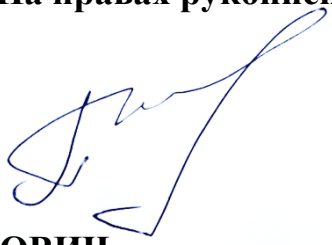
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



ПЧЕЛЬНИКОВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТРОИТЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук

Научный консультант:
Заслуженный работник высшей школы РФ,
доктор технических наук, профессор
Пичугин Анатолий Петрович

Новосибирск 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ…….. 6
1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА……..…….. 19
1.1 Особенности применения металлических конструкций в строительстве ……..... 19
1.2 Анализ нормативно-технической базы по защите строительных стальных металлоконструкций и методам испытаний лакокрасочных материалов и защитных покрытий на их основе……... 25
1.3 Условия эксплуатации металлических конструкций и их защитных покрытий……. 32
1.4 Применяемые материалы и технологии для создания защитных покрытий строительных металлоконструкций…….. 50
1.5 Наномодификация как эффективный способ повышения эксплуатационной стойкости защитных покрытий строительных металлоконструкций……..... 58
1.6 Выводы к главе 1…… 68
2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ СТРОИТЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ……..... 70
2.1 Системный подход к формированию долговечного лакокрасочного покрытия, отвечающего условиям эксплуатации……. 70
2.2 Образование сетчатых структур как основа повышения эксплуатационной стойкости лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций…….. 81
2.3 Формирование адгезии лакокрасочных покрытий за счет электрических сил……. 91
2.4 Теоретическое обоснование повышения огнестойкости лакокрасочных покрытий…… 95
2.5 Теоретическое обоснование изменения теплофизических характеристик лакокрасочных покрытий……. 99

2.6 Теоретическое обоснование повышения радиационной защиты лакокрасочных покрытий…… 102
2.7 Проблемы и способы повышения эксплуатационной стойкости защитных покрытий строительных металлоконструкций……... 108
2.8 Выводы к главе 2…… 111
3 ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МАТЕРИАЛОВ И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ…….. 114
3.1 Методология экспериментальных исследований наноструктурированных лакокрасочных покрытий……..... 114
3.2 Обобщенная характеристика применяемых материалов и методов исследования……...……...…… 116
3.3 Обоснование выбора лакокрасочных материалов для окрашивания строительных металлических конструкций……... 119
3.4 Обоснование выбора модифицирующих добавок для лакокрасочных материалов…….. 127
3.5 Приготовление и контроль качества наномодифицированных лакокрасочных материалов …… 150
3.6 Устройство для определения прочности лакокрасочных покрытий к истиранию…….. 156
3.7 Устройство и способ определения показателей горючести лакокрасочных покрытий……..... 158
3.8 Методика определения диэлектрических характеристик лакокрасочных покрытий…… 165
3.9 Способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий…….. 169
3.10 Устройство и способ определения интервала задержки температуры лакокрасочными покрытиями…….. 173
3.11 Методика определения устойчивости лакокрасочных покрытий к радиационным загрязнениям……..... 176
3.12 Выводы к главе 3…….. 178

4 ВЛИЯНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ СТРОИТЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ..... 181

4.1 Адгезионная прочность лакокрасочных покрытий и пути её повышения..... 181

4.2 Реологические свойства наномодифицированных лакокрасочных материалов..... 211

4.3 Огнестойкость лакокрасочных покрытий в зависимости от вида используемых наноматериалов..... 216

4.4 Особенности изменения теплофизических характеристик лакокрасочных покрытий при использовании наноматериалов..... 227

4.5 Оценка устойчивости к радиационным загрязнениям наноструктурированных лакокрасочных покрытий..... 232

4.6 Выводы к главе 4..... 238

5 МЕХАНИЗМ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ ПРИ НАНОМОДИФИКАЦИИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ..... 241

5.1 Оценка сетчатости структуры наноструктурированных покрытий..... 241

5.2 Микроструктурные особенности наноструктурированных покрытий в зависимости от вида используемого наноматериала..... 252

5.3 Особенности изменения термомеханических характеристик наноструктурированных лакокрасочных покрытий..... 256

5.4 Химическое обоснование процессов, возникающих при наномодификации лакокрасочных материалов..... 258

5.5 Выводы к главе 5..... 267

6 ТЕХНОЛОГИИ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ..... 271

6.1 Технологии производства и нанесения наномодифицированных лакокрасочных материалов…… 271
6.2 Применение неразрушающих методов контроля для оценки состояния лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций…… 285
6.3 Интегральная оценка эффективности применения наномодифицированных лакокрасочных материалов…… 290
6.4 Апробация и внедрение результатов исследования……... 295
6.5 Выводы к главе 6……... 303
ЗАКЛЮЧЕНИЕ…….. 306
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ……..... 311
ПРИЛОЖЕНИЯ…….. 356
Приложение А. Перечень основных нормативных документов по защите строительных стальных металлоконструкций и методам испытаний лакокрасочных материалов и защитных покрытий на их основе…… 357
Приложение Б. Титульный лист рекомендаций по защите строительных металлоконструкций наномодифицированными лакокрасочными материалами……..……. 369
Приложение В. Акты внедрения……..……... 370
Приложение Г. Договор о творческом сотрудничестве……... 388
Приложение Д. Титульный лист технических условий на разработку наномодифицированного лакокрасочного материала.……. 390
Приложение Е. Акт выпуска опытной партии наномодифицированных лакокрасочных материалов…….. 391
Приложение Ж. Акты об экономической целесообразности применения результатов исследования……. 392
Приложение И. Справки о внедрении результатов в учебный процесс…… 396

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В настоящее время, в нашей стране, наблюдается повышение востребованности в металлоконструкциях, которое связано с увеличением их использования для строительства объектов различного назначения. За последние пять лет ежегодное производство строительных металлоконструкций в России выросло с 4,8 до 5,5 млн. тонн, и по прогнозам к 2025 году увеличится еще до 6,2 – 6,5 млн. тонн.

Для строительных металлоконструкций, применяемых при возведении зданий и сооружений различного назначения, эксплуатируемых в различных климатических районах, устанавливаются общие требования по их применению в соответствии с ГОСТ 23118-2019. А для обеспечения требуемого срока службы, стальные металлоконструкции должны быть защищены от коррозии и других воздействий в соответствии с ГОСТ 32290-2015, СП 28.13330.2017, ГОСТ 34667.2-2020, СП 2.12130.2020 в которых определены технические требования по эксплуатации строительных конструкций зданий и сооружений при воздействии на них различных сред. Стальные металлоконструкции необходимо покрывать защитными материалами, к которым в зависимости от условий эксплуатации предъявляются определенные требования. Значительное внимание в этом вопросе уделяется лакокрасочным покрытиям: в зависимости от условий эксплуатации металлоконструкций и степени воздействия эксплуатационных сред, на их поверхностях необходимо создавать покрытия определенного типа и характеристик.

Однако, фактическое обследование ряда зданий промышленных предприятий и выявленное текущее состояние их отдельных элементов, свидетельствует о недостаточном учете факторов, воздействующих на поверхности стальных металлоконструкций и их защитных покрытий, что сокращает их срок службы в 2–3 и более раз. Одной из главных причин снижения срока службы строительных металлоконструкций является низкая адгезия защитных покрытий к металлу и слабое когезионное взаимодействие в покрытиях, что не позволяет формировать требуемый уровень показателей эксплуатационных характеристик для надежной за-

щиты металлоконструкций.

Суровые погодные условия, характерные для большей части России, являются одним из весомых факторов, влияющих на сокращение срока эксплуатации металлоконструкций и их защитных покрытий. Отдельные регионы страны характеризуются широким диапазоном температур от –70 °С до +50 °С, резкими перепадами температур, интенсивной солнечной радиацией, частыми переходами через 0°С, различными видами осадков и повышенным содержанием влаги и газов в воздухе, что в свою очередь приводит к быстрому разрушению защитных лакокрасочных покрытий.

В различных отраслях промышленности деятельность предприятий связана с большим количеством горючих материалов, что приводит нередко к значительным материальным потерям от пожаров (ущерб от пожаров в Российской Федерации за последние несколько лет составил сотни миллиардов рублей). На отдельных типах промышленных предприятий одной из основных причин пожаров является возгорание в результате возникновения статического электричества. Скопление на поверхностях конструкций, в том числе в труднодоступных местах, промышленной пыли, которая имеет высокие риски к самовоспламенению, требует от защитных покрытий металлоконструкций не только огнестойкие качества, но и антистатичные.

Большинство металлических конструкций и их защитных покрытий подвергаются воздействиям химических агрессивных сред. Например, воздушная среда большинства промышленных производственных помещений обладает повышенной агрессивностью, сопровождаемой высокими концентрациями углекислого газа, сероводорода, аммиака и др. при постоянной избыточной влажности воздуха.

