що при усіх концентраціях добавок і при усіх строках тверднення міцність зразків, в яких містяться термооброблені добавки, вища за міцність зразків, в яких міститься відповідна кількість природних добавок.

Так, наприклад, якщо порівнювати вплив природної і термообробленої бентонітової глини на міцність цементів, то можна відмітити, що в ранні строки тверднення міцність зразків з добавкою термообробленої бентонітової глини вища за міцність зразків з природною глиною практично в 2 рази. Але особливо треба відмітити, що така тенденція зберігається і при досягненні 28 діб тверднення. Це підтверджує, що введення природної бентонітової глини, у порівнянні з введенням термообробленої бентонітової глини, призводить до утворення цементного каменю із значно меншою міцністю.

Подібна тенденція відмічається і при введенні інших природних та термооброблених добавок незалежно від їх походження та мінералогічного складу. Пояснити такий вплив можна фактом процесу аморфізації глиняних матеріалів при їх випалі, що призводить до утворення більш хімічно активних сполук кремнію та алюмінію, які можуть безпосередньо приймати участь в реакціях з продуктами гідратації клінкерних мінералів з утворенням додаткової кількості гідросилікатів кальцію і алюмінію, що і призводить до формування більш міцного цементного каменю, ніж при використанні природної бентонітової глини (або інших глиняних матеріалів).

Таблиця 3. Фізико-механічні властивості цементів з добавками

№ п/п	Склад цементу, мас. %		НГ, %	Строки тужавлення, год-хв		Міцність зразків при стиску, МПа, в віці, діб		
	Цемент	Добавка		Початок	Закінчення	1	3	28
Природна бентонітова глина								
	100	0	6,2	0-43	1-37	6,0	36,4	64,0
	90	10	7,3	0-36	1-49	4,1	19,4	32,0
	80	20	9,8	0-52	2-00	2,8	11,1	17,5
	70	30	12,7	1-23	3-14	1,1	5,0	9,2
Випалена бентонітова глина								
	100	0	6,8	0-47	1-16	6,0	36,0	65,0
	90	10	6,9	0-43	1-23	4,5	35,5	57,6
	80	20	7,1	1-13	1-51	3,4	33,8	53,1
	70	30	7,3	1-09	1-54	-	31,5	50,4
Природній Орловський цеоліт								
	100	0	6,4	0-43	1-22	6,0	35,9	65,2
	90	10	9,2	0-42	1-29	3,2	26,5	53,5
	80	20	10	1-03	1-50	2,0	19,2	48,7
	70	30	10,3	1-05	2-05	1,5	8,3	38,7
Випалений Орловський цеоліт								
	100	0	7,3	0-25	0-59	6,0	35,5	67,5
	90	10	7,8	0-23	0-51	6,5	39,6	63,5
	80	20	8,7	0-21	0-46	5,3	31,8	55,5
	70	30	9,9	0-35	1-04	2,5	19,8	50,0
Природна Обознівська каолінова глина								
	100	0	7,2	0-25	0-57	6,0	36,1	65,4
	90	10	7,2	0-32	0-53	3,6	21,9	53,3
	80	20	7,3	0-46	1-32	2,1	19,6	47,3
	70	30	8	1-06	1-56	1,5	16,1	38,0
Випалена Обознівська каолінова глина								
	100	0	6,6	0-34	0-58	6,0	35,3	65,5
	90	10	7,6	0-38	0-57	4,3	25,1	62,5
	80	20	8,2	0-43	1-23	4,0	23,8	61,8
	70	30	8,2	0-59	1-42	2,4	21,7	55,2

При випалі глиняних матеріалів (а це температури 700-900 °С) можлива не тільки аморфізація, але і утворення мінералів, що може негативно позначитися на водовідділенні тампонажних розчинів, тому було вивчено вплив природних та термооброблених добавок (30 мас.%) на водовідделення полегшених тампонажних цементів (табл.4). Отримані результати дозволяють зробити висновок, що введення термооброблених глиняних добавок в тампонажні цементы не призводять до суттєвої зміни значень водовідділення тампонажних розчинів

Таблиця 4. Водовідділення тампонажних розчинів

Цемент	Бентонітова глина		Цеоліт Орловський		Глина Обознівська	
	природня	випалена	природня	випалена	природня	випалена
3,7	0,1	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2

В умовах заводської лабораторії були перевірені основні висновки проведених досліджень. В якості мінеральних добавок використовувалися природні глиняні матеріали (бентонітова глина, цеоліт Орловський, глина Обознівська) та промисловий термооброблений матеріал – метакаолін (табл.5). Кількість добавок в тампонажному цементі підбиралася для забезпечення щільності тампонажного розчину в діапазоні 1500-1600 кг/м<sup>3</sup>

Таблиця 5. Основні характеристики тампонажних розчинів з мінеральними добавками

Добавка	Водовід-ділення, мл	Час загущення, хв.	Строки тужавлення при температурі 75 С		Міцність при вигині, МПа, в віці, діб, при температурі, °С		
			початок	закінчення	2		180
					40	75	40
Бентонітова глина	4	130	2-30	2-55	1,7	2,0	3,5
Цеоліт Орловський	5	125	2-30	2-50	1,4	2,3	5,1
Каолінова глина	5	135	3-00	3-15	1,2	2,2	4,6
Метакаолін	6	130	2-30	3-00	1,4	2,4	6,5

Всі тампонажні цементи відповідають вимогам нормативних документів на подібні матеріали. Значення показників водовідділення, строків тужавлення, час загущення та міцність при вигині знаходяться практично в однакових межах, але міцність тампонажних розчинів у віці 180 діб з добавкою метакаоліну майже в 1,5 рази більша, ніж у тампонажних розчинів з добавками природних глиняних матеріалів.

Таким чином, використання термооброблених глинистих матеріалів в якості полегшуючих добавок при виробництві тампонажних цементів дозволяє підвищити довгострокову міцність цементного каменю і забезпечити надійну експлуатацію свердловин.

#### Література:

1. Беллер Н.Н. Облегченные тампонажные цементы с минеральными и полиминеральными матрицами в дисперсно-армированных композициях: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. кад. тех. наук- Киев: КИСИ, 1975.-20с.
2. Облегчающая добавка к тампонажным растворам/Вяхирев В.Н., Ипполитов В.В., Фролов А.А. и др.// Газовая промышленность-М.: Изд-во: Газ-Ойл Пресс-Сервис, 1997.-№6.- С.21-24.
3. Грег С, Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость- М.: Мир, 1984.-320 с.
4. Данюшевский В.С. Проектирование оптимальных составов тампонажных цементов. - М.: Недра. -1978. - 293 с.
5. Газопроявление в скважинах и борьба с ними. // Булатов А.И. и др. - М.: Недра, 1969. - 278 с.
6. Гасан-Заде Н.А., Агаев М.Х. К вопросу нарушения сплошности цементного камня. // Изв. ВУЗов, сер. Нефть и газ. -1973. - Т3. - С.30-33.



Т.О. ВАСИЛЬКОВ, О.М. ЖУКОВЕЦЬ, О.О. СІКОРСЬКИЙ  
Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут"

## ДОСЛІДЖЕННЯ В'ЯЗКОСТІ РОЗЧИНІВ ГІДРОКСИЕТИЛМЕТИЛЦЕЛЮЛОЗИ ПРИ РІЗНИХ ЗНАЧЕННЯХ ВОДНЕВОГО ПОКАЗИКУ РН

В даній роботі досліджувалась зміна в'язкості розчинів гідроксиетилметилцелюлози (ГЕМЦ) різних концентрацій в залежності від водневого показника рН. Визначено значення водневого показника рН при якому відбувається максимальне загущення розчину ГЕМЦ. Результати роботи рекомендується використовувати при необхідності швидкого приготування розчинів целюлози.

В данной работе исследовалось изменение вязкости растворов гидроксигетилметилцеллюлозы (ГЕМЦ) разных концентраций в зависимости от водородного показателя рН. Определено значение водородного показателя рН при котором происходит максимальное загущение раствора ГЕМЦ. Результаты работы рекомендуется использовать при необходимости быстрого приготовления растворов целлюлозы.

In this work we studied the change in viscosity solutions НЕМС different concentrations depending on the value of рН. Defined value will be рН at which the maximum thicken solution НЕМС. The results of the recommended when the need for rapid preparation of solutions of cellulose.

Гідроксиетилметилцелюлоза (ГЕМЦ) використовується у багатьох рецептурах будівельних матеріалів різного профілю. Причиною популярності ГЕМЦ є її багатофункціональність та надання матеріалам кращих функціональних властивостей. Наприклад, целюлоза використовується у приготуванні розчинів сухих будівельних сумішей та водно дисперсійних фарб. Основним недоліком у процесі приготування розчинів целюлози є її тривале розпускання у воді. Одним із варіантів пришвидшення приготування розчинів ГЕМЦ є попереднє додавання лугу до розчинника (води).

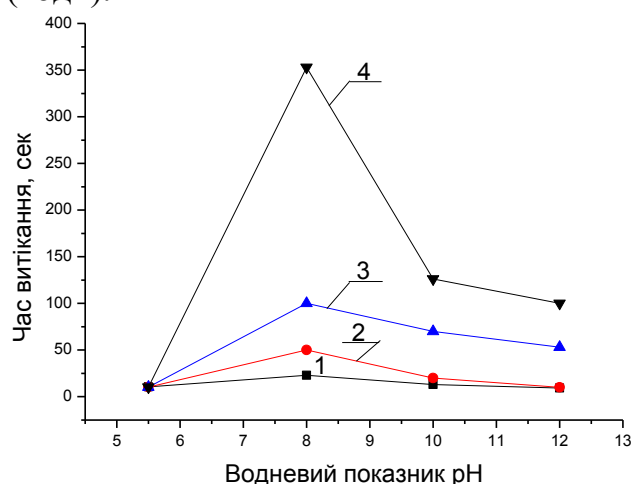


Рис. Залежність часу витікання розчину целюлози від водневого показнику рН розчину: 1 – 0,2 мас %; 2 – 0,4 мас %; 3 – 0,6 мас %; 4 – 0,8 мас %

Метою дослідження було встановлення оптимального значення водневого показника рН для швидкого розчинення целюлози.

Об'єктом дослідження було вибрано ГЕМЦ сповільненого розчинення з в'язкістю 37000-42000 МПа\*с. Для її розчинення були підготовані 4 розчини з

різними значеннями водневого показника рН (5.5, 8, 10, 12), що контролювались універсальним лакмусовим індикатором. Для приготування розчинів лугу було використано гідроксид натрію кристалічний. Досліджувались 4 концентрації целюлози (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 мас %).

Таблиця. Залежність часу витікання розчину целюлози різних концентрацій від водневого показника рН розчину

С <sub>ГЕМЦ</sub> , мас%	рН розчину			
	5,5	8,0	10,0	12,0
0,2	10	23	13	10
0,4	10	48	19	11
0,6	10	102	70	53
0,8	10	353	126	101

Значення умовної в'язкості у секундах вимірювалося приладом ВЗ-246 [1] шляхом фіксації часу витікання певного об'єму розчину (150 мл) через сопло приладу. Для кожної концентрації ГЕМЦ проводилось 3 досліди для визначення середнього арифметичного показника часу (див. табл. ).

Аналізуючи результати дослідження (див. рис.) стає зрозуміло, що оптимальним для швидкого розпускання целюлози є значення водневого показника рН 8. В табл. 1 наведені дані по часу витікання в секундах розчину ГЕМЦ при оптимальному значенні водневого показника рН.

В літературі [2, 3] цей процес пояснюється тим, що на розчинність целюлози впливають іони ОН<sup>-</sup>, концентрація яких збільшується при збільшенні лугу у розчині. Однак, при перевищенні певних значень рН, тобто збільшенні концентрації іонів ОН<sup>-</sup> (див. табл. 1) в'язкість розчину целюлози зменшується. Саме при значенні водневого показника рН 8 ГЕМЦ має найбільшу в'язкість, тому що, як показують досліди, під час дії на целюлозу розчинами лугів може відбуватися не тільки обмежене внутрішньо- і міжміцелярне набухання, але і необмежене набухання, що призводить до розчинення целюлози.

Розчинність целюлози в розчинах лугів залежить, як від ступеня полімеризації ланцюгових молекул целюлози, так і від доступності структури целюлози дифузії молекул розчинника в неї і проходження повного процесу розділення молекул целюлози.

Цікавим також є той факт, що при розчиненні целюлози в розчинах гідроксиду натрію відбувається зменшення ступеня полімеризації її молекул за рахунок розірвання «складно-етерних» зв'язків, що існують між ланцюговими молекулами целюлози.

#### Література:

- ГОСТ 8420-74. Матеріали лакофарбові. Методи визначення умовної в'язкості
- Високомолекулярні речовини та їх розчини URL: [http://biochem.vsmu.edu.ua/chem\\_common\\_u/u\\_vmr.pdf](http://biochem.vsmu.edu.ua/chem_common_u/u_vmr.pdf)
- В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев / «Химия древесины и целлюлозы». Москва, «Лесная промышленность» 1978, 368 с.

В.Я. КРУГЛИЦЬКА, В.М. ПАХОМОВА, Л.А. НУДЧЕНКО, О.Г. ГОЛОВА  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

## ВПЛИВ ДОБАВОК ЦЕОЛІТУ НА СТІЙКІСТЬ ЦЕМЕНТУ В АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Наведено результати досліджень впливу добавок цеоліту на корозійну стійкість зразків цементу певних складів у різних агресивних середовищах.

**Ключові слова:** бетон, корозійна стійкість, довговічність, цеоліт

Приведены результаты исследований влияния добавок цеолита на коррозионную устойчивость образцов цемента определенных составов в различных агрессивных средах.

**Ключевые слова:** бетон, коррозионная стойкость, долговечность, цеолит

The results of investigating the influence of different additives zeolite for corrosion resistance of samples of cement certain constituents in various aggressive environments.

**Keywords:** concrete, corrosion resistance, durability, zeolite

Аналіз робіт [1, 2], що присвячені проблемам одержання бетону заданої міцності і довговічності, показує, що одним з найбільш перспективних способів підвищення властивостей різних видів бетону є введення в його склад активних мінеральних добавок, що впливають на формування структури і властивостей цементного каменю у процесі гідратації клінкера.

Як добавки економічно доцільно застосовувати техногенні алюмосилікатні продукти, типовими представниками яких є золи ТЕС, а також природні алюмосилікатні матеріали місцевого значення. Серед них особливий інтерес представляють цеолітвмісні породи, досить великими покладами яких володіє Україна, а саме цеоліти клиноптилолітового типу. Природні цеоліти – це відносно новий клас мінеральної сировини, яка використовується в технологічних процесах будівельної галузі. Особливості складу і структури цих матеріалів, їх висока здатність до розмелу, значні об'єми сировинних ресурсів служать передумовою для вивчення їх використання в технології виробництва змішаних в'язучих і бетонів на їх основі.

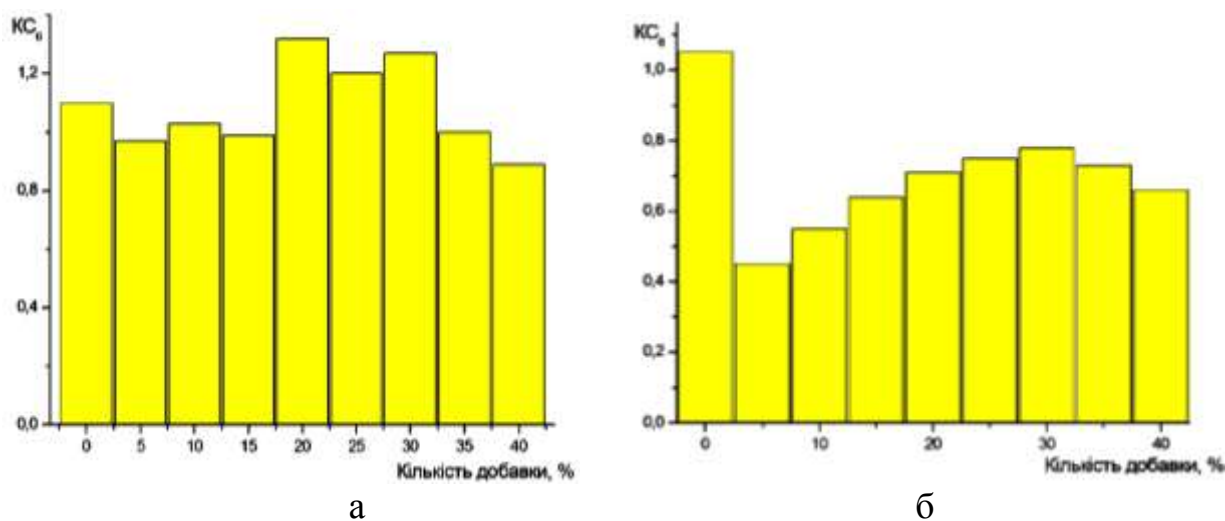
В цьому контексті представляє інтерес дослідити зміну властивостей цементу з добавкою цеоліту під впливом різноманітних кородуючих чинників, тобто виникає питання довговічності такого конструкційного матеріалу. На стійкість бетону при дії на нього агресивних середовищ впливає ряд факторів: хіміко-мінералогічний склад портландцементного клінкера, характер агресивного розчину, властивості і склад заповнювачів, наповнювачів та ін.

Існує ряд методів для дослідження корозії цементного каменю: вимірювання міцності зразків із цементного розчину при зануренні їх в агресивні розчини; вимірювання деформації плиток з цементного каменю, що зберігалися у різних розчинах; збовтування здрібненого зразка затверділого цементу з агресивними розчинами; фільтрація агресивних розчинів через

затверділий зразок цементного каменю; фільтрація агресивних розчинів через помелений зразок цементу, що затвердів; вимірювання капілярного підсмоктування та ін. исследование

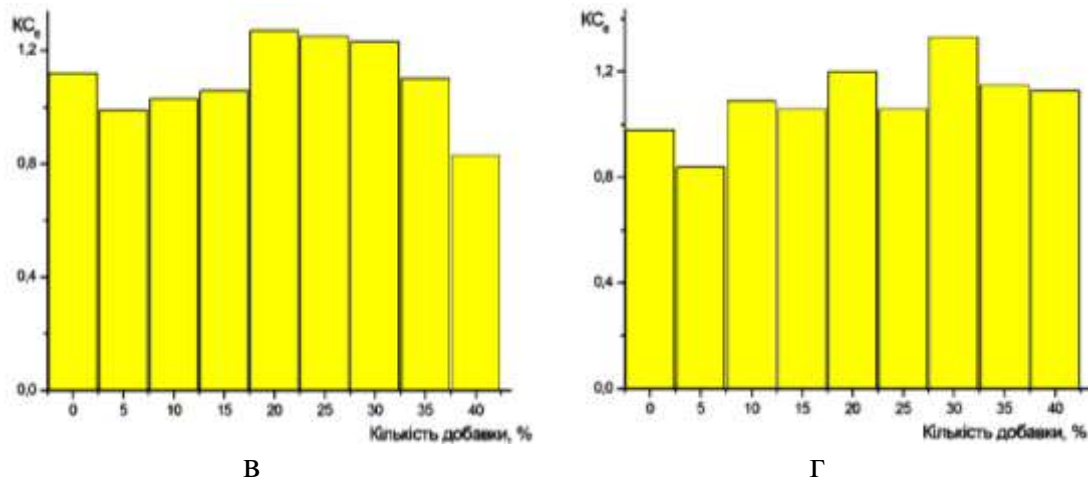
В даній роботі при випробуванні стійкості як агресивне середовище були застосовані такі розчини, в %:  $MgSO_4$  - 3;  $Na_2SO_4$  - 5;  $CaSO_4$  - 0,15. При дослідженні стійкості цементу проти дії морської води застосовувався агресивний розчин наступного складу, в г/л: -  $NaCl$  - 80,16;  $MgSO_4$  - 6,812;  $MgCl_2$  - 9,62;  $CaSO_4$  - 3,41. Кожні 15 діб агресивні розчини підлягали заміні. В роботі використовувалися клінкери двох складів з двох цементних заводів України - ВАТ «Югцемент» нормального (рядового) складу та високоалітовий клінкер ВАТ «Івано-Франківськцемент», цеоліт клиноптилолітового типу. Цеоліт має наступний хімічний склад, в %:  $SiO_2$  - 69;  $Fe_2O_3$  - 1,5;  $Al_2O_3$  - 12,27;  $TiO_2$  - 0,13;  $CaO$  - 4,0;  $MgO$  - 0,59;  $SO_3$  - 0,12;  $R_2O$  - 5,29. Цеоліти у кількості 0-40% додавались у цемент при помелі клінкеру. Зразки занурювали на твердіння у воду, а через 14 діб витримки у воді зразки занурювали в агресивні розчини.

За результатами проведених досліджень можна дійти попереднього висновку, що цементи на основі добавок цеоліту в основному більш стійкі до корозії в агресивних розчинах. При цьому пуцолановий цемент з добавкою цеоліту на базі нормального клінкеру є стійким по відношенню до всіх видів корозії, які досліджувались (рис. 1). Коефіцієнт стійкості цих цементів коливається в межах 1,0-1,3 і дещо підвищується зі збільшенням кількості введеної добавки цеоліту.



агресивний розчин: а - морська вода; б – 3%-й розчин  $MgSO_4$ ; в - 0,15-й розчин  $CaSO_4$ ; г - 5%-й розчин  $Na_2SO_4$

Рис.1. Залежність  $K_{C_6}$  цементу на основі клінкеру нормального складу від кількості добавки цеоліту

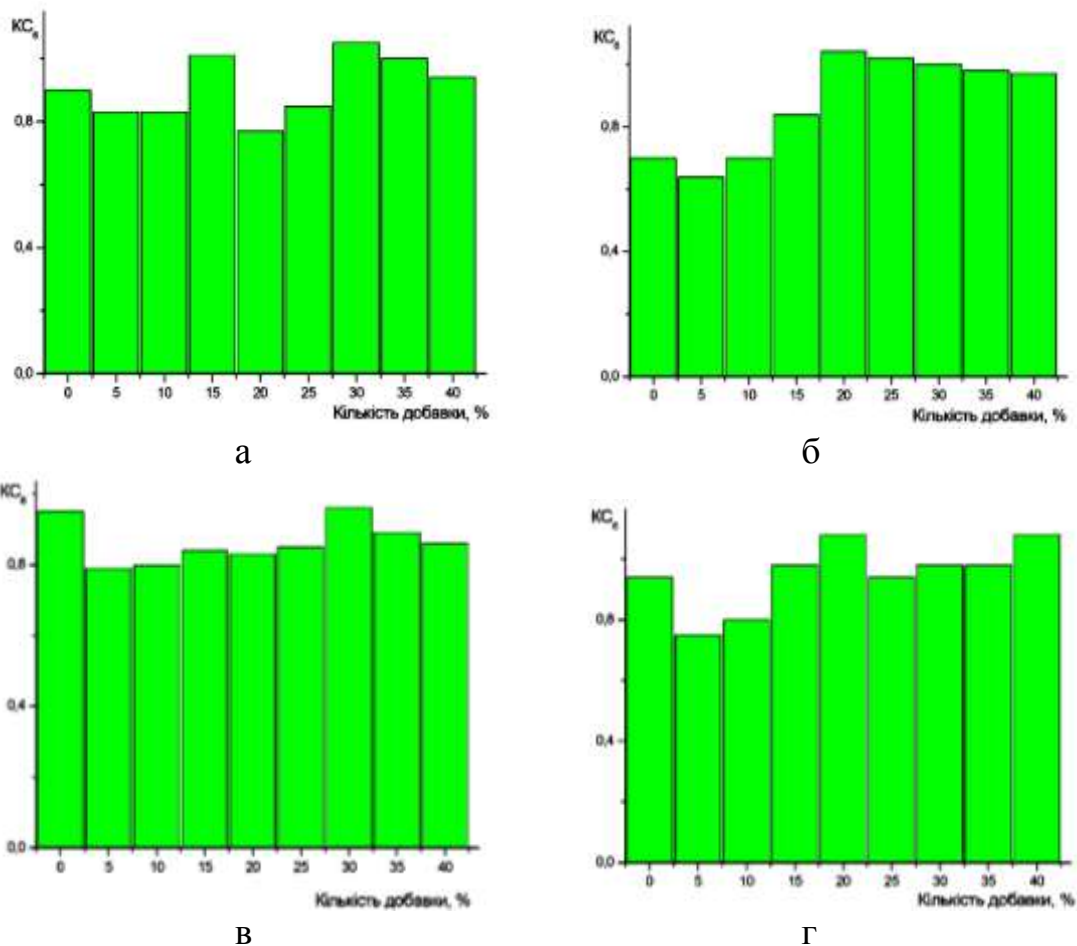


Дрібний гранулометричний склад і значна питома поверхня зерен цеоліту обумовлюють високі пуцоланізуючі властивості зразків і позитивний вплив алюмосилікату на властивості бетону. Кремнезем цеоліту легко вступає в реакцію з гідроксидом кальцію, що вивільняється в процесі гідратації цементу, підвищуючи тим самим кількість гідратованих силікатів типу CSH (B). Ця новоутворена фаза характеризується меншим відношенням C/S (навіть до 1,4), ніж гідросилікат кальцію, що утворюється у результаті гідратації цементу. Як наслідок, вона має здатність приєднувати інші іони, особливо луги, що має істотне значення у зв'язку із можливістю застосування дисперсного алюмосилікату для зменшення розширення, викликаного реакціями між лугами і кремнеземвмісним заповнювачем [2].

З наведеного рисунку 1 видно, що при введенні добавки у кількості 5-10% коефіцієнт стійкості дещо зменшується. Ймовірно, такої кількості цеоліту недостатньо для зв'язування всього  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Крім того, відомо, що в високодисперсному цеоліті присутня деяка кількість активного глинозему. У присутності агресивного розчину він утворює додаткову кількість еtringіту, що сприяє руйнуванню експериментальних зразків.

Портландцемент з добавкою цеоліту є нестійким тільки по відношенню до магнезіальної корозії, оскільки  $\text{MgSO}_4$  взаємодіє з гідроалюмінатами кальцію, що містяться не тільки у продукті гідратації цементу, але і в цеоліті. В результаті реакції  $\text{MgSO}_4$  з гідроалюмінатами кальцію утворюються розчинні кальцієві солі, які вимиваються водою, та  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , що відкладається у порах у вигляді пухкої субстанції.

Пуцолановий цемент на основі високоалітового клінкеру з добавкою цеоліту є менш стійким до всіх досліджуваних видів корозії (рис. 2). Ймовірно, це пояснюється різницею в мінералогічному складі клінкерів, оскільки цей клінкер містить підвищену кількість  $\text{C}_3\text{S}$ , тобто при гідролізі виділяється більша кількість  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



агресивний розчин: а - морська вода; б - 3%-й розчин  $MgSO_4$ ; в - 0,15%-й розчин  $CaSO_4$ ; г - 5%-й розчин  $Na_2SO_4$

Рис.2. Залежність  $KC_6$  цементу на основі високоалітового клінкеру від кількості добавки цеоліту

Треба відмітити, що при додаванні двадцяти і більше відсотків цеоліту коефіцієнт стійкості підвищується і складає 0,9-1,05. Це викликано тим, що більша кількість добавки зв'язує надлишковий  $Ca(OH)_2$ . Все це стосується всіх досліджуваних видів корозії, в тому числі, і сульфатно-магнезіальної.

Висока міцність і низька пористість зразків бетону, модифікованого добавкою цеоліту [2], забезпечує високу корозійну стійкість в агресивному середовищі з високим вмістом сульфат-іонів. Таким чином, коефіцієнт корозійної стійкості в умовах агресивного середовища зразків з цеолітом підвищується більше, ніж на 20%.

#### Література:

1. Midness S., Young J.F., Darwin D. Concrete. 2nd Ed. / S Midness., J.F.Young, D.Darwin. - Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ. - 2002. - P. 142-154.
2. Изотов В.С. Особенности формирования структуры и свойств портландцемента с добавкой цеолитсодержащих пород / В.С. Изотов // Известия КазГАСУ, 2008. - №1 (9).- С.113-115.

В.М. ПАХОМОВА, В.Я. КРУГЛИЦЬКА, О.Г. ОСЬМАКОВ,  
А.В. ЖУКОВІНА

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

## АВТОКЛАВНА ОБРОБКА ЯК ФАКТОР ВПЛИВУ НА ЗМІНУ МІЦНОСТІ ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ В УМОВАХ АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩ

Встановлено, що застосування в складі змішаних цементів природного цеоліту приводить до підвищення міцності цементного каменю в агресивних середовищах. Максимальний ефект зміцнення (до 35%) спостерігається при введенні 30% високодисперсної добавки.

**Ключові слова:** корозійна стійкість, цеоліт, гідротермальна обробка

Установлено, что использование в составе смешанных цементов природного цеолита приводит к повышению прочности цементного камня в агрессивных средах. Максимальный эффект упрочнения (до 35%) наблюдается при введении 30% высокодисперсной добавки.

**Ключевые слова:** коррозионная устойчивость, цеолит, гидротермальная обработка

It is established that use as a part of the mixed cements of natural zeolite leads to increase of durability of a cement stone in excited environments. The maximum effect of hardening (to 35 %) is observed at introduction of 30 % highly dispers additives.

**Key words:** corrosion stability, zeolite, hydrothermal processing

Одним зі способів поліпшення фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів є наповнення матриці цементного в'язучого високодисперсними мінеральними частками різної природи і фракційного складу. При цьому не тільки поліпшуються міцнісні і деформаційні характеристики матеріалів, але і з'являється можливість спрямованого формування макро- і мікроструктури композита, а також істотного розширення сировинної бази за рахунок використання місцевої сировини [1].

Аналіз літературних даних свідчить про широке застосування різних мікронаповнювачів. Наприклад, введення шлаків і зол сприяє підвищенню щільності і міцності цементного каменю в прісних і сульфатних водах; кварц, граніти, базальти сприяють збільшенню кислотостійкості та лугостійкості; тонкомолотий вапняк сприяє зниженню водопотреби і розшарування сумішей, підвищення їх водоутримуючої здатності, пластичності і однорідності, зменшення усадки [1, 2].

Крім зниження матеріаломісткості, наповнювачі разом з цементом беруть участь у формуванні структури цементного каменю. Зерна наповнювача створюють додаткову поверхню, на якій можуть розташовуватися гідратні новоутворення, що сприяє зростанню кристалів гідратних сполук та їх ущільненню, а також входять до складу новоутворень. Рівень структурованості можна регулювати ступенем наповнення, розміром частинок і станом їх поверхні, а також їх хімічною активністю [2].

Збільшення довговічності бетонів в умовах агресивних середовищ можливо шляхом проектування багатокомпонентних складів з різними добавками. Їх застосування призводить до утворення нерозчинних кристалічних комплексів, які можуть ліквідувати дефектність структури, підвищуючи щільність, міцність і морозостійкість конструкцій.

В роботі проводилися дослідження корозійної стійкості зразків на портландцементі з високоалітового клінкеру ВАТ «Івано-Франківськцемент», кварцовому піску  $M_{кр} = 1,6$  і з добавками цеоліту клиноптилолітового типу як мікродисперсного наповнювача. Застосований цеоліт має хімічний склад, в %:  $SiO_2$  - 69;  $Al_2O_3$  - 12,27;  $Fe_2O_3$  - 1,5;  $CaO$  - 4,0;  $MgO$  - 0,59;  $TiO_2$  - 0,13;  $R_2O$  - 5,29;  $SO_3$  - 0,12. Ступінь наповнення цементу мікронаповнювачем змінювалася від 0 до 40%. Частину зразків занурювали на твердіння у воду, а частину піддавали автоклавній обробці (тиск 0,8 МПа, тривалість 8 годин). Через 14 діб витримки у воді зразки занурювали в агресивні розчини, як і зразки, отримані після гідротермального синтезу.

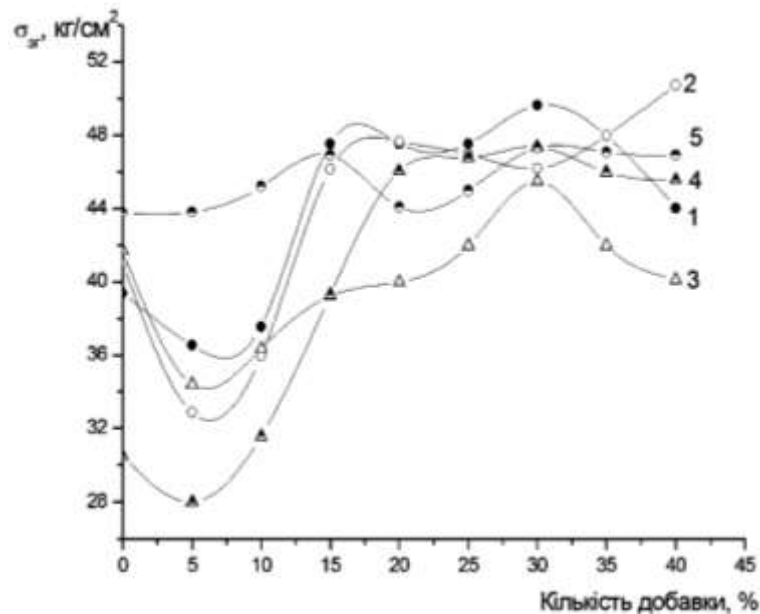
Для моделювання умов експлуатації зразки-балочки модифікованих бетонів у віці 28 діб природного твердіння піддавалися дії агресивного середовища з метою виявлення особливостей зміни характеристик міцності при вигині. Випробування проводились через 14 діб, 1 місяць, 3 місяці та 6 місяців твердіння в агресивних розчинах. Як агресивне середовище були застосовані розчини, в %:  $MgSO_4$  - 3;  $Na_2SO_4$  - 5;  $CaSO_4$  - 0,15. При дослідженні стійкості цементу у морській воді застосовувався наступний склад агресивного розчину, в г/л: -  $NaCl$  - 80,16;  $MgSO_4$  - 6,812;  $MgCl_2$  - 9,62;  $CaSO_4$  - 3,41. Кожні 15 діб агресивні розчини підлягали заміні.

Відомо, що сульфат-іони здатні вступати у взаємодію з алюмінатною фазою цементу з утворенням великокристалічних сполук - експансивних фаз, що призводить до деструктивних процесів. Високий вміст сульфатів у середовищі призводить до розвитку корозії третього виду, однак внутрішнім джерелом руйнування може бути заповнювач, в даному випадку - це кварцовий пісок. До новоутворень цементного каменю, що характеризується експансивним характером, належать еtringіт, який, утворюючись в свіжій цементній суміші, не є причиною його руйнування. Сульфатна корозія в даному випадку відбувається за рахунок взаємодії гідроалюмінатів кальцію і моносульфата з утворенням еtringіта [3].

Оптимізація структури цементного каменю досягається шляхом проектування складу з щільною упаковкою компонентів. Застосування мікродисперсного цеоліту обумовлює отримання матеріалу з високою стійкістю до сульфатної та інших видів агресії, дії слабких кислот, низькою водопроникністю.

Пуцоланова добавка призводить до переважання в цементному камені гідросилікатів кальцію низької основності, більш стійких до підвищення кислотності середовища при зберіганні в агресивних середовищах, і каталізації процесу гідратації (рис.1).





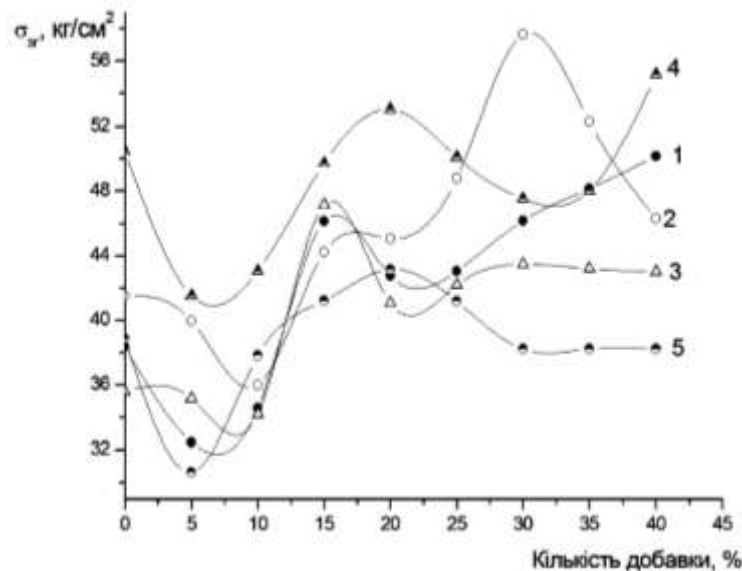
1 – морська вода; 2 – 3%-й розчин  $MgSO_4$ ; 3 - 0,15-й розчин  $CaSO_4$ ;  
4 - 5%-й розчин  $Na_2SO_4$ ; 5 - чиста вода

Рис.1. Залежність міцності цементу на основі високоалітового клінкеру від кількості добавки цеоліту

В результаті проведених досліджень було відмічено, що при невеликому вмісті у в'язучому мінеральних добавок (до 10% від маси цементу) спостерігається падіння міцності композицій, а при подальшому наповненні до 20% від маси цементу - її деяке підвищення. Збільшення міцності композицій при оптимальній мірі наповнення (до 30 %), ймовірно, пояснюється орієнтуючим впливом поверхні зерен на продукти гідратації цементу. Крім того, підвищення міцності наповнених активними мінеральними добавками портландцементів пов'язано з меншим вмістом в системі, яка твердіє, гідроксиду кальцію за рахунок його зв'язування активним кремнеземом добавки в менш розчинний і такий, що володіє більшою міцністю порівняно з  $Ca(OH)_2$ , гідросилікат.

Однак при більшому вмісті наповнювача у в'язучому відбувається порушення суцільності цементної матриці в результаті безпосереднього контакту його зерен, що призводить до зменшення міцності матеріалу. Більш того, при наповненні цементних композицій породами, що мають розвинену внутрішню поверхню частинок (цеолітвмісні або діатомітові породи), відзначалась значна зміна рухливості цементного тіста, збільшення його водопотреби, що також позначається на зниженні міцності цементного каменю. Крім того, на характер зміни кривих міцності наповнених композицій впливає і дисперсність добавок [4].

Відомо, що для підвищення сульфатостійкості цементу рекомендується піддавати їх автоклавній обробці [4]. Зразки на основі високоалітового клінкеру збільшують опір кородуючим факторам після гідротермальної обробки, наслідком чого є підвищення міцності на згин на 15-20% (рис. 2).



1 – морська вода; 2 – 3%-й розчин  $MgSO_4$ ; 3 - 0,15-й розчин  $CaSO_4$ ;  
4 - 5%-й розчин  $Na_2SO_4$ ; 5 - чиста вода

Рис.2. Залежність міцності цементу на основі високоалітового клінкеру від кількості добавки цеоліту за умов попередньої гідротермальної обробки

За отриманими результатами можна зробити висновок, що цеоліт позитивно впливає на фізико-механічні властивості змішаного в'язучого на основі портландцементу при дії агресивних вод. Експериментальні дані свідчать, що введення в склад цементного розчину добавки цеоліту у кількості 20-25% від маси в'язучого значно впливає на показники межі міцності при вигині, при цьому зростання міцності складає 30-35%. Проведення процесу ізотермічного прогріву підвищує ефективність використання добавки.

Отже, в результаті проведених досліджень було встановлено, що для ефективного наповнення цементного в'язучого мінеральними добавками необхідно визначати їх оптимальний вміст в ньому залежно від дисперсності і властивостей.

#### Література:

1. Копаница Н.О. Тонкодисперсные добавки для наполненных вяжущих на основе цемента / Н.О. Копаница, Л.А. Аниканова, М.С. Макаревич // Строительные материалы. - 2002. - № 9. - С. 2-3.
2. Королева Е.Л. Исследование коррозионной стойкости модифицированного бетона в среде сточных вод / Е.Л. Королева, Е.Г. Матвеева, О.В. Науменко, Т.Н. Нырикова // Вестник МГСУ. - 2013. - №2. - С.101-107
3. Базанов С.М. Механизм разрушения бетона при воздействии сульфатов / С.М. Базанов // Строительные материалы. - 2004. - № 9. - С. 46-48.
4. Изотов В.С., Морозова Н.Н. Смешанное вяжущее для бетонов, твердеющих при пропаривании / В.С. Изотов, Н.Н. Морозова // Строительные материалы. - 1998. - № 12. - С. 19-20.

О.О. БОНДАР, к.т.н., доц., В.Г. ГРЕЧАНЮК, д.х.н., проф.  
Київський національний університет будівництва і архітектури

## ВПЛИВ ДОБАВОК НАНОКРЕМНЕЗЕМУ НА ФІЗИКО-ТЕХНІЧНІ ПОКАЗНИКИ ПІНОБЕТОНУ

В даній роботі досліджувався вплив нанокремнезему (білої сажі) на фізико-технічні властивості пінобетону. Показано, що добавки нанокремнезему суттєво знижують середню густину, теплопровідність і температуру теплової обробки, та збільшують міцність при стиску пінобетону.

В данной работе исследовалось влияние нанокремнезема (белой сажи) на физико-технические свойства пенобетона. Показано, что добавки нанокремнезема существенно снижают среднюю плотность, теплопроводность и температуру тепловой обработки, и увеличивают прочность при сжатии пенобетона.

In this work we studied the effect of nano-silica (white soot) on the physical and technical properties of the foam-concret. It is shown that nano-silica additives significantly lower average density, thermal conductivity and temperature of heat treatment, and increase the compressive strength foam-concret.

**Ключові слова:** нанокремнезем, біла сажа, пінобетон, середня густина, теплопровідність, міцність при стиску, тепла обробка.

На даний час досить гострою є проблема отримання теплоізоляційних матеріалів з низькою теплопровідністю, достатньою міцністю, високою довговічністю, стійкістю до перепаду температур, високою адгезією до штукатурного покриття та невисокою вартістю.

За основу взято гіпотезу взаємодії портландцементу з аморфним нанокремнеземом, що сприятиме підвищенню фізико-технічних показників пінобетону [1-4].

В якості добавки використовували аморфний нанокремнезем – білу сажу, що має питому поверхню  $35000 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Використання в якості кремнеземистого компоненту нанокремнезему, що має велику питому поверхню, а відповідно і низьку об'ємну масу дає можливість отримати пінобетон зі зниженими показниками середньої густини (табл.).

Визначено, що за рахунок високої хімічної активності нанокремнезему зменшується кількість вільного гідроксиду кальцію, збільшується ступінь гідратації портландцементу та кількість гідросилікатів. Ці фактори суттєво впливають на показники міцності матеріалу (табл.).

Крім того, в присутності нанокремнезему прискорюються процеси структуроутворення, що дозволяє знизити температуру теплової обробки пінобетону.

Таблиця. Фізико-технічні показники пінобетону

№ п/п	Кількість нанокремнезему, мас. %	Середня густина, кг/м <sup>3</sup>	Міцність при стиску, МПа	Теплопровідність, Вт/м·°С
1	2,8	325	1,8	0,075
2	2,9	325	1,7	0,075
3	3,0	320	1,7	0,075
4	3,9	315	1,6	0,073
5	5,4	300	1,4	0,072

Отриманий пінобетон має такі характеристики:

середня густина	300 - 325 кг/м <sup>3</sup> ;
міцність при стиску	1,4 - 1,8 МПа;
теплопровідність	0,072 - 0,075 Вт/м·°С
температура теплової обробки	40 - 60 °С

Добавка нанокремнезему до складу пінобетону сприяє зменшенню середньої густини матеріалу, збільшенню міцності при стиску, зниженню теплопровідності в залежності від кількості добавки, що дає можливість використання його в якості теплоізоляційного матеріалу.

Література:

1. Бондарь Е.И., Пушкарёва Е.К., Бондарь А.А. Влияние модифицированного микрокремнезёма на процессы структурообразования и гидратации портландцемента // Сб. труд. Междунар. научн.-техн. конф. "Композиционные материалы". – Киев: Киев, Украина. – 1998. - С. 26-27.
2. Патент України № 32607, МКИ<sup>7</sup> С 04В 35/66. Жаростійка бетонна суміш / Пушкарёва К.К., Бондар О.О., Бондар К.І., Пасічник Г.А., Гоц В.І. Заявл. 30.01.98; Опубл. 15.02.01. Бюл. №1. Здобувач сформував ідею досліджень, провів експеримент та оформив результати досліджень.
3. Физическая химия силикатов / Под ред. чл. – корр. АН УССР А.А. Пащенко. - М., «Высшая школа», 1986. – 368 с.
4. Гранковский И.Г. Управление структурообразованием вяжущих систем гидратационного твердения: Автореф. дисс... д-ра. техн. наук: 05.17.11 / КПИ. – К., 1986.–38 с.

Associate Professor - PhD. Luong Duc Long, PhD. Luu Thi Hong  
Vietnam Institute for Building Materials

## RESEARCH AND APPLICATION OF COMPOSITE CEMENT IN VIETNAM

In recent years, domestic cement demand of Vietnam has increased very fast therefore cement manufactories improved. Up to 2014, Vietnam cement industry has design capacity reached about 70 million tons and it would be more than 80 million tons in 2015. Together with increasing of the manufacturing capacity, quality and type of cement are increasing. Composite cement is one of new cement type studied by Vietnam Institute for Building Materials (VIBM) and Japanese partners. The content of clinker in the composite cement is from 20% to 60%. The composite cement has high resistibility in aggressive conditions such as sulfate and marine water. Beside creation of new cement product with high sulfate and marine resistance, this kind of cement using of high industry waste content, therefore contributes for decreasing emission of CO<sub>2</sub> in cement manufacture.

**Key words:** Composite cement, GGBFS, FA, sulfate resistant.

### Overview of Vietnam cement industry.

Vietnam is an ASEAN country with area about 330,951 km<sup>2</sup> and population about 90 million people. In period from 2000 to 2010, the economic growing rate reached 7% annually. The demand of building materials including cement has been increasing fast. The domestic cement demand is showed in 1 table.

Table.1 The cement consumption in Vietnam from 2000 – 2013.

Year	2000	2002	2004	2006	2008	2010	2012	2013
Cement consumption, (million Ton)	13.9	20.6	26.5	32.9	40.2	51.5	45.5	47.1

The first cement sharp kilns were built in 1899 and the first rotary kiln with wet technology from FL.Smidth was built in 1932. In 1981, Vietnam started operating first rotary kiln with five-stage preheaters without calciner and its capacity of 3300 tons of clinker per day using dry technology provided by FL.Smidth. Nowadays, total cement design capacity of Vietnam has reached more than 70 million tons and it would be more than 80 million tons in 2015 [1]. More than 95% of cement production lines of Vietnam is rotary kiln with five-stage preheaters, calciner and grate cooler. Together with increasing of production, quality and type of cement are increasing. The strength activity of clinker of Vietnam cement factories is average from 45 – 55 MPa, at some of cement factories it reaches 60 MPa. The main cement types in Vietnam are: Portland blended cement PCB 40, PCB 30 (PCB30 is decreasing percentage); ordinary Portland cement (similar Type I in according to ASTM C150); sulfate resistant cement and low heat Portland cement (similar Types V, Type II, Type IV in according to ASTM C150 and BS 4027); sulfate resistance Blended Portland Cement and low heat Blended Portland cements (similar these cements by ASTM C959, ASTM C1157); white Portland cement; masonry cement; oil well cement class G according to API spec.10 A. Beside the standards for

common cement products, there are standards for special products such as: Alumina cement, granulated blast furnace slag (GBFS) for cement production, Portland blast furnace slag cement, composite cements. In general, Vietnam government promulgated national standard system meeting actually demand of manufacturers and users.

**Research on manufacturing composite cement.**

***The goal of the research***

Research on manufacturing composite cement was carried out via researching collaboration among VIBM and Japanese partners namely Taiheyo cement corporation, Tetsugen corporation. The goal of the research is: Use of Portland cement clinker and some of other mineral additives such as GBFS, fly ash (FA), lime stone for making composite cement possessing characteristics like general cement but improving in sulfate and marine water resistance.

***Background theory***

Category and mechanism of sulfate attack on concrete shown in Table 2.

Table 2. Category and Mechanism of sulfate attack on concrete [2].

Category of sulfate attack			Reaction with $SO_4^{2-}$
Sulfate attack	Chemical sulfate attack	External sulfate attack	(a) Ettringite formation $Ca(OH)_2, H_2O, SO_4^{2-}$ Monosunphat -----> ettringite C-A-H
			(b) Gypsum formation $H_2O, SO_4^{2-}$ $Ca(OH)_2$ -----> $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ C-H
			(c) Thaumasite formation $CO_3, H_2O, SO_4^{2-}$ C-S-H -----> $CaSiO_3 \cdot CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot 15H_2O$
		Internal sulfate attack	(d) Delayed ettringite formation $Ca(OH)_2, H_2O, SO_4^{2-}$ Monosunphat -----> ettringite C-A-H
	Physical sulfate attack	(e) Salt crystallization $H_2O$ $Na_2SO_4$ <-----> $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	

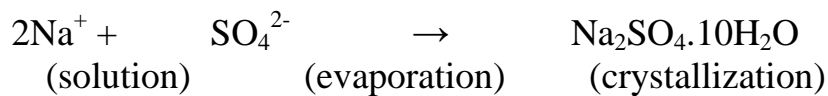
Physical sulfate attack on concrete is not only caused by chemical reaction between  $SO_4^{2-}$  and cement paste components but also by salt crystallization of  $SO_4^{2-}$ - bearing salts in concrete pores.

Thernardite ( $Na_2SO_4$ ) and mirabilite ( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ) are known as substance

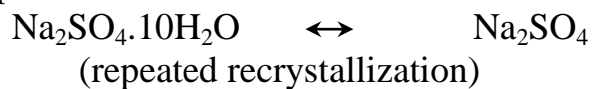
causing physical sulfate attack (BRE, 2005).

This crystallization salt in the pores of hardened cement creates stress to excess ability of withstanding hardened cement beyond concrete cracking. Stress of the salt crystallization can reach values as follows: for  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  reaches 4.4 MPa; for  $\text{MgSO}_4$  reaches 36 MPa; of  $\text{NaCl}$  reaches 2.7 MPa. These salts can be crystallized in the pores of hardened cement if the concentration of dissolved salts,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  reaches over 1% in soil or water containing these salts at higher concentrations and degrees from 3g/L relative humidity of air greater than 30% [3].

When moisture in the environment increases, the water occurs in the cement pores, then  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{MgSO}_4$  salts will absorb water and form  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$   $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  that may increase volume of salt crystallization from 1.3 to 3 times to give rise tensile stress to MPa dozens to cause deformation and destruction of concrete [3].



This process generates expansive forces that result in a subsequent disruption of the concrete. The disruption may be accelerated by wetting and drying cycles that lead to thernardite -to-mirabilite recrystallization, which causes repeated expansive damage in the pore of concrete:



In marine water, chloride is dangerous agent for cement concrete. Chloride ( $\text{Cl}^-$ ) is a common anion in soil and groundwater, in most cases being associated with sodium (sodium chloride,  $\text{NaCl}$ , is common salt). However, the levels of chloride found in the ground are generally chemically innocuous; indeed, they may be beneficial since there is considerable evidence, from seawater studies as the reaction mechanism forming binder  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2$ , that the presence of chloride generally reduces sulfate attack in concrete.

The concrete exposes in dry - moist environment containing sulfate and dissolved chloride originating in the ground can lead to degradation of concrete through a physical mechanism involving crystallization of chloride salts near to the surface of the concrete. The salt crystallization into the pores of the concrete surface to create it as breaking stress of concrete surface due to salt deposition. This process can be increased by repeated cycles moist - dry on the surface of the concrete, leading to the formation of insoluble precipitate salt and cyclical, creating stresses in the concrete. On the other hand the original crystal salt occurs at high temperatures forming anhydrous salt, due to changes in moisture, from anhydrous salt will turned into hydrated salt to increase volume. The risk of corrosion of embedded metals in buried concrete in non-aggressive soil is generally lower than in externally exposed concrete. However, high chloride concentrations in the ground will increase the risk of corrosion since chloride ions may migrate into the concrete and lead to a reduction in passivity at the metal surface.

To decrease of sulfate and marine attack on concrete: Minimize amount of late ettringite, gypsum content, Portlandite; decrease of water cement ratio; improve

density of concrete and concrete permeability. Composite cement is overall solution for durability improvement of concrete in sulfate and marine water environment.

***Materials and Mix proportions.***

Materials used in the study including: Clinker and lime stone from Nghison cement factory (Nghison cement factory is Vietnamese – Japanese Joint venture factory); ground granulated blast-furnace slag (GGBFS) from Japan; fly ash (FA) from Phalai thermo-power station; gypsum from Laos.

The chemical compositions of the materials used in study are showed in Table 3.

Table 3. Chemical compositions of the materials

Materials	Content, %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	LOI
Lime stone	0.77	0.39	0.27	53.82	0.80	0.00	0.00	43.08
Fly ash	55.14	26.63	6.86	0.60	0.97	0.05	3.08	0.94
GGBFS	32.05	14.28	0.22	42.98	7.66	1.47	0.45	-
Gypsum	2.00	0.36	0.05	32.16	0.50	42.60	0.03	21.84
Clinker	22.09	5.10	3.51	63.64	1.90	0.19	0.82	1.81

The fineness of the materials are: Lime stone – 4500 cm<sup>2</sup>/g; ground clinker and gypsum – 3100 cm<sup>2</sup>/g; GGBFS – 4000 cm<sup>2</sup>/g.

The results of test for the materials showed: Portland cement (with 3.5% SO<sub>3</sub>) in accordance with PC 50 of TCVN 2682: 2009; FA is class F- FA in accordance with ASTM C618 ; GGBFS is according to TCVN 4315: 2007 (similar GOST 3476); the main phases of FA are amorphous and a little of quartz, GGBFS is amorphous; .

Composite cement is made from the above mentioned materials with following mix proportions: clinker content from 20 ÷ 60%; GGBFS content 40 ÷ 80%; FA content: 10 ÷ 30%; lime stone content: 5 and 10%; SO<sub>3</sub>: 3.5 ÷ 5%. Total 113 mix proportions were studied, however in this paper described of 33 mix proportions with ratio (clinker/(clinker +GGBFS) = 30%) are presented in Table 4.

Experiments including: standard test methods and other research methods to test strength development, Heat of hydration of cement, expansion of mortar bar in water, aggressive solutions, autoclave, expansion of mortar bar, particle size analyze of powder materials (Machine: COULTER LS Particle Size Analyzer 3.00.40), identification of reaction products by X-ray (Machine: D8.ADV), SEM; determination of Cl<sup>-</sup> and SO<sub>3</sub> penetration by EPMA method, etc.



Table 4. Mix proportions with (clinker/clinker + GGBFS) = 30%.