Для металлических конструкций, эксплуатируемых в отдельных регионах, актуален вопрос противорадиационной защиты, ввиду широкого распространения ионизирующих излучений природного и техногенного характера. Например, уровень радиационного загрязнения в южной части Сибири оценивается как высокий и крайне высокий (концентрация природного газа радона до трех раз выше, чем в среднем по стране).

Одной из причин снижения срока службы строительных металлоконструкций также является их недостаточная доступность для защиты в эксплуатационный период. В большинстве случаев конструкции промышленных зданий, не имеют доступ для ремонта и поэтому они должны быть надежно защищены на этапе монтажа. К местам с затрудненным доступом для осмотра и ремонта защитных покрытий относятся узлы соединения металлоконструкций, места скопления влаги и загрязнений в отдельных локальных участках, металлоконструкции высотных сооружений и др.

Наравне с вышесказанным, на обеспечение надежной защиты строительных металлоконструкций влияет и недостаточное развитие методической базы для оценки качества лакокрасочных материалов и покрытий, заключающееся: в сложности оценки ряда специальных свойств, ввиду широкой универсальности существующего оборудования и оснастки, что на практике может приводить к выбору материалов несоответствующих условиям эксплуатации; в отсутствии достоверных и точных способов текущего контроля состояния покрытий в период их использования, что приводит к повышенным коррозионным потерям, в результате неверной оценки функциональности покрытий.

В результате вышесказанного, защитные покрытия, применяемые для строительных металлоконструкций промышленных зданий, используемых в различных эксплуатационных условиях, должны обладать повышенным адгезионно-когезионным взаимодействием, что поспособствует обеспечить высокую коррозионную стойкость, огнестойкость, антистатичность, химическую стойкость, радиационную защиту и др. В связи с этим, вопросы обеспечения качественной защиты строительных металлических конструкций, являются актуальными, и требуют дополнительных научных, теоретических и практических решений. Наномодификация является одним из наиболее эффективных методов для улучшения технологических и эксплуатационных характеристик материалов.

Таким образом, решением обозначенных научно-технологических проблем является разработка научно обоснованных рецептурно-технологических решений получения лакокрасочных материалов (ЛКМ) для защиты металлических кон-

струкций путем наномодифицирования, что обеспечит получение защитных покрытий с высокими показателями качества и внесет существенный вклад в расширение спектра методов повышения стойкости строительных материалов в условиях воздействия физических, химических и биологических сред на всех этапах жизненного цикла, а также для создания эффективных специальных материалов с целью защиты людей и животных.

Исследования по теме диссертации проводились при финансовой поддержке в рамках: темы ЕГИСУ-НИОКТР АААА-А19-119070490026-9; Гос. задания №13/2673; грантов Правительства Новосибирской области и мэрии г. Новосибирска.

Степень разработанности темы. Вопросы повышения эксплуатационной стойкости защитных лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций рассматривались в работах многих ученых, начиная с 50-х годов XX века. Основное внимание уделялось вопросам определения рациональных материалов и способов защиты. Широко обсуждалось влияние способов нанесения защитных материалов на их срок службы. Также в отдельных работах предложено решение вопросов повышения эксплуатационной стойкости защитных покрытий металлоконструкций за счет модификации материалов различными добавками.

Вопросы изучения влияния наноматериалов на композиционные материалы и защитные покрытия, отражены в работах многих современных отечественных и зарубежных ученых. Однако, несмотря на это, проблема повышения эксплуатационной стойкости защитных покрытий строительных металлоконструкций остается актуальной, а применение наномодифицированных лакокрасочных материалов на настоящий момент не имеет широкого распространения.

Цель работы. Разработка научно обоснованных рецептурно-технологических решений получения наномодифицированных лакокрасочных материалов для защиты строительных металлических конструкций, обеспечивающих высокую эксплуатационную стойкость покрытий, а также методов оценки их качества и прогнозирования долговечности.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи:**

– обоснование эффективности наномодифицирования лакокрасочных материалов как способа повышения эксплуатационной стойкости защитных лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций, работающих в различных условиях эксплуатации;

– разработка методических основ и технического оснащения для разрушающих и неразрушающих методов контроля, оценки качества и прогнозирования долговечности лакокрасочных покрытий с наноразмерными добавками;

– проведение комплексной физико-химической оценки характера влияния вида наноразмерных добавок и их комбинаций на свойства наномодифицированных лакокрасочных материалов;

– проведение исследований наноструктурированных лакокрасочных покрытий и установление влияния вида наноматериалов на свойства покрытий в различных условиях эксплуатации строительных металлоконструкций, по критериям адгезии, огнестойкости, антистатичности, тепловой защиты, химической стойкости, радиационной защиты;

– разработка технологических принципов, составов и режимов получения наномодифицированных лакокрасочных материалов для создания покрытий с плотной единой пространственной сетчатой структурой, в зависимости от направлений использования и эксплуатационных требований, предъявляемых к покрытиям для строительных металлоконструкций;

– разработка нормативно-технической документации для реализации теоретических и экспериментальных исследований. Внедрение результатов исследований.

Научная новизна работы. Предложены научно обоснованные рецептурно-технологические принципы получения наномодифицированных лакокрасочных материалов для защиты строительных металлических конструкций, заключающиеся в управлении структурообразованием в процессе полимеризации, микроармировании и создании плотной сетчатой структуры покрытий путем введения комплекса наноматериалов (углеродных нанотрубок, оксида висмута, диоксида крем-

ния), что обеспечивает повышение адгезионно-когезионного взаимодействия покрытий и их высокую стойкость в различных эксплуатационных условиях.

Предложен механизм формирования единой пространственной сетчатой структуры защитных покрытий при введении в лакокрасочный материал наночастиц оксида висмута/диоксида кремния совместно с углеродными нанотрубками, заключающийся в переходе изолированных макромолекул в растяжённое состояние, что способствует формированию единой пространственной сетчатой структуры, вследствие протекания катализа гетерогенного типа, инициирующего радикальную полимеризацию лакокрасочного материала. Вводимые наноматериалы, не изменяя внутримолекулярные групповые связи в связующем веществе, выступают в качестве структурообразующих центров, инициируя удлинение полимерных цепей, что приводит к образованию большего количества межмолекулярных связей. Подтверждением является отсутствие изменений ИК-спектров образцов наноструктурированных покрытий в области проявления колебаний функциональных групп и кратных связей (4000–1500 $см^{-1}$) и установленные различия как по наличию полос поглощения в сравниваемых спектрах, так и по их интенсивности в диапазоне 940–400 $см^{-1}$ области деформационных и валентных колебаний (1500–400 $см^{-1}$), а также снижением объемной равновесной степени набухания с 0,27–0,31 до 0,18–0,21. Увеличение количества межмолекулярных связей в связующем веществе лакокрасочного материала обеспечивает получение защитных покрытий для строительных металлоконструкций, обладающих повышенной когезионной прочностью.

Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено повышение адгезии и когезии наноструктурированных лакокрасочных покрытий за счет воздействия электрических сил, приводящих к усилению электровалентного взаимодействия в покрытии и донорно-акцепторного взаимодействия между покрытием и поверхностью стальных металлоконструкций, что происходит при введении углеродных нанотрубок, отдельно, и совместно с наночастицами оксида висмута, вызывающих снижение тангенса угла диэлектрических потерь (с 0,017 до 0,007), увеличение диэлектрической проницаемости (с 16,45 до 18,37) и адгезионной

прочности за счет электрических сил (с 2,2–2,4 до 4,8–5,1 МПа, при изменении характера отрыва с адгезионного (100%) на когезионно-адгезионный (К70 – 80% – А20 – 30%)), что согласуется с теорией склеивания полимеров и электрической теорией адгезии. Изменение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, в указанном интервале, обеспечивает получение антистатичных защитных покрытий, что обусловлено повышением их электропроводящей способности и снижением способности покрытий к накоплению электрической энергии.

Установлен характер влияния совместного введения углеродных нанотрубок и наночастиц оксида висмута в лакокрасочный материал на структуру покрытия, заключающийся в ее изменении с глобулярной на фибриллярную, что обусловлено созданием микроармированной фрактальной структуры. Это приводит к уменьшению количества и величины выступов в покрытии (нанометровая шероховатость уменьшается с 50–60 до 10–15 нм), за счет структурирования макромолекул, в результате их перехода в растяженное состояние и образования большего количества молекулярных связей. Следствием является упрочнение покрытия за счет уменьшения размеров углублений и микропор в поверхности, выражающееся в снижении истираемости покрытий с 0,036–0,039 до 0,021–0,025 г и повышении его устойчивости к деформационным воздействиям в 1,5–2 раза.

Выявлен усиливающий эффект от совместного введения в лакокрасочный материал углеродных нанотрубок, наночастиц оксида висмута и диоксида кремния, выражающийся в повышении огнестойкости акриловых защитных покрытий (увеличение температуры воспламенения с 110–120 до 225–240 ºС, времени до воспламенения с 12–18 до 57–65 с), за счет формирования единой пространственной сетчатой структуры. Комплекс добавок наноматериалов в структуре полимера создает барьер, ограничивающий теплопередачу и диффузию летучих продуктов термического окисления и кислорода из газовой фазы при воспламенении и горении. Повышение огнестойкости сопровождается увеличением прочности и термостабильности покрытия (точка температурного перехода в текучее состояние на термомеханической кривой повышается на 25–35 °С), улучшением теплофизиче-

ских характеристик (увеличении интервала задержки температуры достигает 65–66 ºС, что соответствует задержке прохождения теплового потока на 90–100 с).

Установлен характер совместного влияния наноразмерных частиц диоксида кремния и цеолита как наполнителя в составе лакокрасочного материала на устойчивость к радиационным загрязнениям защитных покрытий. Введение комплекса добавок (0,5 % диоксид кремния и 1% цеолит по массе) приводит к снижению показателей радиационной загрязненности с 0,72 до 0,26 альфа-част/см^2 и с 0,85 до 0,43 бета-част/см^2, что обусловлено увеличением ионообменной способности модифицированного покрытия.

Выявлена корреляционная зависимость между изменением диэлектрических характеристик наноструктурированных покрытий (добротность (с 46 до 65), диэлектрической проницаемостью (с 15,67 до 14,51), тангенсом угла диэлектрических потерь (с 0,028 до 0,021) и их физико-механическими свойствами (адгезия, твердость, площадь микротрещин лакокрасочных покрытий металлических конструкций) в процессе старения покрытия. Это положено в основу при разработке неразрушающих методов контроля качества защитных покрытий строительных металлоконструкций: метод оценки состояния защитных покрытий по диэлектрическим характеристикам и экспресс-метод оценки состояния покрытий, предназначенных для прогнозирования срока службы защитных покрытий в условиях эксплуатации и принятия решения о целесообразности их ремонта.

Теоретическая значимость работы. Расширены и дополнены теоретические представления о принципах управления структурообразованием лакокрасочных покрытий за счет использования наноматериалов различного состава и их комплексов как регуляторов формирования сетчатой структуры полимера, обеспечивающих повышение адгезионно-когезионного взаимодействия и эксплуатационной стойкости защитных покрытий строительных металлоконструкций. Доказано, что монодобавки наноматериалов, в отличие от бинарных и комплексных, не обеспечивают эксплуатационную стойкость защитных лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций в широком диапазоне требований.

Установлены закономерности изменения свойств защитных лакокрасочных

покрытий строительных металлоконструкций при введении наноматериалов: адгезия, истираемость, химическая стойкость, огнестойкость, антистатичность, устойчивость к радиационным загрязнениям, теплофизические и диэлектрические характеристики. Разработана линейка составов лакокрасочных материалов с добавками различных наноматериалов, позволивших выработать рекомендации, а также составить реестр наноматериалов по их эффективному использованию для обеспечения требуемых характеристик лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций при эксплуатации в заданных условиях.

Практическая значимость работы. Разработаны рецептуры и технология производства наномодифицированных лакокрасочных материалов для строительных металлических конструкций, обеспечивающие создание наноструктурированных защитных покрытий с повышенной эксплуатационной стойкостью для определенных условий эксплуатации строительных металлоконструкций. В зависимости от вида используемых наноматериалов и состава ЛКМ возможно повышение следующих эксплуатационных характеристик покрытий: адгезионной прочности с 2,2–2,4 до 4,8–5,1 МПа и более при изменении характера отрыва с адгезионного (100%) на когезионно-адгезионный (К70 – 80% – А20 – 30%), огнестойкости по показателям время до воспламенения (с 12–18 до 57–65 с) и температура воспламенения (110–120 до 225–240 °С), антистатичности (снижение электрической проводимости с 10^{-12} до 10^{-5} Ом и тангенса угла диэлектрических потерь с 0,017 до 0,007), тепловой защиты по показателю интервала задержки тепла покрытием (с 29–31 до 65–66 ºС), радиационной защиты по показателю радиационной загрязненности поверхности, которая снижается с 0,72 до 0,26 альфа-част/см^2 и с 0,85 до 0,43 бета-част/см^2, химической стойкости по показателю равновесной степени набухания (с 0,27–0,31 до 0,18–0,21).

Созданы методические основы и техническое оснащение, защищенные патентами РФ, для разрушающих и неразрушающих методов контроля, оценки качества и прогнозирования долговечности лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций:

– разработаны методы исследования и изготовлено экспериментальное обо-

рудование для определения адгезионной прочности, прочности к истиранию, огнестойкости и теплопроводности защитных покрытий;

– разработаны неразрушающие методы контроля состояния лакокрасочных покрытий (способ определения состояния защитных покрытий по диэлектрическим характеристикам, способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий), с помощью которых возможно оценить состояние покрытий на металлоконструкциях на всех этапах их эксплуатации. Прогнозирование срока службы лакокрасочных покрытий является вспомогательным фактором при принятии решения о целесообразности их ремонта.

Методология и методы исследования. Методология исследований построена на междисциплинарном подходе к оценке сырьевых материалов, разработке составов и анализу свойств ЛКМ с учетом требований, предъявляемых к характеристикам защитных покрытий для строительных металлоконструкций, регламентированных нормативными документами. Исследование топологической структуры покрытия проводили методом ИК-Фурье, микроструктуры – с помощью РЭМ и атомно-силовой микроскопии, коррозионной и химической устойчивости, относительной адгезии – фотоэлектроколориметрией, диэлектрических характеристик – с помощью измерителя добротности. Оценку свойств и эксплуатационных характеристик покрытий проводили на поверенном оборудовании в соответствии с Российскими и Международными стандартами и с помощью запатентованных и разработанных методик и устройств. Огнестойкость, интервал задержки температуры и прочность покрытий к истиранию определяли с помощью разработанных в Новосибирском ГАУ устройств.

Положения, выносимые на защиту:

– теоретические представления о принципах управления структурообразованием лакокрасочных покрытий за счет использования наноматериалов различного состава и их комплексов как регуляторов формирования сетчатой структуры полимера;

– рецептурно-технологические принципы получения наномодифицированных лакокрасочных материалов для защиты строительных металлических кон-

струкций;

– механизм формирования единой пространственной сетчатой структуры защитных покрытий при введении в лакокрасочный материал наночастиц оксида висмута/диоксида кремния совместно с углеродными нанотрубками;

– обоснование и экспериментальное подтверждение повышения адгезии наноструктурированных лакокрасочных покрытий за счет воздействия электрических сил;

– характер влияния совместного введения углеродных нанотрубок и наночастиц оксида висмута в лакокрасочный материал на структуру покрытий;

– усиливающий эффект от совместного введения в лакокрасочный материал углеродных нанотрубок, наночастиц оксида висмута и диоксида кремния;

– характер совместного влияния наноразмерных частиц диоксида кремния и цеолита как наполнителя в составе лакокрасочного материала на устойчивость к радиационным загрязнениям защитных покрытий;

– корреляционная зависимость между изменением диэлектрических характеристик наноструктурированных покрытий, диэлектрической проницаемостью, тангенсом угла диэлектрических потерь и их физико-механическими свойствами в процессе старения покрытия;

– рецептуры и технология производства наномодифицированных лакокрасочных материалов для строительных металлических конструкций;

– методические основы и техническое оснащение для разрушающих и неразрушающих методов контроля, оценки качества и прогнозирования долговечности лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается: комплексным подходом к решению обозначенных проблем; системным анализом научной литературы; теоретическим обоснованием предлагаемых решений; методически обоснованным комплексом исследований; результатами, полученными с помощью современных методов исследования, стандартных и авторских методик; использованием лабораторного метрологически аттестованного испытательного

оборудования; необходимым количеством проведенных опытов, обеспечивающим адекватность и воспроизводимость результатов; обсуждением результатов исследований на конференциях различного уровня и их положительной апробацией в промышленных условиях.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы представлялись на международных, всероссийских научно-практических конференциях, симпозиумах и конгрессах в Новосибирске (2013–2024), Красноярске (2016), Москве (2016, 2022), Иркутске (2017, 2022), Санкт-Петербурге (2022), Новокузнецке (2022), Пензе (2022), Саранске (2022), Иваново (2023), Каире (Египет) (2021, 2022), Минске (Беларусь) (2022), Наманган (Узбекистан) (2023) и др.