TT	Mix ID	Content of the components, % mass				SO <sub>3</sub> , %
		Clinker	GBFS	FA	Limestone	
1	M025	28.50	66.50	0.00	5.00	3.50
2	M89	25.50	59.50	10.00	5.00	3.50
3	M90	22.50	52.50	20.00	5.00	3.50
4	M91	19.50	45.50	30.00	5.00	3.50
5	M026	28.50	66.50	0.00	5.00	4.00
6	M92	25.50	59.50	10.00	5.00	4.00
7	M93	22.50	52.50	20.00	5.00	4.00
8	M94	19.50	45.50	30.00	5.00	4.00
9	M027	28.50	66.50	0.00	5.00	4.50
10	M95	25.50	59.50	10.00	5.00	4.50
11	M96	22.50	52.50	20.00	5.00	4.50
12	M97	19.50	45.50	30.00	5.00	4.50
13	M028	28.50	66.50	0.00	5.00	5.00
14	M98	25.50	59.50	10.00	5.00	5.00
15	M99	22.50	52.50	20.00	5.00	5.00
16	M100	19.50	45.50	30.00	5.00	5.00
17	M029	27.00	63.00	0.00	10.00	3.50
18	M101	24.00	56.00	10.00	10.00	3.50
19	M102	21.00	49.00	20.00	10.00	3.50
20	M103	18.00	42.00	30.00	10.00	3.50
21	M030	27.00	63.00	0.00	10.00	4.00
22	M104	24.00	56.00	10.00	10.00	4.00
23	M105	21.00	49.00	20.00	10.00	4.00
24	M106	18.00	42.00	30.00	10.00	4.00
25	M031	27.00	63.00	0.00	10.00	4.50
26	M107	24.00	56.00	10.00	10.00	4.50
27	M108	21.00	49.00	20.00	10.00	4.50
28	M109	18.00	42.00	30.00	10.00	4.50
29	M032	27.00	63.00	0.00	10.00	5.00
30	M110	24.00	56.00	10.00	10.00	5.00
31	M111	21.00	49.00	20.00	10.00	5.00
32	M112	18.00	42.00	30.00	10.00	5.00
33	M113	100% OPC	0	0	0	3.50

### ***Results and Discussion.***

Consistency, setting times and strength.

The results of test for consistency, setting times and strength of the proportions presented in tab.4 are showed in table 5.

- For cement with high ratio of clinker to GBFS (50 ÷ 60%): When adding lime stone setting times decreases and strength at 3 days increases. Recommendable content of lime stone in composite cement is about 5%, and the ratio of lime stone to clinker is 9÷10%. Cements with low ratios of clinker to GBFS cement don't have this characteristic. For this cement, adding lime stone make decreasing strength of cement with any additional content of lime stone even it's 5% of composite cement.

- Fly ash prolongs setting times and decreases strength of cement at 3 and 28 days.

- The optimum content of gypsum in cement dependent on GGBFS content. When GGBFS content increases, optimum content of gypsum shall be increased. For tested cement at 40%, 50%, 60%, 70% GGBFS in composite cement, optimum gypsum contents are 3.5%, 4.0%, 4.5% and 5% respectively.

Table 5. Consistency, setting times and strength of the proportions presented in tab.4.

TT	Mix ID	Consistency, %	Setting time, Min		Flexural strength, MPa		Compressive strength, MPa	
			Initial	Final	3 days	28 days	3 days	28 days
1	M025	26.6	80	180	5.92	11.90	18.69	37.89
2	M89	26.0	75	175	5.73	11.25	17.65	35.96
3	M90	27.1	85	200	4.88	11.04	17.20	34.04
4	M91	26.6	75	210	5.28	10.14	16.47	32.66
5	M026	26.3	85	190	6.57	11.99	18.80	38.56
6	M92	27.5	75	180	6.09	11.98	17.74	37.21
7	M93	27.1	85	205	6.30	10.86	17.62	34.61
8	M94	27.6	75	215	6.13	10.48	16.59	32.65
9	M027	26.3	95	210	6.83	11.68	17.64	36.09
10	M95	27.3	95	205	6.79	11.59	17.35	33.62
11	M96	27.3	100	225	5.44	12.08	16.92	32.88
12	M97	27.6	90	230	5.34	10.79	16.18	32.47
13	M028	26.6	90	215	6.50	12.14	17.42	37.49
14	M98	27.1	80	205	5.63	11.95	17.15	35.07
15	M99	27.3	90	215	5.30	10.63	16.56	32.95
16	M100	26.6	85	225	4.98	10.30	15.21	32.14
17	M029	26.6	70	160	5.31	10.83	17.56	37.69
18	M101	26.6	115	190	4.85	10.68	16.29	33.92
19	M102	26.6	120	210	5.21	10.49	15.21	31.53
20	M103	26.8	115	235	5.02	9.56	13.52	27.90
21	M030	26.3	80	160	5.91	11.13	18.49	39.61
22	M104	27.0	115	200	5.50	10.68	16.12	34.37
23	M105	27.0	130	225	5.27	10.16	15.58	32.74
24	M106	27.0	125	240	4.71	10.03	14.42	30.39
25	M031	26.0	85	170	6.40	11.37	19.18	40.32
26	M107	27.0	125	225	5.70	11.45	17.56	35.37
27	M108	27.1	135	250	5.11	10.63	16.26	33.58
28	M109	27.1	130	250	4.82	10.26	15.30	30.21
29	M032	26.3	75	175	5.28	11.37	17.01	38.41
30	M110	27.1	130	235	4.63	11.05	16.17	33.61
31	M111	27.0	145	255	4.50	10.16	13.97	29.60
32	M112	27.0	140	250	4.02	10.32	13.64	27.12
33	M113	26.8	135	225	5.99	10.77	26.79	51.89

The autoclave expansion, expansion of mortar in water at 14 days, sulfate expansion, expansion of mortar immersed in artificial marine water with concentration increased tenfold than natural sea water, strength of mortar cured in water at 6 months and 12 months were measured. Test results of strength are presented in Table 6.

Table 6. Compressive strength in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution with concentration of 5% of the proportions presented in tab.4.

TT	mark	Solution Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , concentration of 5%.							
		Strength at 6 month, MPa		Coefficient of strength variation at 6 month, %		Strength at 12 month, MPa		Coefficient of strength variation at 12 month, %	
		R <sub>flex.</sub>	R <sub>comp.</sub>	K <sub>flex.</sub>	K <sub>comp.</sub>	R <sub>flex.</sub>	R <sub>comp.</sub>	K <sub>flex.</sub>	K <sub>comp.</sub>
1	M025	14.41	43.53	105.11	94.77	17.34	45.66	133.28	109.00
2	M89	12.89	41.50	102.63	97.24	17.46	40.79	132.98	103.55
3	M90	13.36	38.68	117.09	98.05	14.65	34.82	116.83	94.85
4	M91	12.89	32.00	117.50	90.19	14.06	31.97	141.16	104.96
5	M026	14.06	42.43	113.39	93.52	16.29	45.73	117.79	96.64
6	M92	14.65	36.93	120.18	96.42	16.88	38.43	139.85	102.62
7	M93	13.36	35.90	125.56	95.53	17.11	36.65	171.79	106.32
8	M94	12.42	33.50	121.76	102.92	15.23	34.21	142.87	110.25
9	M027	14.44	41.60	115.15	93.21	16.29	44.41	114.88	91.87
10	M95	14.60	38.75	112.22	94.28	15.23	41.6	127.45	113.14
11	M96	13.25	37.20	103.68	93.94	15.59	41.01	117.75	119.35
12	M97	12.19	36.75	106.37	108.15	13.95	38.69	140.06	120.87
13	M028	14.81	41.70	114.90	92.52	16.76	46.27	119.20	113.46
14	M98	14.55	40.87	127.74	103.13	17.11	46.59	144.51	115.32
15	M99	14.30	38.53	126.21	102.20	16.41	46.17	135.96	123.61
16	M100	12.48	36.08	117.29	102.21	14.53	33.38	122.72	107.37
17	M029	15.12	41.20	117.30	92.90	15.82	43.53	110.63	96.28
18	M101	14.53	36.95	122.93	98.85	15.12	36.19	135.85	99.15
19	M102	13.83	36.05	130.84	101.41	15.70	33.10	128.79	98.28
20	M103	12.66	34.10	117.44	104.92	13.83	30.68	132.60	100.85
21	M030	15.7	44.05	115.53	94.63	15.47	45.83	101.58	95.98
22	M104	13.83	39.2	106.14	97.03	16.88	35.08	142.57	97.17
23	M105	13.69	34.75	120.94	98.08	14.30	33.34	116.26	99.40
24	M106	12.89	31.93	126.25	101.04	14.06	34.95	126.33	133.60
25	M031	15.13	44.13	110.36	92.65	15.47	46.39	99.23	94.58
26	M107	16.05	37.30	125.49	96.63	16.76	36.35	110.05	122.68
27	M108	14.77	37.98	128.10	99.74	15.35	32.90	104.78	117.21
28	M109	12.19	35.43	119.98	107.85	14.06	31.80	104.30	119.77
29	M032	15.09	45.35	101.41	93.51	17.93	47.16	126.45	95.00
30	M110	15.70	40.30	114.43	97.98	16.41	39.07	112.94	118.79
31	M111	14.06	37.6	114.68	95.72	16.76	33.94	118.19	111.79
32	M112	11.48	35.68	101.32	101.94	19.45	38.22	165.96	143.31
33	M113	9.77	48.30	98.09	80.57	9.61	39.22	64.07	67.88

Comment from test results of expansion, strength in different curing conditions:

- Sulfate expansion at 12 months of GGBFS cement with more than 60% of clinker is not affected by gypsum content and better than the limit of that according to ASTM C1012 for high sulfate resistant cement blended.

- Addition of lime stone and FA in GBFS cement leads to:

- + Expansion of mortar containing lime stone powder increases in water (test by ASTM C1038) if GBFS content is high (more than 50%), especially if gypsum content is higher. FA doesn't affect that.

- + Adding FA is cause decreasing sulfate expansion of mortar using GBFS cement, it meets the requirement of standard for high sulfate resistant cement blended. Lime stone doesn't affect that.

- + FA increases resistance of GBFS cement in sulfate and sea environment but Lime stone doesn't this effect.

- Composite cement containing 20 ÷30% of clinker and mineral additives such as GBFS and FA promotes strength and resistance in sulfate and sea environment. In these solution, strength of mortar using composite cement is even higher than that in water at age up to 28 days.

Vietnamese National standard for composite cement.

Based on research results and realization in actual, Ministry of Science and Technology (MOST) approved and promulgated National Standard for composite cement TCVN 9501: 2013. The main technical requirement of composite cement is showed in table 7.

Table 7. Standard technical requirements of composite cement (TCVN 9501: 2013).

Technical standards	Category	
	CC30	CC40
Compressive strength, MPa, min:		
- 3 days	12	14
- 28 days	30	40
Setting times, minute:		
- Initial, not less than	45	
- final, not more than	420	
Finesse, Blaine, cm <sup>2</sup> /g, min	2800	
Autoclave expansion, max,	0.8	
Autoclave shrinkage, max, %	0.2 <sup>(a)</sup>	
Dry shrinkage, max, %	0.15 <sup>(a)</sup>	
Chloride content, max, %	0.1	
SO <sub>3</sub> content, max, %	4.0	
<sup>(a)</sup> When purchaser requires		

## **Conclusion**

Cement demand and cement consumption in Vietnam are rapid grown in the last ten years. Nowadays, Vietnam is the country with high cement production in the world. Together with growth of production, cement should be improved on quality and diversified on types. Research and application of composite cement is need for Vietnam cement industry. Beside creation of a new cement product with high sulfate and marine resistance, this kind of cement using of big industry waste, therefore contributes for decreasing emission of CO<sub>2</sub> in cement manufacture. For this aspect, composite cement can be considered as a Green material. With its advanced characteristics, potential of production and use of composite cement in Vietnam is great.

## **Reference:**

1. Master plan of Vietnam cement industry to 2020 and orienting to 2030 years (approved by Prime Minister) . Hanoi, 2011.
2. Yoshida, N., Present status of sulfate attack in concrete structures –Finding Thaumasite form of Sulfate Attack-, GBRC, 28, pp.32-38, 2003 (in Japanese).
3. Пащенко А.А ; Мясникова А.А и др.- Теория цемента - Киев.: 1991.
4. Luong Duc Long and coworkers.- Research on application of GBFS for cement production in Vietnam, Vietnam Institute for Building Materials, No -3, 2007, pp 10-18,

## МОДИФІКАЦІЯ ЦЕМЕНТНИХ КОМПОЗИЦІЙ НАНОДОБАВКАМИ ТУБУЛЯРНОЇ ФОРМИ

У статті досліджуються фізико-механічні властивості цементних композицій, модифікованих нанодобавками тубулярної форми: вуглецевими та алюмосилікатними, в присутності розчинів пластифікаторів різних типів, показано позитивний вплив нанотрубок на механічні властивості композицій та виявлено залежності покращення властивостей від природи нанотрубок, їх кількості та типу пластифікуючого компонента.

**Ключові слова:** наномодифікатори тубулярної форми, вуглецеві нанотрубки, алюмосилікатні нанотрубки, лігносульфанатний пластифікатор, меламінформальдегідний пластифікатор, нафталінформальдегідний пластифікатор, механічні властивості.

В статье исследуются физико-механические свойства цементных композиций, модифицированных нанодобавками тубулярной формы: углеродными и алюмосиликатными, в присутствии растворов пластификаторов различных типов, показано положительное влияние нанотрубок на механические свойства композиций и выявлена зависимость улучшения свойств от природы нанотрубок, их количества и типа пластифицирующего компонента.

**Ключевые слова:** наномодификаторы тубулярной формы, углеродные нанотрубки, алюмосиликатные нанотрубки, лигносульфанатный пластификатор, меламинформальдегидный пластификатор, нафталинформальдегидный пластификатор, механические свойства.

In article physico-mechanical properties of the cement compositions modified by nanoadditives of a tubular form (carbon and aluminosilicate); in the presence of solutions of plasticizers of various types are investigated, positive influence of nanotubes on mechanical properties of compositions is shown and dependence of improvement of properties by nature nanotubes, their quantity and type of a plasticizing component is revealed.

**Key words:** nanomodifiers of a tubular form, carbon nanotubes, aluminosilicate nanotubes, lignosulphonate plasticizer, melamineformaldehyde plasticizer, naphthaleneformaldehyde plasticizer, mechanical properties.

**Вступ.** Останнім часом набув широкого використання новий підхід в отриманні композитів за рахунок направленої регулювання структури матеріалів на нанорівні. Наномодифікація структури композитів за рахунок введення дуже малих за розмірами (до 100 нм) частинок у надмалих кількостях (до 0,1%) дозволяє одержати нові за складом та якісно відмінні за структурою та властивостями конструкційні та спеціальні матеріали завдяки підвищеній активності наноматеріалів у структурі матриці [1]. Дослідниками показано позитивний вплив штучно синтезованих багаточислових вуглецевих нанотрубок на поліпшення структури цементного каменя, підвищення його тріщиностійкості і динамічної в'язкості, водонепроникності, корозійної стійкості завдяки тому, що ВНТ в матриці виступають як «зародки» кристалів витягнутої форми, регулюють порову структуру, сприяють її упорядкуванню в

бiк збiльшення умовно замкнених мiкропор [2, 3]. Вказанi позитивнi змiни в мiкроструктурi цементного каменя, безумовно, впливають на синтез штучного каменя з прогнозованими високими властивостями щодо проникностi води i iнших агресивних речовин, що є вкрай актуальним для створення водонепроникних та корозiйностiйких розчинiв i бетонiв.

Розширення номенклатури наномодифiкаторiв цементних композитiв дозволили звернути увагу на природнi речовини тубулярної форми – алюмосилікатнi нанотрубки (АНТ). Отриманi з природного мiнералу галлоїзиту, що характеризується шаруватою будовою, АНТ значно дешевшi нiж вуглецевi, питома поверхня iх складає 50-60 м<sup>2</sup>/г, а дiаметр – 20...100 нм. Iх успiшно застосовують в полiмерних матрицях [4].

Отже, позитивний досвiд щодо модифiкацiї цементної матрицi штучними вуглецевими нанотрубками та одержанням на iх основi композитiв з покращеними механiчними властивостями дозволяє передбачити позитивний вплив вiд використання в цементних системах нанодобавок тубулярної форми природного походження - алюмосилікатних нанотрубок, з метою одержання захисних, гiдроiзоляцiйних матерiалiв з покращеними експлуатацiйними властивостями та пiдвищеним термiном експлуатацiї.

*Метою* даної роботи є встановлення принципової можливостi застосування алюмосилікатних нанотрубок для модифiкацiї цементних композицiй, оптимiзацiю технологiї iх введення до складу матрицi, дослiдження механiчних властивостей та прогнозування спеціальних властивостей.

**Експериментальна частина.** В якостi в'язучої речовини було використано портландцемент марки ПЦ-I 500, розчин пластифiкаторiв рiзних типiв: лiгносульфанатного Sika-Plast-520 (ТМ «Sika»), нафталiнформальдегiдного Полiпласт СП-1 (ТМ «Полiпласт-Україна») та меламiнформальдегiдного Muraplast FK-98 (ТМ «МС-Vauchemie»).

В якостi модифiкаторiв цементної матрицi було обрано нанодобавки тубулярної форми двох видiв: вуглецевi багатошаровi неочищенi нанотрубки розмiром частинок 60...200 нм, виготовленi в умовах заводу ТМ «Спецмаш» (м.Київ) [5]; а також алюмосилікатнi галлоїзитовi нанотрубки, одержанi в Інститутi хiмiї поверхнi НАН України (м.Київ) [4].

Дисперсiї ВНТ в пластифiкаторi готували в гомогенiзаторi кавітацiйного принципу дiї, що забезпечує рiвномiрне розподiлення наночастинок в розчинi, кiлькiсть трубок становила 0,5, 1 та 1,5% вiд маси пластифiкатора. Вмiст пластифiкатора у водному розчинi складав 1% вiд маси цементу. Вмiст ВНТ в цементнiй матрицi становив залежно вiд iхньої концентрацiї в розчинi пластифiкатора 0,025, 0,05 та 0,075% вiд маси цементу вiдповiдно.

Технологiя введення алюмосилікатних нанотрубок в цементну систему була дещо iншою оскiльки вони мають вигляд порошку з питоною поверхнею 50-60 м<sup>2</sup>/г i добре перемiшуються з в'язучою речовиною. Отже спочатку перемiшували сухi компоненти, а потiм додавали визначену кiлькiсть води i пластифiкуючу добавку в кiлькостi 1% вiд маси цементу. Вмiст АНТ в цементi варіювали в межах 0,5; 1,0 та 1,5 мас.%. Визначення кiнетики змiни мiцностi

зразків цементного тіста при стиску і згині проводили на зразках-кубах 2x2x2 см та 1x1x6 см відповідно, що тверділи 28 діб в стандартних умовах.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Попередні роботи [6] виявили оптимальну технологію введення вуглецевих нанотрубок до цементних композицій задля їх рівномірного розподілення та перешкодження агрегації частинок в розчинах пластифікаторів.

Дослідження стабільності та полідисперсності композицій в системі «пластифікатор-ВНТ» визначали за допомогою лазерно-кореляційної спектроскопії, яка показала достатню стабільність дисперсій всіх типів та присутність 99% нанорозмірних частинок.

Результати зміни міцностних характеристик цементного тіста залежно від типу пластифікатора та вмісту вуглецевих нанотрубок наведено на рис.1. Для двох пластифікуючих добавок - лігносульфонатного та нафталінформальдегідного типів - спостерігається нарощування міцності при зростанні вмісту ВНТ в пластифікаторі. Оптимальна кількість ВНТ становить 0,05 мас.%. Меламінформальдегідний пластифікатор дещо по іншому впливає на процеси структуроутворення в присутності ВНТ: міцність при стиску зменшується на 30 %, а міцність при згині навпаки – зростає на 60% (вмісті ВНТ 0,075 мас.%).. В дисперсії зазначеного пластифікатора середній розмір частинок становить 65 нм, тому більш високий приріст міцності, особливо при згині, вирогідно, пов'язаний, зі збільшенням кількості центрів кристалізації і синтезу кристалічних новоутворень голчастої форми.

Результати дослідження міцності зразків цементного тіста, модифікованого добавками алюмосилікатних нанотрубок в присутності розчинів різних пластифікаторів наведено на рис.2. В композиції, пластифікованій лігносульфонатною добавкою, спостерігається поступове зростання міцності зі збільшенням вмісту нанотрубок (до 1,5%), причому міцність при стиску зростає в більшій мірі – майже на 80%, ніж міцність при згині – тільки на 26%. Присутність в системі нафталінформальдегідного пластифікатора сприяє зростанню міцності при стиску на 50%, а при згині – тільки на 6..7 % (вміст АНТ -1 мас.%). Подальше збільшення АНТ призводить до спаду міцності.

Пластифікація цементної композиції меламінформальдегідною добавкою в присутності АНТ призводить до різкого набору міцності при стиску зразками при вмісті АНТ 1,5% - майже в 2 рази, в той час як міцність при згині коливається в межах показників для бездобавочних складів ( зростає на 2...4%). Отримані залежності можна пояснити хімічною активністю АНТ в порівнянні з інертністю ВНТ, які активно вступають в реакцію з мінералами клінкеру та сприяють прискореній кристалізації гідрогеленітових фаз, що відповідають за зростання міцності штучного каменя.



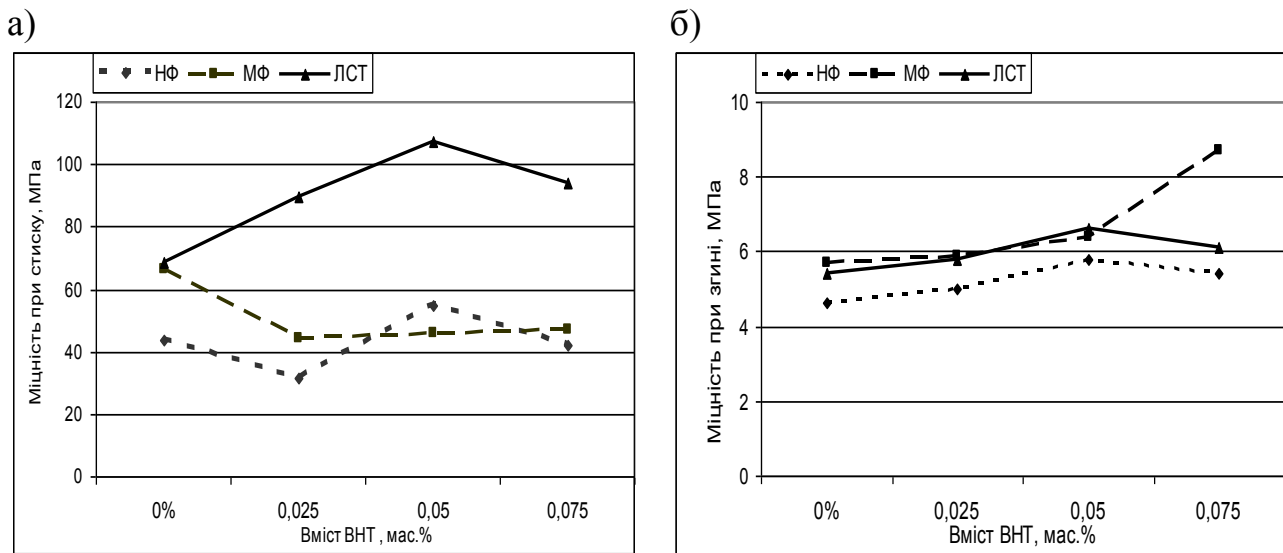


Рис.1. Міцність при стиску (а) та згині (б) зразків на основі цементного тіста, модифікованого розчинами пластифікаторів різних типів з різним вмістом вуглецевих нанотрубок після 28 діб твердіння

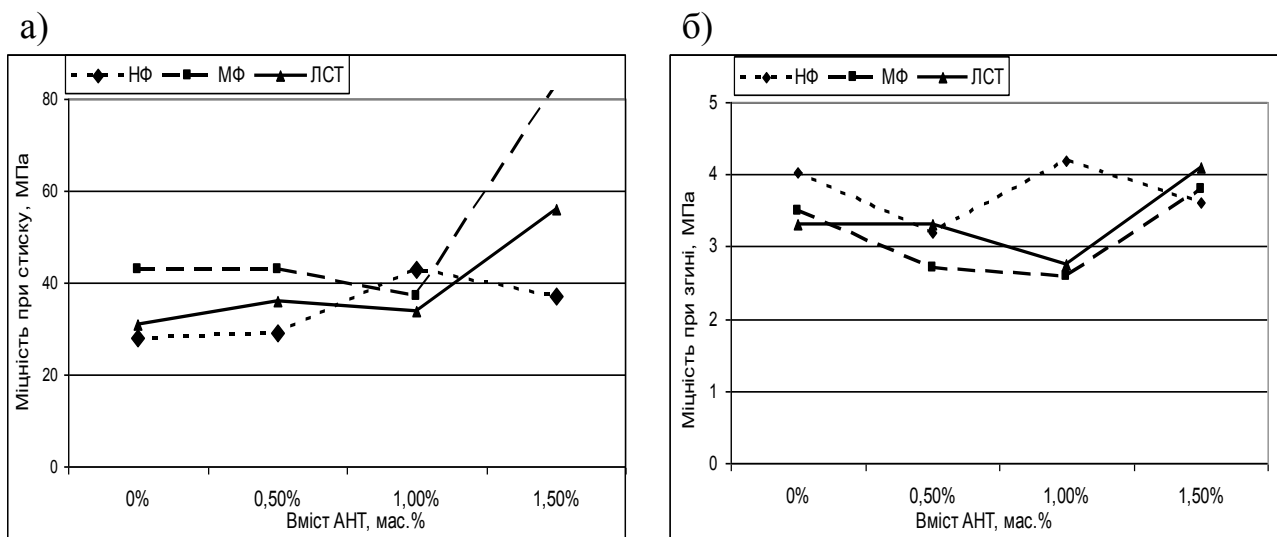


Рис.2. Міцність при стиску (а) та згині (б) зразків на основі цементного тіста, модифікованого розчинами пластифікаторів різних типів з різним вмістом алюмосилікатних нанотрубок після 28 діб твердіння

Отже, результати впливу АНТ на механічні властивості цементних композицій свідчать про незначне збільшення досліджуваних характеристик, проте виявлена тенденція може сприяти розробці ефективної технології введення нанотрубок в цементу систему, наприклад, в розчині ПАВ. Також, завдяки хімічній природі вказана нанодобавка буде проявляти більше ефективності при введенні в інші цементні матриці: шлако-, золомісткі, шлаколужні тощо.

**Висновки.** 1. Показана можливість модифікації цементної матриці нанодобавками тубулярної форми – вуглецевими та алюмосилікатними нанотрубками, в присутності пластифікаторів різного типу: лігносульфанатного

(Sikaplast-520), нафталінформальдегідного (Поліпласт СП-1) та меламінформальдегідного (Muraplast FK-98).

2. Встановлено, що дисперсія вуглецевих нанотрубок в розчині лігносульфонатного пластифікатора позитивно впливає на зростання міцності зразків при стиску, а в розчині меламінформальдегідного- міцності при згині. Це можна пояснити морфологією новоутворень, що формуються за участі дисперсій з розміром частинок 60-80 нм, а саме синтезом кристалічних новоутворень голчастої форми.

3. Досліджено вплив алюмосилікатних нанотрубок на механічні властивості цементних систем і показано, що присутність меламінформальдегідного пластифікатора в композиції дозволяє покращити міцність при стиску зразків майже в 2 рази, в той час як присутність пластифікаторів інших типів не сприяє зростанню механічних властивостей. Отриманий ефект зумовлений активною участю алюмосилікатних нанотрубок в процесах синтезу гідрогеленітових фаз, що сприяють набору міцності цементу.

#### Література:

1. Санчес Ф., Нанотехнологии в производстве бетонов: Обзор// Санчес Ф., Соболев К.// Весник ТГАСУ, 2013. , №3- С.
2. Пудов И.А. Наномодификация портландцемента водными дисперсиями углеродных нанотрубок: Автореф. дисс. ... канд.техн.наук.- Казань, КГАСУ, 2013.- 16 с.
3. Гончарова Н.С. Модифицирование цементного камня и контактной зоны в структуре бетона с помощью комплексных добавок: Автореф. дисс. ... канд.техн.наук.- Воронеж, ВГАСУ, 2013.- 20 с.
4. Бричка С.Я. Природные алюмосиликатные нанотрубки: структура и свойства/ С.Я.Бричка// Наноструктурное материаловедение, 2009, №2.- С.40-53.
5. Structure and resistance of the Al-C nano-composite material / S.L. Revo, Yu I. Sementsov, F.V. Lozovii, E.A. Ivanenko, L. Druga // Heat treatment and surface engineering. – 2008. – Vol. 8, № 2. – P. 3-17.
6. Пушкарева Е.К. Технологические аспекты введения углеродных нанотрубок при модифицировании портландцементных композиций /Пушкарева Е.К., Суханевич М.В., Марцих А.С.//Сб. Док. II-научно-практического семинара «Производство энерго- и ресурсосберегающих строительных материалов и изделий», 8-9 ноября 2013.- Ташкент, Узбекистан, 2013.-т.1.-С.102-108.

DUNG VAN VU<sup>1</sup>, MANABU MIYAMOTO, NORIKAZU NISHIYAMA,  
YASUYUKI EGASHIRA, KOREKAZU UEYAMA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Vietnam Institute for Building Materials-Ministry of Construction, 235-Nguyen  
Trai-Thanh Xuan Trung-Thanh Xuan, Ha Noi, Viet Nam

<sup>2</sup>Division of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering Science, Osaka  
University, 1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531 Japan

## SYNTHESIS OF NANOSCALE H-ZSM-5 CRYSTALS BY INCORPORATING Al SPECIES DISSOLVED FROM FAU ZEOLITE AND $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

This study describes a novel synthesis method of HZSM-5 nanocrystals by using low silica zeolite and alumina as aluminum sources. The Al species dissolved from the low silica zeolite (FAU) and alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were incorporated into the MFI structure during a formation of zeolite crystals. The synthesized ZSM-5 nanocrystals by using FAU zeolite were 500 nm in size and showed very high catalytic activity in alkylation of toluene and isomerization of *m*-xylene. The surface morphology and crystalline structure of nanosized HZSM-5 were characterized by XRD, EDX, FE-SEM and TEM analyses.

**Key words:** zeolite, alumina, synthesis, nanosized crystals, X-ray diffraction, microscopy

### 1 Introduction

Typically, zeolites are industrially manufactured with micron-sized crystals or aggregates of nanocrystals that have been widely used in applications such as catalysis, ion exchange, and separation [1,2]. Recently the synthesis and application of nanosized zeolites have been gaining interests [3-8].

The crystal size of zeolites has a great effect on catalytic activity and selectivity. In Chapter 3, H-ZSM-5 with a small crystal size (5  $\mu$ m) showed a high activity in alkylation of toluene. By decreasing a diffusion resistance and increasing an external surface area, the overall reaction rate was increased. Nanosized crystals of zeolites are expected to show a very high activity. However, it has been hard to synthesize ZSM-5 nanocrystals (less than 1  $\mu$ m) by the conventional hydrothermal synthesis.

In this study, the preparation of nanosized HZSM-5 crystals by using a very unique synthesis method has been concentrated. Spherical FAU-type zeolite pellets or alumina particles ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with a diameter of about 2  $\mu$ m were used as aluminum sources. The nanosized ZSM-5 crystals were coated with a silicalite-1 layer. The catalytic activities in the alkylation of toluene and isomerization of *m*-xylene over the nanosized zeolites were compared with those over conventional ZSM-5 catalysts.

### 2 Experimental section

#### 2.1 Preparation of HZSM-5

The precursor sol without Al species was consisted of tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH), tetraethyl orthosilicate (TEOS), ethanol (all reagents were purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) and deionized water with molar ratios of 0.5 TPAOH: 0.2 TEOS: 8 EtOH: 120 H<sub>2</sub>O. The synthesis solution was mixed for 30 min at 303 K. After mixing, about 15 grams of the precursor sol were poured into a Teflon-lined autoclave together with different amount of 0.35 gram of FAU spheres with a diameter of 1.4-2.36  $\mu$ m (ZEOLUM F9, Tosoh). Hydrothermal

synthesis was carried out at 453 K for 24 h in forced convection Oven with rotation rate of 2 rpm. The products were rinsed and gathered by centrifugation washed by water and dried. Spherical FAU particles were removed after coating. The products were then calcined at 873 K for 5 h to receive H-ZSM-5.

As another study,  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  spheres with a diameter of 1-2 mm (KHO-12, Sumika alchem Co. Ltd.) were used instead of the FAU-type zeolite. For a reference study, HZSM-5 was prepared by a conventional hydrothermal synthesis using a precursor solution containing aluminum source of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . The crystallization was similar to the case of using FAU type as described above.

The samples synthesized using the 0.35 g of spherical FAU and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles are designated as ZSM-5(F), ZSM-5(A), and the sample using  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  is named as ZSM-5(N), respectively.

## 2.2 Preparation of Silicalite-1/HZSM-5

Nanosized ZSM-5(F) crystals were immersed in the silicalite-1 coating solution. The crystallization was carried out under hydrothermal conditions at 453 K for 24 h in a stainless steel vessel with agitation condition. The precursor solution consisted of TEOS, tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH), ethanol (EtOH) and deionized water with the molar ratios of 0.5TPAOH: 120 $\text{H}_2\text{O}$ : 8EtOH: 2 $\text{SiO}_2$ . The coating was repeated twice. The products were rinsed repeatedly by deionized water and dried at 363K overnight, then calcined in air at 873K for 5 h with a heating rate of 1K  $\text{min}^{-1}$ . The product then was gathered by centrifugation and rinsed repeatedly by deionized water. After dried at 363K overnight, the products were calcined in air at 873K for 5 h.

## 2.3 Characterization

The products were characterized by X-ray diffraction (XRD) recorded on a Rigaku Miniflex using  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation. The composition of samples was characterized by EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) (Hitachi S2250) analysis. The surface and morphology of samples were observed by the field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) on a Hitachi S-5000L microscope at an acceleration voltage of 21 kV, and the transmission electron microscope (TEM) on FEI Tecnai 20 at 120 kV and 200 kV. The catalytic performances in the alkylation of toluene with methanol and the isomerization of *m*-xylene were performed over the prepared catalysts. The reactions were performed using a fixed bed reactor at 673K. The alkylation was carried out at the space time,  $W/F$ , of 0.11 [ $\text{kg-catalyst h mol}^{-1}$ ] and the molar ratio of methanol/toluene was 1.0. The isomerization was performed at  $W/F$  of 0.37 [ $\text{kg-catalyst h mol}^{-1}$ ]. The products of alkylation were analyzed by a gas chromatograph GC-2014 (Shimadzu Co.) equipped with a flame ionization detector (FID) using a Xylene Master column PRC 7791 (50 m, 0.32 mm). The reaction data were collected after 60 min of the operation time.

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Morphology and crystalline characterizations

Fig.1 shows the XRD patterns of catalytic samples. The XRD patterns for all the indicated samples. HZSM-5 products showed that the formed crystals had an MFI structure.

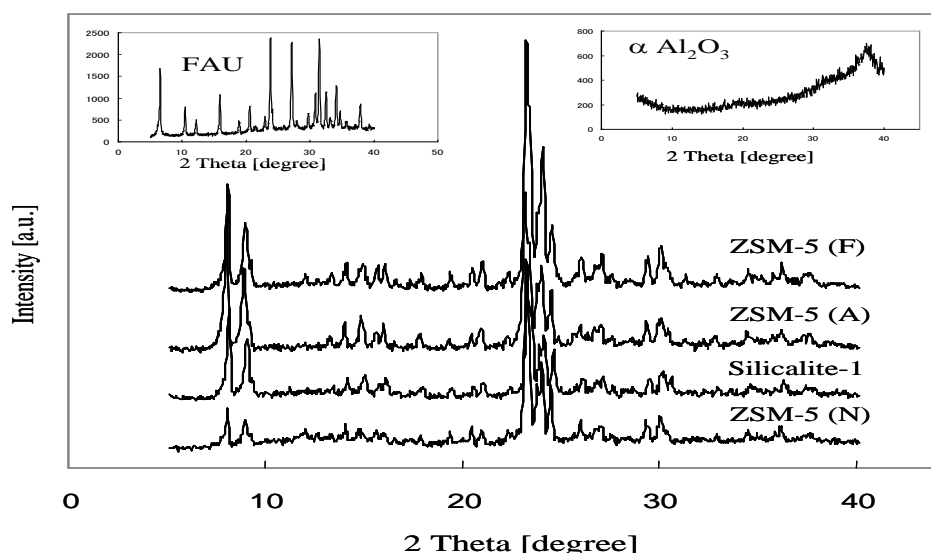


Fig.1 XRD patterns of samples synthesized from different aluminum sources

The crystal morphologies of synthesized samples were shown in Fig.2. The sample synthesized without FAU or  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  is silicalite-1. For observation, the crystal sizes of samples prepared from FAU or  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  are not so much different. The addition of different aluminum sources in this method did not affect on the crystal size. Crystal size was very uniform with a size of about 500 nm, while crystal size of ZSM-5(N) was about 1.2  $\mu\text{m}$ . These results suggest that the crystal growth rate accelerated in the presence of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  in the precursor solution.

After the coating, an overgrowth of a silicalite layer on ZSM-5(F) was clearly observed (Fig. 2(e)). The crystal size of silicalite-1/ZSM-5(F) composite catalyst was much increased to nearly 1.0  $\mu\text{m}$ .

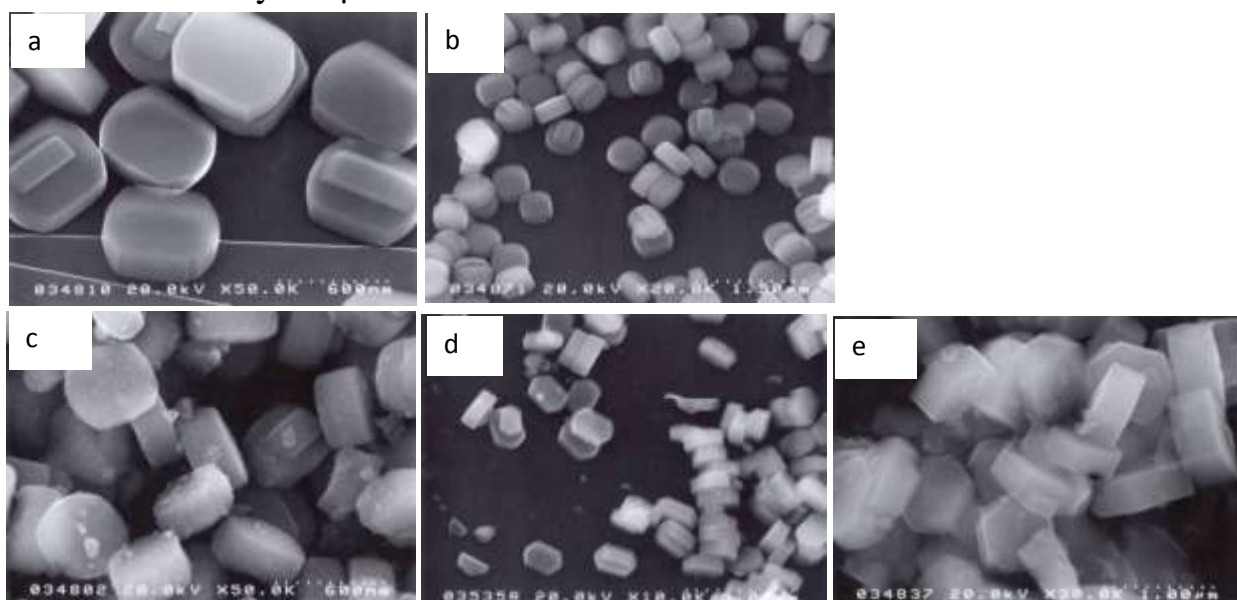


Fig.2. FE-SEM images of (a): silicalite-1; (b): ZSM-5(F); (c): ZSM-5(A); (d): ZSM-5 (N); (e): Silicalite-1/ZSM-5(F).

The surface of ZSM-5(F), ZSM-5(A), ZSM-5(N) and silicalite-1 were observed by the FE-SEM at high magnification. The FE-SEM images in Fig.3 show that the surface of the ZSM-5(F) and ZSM-5(A) crystals was not flat, while the silicalite-1 crystal and ZSM-5(N) have a smooth surface. The dissolved Al species might be fragments of the FAU framework in a subnanometer scale for ZSM-5(F) and fragment of alumina for ZSM-5(A). These fragments must have partially inhibited a crystallization of ZSM-5 and created a large number of defects formed on the external surface, which resulted in a rough surface of ZSM-5 (F) and ZSM-5(A) crystals. The crystalline structure of nanoscale ZSM-5 (F) and ZSM-5(A) were observed by TEM (Fig.4). No discontinuity of the lattice figure was observed, indicated that all dissolved Al species from aluminum sources were incorporated to ZSM-5 structure. From the EDX analysis, the Si/Al ratios of the ZSM-5 were 171, 101, and 262 for ZSM-5(F), ZSM-5(A) and ZSM-5 (N), respectively. The Si/Al ratio of ZSM-5(A) is lower than that of ZSM-5(F); the fact implies that the Al species derived from the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles was much readily introduced into the MFI framework compared to that from the FAU crystals.

### 3.2 Catalytic characterization

The catalytic activities of alkylation of toluene over ZSM-5(F), ZSM-5(A) and ZSM-5(N) were summarized in Table 1. The conversion of toluene on ZSM-5(F) was 81%, much higher than that of the other catalysts even though the particle size is not so different. The high catalytic activity of ZSM-5(F) catalyst implies that the acid sites derived from the fragment of the FAU framework function as highly active sites compared to that of other catalysts.

The *para*-selectivities over both ZSM-5(F) and ZSM-5(A) samples were similar to that in the thermodynamic equilibrium (*p*-: *m*-: *o*- = 23: 53: 24), suggesting that the reaction on the external surface of ZSM-5 crystals might be dominant due to their large external surface area. Moreover, the short diffusion path length of nanocrystals resulted in the low selectivity of *p*-xylene. The lower toluene conversion and higher *para*-selectivity over ZSM-5(N) would be explained by the bigger crystal size and higher Si/Al ratio.

The yields of bulky products such as ethyltoluenes and trimethylbenzenes were significantly larger than that over ZSM-5(A) and ZSM-5(N). The fraction of these bulky materials over ZSM-5(F) was more than 50 % in the total products, which explains for the presence of a large number of external strong acid sites of ZSM-5(F).

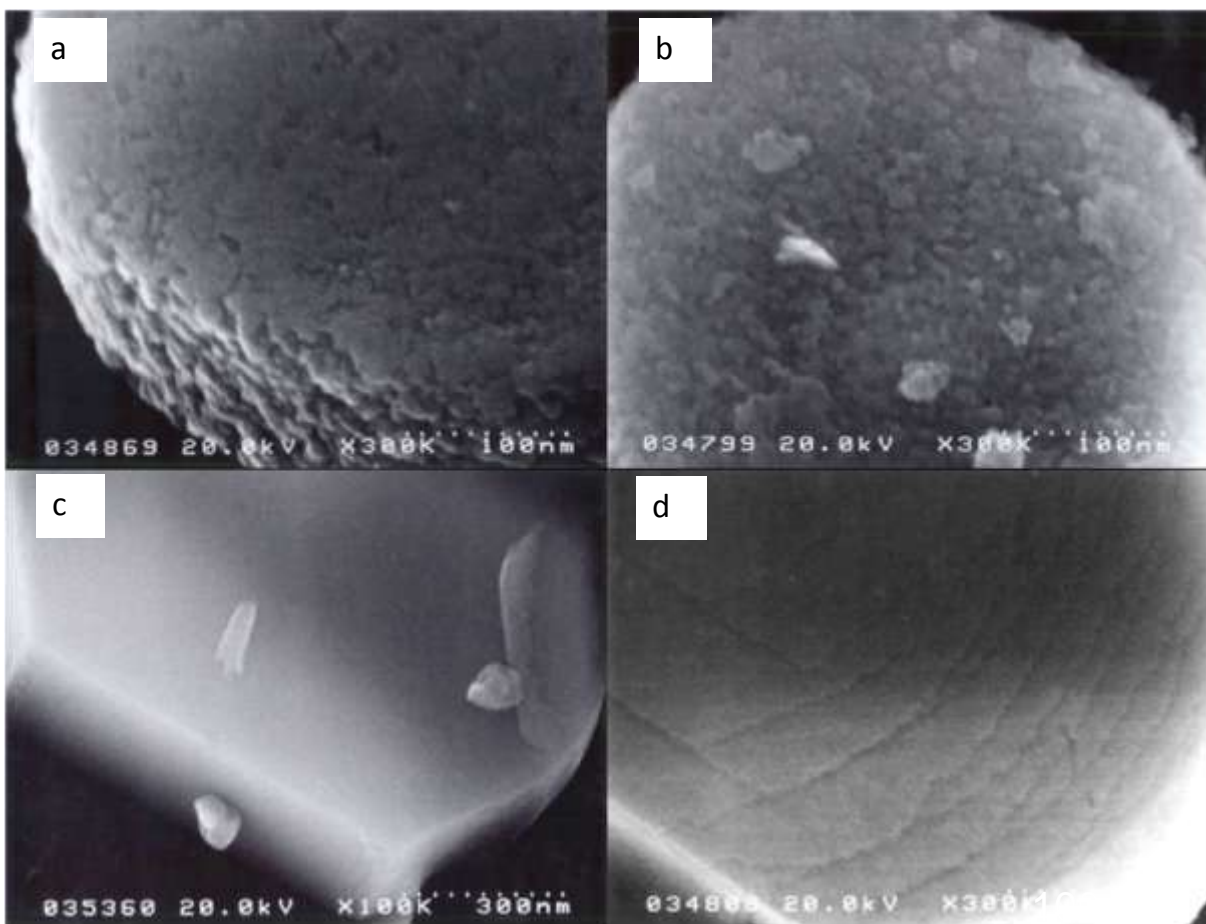


Fig .3 Crystal surface of (a): ZSM-5(F); (b): ZSM-5(A); (c): ZSM-5(N); (d): Silicalite-1

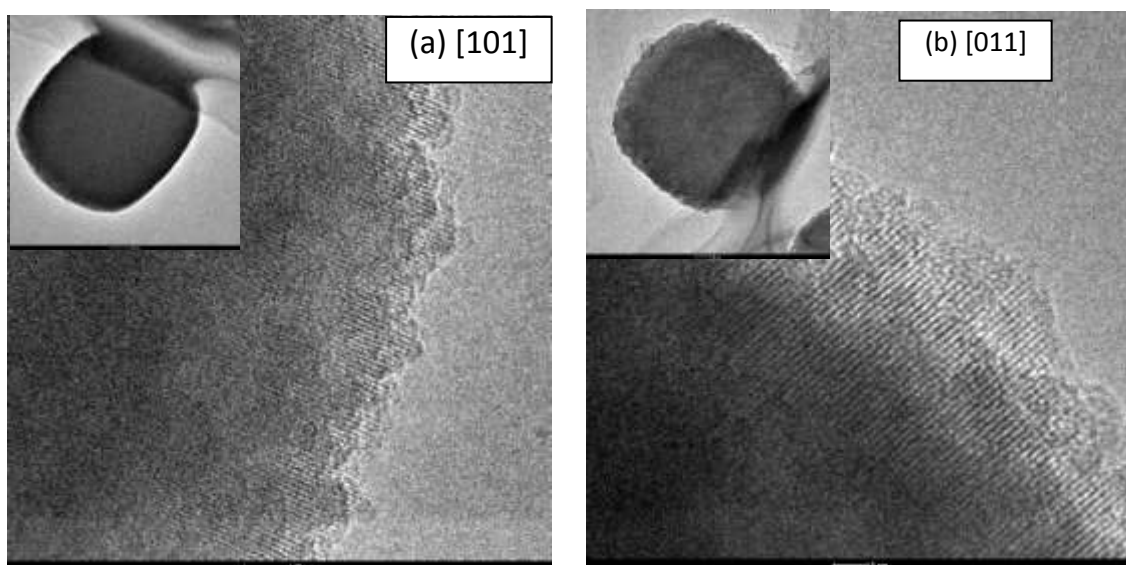


Fig. 4 TEM images of (a): ZSM-5(F); (b): ZSM-5(A)

The *para*-selectivity of ZSM-5(F) was much increased after the coating with silicalite-1 (about 58%) However, the *para*-selectivity was much lower than that shown in previous chapters. This might be caused by an incorporation of aluminum species from the core ZSM-5(F) nanocrystals. Aluminum in the nanocrystals is easily

dissolved to the solution during the coating process, which causes the reconstruction of external acid sites on the silicalite-1/ZSM-5(F) composite. The inhibition of acid-site reconstruction over silicalite-1/ZSM-5(F) should be studied in the future.

Table 1. Toluene alkylation with methanol (TOS = 60 min)

	ZSM-5(F)	ZSM-5(A)	ZSM-5(N)	Silicalite/HZSM-5(F)
Crystal size [ $\mu\text{m}$ ]	0.4	0.5	1.2	1.0
Si/Al (EDX)	171	101	262	-
Conversion of toluene [%]	81	51	54	61.3
Product yield [%]				
benzene	D.L.	D.L.	D.L.	D.L.
ethylbenzene	0.4	D.L.	0.2	2.39
xylenes	35.5	34.9	42.0	30.4
ethyltoluenes	39.0	16.0	8.7	23.8
trimethylbenzenes	6.5	D.L.	3.2	D.L.
Fraction of xylenes [%]				
<i>p</i> -xylene	23.8	23.1	76.8	54.2
<i>m</i> -xylene	49.1	53.0	13.7	32.0
<i>o</i> -xylene	27.1	23.9	9.6	13.9

D.L.: Below detection limit

The results of isomerization of *m*-xylene were listed in Table 2. Generally, *m*-xylene hardly permeates through the micropores of ZSM-5 because of its bigger size. Thus, the reaction takes place mainly on the external surface of the ZSM-5 crystals. Similarly to the results of the alkylation, the conversion of *m*-xylene over the ZSM-5(F) catalyst was 46%, much higher than that over the other ZSM-5 catalysts.

Table 2. *m*-Xylene isomerization reaction result (TOS = 60 min)

	ZSM-5 (F)	ZSM-5 (A)	ZSM-5 (N)
Conversion of <i>m</i> -xylene [%]	46	25	14
Product yield [%]			
benzene	D.L.	D.L.	D.L.
toluene	5.5	1.5	5.6
ethylbenzene	D.L.	D.L.	D.L.
<i>o</i> , <i>p</i> -xylenes	34.0	21.7	7.7
ethyltoluenes	D.L.	D.L.	D.L.
trimethylbenzenes	5.8	1.9	0.2

D.L.: below detection limit.

## 4 Conclusions

A very unique synthesis method has been found to form ZSM-5 nanocrystals by incorporating Al species dissolved from an FAU type zeolite. The novel catalyst prepared by this method showed an excellent catalytic activity.

However, it is hard to deactivate the external surface activity of nanoscale ZSM-5 catalytic particles by the silicalite-1 coating possibly because aluminum released from ZSM-5 is incorporated to the external surface during the coating process.



## References:

- [1] M. Yamamura, K. Chaki, T. Wakatsuki, H. Okado, K. Fujimoto, *Zeolites* 14 (1994) 643
- [2] S.C. Larsen, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 18464
- [3] S. Zheng, H.R. Heydenrych, A. Jentys, J.A. Lercher, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9552
- [4] S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, U. Olsbye, K.-P. Lillerud, S. Kolboe, M. Bjorgen, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14770
- [5] D. V. Vu, M. Miyamoto, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *J. Catal.* 2006, 243, 389
- [6] D. V. Vu, M. Miyamoto, N. Nishiyama, S. Ichikawa, Y. Egashira, K. Ueyama, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008, 115, 106
- [7] C. Ding, X. Wang, X. Guo, S. Zhang, *Catal. Commun.* 9 (2007) 487
- [8] M. Sugimoto, H. Katsuno, K. Takatsu, N. Kawata, *Zeolites* 7 (1987) 503.

СЕКЦІЯ №2  
КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕРІВ  
(МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОБЛАДНАННЯ, ВИРОБИ)

А.А. ИЛЬИНЫХ<sup>1</sup>, аспирантка, А.Ф. БУДНИК<sup>2</sup>, доцент, к.т.н., А.А. ТОМАС<sup>2</sup>, ассистент, к.т.н., П.В. РУДЕНКО, ассистент, К.В. БЕРЛАДИР, аспирантка, В.А. СВИДЕРСКИЙ, профессор, д.т.н.

<sup>1</sup>Украинский государственный химико-технологический университет,  
г. Днепропетровск

<sup>2</sup>Сумский государственный университет

<sup>3</sup>Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт»

## НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

У статті розглядається вплив надмолекулярної структурної модифікації ПТФЕ на структуру та експлуатаційно-технологічні властивості полімеру. Зміна надмолекулярної структури ПТФЕ шляхом термічної обробки призводить до змін фізико-механічних властивостей і підвищенню зносостійкості композиційних матеріалів на основі ПТФЕ.

**Ключові слова:** структурна модифікація, политетрафторетилен, ізносостійкість, експлуатаційно-технологічні властивості.

В статье рассматривается влияние надмолекулярной структурной модификации ПТФЭ на структуру и эксплуатационно-технологические свойства полимера. Изменение надмолекулярной структуры ПТФЭ путем термической обработки приводит к изменениям физико-механических свойств и повышению износостойкости композиционных материалов на основе ПТФЭ.

**Ключевые слова:** структурная модификация, политетрафторэтилен, износостойкость, эксплуатационно-технологические свойства.

The article describes the influence of supermolecular structural modification of PTFE on the structure and applicational-technological properties of the polymer. Supermolecular structure of PTFE is changed by thermal treatment and leads to changes of physical-mechanical properties and promotes an enhancement of antifriction properties of composites based on PTFE.

Создание приборов и машин нового поколения с высокими технико-экономическими характеристиками, отличающимися высокой надежностью и долговечностью, тесно связано с применением новых конструкционных материалов, особенно полимерных. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) играют ведущую роль в развитии приборостроения и машиностроения, которая заключается не только в возможности замены различных металлов и сплавов, но и в повышении надежности и долговечности деталей машин, и особенно деталей узлов трения. Узлы трения и другие элементы конструкций машин, изготовленные с применением полимерных материалов, имеют меньшую массу, работают практически бесшумно, обладают демпфирующей способностью, в большинстве случаев не требуют смазки. Детали из ПКМ могут работать в вакууме, в химически активной и инертной средах, при криогенных и

повышенных температурах в различных узлах трения в широком интервале нагрузок и скоростей скольжения [1].

По комплексу физико-химических и механических свойств политетрафторэтилен (ПТФЭ) превосходит все известные полимеры. Низкий коэффициент трения, сочетание низкой плотности с высокими показателями прочности, упругости, электропроводности и исключительной инертности практически к любым агрессивным средам политетрафторэтилен и композиции на его основе широко применяют в машиностроении – в узлах трения механизмов машин и приборов в качестве подшипников и опор скольжения, подвижных уплотнений – поршневых колец, манжет [2].

Вместе с тем имеются существенные недостатки, касающиеся применения данного фторполимера. Первый связан с его высокой ползучестью (хладотекучестью). В политетрафторэтилене развивается необратимая пластическая деформация при малых нагрузках, существенно меньше разрывных, и при низких температурах (ниже температуры перехода в стеклообразное состояние). Второй недостаток связан с низкой износостойкостью – несмотря на очень малый коэффициент трения, интенсивность износа оказывается недопустимо высокой [3].

В связи с вышеизложенным, необходимо разработать технологические приемы, позволяющие снизить влияние негативных факторов на структуру и параметры служебных характеристик композитов на основе ПТФЭ. Существует ряд характерных особенностей, которые следует учитывать при совершенствовании технологии композитов на основе ПТФЭ: высокие температуры и длительность процесса спекания полуфабрикатов [4].

Для композиционных полимерных материалов на основе ПТФЭ наиболее распространенным способом регулирования свойств, применительно к изменяющимся условиям их эксплуатации, является модификация надмолекулярной структуры в процессе термической обработки (спекания). При этом меняется лишь надмолекулярная структура композиций, а их химический состав и молекулярное строение остаются неизменными.

Так как основной способ физической модификации полимерных композиций (термообработка) характеризуется разными режимами нагрева и охлаждения образцов (непрерывными и ступенчатыми), важно изучить влияние на изменение структуры и разных физических свойств: скоростей нагревания и охлаждения, а также температуры и длительности нагрева [5].

Главная цель модификации надмолекулярной структуры полимерных композитных материалов на основе политетрафторэтилена в процессе термической обработки – улучшение эксплуатационно-технологических свойств полученной полимерной композиции. Подбором соответствующих режимов спекания удастся регулировать механические и триботехнические свойства ПКМ.

#### Литература:

1. Машков Ю.К. Конструкционные пластмассы и полимерные композиционные материалы : учеб. пособие. / Ю.К.Машков, М.Ю. Байбарацкая, Б.В. Григорьевский. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2002. - 129 с.

2. Композиционные материалы : справочник / под ред. В.В. Васильева. – М.: Машиностроение, 1990. – 510с.
3. Машков Ю.К. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена / Ю.К.Машков, З.Н. Овчар, В.И.Суриков, Л.Ф.Калистратова. - М. : Машиностроение, 2005. - 239с.
4. Горбацевич Г.Н. Технология триботехнических и герметизирующих композиционных материалов на основе политетрафторэтилена / Г.Н. Горбацевич, В.А. Струк // Материалы республиканской научно-технической конференции. «Промышленность региона : проблемы и перспективы инновационного развития, Гродно 2011 г. - С. 272-287.
5. Мусяев И.Х. Влияние структурной модификации двухкомпонентных полимерных композиций на изменение их физических свойств : автореф. дис. канд. техн. наук: 01.04.14 / И.Х. Мусяев. – Москва, 2001. – 16 с.

УДК 544.72

П.В. СИВОЛАПОВ, А.В. ПРИДАТКО, ст. викл. О.В. МИРОНЮК, к.т.н.

Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут",

## ВПЛИВ ВМІСТУ ОДНОАТОМНИХ СПИРТІВ НА ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ ЗМОЧУВАЧІВ

Досліджена зміна поверхневого натягу в водно-спиртових розчинах в присутності неіоногенних поверхнево-активних речовин. Показано, що використання бінарних систем вода-ізопропанол дозволяє суттєво знизити поверхневий натяг розчинів змочувачів. Результати роботи рекомендується використовувати при розробці складів пігментних паст на основі органічних слабополярних пігментів.

Исследовано изменение поверхностного натяжения в водно-спиртовых растворах в присутствии неионогенных поверхностно-активных веществ. Показано, что использование бинарных систем вода-изопропанол позволяет существенно снизить поверхностное натяжение растворов смачивателей. Результаты работы рекомендуется использовать при разработке составов пигментных паст на основе органических слабополярных пигментов.

The change of surface tension of water-alcohol solutions in presence of non-ionic surfactants is studied. It was shown that the use of binary systems water-isopropanol lets to decrease essentially the surface tension of wetting agents solutions. Results of the study are proposed to be used in development of pigment pastes based on low polar organic pigments.

Одноатомні низькомолекулярні спирти знайшли широке застосування в пігментних пастах на водній основі в якості розчинників [1]. Недопустимість використання води як єдиного середовища для всіх компонентів вище згаданих виробів полягає у високій полярності, а звідси, і в високому значенні поверхневого натягу цієї рідини ( $\sigma=72,8$  мН/м за  $t=20^\circ\text{C}$ ) [2]. Зниження

поверхневого натягу необхідне для забезпечення ефективності процесу диспергування пігментів та наповнювачів. Практично це досягається за рахунок введення до складу системи поверхнево-активних речовин (ПАР) різних типів. Іноді, наприклад, у випадку пігментів з порівняно низькою поверхневою енергією, введення ПАР для диспергування у водному середовищі виявляється недостатнім. Шляхом вирішення проблеми може бути використання бінарних водно-спиртових сумішей, що знизить в'язкість середовища та його полярність.

Метою даної роботи є дослідження впливу одноатомних спиртів на значення поверхневого натягу водних розчинів поверхнево-активних речовин.

В якості представників одноатомних спиртів були обрані етанол, ізопропанол та бутанол. Такий вибір обумовлений розчинністю їх у воді за  $t=20^{\circ}\text{C}$ , значною швидкістю випаровування та легкістю в утилізації та переробці.

Для досягнення поставленої мети були підготовлені водні розчини спиртів у різних співвідношеннях спирт:вода з кроком концентрації спирту в 20% по масі для кожного з гомологів. Поверхневий натяг визначався за допомогою методу підрахунку крапель за формулою (1), на лабораторному сталагмометрі, в якості стандартної рідини, як і для приготування розчинів, була використана дистильована вода.

$$\frac{n_0 \cdot \rho}{\rho_0 \cdot n} \sigma = \sigma_0 \cdot \frac{n_0 \cdot \rho}{n \cdot \rho_0} \quad (1)$$

де  $\sigma$ ,  $\sigma_0$  - значення поверхневого натягу досліджуваної і стандартної рідин відповідно, мН/м;  $n$ ,  $n_0$  - кількість крапель;  $\rho$ ,  $\rho_0$  - густини досліджуваної та стандартної рідин, г/см<sup>3</sup> [3].

Наведені на рис. 1 залежності вказують на те, що додавання спирту до дистильованої води значно знижує її поверхневий натяг, при чому для кожного наступного члену обраного гомологічного ряду ця закономірність набуває більш вираженого характеру, що частково підтверджується правилом Дюкло-Траубе.

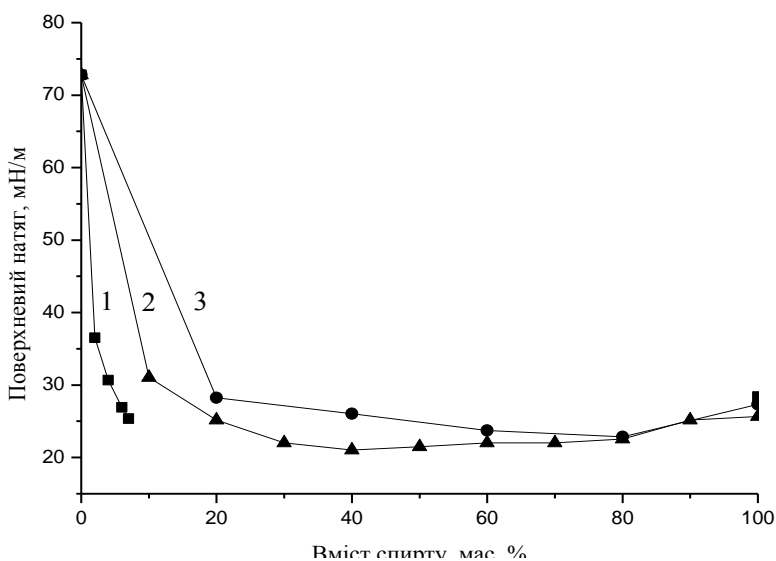


Рис. 1. Залежність поверхневого натягу суміші від концентрації спирту: 1 – бутанол-1; 2 – ізопропанол; 3 – етанол

З спиртів, які розглядаються найбільш ефективним у зниженні поверхневого натягу системи є бутанол-1, але внаслідок часткової несумісності з водою, оптимальним є ізопропанол з середньою ефективністю та необмеженою сумісністю.

На рис. 2 наведені криві, отримані в результаті проведення описаного вище досліду для системи ізопропанол - вода в присутності неіоногенного ПАР (Неонол АФ 9-12).

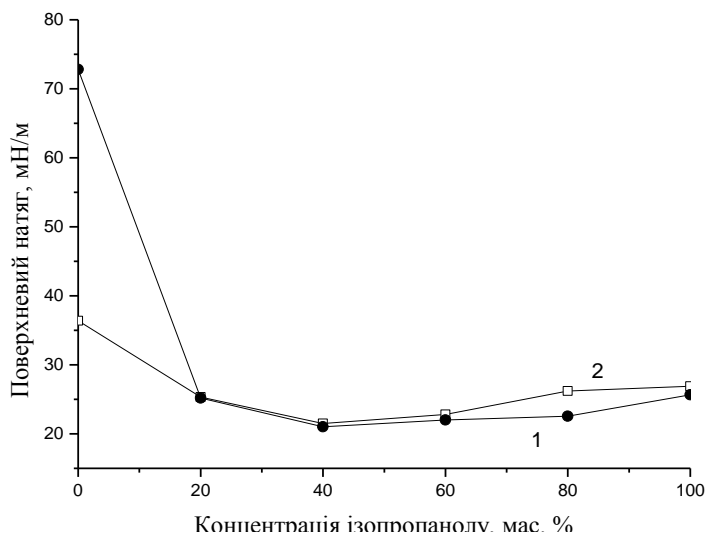


Рис. 2. Залежність поверхневого натягу від концентрації ізопропілового спирту:

1 – для чистого ізопропанолу; 2 – в присутності 0,5 мас. % неонолу

Зменшення поверхневого натягу в усіх досліджуваних розчинах вказує на високу поверхневу активність нижчих спиртів, яка обумовлена дифільною будовою їх молекул. Однак, використані в даній роботі спирти не можна віднести до класу ПАР, так як останні проявляють сильну поверхневу активність за наявності до 1,0 мас.% їх в розчині, на що низькомолекулярні спирти не здатні (рис. 2, область від 0 до 20мас.%), що підтверджує загальні уявлення про ПАР, засновані на попередніх дослідженнях.

Слід зазначити, що в даній роботі ми не маємо справу з істинними розчинами спирту в воді, а мова йде, здебільше, про адсорбцію молекул спирту в поверхневому шарі води. Виходячи з цього, мінімуми на всіх кривих пояснюються повним формуванням моношару молекул спирту на поверхні води, а подальше збільшення поверхневого натягу систем вказує на послаблення новоутворених зв'язків, як наслідок з агрегації молекул спирту та часткове їх витіснення з граничного шару [4]. Помітна відмінність в зростанні поверхневого натягу кривих 1 і 2 на рис. 2 вірогідно обумовлена наявністю громіздкого вуглеводневого ланцюга в молекулах неонолу, що призводить до більш помітного ефекту витіснення його молекул з моношару при додаванні великих кількостей спирту.

Таким чином, встановлено, що використання бінарних сумішей вода-ізопропанол з вмістом останнього компоненту 20 -40 % дозволяє досягти

помітного (біля 50 %) зниження поверхневого натягу змочуючих розчинів на основі поверхнево-активних речовин.

#### Література:

1. Пат. США US201000083875, Aluminum pigment, method for producing the same, and water-based metallic paint composition containing the aluminum pigment. T. Nakaо Pub. B05D1/36; C09C1/64 вид. 8 apr. 2010.
2. Краткий справочник физико-химических величин / Равдель А.А. – СПб: Специальная литература. – 1999. – 232 с.
3. Волков В.А., Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы / М:МГТУ им А.Н. Косыгина, 2001 . – 640 с.
4. Н. Ghahremani, Measuring surface tension of binary mixtures of water + alcohols from the diffraction pattern of surface ripples//Der Chemica Sinica. – No.2(6), 2011. – P. 212-221.

УДК 621.671.001.2

О.В. ПЛЕШКО, М.П. ШВЕД, Д.М. ШВЕД  
Національний технічний університет Україна  
«Київський політехнічний інститут»

### ВИЗНАЧЕННЯ КРИТИЧНОЇ ЧАСТОТИ ОБЕРТАННЯ ШЕСТЕРЕНЬ У ШЕСТЕРЕННОМУ НАСОСІ ПРИ ПЕРЕКАЧУВАННІ ВИСОКОВ'ЯЗКИХ РІДИН

Розглянуті дослідження шестеренного насоса в дисково-шестеренному екструдері. Представлені залежності для визначення продуктивності та частоти обертання шестеренного насоса.

**Ключові слова:** екструдер, шестеренний насос, продуктивність, частота обертання, в'язкість.

Рассмотрены исследования шестеренного насоса в дисково-шестеренном экструдере. Представлены зависимости для определения производительности и частоты вращения шестеренного насоса.

**Ключевые слова:** экструдер, шестеренный насос, производительность, частота вращения, вязкость.

Research examined the gear pump in disc-Gear extruder. Submitted according to measure the performance and the speed of the gear pump..

**Keywords:** extruder, gear pumps, performance, speed, strength.



**Вступ.** У хімічному машинобудуванні особлива увага приділяється створенню нового ресурсоенергоощадного обладнання для виробництва та переробки пластичних мас [1,2].

При цьому значне місце приділяється процесам екструзії, які в основному базуються на черв'ячних екструдерах, де процес створення тиску та дозування виконується вязкісним черв'ячним насосом. Теоретично найвища ефективність перекачування таким насосом складає 33,3 % [3,4]. Інша споживана енергія розсіюється у вигляді теплоти. На практиці дійсна ефективність перекачування складає біля 10 % через недостатню жорсткість напірної характеристики черв'ячного насоса. Тому перекачування в черв'ячних екструдерах є малоефективним, а пульсації тиску, які пов'язані з нестабільністю процесів в зонах живлення, плавлення та дозування черв'ячного екструдера призводить до неточності дозування і, відповідно, до перевитрат сировини, які можуть сягати 5-8%. Прагнення усунути цей недолік привело до створення комбінованих черв'ячно-шестеренних і дисково-шестеренних екструдерів, де процеси створення тиску та дозування виконуються об'ємним шестеренним насосом, при використанні якого перевитрати сировини та енергії не перевищують 2% [5-7].

Слід також зауважити, що такі шестеренні насоси працюють за тиску 15-30 МПа, за температурами 150-350°C і при в'язкостях розплавів полімерів 200 - 5000 Па·с.

Останнім часом об'ємні насоси шестеренного типу знаходять все ширше застосування в установках для переробки полімерних матеріалів, дякуючи ряду переваг в порівнянні з черв'ячними насосами. Основними перевагами насосів цього типу є високий ККД, точність та стабільність дозування, конструктивна простота та надійність [8-10].

**Постановка проблеми.** Мета роботи – дослідження продуктивності шестеренного насосу та частоти обертання при перекачуванні розплавів полімерів.

**Основна частина дослідження.** Найбільш ефективним шляхом вирішення проблем перевитрати сировини й енергії досягається зниженням пульсацій тиску за допомогою дозуючого шестеренного насосу, який встановлюється між екструдером та формуючим інструментом.

Шестеренний насос в складі каскадних комбінованих екструдерів працює наступним чином. Підготовлений розплав, створений одночерв'ячним чи дисковим екструдером, під тиском  $P_1$  (3-5 МПа) заповнює міжзубні впадини шестерень і переноситься ними в зону високого тиску  $P_2$  (15-25 МПа), де ділиться на два потоки: перший потік поступає в формувальну головку, а другий за рахунок перепаду тисків  $\Delta P = P_2 - P_1$  через зазори в шестеренному насосі, змашуючи поверхні тертя, повертається в зону низького тиску, або на вихід насосу.

Тоді продуктивність шестеренного насосу може бути розрахована за формулою:

$$Q_{\Phi} = Q_T - Q_{BT} \quad (1) \text{де } Q_{\Phi} - \text{фактична}$$

продуктивність;  $Q_T$  – теоретична продуктивність, розрахована на основі теорії зубчатого зачеплення;  $Q_{BT}$  – втрати продуктивності в зазорах шестеренного насоса.

Визначенню теоретичної продуктивності шестеренного насосу присвячено значна кількість робіт [8-10]. В шестеренному насосі з нормальним боковим зазором при повному використанні защемленого об'єму для розплаву полімерів може бути використана формула :

$$Q_T = 2\pi b n \left( R_e^2 - R^2 - \frac{t_0^2}{12} \right) \quad (2) \text{де } b -$$

ширина шестерень;  $R_e$  – радіус кола виступів шестерень;  $R$  – радіус основного кола;  $t_0$  – крок зачеплення зубів по основному колу;  $n$  – частота обертання шестерень.

Із рівняння видно, що теоретична продуктивність залежить від геометричних розмірів шестерень, а також від частоти їх обертання. Для підвищення продуктивності збільшення геометричних розмірів є небажаним через очевидне зростання зусиль на вали та підшипникові вузли. Тому доцільніше підвищувати продуктивність за рахунок частоти обертання шестерень.

Припускаючи, що всі зазори в шестеренному насосі – це плоско паралельні щілини, в яких висота набагато менша за ширину, а одна з поверхонь рухається відносно іншої, то тоді об'ємні витрати в зазорах шестеренного насоса можуть бути визначені:

$$Q_{BT} = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{P_1 - P_2}{12\mu_i L_i} b h_i^3 \pm \frac{U_i b_i h_i}{2} \right] \quad (3) \text{де: } U_i - \text{швидкість}$$

рухомої поверхні в  $i$ -му зазорі;  $b_i$  - ширина  $i$ -го зазору;  $h_i$  - висота  $i$ -го зазору;  $\mu_i \eta$  - неньютонівська в'язкість в  $i$ -му зазорі, яка залежить від температури та швидкості зсуву;  $P_1, P_2$  - тиски на вході і на виході насоса, відповідно;  $L_i$  - середня довжина  $i$ -го зазору.

Перша складова рівняння визначає рух розплаву за рахунок перепаду тисків на вході і на виході з насоса, друга складова – це рух рідини в протилежному напрямі за рахунок її прилипання до рухомої поверхні.

Приймаючи до уваги, що поверхні тертя змашуються за рахунок розплаву, тому друга складова не повинна перевищувати значення першої, так як це призведе до «сухого» тертя між поверхнями і, як наслідок, виходу з ладу насоса. Тобто швидкість рухомої поверхні відносно нерухомої не повинна перевищувати деяку критичну швидкість рухомої поверхні.

Ця швидкість визначається за умови:

$$\frac{P_1 - P_2}{12\mu_i L_i} b h_i^3 = \frac{U_i b_i h_i}{2} \quad (4)$$

тоді критична швидкість для  $i$ -го зазору:

$$U_{кр} = \frac{\Delta P h_i^2}{6\mu L_i} \quad (5)$$

Приймаючи до уваги, що висота  $h$  всіх зазорів вибирається однакова, а найбільша швидкість буде в радіальних зазорах на радіусі кола виступів шестерень, а також те, що

$$U = 2\pi R_B n \quad (6)$$

(6)

то критична частота обертання шестерень насоса буде визначатись:

$$n_{кр} = \frac{\Delta P h^2}{12\pi R_B \mu L} \quad (7)$$

Оскільки, з одного боку втрати продуктивності через зазори є небажаними, а з іншого, необхідно змашувати поверхні тертя, то величина зазорів  $h$  як правило становить 30–60 мкм, а частота обертів шестерень вибирається таким чином, щоб забезпечити гарантоване заповнення міжзубного простору в зоні низького тиску. Як правило, такі оберти для високов'язких розплавів полімерів не перевищують 60÷70 об/хв.

**Висновок.** Таким чином фактична продуктивність шестеренного насосу визначається із залежностей (1-3), із яких видно, що вона залежить від геометричних розмірів насоса, висоти зазорів та частоти обертання, максимальне значення якої, з урахуванням гарантованого змащення та заповнення міжзубного простору, визначається рівнянням (7).

Література:

1. Тадмор З. Теоретические основы переработки полимеров / З. Тадмор, К. Гогос; [пер. с англ.] – М. : Химия, – 1984. 632с., ил. – Нью-Йорк. – 1979.
2. Kacir, L. Solids Conveying in Screw Extruders. Part I. The Delay Zone. [Текст] / L. Kacir, Z. Tadmor // Polym. Eng. Sci. – 1972 – Т. 117(12). – С. 387-395
3. Раувендааль К. Выявление и устранение проблем в экструзии / К. Раувендааль, М. д. Пилар Норьега Е., Х. Харрис; Пер. с англ, под ред. В.П.Володина – СПб.: Профессия, 2008. – 328 с.
4. Donovan, R. A Theoretical Melting Model for Plasticating Extruders [Текст] / R. Donovan // Polym. Eng. Sci. – 1971 – Т. 100-(11). – С. 247-257.
5. Швед М.П. Переваги використання каскадних схем дозуючих шестеренних насосів при екструзії полімерів. / М.П. Швед, Д.М Швед., І.В. Луценко, А.С. Богатир // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2013. - №2(9).
6. Сайт компанії Maag [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.psgdover.com/en/maag/industrial-pumps>
7. Сайт компанії Zenith [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.zenithpumps.com/>

8. Юдин Е.М. Шестеренные насосы. Основные параметры и их расчет. - издательство «Машиностроение», 1964г. – 237с.
9. Рыбкин Е.А., Усов А.А. Шестеренные насосы для металлорежущих станков. - издательство «Машиностроение», 1960г.
10. Башта Т.М. Машиностроительная гидравлика, справочное пособие, 2-е издание. - издательство «Машиностроение», 1971г. – 672с.

УДК 678.4.06

Л.А. МЕЛЬНИК, Ю.В. ЗУБЕНКО, Н.В. САВЕЛЬЕВА  
Государственное предприятие «Научно-исследовательский институт  
«Эластик», г. Киев

### СВОЙСТВА ГАЗОНАПОЛНЕННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭЛАСТОМЕРА И ТЕРМОПЛАСТА С ВОЗВРАТНЫМИ ОТХОДАМИ

Изучены свойства газонаполненного материала на основе СКН – 26 и поливинилхлорида, содержащего измельченный вулканизат. Показано влияние содержания отходов на физико-механические и технологические показатели материала.

**Ключевые слова:** газонаполненный материал, бутадиен-нитрильный каучук, поливинилхлорид, возвратные отходы, показатели.

Разработан полимерный материал с высокой концентрацией газовой фазы, рецептура которого построена на основе эластомера и термопласта – бутадиен-нитрильного каучука и поливинилхлорида, совместимых в широком диапазоне соотношений. Выбор данных полимеров обеспечивает газонаполненному полимеру комплекс таких свойств, как сочетание легкости и прочности, высокие эластичность и динамическая выносливость [1].

Одним из неоспоримых достоинств этого материала является возможность практически полной утилизации отходов, что обусловлено высоким содержанием термопластичного полимера – поливинилхлорида.

Для разработки принципов составления рецептур пенополимерных композиций на основе комбинации поливинилхлорида и бутадиен-нитрильного каучука с добавкой вулканизата возвратных отходов в качестве наполнителя исследовали модельные системы, содержащие, кроме полимеров, термостабилизаторы, ускоритель вулканизации, порофор.

Была изучена зависимость технологических свойств смесей и физико-механических показателей получаемых вулканизатов от содержания наполнителя. При дозировке измельченного наполнителя более 90 масс.ч. отходов (29%), замедляется образование гомогенной массы и, следовательно, возрастает длительность смешения. С увеличением содержания измельченного вулканизата повышается кажущаяся плотность, что связано с уменьшением относительного содержания порофора в смеси и возрастанием вязкости наполненной смеси. Это вызывает соответственно, повышение условной

прочности, сопротивления истиранию, некоторое снижение относительного удлинения вулканизата. Увеличение водопоглощения обусловлено, вероятно, большей пористостью.

Полученные данные согласуются с результатами планирования эксперимента методом наименьших квадратов [2,3]. Можно сделать вывод, что, увеличивая дозировку порофора при повышении содержания вводимого наполнителя, можно поддерживать постоянной кажущуюся плотность вулканизата.

Увеличение количества отходов при постоянном процентном содержании вулканизирующей группы и порофора ЧХЗ-21 существенно не влияет на показатели физико-механических свойств пеноматериала. Наряду с этим четко прослеживается зависимость кажущейся плотности вулканизата от степени сшитости каучука СКН-26 при прочих равных условиях. Кажущаяся плотность пеноматериала с содержанием серы и дифенилгуанидина 0,85; 1,7; 2,55 масс.ч. равна соответственно 179, 180, 250 кг/м<sup>3</sup> (содержание отходов 70 масс.ч.), что является результатом уменьшения степени расширения вулканизованной композиции после снятия давления при повышенной концентрации поперечных связей, пропорциональной количеству вулканизирующей группы каучука.

Даже при достаточно высоком содержании каучука (100 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ) в резиновую смесь можно ввести большое количество возвратных отходов без ухудшения физико-механических свойств.

Характерно, что при постоянном содержании порофора изменение количества каучука и возвратных отходов не влияет на кажущуюся плотность ячеистого материала.

Технологические свойства резиновых смесей с использованием возвратных отходов во многом зависят от количества вводимого каучука. Высокое содержание каучука и возвратных отходов ухудшает обрабатываемость резиновых смесей на вальцах. Очевидно, наблюдаемое явление связано с повышением вязкости резиновых смесей при увеличении доли каучука. Увеличение вязкости затрудняет распределение частиц в резиновой смеси, понижает способность к пластической деформации частиц, что, в свою очередь, ухудшает гомогенизацию резиновой смеси.

#### Література:

1. Берлин Л.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров / М.: Наука, 1980. -503 с.;
2. Нелимов В. В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов / М.: Наука, 1965.- 340 с. ;
3. Капавец И.Ф., Аникет А. А. Метод статистической обработки массовых промышленных испытаний в пластмассе, / Сборник трудов по синтетическим смолам и пластическим массам / М.: Наука, 1947. -520 с.

Н.В. ЖУКОВСЬКА, А.П. ПІДНЕБЕСНИЙ, к.е.н., К.Ю. ІЛЬІНА  
Державне підприємство  
«Науково-дослідний інститут «Еластик», м. Київ

## ОСОБЛИВОСТІ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕЛАСТИЧНИХ ФОРМ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИЛІКОНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ «ВІКСЕЛ»

Розроблені та відпрацьовані методи виготовлення еластичних форм з урахуванням використання силіконових композицій марок «ВІКСЕЛ-451», «ВІКСЕЛ-У», «ВІКСЕЛ-УВ». Проведено аналіз оцінки пріоритетних характеристик для всіх методів. За результатами проведеного аналізу вибрані оптимальні методи виготовлення еластичних форм.

**Ключові слова:** силіконова композиція «ВІКСЕЛ», майстер-модель, еластична форма, холодна вулканізація.

В світі щорічно зростає виробництво та споживання еластичних форм для тиражування виробів із різних матеріалів. Сфера застосування таких виробів дуже велика, а саме: мистецтво і ремесла; будівництво і декор; сувенірне виробництво.

Для швидкого тиражування вказаної продукції необхідна розробка еластичних матеріалів для виготовлення форм. В світовій практиці для створення еластичних форм широко використовують силіконові композиції холодного твердіння [1].

В ДП «НДІ «Еластик» були розроблені силіконові композиції для виготовлення форм серії «ВІКСЕЛ». Найважливішим технологічним показником таких композицій є швидкість проходження «холодної» вулканізації, яка визначається життєздатністю, тобто часом протягом якого композиція зберігає здатність текти і з нею можна проводити технологічні операції, а також часом затвердіння, після закінчення якого вулканізація втрачає клейкість і набуває гумоподібний стан.

В ході експериментальної роботи ставилося завдання розробки та вибору оптимальних методів виробництва еластичних форм, використовуючи силіконові композиції марок «ВІКСЕЛ-451», «ВІКСЕЛ-У», «ВІКСЕЛ-УВ», які мають різні технологічні та фізико-механічні показники. Основною перевагою композицій «ВІКСЕЛ-У» та «ВІКСЕЛ-УВ» є регулювання властивостей вулканізація шляхом зміни дози спеціального агента «ЕЛАР» за принципом, чим вище доза «ЕЛАР», тим більша еластичність і стійкість до надриву [2].

Залежності від типу майстер-моделі і марки застосовуваної композиції були відпрацьовані наступні методи виготовлення силіконових форм:

- Метод повної заливки.
- Комбінований метод.
- Метод виготовлення двошарових каркасних блокових форм.
- Метод виготовлення багатосторонніх форм.
- Метод виготовлення тришарової форми.

Відпрацьовані методи виготовлення еластичних форм з урахуванням властивостей силіконових композицій «ВІКСЕЛ» дозволяють отримувати форми різної складності, потребують різних затрат часу на їх виготовлення, а головне впливають на якість тиражованої продукції. Тому для визначення найбільш оптимального методу виготовлення форм був використаний метод оцінки на основі функціонально-вартісного аналізу (ФВА). Суть ФВА полягає у відборі кількох пріоритетних характеристик загальних для всіх методів і виставлення по ним інтегральних рейтингів.

За результатами проведеного аналізу, видно, що найбільшу кількість балів набрали методи багатосторонніх форм та метод тришарових форм. Ці методи є найбільш оптимальними для виробництва складних силіконових форм всі сторони яких є робочими. Саме метод багатосторонніх форм та метод тришарових форм забезпечують можливість виробництва форм в два прийоми, вони є найбільш простими і вигідними в плані застосування у таких сферах, як мистецтво і ремесла, будівництво і декор, археологія та палеонтологія.

Проведений аналіз різних методів виготовлення силіконових форм може бути використаний при організації виробництва.

#### Література:

1. Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. / Л.: Химия, 1975. – 22с.
2. «Трёхкомпонентные силиконовые композиции «ВИКСЭЛ». Инструкция по изготовлению гибких форм» - Киев, ГосНИИ «Эластик».

УДК 678.02

Е.Д. ПЫЖОВА, С.С. ОЛЕХ, К.С. ГРЫНЬКИВ, Н.В. САВЕЛЬЕВА, к.т.н.  
Государственное предприятие  
«Научно-исследовательский институт «Эластик», г. Киев

#### РАЗРАБОТКА ПОРИСТОГО САМОЗАТУХАЮЩЕГО МАТЕРИАЛА

Изучены процессы горения на основе этилен-пропиленового (СКЭПТ) и бутадиен-стирольного (СКС-30 АРКМ-15) полимеров. Подобраны наполнители и антипирены для уменьшения горючести материала.

**Ключевые слова:** самозатухающий пористый материал, этилен-пропиленовый и бутадиен-стирольный каучук, антипирены.

На основании результатов изучения процессов горения различных полимеров установлено, что самозатухание материалов происходит при:

- наличии веществ, которые способствуют обугливанню резины и образованию на ее поверхности слоя, затрудняющего поток воздуха, газов и тепла через поверхность;

- испарении с его поверхности большого количества негорючих частиц, при выделении незначительного количества горючих низкомолекулярных продуктов, при образовании на поверхности защитных полимерных пленок, не поддерживающих горения;

- наличии веществ, которые различаются при повышении температуры с выделением негорючих газов и паров, поступающих в зону горения и препятствующих доступу кислорода в зону горения и к поверхности полимерного материала, и тем самым препятствующих воспламенению материала [1].

Сочетание фосфорсодержащих пластификаторов, оксидов металлов, минеральных наполнителей позволяет получить полимерные материалы с высокими эксплуатационными показателями и пониженной пожарной опасностью.

Для самозатухания резин в них вводят большое количество наполнителей с малой теплопроводностью.

Введение антипиренов замедляет или предотвращает горение полимеров. Совместное присутствие в полимерном материале соединений, содержащих галогены и фосфор, сурьму и фосфор более эффективно, чем индивидуальные соединения [2]. Для разработки самозатухающего материала выбрана каучуковая основа: этилен-пропиленовая (СКЭПТ) и бутадиен-стирольная (СКС-30 АРКМ-15). В качестве наполнителя выбран каолин, имеющий малую теплопроводность.

Для уменьшения горючести применяли галогенсодержащие парафины (хлорпарафин марки 1100) и вещества, ингибирующие разрастание пламени (трехокись сурьмы  $SbO_3$ ). Упомянутые добавки вводились в исследуемые резиновые смеси следующим образом (табл.).

Таблица

№№ п/п	Наименование ингредиента	Шифр резиновых смесей на 100 мас.ч. каучука						
		1	2	3	4	5	6	7
1.	Трехокись сурьмы	18	20	23	24	25	27	28
2.	Хлорпарафин ХП-1100	28	26	22,50	22	21	19	18

Исходя из результатов испытаний была выбрана оптимальная композиция трехокиси сурьмы (23 мас.ч. на 100 ч каучука) и хлорпарафина ХП-1100 (22,50 мас.ч. на 100 ч каучука). Разработанный пористый самозатухающий материал отвечает требованиям ГОСТ 28779-90.

#### Литература:

1. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины.
2. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов.



R. MILOTSKYI, F. PONCIN-EPAILLARD, D. DEBARNOT  
LUNAM Université, UMR Université du Maine, CNRS 6283, Le Mans, France  
[Roman.Milotskyi.Etu@univ-lemans.fr](mailto:Roman.Milotskyi.Etu@univ-lemans.fr)

## DEVELOPMENT OF UNSATURATED POLYESTERS

У даній роботі описується процес отримання поліефірної смоли на основі вторинного поліетилентерефталату. Отриманий полімер був вивчений за допомогою різних механічних випробувань, а результати були зіставлені з аналогом.

**Ключові слова:** поліефірна смола, етерифікація, вторинний поліетилентерефталат, механічні властивості.

В данной работе описывается процесс получения полиэфирной смолы на основе вторичного полиэтилентерефталата. Полученный полимер был изучен помощью различных механических испытаний, а результаты были сопоставлены с аналогом.

**Ключевые слова:** полиэфирная смола, этерификация, вторичный полиэтилентерефталат, механические свойства.

In this paper the process of development of polyesters is based on secondary polyethyleneterephthalate is described. Obtained resin is studied by different mechanical tests and the results were compared with an analogue.

**Keywords:** polyester resin, esterification, secondary polyethylene terephthalate, mechanical properties

Unsaturated polyesters is a group of thermosetting polymers with the reactive group - CH = CH-. Most often unsaturated polyesters are obtained by the reaction of polycondensation of dicarboxylic acids with polyhydric alcohols[1].

The advantage of polyester resins is that in the cured state they show themselves as excellent structural materials having high strength, hardness, wear resistance, excellent dielectric properties, high chemical resistance, environmental safety during operation. Some mechanical properties of polyester resins used in conjunction with fiberglass approach their properties to structural steels or even exceed them[2].

Thus, we are interested to develop a technology for producing an unsaturated polyester resin, and explore the properties of the products based on it. The main task is to use the secondary PET feedstock. A possible solution to this problem is the transesterification reaction of secondary polyethylene terephthalate with diethylene glycol[3].

We have developed a process for preparing unsaturated polyester resins based on products of glycolysis recycled polyethylene terephthalate. As polymeric materials, the sliced polyethylene terephthalate bottles of various colors were used, that were heated with an diethylene glycol at a temperature of 220-240° C and then subjected to the esterification with maleic anhydride. The resulting polyester may be blended with styrene as well as various monomers such as oligoester acrylates. Curing of the resin is carried out by standard methods for polyester resins with organic peroxide and accelerator on the basis of metals of variable valence. Physico -

mechanical properties of the developed resin significantly exceed currently used polyester resins. (see Table).

Table. Comparison of two different resins.

Index	Linitop-23	Obtained resin
Transverse stress, MPa	68-98	70-95
Impact strength, kJ/m <sup>2</sup>	6-12	9-14
Martens heat resistance temperature, °C	45-55	65-80

The recycling of PET waste through glycolysis was successfully performed, by cracking the polyester into monomers. Polyesterification of these monomers with maleic anhydride was investigated to obtain an unsaturated polyester resin. It may be concluded from the above results that it is possible to reuse PET waste in a valuable manner by synthesising new chemicals and materials with the right properties for its commercial application.

#### Literature:

1. Farahat MS, Abel-Azim AA, Abdel-Raowf ME (2000) Modified unsaturated polyester resins synthesized from poly(ethylene terephthalate) waste. 1. Synthesis and curing characteristics. *Macromol Mater Eng* 283:1–6
2. Ikladios NE (2000) Recycling of poly(ethylene terephthalate): identification of glycolysis products. *J Elastom Plastics* 32: 140–151
3. Ghaemy M, Behzadi F (2002) Unsaturated polyester from glycolyzed PET recycled from post-consumer soft-drink bottles. *Iran Polymer J* 11:77–83

УДК 66.081.6-278

І.А. БУРТНА, к.т.н., О.О. ГАЧЕЧІЛАДЗЕ, к.фіз.мат.н.,  
Л.І. РУЖИНСЬКА, к.т.н., М.М. МУРАШКО

Національний технічний університет України "Київський політехнічний  
інститут", "Valentis int.ltd", м.Київ

### ВИДИ ДИФУЗІЇ В ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАНАХ

Показані види дифузії при різних ступенях набухання полімеру. Досліджені кінетичні процеси розчинення полярних і неполярних молекул в неполярних полімерних мембранах на основі синтетичного каучуку.

Показаны виды диффузии при различных степенях набухания полимера. Исследованы кинетические процессы растворения полярных и неполярных молекул в неполярных полимерных мембранах на основе синтетического каучука.

Types of diffusion at different stages of swelling of the polymer is shown. The kinetic processes of dissolution of polar and nonpolar molecules in nonpolar polymer membranes based on synthetic caoutchouc.

**Ключові слова:** полімерна мембрана, механізми дифузії, полярні і неполярні молекули.

Існує безліч прикладів, що підтверджують важливість визначення механізмів міграції невеликих молекул в тілі мембрани. Одним з них є технологія розділення та / або сепарація органічних рідин. Для ефективного застосування полімерних мембран дуже важливо знати фізичні процеси, що протікають під час проникнення молекул рідини в мембрану. Їх можна розділити на два основні процеси: термодинамічні та кінетичні [1,2].

Вибіркова сорбція або взаємне змішання молекул пенетранта з макромолекулами полімерної мембрани, на думку багатьох дослідників, є домінантним процесом, що забезпечує напівпроникність мембран під час первопарації [3,4]. Саме в зоні фази розчинення протікають основні термодинамічні та кінетичні процеси. Однією з основних фізичних величин, що визначають величину швидкості пересування молекул розчинника під час сорбції є коефіцієнт дифузії.

Метою даної роботи було визначення фізичних механізмів переносу полярних і неполярних молекул з урахуванням динаміки кінетичних параметрів, які супроводжують вибірку сорбцію. Для цього були проведені дослідження на експериментальній установці (рис. 1) по сорбції і десорбції органічних речовин.

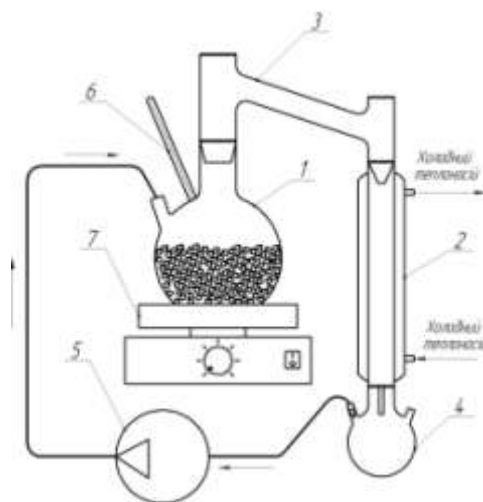


Рис. 1. Схема експериментальної установки:

- 1 – колба з мембранними насадками; 2 – холодильник-конденсатор; 3 – міст;  
4 – колба для регенованого розчинника; 5 – компресор; 6 – термометр; 7 – колбо-нагрівач

Виходячи с поставлених задач для мембранної насадки були обрані полімерні гнучкі, непористі, симетричні, неполярні мембрани з синтетичного кремнійорганічного каучуку товщиною 1.5 мм, у вигляді порожнистих циліндрів. Даний тип мембран різної модифікації і товщини є досить перспективним для промислового використання. Розміри одного мембранного елементу стандартні для всіх 8x8 мм по висоті і зовнішньому діаметру

відповідно. В якості розчинників обиралися ті речовини, які в першу чергу широко використовуються в промисловості такі як ацетон, гексан, декан, дихлоретан.

Мембранна насадка завантажувалася в установку з визначеним розчинником і витримувалася рівні проміжки часу. По закінченню визначеного проміжку часу, розчинник видалявся, а мембранні насадки зважувалися. Точність ваг складає  $10^{-4}г$ . Процес поглинання проходив у декілька етапів до повного насичення насадки при кімнатній температурі ( $20\text{ }^{\circ}C$ ) і атмосферному повітрі.

Після закінчення усіх запланованих процесів сорбції у відповідних розчинниках і зважування після кожного циклу починають процес десорбції насичених мембран.

Десорбція починалася із завантаження мембран в установку. Далі за допомогою колбо-нагрівача відбувалось підвищення температури до  $70\text{ }^{\circ}C$  і вмикався компресор. Як і в процесі сорбції через однаковий визначений проміжок часу визначалася маса мембранної насадки. Процес проходив до повного відновлення розмірів та маси мембранних елементів. Після закінчення десорбції таким же чином проводилися наступні експерименти з використанням мембранної насадки насиченої іншими розчинниками.

Перш ніж перейти до обговорення результатів, необхідно дати роз'яснення з приводу підбору розчинників. Крім того, що вони широко використовуються в промисловості, два з них мають високі значення молярних параметрів розчинення Хансена з просторовою структурою, а два інші є представники класу алканів, з нульовою полярністю і лінійно-плоскої морфологією. Такий вибір розчинників дозволяє спостерігати різкі відмінності в кінетиці сорбції, а також у механізмах перенесення молекул розчинника.

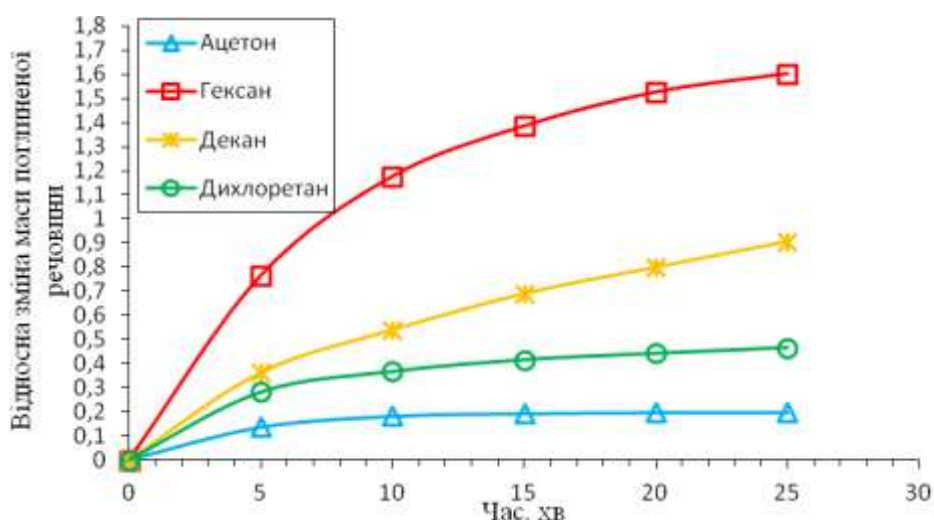


Рис. 2. Графік залежності відносної зміни маси поглиненої речовини від часу.

Аналізуючи графік рис. 2 можна сказати, що і ступінь набухання мембрани і швидкість набухання різуче менше, коли як розчинник застосовували ацетон

і дихлоретан, ніж, коли як розчинники застосовувалися декан і гексан. Причому рівень набухання для цих розчинників продовжував повільно збільшуватися так само, як і для дихлоретану, тоді як для ацетону вже через 15 хвилин досяг максимального значення. Слід зазначити, що у гексана і декана величина полярного параметра розчинності Хансена дорівнює нулю.

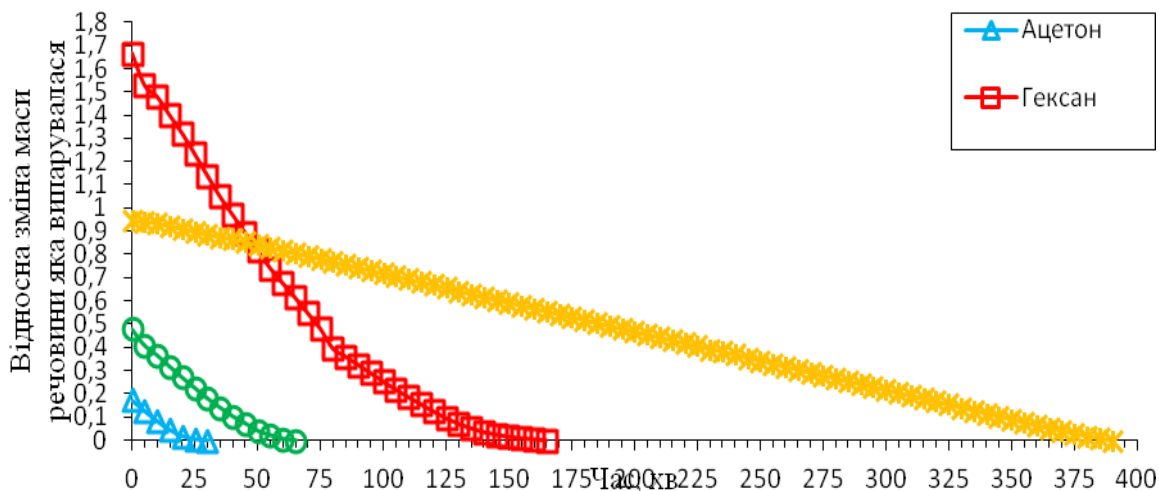


Рис. 3. Графік залежності відносної зміни маси речовини яка випарувалася від часу

Криві десорбції показали цікаві результати: тривалість процесу десорбції для декану склала 6,5 годин, для гексану 2,5 години, що стосується дихлоретану і ацетону, то десорбція в першому випадку за тривалістю майже збігається з часом сорбції, а для ацетону процес десорбції завершується вже через 20 хвилин. Виходячи з форми кривих сорбції та десорбції, можна припустити, що для полярних розчинників ступінь набухання незначна. Тобто, сили взаємодії між молекулами розчинника і структурними елементами полімеру не достатні для значної деформації макромолярної матриці полімер. Швидкість дифузії молекул розчинника менша, ніж швидкість релаксації матриці. Очевидно, що для термодинамічної системи неполярний полімер – полярні розчинники (ацетон, дихлоретан), кінетичні процеси підкоряються законам Фіка. Діаметрально протилежна ситуація спостерігається для неполярних, лінійних алканів (гексан, декан). Тут спостерігаються значні ступеня набухання, особливо при розчиненні гексану. Можна припустити, що у випадку з гексаном має місце значна деформація матриці полімеру. Швидкість дифузії молекул гексану перевищує швидкості релаксації. Таким чином, ми маємо т.зв. не Фіковську дифузію або дифузію II типу. Випадок з деканом можна віднести до типу аномальної дифузії, коли швидкість дифузії і швидкість релаксації приблизно рівні.

Можна було спостерігати, що неполярні розчинники добре розчиняються в неполярному полімері. Причому більшій низькомолекулярний гексан викликає набагато сильнішу деформацію матриці і як наслідок цього, високу ступінь набухання полімеру. В той час, як полярні розчинники визивають порівняно слабку деформацію матриці полімеру і слабку набухання полімеру.

## Література:

1. Буртна І. / Процеси переносу в полімерних мембранах. Частина 3. І. / Буртна, О. Гачечіладзе / Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 6, №6 (66). – С.4-7.
2. Буртна І. / Процеси переносу в полімерних мембранах. Частина 2 / І. / Буртна / Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 2, № 11 (62). – С.41-44.
3. Буртна І. / Процеси переносу в полімерних мембранах. Частина 1 [Текст] / І. Буртная, Л. Ружинська, О. Гачечіладзе, М. Шафаренко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 1, № 6 (61). – С. 4-6.
4. Shao D., Huang R.Y.M. / Polymeric membrane Pervaporation. [Текст] / Department of Chemical Engineering University of Waterloo, Ont, Canada. – 2006.- P.162-175.

УДК 544.72

О.В. МИРОНЮК, к.т.н., П.В. СІВОЛАПОВ, А.В. ПРИДАТКО  
Національний технічний університет України  
"Київський Політехнічний Інститут"

### МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВОЇ ЕНЕРГІЇ ГІДРОФОБНИХ ПОРОШКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Запропоновано метод визначення гідрофільності, параметрів поверхневої енергії та кута змочування водою гідрофобних порошкових полімерних матеріалів. Сформульовано підхід для визначення зазначених параметрів з використанням методик Уошберна та Оуенса-Вендта. Результати роботи можуть бути використані в промисловості порошкових фарб, полімерних прес-порошків, тощо.

**Ключові слова:** поверхнева енергія, полімерні порошкові матеріали, метод Оуенса-Вендта.

Полімерні матеріали в порошковій формі знайшли широке застосування в галузі порошкових фарб. Перетворення цього напівпродукту на покриття здійснюється за рахунок нанесення дисперсного матеріалу на металічні поверхні з наступним плавленням. Порошки таких матеріалів як, наприклад, політетрафторетилен є звичайною сировиною для тефлонових виробів, які одержуються методом пресування. Існують приклади композиційних порошкових матеріалів, в яких полімер виконує роль зовнішньої захисної оболонки – наприклад, вкритий поліетиленом нікель використовується в якості основи для створення магнітних рідин.

Оцінка енергетичних властивостей поверхні таких матеріалів являє собою досить складну задачу, оскільки звичайні методи, засновані на визначенні швидкості фільтрації води та неполярної рідини або швидкості їх капілярного підняття у тонкому шарі матеріалу не можуть бути застосованими в даному випадку. Це зумовлено виникненням зворотньої капілярної сили при контакті таких матеріалів з водою, що призводить до її виштовхування з капілярів і, таким чином, робить визначення необхідних параметрів неможливим [1]. Метод адгезійної стрічки також не може бути застосованим для одержання достовірних значень кута змочування поверхні матеріалу, оскільки в цьому випадку шорсткість поверхні вносить значну похибку вимірювання.

Метою даної роботи є розробка методу визначення енергетичних характеристик поверхні дисперсних полімерних матеріалів.

Теоретичною основою методу є поєднання підходу Уошберна для визначення швидкості капілярної фільтрації в пористих тілах та методу Оуенса-Вендта [2]. В якості рідин порівняння для визначення можуть бути використані речовини з пониженим, у порівнянні з водою, поверхневим натягом: спирти, аліфатичні та ароматичні вуглеводні.

Першим етапом для досягнення мети визначення є встановлення кута змочування порошку рядом рідин за відомим рівнянням Уошберна:

$$\frac{h^2}{t} = \frac{r \cdot \sigma \cdot \cos \Theta}{2\eta} \quad (1)$$

де  $h$  - висота капілярного підняття, м;  $t$  - час підняття, сек.;  $r$  - радіус капіляру, м;  $\cos \Theta$  - косинус кута змочування;  $\eta$  - динамічна в'язкість змочуючої рідини, Па\*с;  $\sigma$  - поверхневий натяг рідини, що змочує порошок, Н/м.

В наведеному рівнянні присутні два невідомих параметри: значення косинуса змочування, яке нам необхідно визначити, та радіус капілярів матеріалу. Другий параметр у випадку порошкових матеріалів залежить від таких факторів як форма частинок порошку, наявність локальних неоднорідностей щільності упаковки частинок та загальна пористість матеріалу. Безпосереднє визначення цього параметру є проблематичним а уникнути цієї необхідності можна наступним чином. З урахуванням того, що існують рідини з надзвичайно низькими значеннями поверхневого натягу (наприклад, гексан), припускають що кут змочування цією рідиною поверхні матеріалу близький до 0. Тоді, для цього матеріалу  $\cos \Theta \approx 1$ . В цьому випадку, рівняння Уошберна може бути переписане для двох рідин (2), при умові заданої висоти капілярного підняття (в ход експерименту реєструється час процесу).

$$\cos \theta = K \times \frac{t_{\bar{a}}}{t_0}; K = \frac{\sigma_{\bar{a}} \cdot \eta_0}{\sigma_0 \cdot \eta_{\bar{a}}} \quad (2)$$

де індекс „г” відповідає гексану, а індекс „0” - другій обраній для випробування рідині.

Для підвищення точності методу рекомендується визначити кути змочування поверхні порошкового матеріалу рядом рідин, здатних до капілярного підняття в досліджуваному матеріалі.

Після одержання цих даних використовується рівняння Оуенса-Вендта для визначення загального значення та компонентів поверхневої енергії полімерних матеріалів (3), (4).

$$\frac{\sigma_{\delta} \cdot (\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_{\delta}^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_{\delta}^P}}{\sqrt{\sigma_{\delta}^D}} \cdot \sqrt{\sigma_{\delta\hat{a}}^P} + \sqrt{\sigma_{\delta\hat{a}}^D} \quad (3)$$

$$\sigma_{\delta} = \left(\sqrt{\sigma_{\delta}^P}\right)^2 + \left(\sqrt{\sigma_{\delta}^D}\right)^2; \sigma_{\delta\hat{a}} = \left(\sqrt{\sigma_{\delta\hat{a}}^P}\right)^2 + \left(\sqrt{\sigma_{\delta\hat{a}}^D}\right)^2 \quad (4)$$

де  $\sigma_{\delta}$  - поверхневий натяг рідини, мН/м;  $\sigma_{\delta\hat{a}}$  - поверхнева енергія твердого тіла, мН/м; індекси "D" та "P" відповідають дисперсійній та полярній складовим поверхневої енергії фаз.