Внедрение результатов исследований. Для внедрения результатов исследования с предприятием «Лакокрасочный завод «Колорит» (г. Новосибирск), заключен договор о сотрудничестве, в рамках которого проводится апробация и выпуск широкой номенклатуры лакокрасочной продукции с повышенными эксплуатационными характеристиками. В том числе, произведен выпуск опытно-промышленных партий наномодифицированных лакокрасочных материалов на основе акриловых ЛКМ для окрашивания строительных металлоконструкций, эксплуатируемых в различных климатических условиях.

Для широкоформатного внедрения результатов работы разработаны рекомендации по выбору наноматериалов для получения лакокрасочных материалов, технологические карты на приготовление и технические условия на производство наномодифицированных лакокрасочных материалов для создания защиты покрытий строительных металлоконструкций.

Результаты исследований апробированы и внедрены на различные промышленные предприятия, где производят или используют в различных условиях строительные металлоконструкции: ООО «КПД – Газстрой» (г. Новосибирск), ООО ПФК «Касор» (г. Новосибирск), ООО Санаторий «Озеро Карачи» (Новосибирская обл.), ЗАО ПФ «Октябрьская» (г. Новосибирск) и др.

Совместно с организациями сферы технического контроля и экспертизы ООО «Сибтэксис» и ООО НПЦ «Техсервис» (г. Новосибирск) апробирован в про-

изводственных условиях разработанный способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий, который впоследствии одобрен и принят ими к использованию.

Теоретические положения, результаты научно-исследовательской работы и промышленного внедрения используются в учебном процессе при реализации образовательных программ бакалавриата, магистратуры и аспирантуры ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ и ФГБОУ ВО «НГАСУ (Сибстрин)», а также легли в основу учебных пособий.

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.1.5. Строительные материалы и изделия, в части пунктов:

10. «Разработка новых и совершенствование существующих методов повышения стойкости строительных материалов, изделий и конструкций в условиях воздействия физических, химических и биологических агрессивных сред на всех этапах жизненного цикла».

11. «Разработка методов прогнозирования и оценки долговечности строительных материалов и изделий в заданных условиях эксплуатации».

17. «Развитие системы контроля и оценки качества строительных материалов и изделий».

Публикации. Основные положения работы изложены в 89 публикациях, в том числе 20 статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, из которых 15 – в изданиях, индексируемых базой RSCI, в том числе 9 – в журналах, отнесенных к категории *К1 (по данным 2023–24 гг.)*; 3 – в изданиях, индексируемых в базе данных Scopus, 13 патентов на изобретения и полезные модели.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, шесть глав, заключение, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 397 страницах машинописного текста, включающего 55 таблицы, 86 рисунков, список литературы из 423 источников, 8 приложений.

1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

1.1 Особенности применения металлических конструкций в строительстве

Применение металлоконструкций для возведения различных строительных объектов приобрело свою значимость ввиду необходимости быстрого и эффективного восстановления инфраструктуры городов и поселений в послевоенный период прошлого века [108].

В настоящее время в строительстве наблюдается тенденция применения все большего количества металлоконструкций, которые используются в качестве каркасов зданий, при возведении высотных сооружений, при установке листовых сплошностенчатых, обслуживающих, металлургических конструкций (рисунок 1.1) [21, 134, 338]. На сегодняшний день объем российского рынка металлоконструкций оценивается более чем в 24 млрд. рублей (примерно 700 млн. евро) и увеличивается на 15-20 % в год. [207]. Применение металлических конструкций при строительстве позволяет значительно снизить временные и материальные затраты, а наибольшая доля применяемых металлоконструкций (до 97,6 %) относится к стальным [8].

За последние 5 лет ежегодное производство строительных металлоконструкций в РФ выросло на 12,7 %: с 4,8 до 5,5 млн. тонн [8]. Так, по итогам 2023 года производство металлоконструкций строительного назначения в России в сравнении с 2022 годом выросло на 5%. Наиболее существенный рост спроса на металлоконструкции наблюдается в строительстве промышленных объектов, объектов социального назначения, логистических центров и др. [319]. По прогнозам, к 2025 году производство увеличится еще на 12,5 % до 6,2–6,5 млн. тонн [8] (рисунок 1.2).

Повышение востребованности металлоконструкций в нашей стране обусловлено увеличением темпов строительства объектов оборонной промышленности (предприятия по производству техники и вооружения), агропромышленных

объектов (животноводческие помещения, предприятия по хранению и переработке зерна, по производству кормов и др.), объектов транспорта (дорожное строительство, мостовые конструкции, аэропорты), торгово-развлекательных центров, портов, терминалов и др. В период пандемии рост производства объектов из металлоконструкций незначительно замедлился, однако сохранил положительную динамику ввиду активного строительства новых корпусов госпиталей для больных [8].



Рисунок 1.1 – Классификация металлических конструкций

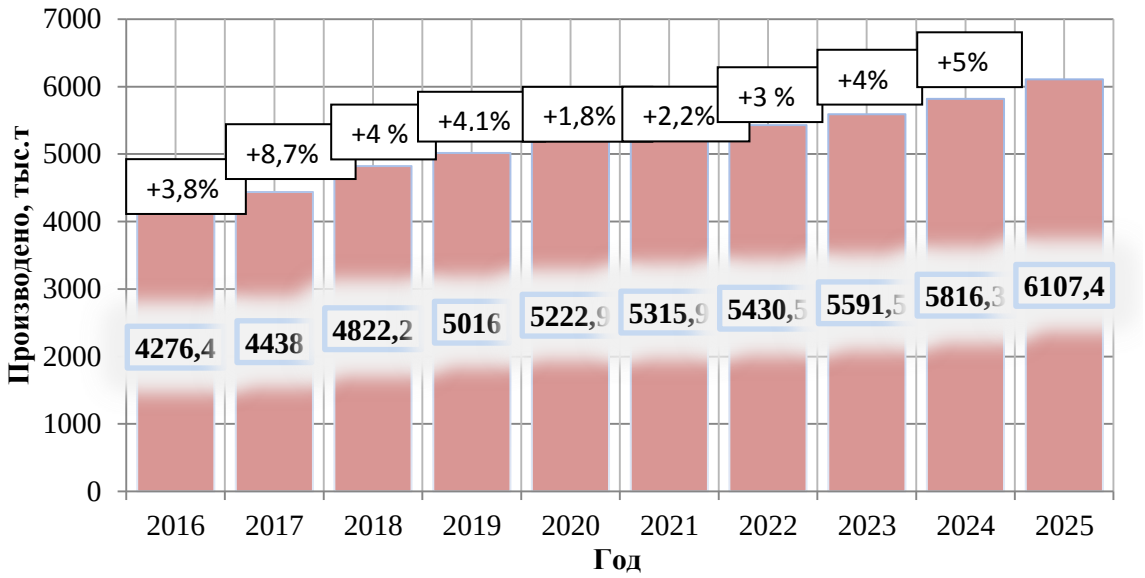


Рисунок 1.2 – Динамика производства металлоконструкций в России (2024–25 гг. – прогнозные значения)

В среднесрочной перспективе тенденция развития производства строительных металлоконструкций будет связана с сооружением многоэтажных жилых до-

мов с использованием металлического каркаса [319], что также обусловлено высокими темпами строительства (тонна металлокаркаса заменяет 12–15 тонн бетона. Скорость возведения здания на металлокаркасе на 20–30 % выше, чем у монолитного [91]). Таким образом, по прогнозам, в ближайшем будущем объем жилищного строительства на стальном каркасе достигнет 1 млн. $м^2$. Еще одно перспективное направление – социальная инфраструктура развивающихся городов. В последние годы активно возводятся спортивные, логистические, оздоровительные и учебные объекты [164].

Для металлических конструкций возможно четко обозначить ряд преимуществ их применения перед другими видами строительных материалов [108]:

– простота и скорость процесса изготовления. Возможность достижения высокого уровня унификации производства;

– высокая несущая способность. Конструкции из металлов могут воспринимать существенные усилия при относительно небольших сечениях и таким образом по многим показателям превосходят конструкции из дерева или цемента;

– быстрый монтаж конструкций. Снижение затрат на строительство объектов;

– высокая надежность. За счет однородности структуры и упругости металла возможно рассчитывать металлические конструкции с высокой точностью, что позволит обеспечить надежность проектируемого объекта;

– высокая экологичность материала, возможность вторичного применения.

Виды металлоконструкций, с учетом их эксплуатационных и технических характеристик, принято подразделять на основные, включающие в себя три подгруппы конструкций и дополнительные, также состоящие из трех подгрупп.

В состав основных групп включены металлические конструкции широкого диапазона применения: перекрытия, купола, колонны, и прочие виды металлоконструкций. Вторую группу формируют металлические конструкции с функцией ограждения: профили, сэндвич-панели, двери, оконные блоки и пр. Третья подгруппа – это модульные сооружения (блоки и контейнеры).