Визначення зручно проводити використовуючи графічний метод. При

цьому за віссю абсцис відкладають співвідношення  $\frac{\sqrt{\sigma_{\delta}^P}}{\sqrt{\sigma_{\delta}^D}}$  для кожної

конкретної рідини, а за віссю ординат – відповідні значення  $\frac{\sigma_{\delta} \cdot (\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\sigma_{\delta}^D}}$ . Таким

чином,  $\sqrt{\sigma_{\delta\hat{a}}^P}$  визначається як тангенс кута нахилу прямої, а  $\sqrt{\sigma_{\delta\hat{a}}^D}$  - як відрізок, який вона відтинає в точці дотикання від вісі ординат. Кут змочування водою матеріалу може бути визначений екстраполяцією одержаної прямої до перетину з нормаллю до вісі абсцис, яка будується від відповідного координатам води значення та наступним вирішенням рівняння координат ординати точки перетину, або використати підхід, запропонований в [3].

Таким чином, запропоновано метод розрахунку значення кута змочування водою та оцінки параметрів поверхневої енергії дисперсних полімерних матеріалів, який не потребує викоистання води в якості дослідної рідини. Точність методу залежить від кількості дослідних рідин. При умові використання значної кількості рідин відносна похибка визначення може складати не більше 1 град.

#### Література:

1. Loeb, G.I. / Modern approaches to wettability [Text]/ G.I. Loeb, M.E. Schrader// HRG. – 1992. – P. 1-27.
2. Hansen, K. / The Measurement of Surface Energy of Polymers by Means of Contact Angles of Liquids on Solid Surfaces // University of Oslo, Norway. – 2004. – 12 p.
3. А.В. Миронюк, А.В. Придатко, П.В. Сиволапов, В.А. Свидерский / Особенности оценки смачивания полимерных поверхностей // Восточно-европейский журнал передовых технологий. - № 1/5, (67), 2014. – С. 23-26.



О.С. ШАДРІКОВ

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут», Київ

## ЗМІНА МОДИФІКУВАННЯМ ПЕВНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЛИНОПТИЛОЛІТУ

Проведено модифікацію азотною кислотою природного цеоліту – клиноптилоліту. Визначено параметри питомої поверхні, об'єму пор та їх еквівалентного діаметру на аналізаторі питомої поверхні NOVA 2200e Quantachrome Instruments. Побудовано графіки зміни параметрів поверхні від концентрації кислоти. Описані процеси та наслідки впливу кислоти.

**Ключові слова:** клиноптилоліт, модифікація, азотна кислота, питома поверхня, діаметр пор, катіон.

Проведена модифікація азотною кислотою природного цеоліта – клиноптилоліта. Определены параметры удельной поверхности, объема пор и их эквивалентный диаметр на анализаторе удельной поверхности NOVA 2200e Quantachrome Instruments. Построены графики изменения параметров поверхности от концентрации кислоты. Описаны процессы и последствия воздействия кислоты.

**Ключевые слова:** клиноптилолит, модификация, азотная кислота, удельная поверхность, диаметр пор, катион.

Modification of nitric acid of natural zeolite – clinoptilolite has been made. The parameters of the specific surface area, pore volume and the equivalent diameter on the specific surface area analyzer NOVA 2200e Quantachrome Instruments has been defined. The graphs change the surface of the acid concentration has been constructed. Describes the processes and effects of acid has been described.

**Keywords:** clinoptilolite, modification, nitric acid, specific surface area, pore diameter, cation.

Природні сорбенти використовуються у багатьох промислових технологіях. Властивості сорбентів: адсорбційна ємність, регенерація, фільтрувальна можливість та каталітична активність – різні і не всі вони у своєму стані відповідають вимогам.

Щоб надати природнім сорбентам бажані оптимальні фізичні, каталітичні, адсорбційні властивості їх необхідно активувати, модифікувати. У цьому випадку широке використання знайшли методи обробки неорганічними речовинами [1].

Досліджувався природній цеоліт – клиноптилоліт (Закарпатська обл., Сокирницьке родовище). Клиноптилоліт – мінерал класу мікропористих алюмосилікатів, у внутрішньо кристалічному каркасі котрого розміщені обмінні катіони металів та молекули води.

Наважки мінералу були модифіковані: 50 г конкретної фракції (0,01 - 0,63 мкм) обробляли 1, 3, 6, 8 молями азотної кислоти. Вміст колби кип'ятили на протязі 6 годин при температурі 110°C. Після кип'ятіння промивали

дистильованою водою до нейтрального рН. Далі наважки сушили до постійної маси.

Параметри питомої поверхні часток, розподіл пор за об'ємом та діаметр визначали методом БЕТ на аналізаторі питомої поверхні NOVA 2200e Quantachrome Instruments, що заключається у сорбції та десорбції рідкого азоту при температурі 77 К.

Як видно з рисунку, при кислотному модифікуванні порошкоподібного клиноптилоліту питома поверхня по азоту спочатку зростає, потім приймає максимальне значення при модифікації трьома молями азотної кислоти у порівнянні із вихідною не модифікованою наважкою, що свідчить про зміну структури решітки: збільшуються порожнини, пористість, адсорбційна ємність та число активних центрів поверхні.

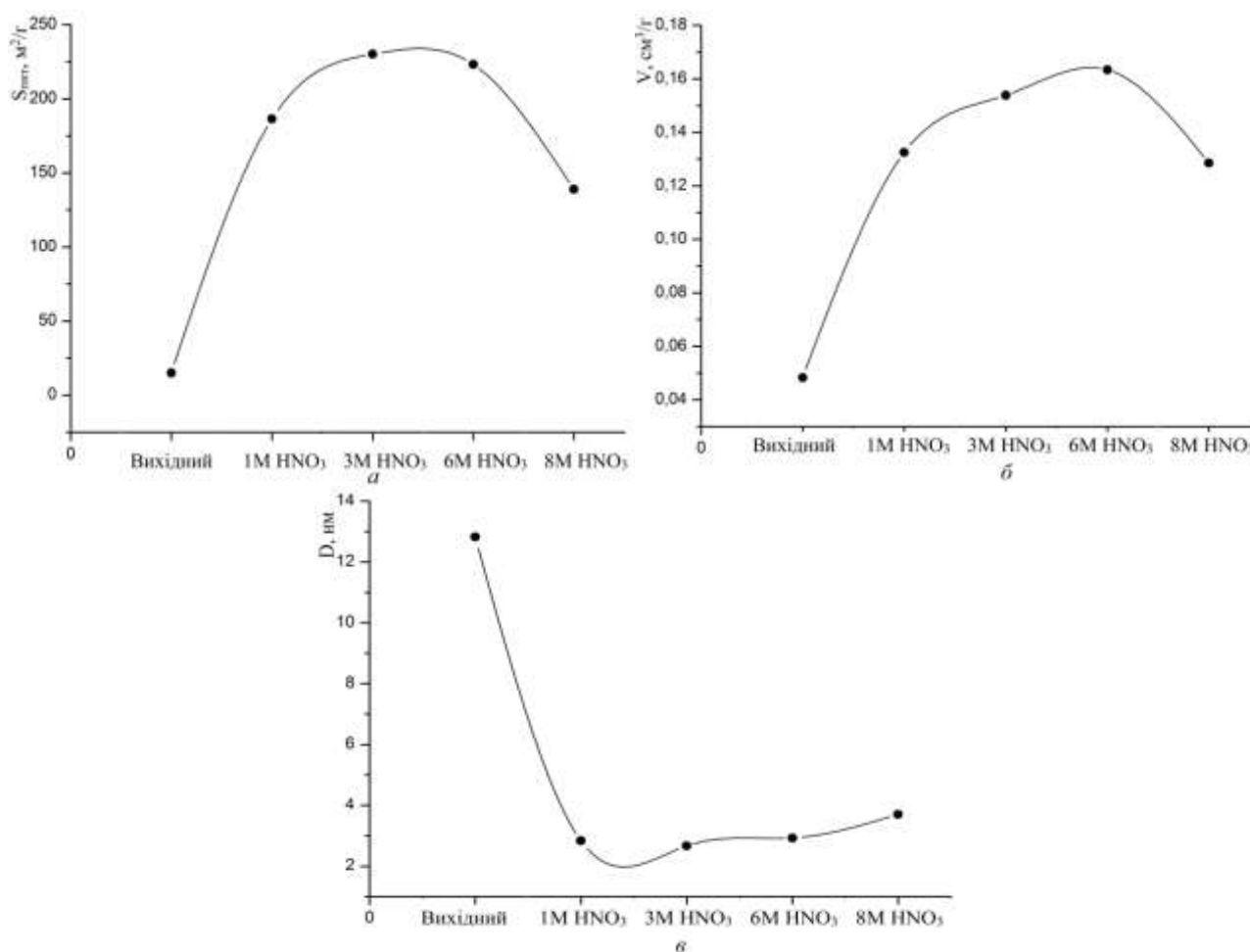


Рис. Графіки зміни параметрів порошкоподібного клиноптилоліту:  
а) питомої поверхні; б) сумарного об'єму пор; в) середнього еквівалентного діаметру пор вихідного та модифікованих наважок клиноптилоліту

При збільшенні концентрації азотної кислоти (6 і 8) спостерігаємо, що величина питомої поверхні падає. Це явище можна пояснити тим, що збільшується активність дії кислоти на мінерал і відбувається більше вимивання структурних катіонів металів.

Процес модифікації проходить декатіонуванням та деалюмуванням, що призводить до заміщення обмінних катіонів металів іонами водню, утворюючи Н – цеоліт, а також розрив зв'язків – Si – O – Al –, – Al – O – Al – з утворенням нових активних центрів трьох координованих атомів алюмінію та гідроксильних груп. Протони гідроксильних груп скоріше ж збільшують кількість кислотних центрів [2].

У результаті модифікування мінералів можна отримувати сорбенти з певними текстурними та структурними характеристиками.

#### Література:

1. Арипов Э.А. / Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование / Э.А. Арипов.: изд. “ФАН” – Ташкент, 1970. – 252с.

2. Бельчинская Л. / Адсорбционно – структурные, ионообменные и каталитические характеристики природного и модифицированного сорбента сокирницкого месторождения / Л. Бельчинская, О. Стрельникова, Н. Ходосова, Ф. Ресснер // ХФТП – 2013. – 4, №4. – С. 420 – 426.

УДК 621.375.826

О.І. КОВАЛЕНКО, О.Г. ОСЬМАКОВ, доц., О.М. ШНИРУК, Л.А. НУДЧЕНКО  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

### ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО–МЕХАНІЧНИХ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВТОРИННОГО ПЕТФ.

Доцільною є вторинна переробка ПЕТФ упаковок, що не тільки є екологічно безпечною, а й економічно вигідною. За основу було взято ПЕТФ пляшку, що була представлена як сукупність трьох складових частин. З складових було сформовано ряд композицій. Композиції попередньо піддавалися криогенній обробці рідким азотом. Застосували теорію багатофакторного експерименту для оцінки фізико – механічних та теплофізичних властивостей вторинного ПЕТФ.

**Ключові слова:** поліетилентерефталат, вторинна переробка, композиції, криогенна обробка, рециклінг відходів.

ПЕТФ – поліетилентерефталат – продукт поліконденсації терефталевої кислоти, що виготовляється на основі смол, здобутих з нафти шляхом складного хімічного процесу. На даний момент він займає провідне місце серед пакувальних матеріалів, адже тара з ПЕТФ відрізняється прозорістю, легкістю, міцністю, високою герметичністю, може набувати складної геометричної форми та на 100 % підлягає утилізації. З ПЕТФу виготовляють різноманітні пляшки, плівку, що застосовують у харчовій промисловості, аморфні ПЕТФ плівки тощо. З огляду на таку широку номенклатуру виробів з цього матеріалу

стає зрозумілим питання щодо утилізації використаної упаковки. Найбільш доцільною є вторинна переробка ПЕТФ упаковок, що не тільки є екологічно безпечною, а й економічно вигідною. Адже ПЕТФ гранулянт, що нині закупається Україною за кордоном є доволі дорогим продуктом, а той, що може бути отриманий шляхом вторинної переробки майже не відрізняється за фізико – механічними та теплофізичними властивостями від первинного ПЕТФу.

Зважаючи на переваги вторинної переробки ПЕТФ упаковки було проведено ряд дослідів вторинної переробки. За основу було взято ПЕТФ пляшку, що була представлена як сукупність трьох складових частин: горловини, донця та бічних поверхонь. Такий поділ зумовлено тим, що горловини та донця пляшок мають товщину 1 – 4 мм та неорієнтовану більш кристалічну структуру, а бічні частини виготовляються з аморфного орієнтованого полімеру, що має високу стійкість до розтріскування, значну гнучкість та ударну в'язкість, товщина стінки коливається в межах 0,3 – 1,2 мм. З цих складових було сформовано ряд композицій:

- вторинний ПЕТФ – серединки;
- вторинний ПЕТФ – серединки + донця + горловини (крупна фракція);
- вторинний ПЕТФ – серединки + донця + горловини (середня фракція);
- вторинний ПЕТФ – донця + горловини (крупна фракція);
- вторинний ПЕТФ – донця + горловини (середня фракція);
- вторинний ПЕТФ – серединки охолоджені (крупна фракція);
- вторинний ПЕТФ – серединки охолоджені (середня фракція);
- вторинний ПЕТФ – серединки + донця + горловини охолоджені (крупна фракція);
- вторинний ПЕТФ – серединки + донця + горловини охолоджені (середня фракція);
- вторинний ПЕТФ – донця + горловини охолоджені (крупна фракція);
- вторинний ПЕТФ – донця + горловини охолоджені (середня фракція).

Охолоджені композиції попередньо піддавалися криогенній обробці рідким азотом (температура азоту –  $176^{\circ}\text{C}$ ) та подрібненню на молотковій дробарці. Інші – подрібненню на роторно–ножовій дробарці. Загалом усі композиції підлягали вакуум – сушінню при температурі  $160^{\circ}\text{C}$ . Для усіх композицій дослідження фізико – механічних властивостей (ФМВ) було проведено по групам:

- залежність твердості від решти ФМВ;
- залежність ударної в'язкості від решти ФМВ;
- залежність руйнівної напруги при розтягу від решти ФМВ; залежність межі міцності на згин від решти ФМВ;
- залежність межі міцності на стиск від решти ФМВ.

Вихідними даними для дослідження фізико – механічних властивостей були:

- твердість (одиниці шкали) ;
- ударна в'язкість ( $\text{кДж/м}^2$ );
- руйнівна напруга при розтягу (МПа);
- межа міцності на згин (МПа); межа міцності на стиск (МПа).

Обробка вихідних даних здійснювалась для усіх груп по всіх композиціях та для первинного ПЕТФу.

Застосовуючи теорію багатофакторного експерименту отримали математичні моделі.

$$\hat{y} = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_0$$

де  $b_1, b_2, b_3, b_4$  - числові коефіцієнти рівняння регресії, що характеризують вплив відповідних властивостей на досліджувану (залежну) властивість;

$b_0$  - числовий коефіцієнт, що характеризує початковий запас досліджуваної властивості

$x_1, x_2, x_3, x_4$  - відповідні рівні фізико – механічних чи теплофізичних властивостей, що змінюються в залежності від композицій, у безвимірній системі координат;

Моделі піддавалися наступному аналізу щодо відповідності моделі первинного ПЕТФу.

Результати досліджень зведено в табл. 1

Таблиця 1. Результати досліджень фізико – механічних властивостей

Властивості		Ударна в'язкість, кДж/м <sup>2</sup>	Руйнівна апруга при розтягу, МПа	Межа міцності на згин, МПа	Межа міцності на стиск, МПа	Твердість, од.шкали
Твердість	Первинний	-18,8	20,86	15,38	-38,56	-
	Композиція 1	-11,44	31,598	13,828	-37,964	-
Ударна в'язкість	Первинний	-	0,5	0,689	-0,94	0,3936
	Композиція 2	-	0,434	0,89	-1,2	0,372
Руйнівна апруга при розтягу	Первинний	-11,949	-	9,334	-23,348	-11,95
	Композиція 1	-12,32	-	10,28	-22,3	-10,7
Межа міцності на згин	Первинний	-17,9	20,309	-	-39,1	-17,96
	Композиція 2	7,717	16,58	-	-43,68	-10,96

Тут: Композиція 1 - вторинний ПЕТФ (серединки)

Композиція 2 - вторинний ПЕТФ (денця + горловини охолоджені (крупна фракція))

Крім фізико - механічних властивостей для виробу значну роль відіграють теплофізичні. Для них також були проведені дослідження, вихідними даними у цьому випадку стали:

- коефіцієнт теплопровідності  $\lambda$  (Вт/м К);
- коефіцієнт температуропровідності  $a$  (м<sup>2</sup>/с);

- коефіцієнт об'ємної теплоємності  $C_v$  (кДж/кг м<sup>3</sup>);
- об'ємна маса  $\rho$  (кг/м<sup>3</sup>).

У даному дослідженні розглядаються наступні групи залежностей:

- $\lambda=f(a, C_v, \rho)$ ;
- $a=f(\lambda, C_v, \rho)$ ;

Після проведення аналогічної обробка даних шляхом побудови математичних моделей у вигляді рівнянь регресії, були отримані наступні результати (Таблиця 2):

Таблиця 2. Результати досліджень теплофізичних властивостей

Властивості		Коефіцієнт температуропровідності, м <sup>2</sup> /с	Коефіцієнт теплоємності, кДж/кг м <sup>3</sup>	Об'ємна маса, кг/м <sup>3</sup>	Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м К
Досліджувана властивість	Первинний	-0,0029	-0,099	0,0015	-
	Композиція 1	-0,00167	-0,01	0,002	-
Коефіцієнт теплопровідності	Первинний	-	-1,04*10 <sup>-7</sup>	-7,075*10 <sup>-7</sup>	4,5*10 <sup>-10</sup>
	Композиція 2	-	-4,966*10 <sup>-8</sup>	-4,96*10 <sup>-8</sup>	8,08*10 <sup>-8</sup>

Композиція 1 - вторинний ПЕТФ (серединки + денця + горловини охолоджені (середня фракція))

Композиція 2 – вторинний ПЕТФ (серединки + денця + горловини (середня фракція))

Таким чином, на основі обробки та аналізу результатів експерименту було ще раз доведено, що рециклінг відходів з ПЕТФ є не тільки оптимальним вирішенням утилізації використаного пакування, а й доцільним з економічної точки зору. До того ж наведені математичні моделі свідчать про те, що вироби, які отримували з первинного ПЕТФу, можна виготовляти із відповідних композицій переробленого матеріалу без будь – якого погіршення у якості виробів, зокрема, вироби, які повинні характеризуватися підвищеною твердістю, а саме захисні щитки, корпусні деталі, пляшки для технічних рідин економічно вигідно виготовляти з вторинного ПЕТФу (серединки), для виробів з ПЕТФ, що повинні мати високу ударну в'язкість, а саме, корпусні деталі, кришки двигунів, захисні деталі автомобілів, варто використовувати вторинний ПЕТФ (денця + горловини охолоджені (крупна фракція)), як вихідний матеріал для виробів з підвищеними вимогами щодо руйнівної напруги при розтягу (найбільш поширеними є труби та трубні з'єднання.) можна використовувати вторинний ПЕТФ (денця + горловини охолоджені (крупна фракція)) без погіршення якості виробу, вимогам щодо підвищеної міцності при згині найбільш задовольняє матеріал, отриманий з вторинного ПЕТФу (денця + горловини охолоджені(крупна фракція)). З такого матеріалу доцільно виготовляти труби, набивні та шпательні волокна тощо.

Аналогічні результати отримані і по тепло – фізичним властивостям: захисні корпусні теплоізоляційні елементи, тощо, що раніше виготовлялись з первинного ПЕТФу, доцільніше виготовляти з матеріалу на основі вторинного ПЕТФ (серединки + денця + горловини охоложені (середня фракція)); первинний ПЕТФ, що знайшов застосування для виготовлення захисних корпусів радіаторів, полімерних плівок, тощо, можна замінити матеріалом, отриманим із композиції вторинного ПЕТФу (серединки + денця + горловини (середня фракція)).

Економічна доцільність застосування композицій на основі переробленого матеріалу стає очевидною, якщо згадати, що на даний момент використовують переважно імпортований первинний ПЕТФ гранулят європейського та азійського походження, в основному – італійський та південнокорейський, що значно впливає на собівартість виробів. До того ж єдиним методом утилізації відходів в нашій країні залишаються звалища або сміттєспалювальні заводи, на яких знищується величезна частка матеріалу, що міг би бути використаний як вихідний для процесу рециклінгу.

На сьогодні в Україні працює 6 підприємств, які здійснюють збір та переробку використаної упаковки у ПЕТФ пластівці. Очищені ПЕТФ пластівці можна безпосередньо використовувати для виготовлення різноманітного асортименту товарів: текстильні волокна, набивні і шпательні волокна, синтепон, набивний матеріал для м'яких іграшок, килимові покриття, будівельні матеріали, плівки і листи, піддони для заморожених продуктів, пакування, мірні чашечки (наприклад, для прального порошку), одноразові горщики для розсади і саджанців, пакувальний шпагат, пляшки для технічних рідин, литі вироби конструкційного призначення. На основі ПЕТФ виготовляють також конструкційні матеріали: німецька фірма “Херхст” виробляє матеріал, що представляє собою вторинний ПЕТФ, наповнений скловолокном та мінеральними наповнювачами. Цей матеріал використовується на заводах “Форд” для формування кришок до двигунів вантажівок. Таким чином, незаперечною є можливість використання вторинного ПЕТФ замість первинного без погіршення властивостей виготовлюваних виробів та зменшення вартості процесу виробництва з ПЕТФ завдяки використанню більш дешевого матеріалу.

#### Література:

1. Коваленко О.І., Пристайлов С.О., Коваленко І.В. Переробка використаної упаковки із ПЕТФ // Упаковка. – 2005. - №4. – 54-56 с.
2. Бабенко Т.О., Каток К.В., Коваленко О.І., Коваленко І.В. Переробка ПЕТ методом екструзії // Упаковка. – 2003. - №3. – 38-40 с.
3. Бабенко Т.О., Каток К.В., Коваленко О.І., Коваленко І.В. Проблеми переробки відходів з ПЕТ // Упаковка. – 2003. - №2. – 53-56 с.

Д.Е.СІДОРОВ, О.Є. КОЛОСОВ, О.В.ПОГОРІЛИЙ  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут», м. Київ

## ОХОЛОДЖЕННЯ ПОЛІЕТИЛЕНОВОГО СИЛЬФОНУ ПРИ ЕКСТРУЗІЙНОМУ РОЗДУВІ

Розглядається можливість розрахунку часу охолодження стінки сільфону, виконаного за екструзійно-роздувною технологією.

**Ключові слова** – сільфон, екструзійний роздув, внутрішня поверхня, температура, поліетилен.

Рассматривается возможность расчета времени охлаждения стенки сальфона, выполненного по экструзионно-раздувной технологии.

**Ключевые слова** – сальфон, экструзионный раздув, внутренняя поверхность, температура, полиэтилен.

Consider the possibility of calculating the cooling time for bellows wall, which made by extrusion-blown technology.

**Keywords** - bellows, extrusion blow, the inner surface, temperature, polyethylene.

**Вступ.** Роздув є єдиним методом, за допомогою якого можливо формування виробів з замкненими порожнинами. Виробництво поліетиленового сільфону (див. рис. 1) методом екструзійного роздуву забезпечує гарантовані зовнішні розміри виробу. Контакт зовнішніх поверхонь виробу до металевих стінок прес-форми забезпечує відведення тепла від відформованого виробу тільки крізь зовнішню поверхню.



Рис. 1. Поліетиленовий сільфон

Проте, внутрішня порожнина відформованого виробу зберігає тепло, що перешкоджає збільшенню продуктивності видувного агрегату за рахунок скорочення етапу охолодження циклу виготовлення виробу. Отже, час охолодження складає від 50 % до 75 % часу циклу виробництва виробу [1].

Для деяких видів сільфонів, наприклад тих, які використовуються в упакованні медичних флаконів для пігулок (див. рисунок), конструктивно передбачені два отвори. Ці отвори можливо використати для організації вимушеного руху охолоджувального повітря на прохід (конструктивні



особливості такого формуючого обладнання в даному матеріалі не розглядаються). Таким чином, можливо суттєво збільшити коефіцієнт тепловіддачі від внутрішньої поверхні виробу і знизити тривалість етапу його охолодження.

**Експериментальна частина.** Розрахунок температурних параметрів процесу охолодження сільфону побудований на використанні підходу, запропонованому у [2]. Він заснований на використанні гіпотези тонокостінності (одновимірності), враховує властивості кристалічності поліолефінів та включає задачу Стефана на рухомій границі переходу розплав-пластик при вирішенні модифікованого рівняння Фур'є:

$$\rho(T) \cdot c(T) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right),$$

де:  $\rho$ ,  $c$ ,  $\lambda$  – густина, теплоємність і теплопровідність поліетиленової сировини, відповідно.

Граничні умови зображено на рис. 2.

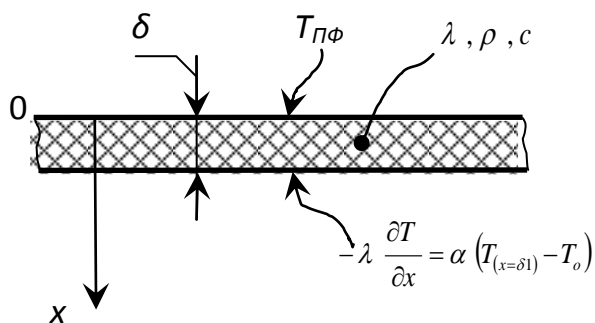


Рис. 2. Граничні умови:

$\delta$  – товщина стінки сільфону;  $\alpha$  – коефіцієнт тепловіддачі;  $T$ ,  $T_{ПФ}$ ,  $T_0$  – температури стінки, прес-форми та середовища порожнини сільфону, відповідно.

Розрахунок температурних параметрів процесу виконано чисельно за схемою ВЧЦП [3] для значень  $\alpha$  від 1 Вт/(м<sup>2</sup>К), що відповідає замкненої порожнині сільфону, до 50 Вт/(м<sup>2</sup>К) – інтенсивна тепловіддача за умови вимушеної конвекції у порожнині.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Як показує аналіз результатів розрахунків, за рахунок застосування вимушеної конвекції у порожнині сільфону, етап охолодження циклу формування виробу можливо скоротити принаймні на 24%, що може дозволити підвищити продуктивність технологічного обладнання на 11 %.

Викладений підхід можливо використовувати для інших виробів, що отримуються екструзійно-видувним методом та мають конструктивні отвори.

Література:

1. Завгородний В.К. «Оборудование предприятий по переработке пластмасс» /В. К. Завгородний, Э. Л. Калинин, Е. Г. Махаринский // М: Химия, 1972. - 461 с.

2. Sidorov D. E. Manufacturing Technology: Aspects of profile shaping of corrugated tubular components. Part 2. Modeling the extrusion welding of layers of corrugated tubular articles // Chemical and Petroleum Engineering / D.E. Sidorov, A.E. Kolosov, A.S. Sakharov, V.I. Sivetskii — 2012, May, Volume 48, Issue 1-2, pp 131-138.

3. Флетчер К. Вычислительные методы в динамике жидкостей/ Флетчер К. - Т.1. [пер. с англ.]/ М.: Мир, 1991. - 504 с.

УДК 535.024:620.168:678.02:678.5.059

О.Є. КОЛОСОВ, д.т.н., с.н.с., В.І. СІВЕЦЬКИЙ, к.т.н., проф.,  
В.С. КРИВОШЕЄВ, к.т.н., доц., О.П. КОЛОСОВА, ас.,  
Д.П. ВІКАРСЬКИЙ, студ.

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

## ЕНЕРГОЕФЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ОДЕРЖАННЯ ПРЕПРЕГІВ

Проаналізовано ефективність розроблених енергоефективних технологічних засад одержання препрегів, а саме для процесів змішування, просочування волокнистих наповнювачів та дозованого нанесення на них епоксидних зв'язуючих, з використанням ультразвуку.

**Ключові слова:** технологія, просочування, полімер, зв'язуюче, ультразвук, енергозбереження

Проанализирована эффективность разработанных энергоэффективных технологических основ получения препрегов, а именно для процессов смешения, пропитки волокнистых наполнителей и дозированного нанесения на них эпоксидных связующих, с использованием ультразвука.

**Ключевые слова:** технология, пропитка, полимер, связующее, ультразвук, энергосбережение

It was stated that the basic processes of impregnation and dosed application are the important parts of the production of prepreg for polymer composite materials (PCM). This is because the quality of the impregnation is influenced by such factors as the presence or absence of air inclusions (so-called "bottle effect") in the structure of the impregnated fibrous filler during its impregnation, the homogeneity and the viscosity of the polymeric binder, good surface wettability of fibrous filler and so on.

**Keywords:** technology, impregnation, epoxy, polymer, resin binder, ultrasonic, energy saving

Базові процеси просочування і дозованого нанесення є найважливішими ланками при виготовленні препрегів для полімерних композиційних матеріалів (ПКМ). На якість просочування впливають такі чинники, як наявність чи відсутність повітряних включень (т.зв. «пляшкового ефекту») у структурі

просочуваного ВН при його просочуванні, гомогенність і в'язкість полімерного зв'язуючого (ПЗ), змочуваність поверхні волокнистих наповнювачів (ВН) [1].

Забезпечення певного вмісту ПЗ в наповнювачі, що просочився, є не менш важливим, ніж рівномірний його розподіл по перетину і довжині наповнювача. Це можна забезпечити регулюванням в'язкості просочувального розчину в поєднанні з певною швидкістю проходження наповнювача через просочувальний пристрій (тобто швидкістю протягування).

Відомо, що в технології одержання препрегів ключовою ланкою є просочувально-сушильні лінії, які у сучасних умовах вимагають зовсім інших технологічних підходів, зокрема, підвищення продуктивності і забезпечення енергорерусрозбереження з одночасним підвищенням умов безпеки при виробництві препрегів. Адже пари наявних летючих розчинників у ПЗ при сушінні препрегів можуть утворювати вибухонебезпечні концентрації [1–2]. Запобігати цьому небажаному явищу у значній мірі допомагає застосування УЗ на стадії приготування і гомогенізації просочувального ПЗ.

Сутність розроблених енергоефективних технологічних засад базувалась на комплексному застосуванні ультразвуку (УЗ) для базових процесів виготовлення препрегів з метою усунення вищезазначених недоліків при їх одержанні. Так, зокрема, проведені дослідження показали, що ефективна УЗ-дія сприяє покращенню гомогенізації ПЗ, активації поверхні ВН для поліпшення його змочуваності ПЗ, дегазації структури ВН безпосередньо перед просочуванням і збільшенню продуктивності процесу просочування та дозованого нанесення ПЗ за рахунок збільшення швидкості протягування ВН при покращенні властивостей кінцевого затверділого ПКМ [4].

Крім того, було встановлено, що застосування УЗ-впливу на просочуваний у ванні ВН, а також на ВН, що вже просочився, може розглядатись як ефективний метод для автоматичного підтримання необхідної величини вмісту ПЗ в просоченому ВН. Також наслідок ефективної УЗ-дії скорочується кумулятивний час одержання препрегів, що, у кінцевому підсумку, також сприяє забезпеченню енергоощадності процесу.

Таким чином, розроблені технологічні засади та обладнання для одержання виробів з ПКМ на основі препрегів із застосуванням УЗ-кавітаційної модифікації дозволять підвищувати технологічні характеристики ЕЗ та експлуатаційні властивості затверділих ПКМ на їх основі при одночасному забезпеченні енергоощадності формування [3].

Результатом цього може бути підвищення на (30 – 45)% змочувальної спроможності полімерної (епоксидної) матриці і покращення її гомогенізації, що сприятиме більш швидкому і якісному просочуванню, а також збільшенню адгезії затверділих ПКМ в середньому на (15 – 25)% при скороченні часу виготовлення щонайменше у (2 – 2,5) рази.

Розроблені технологічні засади і обладнання дозволяють збільшити продуктивність процесів просочування і дозованого нанесення ЕЗ, тобто швидкість протягування матеріалу і швидкість видалення надлишків ЕЗ при одержанні однорідного матеріалу, що просочився, практично без повітряних включень. Це дозволяє рекомендувати розроблені нові технологічні засади

тристадійної УЗ-обробки і реалізує їх обладнання як надійний засіб підтримання наперед заданого значення величини (стабілізації) вмісту ЕЗ.

Література:

1. Кербер М.Л. и др. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: [учебное пособие] / М.Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др.; под ред. А. А. Берлина.— С-Пб.: Профессия, 2008.— 560 с.
2. Колосов О. Є. Технологія одержання багатокомпонентних епоксиполімерів із застосуванням направленої фізико-хімічної модифікації / Колосов О. Є., Сівецький В. І., Панов Є. М. — К: НТУУ КПІ, 2010. — 220 с.
3. Колосов О.Є. Математичне моделювання базових процесів виготовлення полімерних композиційних матеріалів із застосуванням ультразвукової модифікації / Колосов О.Є., Сівецький В.І., Панов Є.М. та ін. — К.: ВД «Едельвейс», 2012. — 268 с.

УДК 621.789

І.А. ПЛАХОТНИЙ, студ., Р.К. ДЗЮБА, студ.,  
О.Л. СОКОЛЬСЬКИЙ, к.т.н., доц.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ТЕРМОУСАДАННЯ ТЕРМОУСАДНОЇ ПОЛІМЕРНОЇ ПЛІВКИ

Розглянуті характеристики термоусадних полімерних плівок в процесі обмеженого термоусадання на експериментальну заготовку. Визначено залежності усадження поліпропіленової плівки на оправки різних діаметрів за різних значень температури. Встановлено найбільш раціональні параметри процесу.

**Ключові слова:** термоусадка, поліпропіленова плівка, коефіцієнт усадки.

Рассмотрены характеристики термоусаживаемых полимерных пленок в процессе ограниченной термоусадки на экспериментальную заготовку. Определены зависимости усадки полипропиленовой пленки на оправки различных диаметров при различных значениях температуры. Установлены наиболее рациональные параметры процесса.

**Ключевые слова:** термоусадка, полипропиленовая пленка, коэффициент усадки.

The characteristics of thermoset polymer films during limited shrink to an experimental piece are studies. The dependence of shrinkage polypropylene film mandrels of different diameters at different temperatures are defined. The most rational process parameters are determined.

**Keywords:** shrinking, polypropylene film, shrinkage factor.

Термоусадними називаються полімерні плівки, здатні скорочуватися під впливом температури, що перевищує температуру розм'якшення полімеру [1]. Різні полімери мають різні властивості при усіданні, тому були проведені експериментальні дослідження обмеженого термоусідання полімерної плівки та визначені їх характеристики.

Важливими характеристиками термоусадних плівок є ступінь усадки (коефіцієнт усадки  $K_{yc}$ ) і напруження усадки ( $C_{yc}$ ). Метою даної роботи є дослідження коефіцієнта усадки плівки в процесі термоусідання.

Експериментальні досліди виконувалися в термоусадній камері, яка представлена на рис. 1а за допомогою обмежувальної оправки (рис. 1б), на якій виконувався сам процес термоусідання.

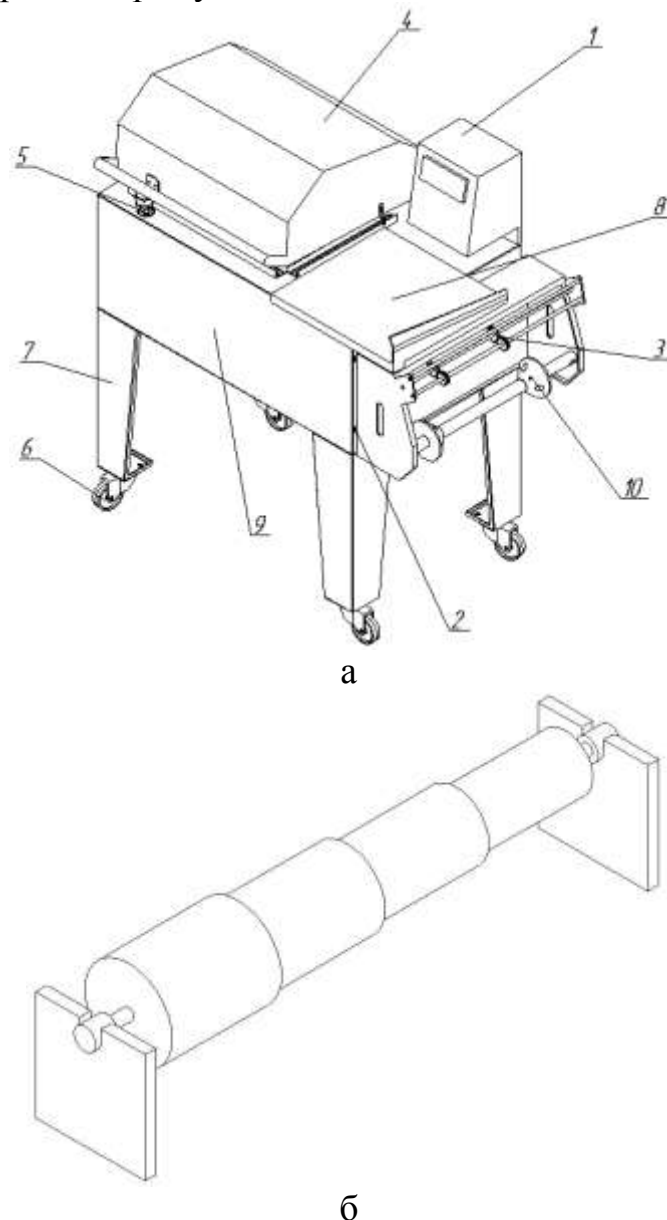


Рис. 1. Експериментальна установка:  
а - термоусадна камера 1 - блок управління; 2 - механізм пересування робочого стола; 3 - механізм натягу плівки; 4 - кришка робочої камери; 5 - електромагніт;  
б - колесо для пересування; 7 - ніжка; 8 - робочий стіл; 9 - корпус; 10 - механізм подачі плівки; б - обмежувальна оправка

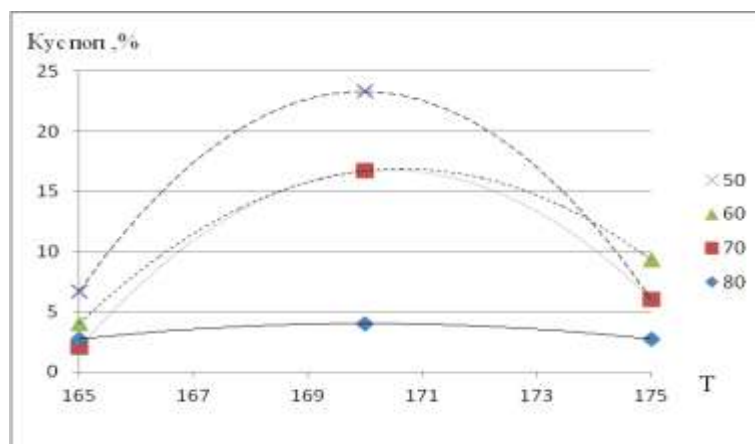
Обмежувальна оправка (рис. 1б) являє собою вал з чотирма діаметрами різного розміру (від 50мм до 80мм), на який надягалася термоусадна плівка рукавного типу з нанесеною розміткою у вигляді сітки. Після закінчення процесу термоусідання знімалися розміри комірок сітки, нанесеної на плівку, та визначався коефіцієнт усадки за формулою:

$$K_{yc} = (L_0 - L) / L_0 * 100\%$$

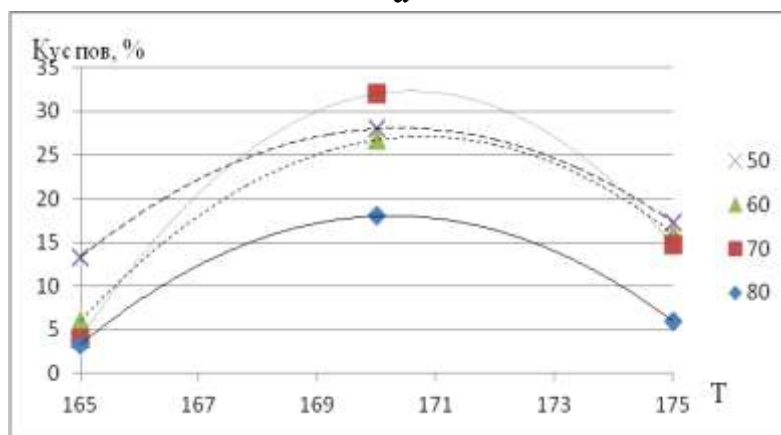
де  $L_0$  - початковий розмір комірки,  $L$  - розмір комірки після усадки.

Коефіцієнт усадки визначався в поперечному та повздовжньому напрямках полімерної плівки. При виконанні експериментальних дослідів використовувалася термоусадна плівка з поліпропілену (ПП) марки VIPAN GT300. Були обрані робочі температури - 165°C, 170°C, 175°C. Визначивши коефіцієнти усадки в поперечному  $K_{yc\ pop}$  та в повздовжньому  $K_{yc\ пов}$  напрямках, досліджено залежності поперечних та поздовжніх коефіцієнтів усадки від температури та діаметра оправки.

На основі експериментальних даних побудовано графіки залежності усадки поліпропленової плівки на оправки різних діаметрів за різних значень температури (рис. 2).



а

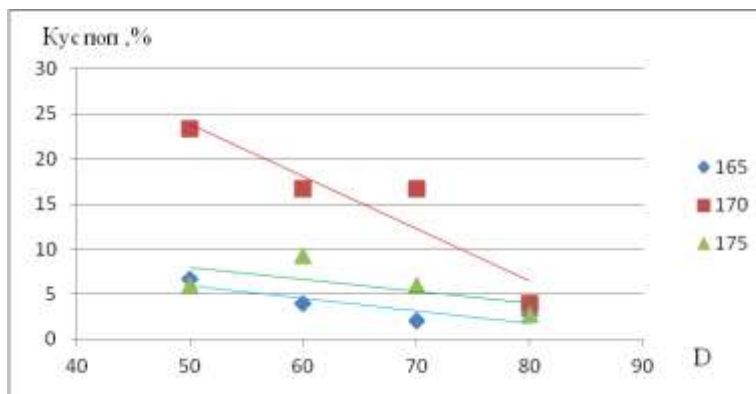


б

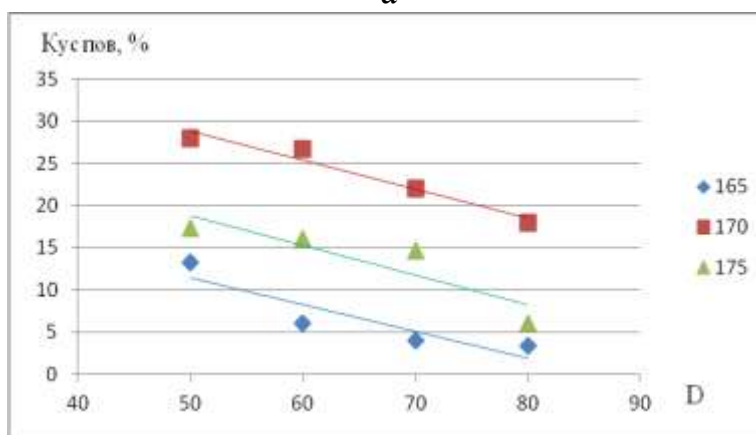
Рис. 2. Графіки залежності від температури для плівки з ПП:  
а – поперечна усадка; б – поздовжня усадка

Виходячи з представлених залежностей, можна зробити висновок, що при температурі усадки в  $170^{\circ}\text{C}$  поздовжній та поперечний коефіцієнти усадки виявилися найбільшими.

Також були досліджені залежності значень усадки від діаметра оправки, на який здійснюється усадка рукавної заготовки (рис. 3).



а



б

Рис. 3. Графіки залежності від діаметра оправки для плівки з ППІ:  
а – поперечна усадка; б – поздовжня усадка

З рис. 3 видно, що при збільшенні діаметра оправки коефіцієнт усадки зменшується, це зумовлене тим, що більший діаметр створює більше обмеження для усідання плівки по відношенню до валу з меншим діаметром.

За отриманими експериментальними даними можемо зробити висновок, що для дослідженої поліпропіленової термоусадної плівки, найбільш оптимальною робочою температурою, при якій коефіцієнт усадки найбільший, є  $170^{\circ}\text{C}$ . Також була визначена залежність коефіцієнта усадки від діаметра заготовки. Для дослідженої плівки зі збільшенням діаметра заготовки коефіцієнт усадки зменшується, що вочевидь пояснюється створенням заготовкою обмеження для подальшої усадки в радіальному напрямі.

#### Література:

1. Пакувальне обладнання / О.М. Гавва, А.П. Беспалько, А.І. Волчко, О.О. Кохан. – К.: ІАЦ «Упаковка», 2010. – 583 с.

И.О. МИКУЛЁНОК, д.т.н., проф., А.Л. СОКОЛЬСКИЙ, к.т.н., доц.,  
В.В. ГОНЧАРЕНКО, к.т.н., доц., В.В. СОКОЛЕНКО  
Национальный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт»

## ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУФАБРИКАТОВ И ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ НЕПРЕРЫВНЫМ ФОРМОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Наведено класифікацію методів та обладнання для термообробки полімерних композиційних матеріалів, що формуються неперервними методами, зокрема екструзією й каландруванням.

Приведена класифікація методів і обладнання для термообробки полімерних композиційних матеріалів, формуємих неперервними методами, в частині екструзією і каландруванням.

Classification of methods and the equipment for heat treatment of the polymeric composite materials formed by continuous methods, in particular by extrusion and calendaring is resulted.

**Ключові слова:** полімерний композиційний матеріал, неперервне формування, термообробка, класифікація.

В качестве конструкционных и отделочных материалов в строительстве, общем и транспортном машиностроении, мебельной, электротехнической, химической и других областях промышленности наряду с такими традиционными материалами как металлы, древесина, стекло, ткань и бумага широко используют листовые, рулонные, плёночные, трубчатые, стержневые и профильные длинномерные материалы и изделия с использованием полимеров и эластомеров, в том числе наполненные и многослойные как с изотропной, так и с анизотропной структурой [1].

Переработка таких материалов предусматривает совокупность различных технологических процессов, обеспечивающих получение продукции с определёнными свойствами, одним из которых является термообработка и в частности процесс охлаждения материала от температуры формования до температуры в зоне приёмного устройства. При этом длина зоны термообработки может достигать десятков метров, что свидетельствует о большом значении данного процесса на качество получаемого изделия.

Наиболее распространённые в промышленности переработки термопластов методы термообработки указаны на рис. 1, а на рис. 2 – основные типы устройств для термообработки непрерывных и длинномерных изделий из термопластичных материалов (ТпМ) [2].

По характеру воздействия на обрабатываемое изделие наибольшего распространения получили устройства для термообработки, в которых реализуется конвективный и лучистый теплообмен, а также их комбинация, а по направлению теплового потока – охлаждающие устройства. При этом способ



организации теплового потока в устройствах обычно определяется формой, размерами и свойствами обрабатываемого ТпМ.

На рис. 3 приведена классификация методов охлаждения одной из наиболее массовой продукции из полимерных материалов – получаемых экструзией непрерывных и длинномерных изделий, в том числе полых профилей и труб.

Основным видом оборудования для термообработки непрерывных и погонных материалов являются конвективные устройства (рольганги и транспортёры для охлаждения жёсткого листового материала, ванны и короба для термообработки профильных погонных материалов, плёнок и труб в условиях вынужденной и (или) свободной конвекции с одной или обеих сторон), а также устройства барабанного и комбинированного типов для обработки гибких материалов при их контакте с поверхностью барабана с одной стороны и охлаждении в условиях конвекции с другой [1, 2].

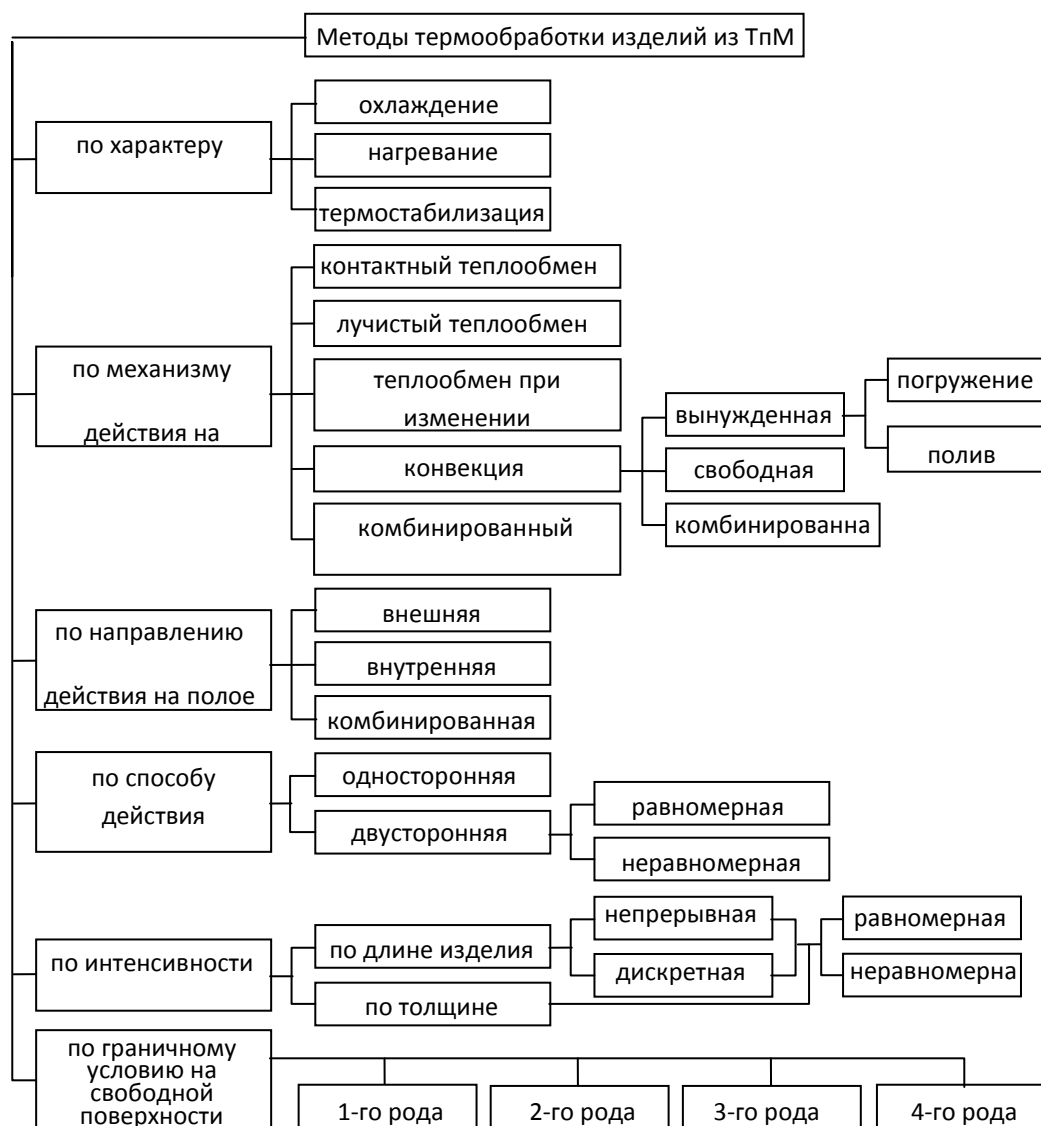


Рис. 1. Классификация методов термообработки ТпМ

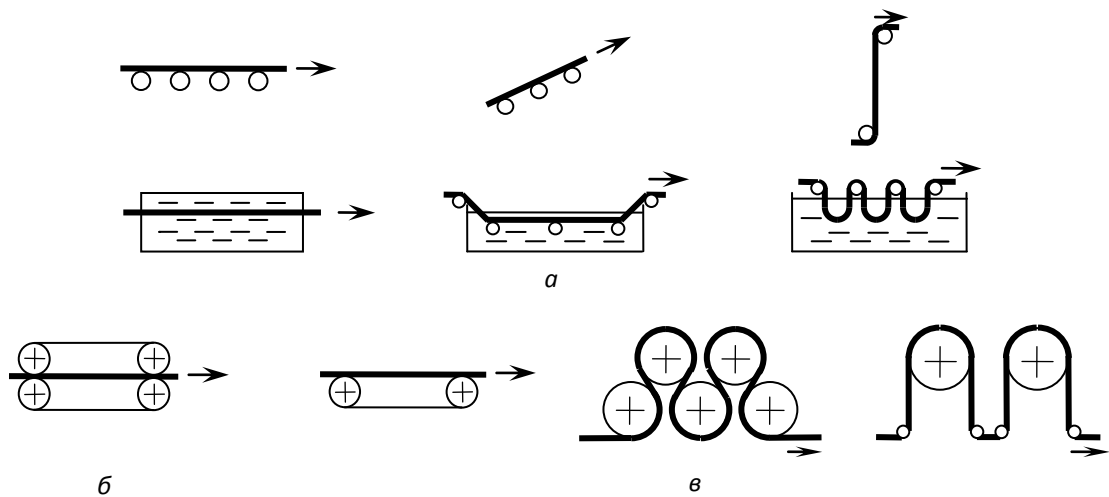


Рис. 2. Основные типы устройств для термообработки непрерывных и длиномерных изделий: *a* - конвективные (рольганг, транспортёр, ванны различных типов); *б* - контактный; *в* - комбинированные (ленточное и барабанные)

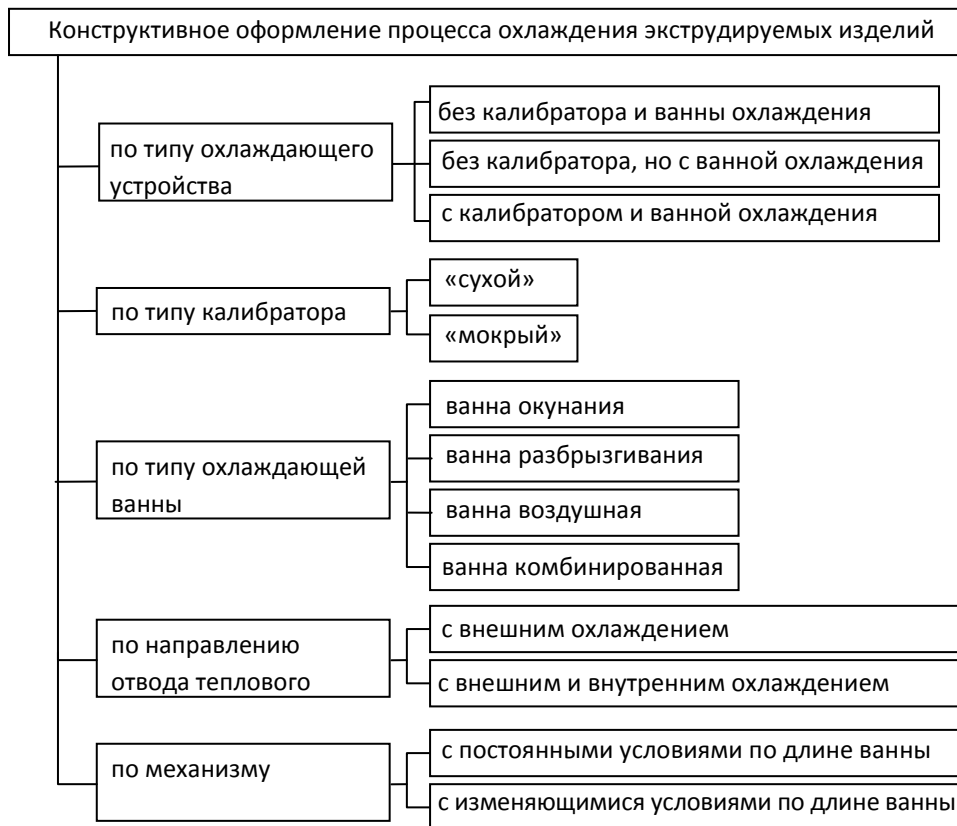


Рис. 3. Классификация методов охлаждения экструдруемых изделий

Процесс термообработки материала или изделия на устройстве любого типа можно рассматривать как его обработку на совокупности последовательно расположенных типовых участков: горизонтальных, наклонных, вертикальных и криволинейных (как при контакте изделия с твёрдым телом, так и свободно размещённых в теплоносителе).

Во время выбора вида процесса термообработки и оборудования для его реализации особое внимание имеет не только накопленный ранее опыт переработки аналогичных материалов и изделий, но и результаты математического моделирования соответствующих процессов и оборудования [1, 2]. Особое значение оно имеет для новых материалов и изделий, опыт получения которых недостаточен либо вообще отсутствует. Так, современные непрерывные и длинномерные материалы могут иметь значительные размеры и сложное строение: листы изготавливают толщиной до 100 мм (при этом количество слоёв листов и плёнок нередко достигает семи–деяти и более), а трубы – внешним диаметром до 3050 мм и количеством слоёв четыре и более.

Проведенный анализ процессов и оборудования термообработки непрерывных изделий из термопластичных материалов, а также предложенная классификация этих процессов и оборудования дадут возможность исследователям, конструкторам и изобретателям более системно подходить к вопросам разработки новых и усовершенствованию существующих средств охлаждения, нагрева и термостабилизации материалов с использованием высокомолекулярных соединений – полимеров и каучуков.

#### Литература:

1. Мікульонок І. О. Обладнання і процеси переробки термопластичних матеріалів з використанням вторинної сировини : монографія / І. О. Мікульонок. – К. : ІВЦ „Видавництво «Політехніка»”, 2009. – 265 с.
2. Микулёнок И. О. Моделирование процессов термической обработки непрерывно формуемых изделий / И. О. Микулёнок // Химическая промышленность. – 2012. – Т. 89, № 3. – С. 118–128.

УДК 667:64, 667:6

O.O. SIKORSKY, O.V. MYRONYUK, V.A. SVIDERRSKY  
National Technical University of Ukraine  
"Kiev Polytechnic Institute" Kiev

#### RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF MONTMORILLONITE WATER SUSPENSIONS IN PRESENCE OF SURFACTANTS

In this thesis the features of rheological behavior of ultrasonic-activated water dispersions of montmorillonite in presence of surfactants of anionic and non-ionic type are considered. It was determined that the strength of coagulation structure changes in dependence on type of the surfactant.

В роботі розглянуті особливості реологічної поведінки активованих ультразвуком водних суспензій монтморилоніту в присутності поверхнево-активних речовин аніонного та

неіоногенного типів. Визначено, що міцність коагуляційної структури змінюється в залежності від типу поверхнево-активних речовин, які вводяться.

В работе рассмотрены особенности реологического поведения активированных ультразвуком водных суспензий монтмориллонита в присутствии поверхностно-активных веществ анионного и неионогенного типов. Определено, что прочность коагуляционной структуры изменяется в зависимости от типа вводимых поверхностно-активных веществ.

**Key words:** montmorillonite, suspension, surfactant, adsorption, spatial aggregation, mesopores.

This paper is dedicated to the consideration of the influence of non-ionic and anionic surfactants on structure-rheological parameters of montmorillonite-containing water dispersions.

Static parameters of rheometry were decided to be taken as characteristics of the structure strength, namely – shear limit and value of maximal (Shvedov's) viscosity. Dynamic parameters of rheometry were decided to be taken as characteristics of the system's ability to rearrangement in shear conditions, namely – shear limit and value of minimal (Bingham) viscosity [1].

The “card house” model was used as the basic model of montmorillonite water systems structure for explanation of surfactant introduction effect on structure.

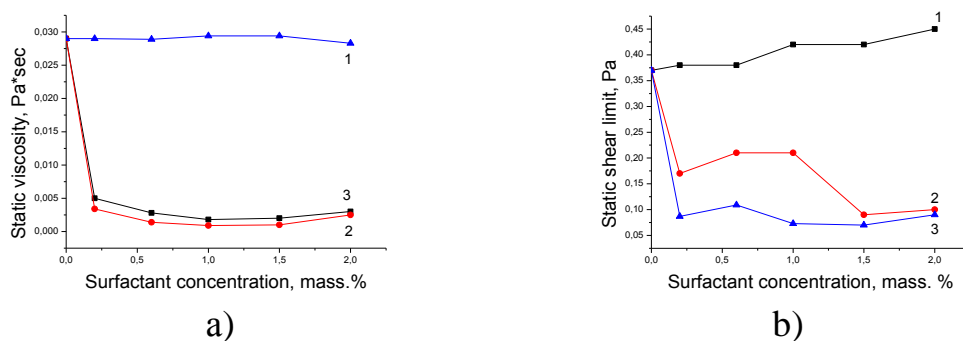


Fig.1 Relationships between static viscosity (a), shear limit (b) and surfactant concentration

1 – No.1; 2 – No.2; 3 – No.3

It was shown through the analysis of static parameters (Fig. 1), that the most essential influence on the shear limit and viscosity have surfactants of anionic types. Wherein, the structure strength and static viscosity rapidly decreases from the concentration 0,2 mass. % of the surfactant. It can be explained with a sorption of the substances on active centers of particle edges, charged positively [2]. In turn, this weakens strength of coagulation contacts of “edge-plane” type and, as the result – overall strength of system. Due to the active centers blocking, the hydration of montmorillonite particles also decreases.

The introduction of nonionic surfactant to the system is accompanied with even and almost linear increase of shear limits and viscosity. It can be assumed that this surfactant in solution is adsorbed on montmorillonite particles without avoiding structure formation. As stated surfactant molecules, in case of spatial aggregation of the clay, can occupy free volume in mesopores, that can be possible explanation of viscosity increase together with the increase of surfactant concentration. This assumption can be proven by

the character of relationship between shear limit and surfactant concentration. The strength of the dispersion spatial structure grows due to the presence of surfactant in the pore volume.

Relationships between dynamic parameters and surfactant concentration (Fig. 2) prove conclusions, made on basis of static relationships analysis.

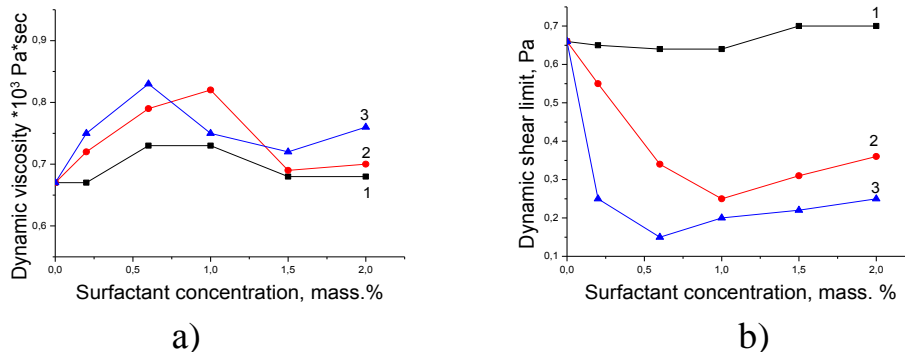


Fig.2 Relationships between dynamic viscosity (a), shear limit (b) and surfactant concentration

1 – No.1; 2 – No.2; 3 – No.3

The plot of relationship between dynamic viscosity of the system and surfactant concentration have maximum, that corresponds to concentration between 0,6 and 1,0 mass. % (Fig. 2 a). The shear limit at the same concentration have minimal values (Fig. 2 b). It can be assumed that in case of medium concentration of surfactant, a part of mesopores is filled up with it. Other part remains unfilled, so the dynamic shear resistance (characterized by Bingham viscosity) in such structure increases, but in general, such structure possesses low strength and thus, less values of shear limit.

In case of surfactant concentration increase, the value of viscosity decreases (returns to initial values) due to the equalizing of surfactant concentration in whole pore volume. As the result – the viscosity essentially decreases and shear limit increases.

Anion surfactants raises value of dynamic viscosity of suspensions, the relationship have maximums in 1,0 mass. % for sodium methyl siliconate and 0,6 mass. % for ammonium polyacrylate (Fig. 2.a). Probably, that takes place due to the cluster formation, making difficulties to orientation rebuilding in the system under shear. This assumption is proved by the nature of dynamic shear limit curves (Fig. 2.b). During the cluster formation, the structural properties of the system, in general, are decreased.

#### References:

1. Thorsten Permien and Gerhard Lagaly. Clays and Clay Minerals, 1995, Vol. 43, No. 2, 229-236.[2] Auerbach, S.M.; Carrado, K.A.; Dutta, P.K. Handbook of Layered Materials; Eds: Marcel Dekker: New York, 2004.
2. Wang C.C, Juang L.C, Lee C.K, Hsu T.C, Lee J.F and Chao, H.P. Journal of Colloid and Interface, 2004 Science, 280(1):27-35.

В.І. МОЗОЛЬ, студент, В.П. СІБІРУК, студент  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

## МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ ТЕНЗОРЕЗИСТОРІВ

Існує багато способів виробництва тензодатчиків, і на даний момент найбільш поширеним є метод, що базується на виготовленні плівкового тензорезистора методами фотолітографії. При застосуванні цього методу вирішаючу роль відіграють саме полімерні композиційні матеріали, так як саме вони являються основою підкладки для фольги, що є чутливим елементом, і саме за допомогою їх відбувається закріплення уже виготовленого датчика на об'єкті дослідження. Для реалізації цих цілей доцільно використовувати епоксидні, феноло-епоксидні, фенолоформальдегідні смоли, поліамідні і поліамідоїмідні лаки, елементоорганічні сполуки.

**Ключові слова:** тензодатчики, поліамідні сполуки, епоксидні смоли, елементоорганічні сполуки.

There are many ways to produce strain gauges, and currently the most common method is based on the production of film strain gauge by photolithography. When using this method, the main role is played exactly polymer composite materials, as they are the basis for the substrate for foil that are sensitive element, and it is through them is consolidating already made sensor observations. To realize these goals, it is advisable to use epoxy, phenolic epoxy, phenol formaldehyde resin, polyamide and polyamide-imide varnishes, organic-element compounds.

**Key words:** strain gauge, polyimide varnishes, epoxy, organic-element compounds.

Метод фотолітографії базується на формуванні тензорезистивної решітки на підложці, що виготовлюється або формуванням монолітного шару полімеру сталої товщини, або просочуванням спеціальних матеріалів (папір, тканина, скловолокно) розчином певного клею. І саме властивості полімерного матеріалу відіграють вирішальну роль в формуванні властивостей тензорезистора. Підложка тензорезистора повинна виконувати три основні функції: надійно утримувати тензорезистивну решітку і захищати її від пошкоджень, електрично ізолювати решітку від матеріалу основи і в повному об'ємі передавати деформації від об'єкта до тезо чутливого елемента. При цьому вона повинна бути стійкою до дії різних атмосферних факторів, не змінювати властивостей в широкому діапазоні температур, а їх гістерезис і повзучість повинна бути зведена до нуля.

Ці всі властивості задовольняють поліамідоїміди. Поліамідоїмідні лаки широко використовуються для виготовлення термостійких електроізоляційних покриттів, авіаційних адгезивів, покриттів для друкованих схем. І саме такі властивості даного матеріалу як термостабільність, термостійкість, велика механічна міцність, стійкість до дії різних хімічних агентів роблять можливим застосування поліамідоїмідів для виготовлення тензорезисторів.

Також для виготовлення підкладки тензорезисторів можливо використовувати поліаміди. Вони мають високу стійкість до перенавантажень і теплових ударів, не руйнуються при різкому тепловому ударі (до 500 °С) і при від'ємних температурах (до -200 °С), можуть довго експлуатуватись при температурі 250 °С (близько 10 000 годин). Їх діелектричні властивості не залежать від температури, вони інертні до дії органічних розчинників і розчиняються тільки в сильних розчинах лугів і деяких кислотах[1].

Для виготовлення тензорезисторів можливо використовувати і композиції на основі епоксидних полімерів. Вони, як і перераховані вище матеріали, мають широкий інтервал температур використання, володіють задовільною стійкістю до дії різних хімічних агентів, хорошими діалектичними властивостями і стабільністю основних характеристик. Проте композиції на основі епоксидних смол більш технологічні при використанні, а також володіють на порядок вищими показниками адгезії до різноманітних матеріалів.

Підвищеною адгезією до різноманітних матеріалів володіють ще фенолоформальдегідні смоли, які характеризуються високою міцністю до дії високих температур і різноманітних хімічних агентів. Проте вони в отвердженому стані являють собою досить крихкі продукти, тому доцільно використовувати модифіковані різноманітними термопластами і еластомерами фенолоформальдегідні смоли. Введення добавок призводить до утворення нових зв'язків між молекулами модифікатора і функціональними групами фенолоформальдегідних смол, що значно впливає на їх властивості[2].

Найбільш перспективним для виготовлення підкладки тензорезисторів являється використання елементоорганічних сполук. Вони володіють високою адгезією до різноманітних матеріалів, хімічною стійкістю, набагато вищими робочими температурами. Модифіковані кремнійорганічні сполуки здатні задовольнити всім вимогам тензометрії, в тому числі в повному обсязі і без змін передавати напруження від об'єкта досліджень до тензочутливої решітки. Проте цей клас сполук до сьогодні залишається недостатньо вивченим і їх можливості застосування в тензометрії потребують дослідження[3].

Також окрім підкладки полімерні матеріали використовуються для закріплення тензорезистора на підкладці. Окрім вищеперерахованих матеріалів для даних цілей можна використовувати сучасні ціанокрилатні клеї. Вони володіють цілим рядом переваг, такі як покращена адгезія до різних матеріалів, а також велика технологічність (так як отвердження не потребує високих температур, а фіксація тензорезистора на об'єкті дослідження відбувається практично миттєво). Сучасні представники даного класу клеїв володіють широким діапазоном робочих температур (впритул до 250 °С).

Полімерні матеріали виконують іще одну важливу функцію, а саме захищають тензочутливу решітку ззовні від дії різних факторів. В більшості випадків на полімерні плівки, які використовуються для цих цілей, не діють постійні навантаження, тому їх основним завданням є при невеликій товщині захищати основний елемент тензорезистора від механічних пошкоджень а також від дії різноманітних факторів зовнішнього середовища (наприклад, підвищена вологість, дія агресивних середовищ, тощо). Для цих цілей доцільно

використовувати різноманітні поліімідні і поліамідні плівки, так як вони володіють всіма необхідними характеристиками для виконання поставлених задач.

#### Література:

1. Поциус А.В. Клеи. Адгезия. Технология склеивания / Перевод с английского под редакцией Комарова Г.В. – СПб.: Профессия, 2007. – 376 с.
2. Петрова А.П. Клеящие материалы. Справочник / А. П. Петрова – М.: ЗАО «Редакция журнала каучук и резина», 2002. – 196 с.
3. Молотова В.А. / Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий / Валентина Алексеевна Молотова – М.: Химия, 1978 - 112 с.

УДК 678

В.І. МОЗОЛЬ, студент, В.П. СІБІРУК, студент  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут», м.Київ

### ШЛЯХИ РОЗШИРЕННЯ РОБОЧОГО ДІАПАЗОНУ ТЕМПЕРАТУР ТЕНЗОРЕЗИСТОРІВ

Робочий діапазон температур тензорезистора залежить від матеріалів, які використовуються для виготовлення підкладки тензорезистора, а також клеїв, що використовують для його фіксації на об'єкті дослідження. Тому для підвищення робочого діапазону температур широкого застосування можуть знайти клеї на основі кремнійорганічних каучуків, елементоорганічних з'єднань, клеїв-цементів і керамоутворюючих композицій.

**Ключові слова:** тензорезистор, підкладка тензодатчика, високі температури, елементоорганічні сполуки.

Operating temperature strain gauge depends on materials, which are used for the manufacture of the substrate strain gauge, and adhesives which are used to fix on the object of study. Therefore, to improve the working temperature range widespread use may find adhesives based on silicone rubber, organic-element compounds, cements-adhesives and ceramic-forming compositions.

**Key words:** stain gauge, substrate strain gauge, height temperatures, organic-element compounds.

Сучасний розвиток техніки диктує умови розширення робочих характеристик вимірювальних приладів. Це стосується і робочих температур тензорезисторів. А оскільки матеріал тензочутливої решітки витримує достатньо великі температури (температура плавлення константана 1260), то основні обмеження на робочий діапазон температур накладає саме підкладки. На даному етапі вітчизняні виробники забезпечують працездатність тензорезисторів до 200 °С, що в порівнянні з продукцією конкурентів дуже мало.



Основним напрямом підвищення робочих температур є заміна матеріалу підкладки. Зараз для виготовлення тензорезисторів використовується спеціальний папір, робоча температура якого і є одним з обмежуючих факторів при виготовленні високотемпературних датчиків. Заміна його на скловолокно дозволить розширити робочий діапазон температур. Але клей, яким просочується папір, не здатний утворювати зі скловолокном підкладку потрібної якості.

Тому доцільно підібрати заміну цьому клею. Одним з найперспективніших варіантів є використання клейових композицій на основі кремнійорганічних каучуків. Вони володіють достатніми показниками еластичності і адгезії щоб забезпечити надійне закріплення матеріалів з достатньо різними показниками термічного розширення і дієздатні при температурі 300°C довготривало і до 400 °C короткочасно (до 5 годин) [1]. Також одним із можливих варіантів є використання для просочування склотканини модифікованими елементоорганічними сполуками епоксидних смол, які також здатні забезпечити достатню адгезію до використовуваних при виготовленні тензорезисторів матеріалів. Модифікація смол кремнійорганічними сполуками, а також іншими добавками дозволяє підвищити робочі температури їх використання впритул до 300 °C, що дозволяє використовувати їх для виготовлення тензодатчиків [2].

Іще одним із можливих варіантів сполук, що можуть бути використаними для виготовлення підкладки, є неорганічні цементи. Вони здатні розширити робочі температури до 600 °C, проте їх використовують не для просочування основи тензодатчиків, а для закріплення безосновних тензорезисторів, або тензорезисторів з тимчасовою основою. Ця технологія відома уже давно, але залишається практично не освоєною і ще потребує дослідження [3, 4].

#### Література:

1. Petrie E. Handbook of adhesives and sealants/ Edward Petrie - New York: McGraw Hill books, 2007. – 746 p.
2. Петрова А.П. Клеящие материалы. Справочник/ Алефтина Петровна Петрова – М.: ЗАО «Редакция журнала каучук и резина», 2002 – 196 с.
3. Петрова А.П. Термостойкие клеи/ Алефтина Петровна Петрова – М.: Химия, 1977 – 200 с.
4. Молотова В.А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий/ В. А. Молотова – М.: Химия, 1978 - 112 с.

Л. Й. ДВОРКІН, д.т.н., проф., Ю. В. ГАРНІЦЬКИЙ, к.т.н. доцент,  
Г. В. КОЧКАРЬОВ, аспірант  
Національний університет водного господарства та  
природокористування, м. Рівне

## РОЗРАХУНОК МІЦНОСТІ ПОЛІСТИРОЛБЕТОНУ

В статті представлені експериментальні та теоретичні результати для одержання формули міцності на стиск полістиробетону.

**Ключові слова:** полістиробетон, міцність на стиск.

В статье представлены экспериментальные и теоретические результаты для получения формулы прочности на сжатие полистиробетона.

**Ключевые слова:** полистиробетон, прочность на сжатие.

The article presents the results of experimental and theoretical researches for the receipt of formula of compressive strength.

**Ключові слова:** polystyrene concrete, compressive strength.

Зниження тепловтрат, що виникають в процесі експлуатації будівель, стає усе більш актуальним завданням, рішення якого значною мірою залежить від теплозахисних властивостей огорожуючих конструкцій. Очевидно, що розробка ефективних теплоізоляційних і конструкційно-теплоізоляційних матеріалів є одним з головних напрямків вирішення вказаної задачі. До ефективних матеріалів даного виду відноситься полістирол бетон [1]. На міцність полістиробетону великий вплив чинить пористий заповнювач, в якості якого застосовують пінополістирольні гранули. В зернах пінополістирольних гранул міститься майже 98 % повітря, яке умовно вважати еквівалентом води, що не приймає участі в утворенні цементного каменю і відповідно знижує міцність бетону. При врахуванні пор заповнювача і надлишкового повітря в бетонній суміші, яке залишилось при його ущільненні фізично обумовлена однозначна залежність міцності легких бетонів від "приведеного Ц/В", яку можна покласти в основу розрахунково-експериментального методу проектування їхніх складів. Слід відмітити, що метод "приведеного Ц/В" надає додаткові можливості для розширення діапазону технологічних задач, що дозволяє враховувати вплив активних мінеральних і повітрявтягуючих добавок, які вводяться безпосередньо в бетонну суміш. Для розрахунку міцності різних видів бетонів методом "приведеного Ц/В" можна застосувати формулу [2], яка має загальний вигляд :

$$f_{cm} = pA_u R_u \cdot \left( \frac{C + k_{u.e.} \cdot D}{B + V_n} + b \right), \quad (1)$$

де  $\rho A_i$  - мультиплікативний коефіцієнт, який враховує якість вихідних матеріалів, легкоукладальність суміші, вид і концентрацію добавок та ін.;  $R_{ц}$  - активність цементу, МПа; Ц - витрата цементу на 1 м<sup>3</sup> бетону, кг/м<sup>3</sup>;  $k_{ц.е}$  - коефіцієнт цементуючої ефективності або "цементний еквівалент" 1 кг мінеральної добавки – наповнювача; Д - витрата добавки, кг/м<sup>3</sup>; В - витрати води на 1 м<sup>3</sup> бетону, л/м<sup>3</sup>;  $V_{п}$  - об'єм повітряних пор, що включає об'єм пор в пористому заповнювачі, а також об'єм пор, що утворений втягнутим повітрям, л.

Для рішення поставленої задачі статистично оброблені [3] експериментальні дані наведені в табл. 1, 2, 3.

Таблиця 1. Експериментальні та теоретичні дані по визначенню міцності на стиск полістиролбетону\*

№	Витрата складових, кг/м <sup>3</sup> бетону				Ц/(В+V <sub>п</sub> )	$f_{cm,д}$ МПа	$f_{cm,м}$ МПа (за рів. 15)	$\Delta f_{cm}$ , %
	Цемент	Вода	Пісок	ППС, м <sup>3</sup>				
1	350	190	200	1,0	0,986	1,96	2,05	4,5
2	350	175	100	1,0	0,766	1,94	1,78	8,2
3	300	190	200	1,0	0,611	1,63	1,59	2,4
4	300	190	100	1,0	0,554	1,46	1,52	4,0
5	300	175	200	1,0	0,702	1,72	1,70	1,1
6	300	175	100	1,0	0,565	1,46	1,53	4,8

\* В полістиролбетон вводився пісок

Таблиця 2. Експериментальні та теоретичні дані по визначенню міцності на стиск полістиролбетону\*

№	Витрата складових, кг/м <sup>3</sup> бетону			Ц/(В+V <sub>п</sub> )	$f_{cm,д}$ МПа	$f_{cm,м}$ МПа (за рів. 16)	$\Delta f_{cm}$ %
	Цемент	Вода	ППС, м <sup>3</sup>				
1	300	170	0,95	0,514	0,85	1,12	2,3
2	300	170	0,95	0,514	0,71	0,78	8,7
3	350	186	0,75	0,658	1,15	1,12	2,9
4	350	186	0,75	0,660	1,10	1,12	1,9
5	350	170	0,75	0,704	1,20	1,23	2,2
6	300	186	0,75	0,488	0,70	0,72	2,2

\* В полістиролбетон не вводився пісок і дисперсний наповнювач

Таблиця 3. Експериментальні та теоретичні дані по визначенню міцності на стиск полістиролбетону\*

№	Витрата складових, кг/м <sup>3</sup> бетону				Ц/(В+V <sub>п</sub> )	f <sub>cm,д</sub> , МПа	f <sub>cm,м</sub> , МПа (за пів. 17)	Δf <sub>cm</sub> , %
	Цемент	Вода	Шлак	ППС, м <sup>3</sup>				
1	350	223	200	1,0	0,827	1,99	1,85	7,4
2	350	205	200	1,0	1,735	1,53	1,52	0,6
3	350	205	200	1,0	0,937	1,69	1,81	7,2
4	300	227	200	1,0	0,601	2,00	1,93	3,6
5	300	208	100	1,0	0,562	1,92	1,94	1,1
6	300	208	200	1,0	0,634	1,83	1,92	4,6

\* В полістиролбетон вводився дисперсний наповнювач – шлак

Для даних таблиці 1 перевіряли можливість апроксимації залежності міцності полістиролбетону від "приведеного Ц/В" формулою виду:

$$f_{cm} = AR_u \cdot \left( \frac{Ц}{B+V_n} + b \right), \quad (2)$$

де  $A$ ,  $b$  - емпіричні коефіцієнти, що враховують якість вихідних матеріалів, легкоукладальність суміші, вид і концентрацію добавок і ін.;  $R_u$  - активність цементу, МПа;  $Ц$  - витрата цементу на 1 м<sup>3</sup> бетону, кг/м<sup>3</sup>;  $B$  - витрати води на 1 м<sup>3</sup> бетону, л/м<sup>3</sup>;  $V_n$  - об'єм повітря, що залучається заповнювачем (полістирольні гранули), а також залишається в бетонній суміші після ущільнення, л.

Припускаємо, що об'єм повітря, що залучається заповнювачем (полістирольні гранули), а також залишається в бетонній суміші після ущільнення являє собою вираз виду:

$$V_i = V_{пмс} + V_{з.п.}, \quad (3)$$

де  $V_{пмс}$  - об'єм пінополістирольних гранул, л;  $V_{з.п.}$  - об'єм залишкового повітря в бетонній суміші після ущільнення, л.

Об'єм повітря, що залучається заповнювачем (полістирольні гранули), а також залишається в бетонній суміші після ущільнення також можна розрахувати за формулою (4):

$$V_i = 1000 - V_{\delta}, \quad (4)$$

де  $V_m$  - об'єм твердої фази полістиролбетону (5), л.

$$V_m = \frac{(1+B_x) \cdot Ц}{\rho_{ц.к.}}, \quad (5)$$

де  $Ц$  - витрата цементу, кг/м<sup>3</sup>;  $B_x$  - хімічно зв'язна вода, що приймає участь в утворенні цементного каменю ( $1+B_x \approx 1,15$ );  $\rho_{ц.к.}$  - густина цементного каменю, кг/м<sup>3</sup> (6).

$$\rho_{ц.к.} = \frac{Ц + B_x \cdot B}{\frac{Ц}{\rho_{д.ц.}} + \frac{B_x \cdot B}{\rho_s}}, \quad (6)$$

де  $C$  - витрата цементу,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $V_x$  - хімічно зв'язна вода, що приймає участь в утворенні цементного каменю;  $(1+V_x \approx 1,15)$ ;  $B$  - витрати води на  $1 \text{ м}^3$  бетону,  $\text{л}/\text{м}^3$ ;  $\rho_{\text{д.ц.}}$  - дійсна густина цементу,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\rho_v$  - густина води,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

В результаті статистичної обробки експериментальних даних табл.1, враховуючи залежності (3, 4, 5, 6) коефіцієнти  $A$ ,  $b$  в рівнянні (2) будуть становити відповідно  $A \approx 0,02$ ,  $b \approx 0,68$ . Звідси залежність (2) подамо у наступному вигляді:

$$f_{\text{cm,m}} = 0,02kR_y \cdot \left( \frac{C}{B+V_n} + 0,68 \right), \quad (7)$$

де  $k$  - дослідний коефіцієнт для даного виду цементу. Припущено, що коефіцієнт "к" обумовлює лінійний зв'язок між міцністю полістиролбетону і активністю цементу.

В ході статистичної обробки експериментальних даних табл.2, враховуючи залежності (3, 4, 5, 6) коефіцієнти  $A$ ,  $b$  в рівнянні (2) будуть становити відповідно  $A \approx 0,047$ ,  $b \approx -0,2$ . Звідси залежність (2) подамо у наступному вигляді:

$$f_{\text{cm,m}} = 0,047kR_y \cdot \left( \frac{C}{B+V_n} - 0,2 \right), \quad (8)$$

В ході статистичної обробки експериментальних даних табл.3, враховуючи залежності (3, 4, 5, 6) коефіцієнти  $A$ ,  $b$ ,  $k_{\text{ц.е.}}$  в рівнянні (1) будуть становити відповідно  $A \approx 0,047$ ,  $b \approx -0,2$ ,  $k_{\text{ц.е.}} \approx 0,2 \div 0,4$ . Звідси залежність (1) подамо у наступному вигляді:

$$f_{\text{cm,m}} = -0,01kR_y \cdot \left( \frac{C + 0,3 \cdot III}{B+V_n} - 5,9 \right), \quad (9)$$

Враховуючи вищеприведені результати встановлена однозначна залежність міцності полістиролбетону від "приведеного  $C/V$ ", яку можна покласти в основу розрахунково-експериментального методу проектування їхніх складів. Відмічено, що метод "приведеного  $C/V$ " надає додаткові можливості для розширення діапазону технологічних задач, який дозволяє враховувати вплив активних мінеральних добавок, які вводяться безпосередньо в бетонну суміш.

#### Література:

1. Дворкін Л.Й Основи бетонознавства/ Л. Й. Дворкін, О.Л. Дворкін. - Київ:Основа, 2007. - 616 с
2. Дворкин Л. И. Проектирование составов бетона с применением метода приведенного цементно-водного отношения / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин // Технологии бетонов 2009. - №5. - С. 34-36.
3. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика/М.: "Высшая школа". -1977.

Д. Л. СТАРОКАДОМСКИЙ<sup>1</sup>, к.х.н, С.В. ШУЛЬГА<sup>2</sup>, к.х.н,  
В.М. ОГЕНКО<sup>1</sup>, д.х.н., член-корр. НАНУ

<sup>1</sup> Институт Химии Поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины

<sup>2</sup> Институт Общей и Неорганической Химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины

## ВЛИЯНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИКОМПОЗИТОВ.

Повідомляються результати досліджень по впливу мікрокристалічної целюлози на властивості епоксикомпозитів. Обговорюються питання залежності деформації наповнених зразків та їх міцності при механічному впливі від концентрації та складу наповнювача.

Рассмотрены результаты исследований влияния микрокристаллической целлюлозы на свойства эпоксикомпозитов. Обсуждены вопросы зависимости деформации наполненных образцов и их прочности от концентрации и вида наполнителя.

The effect of additive microcrystalline cellulose on physical and mechanical properties of epoxy-composites was investigated. The dependence of the deformation of samples and their tensile strength from the concentrations and type of fillers was discussed.

**Ключові слова:** мікрокристалічна целюлоза, поліепоксид, епоксикомпозит, наповнювач.

Микро и нано-размерные наполнители в эпоксикомпозитах позволяют в широком диапазоне менять свойства конечного материала. Такие добавки влияют на прочность, износостойкость, химическую и термическую устойчивость изделий и покрытий<sup>1-5</sup>. Нами исследован новый перспективный наполнитель для полиэпоксидных композитов. Показано, что добавки микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и химически модифицированной МКЦ способствуют уменьшению хрупкости эпоксиполимерного композита при испытаниях на сжатие, повышению прочности на разрыв, а также снижению усадки.

Поскольку продукт полимеризации ЭД-20 содержит значительное количество гидроксильных групп<sup>1</sup> (как и поверхность целлюлозы) и мостиковых атомов кислорода - взаимодействие в системе «эпоксидный полимер / МКЦ» имеет как нековалентную составляющую - кроме присутствующих в такой системе, водородных связей, в случае применения модифицированной целлюлозы связь полимер/наполнитель упрочняется за счет стекинга и других слабых взаимодействий (рис.1), также существует возможность прямой сшивки полимера через мостиковые группы<sup>5</sup>.

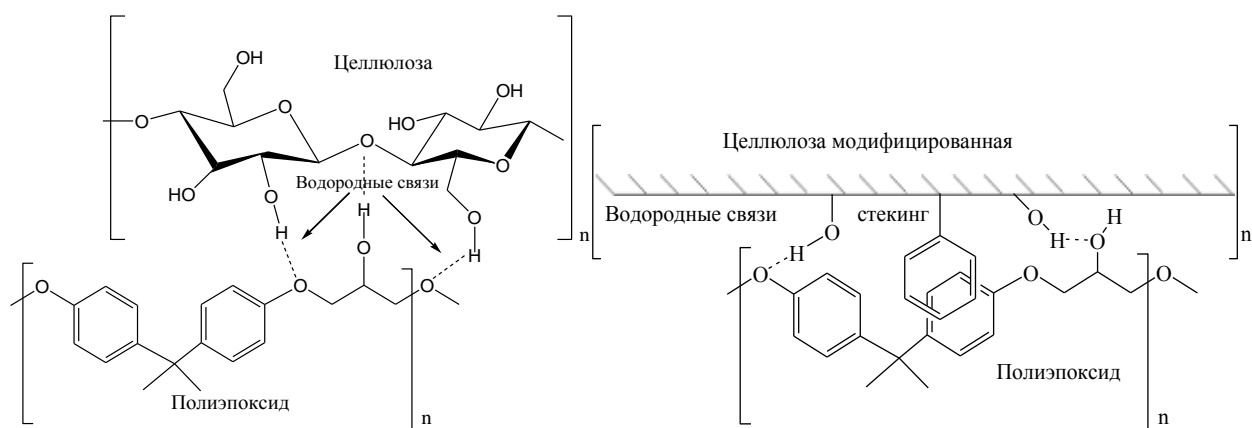


Рис 1. Схема возможных взаимодействий в системе полиэпоксид - целлюлоза

Исследования показали, что ненаполненные образцы сравнения отличаются хрупким разрушением с образованием осколков стеклообразного типа. В образцах с микроцеллюлозой характер разрушения другой - типичный для композитного материала с малыми сколами. Ещё более цельным оказывается композит, наполненный гидрофобизированной целлюлозой.

Значительные изменения физико-механических свойств проявляются при повышении наполнения до 30 мас% (табл.1). В этом случае существенно растет адгезионная прочность на отрыв, при этом композитный материал приобретает высокую сопротивляемость к раздиру и прочно удерживается на поверхности подложки (с трудом отделяется от металлической пресс-формы).

Таблица 1. Значения разрушающей нагрузки (при площади склейки стальных грибков 4.9 см<sup>2</sup>) на отрыв.

№	Наполнитель, (мас% содержания)	Разрушающая нагрузка О, кгс/см <sup>2</sup>	O <sub>среднее</sub> (кгс)	Δ O (%)
1	Образец сравнения (0% наполнителя).	460 – 510 -575 – 720 - 760 – 880	700	0
2	«МКЦ-150», 5%	475 – 620 – 665 – 720 - 750	688	-1
3	«МКЦ-20-Г» 30%	590 - 625 – 785 -800 -825 - 865	780	+13

Данные испытаний (табл 1.) приведены для образцов МКЦ со средним размером зерна 150 мкм (МКЦ-150) и гидрофобизированной целлюлозой со средним размером зерна 20 мкм («МКЦ-20-Г»), курсивом указывается отбрасываемое при усреднениях значение нагрузки.

Таким образом, наполненные целлюлозой композиты не разрушаются хрупким образом (отсутствует разлет осколков), обладают порогом текучести; происходит пластификация и, под нагрузкой, пластическая деформация материала. Методом оптической микроскопии исследована поверхность сколов эпоксикомпозитов после их разрушения, показана зависимость деформации

исследуемых материалов при механических нагрузках от процентного содержания и вида наполнителя.

#### Литература:

1. Старокадомский Д.Л. О влиянии содержания не модифицированного нанодисперсного кремнезёма различной удельной поверхности на физико-механические свойства эпокси-полимерных композитов. // Журнал Прикладной Химии. 2008. - №12. – С.2045-2051.
2. В.А. Лиопо, В.А. Струк, С.В.Авдейчик. К механизму действия допинговых наноразмерных модификаторов в полимерной матрице. // Пластические массы. – 2007. – №8. –С.36-39.
3. В.А. Герасин, А.К. Антипов, В.В. Карбушев и др. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям. //Успехи Химии. – Т.82. - №4.( 2013) С.289-392
4. N. Greef, L. Gorbatikh, A. Godara, L. Mezzo, S.V.Lomov, I. Verpoest. The effect of carbon nanotubes on the damage development in carbon/fiber epoxy composites // Carbon 49 (2011) 4650-4664.
5. Pei-Yu Kuo, N.Yan, M.Sain. Influence of cellulose nanofibers on the curing behavior of epoxy/amine systems.// European Polymer Journal 49 (2013) 3778-3787.

УДК 541.64:678(075):667.6

О.В. СУБЕРЛЯК д.х.н., проф., Ю.Я. МЕЛЬНИК с.н.с.,  
Г.В. ЯЦУЛЬЧАК аспір.  
Національний університет “Львівська політехніка”

### КОМПОЗИЦІЙНІ ВИСОКОГІДРОФІЛЬНІ ПОЛІМЕРНІ ПЛІВКИ

Розроблена технологія і конструкція установки для виготовлення композиційних високогідрофільних плівок з на основі рідкоструктурованих кополімерів гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом, які поверхнево модифіковані ультратонким поліамідним шаром. Досліджено вплив композиційних складів та режимів формування на дифузійно-транспортні і фізико-механічні властивості синтезованих композиційних плівок мембранного типу.

**Ключові слова** – композиційні плівки, гідрогелі, гідоксіетилметакрилат, полівінілпіролідон, поліамідний шар.

Разработана технология и конструкция установки для изготовления композиционных высокогидрофильных пленок на основе редкоструктурованных сополимеров гидроксietилметакрилата с поливинилпирролидоном, которые поверхностно модифицированные ультратонким полиамидным слоем. Исследовано влияние композиционных составов и режимов формирования на диффузионно-транспортные и



физико-механические свойства синтезированных композиционных пленок мембранного типа.

**Ключевые слова** – композиционные пленки, гидрогели, гидоксиетилметакрилат, поливинилпирролидон, полиамидный слой.

The technology and design of installation for the manufacturing of with highly hydrophilic composition films which are based on rarely structured copolymers of polyvinylpyrrolidone and hydroxyethyl methacrylate that surface modified with ultra-thin polyamide layer has been developed. The influences of composite contain and modes of formation on diffusion-transport and physic-mechanical properties of synthesized composition films of membrane type has been researched.

**Key words** – composition films, hydrogels, hydroxyethyl methacrylate, polyvinylpyrrolidone, polyamides layer.

Полімерні гідрогелі є гідрофільними зшитими макромолекулярними системами, які здатні утримувати значні кількості води, із збереженням при цьому властивостей твердих тіл. Широке їх застосування обумовлене спектром характеристичних властивостей, таких як висока іммобілізаційна ємність і селективна проникність. Таке поєднання властивостей гідрогелів зумовлює широкий діапазон сфер їх застосування – від технічних сфер (сорбенти, газорозділювальні і йонообмінні мембрани) до харчової промисловості і медицини (структуроутворювачі харчових продуктів, носії лікарських засобів, штучні замітники біологічних тканин, матеріали для м'яких контактних лінз та ін.). Однак при високій еластичності і позитивних селективно-транспортних характеристиках полімерні гідрогелі відзначаються недостатньою механічною міцністю, що суттєво звужує сферу їх застосування і не дозволяє їх використовувати у багатьох напрямках, зокрема при виготовлення матеріалів медико-біологічного призначення.

Поява нових сфер застосування полімерних гідрогелів висуває нові вимоги до їх властивостей. Останнім часом посилилася необхідність застосування гідрогелів, які разом з гідрофільними властивостями володіють й іншими цільовими характеристиками, такими як газопроникність, висока механічна міцність матеріалу в гідратованому стані, сумісність з біологічними тканинами, оптична прозорість, електропровідність і т.п. [1]. Поєднання в одному матеріалі вказаних властивостей дозволяє створювати унікальні полімерні вироби, наприклад нові мембранні матеріали і інші об'єкти. Вказані цілі можуть бути досягнуті шляхом отримання принципово нових матеріалів – композиційних гідрогелів, що містять принаймні два компоненти, кожен з яких виконує певні функції.

Гідрогелеві підкладки і вигляді плівок виготовляли відомими полімеризаційними методами з використанням композицій на основі водних розчинів гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) і полівінілпіролідону (ПВП) [2]. Для одержання зміцненого поверхневого шару використовували розчини на основі полімерних сумішей аліфатичний поліамід-6 (ПА-6) і ПВП у розчинюючій системі на основі водних розчинів мурашиної кислоти [3]. На гідрогелеві підкладки, які характеризуються вмістом води 40...65 %, наносили модифікувальні розчини на основі сумішей ПА з ПВП в розчинюючій системі

мурашина кислота – вода короткочасним контактування їх поверхні з розчином. Після цього проводили випаровування розчинника при 75...80 °С. Одержані композиційні високогідрофільні плівки гідратували. Проникність плівок вимірювали за допомогою лабораторного діалізатора у динамічному режимі під час діалізу водних розчинів модельної речовини (натрію хлориду) за розробленою методикою [4]. Фізико-механічні властивості плівок у гідратованому стані визначали методом прориву плівки, закріпленої в кільцеподібному затискачі, під дією штиревого індентора з використанням розривної машини “Kimura Mashinery 050/RT-6010” із швидкістю деформування зразка 25 мм/хв. за розробленою методикою [5].

Нами опрацьована технологія і конструкція установки для виготовлення високогідрофільних композиційних полімерних матеріалів у вигляді порівняно товстого підкладкового гідрогелевого шару, що з однієї сторони покритий ультратонким шаром з полімеру з підвищеною механічною міцністю. Метод одержання композиційної плівки полягає в осадженні з органічного розчину високоміцної ультратонкої поліамідної плівки на водовмісній поверхні гідрогелю. Товщина і міцність осадженої полімерної плівки залежить від концентрації покривного розчину, часу контакту гідрогелевої підкладки з органічним розчином і режимів упарювання розчинника після нанесення модифікувального розчину. Перспективність розробленого методу полягає у заміні принципу нанесення поверхневого шару зануренням підкладки у модифікувальний розчин на безпосередній контакт з керованим часом контакту поверхні гідрогелю з поверхнею розчину полімеру. При такому методі осаджена ультра тонка плівка міцно утримується на поверхні внаслідок фізичної взаємодії споріднених полімерів підкладки і поверхневого модифікувального шару.

Дослідженнями визначені залежності композиційного складу вихідних гідрогелевих мембран-підкладок, а також складу і концентрації модифікувальних розчинів з властивостями одержаних плівок. Встановлено, що одержані композиційні плівки характеризуються підвищеною майже в 2 рази міцністю порівняно з відомими гідрогелевими плівками [2]. Виявлено, що фізико-механічні властивості композиційних гідрогелевих плівок на основі рідкоструктурованих кополімерів ГЕМА-ПВП можна у значних межах регулювати як співвідношення ГЕМА:ПВП у вихідній композиції, так і концентрацією модифікувального розчину. Встановлено, що для одержання якісного поверхневого шару доцільно використовувати розведені модифікувальні мурашинокислі розчини сумішшю ПА-6/ПВП. Встановлено, що діалізна проникність синтезованих композиційних плівок для хлориду натрію залежить від складу гідрогелевої підкладки на основі рідкоструктурованих кополімерів ГЕМА-ПВП і зростає зі збільшенням вмісту ПВП у вихідній композиції. Також виявлено, що проникність композиційних гідрогелевих плівок у меншій мірі залежить від товщини гідрогелевої мембрани-підкладки, а у більшій від складу поліамідного шару.

Дослідженнями встановлено, що плівки на основі сумішшю поліаміду-6 з ПВП є ефективними для модифікування високопроникних гідрогелевих плівок,

що дозволяє формувати на їхній поверхні зміцнені тонкі селективні шари. Підтверджено, що підбором складу модифікувального розчину та умов формування можна направлено регулювати фізико-механічні і селективно-дифузійні властивості композиційних гідрогелевих плівок мембранного типу.

#### Література:

1. Павлюченко В.Н., Иванчев С.С. Композиционные полимерные гидрогели // Высокомолек. соед. – 2009. – Т. 51А, № 7. – С. 1075-1095.
2. Skorokhoda V., Melnyk Yu., Semenyuk N. and other. Structure controlled formation and properties of highly hydrophilic membranes based on polyvinylpyrrolidone copolymers // Chemistry & Chemical Technology. – 2012. – Vol. 6, № 3. – P. 301-305.
3. Suberlyak O., Baran N., Melnyk Yu. and other. Regularities of films forming on the basis of polyamide – polyvinylpyrrolidone mixtures // Chemistry & Chemical Technology. – 2012. – Vol. 6, № 1. – P. 73-76
4. Мельник Ю.Я., Галишин О.З., Скорохода В.Й. Дифузійні властивості плівкових гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону // Вісник НУ “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2009. – № 644. – С. 289-293.
5. Галишин О.З., Мельник Ю.Я., Ємець А.Р. та ін. Наповнені гідрогелеві плівки для систем контрольованого вивільнення речовин // Вісник НУ “Львівська політехніка”: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2010. – № 667. – С. 408-411.

УДК 678.061:678.676

А.Є. ХАЛЯВСЬКА, С.М. ЗИБАЙЛО, с.н.с., к.т.н., Ю.Р. ЕБІЧ, проф., д.х.н.  
Державний вищий навчальний заклад „Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпропетровськ

### ВПЛИВ ОЛІГОІЗОЦІАНАТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ КЛЕЙОВИХ КОМПОЗИЦІЙ ХОЛОДНОГО ТВЕРДНЕННЯ НА ОСНОВІ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКУ

В роботі оцінено вплив вмісту олігоізоціанату ПУМА на міцність з'єднань гума-гума на основі каучуків різної полярності (НК, СКН-40, СКЕП-40). Встановлено оптимальну кількість шарів для забезпечення максимального рівня міцності при зсуві. Визначено оптимальну концентрацію розчину олігоізоціанату ПУМА та його дозування на 100 мас.ч. натурального каучуку в клеї.

В работе оценено влияние содержания олигоизоцианата ПУМА на прочность соединений резина-резина на основе каучуков различной полярности (НК, СКН-40, СКЭП-40). Установлено оптимальное количество слоев для обеспечения максимального уровня прочности при сдвиге. Определена оптимальная концентрация раствора олигоизоцианата ПУМА и его дозировку на 100 мас.ч. натурального каучука в клее.

In this paper we evaluated the impact of content olihoizotsianatu PUMA joints for strength rubber-rubber based rubber of different polarity (NC, NCS-40 Skepom-40). An optimal number of layers to provide the maximum level of strength in shear. The optimum concentration of the solution olihoizotsianatu PUMA and its dosage is 100 mas.ch. natural rubber adhesives.

**Ключові слова:** олигоізоціанат ПУМА, клей на основі натурального каучуку, модифікатор, міцність при зсуві, адгезія, клейові композиції.

Синтетичні клеї використовуються в різних галузях промисловості і потреба в них постійно зростає, підвищуються і вимоги до клеїв. Проблема створення клеїв з певним наперед заданим комплексом властивостей залишається актуальною у науково-практичному плані. Завдяки розширенню масштабів застосування клеїв створюються такі композиції, які можуть з'єднувати субстрати, які раніше не піддавались склеюванню [1]. Склади клейових композицій можуть бути абсолютно різноманітні. Вибір відповідного полімеру для клейової композиції заснований на необхідності забезпечити високу його адгезію до поверхні матеріалів, які склеюються.

Клеї на основі НК мають унікальний комплекс властивостей: конфекційна липкість, широкий інтервал часу сушки клейової плівки, можливість здійснювати переклеювання виробів без додаткового нанесення клеїв. Розробка нових каучуків для клейових складів не завжди економічно виправдана, тому використання модифікуючих добавок, що вводяться в промислові клейові склади і забезпечують підвищення їх експлуатаційних властивостей, є актуальним завданням [2].

Олігоізоціанат під технічною назвою «Пума 4Е» (продукт на основі вітчизняної сировини: триметилпропану, адипінової кислоти та ізомерів 2,4- і 2,6-толуїдендізоціанату), що виробляється в Україні (ТУУ 24.62.10.33165119.001.2005), через відсутність у його складі розчинника є екологічно безпечним у порівнянні з клеєм «Лейконат», крім того він забезпечує достатньо високий рівень (не менш ніж 4,5 МПа при відриві) міцності зв'язку гумометалевих з'єднань, які отримують в процесі вулканізації. Гарантійний строк зберігання поліізоціанату ПУМА-4Е не менше одного року, що вигідно відрізняє його від відомих поліізоціанатів. Використання вітчизняної сировини при виробництві, низька вартість, мала токсичність дозволяють рекомендувати поліізоціанат ПУМА-4Е для безпосереднього використання та у поєднанні із відомими клеями холодного тверднення на заміну клею „Лейконат” при склеюванні широкого спектру гумотехнічних виробів [3].

В якості розчинника було використано нефрас, який сприяє зниженню в'язкості і поліпшує технологічні властивості клейової композиції.

Клейові композиції готували при 20°C за звичайною технологією. Нанесення отриманої клейової композиції на поверхню зразків, які склеювали, здійснювали товщиною 20 – 30 мкм. Зразки для дослідження мали форму прямокутних смужок шириною 25 мм та довжиною 50-70 мм. Термін контакту зразків, які склеювали без тиску, 10 – 15 хв., повне тверднення під тиском 2 кг при 20°C – 24 години. Склеєні зразки випробували на міцність при зсуві згідно РТМ 1.2 126-88.

Вплив вмісту олігоізоціанату ПУМА на міцність при зсуві зразків гуми на основі наведено в табл.

Таблиця. Міцнісні показники з'єднань гума - гума склеєних клеєм на основі НК із поліізоціанату ПУМА-4Е

Вміст 50% розчину ПУМА-4Е, мас.ч на 100 мас. ч. каучуку у клею	Міцність при зсуві з'єднань гума - гума на основі різних каучуків, МПа		
	НК	СКН-40	СКЕП-40
10,0	0,61	0,56	0,68
20,0	0,98	0,84	0,96
30,0	1,07	1,02	1,04
40,0	0,68	0,70	0,63

У результаті введення в якості модифікатора олігомерного ізоціанату ПУМА-4Е в клейову композицію відбулось збільшення концентрації груп і утворення додаткових хімічних зв'язків, які сприяють підвищенню рухливості і гнучкості макромолекули натурального каучуку, що призводить до більш глибокої дифузії його ділянок вглиб вулканізата. Цим пояснюється підвищення міцності при склеюванні вулканізованої гуми між собою. Технічним результатом є підвищення міцності клейових з'єднань гум на основі натурального каучуку (НК), етилен-пропіленового каучуку (СКЕП-40), бутадієннітрильного каучуку (СКН-40) та підвищення життєздатності клейових композицій.

Встановлено, що для підвищення міцності зв'язку гума-гума необхідно використовувати двохшарове клейове нанесення з вмістом твердника 25-30 мас.ч. на 100 мас.ч. каучуку в клеї.

Такі межі концентрації модифікатора - олігомерного ізоціаната ПУМА-4Е обумовлені тим, що при підвищенні або зниженні вказаних його концентрацій адгезійна міцність клеїв погіршується.

Таким чином межу міцності зв'язку гум-гума на основі каучуків різної полярності можливо регулювати за рахунок введення розчину олігоізоціаната ПУМА та зміною його дозування на 100 мас.ч. натурального каучуку в клеї.

## Література:

1. Мотовилин, Г. В. Состояние и проблемы склеивания в мире [Текст] / Г.В. Мотовилин // Конструкционные полимерные клеи и компаунды - современные технологии. - С. - Пб.: ЦНТИ Прогресс, 2002. - С. 1-22.
2. Петрова, А.П. Клеящие материалы. Справочник. [Текст] / Петрова А.П. – М.: ЗАО Редакция журнала «Каучук и резина», 2002. – 196 с.
3. Зибайло, С. Н. Вплив комбінацій олігоізоціанату Пума з плівкоутворювачами на технологічні властивості клейових композицій [Текст] / С. Н. Зибайло, Ю. Р. Ебіч, Ю. В. Емельянов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. - №6. – С. 139-142

УДК 541.64:678.6

Д.О. ШАПОВАЛОВ, аспирант, С.Н. ЗЫБАЙЛО, с.н.с., к.т.н.,  
В.В. ВЕДЬ, ассистент, В.Л. ЮШКО, профессор, д.т.н.

Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный  
химико-технологический университет», г. Днепропетровск

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ОТХОДОВ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛОВ

Запропонован варіант використання епоксидованих натуральних каучуків для створення металополімерних з'єднань стійких до окислення та впливу агресивних середовищ. Вивчена стійкість отриманих покриттів у порівнянні з покриттям на основі вихідного каучука.

Предложен вариант использования эпоксидированных натуральных каучуков для создания металополимерных соединений стойких к окислению и воздействию агрессивных сред. Изучена стойкость полученных покрытий по сравнению с покрытиями на основе исходного каучука.

The variant of use of epoxidized natural rubber to create metalpolymer compounds resistant to oxidation and corrosive environments. Studied the resistance of the resulting coatings when compared to coatings based on the original rubber.

**Ключевые слова:** металополимерные композиты, эпоксидированные каучуки, адгезия.

В настоящее время в различных областях техники широко применяют металополимерные композиционные материалы. Они обладают уникальными свойствами: высокой механической прочностью металлов и такими важными свойствами полимерных покрытий как антикоррозионная стойкость [1].

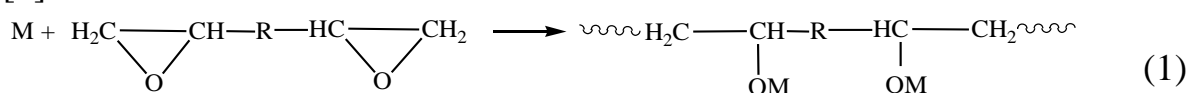
Работоспособность таких металополимерных покрытий различного назначения обусловлена, прежде всего, адгезией полимера к металлу,

зависящей от множества факторов: физико-химических свойств полимера и металла, наличия в полимере активных добавок, технологии получения металлополимерного контакта и пр. [2].