К числу дополнительных видов металлопродукции отнесены емкости промышленного и бытового назначения, резервуары; металлические вышки - опоры для ЛЭП, вышки связи (сотовой, радио, телевизионной). К дополнительным отнесены иные металлические конструкции. Которые можно определить как нестандартные конструкции, широко использующиеся в различных отраслях строительства, например, эстакады, дорожные ограждения и знаки, мостовые конструкции. [210] (рисунок 1.3).

В зависимости от способа производства металлических конструкций (литье, ковка, сварка, штаповка, клеевой или точеный способы изготовления) они могут быть классифицированы по различным основаниям и с учетом специфических для изделий параметров [207]. К таковым можно отнести размер, массу, способ их производства или назначение для применения. Поэтому классификация инженерных сооружений может быть достаточно многообразна: стеновые и кровельные панели, несущие каркасы, большепролетные покрытия, и иные конструкции.

Основную группу металлоконструкций представляют каркасные конструкции. В числе конструкций выделим балочно-стоечные системы, широко применимые при строительстве зданий промышленного и гражданского назначения. Высокий спрос в строительстве существует на производство каркасных систем «несущие стены» и «несущие фасады». Несущие стены служат опорой для балок, перегородок и плит, удерживая целостность конструкций от ее фундамента и до крыши. Несущие фасады – металлические конструкции внешнего периметра сооружения, конструкции покрытия, которые опираются на внутренние несущие фасады, а плиты перекрытия располагаются в поперечном направлении [207].

По составу сплавов металлические конструкции бывают «легкие» и «тяжелые». За последние 15-25 лет массовое распространение получили сооружения из «легких» металлоконструкций, и данная отрасль продолжает своё развитие благодаря соотношению стоимости и качества сооружаемых объектов. Легкие конструкции характеризуются отсутствием сварных соединений и минимальным объемом необходимого под них фундамента, что в разы ускоряет процесс сборки и минимизирует затраты на их возведение. Сегодня все более востребованными

становятся легкие конструкции из нержавеющей стали и алюминия, потому как они просты в применении, а также отличаются высокой огнестойкостью и пластичностью. Эксплуатацию алюминиевых конструкций производят только в ситуации, когда они более выгодны экономически, нежели другие, – это обусловлено их дефицитом и высокой стоимостью [207].



Рисунок 1.3 – Виды окрашенных стальных металлоконструкций

Наибольшая доля применяемых металлоконструкций относится к стальным (до 97,6 %), по этой причине вопросы, связанные с их применением, требуют более тщательного рассмотрения. Все стальные конструкции можно классифицировать как стержневые (балки, колонные, фермы, рамы, арки, складки, сетчатые оболочки, купола, перекрестно-стержневые, висячие) и сплошные системы (висячие, листовые оболочки), из которых возводят различные строительные объекты (рисунок 1.4).

Большинство металлических конструкций имеют ряд недостатков, ограничивающих их применение. Ввиду этого при эксплуатации таких объектов особое внимание необходимо уделять вопросам, связанным с решением этих недостатков

[21]:

– низкая коррозионная устойчивость. Незащищенные должным образом поверхности металла при эксплуатации в условиях влажной атмосферы, атмосферы, загрязненной агрессивными газами, при воздействии других химических агрессивных сред, постепенно разрушаются. В неблагоприятных условиях срок службы металла может сокращаться с 15–20 лет до 2–3 лет;

– низкая способность сохранения эксплуатационных свойств при воздействии высокой температуры (огнестойкость). Так, при достижении 200 ˚С сталь теряет модуль упругости, при 600 ˚С сталь становится полностью пластичной (для алюминиевых конструкций необходимо 300 ˚С). Ввиду этого металлические конструкции зданий и сооружений, работающих в условиях повышенной пожарной опасности, необходимо защищать огнестойкими составами и покрытиями.

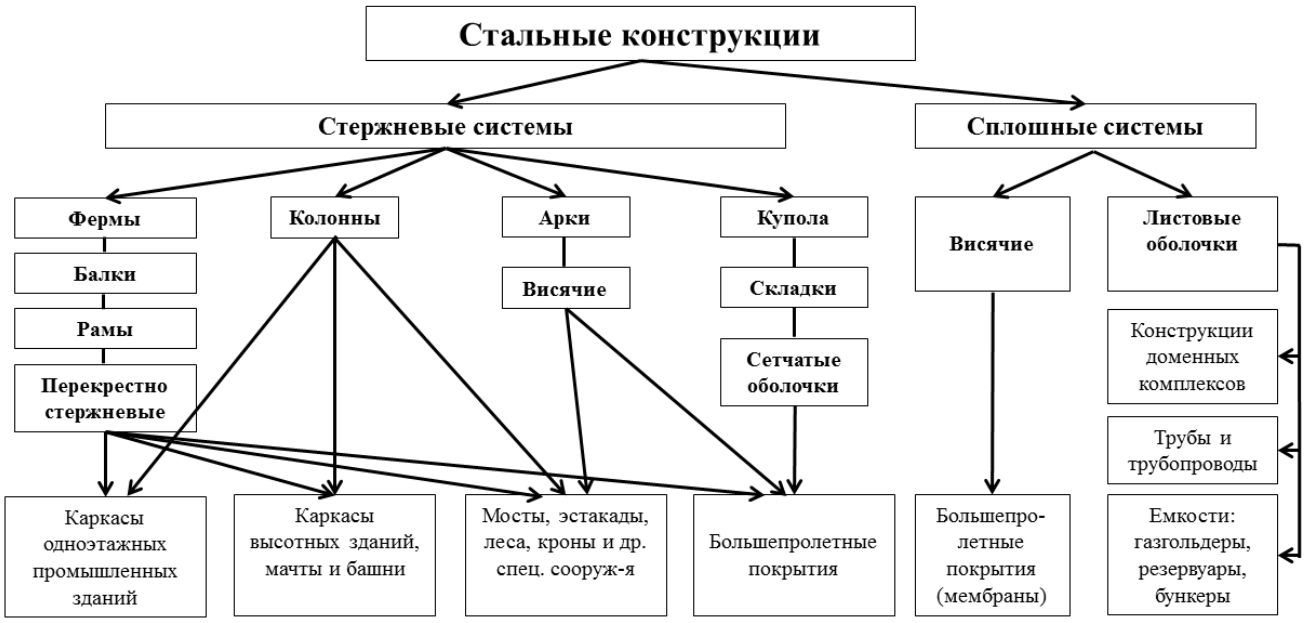


Рисунок 1.4 – Классификация и области применения стальных конструкций

Повышение коррозийной стойкости металлоконструкций достигается при помощи добавления специальных легирующих элементов в сталь, покрытия конструкций защитными пленками (лакокрасочные покрытия), а также выбора рациональной конструктивной формы элементов (без щелей и пазух, где могут скапливаться влага и пыль), которая удобна для чистки и защиты [126].

1.2 Анализ нормативно-технической базы по защите строительных стальных металлоконструкций и методам испытаний лакокрасочных материалов и защитных покрытий на их основе

Интенсивный рост производства и использования строительных металлоконструкций в последние годы актуализировал вопросы необходимости повышения их защиты. В связи с этим, стало необходимым обновление и создание нормативных документов, которые регламентируют использование металлических конструкций и материалов для их защиты. В то же время ранее действовавшие, устаревшие, нормативы не соответствовали современным тенденциям в области разработки проектных и технологических решений для защиты металлоконструкций. Таким образом, в результате, были разработаны и утверждены новые нормативы, которые актуализировали вопросы защиты металлических конструкций.

В настоящий момент для строительных металлоконструкций, применяемых при возведении зданий и сооружений различного назначения, эксплуатируемых в различных климатических районах, устанавливаются общие требования по их применению в соответствии с ГОСТ 23118-2019. А для обеспечения требуемого срока службы, стальные металлоконструкции должны быть защищены от коррозии и других воздействий в соответствии с ГОСТ 32290-2015, ГОСТ 34667.2-2020, СП 28.13330.2017, СП 2.13130.2020 в которых определены технические требования по эксплуатации строительных конструкций зданий и сооружений при воздействии на них различных сред. Стальные металлоконструкции необходимо покрывать защитными материалами, к которым в зависимости от условий эксплуатации предъявляются определенные требования. Значительное внимание в этом вопросе уделяется лакокрасочным покрытиям, как одному из распространенных, технологически простых и экономичных путей решения вышеназванных недостатков: с учетом особенностей эксплуатации металлических конструкций и степени воздействия эксплуатационных сред, на их поверхностях необходимо создавать покрытия определенного типа и характеристик (таблица 1.1).