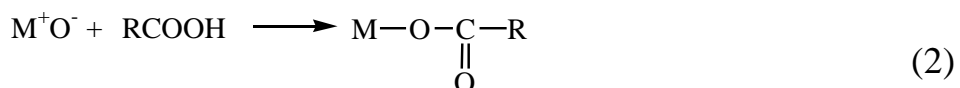
Полный анализ энергетики образования адгезионных металлополимерных соединений включают рассмотрение всех типов связей, потенциально реализуемых на границе раздела фаз [3].

Весьма распространенным видом взаимодействия на границе полимер-металл является взаимодействие с образованием водородных связей. Карбоксильные, гидроксильные группы образуют редкие, но прочные и стабильные химические связи. Такой граничный слой, характеризующийся набором связей различной энергии, обеспечивает, высокую адгезионную прочность и стабильность соединения к воздействию воды [4].

Так, эпоксидные смолы, входящие в состав многочисленных полимерных антикоррозионных покрытий, с поверхностью металлов реагируют по схеме [4]:



Карбоксилсодержащие полимеры могут взаимодействовать с поверхностью металла с образованием связей типа:



В работе предложено использовать продукт эпоксидирования отходов натурального каучука с содержанием эпоксидных групп 10,8% масс. для получения защитных покрытий металлов.

Частичное эпоксидирование натурального каучука придает пленкам из него высокую маслостойкость, повышенную адгезию газонепроницаемость, стойкость к воздействию различных агрессивных сред. Эти характеристики позволяют использовать модифицированный каучук для создания защитных покрытий на его основе при защите оборудования от коррозии, при его транспортировке или консервации [5].

Поверхность металла (Ст.3) обрабатывали на наждачном круге до 6 класса шероховатости по ГОСТ 2789-75 и обезжиривали бензином марки Нефрас.

Защитное покрытие наносили методом макания в 10% масс. раствор эпоксидированного полимера с последующей сушкой в течении 24 часов при комнатной температуре. В качестве сравнения использовали 10% масс. раствор исходного низкомолекулярного каучука.

Адгезию полученных покрытия определяли методом решетчатых надрезов по ГОСТ 15140-78.

После проведения эпоксидирования исходного каучука толщина пленок на Ст.3 снизилась с 60 до 20 мкм, а адгезия улучшилась с 2 до 1 балла.

Исследовано влияние различных сред на стойкость покрытий на поверхности Ст.3. Экспозиция составляла 24 ч. Сравнительные результаты испытания устойчивости пленок отражены в табл. 1.

Таблица 1. Устойчивость пленок на поверхности Ст.3 к действию различных сред

Тип влияния	Пленка на основе исходного натурального каучука	Пленка на основе продукта эпоксидирования натурального каучука
Вода	Слабо стойкая	Полностью стойкая
Растворитель нефрас	Не устойчива	Частично стойкая
Трансформаторное масло	Не устойчива	Полностью стойкая
Растворитель ксилол	Не устойчива	Слабо стойкая
Механическое снятие	Не устойчива	Стойкая

Таким образом, установлена возможность использования продукта эпоксидирования для получения покрытий на поверхности металла (Ст.3) стойких к действию воды, масел и растворителей. Предложена технология получения таких покрытий путем макания в раствор эпоксидированного натурального каучука. Оценена адгезионная прочность таких покрытий.

#### Литература:

1. Белый, В.А. Металлополимерные материалы и изделия /Под. Ред. В.А. Белого. – М.: Химия, 1979.-312с.
2. Фрейдлин, А.С. Прочность и долговечность клеевых соединений. 2-е изд., перераб. и доп. [Текст] / А.С. Фрейдлин. – М.: Химия, 1981.-272с.
3. Эбич, Ю.Р. Физико-химические аспекты формирования адгезионных металлополимерных систем / Эбич, Ю.В. Емельянов, С.Н. Зыбайло //Геотехническая механика: Сб. научн. тр. – 2002. – Вып. 31. – С.193-200.
4. Ниашвили, Г.А. Адгезивы и клеевые композиции для крепления эластомеров к металлам в процессе вулканизации /Г.А. Ниашвили, О.В. Лакиза – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. – 76 с.
5. Шаповалов, Д.О. Исследование процесса эпоксидирования натурального каучука в среде вода – ксилол нефтяной / Д.О. Шаповалов, В.В. Ведь, С.Н. Зыбайло // Хімія та сучасні технології: тези допов. VI міжн. наук.–техніч. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених (Днепропетровск, 24-26 квітня 2013р.). – Дніпропетровськ, 2013. – С.78.



В.В. СУКАЧОВ<sup>1</sup>, О.В. МИРОНЮК<sup>2</sup> к.т.н.  
<sup>1</sup> Дніпропетровський державний аграрний університет,  
<sup>2</sup> Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

## ПОЛІСИЛОКСАНУРЕТАНМЕТАКРИЛАТИ ЯК МАТЕРІАЛИ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

В роботі здійснено синтез оптично прозорих полісилоксануретанметакрилатів та наведено деякі їх властивості у порівнянні із закордонними аналогами, що використовуються у медицині (лінзи, інкрустація рогівки та ін.).

**Ключові слова:** полісилоксануретанметакрилати, матеріали, оптично прозорі, використання, медицина.

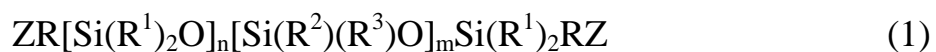
В работе осуществлен синтез оптически прозрачных полисилоксануретанметакрилатов и приведены некоторые их свойства в сравнении с зарубежными аналогами, которые применяются в медицине (линзы, инкрустация роговицы и др.).

**Ключевые слова:** полисилоксануретанметакрилаты, материалы, оптически прозрачные, применение, медицина.

In this thesis optical-transparent polysiloxane urethane metacrylates materials synthesis is described, results of their properties investigation and the comparison of their properties with characteristics of medical prototypes are stated..

**Key words:** polysiloxane urethane metacrylates, materials, optical-transparent, medical, used.

Як відомо з літератури, полісилоксануретани широко застосовуються в медицині як біосумісні полімери. В патентах США [1, 2] описані полімерні композиції для формування офтальмологічних пристроїв (лінзи, інкрустація рогівки та ін.), що містять як основний компонент ароматичні форполімери з показником заломлення  $> 1,45$  та  $MM > 1000$ , загальної формули (1)



де  $Z = OH$  або  $NH_2$ ;  $R^1$  - алкіл;  $R^2$  - фторалкіл;  $R^3$  - ароматичні групи;

$R$  - алкіл  $C_1 - C_{10}$ ;  $n$  і  $m$  - натуральні числа  $> 4$ .

Реакцією сполук (1) з ізофорондіізоціанатом і далі з 2-гідроксиетилметакрилатом (ГЕМА) отримані реакційноздатні олігомери (Methacrylat-capped Prepolymer of Polysiloxane). У результаті співполімеризації цих олігомерів під дією УФ-опромінення з різними мономерами, наприклад, бензилметакрилатом (БМА), бензилакрилатом (БА), а також гідрофільними мономерами, наприклад,  $N,N$ -диметилакриламідом, ГЕМА та ін., отримані біосумісні полімерні матеріали.

За аналогією з вищевказаними патентами, нами здійснено синтез кремній-органічних метакрилатуретанових олігомерів (КМАУО) послідовною взаємодією толуїлендіізоціанату (ТДІ) з 1,5-ді(оксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-

3,3-дифеніл-трисилоксаном [3] (який має, до речі, показник заломлення  $n_D^{20}=1,5278$ , більш високий аніж у прототипу), при відношенні еквівалентів NCO/OH = 1,5, і далі з надлишком ГЕМА до повного вичерпання NCO-груп. Будову КМАУО умовно можна зобразити загальною формулою (2):



де М, У і С - фрагменти, утворені відповідно ГЕМА; ТДІ та силоксановим гліколем.

Температура реакційної суміші при синтезі КМАУО підтримувалася в межах 323-328 К, для забезпечення необхідної в'язкості суміші використовували активні розріджувачі: БМА і надлишок ГЕМА, які в подальшому брали участь у співполімеризації з КМАУО при різному співвідношенні компонентів.

По завершенню синтезу рідку реакційну суміш наливали на поверхню скла і полімеризували під дією УФ-опромінення протягом 10 годин. В результаті отримано низку оптично прозорих композиційних полімерних матеріалів - полісилоксануретанметакрилатів різного складу у вигляді вільних плівок товщиною 180-200 мкм. Плівки попередньо екстрагували ізопропанолом при кімнатній температурі протягом 24 год, потім сушили у вакуумній шафі при 343 К до постійної маси і далі досліджували за стандартними методиками.

У Табл. 1 наведені результати випробувань однієї з дослідних композицій у порівнянні з однією з оптимальних композицій прототипу (дані запозичені з опису патенту США № 7132493).

Таблиця 1 Порівняння характеристик полісилоксиуретанів

Характеристика	Дослідна композиція	Композиція за пат. США № 7132493
Вміст золь-фракції, мас. %	8,8	6,9
Модуль пружності, МПа	17,2	19,4
Водопоглинання, мас. %	13,0	9,6
Відносне видовження при разриві, %	250	303

Дані таблиці свідчать, що синтезовані нами полісилоксануретанметакрилати є близькими аналогами зарубіжних біосумісних полімерних матеріалів і потенційно придатні для медичного застосування, наприклад, при виготовленні офтальмологічних пристроїв (лінз, інкрустації рогівки та ін.).

#### Література:

1. Пат. 7132492 США, МПК<sup>8</sup> С 08 G 77/04; С 08 G 77/16. High refractive index aromatic-based prepolymer precursors / Lai Yu-Chin, Quinn E. T. (США) ; assignee : Bausch & Lomb Incorporated. – №10/765401 ; заявл. 26.01.04 ; опубл. 07.11.06.

2. Пат. 7132493 США, МПК<sup>8</sup> С 08 G 77/04. High refractive index aromatic-based prepolymer precursors / Lai Yu-Chin, Quinn E. T. (США) ; assignee : Bausch & Lomb Incorporated. – №10/765438 ; заявл. 26.01.04 ; опубл. 07.11.06.
3. Сукачѐв В. В. Синтез кремнийорганических карбофункциональных  $\alpha$ -спиртов / В. В. Сукачѐв, Н. М. Шевченко // Вісник нац. техн. ун-ту «ХПІ». Зб. наук. праць. – Харків : НТУ «ХПІ». – 2008. – №41. – С. 135 – 140.

УДК 667.62

Р.Г. ДОМНІЧЕНКО, Н.В. МЕРЕЖКО, д.т.н.  
Київський Національний Торгівельно-Економічний Університет

## ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ

Досліджений вплив наповнювачів на експлуатаційні властивості лакофарбових матеріалів на основі водних дисперсій змішаних стирол-акрилат – епоксидіанових плівкоутворювачів. Показана перспективність використання вітчизняних матеріалів для заміни традиційного кальциту турецького виробництва. Зокрема, введення крейди та каоліну до складу композиційних покриттів підвищує їх зносостійкість та механічну міцність.

**Ключові слова:** водно-дисперсійні покриття, епоксидіанові смоли, наповнювач, зносостійкість.

Исследовано влияние наполнителей на эксплуатационные свойства лакокрасочных материалов на основе водных дисперсий смешанных стирол-акрилат – эпоксидиановых плёнкообразователей. Показана перспективность использования отечественных материалов для замены традиционного кальцита турецкого производства. В частности, введение мела и каолина в состав композиционных покрытий повышает их износостойкость и механическую прочность.

**Ключевые слова:** водно-дисперсионные покрытия, эпоксидиановые смолы, наполнитель, износостойкость.

The influence of fillers on operational properties of coatings based on composite styrene-acrylic – epoxy film forming agents is studied. It is shown the prospectiveness of use of the local raw materials instead of traditional calcite of turkish origin. In particular, the introduction of chalk and kaolin to the composition of coatings increases their tribological stability and mechanical durability.

**Keywords:** waterborne coatings, epoxy resins, filler, durability.

Покриття для захисту мінеральних поверхонь на даний час впевнено зайняли домінуюче положення на ринку лакофарбових матеріалів. Заміна традиційних в минулому систем на основі органічних розчинників воднодисперсійними матеріалами стала можливою в результаті тривалої науково-дослідницької роботи, актуальність якої визначалася необхідністю підвищення екологічності та безпечності фарбувальних матеріалів. Інтенсивне

збільшення повноти знань та накопичення промислово-технологічного досвіду в галузі дозволило деяким матеріалам нового типу значно перевершити за якістю органоосновні системи.

Одним з перспективних напрямків в галузі є створення матеріалів на основі змішаних плівкоутворювачів. В даній роботі розглядається система, яка містить стирол-акрилатний та епоксидіановий плівкоутворювачі та призначена для захисту мінеральних субстратів від дії атмосферних факторів та зтираючих навантажень. Такі покриття можуть бути використані в якості фасадних та інших покриттів будівельних конструкцій. Актуальною залишається задача створення рецептур систем на основі вітчизняних сировинних матеріалів, можливість чого розглядається в даній статті.

Метою даної роботи є розроблення складу захисного покриття на основі змішаного епоксидіаново-стиролакрилатного плівкоутворювача.

В якості плівкоутворювачів обрано наступні матеріали: латекс Usar D 450 та водну дисперсію на основі епоксидіанової смоли ЕД-20. Приготування дисперсії на її основі детально описано в статті.

В якості наповнювачів використовувалися наповнювачі українського походження: крейда МТД-1 та каолін Глуховецького родовища. Для порівняння був використаний широко вживаний в промисловості карбонатний наповнювач турецького походження марки Normcal.

Хід приготування композиції включав одержання епоксидіанової водної дисперсії (в якості емульгатора використовувався поліакрилат амонію), рН середовища – 8,5-9. Введення акрилової емульсії відбувалося після стабілізації епоксидної.

На першому етапі приготування композиції створювалася основа, яка включала в себе загусник – водний розчин гідроксиетилцеллюлози концентрацією 1,25 мас. %, в цей розчин з використанням лабораторного диспергатора з фрезою потужністю 800 Вт вводилися наповнювачі та пігмент (рутильна форма двоокису титану) в необхідній кількості на швидких обертах.

Після цього до складу композиції на повільних обертах було введено плівкоутворюючу дисперсію для виключення її астабілізації та комплекс коалесцентів і біоцидів.

В загальному вигляді рецептура композиції представлена в Табл.1. Після одержання лакофарбовий матеріал відстоювався в герметичній тарі протягом 48 годин і наносився на субстрат для проведення випробувань на зносостійкість, адгезію та інші параметри.

Таблиця 1. Загальна рецептура композицій

Компонент	Вміст, мас. %
Плівкоутворювач	30
Наповнювач	25
Пігмент	8
Загусник	1,2
Коалесцент	3,8
Вода	32

Для порівняння впливу наповнювачів на властивості композиції було визначено ряд експлуатаційних властивостей матеріалів (Табл.2).

Таблиця 2. Властивості композицій.

Характеристика	Наповнювач		
	Крейда	Каолін КС-1	Normal
Водопоглинання, мас. %	1,4	2,1	1,2
Стійкість до стирання, кг/мкм	2,5	3,5	2,4
Адгезія до бетону, балів	1	1	1
Міцність на розрив, МПа	8,4	10,1	7,9

Результати випробувань свідчать про підвищення схильності до адсорбції рідкої води покриттями на основі вітчизняних наповнювачів, що може бути викликано підвищенням, порівняно з турецьким кальцитом, значенням їх питомої поверхні. В той же час, покриття на основі крейди та каоліну характеризуються підвищеною зносостійкістю та міцністю на розтяг. Цей факт, вірогідно, пояснюється більшою активністю вказаних наповнювачів по відношенню до плівкоутворювача.

Таким чином, показано перспективність використання вітчизняних наповнювачів в рецептурах захисних лакофарбових матеріалів. Зокрема, введенням їх до складу композиції вдається підвищити її механічну міцність та зносостійкість. Проблема підвищеної адсорбційної здатності матеріалу по відношенню до рідкої води може бути вирішена шляхом модифікації поверхні наповнювача, чому і будуть присвячені подальші дослідження.

Література:

1. Домніченко Р.Г., Мережко Н.В., Миронюк О.В., Свідерський В.А. Вододисперсійні матеріали на основі епоксидних смол // Східно-європейський журнал передових технологій. – Vol.5, No. 6(59). – 2012. – С. 7-10

Т. М. БУДНЯК<sup>1</sup>, аспірант, Е.С. ЯНОВСЬКА<sup>2</sup>, к.х.н., доцент,  
В.А. ТЬОРТИХ<sup>1</sup>, д.х.н, проф.

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка

## АДСОРБЦІЯ ЙОНІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ХІТОЗАНОМ, КОВАЛЕНТНО ЗАКРІПЛЕНИМ НА АМІНОКРЕМНЕЗЕМІ ЗА РЕАКЦІЮ МАННІХА

Здійснено іммобілізацію хітозану на поверхні модифікованого кремнезему шляхом реакції амінометилування (реакції Манніха). Досліджено адсорбцію з водних розчинів мікрокількостей йонів Zn(II), Cu(II), Cd(II), Fe(III), V(V), Mo(VI) та Cr(VI) одержаним композитом у порівнянні із вихідними речовинами (хітозан, аminosилохром, силохром). Оцінено ємність та кінетичні сорбційні характеристики композитного адсорбенту.

Проведена иммобилизация хитозана на поверхности модифицированного кремнезема путем реакции аминометилирования (реакция Манниха). Исследована адсорбция из водных растворов микроколичеств ионов Zn(II), Cu(II), Cd(II), Fe(III), V(V), Mo(VI) и Cr(VI) полученным композитом в сравнении с исходными веществами (хитозан, аminosилохром, силохром). Оценены емкость и кинетические сорбционные характеристики композитного адсорбента.

Immobilization of chitosan on the modified silica surface has been carried out using reaction of aminometylation (Mannich reaction). Adsorption of microquantities of Zn(II), Cu(II), Cd(II), Fe(III), V(V), Mo(VI), and Cr(VI) ions from aqueous solutions by obtained composite has been studied in comparison with initial compounds (chitosan, aminosilica, silica). The capacity and kinetic sorption characteristics of the composite adsorbent were estimated.

**Ключові слова:** адсорбція йонів перехідних металів, силохром, хітозан

Для покращення сорбційних властивостей мінеральних адсорбентів все ширше використовуються полімери з вираженими йонобмінними та комплексотвірними властивостями. В цьому відношенні привертає увагу природний біополімер – хітозан. В композитах мінеральних носіїв з хітозаном властивості неорганічної матриці можуть доповнюватися цінними характеристиками полімеру. Зокрема, хітозан має хорошу біосумісність, високу адгезію до поверхні, широкий діапазон рН-стійкості, здатність до біодеградації, нетоксичність, виражені комплексотвірні властивості [1, 2]. У свою чергу, мінеральні носії характеризуються розвинутою питомою поверхнею, термостійкістю, стійкістю до мікробіальної атаки та прийнятною кінетикою перебігу адсорбційних процесів [3, 4]. Проведені в останні роки дослідження показали, що композити кремнезему з хітозаном та біосорбенти на основі хітозану і різних природних мінералів [5, 6] можуть знайти застосування для вилучення і передконцентрування важких металів з розчинів. Разом із тим, є необхідність проведення систематичних досліджень особливостей адсорбції катіонів та оксоаніонів в залежності від природи і рН середовища з тим, щоб визначити оптимальні умови застосування та сорбційну ємність композитів

хітозану з мінеральними сорбентами. У даній роботі досліджено адсорбційні властивості хітозану, ковалентно закріпленого на поверхні аміносилохрому за реакцією Манніха, щодо катіонів Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III), та оксоаніонів V(V), Mo(VI) та Cr(VI).

Композит хітозан-аміносилохром був синтезований шляхом ковалентного закріплення хітозану на аміносилохромі за реакцією Манніха. Закріплення хітозану на поверхні кремнезему було підтверджено ІЧ-спектроскопією з Фур'є-перетворенням. За допомогою даних термогравіметричного аналізу було встановлено, що концентрація іммобілізованого полімеру на поверхні аміносилохрому складає 101 мг/г.

Встановлено, що синтезований композит характеризується підвищеною адсорбційною активністю щодо мікрокількостей токсичних металовмісних оксоаніонів у порівнянні з хітозаном, частково зшитим глутаровим альдегідом (5% аміногруп), аміносилохромом та силохромом. У кислому середовищі (рН 2,5), створеному ацетат-йонами, один грам композиту хітозан-аміносилохром може концентрувати понад 1 ммоль оксоаніонів Mo(VI). За аналогічних експериментальних умов аміносилохром адсорбує максимальну 0,88 ммоль/г, а силохром та частково зшитий хітозан 0,72 та 0,78 ммоль/г, відповідно (Рис. 1). У нейтральному середовищі, адсорбційна здатність композиту хітозан-аміносилохром погіршується та становить 0,40 ммоль/г, в той час як частково зшитий хітозан адсорбує оксоаніони Mo(VI) у кількості 0,93 ммоль/г. У тих же умовах аміносилохром вилучає 0,58 ммоль/г, а силохром – 0,32 ммоль/г.

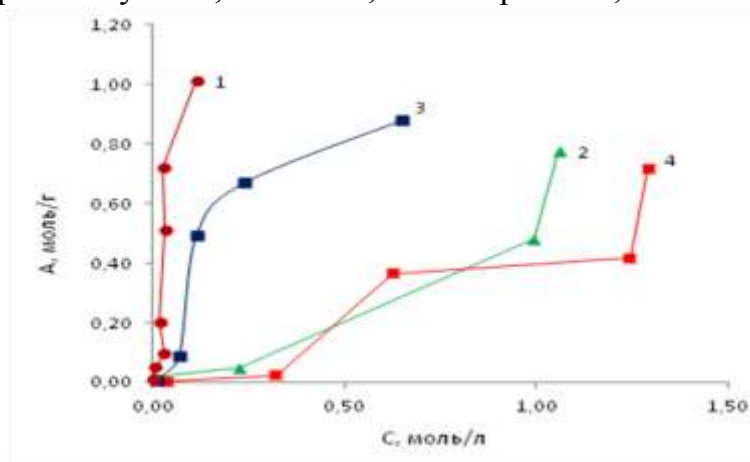


Рис. 1. Ізотерми адсорбції оксоаніонів Mo(VI) при рН 2,5 композитом хітозан-аміносилохром (1), частково зшитим хітозаном (2), аміносилохромом (3) і силохромом (4)

Адсорбція синтезованим композитом оксоаніонів Cr(VI), що існують у вигляді  $\text{HCrO}_4^-$ , у нейтральному середовищі тільки в області мікроконцентрацій (початковий вміст металу в розчині 2 мг) є вищою, ніж адсорбція вихідним аміносилохромом (рис. 2). Максимальна ж адсорбційна ємність синтезованого адсорбенту (0,13 ммоль/г) виявилася приблизно у 2,5 рази меншою за таку для аміносилохрому (0,35 ммоль/г) і значно поступається ємності частково зшитого хітозану (0,89 ммоль/г).

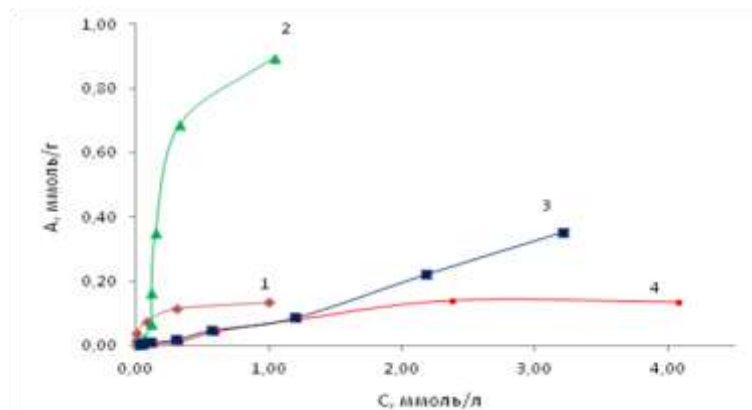


Рис. 2. Ізотерми адсорбції оксоаніонів Cr(VI) у нейтральному середовищі композитом хітозан-аміносилохром (1), частково зшитим хітозаном (2), аміносилохромом (3) і силохромом (4)

Адсорбційна ємність синтезованого композиту хітозан-аміносилохром щодо оксоаніонів V(V) у кислому середовищі (рН 2,5) перевищує таку для вихідного аміносилохрому в усьому дослідженому концентраційному інтервалі (рис. 3). Це зумовлено взаємодією аніонів з функціональними групами іммобілізованого хітозану, оскільки зшитий полімер виявляє за аналогічних умов високу адсорбційну активність, яка є значно вищою (більше ніж 1,5 ммоль/г), ніж ємність синтезованого композиту.

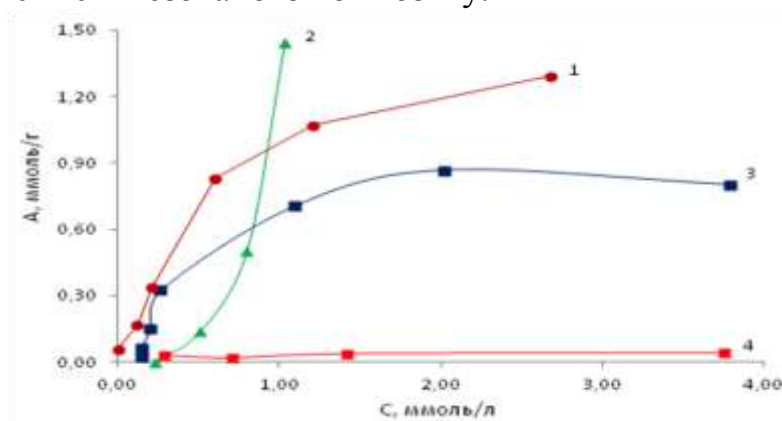


Рис. 3. Ізотерми адсорбції оксоаніонів V(V) при рН 2,5 композитом хітозан-аміносилохром (1), частково зшитим хітозаном (2), аміносилохромом (3) і силохромом (4)

Хоча сам біополімер хітозан, частково зшитий глутаровим альдегідом, не виявляє адсорбційної активності відносно йонів Zn(II) у нейтральному та слабколужному середовищі (рН 8, аміачно-ацетатний буфер), аміносилохром, модифікований хітозаном, адсорбує йони цинку(II) за аналогічних умов. Знайдено, що у нейтральному середовищі існує досить широкий інтервал (до 700 мкг) кількісного вилучення йонів Zn(II) даним композитом, який повністю співпадає з таким для вихідного аміносилохрому. При вихідних масах цинку(II) на рівні 3-4 мг адсорбційна ємність одержаного композиту перевищує таку для вихідного аміносилохрому (рис. 4). При адсорбції у слабколужному середовищі адсорбційна ємність синтезованого композиту є меншою за таку для вихідного аміносилохрому у всьому дослідженому концентраційному інтервалі.



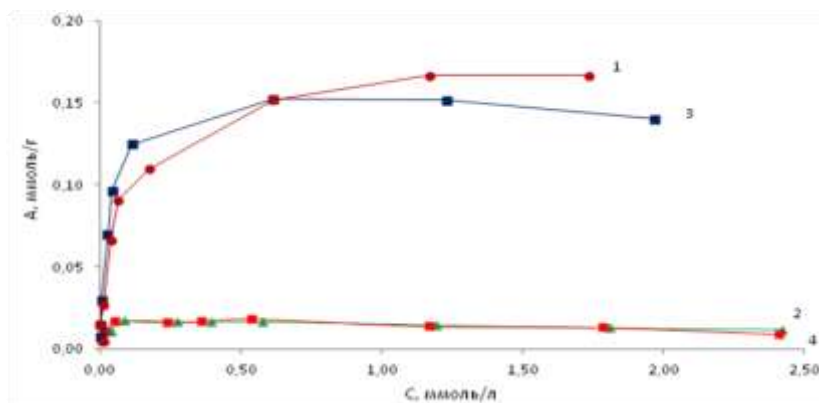


Рис. 4. Ізотерми адсорбції у нейтральному середовищі катіонів Zn(II) композитом хітозан-аміносилохром (1), частково зшитим хітозаном (2), аміносилохромом (3) і сілохромом (4)

Аналогічні результати було одержано в результаті досліджень адсорбційних властивостей синтезованого композиту щодо йонів Cu(II), Cd(II), Fe(III) у нейтральному та слабколужному середовищі. У нейтральному середовищі синтезований композит адсорбує йони Fe(III) і Cd(II) з максимальною сорбційною ємністю 0,03 та 0,10 ммоль/г, відповідно. Із слабколужного середовища, створеному аміачно-ацетатним буфером, адсорбент вилучає йони Cu(II) та Cd(II) у кількостях 0,09 і 0,02 ммоль/г, відповідно.

Таким чином, аміносилохром з ковалентно зв'язаним за реакцією амінометилування хітозаном виявляє кращі адсорбційні властивості у порівнянні з вихідним аміносилохромом щодо оксоаніонів багатовалентних перехідних металів, таких як V(V), Mo(VI) і Cr(VI), та катіону Zn(II) у слабкокислому та нейтральному середовищі, але дещо гірші сорбційні характеристики щодо катіонів перехідних металів Cu(II), Cd(II), Fe(III).

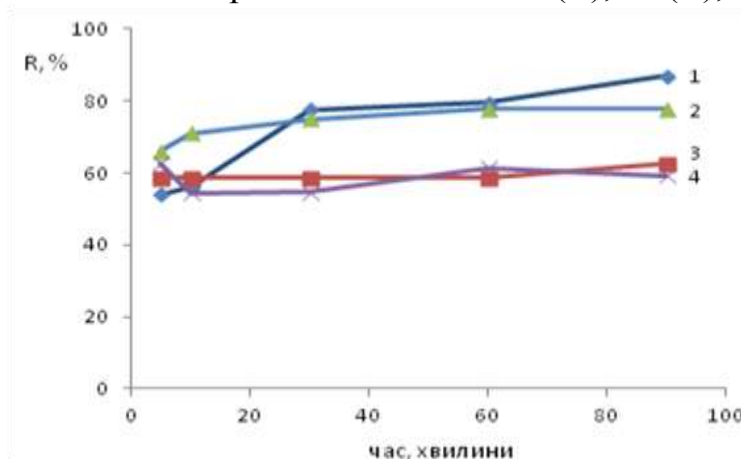


Рис. 5. Залежність ступеня адсорбції композитом хітозан-аміносилохром, синтезованим за реакцією Манніха, від часу контакту у статичному режимі з розчинами, що містили: оксоаніони Cr(VI) з початковою масою хрому 200 мкг при рН 7,0 (1); йони Cu(II) з початковою масою міді 100 мкг при рН 8,0 (2); йони Zn(II) з початковою масою цинку 100 мкг при рН 7,0 (3); йони Cd(II) з початковою масою кадмію 100 мкг при рН 7,0 (4)

Встановлено, що максимальна адсорбційна ємність синтезованого композиту щодо досліджених йонів полівалентних металів досягається протягом доби контакту з розчинами (рис. 5).

#### Література:

1. Kolodynska D. Adsorption characteristics of chitosan modified by chelating agents of a new generation // *Chem. Eng. J.* – 2012. – V. 179. – P. 33–43.
2. Будняк Т.М, Тьортих В.А., Яновська Е.С. Хітозан та його похідні, як ефективні сорбенти для вилучення йонів металів // *Поверхня.* – 2013. – Вип. 5(20). – С. 118-134.
3. Singhon R., Husson J., Knorr M., Euvrard M. Preparation of silica-supported biosorbents for copper(II) removal // *J. Disper. Sci. Technol.* – 2011. – V. 32, N 12, – P. 1735-1741.
4. Gandhi M.R., Meenakshi S. Preparation and characterization of silica gel/chitosan composite for the removal of Cu(II) and Pb(II) // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2012. – V. 50, N 3, – P. 650–657.
5. Copello G.J., Varela F., Vivot R.M., Díaz L.E. Immobilized chitosan as biosorbent for the removal of Cd(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions // *Bioresource Technol.* – 2008. – V. 99, N 14, – P. 6538–6544.
6. Guibal E. Milot C., Tobin J. M. Metal–anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1998. – V. 37, N 4. – P. 1454–1463.

УДК 536.2.088

О.О. ВАСИЛЬЕВА, Т.О. ВАСИЛЬКОВ, О.М. ЖУКОВЕЦЬ, О.О. СІКОРСЬКИЙ  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

#### ВПЛИВ ДИСПЕРСНОСТІ НАПОВНЮВАЧІВ НА РЕОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУСПЕНЗІЙ

Досліджено реологічну поведінку водних дисперсій дробленого мармуру з різним середнім розміром часток. Встановлено, що більшою в'язкістю володіють суспензії наповнені дробленим мармуром з меншою дисперсністю часток. Результати роботи рекомендується використовувати при розробці або оптимізації рецептур водно дисперсних покриттів.

Исследовано реологическое поведение водных суспензий дробленого мрамора с разным средним размером частиц. Установлено, что большей вязкостью обладают суспензии наполнены дробленным мрамором с меньшей дисперсностью частиц. Результаты работы

рекомендується використовувати при розробці или оптимізації рецептур воднодисперсних покриттів.

The rheological behavior of aqueous suspensions of crushed marble with different average particle size was investigated. Found that higher viscosity suspensions possess the are filled with crushed marble with less dispersion of particles. The results of the recommended use in the development or optimize the of recipes waterborne coatings.

Використання карбонатів у виробництві будівельних матеріалів дуже поширене. Завдяки певним характеристикам їхньої поверхні, їх використання є доцільним і у виробництві лакофарбових матеріалів. Карбонати володіють достатньо низьким значенням маслоємності і питомої поверхні, мають високу білизну поверхні, добре змочуються водою та дисперсіями полімерів, а їхні часточки мають форму близьку до кубічної [1]. Ці показники задовольняють вимогам до наповнювачів воднодисперсійних фарб для мінеральних поверхонь. Також важливим є і значний економічний ефект у використанні карбонатів для здешевлення рецептур ЛФМ.

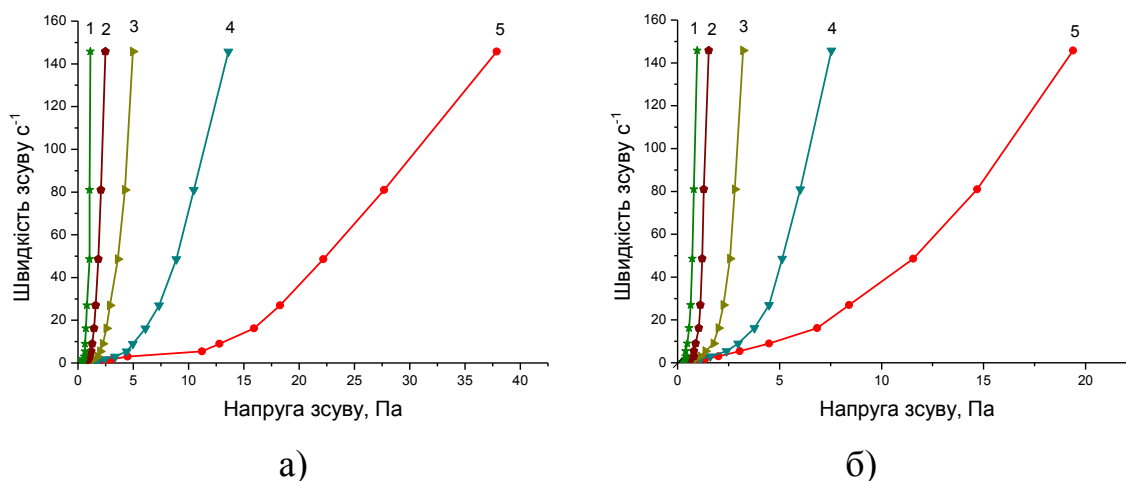


Рис 1. Повні реологічні криві водних суспензій дробленого мармуру Normalcal 2 а) та Normalcal 20 б) 1 – 50%; 2 – 55%; 3 – 60%; 4 – 65%; 5 – 70%

Метою даного експерименту було дослідження кількісних змін реологічних показників наповнювачів однієї марки, але з різною дисперсністю часток.

В якості об'єкту дослідження, було обрано мармурний кальцит марок Normalcal 2 та Normalcal 20: середній розмір часток 2,35 та 5,74  $\mu m$ ; маслоємність 20 та 15  $ml/100g$ ; значення питомої поверхні (БЕТ) 1,6 та 1,4  $m^2/g$  відповідно.

У роботі було використано оптичну мікроскопію для визначення розмірів частинок, ротаційну віскозиметрію (Rheotest II) для встановлення реологічних параметрів, дослідження сорбції (за методикою БЕТ, адсорбент - аргон) і визначення маслоємності [2].

Для реологічного дослідження були вибрані системи з концентраціями наповнювача від 50 до 70 мас %.

Аналізуючи повні реологічні криві карбонатів наведених на (рис 1 а) і б)) стає зрозуміло, що реологічні показники будуть значно відрізнятись. Кількісне порівняння реологічних характеристик суспензій наведені у табл.

Таблиця. Реологічні характеристики водних суспензій на основі дробленого мармуру Normcal 2 та Normcal 20

Конц., мас %	Статична межа текучості $R_{k1}$ , Па	Динамічна межа текучості $R_{k2}$ , Па	Статична в'язкість $\eta_0$ , Па*с	Динамічна в'язкість $\eta_x$ , $\cdot 10^3$ Па*с
	Normcal 2 / Normcal 20			
70	1,7 / 0,6	15,0 / 8,8	0,85 / 0,45	156,1 / 72,9
65	1,1 / 0,4	6,5 / 4,2	0,73 / 0,38	48,4 / 23,4
60	0,8 / 0,4	3,3 / 2,4	0,34 / 0,22	11,0 / 5,7
55	0,5 / 0,3	1,6 / 1,0	0,26 / 0,21	6,0 / 3,3
50	0,4 / 0,2	0,9 / 0,6	0,06 / 0,10	1,6 / 2,3

Значення в'язкостей; як статичної так і динамічної змінюються за правилом адитивності (див. табл.).

Можна заключити, що дисперсність суттєво впливає на реологічні показники (див. табл.1). Суспензії наповнені часточками мармуру Normcal 2 мають кращі тиксотропні показники через більшу площу поверхні контакту з рідкою водою.

Використання карбонату марки Normcal 20 у рецептурах фарб буде більш економічно вигідніше, через менший показник маслоємності 20 мл/100гр у порівнянні Normcal 2 - 15 мл/100гр.

Отримані результати рекомендується використовувати у розробці рецептур воднодисперсних ЛФМ для внутрішніх і зовнішніх робіт на мінеральних поверхнях. Причому слід також зазначити, що доцільність використання того чи іншого наповнювача із представлених у дослідженні потрібно підбирати виходячи із властивостей фарби, в яку планують додавати мармур. Використовуючи Normcal 2 у фарбі дозволить знизити пористість покриття, та мати кращі показники в'язкості, що полегшить нанесення фарби на вертикальні поверхні, а використовуючи Normcal 20 можна заощадити на дорогому плівкоутворювачі, та надати покриттям більшої пористості.

Література:

1. Е.Е. Казакова, О.Н. Скороходова. Водно-дисперсионные акриловые ЛКМ строительного назначения. -М,: Пэ́йнт-Медиа, 2003. - 136 с.
2. ДСТУ 2425-9. Пігменти та наповнювачі неорганічні.

Ю.М. ДАНЧЕНКО, к. т. н., доц., О.С. БАРАБАШ, аспірант,  
Т.М. ОБІЖЕНКО, к. т. н., доц., М.П. КАЧОМАНОВА, к. т. н., м. н. с.  
Харківський національний університет будівництва та  
архітектури

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ НА МІЖФАЗНІЙ ПОВЕРХНІ В ЕПОКСИОЛІГОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЯХ

Досліджені фізико-хімічні взаємодії на міжфазній поверхні у наповнених дисперсними мінеральними наповнювачами епоксидолігомерних композиціях. Представлені висновки зроблені на основі експериментальних досліджень властивостей найбільш використовуваних дисперсних мінеральних наповнювачів – діабазового порошку та маршаліту. Знайдено кореляцію між хімічним, фазовим складом та кислотно-основною природою поверхні наповнювачів.

**Ключові слова:** епоксидолігомерні композиції, дисперсні мінеральні наповнювачі, міжфазна поверхня, поверхневий активний центр.

Исучены физико-химические взаимодействия на межфазной поверхности в наполненных дисперсными минеральными наполнителями эпоксидолигомерных композициях. Представленные выводы были сделаны на основе экспериментального исследования свойств распространенных дисперсных минеральных наполнителей – диабазового порошка и маршалита. Установлена корреляция между химическим, фазовым составом и кислотно-основной природой поверхности наполнителей.

**Ключевые слова:** эпоксидолигомерные композиции, дисперсные минеральные наполнители, межфазная поверхность, поверхностный активный центр.

Physical-chemical interactions at the interphase surface of the epoxy-oligomer compositions with dispersed mineral fillers have been studied. Presented conclusions have been made on the basis of experimental investigation of the properties of prevalent dispersed mineral fillers - diabase powder and marshalit. The correlation between the chemical and phase composition and acid-base nature of the filler surface has been established.

**Keywords:** epoxy-oligomer composition, dispersed mineral fillers, the interphase surface, surface active center.

Відомо, що на процеси твердіння та фізико-хімічні властивості композиційних матеріалів впливають процеси, які відбуваються на межі поділу фаз. Велику кількість наукових робіт присвячено дослідженню впливу природи поверхні мінеральних наповнювачів на процеси твердіння і властивості полімерних матеріалів. У них визначені основні поняття і уявлення про структуру і властивості граничних шарів, про роль міжфазних процесів у виникненні гетерогенності в олігомерних системах. Значну роль у багатокомпонентних олігомерних системах відіграють міжфазні взаємодії, які є причиною виникнення в системах гетерогенності на різних рівнях.

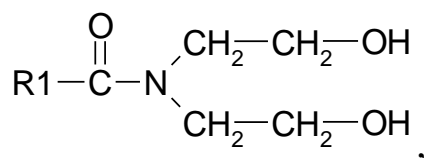
Міжфазні взаємодії можуть мати як фізичний (адсорбційний) характер, так і хімічний. При цьому міжфазну межу можна розглядати як непроникну по відношенню до одного компонента (наприклад, поверхня мінерального

наповнювача в наповненій системі). В цьому випадку на міжфазній межі утворюється адсорбційний шар, в якому частина сегментів макромолекул безпосередньо взаємодіє з поверхнею, і граничний або поверхневий шар, що включає адсорбційний, властивості якого в результаті впливу поля поверхневих сил відрізняються від властивостей в об'ємі. Наявність кислотно-основних активних центрів на поверхні наповнювача спричиняє істотний вплив на перебіг процесу твердіння епоксидолігомерних композицій у присутності наповнювачів. Величезне значення має локальний вплив поверхні наповнювача на твердіння полімеру в граничному шарі, хоча цей вплив може поширюватися і на увесь об'єм полімеру. Лужність або кислотність поверхні наповнювача може як збільшувати, так і уповільнювати процеси твердіння епоксидного зв'язуючого.

При додаванні наповнювачів в епоксидолігомерні композиції можлива селективна адсорбція олігомера, отверджувача та інших компонентів на межі розподілу фаз. Впливати на цей процес можна шляхом модифікації поверхні наповнювача. Найбільш характерною рисою твердих поверхонь наповнювачів є наявність гідроксильних груп, які можуть розрізнятися за кислотно-основними властивостями і хімічної активності. Гідроксильні групи відіграють найбільшу роль при взаємодії наповнювачів в епоксидолігомерних композиціях. Окрім власних гідроксильних груп, на поверхні наповнювача адсорбуються молекули води, створюючи поверхневий шар з гідроксильних груп з різною функцією кислотності. Фізико-хімічна взаємодія на межі поділу фаз може протікати за різними механізмами. Так, між активними функціональними групами рідких компонентів і наповнювача можлива хімічна взаємодія з утворенням міцних хімічних зв'язків. Крім того, спостерігається існування усього спектру фізичних зв'язків - від ван-дер-ваальсових до водневих, які обумовлюють явища змочування, адгезії і утворення міжфазних шарів. Незважаючи на важливість міжфазної взаємодії в наповнених полімерах, багато аспектів цих процесів ще мало досліджені.

Вплив наповнювачів на ті або інші властивості епоксидолігомерної композиції залежить від їх хімічного та мінералогічного складу, дисперсності, форми і розподілу за розміром частинок, властивостей поверхні, концентрації і інших чинників. Тому метою цієї роботи є дослідження деяких фізико-хімічних процесів, що відбуваються на межі поділу фаз між рідкими компонентами та дисперсними мінеральними наповнювачами.

В дослідженні використані найбільш розповсюджені мінеральні дисперсні наповнювачі: діабазовий порошок та маршаліт. Перед дослідженням усі наповнювачі подрібнювалися до фракції порошку не більше 63 мкм, висушувалися при температурі 150-200 °С та зберігалися в ексікаторах без доступу повітря. Для модифікації поверхні наповнювача за методикою [1] використовували неіоногенну поверхнево активну речовину марки Амірол М. Амірол М є продуктом взаємодії модифікованих вищих жирних кислот рицинової олії (85 % рецинолевої кислоти) і диетаноламіну при 150 °С:



де R<sub>1</sub>=C<sub>18</sub>.

Хімічний склад наповнювачів, виражений у вигляді відсоткового вмісту оксидів в ньому, представлений в таблиці 1. Відсотковий вміст оксиду силіцію в наповнювачі служить певним критерієм його кислотності, у зв'язку з чим наповнювачі, збагачені оксидом силіцію відносять до кислих, а збіднені кремнеземом, але збагачені оксидами кальцію, магнію, заліза відносять до основних наповнювачів. Зазвичай вважають [2], що якщо наповнювачі містять менше 45% кремнезему їх відносять до ультраосновних, 45-52 % до основних, 52-65 % - до амфотерних, 65-70 % - до кислих і більше 75 % до ультракислих. Проте вміст в наповнювачі оксиду силіцію не є достатнім для характеристики кислотно-основних властивостей його поверхні.

Таблиця 1. Хімічний склад наповнювачів

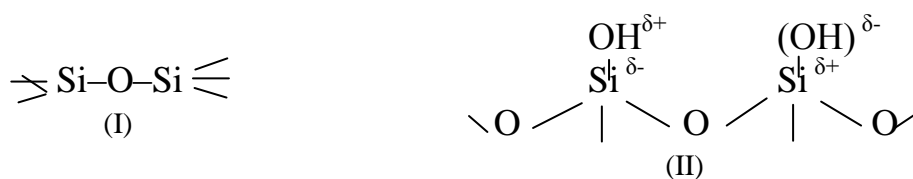
Наповнювач	Хімічний склад, %					рН водної витяжки	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO		
Маршаліт, ультракислотний	98,5	1,0	0,15	0,15	-	7,5	0,260
Діабазовий порошок, основний	45-70	7-14	15-22 (+FeO)	6-22	7-17	7,4	0,460

Окрім хімічного складу на кислотно-основні властивості поверхні наповнювачів впливає його мінеральний склад. Хімічний і мінеральний склади наповнювачів взаємопов'язані, але зв'язок цей складний і неоднозначний, принаймні, для наповнювачів техногенного походження. Тому неможливо шляхом перерахунку хімічного складу отримати його мінеральний склад і навпаки. В таблиці 2 наведений фазовий склад наповнювачів. Як видно з таблиці 2 діабазовий порошок характеризується полімінеральним складом. Переважаючими фазами у складі діабазового порошку є польові шпати (мікроклін і альбіт) та кварц, супутні фази: авгіт, біотит, халькопірит, магнетит і рогова обманка. Мінеральний склад маршаліта представлений чистим кварцом.

Згідно з сучасними уявленнями, поверхня твердих речовин біфункціональна, оскільки є сукупністю активних центрів Льюїса і Бренстеда кислотного та основного характеру. Кислотні центри Льюїса (L+- центри) мають вільні орбіталі з високою енергією спорідненості до електрона, кислотні центри Бренстеда (В-центри) мають тенденцію віддавати протон. Один вид цих центрів може переходити в інший.

За методикою індикаторного методу оцінки кислотно-основних властивостей поверхні [1], була визначена кількість і сила активних центрів на поверхні наповнювачів. У таблиці 3 приведений спектр кислотно-основних характеристик активних центрів адсорбції на поверхні наповнювачів. З таблиці 3 видно, що хімічні кислотно-основні властивості поверхні наповнювачів залежать, як від хімічного так і від мінерального складу.

Досліджувані наповнювачі є складними сумішами оксидів з переважним вмістом того або іншого оксиду. Тому інтерпретація отриманих даних про їх поверхневі кислотно-основні властивості, на відміну від індивідуальних оксидів, є менш строгою. Як відомо [3], на поверхні кремнеземів є силосанові групи (I), які є основними центрами і силанольні групи (II), які можуть мати бренстедівський кислотний або основний характер:



Таблиця 2. Фазовий склад наповнювачів

Мінерал	Формула	Діабазовий порошок	Маршаліт
Кварц	SiO <sub>2</sub>	+	+
Альбіт	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	+	-
Мікроклін мах	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	+	-
Авгіт	Ca(Mg, Fe <sup>3+</sup> , Al)(Si, Al) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> основной характер	+	-
Магнетит	Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+	-
Рогова обманка	(Na, K)Ca <sub>2</sub> (Fe, Mg) <sub>5</sub> (Al, Si) <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	+	-
Біотит	K, (Mg, Fe) <sub>3</sub> (Al, Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) (OH) <sub>2</sub>	+	-
Халькопірит	CuFeS <sub>2</sub>	+	-

На поверхні маршаліту, що складається переважно з кварциту і відноситься до тривимірних силікатних структур нами виявлено, як видно з таблиці 3, що кількість основних центрів з рКа від + 7,5 до + 12,5 більш ніж в 10 разів більше в порівнянні з сумарною кількістю кислотних центрів з рКа від + 1,5 до + 6,4. Причому, серед кислотних центрів найбільша кількість (більше 90%) слабкокислих з рКа +5,0, а серед основних переважають (близько 60 %) сильноосновні центри з рКа +12,8. Ці дані добре узгоджуються з літературними [4,5], які стосуються розподілу кислотно-основних центрів на поверхні природних кварцових пісків. Крім того, на поверхні маршаліту в лений



порівняно незначний вміст сильноосновних центрів Льюїса з рКа - 0,29, які, мабуть, можна віднести до силосанової групи. Невелика кількість цих центрів, мабуть, пов'язана з екрануванням силосанової групи поверхневими гідроксильними групами.

Таблиця 3 Кислотно-основні характеристики поверхні наповнювачів

Наповнювач	Питома по-верхня м <sup>2</sup> /г	Кількість активних центрів на поверхні з рКа, n·10 <sup>14</sup> , 1/м <sup>2</sup>										
		-0,29	+1,5	+5	+6,4	КЦ*	+7,3	+8,0	+10,5	+12,8	ОЦ*	Сума
Маршаліт	0,26	1,3	0,73	41,4	7,2	49,3	78,5	59,1	82,2	311,1	530,9	581,5
Діабазовий порошок	0,46	3,6	1,6	0,84	6,5	8,9	1,68	58,7	56,2	107,4	224,0	236,7
Діабазовий порошок (модифікований Аміролом М)	-	6,0	0,8	4,8	-	5,6	-	1,5	32,7	3,1	37,3	48,9

\*КЦ – загальна кількість кислотних центрів; ОЦ – загальна кількість основних центрів.

Діабазовий порошок має полімінеральний склад і невелику кількість поверхневих активних центрів. Причому кількість основних центрів з рКа від + 7,3 до + 12,8 складає близько 95 %. В результаті модифікації поверхні діабазового порошку неіонною ПАР (Аміролом М) загальна кількість центрів адсорбції зменшилася майже у 5 разів, а кількість сильноосновних брестедівських центрів з рКа +12,8 знизилася в 6 разів. Ці дані свідчать про те, що молекули неіоногенної ПАР адсорбуються переважно на основних центрах адсорбції (з надмірним негативним зарядом), тобто полярні групи Амірола М (заміщені амідні групи і кінцеві гідроксильні групи) мають деякі кислотні властивості. Аналогічного висновку дійшли автори роботи [6], проте з менш явним ефектом адсорбції неіоногенної ПАР на сильноосновних центрах.

Враховуючи спектр розподілу активних центрів адсорбції на поверхні наповнювачів і наявні центри сильних міжмолекулярних взаємодій (ММВ) з різними кислотно-основними властивостями у складі епоксидних олігомерів, неіонної ПАР та твердників, можна чекати наступні взаємодії між ними:

- циклічні прості ефірні групи (епоксидні) в епоксидних олігомерах, що мають основні властивості, можуть адсорбуватися на кислотних центрах по Брестеду та Льюїсу, які є одночасно каталітичними центрами розкриття альфа-оксидного циклу;

- заміщена амідна група і дві гідроксильні групи в неіоногенній поверхнево-активній речовині марки Амирол М можуть адсорбуватися як на кислотних, так і основних поверхневих центрах;

- на орґанофілізованій поверхні діабазового наповнювача, модифікованого неіоногенною ПАР (Амирол М), можуть селективно адсорбуватися неполярні і малополярні ділянки ланцюга епоксидних олігомерів;

- аміногрупи – NH<sub>2</sub> твердників (у випадку використання амінних), що характеризуються основними властивостями, можуть утворювати водневі зв'язки з бренстедівськими кислотними центрами на поверхні наповнювачів з рКа +5,0 і +6,5, а з силою рКа +1,3 можливо іонний зв'язок або координаційний зв'язок з кислотними центрами Льюїса;

- гідроксильні групи на поверхні наповнювачів із слабкоосновними властивостями (рКа +7 і +8) можуть адсорбувати аміногрупи твердників за рахунок утворення менш міцного водневого зв'язку.

З теоретичних передумов виходить, що найбільшу активність по відношенню до епоксидолігомерної композиції можуть виявляти мінеральні наповнювачі, що мають на своїй поверхні кислотні центри різної природи і це пов'язано з можливістю молекул амінного твердника хемосорбуватись на цих центрах. Таким чином встановлений в ході досліджень склад і характер поверхні мінеральних наповнювачів, дозволяє спрогнозувати їх взаємодію з усіма складовими компонентами композиції, що у свою чергу істотно полегшує прогнозування властивостей епоксидамінної композиції і параметрів процесу її твердіння.

#### Література:

1. Практикум з науково-дослідної роботи студентів та аспірантів. Полімери в будівництві / [ Яковлева Р.А., Обіженко Т.М., Данченко Ю.М. та ін.]. – Х.: ХДТУБА, 2012. – 150 с.
2. Зуев В.В. Конституция и свойства минералов: (Основно-электрон. подход к исслед. некоторых основных пробл. конституции минералов) / Валерий Владимирович Зуев. - Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1990. – 280с.
3. Нечипоренко А. П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердых оксидов и халькогенидов: автореф. дис. на соискание науч. степени д-ра хим. наук: спец. 02.00.18 «Химия, физика и технология поверхности» / А.П. Нечипоренко. – СПб., 1995. - 40 с.
4. Антошкина Е.Г. Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России / Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2008. – №7 (107), – №10. – С. 65-68.
5. Аль-Фрихат Ахмад Шрайда, Кислотно-основные центры поверхности частиц дисперсии различных песков и особенности формирования на них гидратных слоев: дис. на соиск. науч. степени канд. техн. наук: спец. 02.00.11 / Аль-Фрихат Ахмад Шрайда. –Ташкент, 1990. – 124 с.

Д. Л. СТАРОКАДОМСКИЙ, к.х.н, И.И. ГАРАЩЕНКО, А.А.ТКАЧЕНКО  
Институт Химии Поверхности НАН Украины, г. Киев

## НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-КОМПОЗИТОВ НА БАЗЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ С 10-50 мас% ПИРОФИЛЛИТА.

Показана возможность применения пиррофиллита как удешевляющего наполнителя для полиэпоксида, способного улучшить некоторые практически важные свойства (стойкость к истиранию, безусадочность, термостойкость, стойкость к сольвенту). Установлено влияние пиррофиллита на прочностные характеристики, термостойкость и химстойкость полиэпоксида.

Показана можливість застосування пірофіліта як здешевлюючого наповнювача для поліепоксидів. Встановлено вплив пірофіліта на міцність, термостійкість та хімічну стійкість поліепоксиду.

The influence of pyrophyllite on strength, thermal and chemical resistance of epoxy-polymer is investigated. The perspective of performance of epoxy-polymer by low-cost filling was shown.

**Ключевые слова:** эпоксидный полимер, пиррофиллит, прочность, стойкость, сольвент

Применение полиэпоксидов в индустрии выдвигает специальные требования к их наполнителям. От наполненных ими композитов требуются такие свойства как например, безусадочность, стойкость к органорастворителям и воде, агрессивным средам и старению. При этом, наполнитель не должен снижать механические параметры и стойкость к агрессивным средам, температуре, солнечным лучам. Во многих случаях (строительная, сувенирная, ремонтная отрасли) определяющей характеристикой полимер-композита выступает цена. Наиболее удачным способом такого удешевления считается введение максимальных количеств самых дешевых и доступных наполнителей. К числу перспективных и сравнительно неизученных наполнителей можно отнести доступный в Украине (Овручское месторождение) глинистый минерал пиррофиллит.

Таблица 1. Прочность (нагрузка разрушения, кгс) адгезии к стеклопластику при сдвиге склеек (площадью 1.5 на 2 см).

			25	50
Стеклопластик	Ненаполн.	10%	мас%	мас%
Эпоксидный	225	230	215	210
Полиэфирный	280	320	285	230

Таблица 2. Прочность (нагрузка при разрушении, кгс) и модуль упругости (кгс\см<sup>2</sup>) при сжатии, а также усадка композитных образцов (диаметром 6,5 мм, высотой 10 мм)

			25	50 мас%
Стеклопластик	Ненаполн.	10%	мас%	
Нагрузка, кгс	450	420	400	350
Модуль, ×10 <sup>4</sup>	1,4	1,45	1,35	1,45
Усадка, %	17	17	15	0

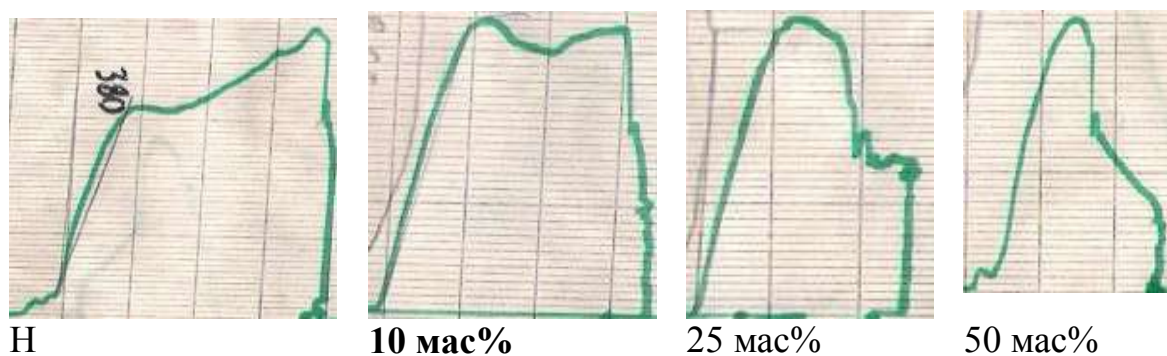


Рис.1. Типичные диаграммы сжатия и образцы разрушенных композитов разным количеством пирофиллита

Диаграммы сжатия показывают поэтапное изменение характера разрушения образцов с ростом наполнения. Ненаполненный полиэпоксид, как известно, отличается двуступенчатой диаграммой сжатия (рис. 1). В ней первый порог соответствует пределу пластичности (прочности), второй – пределу текучести. Образцы разрушаются как правило бочкуясь после предела прочности, с образованием «конуса сжатия», путём отлущивания внешнего слоя цилиндра и растрескивания внутреннего конуса. Предел окончательного разрушения иногда может быть численно намного ниже предела пластичности (прочности).

Для 10%-наполненного композита характер разрушения в целом сохраняется, но предел пластичности численно не превышает предел прочности. Уже при 25 мас% участок пластической деформации почти не просматривается - от него остаётся малоинформативное плато. При 50 мас% на диаграмме существует только один пик. Соответственно, визуально образцы с 25 и 50 мас% разрушаются как непластичные хрупкие тела – по диагонали Чернова.

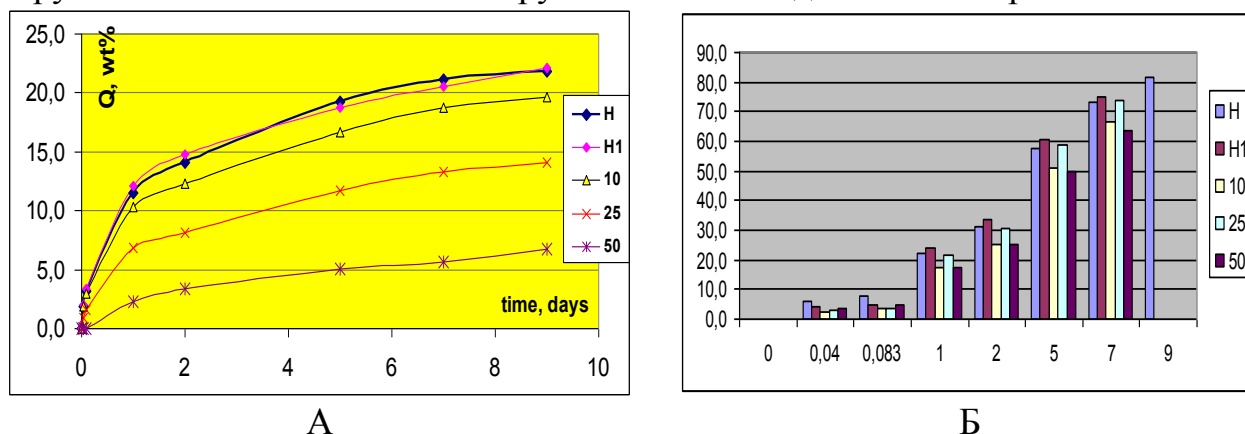


Рис.2. Набухание образцов полиэпоксид с пирофиллитом (10, 25, 50 мас%) в сольвенте и конц. азотной кислоте (при 21 °С)

В полиграфическом сольвенте (эфирацетатный фирмы Inkwin) полиэпоксид быстро набухает без химического взаимодействия. При этом в образце обнаруживаются глобулы (до 1-2 мм) и каналы, очевидно соответствующие зонам наибольшего набухания или вымывания. Степень

набухания в этом сольвенте говорит о проницаемости и плотности полимерной сетки композита. Из рис.2А видно, что степень набухания снижается с ростом степени наполнения. Таким образом, пирофиллит способствует заметному повышению стойкости в сольвенте, вероятно путём уплотнения полимерной структуры.

Вместе с тем, наполнение пирофиллитом снижает устойчивость к окисляющим жидким средам. Так, на примере конц. $\text{HNO}_3$  в показано, что при 10, 25 и 50 мас% наполнения набухание если и снижается, то незначительно. При этом ни один наполненный образец не «переживает» 7 дней выдержки, тогда как ненаполненный полимер в данных условиях может выдержать до 9 дней (рис. 2 Б).

Установлено, что пирофиллит способствует повышению термостойкости полиэпоксида, особенно на начальных и средних стадиях разложения (рис.3). Так, температура появления тёмных зон в образце увеличивается почти на 20% (с 300 до 350 °С), а температура полного почернения – почти на 10% (с 370 до 400-405 °С).



Рис.3. Вид образцов при разных температурах (100 – 400 °С). Слева направо на каждой из фото – образцы с 0, 10, 25 и 50 мас% пирофиллита

Из проведенных экспериментов следует, что наполнение пирофиллитом позволяет решить проблему усадки (при 50 мас%), повысить стойкость к истиранию, термостойкость и стойкости в органическом сольвенте. При этом. Несколько снижается стойкость к окисляющим средам, на примере конц.  $\text{HNO}_3$ . Показатели адгезии к стеклопластику и прочности на сжатие снижаются незначительно или остаются на уровне ненаполненного полимера. Сказанное говорит о перспективности разработки данных композитов для широкого применения, прежде всего с целью удешевления полимерных изделий и придания им безупрочности и стойкости к внешним воздействиям.

Т.А. КАРАВАЄВ<sup>1</sup>, доцент, к.т.н., В.А. СВИДЕРСЬКИЙ<sup>2</sup>, професор, д.т.н.,  
Л.В. ЧЕРНЯК<sup>1</sup>, доцент, к.т.н.

<sup>1</sup>Київський національний торговельно-економічний університет,  
<sup>2</sup>Національний технічний університет України "Київський політехнічний  
інститут"

## РЕОЛОГІЯ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ МОДИФІКОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

Досліджено реологічні властивості водних дисперсій модифікованих мінеральних наповнювачів. Встановлено, що кількість диспергатора, необхідна для отримання водної дисперсії з мінімальною в'язкістю за Брукфілдом, залежить від хімічної природи наповнювача, його дисперсності, властивостей поверхні. В'язкість водних дисперсій каоліну вища порівняно з крейдами. Найнижчу в'язкість дисперсій наповнювачів дозволяють отримати розчини натрієвої солі співполімера акрилової кислоти ВУК-155 та Axilat 32S.

**Ключові слова:** наповнювачі, каолін, крейда, диспергатори, реологія, в'язкість.

Исследованы реологические свойства водных дисперсий модифицированных минеральных наполнителей. Установлено, что количество диспергатора, необходимая для получения водной дисперсии с минимальной вязкостью по Брукфильду, зависит от химической природы наполнителя, его дисперсности, свойств поверхности. Вязкость водных дисперсий каолина выше по сравнению с мелями. Самую низкую вязкость дисперсий наполнителей позволяют получить растворы натриевой соли сополимера акриловой кислоты ВУК-155 и Axilat 32S.

**Ключевые слова:** наполнители, каолин, мел, диспергаторы, реологическая, вязкость.

The rheological properties of aqueous dispersions of modified mineral fillers are investigated. It was determined that the amount of dispersant required to obtain an aqueous dispersion with minimum viscosity by Brookfield depends on the chemical nature of the filler, its dispersion, surface properties. The viscosity of aqueous dispersions of kaolin higher compared with chalk. The sodium salt of acrylic acid copolymer solutions ВУК- 155 and Axilat 32S let to obtain the lowest viscosity of filler water dispersions.

**Keywords:** fillers, kaolin, chalk, dispersants, rheology, viscosity.

Значна роль у формуванні якості водно-дисперсійних фарб і покриттів належить мінеральним наповнювачам, які можуть частково замінювати дорогі пігменти, покращувати їх властивості, виконувати специфічні функції: регулювати реологічні властивості, виступати армуючими елементами у покриттях тощо.

Проведені нами дослідження показали, що крейди і каоліни українських родовищ є перспективними мінеральними наповнювачами водно-дисперсійних фарб [1–6]. За сукупністю властивостей для подальших досліджень серед карбонатних наповнювачів обрано крейду марки ММС-1 виробництва ПАТ «Новгород-Сів. Завод будівельних матеріалів» (далі ММС-1), карбонатний наповнювач для норпластів виробництва ТОВ «Слов'янський індустріальний

союз «Сода» (далі КНН). Серед силікатних наповнювачів обрано каолін просянівський марки КС-1 виробництва ТОВ «Проско ресурси».

Модифікування наповнювачів для введення їх до складу водно-дисперсійних фарб має свої особливості. В першу чергу це пов'язано з адсорбційною модифікацією поверхні наповнювачів за допомогою поверхнево активних речовин. Одним із видів модифікаторів є диспергатори, які застосовуються для забезпечення ефективного диспергування наповнювачів і пігментів у водних дисперсіях плівкоутворювачів. Головною метою цього процесу є максимальне руйнування агрегатів та агломератів наповнювачів до елементарних частинок і забезпечення ефективного розподілу наповнювачів у середовищі плівкоутворювача. Це дозволить отримати стабільне дисперсне середовище, максимально реалізувати позитивні властивості наповнювачів й отримати покриття з високими фізико-механічними та експлуатаційними властивостями.

Як модифікатори поверхні наповнювачів нами обрано представлені на ринку диспергатори, переважна більшість яких є натрієвими або амонієвими (алкіламонієвими) солями співполімерів акрилової кислоти. Проведений аналіз ІЧ-спектрів диспергаторів показав, що за складом основних функціональних груп, найбільш перспективними для застосування у водно-полімерних системах є такі: Axilat 32S, ВУК-151, ВУК-154, ВУК-155/35, Anti-Terra-250, Dispex A40, Dispex N40.

Важливим при модифікуванні є визначення оптимальної кількості диспергатора для забезпечення максимальної ефективності диспергування і розподілу наповнювачів у середовищі плівкоутворювача та отримання покриттів з високими експлуатаційними властивостями.

Одним із способів визначення оптимальної кількості диспергатора є визначення реологічних властивостей (в'язкості) водної дисперсії наповнювача, при різній концентрації диспергатора. Оптимальною буде кількість диспергатора, яка дозволяє отримати дисперсію з мінімальною в'язкістю. Динамічну в'язкість визначали на віскозиметрі Брукфільда моделі DV-E при температурі  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ .

Встановлено, що оптимальна кількість диспергатора, необхідна для отримання водної дисперсії з мінімальною в'язкістю, суттєво залежить від хімічної природи наповнювача, його дисперсності, властивостей поверхні (рис. 1–3).

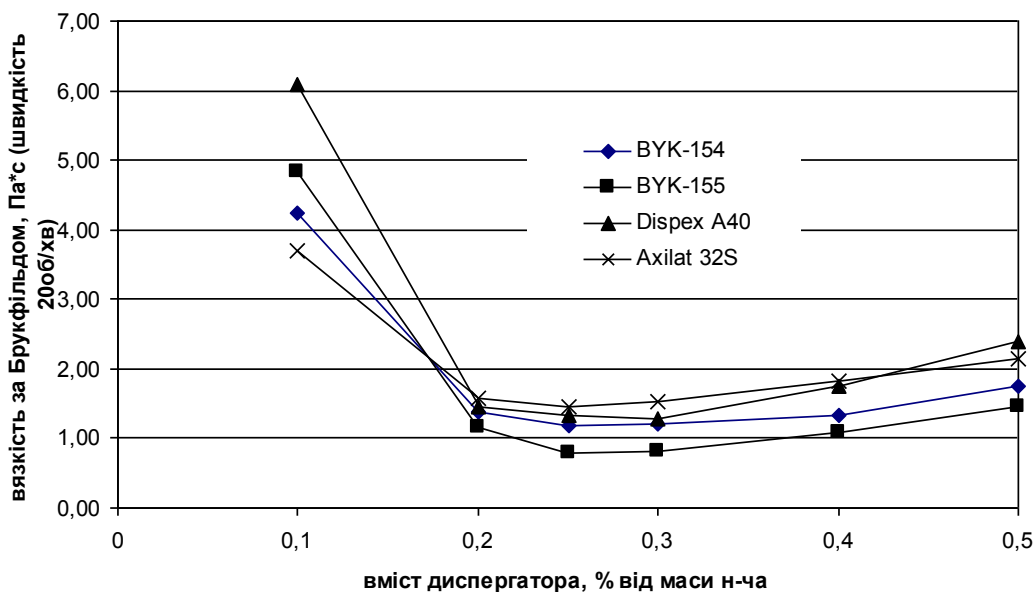


Рис. 1. Залежність в'язкості за Брукфільдом 70%-ї водної дисперсії крейди ММС-1 від вмісту диспергатора

Встановлено, що для крейди ММС-1 (середній розмір частинок 1,0 мкм, маслоємність 27,2 г/100 г, питома ефективна поверхня по воді 1,74 м<sup>2</sup>/г, по ксилолу – 1,88 м<sup>2</sup>/г) оптимальна концентрація диспергаторів знаходиться в межах 0,25–0,30%, що забезпечує мінімальну в'язкість за Брукфільдом 70%-ї водної дисперсії цього наповнювача (рис. 1).

Оптимальна концентрація диспергаторів для КНН (середній розмір частинок 1,8 мкм, маслоємність 22,8 г/100 г, питома ефективна поверхня по воді 1,42 м<sup>2</sup>/г, по ксилолу – 1,58 м<sup>2</sup>/г) знаходиться в межах 0,2–0,25% (рис. 2).

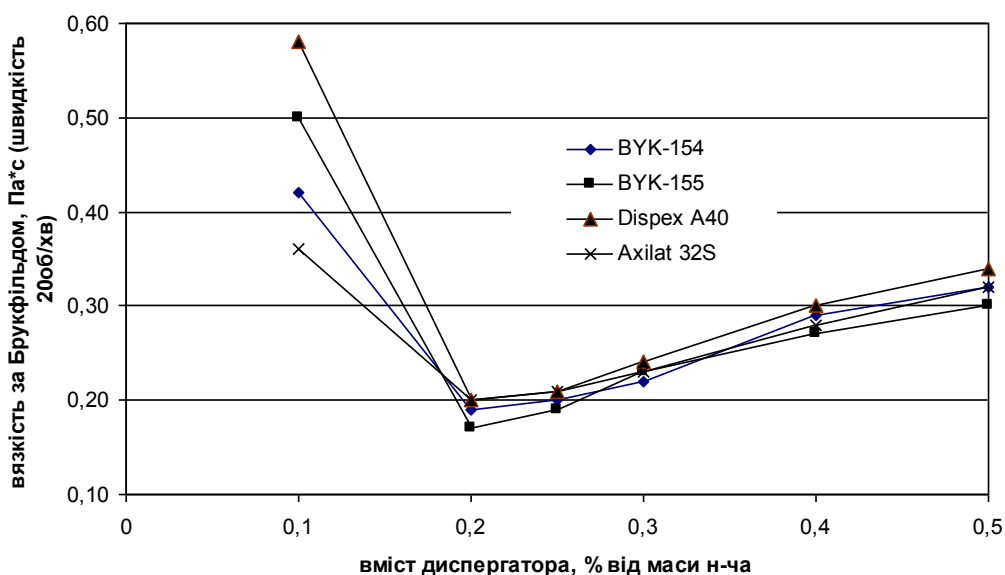


Рис. 2. Залежність в'язкості за Брукфільдом 70%-ї водної дисперсії наповнювача КНН від вмісту диспергатора



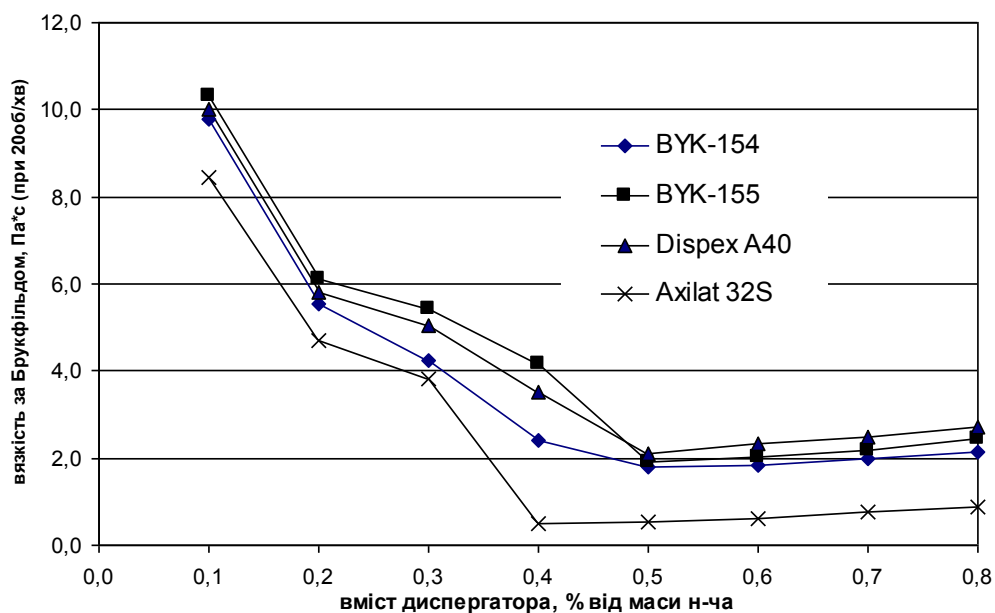


Рис. 3. Залежність в'язкості за Брукфільдом 60%-ї водної дисперсії каоліну просянівського КС-1 від вмісту диспергатора

В'язкість водної дисперсії каоліну просянівського КС-1 (середній розмір частинок 3,5 мкм, маслоємність 43,8 г/100 г, питома ефективна поверхня по воді 49,6 м<sup>2</sup>/г, по ксилолу – 18,7 м<sup>2</sup>/г) значно вища порівняно з крейдами навіть зважаючи на те, що його вміст в дисперсії складає 60 мас.%. Оптимальна концентрація диспергаторів для ВУК-154, ВУК-155, Dispex A40 складає 0,5–0,6%, а для Axilat 32S – 0,4–0,5%. Останній є більш ефективним для диспергування каоліну, оскільки дозволяє отримати нижчу в'язкість дисперсії при меншій концентрації.

Аналіз отриманих даних дозволяє стверджувати, що оптимальна кількість диспергатора корелює із значенням питомої ефективної поверхні наповнювачів, зі зростанням якої підвищується кількість диспергатора, необхідна для забезпечення повного змочування й отримання мінімальної в'язкості дисперсії (табл.).

Таблиця. Властивості поверхні мінеральних наповнювачів

Наповнювач	Оптимальна кількість диспергатора Axilat 32S для отримання дисперсії з мінімальною в'язкістю, % від маси	Маслоємність, г/100 г	Питома ефективна поверхня, м <sup>2</sup> /г	
			по воді	по ксилолу
Наповнювач КНН	0,20–0,25	22,8	1,42	1,58
Крейда ММС-1	0,25–0,30	27,2	1,74	1,88
Каолін КС-1 просянівський	0,40–0,50	43,8	49,6	18,7

Найнижчу в'язкість дисперсії дозволяють отримати диспергатори ВУК-155 та Axilat 32S, що дозволяє говорити про їх найбільшу ефективність та спорідненість їх функціональних груп до поверхні досліджених наповнювачів. Зазначені диспергатори будуть використані для застосування у складі водно-дисперсійних фарб.

Крім отримання дисперсії з мінімальною в'язкістю диспергатор повинен забезпечувати ефективне введення наповнювача у структуру полімерного покриття. Основною метою модифікування поверхні наповнювачів є підвищення властивостей покриттів, отриманих з водно-дисперсійних фарб. Визначення впливу диспергаторів на властивості водно-дисперсійних фарб покриттів буде висвітлено у наступних публікаціях.

#### Література:

1. Свідерський В. А. Дисперсність та структура карбонатних наповнювачів для водно-дисперсійних фарб / В. А. Свідерський, Т. А. Караваєв // Вісн. Черкаського держ. технол. ун-ту. — 2012. — № 2. — С. 102—108. — (Серія: "Технічні науки").
2. Караваєв Т. А. Особливості хімічного складу та структури вітчизняних і закордонних карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // Вісн. нац. техн. ун-ту "ХПІ" : зб. наук. пр. — 2012. — № 32. — С. 116—124. — (Серія: "Хімія. Хімічні технології та екологія").
3. Караваєв Т. А. Властивості поверхні карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерській, І. В. Земляной // Вісн. Черкаського держ. технол. ун-ту. — 2012. — № 4. — С. 95—100. — (Серія: Технічні науки).
4. Караваєв Т. А. Дисперсність і структура каолінів українських родовищ / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // Кераміка: наука и жизнь. — 2012. — № 1–2 (15–16). — С. 4—10.
5. Sviderskyi V., Karavayev T. Composition and Physical-Chemical Properties of Ukrainian Kaolins Surface // Chemistry and Chemical Technology. — 2013. — Vol. 7, N 2. — P. 197—203.
6. Караваєв Т. А. Свойства поверхности каолинов / Караваєв Т. А., Свідерський В. А. // Техника и технология силикатов. — 2013. — Т.20, № 4. — С. 11—16.

УДК 678.5.001.4:006.

О.М. ШНИРУК, О.Г. ОСЬМАКОВ, Л.А. НУДЧЕНКО, А.Д. ПЕСТУХОВ  
Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут"

## УДОСКОНАЛЕННЯ ЕКСТРУЗІЙНОГО ПРИГОТУВАННЯ ЗРАЗКІВ ДЛЯ ВИПРОБУВАНЬ І ДОСЛІДЖЕНЬ

Здійснено аналіз чинних методів приготування зразків з термопластів для випробувань і досліджень. Розглянути переваги і недоліки методів виготовлення зразків литтям під тиском, прямим пресуванням, екструзією. Розроблені пропозиції з удосконалення конструкції обладнання для підготовки розплаву і формування заготовок зразків для досліджень та випробувань. Скорегована машинна технологія.

**Ключові слова:** зразки для досліджень і випробувань, виготовлення зразків, обладнання, машинна технологія.

Осуществлен анализ действующих методов подготовки образцов из термопластов для испытаний и исследований. Рассмотрены преимущества и недостатки методов изготовления образцов литьем под давлением, прямым прессованием, экструзией. Разработаны предложения по совершенствованию конструкции оборудования для подготовки расплава и формования заготовок образцов для исследований и испытаний. Скорректирована машинная технология.

**Ключевые слова:** образцы для исследований и испытаний, изготовление образцов, оборудование, машинная технология.

Was accomplish the analysis of existing methods of sample preparation from thermoplastics for testing and researching. Considered the advantages and disadvantages of methods of preparing samples by die-casting, direct compression and extrusion. Developed suggestion of improvement the equipment constructions for preparing melt and formation blank samples for researching and testing. The machine technology was adjust.

**Key words:** samples for researching and testing, preparing of samples, equipment, machine technology.

Виготовлення зразків для досліджень (ЗД) і випробувань (ЗВ) властивостей і встановлення характеристик полімерів і виробів з них завжди є проблемою. ЗД і ЗВ повинні відповідати за складом або властивостям вибраному об'єкту випробувань. На практиці такі умови не завжди витримуються. Чинні методи підготовки зразків не дають результатів, адекватних реальним умовам, властивостям виробів і вносять в експеримент значні похибки.

Особливо це складно при виготовленні зразків з пластмас, в яких до полімерів додаються наповнювачі, домішки в різному фізичному, дисперсному, агрегатному стані. Розподіл додатків улюбий точці блоку матриці повинен спрямовуватися до співвідношення компонентів в рецептурі композиції.

Зараз для досліджень і випробувань виготовлення зразків відбувається пресуванням або лиття під тиском. Загальні вимоги до виготовлення зразків з термопластів для випробувань зафіксовані міждержавним стандартом ГОСТ 12019-98 [1], дія котрого встановлена безстроковою. Стандарт призначений для

досягнення ідентичності в технології виготовлення зразків для випробувань литтям під тиском і прямим пресуванням.

Змішування компонентів невеликих наважок здійснюється багатьма методами: від ручних до міксерів типу кавомолок. Одержані зразки з таких сумішей за однорідністю складу повинні бути ідентичними однорідності складу блоку пластмаси. Коректності такого висновку при литті під тиском і прямому пресуванні встановити важко [2]. Крім того конкретні вимоги до виготовлення ВЗ (режим виготовлення, форма і розміри зразків, особливості конструкції обладнання та інше) передбачаються в нормативно-технічній документації на термопласти [1], не завжди погоджені виробниками продукції та органами контролю, атестації її.

Якщо при пресуванні пластмас вплив на гомогенність складу зразків обмежений, при литті під тиском пластмас це відбувається частково (при пластикації), але на інших стадіях литтєвого процесу гомогенність втрачається. При екструзії позитивні можливості значно більше, чим при литті і пресуванні. Тому перспективи підготовки ЗД і ЗВ екструзійним методом зростають.

Основні переваги екструзійного методу виготовлення ЗД і ЗВ наступні:

- набір обладнання, котрий забезпечує різний регульований ступінь гомогенності сумішей при підготовці розплаву: від класичного екструдера до комбінованого екструдера з черв'яком і диском або до спеціальних двочерв'ячний екструдерів;

- варіанти інструменту для формування погонажних заготовок різноманітного профілю;

- способи і пристрої формоутворення виробів різного перерізу;

- способи і системи термообробки полімерних виробів;

- значно менший набір технологічних і конструкційних параметрів впливу на стикування характеристик, що потребують ідентифікації умов підготовки ЗД і ЗВ при екструзії, чим при литті;

- можливість здійснювати перераховані вище засоби впливу на фізичний стан полімерів і композицій на їх основі, надмолекулярні структури; на величину залишкових напружень у виробах; на швидкість релаксаційних процесів.

Недоліки екструзійного методу :

- наявність фактів руйнування суцільності потоку розплаву при його русі між спицями або простором між отворами решітки дорноутримувача, котре фіксується при термообробці виробу;

- орієнтація макромолекул у подовжньому напрямку, що приводить до анізотропності властивостей погонажних виробів;

- криволінійний шлях руху потоку розплаву приводить до різних швидкостей окремих шарів по його перерізу і різним їх навантаженням залишковими напруженнями.

Одним з важливих кроків у розвитку полімерної індустрії являється в останні десятиріччя впровадження в технологію переробки пластмас особливо суперконцентратів / мастербатчів – концентратів модифікуючих добавок, пігментів, барвників на основі полімерів.

Раніше простішим способом введення в полімер добавки було введення її в масі, тобто введення добавки в розплав полімеру або в гранули. Однак це було сполучено з низкою проблем: нерівномірним розподілом часток компонентів в об'ємі наважки з-за інерційних сил, попадання в масу полімеру агломератів часток добавок, пилоутворення і т.д.

Введення суперконцентрату в полімер усунуло частку проблем, але в першій проблемі знята тільки інерційна складова, але додалась інша. Якщо добавка вводилась в дисперсному порошкоподібному стані, то вона краще розподілялась серед гранул, починаючи з опудрювання гранул. Введені в гранули полімеру гранули суперконцентрату добавки піддаються в процесі руху впливу у такій же послідовності і у той же час, як і гранули матриці: нагріву, плавленню, стисканню, перемішуванню (механічної і термічної гомогенізації). Тобто змішування полімеру і добавки починається з моменту початку їх плавлення. У класичному екструдері це зробити складно. Якщо якість виробу залежить від ступеню гомогенізації суміші, то необхідно спеціальне обладнання для змішування, наприклад, черв'ячнодисковий або двочерв'ячний екструдер.

При екструзійному виготовленні ЗД з плівки, коли розплав з механічної суміші гранул поліетилену високого тиску і суперконцентрату мармуру готувався на класичному одночерв'ячному екструдері, змішування погіршилось у порівнянні з двочерв'ячним. Крім того досліджувався вплив суперконцентрату і технології та обладнання на прозорість плівки. Встановлено оптичним визначенням прозорості [3], що в поперечному перерізі рукава виділяються зони різної гомогенності розподілу компонентів, тобто проявилися відмічені вище недоліки екструзійної підготовки ЗВ і ЗД.

З аналізу впливу конструкції обладнання і технології на гомогенність розплаву суміші та виникнення зон різної концентрації мармуру по периметру рукава запропоновані зміни конструкції екструдера підготовки розплаву і головки для формування заготовок ЗВ і ЗД (рисунок).

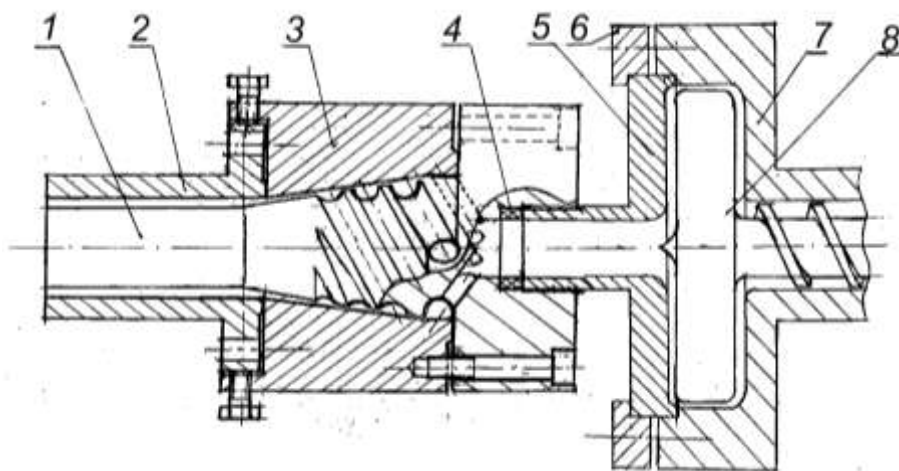


Рис. Схема головки для отримання ЗД і ЗВ: 1 – дорн; 2 – матриця; 3 – корпус головки; 4 – кільце ущільнююче; 5 – передній півкорпус дискового змішувача; 6 – фланець, 7 – задній півкорпус дискового змішувача; 8 – черв'як з диском

Головка для отримання ЗД і ЗВ складається з дорна 1, матриці 2, корпусу головки 3. Це екструзійна головка зі спіральним розподільником і радіальними постачальними каналами. Корпус 3 центрується відносно дорна 1 на його циліндричній ділянці в зоні виходу радіальних каналів і ущільнюється по привальній поверхні болтовим кріпленням. Радіально просвердлені канали забезпечують подачу розплаву окремо до кожної із багатозаходної гвинтової нарізки, що утворена на конічній поверхні дорна 1, завдяки чому глибина гвинтових каналів зменшується у напрямі руху розплаву, тим самим гвинтові канали стають профільованими по своїй довжині. Висота зазору між гребенем нарізки і корпусом у напрямі потоку розплаву поступово збільшується, що забезпечується різними кутами конусних поверхонь дорна 1 і корпусу 3.

Збалансованість гідравлічних опорів гвинтових каналів і щілинних надгребневих сприяє рівномірному просуванню фронту течії розплаву у напрямі екструзії.

Розплав у зоні спірального розподільника перебуває в складному русі, це циркуляційно-поступальний рух по глибоких каналах нарізки і прямий надгребневий потік. Циркуляційно-поступальний потік сприяє гомогенності компонентів, а прямі надгребневі потоки завдяки накладанню один на одного, як потоки витрат, від кожного наступного гвинтового каналу сприяють розташуванню можливих ліній спаю коаксіально відносно центральної осі симетрії, а не вздовж твірної поверхні виробу, чим не послаблюється опір тангенційним напругам і не створюються по периметру ділянки різної щільності в розподілі компонентів.

Звичайно, така конструкція має недоліки – збільшується гідравлічний опір і час перебування розплаву в головці, але переваги у неї більш вагомі.

#### Література:

1. ГОСТ 12019-66 Пластмассы. Изготовление образцов для испытания из термопластов. Общие требования
2. Боженко Т.С., Екструзійна підготовка зразків для дослідження наповнених ПКМ / Т.С. Боженко, С.Д. Петренко, А.Д. Петухов // Матеріали VII міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали». – Київ: ВЦ "Принт-центр" НТУУ "КПІ", 2013. – С.141-143.
3. Солтаниберешне Мехрзад. Вплив просторового зшивання на прозорість плівки з ПЕВТ / Мехрзад Солтаниберешне, О.М. Шнирук, В.А. Басалкевич, Т.С. Боженко, О.Г. Осьмаков // Матеріали VII міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали». – Київ: ВЦ "Принт-центр" НТУУ "КПІ", 2013. – С.139-140.

К.М. ХОНЬКО, Н.В. ЯРОВА, к.х.н., О.М. ШНИРУК,  
Т.Т. ТОДОСІЙЧУК, д.х.н., А.Д. ПЕТУХОВ, проф., д.т.н.

<sup>1</sup>Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут"

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук  
Національної академії наук України, м. Київ

## ВПЛИВ МАРМУРОВОГО КОНЦЕНТРАТУ НА ТЕПЛОТЕХНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНУ ВИСОКОГО ТИСКУ

Визначені теплотехнічні властивості поліетилену високого тиску, наповнених мармуровим концентратом: питома теплоємність; величина питомої ентальпії при процесах кристалізації і плавленні полімерів, котрі кристалізуються; стрибок теплоємності для аморфних полімерів в умовах квазістаціонарного лінійного нагрівання. Дослідження здійснювались за методом ДСК. Визначено вплив концентрату мармуру на ПЕВД.

**Ключові слова:** поліетилен, концентрат мармуру, теплотехнічні властивості, метод ДСК.

Определены теплотехнические свойства полиэтилена высокого давления, наполненных мраморным концентратом: удельная теплоемкость, величина удельной энтальпии при процессах кристаллизации и плавления полимеров, которые кристаллизуются; прыжок теплоемкости для аморфных полимеров в условиях квазистационарного линейного нагрева. Исследования осуществлялись по методу ДСК. Определено влияние концентрата мрамора на ПЕВД.

**Ключевые слова:** полиэтилен, концентрат мрамора, теплотехнические свойства, метод ДСК.

The thermal properties of high – pressure polyethylene filled by marble concentrates: specific heat capacity, the value of specific enthalpy in the process of crystallization and melting of polymers which crystallize; jump thermal capacity of amorphous polymers in the conditions of quasistationary linear heat are determined. Research by the method of DSC has been carried. The effect of the concentrate marble on HDPE is clarified.

**Key words:** polyethylene, marble concentrate, thermal properties, method of DSC.

Безперечно, що зменшення витрат на сировину і виробництво продукції з наповнених полімерів екструзією, литтям під тиском та іншими методами переробки є конкурентною перевагою у порівнянні з використанням "чистих" первинних і вторинних полімерів. Виробники полімерної продукції, які застосовують мінеральнонаповнені концентрати, повинні знати про зміни властивостей виробів і про можливість їх регулювання шляхом доробки рецептур і технології виготовлення [1].

Матрицю мінеральнонаповненого концентрату бажано мати однаковою з полімером, до якого вводиться концентрат. Практично так не завжди буває: при змішуванні утворюється двофазна (бінарна) система, хоча співвідношення полімерів у неї невелике. Властивості таких систем можуть визначатися

структурою, складом, а також адсорбційною взаємодією кожного з компонентів з поверхнею наповнювача [2].

Очевидно, що утворення фізичних зв'язків між полімерними молекулами і поверхнею наповнювача, зміна суміщення компонентів в суміші при введенні наповнювача, а також конформаційні зміни на поверхні наповнювача і в граничному шарі повинні відображатися і на властивостях полімерного матеріалу.

Введення наповнювача в полімери супроводжується формуванням нового комплексу властивостей композиції. Особливий вплив наповнювач виявляє на теплофізичні характеристики полімерів. Наповнені полімери являються типовими гетерогенними системами з високорозвиненою поверхнею розділу фаз. При цьому гетерогенність визначається як власне наявністю дисперсної фази в полімерній матриці, так і різницею в структурі полімеру. Виходячи з вище викладеного, в даній роботі виявляло інтерес досліджувати вплив наповнювача та полімерної матриці концентрату на структуру і теплофізичні властивості наповнених сумішей.

Досліджувались композиції, одержані наповненням поліетилену високого тиску ПЕВТ 15803-020 різною кількістю концентрату КПП<sup>М</sup> 0012 мармуру ОМУАСАРВ<sup>®</sup> 1Т-КА (Туреччина). До складу композиції концентрату входять 80% мармуру, 16% лінійного ПЕВТ (ЛПЕВТ) EXXONMOBIL LL6201RQ (Бельгія) [1].

Визначення теплофізичних властивостей зразків відбувалось на диференціальному скануючому калориметрі з діатермічною оболонкою. Визначались питома теплоємність зразків, величина питомої ентальпії при процесах кристалізації і плавленні для полімерів, котрі кристалізуються, і стрибка теплоємності для аморфних полімерних зразків в умовах квазістаціонарного лінійного нагрівання.

В основу роботи приладу покладений диференціальний метод, при якому в корпусі калориметра монтуються дві пари однакових комірок (в одну із комірок кожної пари поміщується досліджуваний матеріал, в іншу – інертний), що дозволяє вивчати теплофізичні характеристики і їх температурні залежності одночасно двох різних зразків.

При реєстрації теплового потоку, отриманого таким шляхом, і при визначенні швидкості, зміни температури, можна знайти значення величин теплових ефектів, які супроводжують перетворення в полімер і температурні залежності питомої теплоємності.

Згідно теорії теплопровідності в умовах лінійного нагрівання в калориметрі встановлюється квазістаціонарний тепловий режим.

Результати вимірювань наведені в таблиці та на графіках рис. 1-8.



Зразок (% напов- нення)	T <sub>пл1</sub> , К	T <sub>пл2</sub> , К	T <sub>пл,К</sub>	ΔH <sub>1</sub>	ΔH <sub>2</sub>	ΔH <sub>3</sub>	Ψ <sub>1</sub> , %	Ψ <sub>2</sub> , %	Ψ <sub>3</sub> , %	Ψ <sub>сум</sub> , %
КПГ 0012	401			110,1			37,6			37,6
ЛПЕВТ	395,4			215,14			73,43			73,43
ПЕВТ	381,8			97,84			33,39			33,39
ПЕВТ (1%)	382,5			121,84			41,08			41,08
ПЕВТ (5%)	382,5			121,32			41,41			41,41
ПЕВТ (10%)	379		399	144,17	35,22		49,2	12,05	49,2	61,25
ПЕВТ (30%)	378		400	139,55	62,70		47,63	21,40	47,63	69,03
ПЕВТ (50%)	377,8	390,7	400	98,06	39,33	69,62	40,05	13,42	23,76	77,23

Ψ – ступінь кристалічності;

$$\Psi_H = (\Delta H_{пл}^* / \Delta H) \cdot 100, \%$$

ΔH<sub>пл</sub><sup>\*</sup> – 293 кДж/кг – ентальпія ідеального кристалу поліетилену.

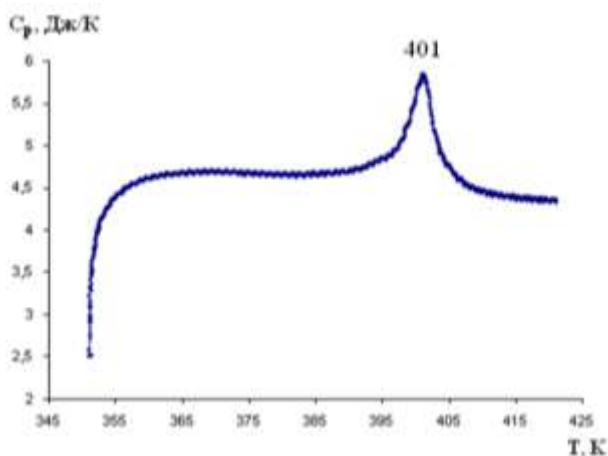


Рис. 1. Залежність теплоємності КПГ<sup>М</sup> 0012 від температури

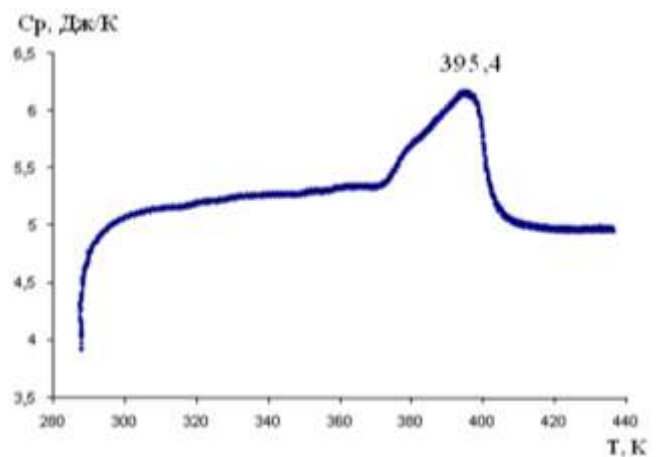


Рис. 2. Залежність теплоємності ЛПЕВТ від температури

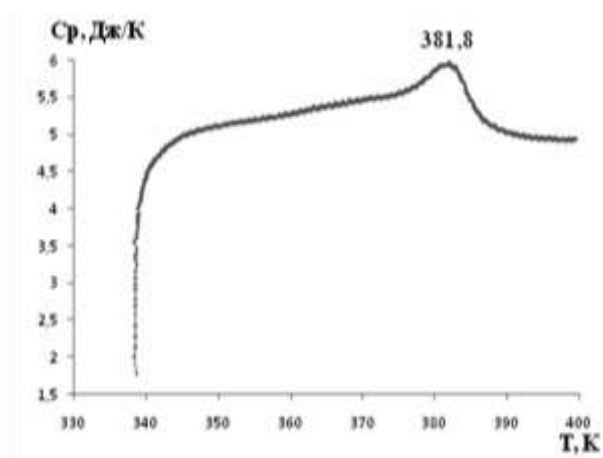


Рис. 3. Залежність теплоємності ПЕВТ від температури

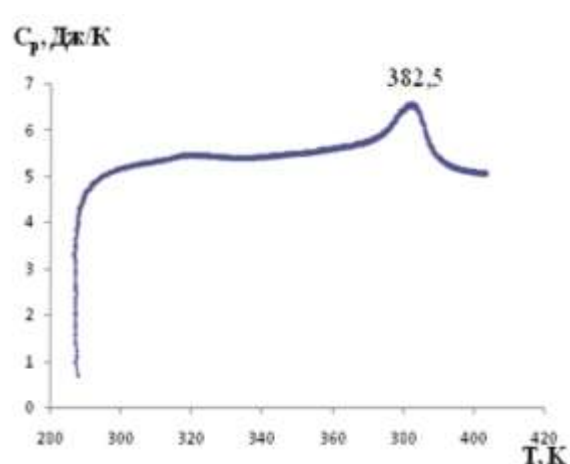


Рис. 4. Залежність теплоємності ПЕВТ з 1% мас. КПГ<sup>М</sup> 0012 від температури

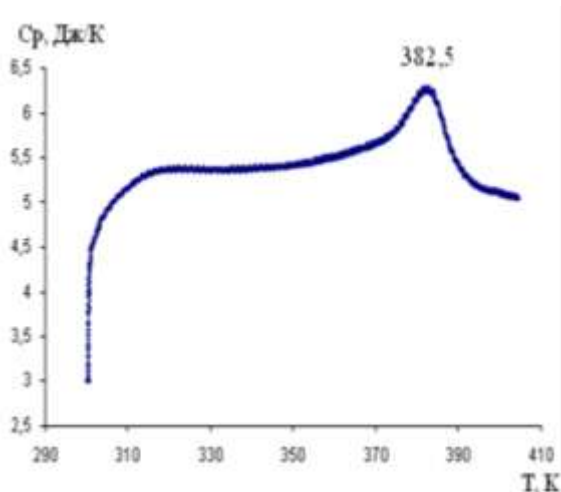


Рис. 5. Залежність теплоємності ПЕВТ з 5% мас. КППМ<sup>М</sup> 0012 від температури

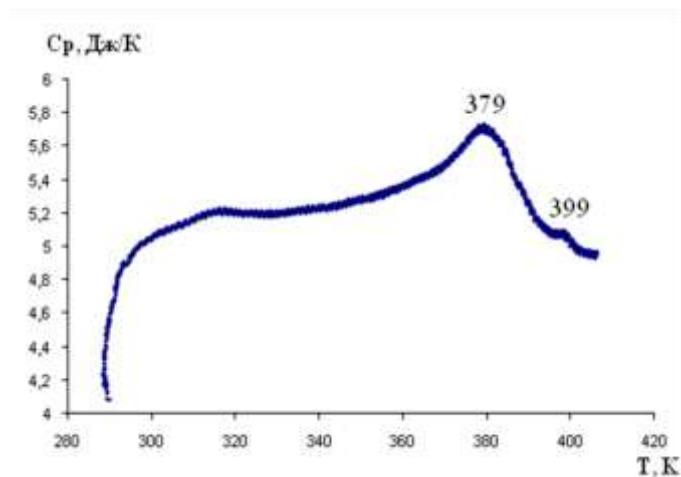


Рис 6. Залежність теплоємності ПЕВТ з 10% мас. КППМ<sup>М</sup> 0012 від температури

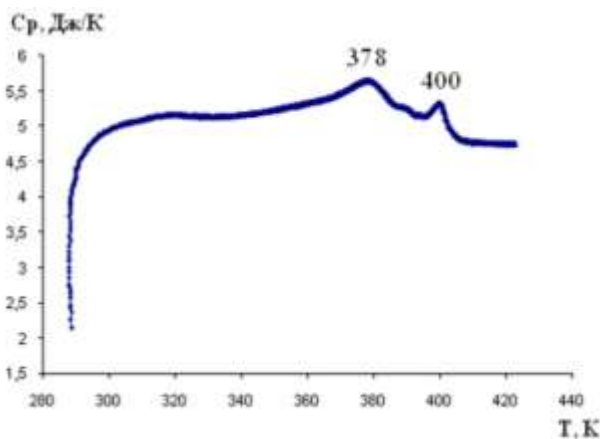


Рис. 7. Залежність теплоємності ПЕВТ з 30% мас. КППМ<sup>М</sup> 0012 від температури

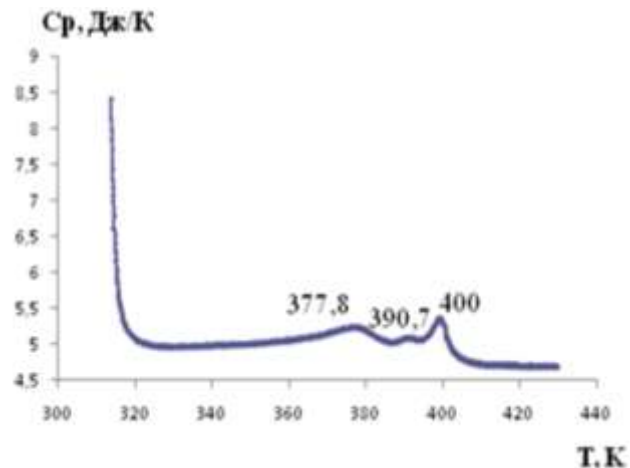


Рис. 8. Залежність теплоємності ПЕВТ з 50% мас. КППМ<sup>М</sup> 0012 від температури

Відомо, що "чистий" і наповнений ПЕВТ і ЛПЕВТ кристалічні. Відповідно вони характеризуються різними температурою плавлення і ступенем кристалічності. Необхідно відмітити, що дані системи візуально мутні, а це говорить про їх несуміщення. Починаючи з 10% наповнення ПЕВТ концентратом КППМ<sup>М</sup> 0012 на кривих залежності теплоємності від температури з'являється другий перехід, який характеризує фазу ЛПЕВТ. З підвищенням наповнення (50%) з'являється проміжний перехід чи міжфазна область. З підвищенням ступеня наповнення зростає сумарна кристалічність наповнених зразків.

Узагальнюючи отримані результати, приходимо до висновку, що наповнювач змінює структуру даних систем, а ЛПЕВТ впливає на характер температурної залежності теплоємності. Все це в свою чергу сумарно виявляється на теплофізичній поведінці (дивись таблицю) і відповідно на властивостях композиції.

## Література:

1. Петренко С.Д. Специальные концентраты для экономичных и экологичных изделий из полимерных материалов / С.Д. Петренко. Выставка "Интерпластик-2011", Москва, стенд FH-53; e-mail: [sale@technocom.com.ua](mailto:sale@technocom.com.ua), 2011. – 35 с.
2. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем: в 2-х т. / Под общ. ред. Липатова Ю. С. – К.: Наук. думка, 1986. – Т. 1 Наполненные полимеры / Бабич В. Ф., Брык М. Т., Веселовский Р. А. и др. – 1986. – 376 с.

УДК 678.02

К.М. ХОНЬКО<sup>1</sup>, Л.О. ВОРОНЦОВА<sup>2</sup>, Т.С.БОЖЕНКО<sup>1</sup>,  
Т.Т. ТОДОСІЙЧУК<sup>2</sup>, д.х.н., В.А. СВИДЕРСЬКИЙ<sup>1</sup>, д.т.н., проф.

<sup>1</sup>Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України, м. Київ

### ОПТИЧНА МІКРОСКОПИЯ ПОЛІЕТИЛЕНУ ВИСОКОГО ТИСКУ, НАПОВНЕНОГО КОНЦЕНТРАТОМ МАРМУРУ

Досліджено надмолекулярна структура композицій на основі поліетилену, наповненого мармуром. Використовувались: поліетилен ПЕВТ 15803-020 і мармур ОМУАСАРВ<sup>®</sup> 1Т-КА в концентраті КПП<sup>М</sup> 0012. Дослідження здійснювалось на біологічному дослідницькому мікроскопі МБІ-6 зі спостереженням об'єкту монітором комп'ютера. Визначено вплив мармуру на надмолекулярну структуру композиції.

**Ключові слова:** композиція, надмолекулярна структура, поліетилен, мармур, мікроскоп.

Исследована надмолекулярная структура композиций на основе полиэтилена, наполненного мрамором. Использовались полиэтилен ПЕВД 15803-020. и мрамор ОМУАСАРВ<sup>®</sup> 1Т-КА в концентрате КПП<sup>М</sup> 0012. Исследования осуществлялись на биологическом исследовательском микроскопе МБИ-6 с наблюдением объекта монитором компьютера. Определено влияние мрамора на надмолекулярную структуру композиции.