На протяжении 2020–2022 гг. ассоциацией производителей, поставщиков и

потребителей лакокрасочных материалов и сырья для их производства «Центрлак» подготовлена серия стандартов ГОСТ 34667 «Материалы лакокрасочные. Защита стальных конструкций от коррозии при помощи лакокрасочных систем», в которых описываются положения, имеющие важное значение для обеспечения соответствующей защиты от коррозии строительных металлоконструкций.

Таблица 1.1 – Защита строительных металлических конструкций с помощью лакокрасочных покрытий из углеродистой и низколегированной стали

Условия эксплуатации		**Степень агрессивного воздействия**	**Рекомендованный лакокрасочный материал для защиты и толщина покрытия с грунтом, мкм**
Внутри отапливаемых и неотапливаемых зданий	Помещения с газами группы А или малорастворимыми солями и пылью	Слабоагрессивная	Полиэфирная эмаль (ПЭ)–80
		Среднеагрессивная	Акриловая эмаль (АК)–160
	Помещения с газами групп В, С, D или хорошо растворимыми солями, аэрозолями и пылью	Слабоагрессивная	Полиуретановая эмаль (УР)–120
		Среднеагрессивная	Полиуретановая эмаль (УР)–160
		Сильноагрессивная	Поливинилдефторидная эмаль (ПВДФ)–240
На открытом воздухе и под навесами	Помещения с газами группы А или малорастворимыми солями и пылью	Слабоагрессивная	Полиэфирная эмаль (ПЭ)–80
		Среднеагрессивная	Акриловая эмаль (АК) –160
	Помещения с газами групп В, С, D или хорошо растворимыми солями, аэрозолями и пылью	Слабоагрессивная	Полиуретановая эмаль (УР)–120
		Среднеагрессивная	Полиуретановая эмаль (УР)–160
		Сильноагрессивная	Поливинилдефторидная эмаль (ПВДФ)–240
В жидких средах	–	Слабоагрессивная	Полиуретановая эмаль (УР)–160
		Среднеагрессивная	Полиуретановая эмаль (УР)–160
		Сильноагрессивная	Поливинилдефторидная эмаль (ПВДФ)–300

В отдельных стандартах данной серии рассмотрены вопросы классификации условий окружающей среды, в которых могут эксплуатироваться металлоконструкции (ГОСТ 34667.2), проектные решения конструкций (ГОСТ 34667.3), рекомендуемые лакокрасочные системы для окрашивания (ГОСТ 34667.5) и методы их испытаний (ГОСТ 34667.6), технологические аспекты применения лакокрасочных материалов для строительных металлоконструкций (ГОСТ 34667.4, ГОСТ 34667.7, ГОСТ 34667.8). Настоящая серия стандартов дополняет другие нормативные документы в области проектирования, применения и защиты строительных металлоконструкций и создана с целью объединения и наполнения всех основных данных по защите стальных металлоконструкций от коррозии для владельцев конструкций, проектировщиков, организаций, выполняющим нанесение и контроль защитных покрытий, производителям лакокрасочных материалов.

В соответствии с ГОСТ 34667.5-2021, ГОСТ 23118-2019, ГОСТ 32290-2015, СП 28.13330.2017 защита конструкций с помощью лакокрасочных покрытий должна отвечать определенным требованиям. То есть, лакокрасочные покрытия металлоконструкций используются с учетом условий их технической эксплуатации и должны отвечать требованиям по устойчивости к воздействию атмосферных осадков, высоких температур, влаги и т.д. [91, 134, 252, 272]. Отдельные рекомендации устанавливаются для пожароопасных производств, для которых, согласно сводам правил СП 2.13130.2020, СП 28.13330.2017, металлические конструкции должны быть защищены с учетом требований пожарной опасности. При выборе способов защиты металлических конструкций нужно учитывать, что защитное покрытие огнестойкое и одновременно обладает способностью защищать поверхность от коррозии и других воздействий, характерных для данного типа производства.

Таким образом, в результате подробного анализа, который выполнен на глубину до 50 лет, нормативно-технической базы по защите строительных стальных металлоконструкций и методам испытаний лакокрасочных материалов и защитных покрытий на их основе (Приложение А), существующие на данный момент нормативные документы были разделены на пять групп (рисунок 1.5):

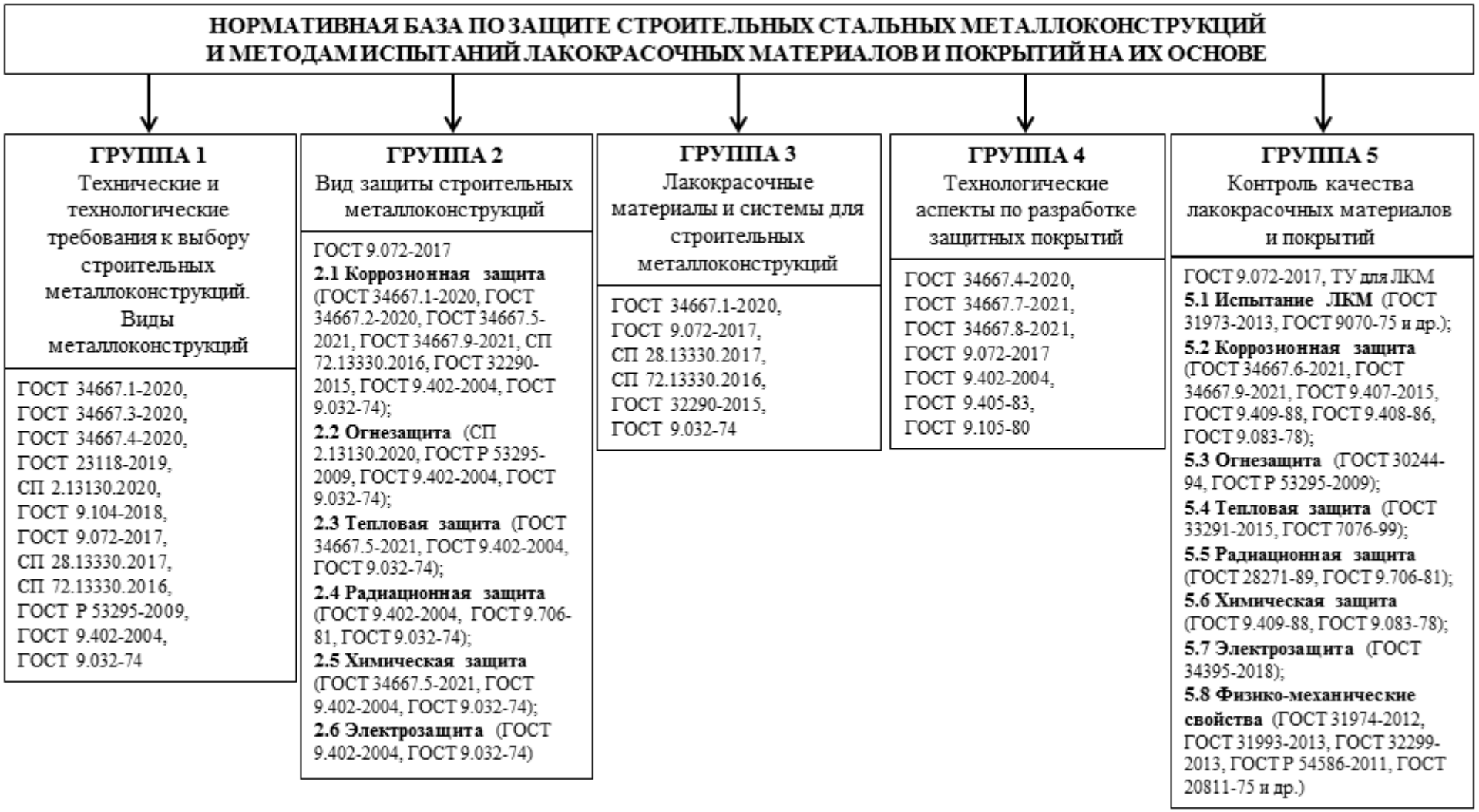


Рисунок 1.5 – Общая схема нормативной базы по защите строительных стальных металлоконструкций и методам испытаний лакокрасочных материалов и покрытий на их основе

– группа 1. Технические и технологические требования к выбору строительных металлоконструкций. Виды металлоконструкций;

– группа 2. Вид защиты строительных металлоконструкций;

– группа 3. Лакокрасочные материалы и системы для строительных металлоконструкций;

– группа 4. Технологические аспекты по разработке защитных покрытий;

– группа 5. Контроль качества лакокрасочных материалов и покрытий.

Несмотря на разработку новых нормативных документов и актуализацию существующих отмечено, что в большей степени при создании лакокрасочных покрытий внимание уделяется вопросам коррозионной защиты и огнезащиты. В тоже время вопросам создания защитных лакокрасочных покрытий для строительных металлоконструкций с другими специальными характеристиками, способными обеспечить химическую, тепловую, радиационную, электрическую защиту не уделяется должного внимания, а все аспекты этих вопросов сводятся к общему описанию в отдельных единичных нормативных документах (рисунок 1.6, 1.7). Наибольшее описание по специальным направлениям защиты лакокрасочных покрытий представлено в ГОСТ 9.032-74 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Группы, технические требования и обозначения», который введен в действие практически 50 лет назад. В виду вышесказанного может возникать ряд сложностей при выборе лакокрасочных покрытий для определенных условий эксплуатации строительных металлоконструкций, связанных с отсутствием, привязанных к основным нормативным документам, рекомендаций по применению современных лакокрасочных материалов и покрытий на их основе.

В тоже время подробный анализ существующей методической базы по контролю и оценке качества лакокрасочных материалов и покрытий строительных металлоконструкций (рисунок 1.7) показал ее недостаточное развитие, которое заключается:

– в сложности оценки ряда специальных свойств, ввиду широкой универсальности существующего оборудования и оснастки, что на практике может приводить к выбору материалов несоответствующих условиям эксплуатации;

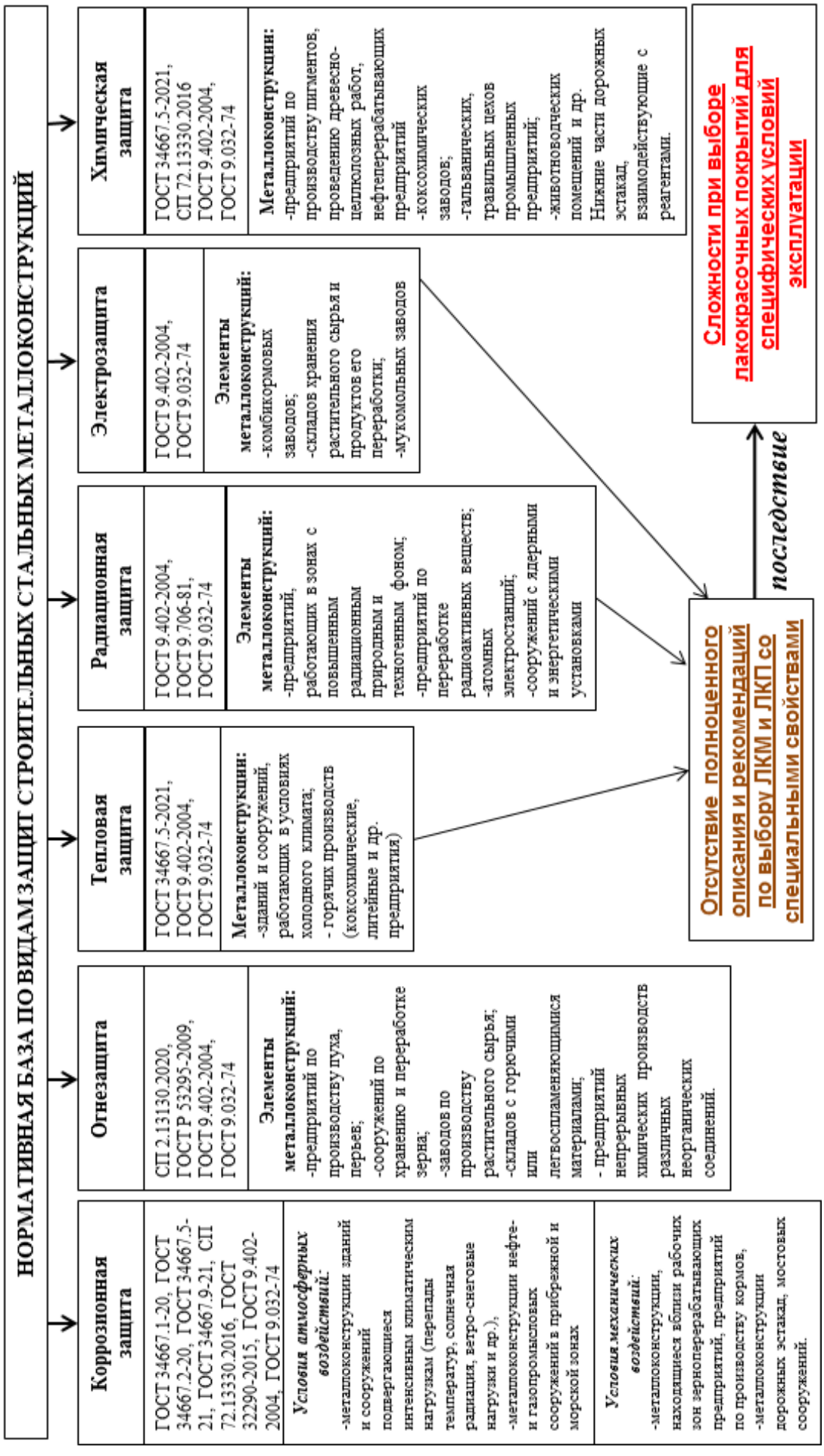


Рисунок 1.6 – Общая схема нормативной базы по видам защит строительных стальных металлоконструкций, выявленные недостатки и их последствия

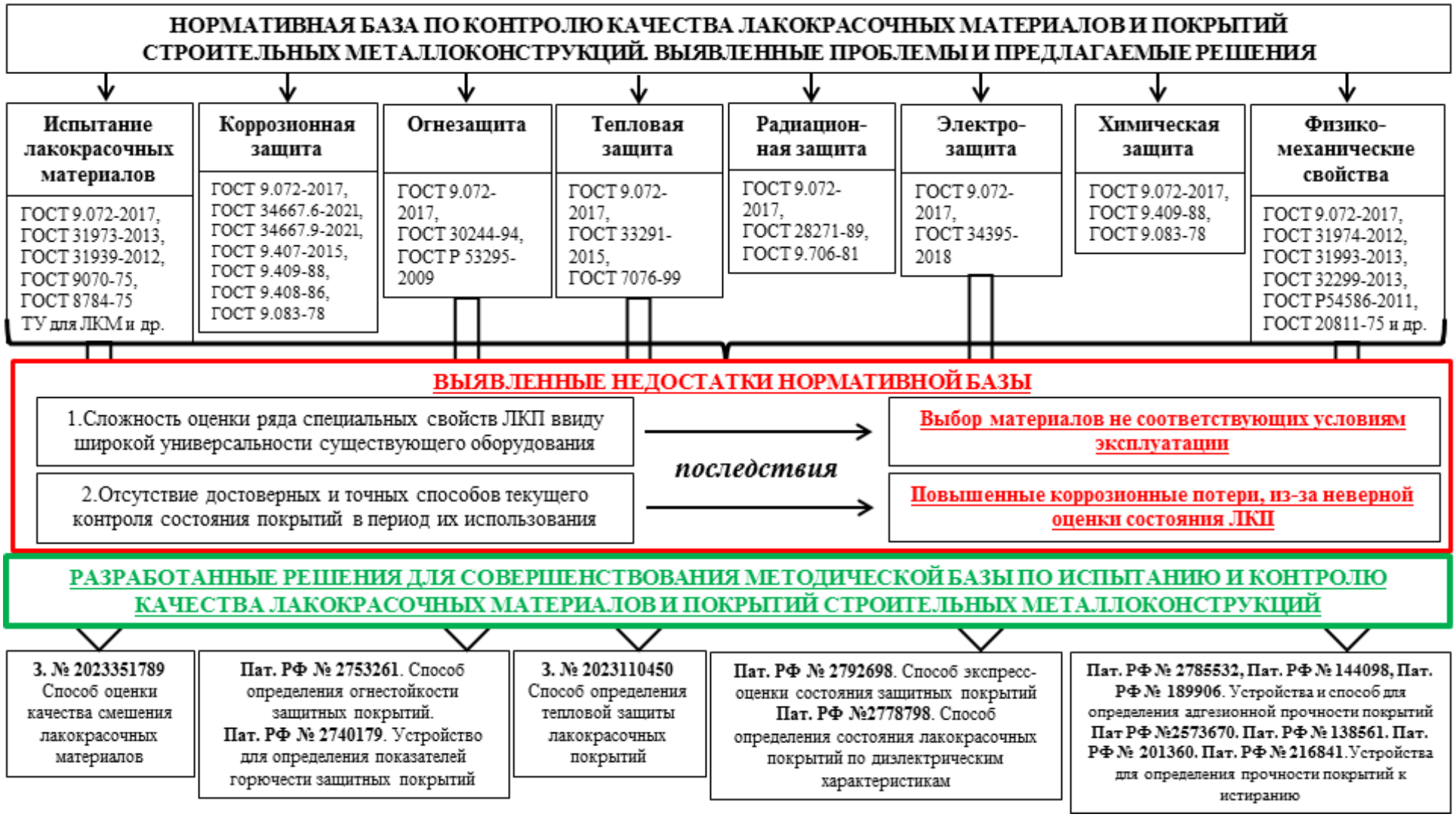


Рисунок 1.7 – Общая схема нормативной базы по по контролю качества лакокрасочных материалов и покрытий строительных металлоконструкций, выявленные проблемы и предлагаемые решения

– в отсутствии достоверных и точных способов текущего контроля состояния покрытий в период их использования, что приводит к повышенным коррозионным потерям, в результате неверной оценки функциональности покрытий.