**Ключевые слова:** композиция, надмолекулярная структура, полиэтилен, мрамор, микроскоп.

The supramolecular structure of composition based on polyethylene filled with marble is investigated. Polyethylene HDPE 15803-020. and marble OMYACARB<sup>®</sup> 1T-KA in masterbatch KPG<sup>М</sup> 0012 has been used. Studies were carried out on the biological microscope MBI-6 with the observation of the object on a computer monitor. The effect marble on the supramolecular structure composition is determined.

**Keywords:** composition, supramolecular structure, polyethylene, marble, microscope.

Основний масив досліджень наповнених поліетиленів у літературі присвячений вапнякам, а саме крейдам. В останній час зростає використання мармуру як наповнювача. Дослідженню його впливу на властивості полімерних композицій, особливостям переробляємості таких пластмас приділено уваги ще недостатньо.

Мармур один з кальцитів – перекристалізованих крейди і вапняків – створений природою високими температурами і тиском. В Україні мало відкритих родовищ мармуру. У Туреччині і Греції освоєні технології доведення гірських порід мармуру механічним подрібненням до тонкодисперсного стану. Вихідний мармур для наповнення на вітчизняних підприємствах полімерів витискує крейду.

Об'єктом досліджень є вплив мармуру на надмолекулярну структуру поліетилену високого тиску (ПЕВТ). Для дослідження як матрицю композиції використовували ПЕВТ 15803-020 і наповнювач – концентрат мармуру ОМУАСАРВ® 1Т-КА (Туреччина). До складу концентрату КПП<sup>М</sup> 0012 входять 80% мармуру, 16% лінійного ПЕВТ (ЛПЕВТ) EXXONMOBIL LL6201RQ (Бельгія) [1].

Таблиця 1. Характеристика поліетиленів

Марка	Густина, г/см <sup>3</sup>	ПТР, г/10 хв
ПЕВТ 15803-020	0,919 ± 0,002	2,0 ± 25 %
ЛПЕВТ	0,926 ± 0,002	51

Таблиця 2. Характеристика мармуру

Марка	Вміст CaCO <sub>3</sub> , %	Густина, г/см <sup>3</sup>	Твердість, Mohs	Білизна, (L), %	Розподіл за розмірами частинок, мкм:	
					d50	d97
ОМУАСАРВ® 1Т-КА	>98,5	2,7	3	98,3	1,7	8,0

Дослідження здійснювалось на біологічному дослідницькому мікроскопі МБІ-6, призначеному для візуальних досліджень і фотографування об'єктів в прохідному світлі в світлому полі при прямому і похилому освітленні, в темному полі, з фазовим контрастом і в поляризованому світлі, а також у відбитому світлі в світлому та темному полі і в поляризованих променях [2].

Таблиця 3. Основні характеристики мікроскопу

Показники	Значення
Збільшення мікроскопа при візуальному спостереженні	17,5-2375 X
Збільшення біокулярної насадки	2,5 x
Максимальна висота досліджуваного об'єкту	115 мм
Поздовжнє переміщення	80 мм
Поперечне переміщення	50 мм
Точність відліку	0,1 мм
Кут повороту	360°

Для спостереження об'єкту монітором комп'ютера на бінокулярну насадку мікроскопа замість одного із окулярів встановлюється цифрова камера-окуляр SCOPETEK MDC-320 (3,2 Мріх) із типом матриці CCD. Через USB-кабель камера з'єднується з комп'ютером, а за допомогою програмного забезпечення Scopy Photo отримується зображення, здійснюється його первинна обробка, фото- та відео зйомка.

Зображення зі зразків, модифікованого мармуром поліетилену, розглянутого в поляризованому світлі, наведені на рис.1-8.

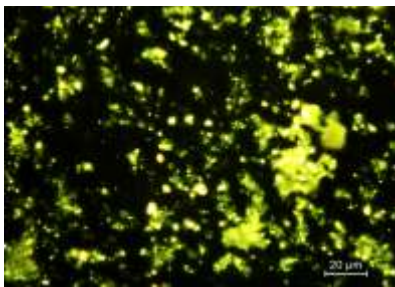


Рис. 1. Мармур марки ОМУАСАРВ® 1Т-КА

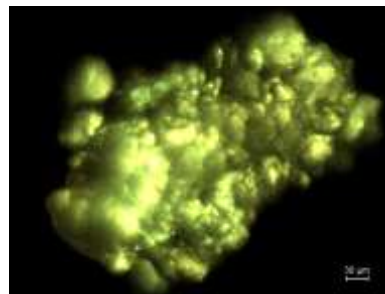


Рис. 2. ЛПЕВТ марки EXXONMOBIL LL6201RQ



Рис. 3. ПЕВТ 15803-020

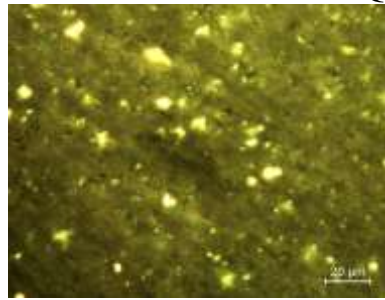


Рис. 4. ПЕВТ 15803-020, мармурова добавка 1 мас. %

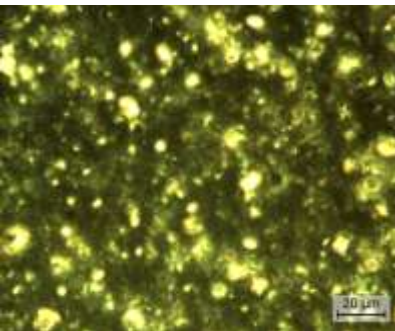


Рис. 5. ПЕВТ 15803-020, мармурова добавка 5 мас. %

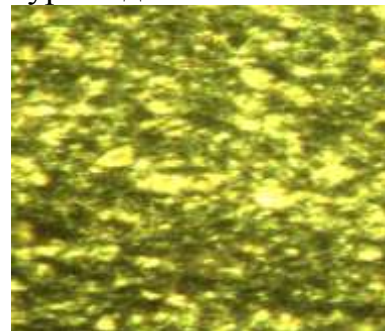


Рис. 6. ПЕВТ 15803-020, мармурова добавка 20 мас. %



Рис. 7. ПЕВТ 15803-020, мармурова добавка 30 мас. %



Рис. 8. ПЕВТ 15803-020, мармурова добавка 50 мас. %

Дослідження зразків та зйомка мікрофотографій здійснювалось в прохідному світлі в світловому полі. Оскільки в зразках присутні як ізотропна (аморфна), так і анізотропна (кристалічна) частини, для підвищення контрасту зображення було застосовано поляризоване світло, тобто зразок знаходився між двома поляроїдами (поляризатором і аналізатором). Як відомо [3], при проходженні світла крізь повністю ізотропний об'єкт, розміщений між схрещеними поляроїдами, на виході буде спостерігатися повне затемнення зображення (поляризовані промені повністю гаснуть), через анізотропний – освітленість певної частини.

Мармур має кристалічну будову, що і підтверджує знімок (рис. 1) – на темному фоні, який дає предметне скло (аморфне тіло), вирізняються яскраві скупчення кристалів мармуру (при кольоровому друку). При проходженні крізь зразок ПЕВТ 15803-020 і аналізатор значна частина поляризованих променів гасне, але зображення затемнене не повністю (рис. 3). Це може свідчити про наявність на шляху променів лише незначної кількості впорядкованих областей (кристалітів). Тобто ПЕВТ 15803-020 має певну кристалічність (за даними методу ДСК – 33,39 %).

На наступних мікрофотографіях плівок (рис. 4-8) видно, як зі зростанням вмісту наповнювача збільшується площа яскраво освітлених ділянок. Тобто в плівках збільшується кристалічність, зумовлена сумарним внеском мармуру і поліетиленів. Разом з цим спостерігається розмежування областей кристалічності і аморфності, на підставі чого можна говорити як про фазове розділення двох видів поліетилену – високого тиску і лінійного високого тиску (що узгоджується з літературними даними [4] і даними методу ДСК), так і про агломерацію мармуру (узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії).

#### Література:

1. Петренко С.Д. Специальные концентраты для экономичных и экологических изделий из полимерных материалов / С.Д. Петренко. Выставка "Интерпластик-2011", Москва, стенд FH-53; e-mail: [sale@technocom.com.ua](mailto:sale@technocom.com.ua), 2011. – 35 с.
2. Брандон Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2006. – 384 с.
3. Аппельт Г. Введение в методы микроскопического исследования (пер. с нем.) / Г. Аппельт. – М.: "Медгиз", 1959. – 426 с.
4. Ермаков С.Н. Совместимость полимеров. Термодинамические и химические аспекты / С.Н. Ермаков, Т.П. Кравченко. – М.: журнал "Пластические массы", № 4, 2012. – С. 32-39.

О.Г. КАРАНДАШОВ, інженер, В.Л. АВРАМЕНКО, к.т.н., проф.,  
Л.П. ПІДГОРНА, к.т.н., доц.,  
О. О. МАЛЮТІНА, студ., З.О. КАРПОВА, студ.  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»

## ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕПОКСИДНИХ СКЛОПЛАСТИКІВ

Досліджено шляхи зниження горючості та підвищення зносостійкості епоксидних склопластикових труб гарячого затверднення, що одержуються методом косошарової намотки і призначені для транспортування холодної і гарячої води, а також різних хімічних середовищ.

Исследованы пути снижения горючести и повышения износостойкости эпоксидных стеклопластиковых труб горячего отверждения, получаемых методом косослойной намотки и предназначенных для транспортировки холодной и горячей воды, а также различных химических сред.

The methods to reduce the flammability and increase the wear resistance of epoxy fiberglass pipe hot curing obtained by skew-layered winding and for transporting hot and cold water as well as various chemical environments.

**Ключові слова:** епоксидні склопластики, затверднення, добавки, горючість, зносостійкість.

При виробництві склопластикових труб найбільше застосування знайшов метод намотки, тому що він дозволяє створювати орієнтовану структуру наповнювача у виробках з урахуванням їх форми і особливостей експлуатації. Особливо широко цей метод використовується для виготовлення трубопроводів для транспортування різних рідких середовищ, холодної та гарячої питної та технічної води.

Раніше нами вивчався вплив різних технологічних параметрів на експлуатаційні властивості епоксидних склопластикових труб, отриманих методом безперервної косошарової поздовжньо-поперечної намотки [1]. Розроблені склади композицій та встановлені оптимальні технологічні параметри для отримання труб з достатньо високими експлуатаційними показниками.

Однак для розширення ринку експлуатації цих труб виникла проблема зниження їх горючості та підвищення зносостійкості. Особливо це є важливим при з'єднанні склопластикових труб між собою, тому що необхідно в їх торцях виконати різьблення. У даному випадку наші дослідження були присвячені зниженню горючості труб та збільшенню міцності різьби та терміну служби різьбового з'єднання, а також підвищенню зносостійкості безпосередньо склопластикових труб.

Вихідне епоксидне зв'язне містило епоксидний олігомер CHS-Ероху 520, твердник модифікований метилтетрагідрофталевий ангідрид і прискорювач 2,4,6 - трис (диметиламінометил) фенол.

Найбільш поширеним і ефективним, а також часто більш дешевшим варіантом досягнення зниження горючості є застосування антипіренів [2].

У даному випадку як добавки, що знижують горючість, використовували в основному неорганічні сполуки, такі як тригідрат оксиду алюмінію, каолінит, борат цинку, гідроксид магнію, карбонат магнію, амоній молібденовокислий та ін., які вводили до складу композицій як в індивідуальному вигляді, так і у вигляді сумішей.

Горючість затверднених зв'язних і склопластиків оцінювали за стандартом UL94 і за стійкістю до дії розпечення (жаростійкість за Шрамом і Цебровським).

Як антифрикційні добавки використовували такі сполуки, як дисульфід молібдену, дрібнодисперсний карбід кремнію, графіт, алюмінієва пудра, воластоніт, оксид кадмію, поліуретановий модифікатор УРЕП, дрібно нарізані поліамідні і арамідні волокна та ін., які також вводили до складу композицій як в індивідуальному вигляді, так і у вигляді сумішей.

Зносостійкість затвердненого зв'язного і склопластикового виробу оцінювали шляхом визначення питомого масового та об'ємного зносу зразка пластика  $I_v$  у вигляді таблетки діаметром 16 мм на установці АППІ в результаті тертя поверхні зразка, що рухається по шліфувальній шкірці марки 14А із зернистістю М-40.

Крім того, вивчали вплив на зносостійкість склопластиків такого показника, як коефіцієнт анізотропії  $K_a$ , який визначається як відношення маси армуючого матеріалу, укладеного в поперечному напрямку, до маси армуючого матеріалу, укладеного в поздовжньому напрямку.

Також у затверднених зв'язних вивчали такі показники міцносних властивостей, як ударна в'язкість, руйнівне напруження при вигині, а для склопластикових труб проводили такі випробування, як кільцеве руйнівне напруження при розтягу, руйнівне напруження при стиску (поздовжнє), осьовий модуль пружності.

Як антифрикційні добавки, так і антипірени вводили до складу композицій в кількості до 5% мас., щоб вони не порушували процес просочування склоровінгу зв'язним.

У результаті досліджень було встановлено, що найкраще поєднання зносостійкості та показників міцності без істотного впливу на параметри технологічного процесу досягається при введенні до складу досліджуваних композицій (4-5) % мас. суміші добавок з дисульфиду молібдену, графіту і воластоніту або модифікатору УРЕП при  $K_a = 1,2$ . Показник  $I_v$  при цьому зменшується в 2 рази. Руйнівне напруження при стиску (поздовжнє) для склопластикової труби при цьому дорівнює 400-410 МПа, а при розтягу (кільцеве) – 320-360 МПа, значення осьового модулю пружності дорівнює 14000-14200 МПа.



Із досліджень горючості зв'язних та склопластиків можна заключити, що оптимальним є вміст суміші із борату цинку, триоксиду сурьми та октамолібдату амонію. Склопластики при цьому можна віднести до категорії таких, що важко горять, або до вогнестійких. Ступінь жаростійкості за Шрамом і Цебровським для них дорівнює 3-4 бала, а за показником горючості за стандартом UL94 зразки відносяться до категорії V-1 або ПВ-1 за ГОСТ 28157-89.

Таким чином отримано оптимальні склади композицій, що дозволять виробляти склопластикові труби методом безперервної косошарової поздовжньо-поперечної намотки з підвищеною зносостійкістю або зі зниженою горючістю та високими міцносними показниками. Це також дозволить підвищити міцність різьби при з'єднанні склопластикових труб між собою та термін служби різьбового з'єднання.

Технологія одержання таких труб проходить випробування на ООО «Стеклопластиковые трубы», м. Харків.

#### Література:

- 1 Вплив технологічних параметрів отримання склопластикових виробів на їх експлуатаційні властивості / О.Г. Карандашов, В.Л. Авраменко, Л.П. Підгорна, Г.М. Черкашина, В.Г. Да-нільцев // Комунальне господарство міст, науково-техн.збірник, вип.112 – Харків, 2013. – С.42-46.
- 2 Копылов В.В., Новиков С.Н., Оксентьевич Л.А. Полимерные материалы с пониженной горючестью. –М.: Химия, 1986.-224 с.

УДК678.5

П.В.ЛЄБЄДЄВ, інженер, В.Л.АВРАМЕНКО, к. т. н., проф.  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»

### ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДІВ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ СТИРОЛУ ДЛЯ ОТРИМАННЯ СЦИНТИЛЯТОРІВ ФОТОХІМІЧНОЮ ПОЛІМЕРИЗАЦІЄЮ

Досліджена можливість фотохімічної полімеризації стиролу в присутності фотоактивної добавки.

Исследована возможность фотохимической полимеризации стирола в присутствии фотоактивной добавки.

Investigated the possibility of photochemical polymerization of styrene in the presence of photoactive additive.

В даний час найбільш ефективним методом реєстрації іонізуючого випромінювання є сцинтиляційний, у якому як детектори іонізуючого випромінювання широко застосовуються пластмасові сцинтилятори (ПС). У

сцинтиляторі відбувається трансформація енергії іонізуючого випромінювання у світлову з наступною реєстрацією її фотоелектронним помножувачем. ПС являють собою складні системи, основними компонентами яких є полімерна основа й органічна люмінесцуюча сполука (добавка чи активатор) [1,2].

Перетворення енергії електронного збудження в світлову – основна вимога до полімеру, який застосовується у сцинтиляційній композиції. Ця вимога може задовольнятися наявністю  $\pi$ -кон'югованої електронної системи в макромолекулі. Також визначальним фактором при виборі матеріалу для полімерної основи є прозорість полімеру до світла власної люмінесценції й випромінювання флуорисцуючої добавки. Пластмасові сцинтилятори детально описані в монографії [1].

Будова елементарної ланки полімеру була взята за основу класифікації полімерних сцинтиляційних композицій, за якою всі сцинтилятори розділені на чотири групи.

Першу групу складають сцинтилятори на основі полістиролу і його заміщених; другу – на основі вінілових мономерів з поліфенільними конденсованими ароматичними та гетероциклічними кільцями; третю – композиції на неактивній полімерній основі (в елементарній ланці полімеру відсутня  $\pi$ -кон'югація) в присутності «вторинного розчинника» (низькомолекулярної сполуки з ароматичними ядрами); четверту – на основі кополімерів різного складу.

Найбільш широко як основа ПС застосовується полістирол і його метилзаміщені в бензольному ядрі через вміст у складі елементарної ланки кон'югованих  $\pi$ -зв'язків та через низку чинних факторів – найвищу радіаційну стійкість серед усіх оптично-прозорих полімерів, гарні фізико-механічні показники [1].

Для одержання ПС широко застосовується полістирол, який одержують шляхом термічної полімеризації стиролу у масі (блоці). Одержаному за цим способом полістиролу характерні усі недоліки, які притаманні блоковому способу полімеризації: низька молекулярна маса, широке молекулярно-масове розподілення, наявність великої кількості дефектів через сильний прояв гел-ефекту, можливість локальних перегрівів через труднощі з відводом тепла і т.д. ці недоліки суттєво впливають на оптичні властивості ПС.

Для усунення цих недоліків представляє інтерес дослідити процес фотохімічної полімеризації стиролу для одержання ПС.

Відомо, що процес фотополімеризації композицій на основі стиролу є дуже складним, через те, що фотоактивність стиролу дуже низька. Навіть при використанні фотоініціаторів полімеризація проходить повільно, особливо при низьких температурах. Тому, з метою синтезу полістиролу для одержання сцинтиляційних матеріалів з високою прозорістю і емісійною ефективністю і поліпшеними фізико-механічними властивостями методом фотополімеризації, проводили кополімеризацію стиролу зі зшиваючим агентом.

Для прискорення процесу одержання пластмасових сцинтиляторів на основі стиролу до складу композиції додавали оптично активний олігокарбонатметакрилат марки ОКМ-2.

Крім оптичної активності, ми передбачали, що ця біфункціональна добавка в процесі полімеризації може виконувати дві функції – виступати як прискорювач фотополімеризації, а також як зшиваючий агент.

Були досліджені композиції з різним вмістом зшиваючого агента та фотоініціатору. Склади композицій наведені в таблиці 1.

Критеріями, за якими обирався оптимальний склад композиції слугували: час полімеризації, зовнішній вигляд готового зразка, наявність забарвлення. Для кращих зразків оцінку проводили за величиною об'ємної довжини згасання світла (BAL). Ці данні наведені в таблиці 2.

Таблиця 1. Склади композицій з різним вмістом зшиваючого агента

№ композиції	Склад композиції, % мас.		
	Стирол	ОКМ-2	Бензоїн (фотоініціатор)
1	100	–	–
2	100	1	1
3	100	2	1
4	100	3	1
5	100	5	1
6	100	10	1
7	100	20	1
8	100	50	1
9	100	100	1

Таблиця 2. Властивості зразків полістиролу, одержаних фотохімічною полімеризацією

№ композиції	Час опромінення	Зовнішній вигляд зразків	Забарвлення	BAL, см
1	Не полімеризується	–	–	–
2	54 г 00 хв	Прозорий	Безбарвний	–
3	47 г 10 хв	Прозорий	Безбарвний	–
4	41 г 55 хв	Прозорий	Безбарвний	–
5	37 г 20 хв	Прозорий	Безбарвний	22
6	16 г 40 хв	Прозорий	Безбарвний	20
7	10 г 25 хв	Прозорий	Слабка жовтизна	13
8	4 г 35 хв	Прозорий	Слабка жовтизна	–
9	4 г 00 хв	Прозорий	Жовтизна	–

Дослідження одержаних зразків показало, що концентрація зшиваючого агента (ОКМ-2) 1, 2, 3 та 5 мас.% не дає істотного впливу на прискорення реакції полімеризації, а зразки з вмістом зшиваючого агента у 20, 50 та 100 мас. % від маси стирола не мають необхідних оптичних властивостей та мають значну усадку, що унеможлиблює одержання з цих композицій сцинтиляційних пластин високої якості. Найбільш оптимальною виявилася композиція, яка має у своєму складі 10 мас. % ОКМ-2 та 1 мас. % бензоїну (табл. 2). Зразки, одержані з цієї композиції, не мають жовтизни, яка спостерігалась в зразках із більшим вмістом ОКМ-2 та фотоініціатора, та мають невисокий загальний час опромінення. При цьому, довжина згасання світла (BAL) складає 20 см.

## Література:

1. Гринев Б.В., Сенчишин В.Г. Пластмассовые сцинтилляторы. Харьков, Анта, 2003, 224 с.
2. Гундер О.А. Полимерные системы и их сцинтилляционные свойства. М., НИИТЭХИМ, 1975, 60 с.

УДК 678.643.425

Н.Г. ПОПОВА, к.т.н., доц., А.Н. ЧЕРКАШИНА, к.т.н., доц.,  
М.П. ГРИБ, студ.  
Национальный технический университет  
«Харьковский политехнический институт»

### ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ЭПОКСИДНЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Досліджувалася зміна діелектричних якостей епоксидних склопластиків електротехнічного призначення після довготривалого часу (3 роки) роботи в реальних умовах при контакті з касторовим маслом у відкритому середовищі.

Исследовалось изменение диэлектрических свойств эпоксидных стеклопластиков электротехнического назначения после длительного времени (3 года) работы в реальных условиях при контакте с касторовым маслом в открытой атмосфере.

Explored the change dielectric properties of epoxy GPR electrical purposes after a long time work of 3 years in real condition actual contact with castor oil in an open atmosphere.

**Ключевые слова :** эпоксидный олигомер, стеклопластик, пластификатор, диэлектрические свойства, касторовое масло, влага, эксплуатации

Известно, что отвержденные эпоксидные смолы стойки к действию масел и воды и снижение эксплуатационных свойств в рабочих средах зависит от состояния граничного слоя стекловолокно-связующее. В результате проникновения влаги в поры, капилляры и другие дефектные места стеклопластиков их механическая и электрическая прочность снижается. Это снижение прочности может носить обратимый и необратимый характер в зависимости от физико-химических явлений развивающихся на границе стекловолокно-связующее. Влияние влажности на эксплуатационные характеристики стеклопластиков обусловлено снижением адгезионных сил на границе стекловолокно-связующее, а также ослаблением когезионных сил в структурных элементах пластика.

Исследования процессов деформации и разрушения эпоксидных стеклопластиков в условиях одновременного воздействия рабочей среды – касторового масла и нагрузок при значительных атмосферных (температурных)

колебаниях практически никем не проводились. Исследовались композиции холодного отверждения на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 с отвердителем ПЭПА и с различными пластифицирующими добавками - ДОС, МГФ-9, тиokol, ТЭГ-1, ДЭГ-1. Стеклопластик разрабатывался для крупногабаритных изделий электротехнического назначения, работающих в контакте с жидким диэлектриком (касторовым маслом) в атмосферной среде.

Проведен комплекс исследований, позволивших выбрать оптимальную композицию стекловолокно-связующее. Проведены исследования молекулярной подвижности в стекло-пластиках на различных стадиях отверждения в объеме и на границе раздела, исследовалась структура поверхностных слоев, определялась адгезионная прочность, а дефектную пористость определяли по коэффициенту диффузии касторовым маслом.

В результате для изготовления стеклопластика электротехнического назначения применена композиция с (ДОС) и далее диэлектрические испытания проводились на этой рецептуре. Изготавливались изделия из стеклопластиков контактным формованием. В процессе эксплуатации они подвергались воздействию сложных погодных условий – температуры и влажности, от прямого воздействия атмосферных осадков изделия были защищены. В дальнейшем из отработавших в этих условиях изделий были изготовлены образцы и испытаны их диэлектрические свойства, которые сравнивались с контрольными образцами, находящимися в закрытом помещении без нагрузки.. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Изменение диэлектрических свойств стеклопластика в различных условиях службы

Вид образцов	До температурной сушки					После температурной сушки					Потеря веса при сушке в %
	tg δ	Е <sub>г</sub>	Е, кв/мм	$\rho_v$ , ом·см	$\rho_s$ , ом	tg δ	Е <sub>г</sub>	Е, кв/мм	$\rho_v$ , ом·см	$\rho_s$ , ом	
Исходные						0,021	5,8	23	$1,9 \cdot 10^{14}$	$6,2 \cdot 10^{14}$	
Контрольные	0,11	18,8	17	$2,2 \cdot 10^{13}$	$5,8 \cdot 10^{11}$	0,04	6,3	20	$3,7 \cdot 10^{13}$	$6,5 \cdot 10^{13}$	0,47
Работавшие под нагрузкой	0,08	20,8	12	$3,6 \cdot 10^{13}$	$9,6 \cdot 10^{10}$	0,04	6,7	15	$2,7 \cdot 10^{13}$	$3,4 \cdot 10^{12}$	0,89
Работавшие без нагрузки	0,08	17,6	11	$3,5 \cdot 10^{13}$		0,026	6,5	17	$4,8 \cdot 10^{13}$	$7,7 \cdot 10^{12}$	1,33

Из таблицы видно что диэлектрические свойства образцов, работавших под нагрузкой и без нее практически не отличаются за исключением несколько повышенного значения tg δ для нагруженных образцов. Как и следовало ожидать результаты показали, что образцы, прошедшие термовакуумную сушку, имеют более высокие диэлектрические характеристики, чем до сушки – выше  $\rho_v$  и  $\rho_s$ , ниже tg δ, несколько выше электрическая прочность.

Показательно, что уменьшение  $\text{tg } \delta$  после сушки сопровождается снижением  $\epsilon$  более чем в 2 раза. Так как при этом  $\rho_v$  увеличивается незначительно, то можно предположить, что и значение  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  связано с удалением влаги из микротрещин между стекловолокном и связующим. Влага, проникая при эксплуатации в эти трещины, не создавала сквозных (относительно электродов) цепочек и поэтому не влияла заметно на значения  $\rho_v$ . Вместе с тем, наличие распределенной таким образом (замкнутые полости) влаги усилило интенсивность релаксационных процессов в материале и вызвало рост  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$ . Удаление влаги из микротрещин при сушке приводит к снижению релаксационных потерь ( $\text{tg } \delta$  уменьшается) и уменьшению  $\epsilon$ . Вместе с тем сопоставление исходных образцов и образцов, находившихся три года на хранении и в эксплуатации показывает, что определенная часть влаги проникает в межмолекулярные полости связующего и, диссоциируя на ионы, снижает  $\rho_v$  примерно на порядок. Значения  $\rho_v$  до и после сушки и увлажненных образцов практически не меняются, т.к. влага весьма медленно удаляется при сушке. Величина электрической прочности наиболее высокая у исходного материала, потом снижается при хранении и особенно заметно уменьшается для образцов из корпуса, находившегося в эксплуатации. Кроме этого, на величину  $E_{\text{пр}}$  вероятно, сказываются диффузия касторового масла в стеклопластик. Значения  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  от наличия доли касторового масла в композиции зависят мало.

Следовательно, из полученных данных можно сделать вывод что для повышения надежности и долговечности изделий необходимо внести такие изменения в технологию их изготовления, которые бы обеспечили надежную пропитку стеклоткани и исключили бы возможность появления областей непропитки, воздушных пузырей и отслоений.

#### Литература:

1. Чернин И.З. Смехов Ф.М. Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции – М., Химия, 1982, 232 с.
2. Липатов Ю.С. Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров, «Наукова думка»-Киев, 1972, 209 с.
3. Армированные полимерные материалы. Под ред. Роговина З.А Изд. Мир.1968, 212 с.
4. Хиппель. А.Р. Диэлектрики и волны. 1966, 355 с.

В.В. ЛЕБЕДЕВ, к.т.н., доц., Д.Б. РОЗМЕТОВ, магистр,  
А.И. КАРЕВ, студент  
Национальный технический университет «ХПИ», г. Харьков

## ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕР-ДРЕВЕСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ И ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

У роботі розроблені склади високонаповнених полімер-деревних матеріалів на основі органічних відходів і вторинного поліпропілену. Пропонована схема підготовки полімерної сировини передбачає переробку термопластичних полімерів як із широким діапазоном їх густини, так і в широкому температурному інтервалі виготовлення, що дозволяє не тільки значно розширити сировинну базу для виробництва будівельних матеріалів, але й втягнути у виробництво більшу кількість відходів полімерів.

В статье разработаны составы высоконаполненных полимер-древесных материалов на основе органических отходов и вторичного полипропилена. Предлагаемая схема подготовки полимерного сырья предусматривает переработку термопластичных полимеров как с широким диапазоном их плотностей, так и в широком температурном интервале изготовления, что позволяет не только значительно расширить сырьевую базу для производства строительных материалов, но и вовлечь в производство большее количество отходов полимеров.

In paper stocks highly filled polymer-wood of materials on the basis of a organic residue and the secondary polypropylene are developed. The offered scheme of preparation of polymeric raw materials provides rehash of thermoplastic polymers both with a wide range of their density, and in a wide temperature band of manufacturing that allows not only to expand considerably a raw-material base for production of construction materials, but also to involve in production more quantity of a waste of polymers.

**Ключевые слова:** термопласты, отходы, композиции, органические.

На сегодняшний день одним из перспективных направлений в полимерной промышленности является создание композиционных материалов на основе органических отходов, где в качестве связующего применяют термопласты (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и их сополимеры). Уже есть положительный опыт создания [6,7] и применения композиционных материалов на основе термопластов, отходов древесины или других целлюлозосодержащих наполнителей. В последнее время широкое распространение получило использование в технологии строительных материалов высоконаполненных композиций на основе термопластичных полимеров. Создание композиционных материалов на основе вторичных термопластов, в том числе смешанных, и измельченных отходов древесины позволяет решить проблему совместного вовлечения этих отходов в производство [4].

Актуальность настоящей работы заключается в том, что в последнее время особое внимание уделяется разработке плитных строительных материалов на основе дешёвых отходов растительного происхождения и экологически чистых связующих веществ или без них, т.к. в связи с ужесточением экологических требований применение ДСП, содержащих в своём составе токсичные связующие,

ограничено [1-3]. В то же время ДСП обладают высокими техническими свойствами, могут иметь крупноформатные размеры и сужение области их применения создаёт определённый дефицит в материалах с аналогичными свойствами [5].

Целью работы является исследование полимерного композиционного материала (ПКМ) на основе органического наполнителя и вторичного полипропилена (ВПП) на предмет его прочностных и технологических свойств.

Известно, что механические свойства высоконаполненных полимерных материалов существенно отличаются от свойств исходного полимера. Это связано, прежде всего, со слабым взаимодействием на границе раздела полимер-наполнитель.

Дисперсно-наполненные материалы при воздействии ударной нагрузки проявляют хрупкое разрушение, но при этом имеют большую твердость. Данные свойства характерны и для древесно-наполненных полимерных материалов. Это обуславливает область применения данного материала: настилы, доски, декинг. Данная продукция позволяет использовать материал без существенной ударной нагрузки и нагрузки на изгиб. При наполнении полимерных материалов дисперсным наполнителем ударная вязкость является наиболее снижающимся параметром.

Нами были получены ПКМ на основе ВПП и органического наполнителя – измельчённых отходов хвои, а конкретно иголок сосны.

В таблице 1 представлены характеристики полученных образцов, с которыми были проведены испытания прочностных параметров. Букой «У» обозначены образцы, полученные с использованием целевыми добавками.

На основании полученных данных был сделан вывод, что в не зависимости от качества смешения у наполненных образцов наблюдается хрупкое разрушение, что в конечном итоге как видно из табл. 1 приводит к значительному снижению относительного удлинения.

Таблица 1. Прочностные свойства образцов

№	Хвоя	Полипропилен	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	Предел прочности при изгибе, МПа
1	80	20	20.7	20.17
2	60	40	23.53	20.8
3	40	60	21.8	23.6
4	20	80	25.8	38.6
5	0	100	24.3	40.6
6У	20	80	29.7	45.3
7У	40	60	28.3	44.9
8У	60	40	24.6	42.9
9У	80	20	12.7	40.5

У модифицированного материала относительное удлинение при разрыве меньше, чем у необработанного. Это связано с плохо промешанными участками полипропилена в композите, который, вытягиваясь, улучшает этот параметр. В тоже время прочностные показатели модифицированного материала возросли по сравнению с материалом немодифицированным. Особенно сильно повысилась



ударная вязкость. Данный эффект при применении модификатора объясняется тем, что полимер при модификации разжижается, что обеспечивает возможность введения его в хвою в низковязком состоянии.

Таким образом, разработан способ производства эффективных полимер-древесных материалов со связующим компонентом из ВПП. Получены зависимости, позволяющие прогнозировать и оптимизировать составы композиций, а также физико-механические свойства готовых изделий, в зависимости от свойств и состава сырья.

Практическая значимость работы определяется тем, что полученные, в ходе научных исследований, данные позволяют осуществлять рациональный выбор компонентов и направленно воздействовать на формирование структуры и свойств полимер-древесных материалов на основе отходов хвои и вторичных термопластов.

Получены экологически безопасные материалы для строительства с высокими физико-механическими свойствами из экологически чистого сырья (отходы деревообработки и отходы ПП) без ввода в пресс-массу традиционных токсичных синтетических связующих веществ.

Показана экономическая целесообразность использования полимерных отходов в производстве таких изделий, поскольку в этом случае уменьшается их стоимость в результате использования такого сырья и отказа от применения дорогостоящих смол.

В результате применения разработанного способа получения плит, существенно сокращаются потери от рубки леса, а также частично решается проблема утилизации полимерных бытовых и промышленных отходов

#### Литература:

1. Фомин В.А. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования [Текст] / В.А. Фомин, В.В. Гузев // Пластич. массы. – 2001 - №2-С.46-47.
2. Алёхин Ю.А. Экономическая эффективность использования вторичных ресурсов в производстве строительных материалов [Текст] / Ю.А. Алёхин, А.Н. Люсов – М.: Стройиздат, 1988.- 334 С.
3. Веселов А.А. Использование древесных отходов фанерного и спичечного производства [Текст] / А.А. Веселов – М.: Лесная промышленность, 1987. - 320 С.
4. Михелев Л.И. Новые экологически чистые материалы из отходов [Текст] / Л.И. Михелев // Экология и промышленность России. – 1996. - №7 - С. 44.
5. Коршун О. А. Экологически чистые древесно-наполненные пластмассы [Текст] / О. А. Коршун, Н. М, Романов и др. // Строительные материалы. 1997. - №5.- С.8-10
6. Видгорович А. И. Древесные прессовочные массы для изготовления деталей машин (обзор) [Текст] / А. И. Видгорович // Пластические массы. – 1985. - №11.- С.44-47.
7. Табачник Л.Б. Композиционные полимерные материалы [Текст] / Л.Б. Табачник // Пластические массы. -1992.-№ 4.-С.32

СЕКЦІЯ №3  
МЕТОДОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИКЛАДАННЯ  
СПЕЦІАЛЬНИХ ДИСЦИПЛІН

В.Я. КРУГЛИЦЬКА, В.М. ПАХОМОВА, В.А. СВІДЕРСЬКИЙ  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут», м.Київ

## МЕТОДОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ВИКЛАДАННЯ ДИСЦИПЛІНИ «ФІЗИКО-ХІМІЧНА МЕХАНІКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ»

У світлі Болонського процесу програма розвитку освіти покликана створити умови для переходу від орієнтації на засвоєння студентами певної суми знань традиційними способами до створення механізмів для розвитку природних здібностей молоді.

В свете Болонского процесса программа развития образования призвана создать условия для перехода от ориентации на усвоение студентами определенной суммы знаний традиционными способами к созданию механизмов для развития природных способностей молодежи.

In the light of the Bologna process, the education development programme aims to create conditions for a transition from a focus on learning by the students of a certain amount of knowledge of the traditional ways to establish mechanisms for the development of natural abilities of young people.

Основні положення фізико-хімічної механіки дисперсних систем як наукового напрямку були закладені П.О. Ребіндером у 20-30-х роках минулого сторіччя. Подальший розвиток фізико-хімічна механіка одержала в працях науковців московської - Б.В. Дерягіна, М.П. Воларовича, С.Я. Вейлера, Є.Д. Щукіна, Н.Б. Урьєва та київської шкіл - С.П. Нечипоренка, М.М. Круглицького та інших вчених, що працювали в цій області.

«Фізико-хімічна механіка дисперсних систем» є дисципліною для напряму підготовки 051301 - Хімічна технологія спеціальності 6.05130107- Хімічні технології переробки полімерів та композиційних матеріалів. За робочим навчальним планом належить до дисциплін вільного вибору студентів з циклу професійної та практичної підготовки.

Розвиток сучасного полімерного матеріалознавства пов'язаний із вивченням властивостей і структури вихідного продукту, шляхів його технологічної переробки і формування матеріалу з необхідними експлуатаційними властивостями.

Вирішення цієї важливої задачі покладається на фізико-хімічну механіку як наукову основу багатьох народногосподарських проблем, тому метою вивчення дисципліни є наступне.

Різного виду дисперсні структури являються найбільш розповсюдженими системами в промисловості та новій техніці, вони складають основу багатьох матеріалів і виробів. Серед них важливе місце займають захисні покриття, полімерні матеріали, композиції на основі органічних і кремнійорганічних середовищ. В цьому сенсі актуальним стає вивчення дисперсних систем із точки зору фізико-хімічної механіки та процесів структуроутворення.

Особлива увага приділяється встановленню загальних закономірностей та механізму розвитку коагуляційних каркасів у суспензіях, які представляють матричну основу майбутнього матеріалу з необхідними технологічними властивостями.

У програму включені деякі питання реології в тих її основних формах, які склались в останні роки в значній мірі під впливом фізико-хімічної механіки та проблем структуроутворення в дисперсних системах, у тому числі високомолекулярних сполук. Наводяться теоретичні основи утворення дисперсних структур і управління їх властивостями, структурно-механічні і деформаційні показники дисперсних систем, а також методи управління їх механічними властивостями.

Програма представлена трьома розділами.

#### 1. Поверхневі явища в дисперсних системах.

Загальні уявлення про дисперсні системи, концентрування енергії на межі розподілу фаз; змочування та набухання; адсорбція розглядаються, прив'язуючись до сучасного уявлення про полімери.

Цей розділ викладається в скороченому вигляді, оскільки в 4-му семестрі студенти вивчають дисципліну «Поверхневі явища і дисперсні системи».

#### 2. Структурно-механічні властивості тіл та їх значення.

Поняття про структурно-механічні властивості. Загальні відомості про структуроутворення. Механізм деформацій у структурах. Реоексія. Методи досліджень структурно-механічних властивостей. Пружно-пластично-в'язкі властивості. Пластична міцність. Структуроутворення в динамічних умовах. Приклади структурно-механічного аналізу. Критична концентрація структуроутворення. Структурно-механічна класифікація. Структурно-механічні критерії. Коефіцієнт стійкості. Схема регулювання деформаційних властивостей дисперсних систем. Аналіз маломіцних структурованих рідин.

#### 3. Реологія дисперсних систем.

Розглядаються такі питання:

Реологічні властивості дисперсних систем. Деформація і течія. Про криві течії і в'язкості. Методика побудови реологічних кривих течії і в'язкості. Моделі і рівняння течії дисперсних систем. Модель течії структурованих рідин. Модель течії твердоподібних середовищ. Диференційне рівняння реологічних тіл. Моделі реологічних тіл. Узагальнення моделей реологічних тіл. Про реологічні криві течії і в'язкості структурованих рідин. Реологія маломіцних твердоподібних структур.

При викладанні вказаної дисципліни звертається увага на значний доробок кафедри хімічної технології композиційних матеріалів НТУУ «КПІ» у вивченні наповнених систем на основі органічних і кремнійорганічних дисперсійних зв'язуючих та різного роду дисперсних фаз як наповнювачів з метою одержання композиційних матеріалів з необхідними експлуатаційними властивостями.

Все вищевказане готує студентів до творчого підходу та вміння прогнозувати вплив природи компонентів на реологічні та структурно-механічні властивості полімерних композицій, приймати технологічні рішення з урахуванням фізико-хімічних процесів, тобто перейти від емпіричного підходу до наукового у вирішенні технологічних завдань.

О.В. МИРОНЮК, В.А. СВИДЕРСЬКИЙ  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут», м. Київ

## МЕТОДОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ВИКЛАДАННЯ ДИСЦИПЛІНИ «ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ ПОЛІМЕРІВ»

Метою курсу є засвоєння студентами знань щодо основних принципів інструментального аналізу та набуття досвіду інтерпретації результатів. Викладання дисципліни базується на знаннях студентів з аналітичної, органічної хімії, хімії високомолекулярних сполук та фізики.

Целью курса является усвоение студентами знаний об основных принципах инструментального анализа и получения опыта интерпретации результатов. Изложение дисциплины базируется на знаниях студентов по аналитической, органической химии, химии высокомолекулярных соединений и физики.

The aim of the course is assimilation by the students of basic principles of instrumental analysis and getting the experience of results reading and interpretation. Discipline recital is based on the students knowledge in analytical, organic chemistry, chemistry of high molecular compounds and physics.

Основною перевагою інструментальних методів аналізу перед препаративними є можливість універсалізації даних, які є результатом дослідження. В той час як звичайні якісні реакції дозволяють встановити лише наявність або відсутність окремого виду хімічних груп в складі макромолекули, спектрометрія дозволяє визначити весь спектр присутніх хімічних груп та прогнозувати молекулярну структуру матеріалу. Окрім того, при використанні інструментальних методів вдається практично повністю автоматизувати процес одержання та інтерпретації даних, а значить і відсутністю похибок, спричинених „людським фактором”. Висока продуктивність та достовірність стали основними чинниками переходу до інструментальних методів від препаративних в рутинному аналізі, наприклад, на підприємствах синтезу, переробки полімерів та композиційних матеріалів.

Сучасні наукові дослідження не можна і уявити без високоточних методів. Використання таких методів дослідження полімерів та композиційних матеріалів як спектрометрія (включаючи ІЧ-, ЯМР- та мас-спектроскопію), мікроскопія, калориметрія та ін. забезпечує можливість встановлення з високою точністю структури речовини на різних рівнях її організації: від субмолекулярної до надмолекулярної. Це, в свою чергу, робить можливим контроль ефективності тонкого регулювання структурних особливостей високомолекулярних речовин та композицій і, через це, макроскопічних характеристик матеріалів.

Курс „Інструментальні методи хімічного аналізу полімерів” є дисципліною за напрямом підготовки 011301 – Хімічна технологія спеціальності 6.05130107

– Хімічні технології переробки полімерів та композиційних матеріалів. Метою курсу є вивчення студентами принципів основних типів інструментального аналізу, конструкції відповідних приладів, меж застосовності та об'єктів кожного з типів аналізу.

У програму курсу включено розгляд таких методів як інфрачервона спектроскопія, термогравіметричний аналіз, оптична та електронна мікроскопія, хроматографія, ЯМР-аналіз, диференційна скануюча калориметрія, рентгенодифракційний аналіз.

Задачею лабораторного практикуму з цієї дисципліни є набуття студентами досвіду з інтерпретації результатів аналізу. Зокрема, встановлення типу полімерного матеріалу за його іч-спектром, встановлення кристалічної модифікації та хімічного складу наповнювача полімерного композиційного матеріалу за дифрактограмою, встановлення взаємодії в системі полімер-наповнювач за даними дериватографічного аналізу та диференційної скануючої калориметрії, визначення структурних особливостей композиційного матеріалу за результатами електронної мікроскопії.

При викладанні дисципліни в значній мірі використовується доробок кафедри композиційних матеріалів НТУУ „КПІ” з регулювання макроскопічних властивостей та структури композиційних матеріалів на основі даних інструментальних методів аналізу.

Одержання відповідних знань та досвіду готує студентів до усвідомленого застосування методів інструментального аналізу в подальшій практиці – підготовці дипломної роботи та наступній практиці в наукових установах або на виробництві.

В.П. ЛУК'ЯНЧУК, В.Я. КРУГЛИЦЬКА, В.М. ПАХОМОВА  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут», м. Київ

## АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ВИРОБНИЦТВА ТА ВИКОРИСТАННЯ СУХИХ БУДІВЕЛЬНИХ СУМІШЕЙ В УКРАЇНІ

Показані переваги новітніх технологій з використання гідратаційних в'язучих матеріалів у виробництві сухих будівельних сумішей.

Показаны преимущества новейших технологий использования гидратационных вяжущих материалов в производстве сухих строительных смесей.

The advantages of the latest technologies hydration cementitious materials in the production of dry construction mixtures is shown.

За останні роки український ринок сухих будівельних сумішей (СБС) пройшов шлях від ознайомлення з імпортом до започаткування самостійного сучасного виробництва. Сфера застосування СБС досить широка, адже це - клеї для різноманітної плитки, каменю, мозаїки; розчини для штукатурних, бетонних, малярних робіт; шпаклівки; маси для наливної підлоги.

Дуже показовою для розгляду і аналізу є цементна промисловість. Потенційна потужність підприємств, що виробляють цемент, складає 26 млн. тон. Фактичний же випуск є значно меншим. Виробництво цементу в Україні відрізняється досить обмеженою номенклатурою. Це підтверджує той факт, що 75% всього цементу, що виробляється, є портландцементом. Решта 25% - портландцемент з різними домішками, сульфатостійкий та швидкотверднучий портландцемент, шлакопортландцемент.

Державна Служба Статистики України наводить дані стосовно виробництва цементу в країні за останні десять років (таблиця) [1].

Таблиця. Виробництво цементу в Україні

Рік	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Цемент, млн.т	8,9	10,6	12,2	13,7	15	14,9	9,5	9,5	10,6	9,8

До 1990 року всі підприємства працювали на повну потужність і готове споживання цементу в Україні становило 460 кг. на душу населення у рік. Спад у будівництві, більше ніж триразове підвищення цін на основне технологічне паливо - природний газ, розрив економічних зв'язків, експортні бар'єри на кордонах нових країн призвели до того, що з 1991 до 1996 років виробництво цементу в Україні скоротилося до 4,8 млн. т., а саме 92 кг на душу населення. Світова економічна криза 2008 року відчутно вплинула не лише окремо на цементну галузь але і на промисловість України в цілому.

Висока енергоємність вітчизняних будівельних матеріалів та сумішей значно впливає на їх конкурентоспроможність як на внутрішньому, так і на

зовнішньому ринках. Тому вирішення проблем енергозощадження в будівельній та промисловій будівельних матеріалів є завданням номер один.

Зараз ведуться розробки складів сухих будівельних сумішей для поробетону на основі вторинної сировини та відходів промисловості, із застосуванням високодисперсних цементів і активних наповнювачів [2]. Встановлено, що для отримання неавтоклавного поробетону з середньою щільністю 400-500 кг/м<sup>3</sup> з якісними показниками, аналогічними автоклавному, необхідно використовувати мінерально-однорідні компоненти відповідної дисперсності, що мають високу поверхневу активність і енергію взаємодії у водному середовищі, виділяють велику кількість тепла і ущільнюють структуру цементного каменю. Для покращення технологічних характеристик сухих поробетонних сумішей до їх складу ефективно включати дисперсно-армуючі добавки.

Перспективи подальшого зростання ринку приваблюють інвесторів, та і за рівнем рентабельності виробництво сухих будівельних сумішей не на останньому місці. За словами операторів ринку, прибутковість виробництва найпростіших і найдешевших сумішей, які випускають геть усі виробники (клей для плитки), ледь перевищує 10%, але на високотехнологічних дорогих сумішах, що містять до 12-14 компонентів (наливна підлога, морозостійкі клеї для плитки, декоративні штукатурки), ще можна мати 20-25% рентабельності [2].

Один з найбільших українських виробників будівельних матеріалів, група компаній «Фомальгаут», в 2012 році інвестувала понад 12 млн. грн. в реконструкцію своїх виробничих потужностей та на розвиток інших бізнес-проектів групи [1].

У перспективі розвиток галузей промисловості будівельних сумішей пов'язаний з реконструкцією технічної бази, подальшим впровадженням механізації та автоматизації технологічних процесів, розширенням випуску нових будівельних сумішей, зручних та економічних, і виробів поліпшеної якості. Географія галузі має вдосконалюватися з урахуванням подальшого комплексного розвитку економічних регіонів та областей України, повного забезпечення обсягів будівельно-монтажних робіт.

#### Література:

1. Статистичний щорічник України за 2012 рік. - К.: ТОВ «Август Трейд», 2013. – 560 с.
2. Ивапилов А., Тарянин Е. Стратегия развития предприятий стройиндустрии на современном этапе / А. Ивапилов, Е. Тарянин // Економіка. Фінанси. Право. - №7. - 2000. - С. 13-15.



## АЛФАВІТНИЙ ПОКАЗНИК

Debarnot D.	129	Зыбайло С.Н.	171, 174
Dung Van Vu	107	Ільїна К.Ю.	126
Korekazu Ueyama	107	Караваєв Т.А.	198
Luong Duc Long,	93	Карандашов О.Г.	215
Luu Thi Hong	93	Карев А.И.	223
Manabu Miyamoto	107	Карпова З.О.	215
Milotskyi R.	129	Качоманова М.П.	189
Myronyuk O.V.	155	Ключников Ю.В.	20, 42
Norikazu Nishiyama	107	Коваленко О.І.	139
Poncin-Epaillard F.	129	Ковальчук Г.С.	23
Sikorsky O.O.	155	Колосов О.Є.	144, 146
Sviderrsky V.A.	155	Колосова О.П.	146
Yasuyuki Egashira	107	Кочкар'єв Г.В.	162
Авраменко В.Л.	215, 217	Кривошеєв В.С.	146
Барабаш О.С.	189	Круглицька В.Я.	83, 87, 227, 231
Берладир К.В.	115	Кухаренко С.А.	73
Блошицин М.С.	11, 16	Лебедев В.В.	217, 223
Боженко Т.С.	211	Лисенко М.Г.	14
Бондар О.О.	91	Лук'яничук В.П.	231
Будник А.Ф.	115	Лутай А. М.	11, 14, 16, 20, 42
Будняк Т. М.	182	Мазурок П.С.,	76
Булах О.В.	54	Малютіна О. О.	215
Буртна І.А.	130	Марціх А.С.	65
Буюн О.О.	25	Мельник Л.А.	124
Васильєва О.О.	186	Мельник Ю.Я.	168
Васильков Т.О.	71, 81, 186	Мережко Н.В.	179
Василькович А.І.	54	Микулєнок І.О.	152
Ведь В.В.	174	Мироненко А. В.	59
Вікарський Д.П.	146	Миронюк О.В.	117, 134, 177, 229
Воронцова Л.О.	211	Мозоль В.І.	158, 160
Гаращенко И.И.	195	Мурашко М.М.	130
Гарніцький Ю.В.	162	Неїло А.Б.	54
Гачечіладзе О.О.	130	Носанчук Т.П.	31
Глуховський І.В.	37	Нудченко Л.А.	83, 139, 203
Голова О.Г.	83	Обіженко Т.М.	189
Головко Л.Ф.	11, 14, 16, 20, 42	Огенко В.М.	166
Гончаренко В.В.	152	Олех С.С.	127
Гончарук О.О.	11, 14, 16, 20, 42	Осьмаков О.Г.	87, 139, 203
Гречанюк В.Г.	91	Пахомова В.М.	83, 87, 227, 231
Гриб М.П.	220	Петухов А.Д.	203, 207
Грынькив К.С.	127	Піднебесний А.П.	126
Данченко Ю.М.	189	Підгорна Л.П.	215
Дворкін Л.Й.	59, 162	Плахотний І.А.	148
Дзюба Р.К.	148	Плешко О.В.	120
Домніченко Р.Г.	179	Погорілий О.В.	144
Дорогань Н.О.	31	Попова Н.Г.	220
Ебіч Ю.Р.	171	Придатко А.В.	117, 134
Жуковець О.М.	71, 81, 186	Пыжова Е.Д.	127
Жуковіна А.В.	71, 87	Розметов Д.Б.	223
Жуковська Н.В.	126	Руденко П.В.,	115
Зибайло С.М.	171, 174	Ружинська Л.І.,	130
Зубенко Ю.В.	124	Рыщенко М.И.	56
Ильиных А.А.	115	Савельєва Н.В.	124, 127

Свидерский В.А.	115	Тургунов Т.Ш.	76
Свідерський В.А.	37, 45, 50, 198, 211, 227, 229	Тьортих В.А.	182
Сібірук В.П.	158,160	Федоренко Д.О.	56
Сівецький В.І.	146	Федорович В.А.	56
Сіволапов П.В.	117, 134	Флейшер Г.Ю.	50, 54
Сідоров Д.Е.	144	Халявська А.Є.	171
Сікорський О.О.	71, 81, 186	Харченко О.О.	37
Соколенко В.В.	152	Хонько К.М.	207, 211
Сокольский А.Л.	152	Черкашина А.Н.	220
Сокольський О.Л.	148	Черняк Л.В.	198
Сокольников В.Ю.	45	Черняк Л.П.	31
Сороченко В.Г.	11, 16	Шадриков О.С.	137
Старокадомский Д.Л.	166, 195	Шаповалов Д.О.	174
Стасюк І.М.	28	Швед Д.М.	120
Степанюк Ю.А.	59	Швед М.П.	120
Суберляк О.В.	168	Шнирук О.М.	139, 203, 207
Сукачов В.В.	177	Штемберська М.В.	76
Суханевич М.В.	102	Шульга С.В.	166
Ткаченко А.А.	195	Юшко В.Л.	174
Тодосійчук Т.Т.	207, 211	Яновська Е.С.	182
Токарчук В.В.	45, 50, 76	Ярова Н.В.	207
Томас А.А.	115	Яцульчак Г.В.	168

Ум. друк. арк. 0,9 Формат 60x84/16  
Підписано до друку 31.05.2014 Наклад 80 прим. Замовлення № 155  
Віддруковано на різнографі в видавничому центрі «Принт-центр»  
03056, м. Київ, вул. Політехнічна, 35  
Тел/факс: 486-55-15, 332-41-10, 277-40-16  
[www.printc.com.ua](http://www.printc.com.ua). E-mail [print@ukr.net](mailto:print@ukr.net)