Таким образом, анализ нормативно-технической базы по защите строительных металлоконструкций позволил определить дальнейшие задачи по её развитию, связанные со следующими аспектами:

– разработка рекомендаций по созданию защитных лакокрасочных покрытий со специальными характеристиками (химическая, тепловая, радиационная, электрическая защита) и имеющих взаимосвязь с основными нормативными документами в области защиты строительных металлоконструкций;

– разработка методов и устройств для оценки качества лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций, с учётом использования современных материалов и специфики эксплуатации объектов;

– разработка методических основ для оценки текущего состояния лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций неразрушающими методами контроля.

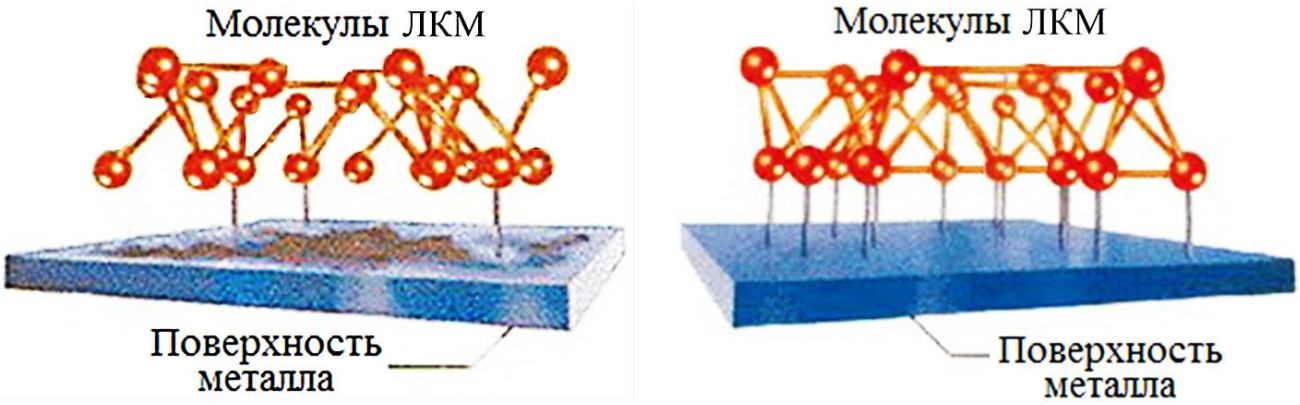
Исходя из этого, в диссертационной работе была поставлена задача по разработке решений для совершенствования методической базы по испытанию и контролю качества лакокрасочных материалов и покрытий строительных металлоконструкций, решение которой заключается в разработке технических решений по различным направлениям, подробно описанных в следующих разделах работы: испытание лакокрасочных материалов, огнезащита, тепловая защита, электрозащита (контроль качества), оценка физико-механических свойств.

1.3 Условия эксплуатации металлических конструкций и их защитных покрытий

Фактическое обследование ряда зданий промышленных предприятий и выявленное текущее состояние их отдельных элементов показало, что во многих случаях не учтены все эксплуатационные факторы, воздействующие на поверхно-

сти стальных металлоконструкций и их защитных покрытий, что сокращает срок их службы в два-три и более раз.

Одной из главных причин снижения срока службы строительных металлоконструкций является низкая адгезия защитных покрытий к металлу и слабое когезионное взаимодействие в покрытиях, что не позволяет формировать требуемый уровень показателей эксплуатационных характеристик для надежной защиты металлоконструкций (рисунок 1.8).



а б

Рисунок 1.8 – Формирование адгезионно-когезионных связей лакокрасочных покрытий: а – при слабом адгезионно-когезионном взаимодействии; б – при повышенном адгезионно-когезионном взаимодействии

Условия атмосферных воздействий

Суровые погодные условия в умеренно-холодном и холодном климате, характерные для большей части России, могут негативно влиять на металлоконструкции и их защитные покрытия, что приводит к их сокращенному сроку эксплуатации (рисунок 1.9 а) [91, 255].

Резко континентальный климат, свойственный многим регионам Российской Федерации, создает суровые погодные условия. Так, длительная и холодная зима с минимальными температурами до минус 50 °С и значительными количествами осадков, включая снег, оказывает влияние на металлические конструкции.

Низкие температуры в сочетании с осадками могут приводить к образованию льда и снега на металлических поверхностях и их защитных покрытиях, что в

свою очередь может создавать дополнительную нагрузку на конструкции и способствовать развитию коррозии. С другой стороны, летний период в резко континентальном климате сопровождается положительными температурами и высокой относительной влажностью воздуха, что также может создавать неблагоприятные условия для строительных металлических конструкций. Как следствие, может возникать конденсация влаги на поверхностях, что способствует развитию коррозии [252].

Факторы физико-географической среды в различных регионах России отличаются и нестабильны. Это проявляется в особенностях рельефа местности, гидрогеологических условиях и различиях в снежном покрове, а также в средней скорости ветра. Разница в уровне снежных нагрузок в интервале от 5 до 25 МПа и в средней скорости ветра в диапазоне от 2,7 до 10 МПа (и даже до 15 МПа) является характеристикой различных климатических районов. Климатические колебания значительны как для региона в целом, так и для отдельных населенных пунктов.

Особенности климата, такие как повышенная влажность и продолжительные ветры, во многих случаях оказывают негативное воздействие на поверхности строительных металлических конструкций. Особенно суровые условия наблюдаются в континентальных районах, где минимальная температура воздуха в зимний период достигает до минус 51-56°С, при этом воздействие силы ветра может достигать 3-5 МПа [252, 289].

В подобных условиях, характерных, например, для Северо-Восточной части Сибири (Якутия), часто встречаются резкие перепады атмосферных параметров (температура, влажность, солнечная радиация и т.п.). Важным фактором старения лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций в условиях холодного климата являются резкие колебания температур, что обусловливает возникновение термических напряжений в полимерах из-за различных коэффициентов линейного расширения компонентов. Линейному расширению также способствует замораживание и размораживание влаги при переходах через 0 °С, что вызывает интенсивное снижение атмосферостойкости лакокрасочных покрытий метал-

локонструкций [249].

Факторы холодного климата оказывают значительное влияние на поведение различных полимерных материалов [255]:

– изменение среднемесячной температуры окружающего воздуха в диапазоне от плюс 30 °С до минус 50 °С может вызывать термические напряжения в полимерных объектах из-за разницы в коэффициентах теплового расширения между полимером и прилегающими материалами. Это может привести к деформациям, трещинам или разрушению материалов;

– другой немаловажный фактор – солнечная радиация. Максимальная месячная суммарная солнечная радиация до 18 ккал/см^2 может оказывать негативное воздействие на полимерные материалы. Ультрафиолетовое излучение солнца может вызывать фотохимическое разрушение полимерных цепей, что в свою очередь, снижает их прочность и соответственно устойчивость к различным механическим воздействиям;

– третьим негативным фактором являются резкие суточные перепады температур весной и переходы температуры через 0 °С, что может приводить к циклическим напряжениям в материалах из-за образования льда и его последующего таяния. Данный процесс приводит к интенсивному разрушению материалов;

– колебание влажности воздуха в диапазоне 50–70 % также может оказывать влияние на полимерные материалы, особенно на их срок службы. Изменение влажности может вызывать поглощение или десорбцию влаги полимером, что может приводить к изменению его прочностных характеристик.

Северо-Восточная часть Сибири отличается резкой континентальностью климата, что обусловлено аномально холодной зимой (до минус 70 °С), аномально жаркими летом (до плюс 40 °С), большим перепадом годовых и суточных температур (100–110 °С, до 30 °С соответственно), особенно в весенние и осенние периоды [103, 255, 363].

Фактическая температура облучаемой солнцем поверхности образца значительно отличается от температуры воздуха. При отрицательной температуре воздуха и уровне радиации 0,8–0,9 кал/см^2·мин на образцах темного цвета разница в

определенные временные отрезки составляет до 20–25 °С. В связи с большими перепадами температуры окружающей среды и уровнем радиации суточные колебания температуры поверхности образцов могут равняться 50–60 °С. Северо-Восточной часть Сибири характеризуется высокой интенсивностью солнечной радиации, это напрямую связано с высокой прозрачностью атмосферы. Помимо прочего территория Северо-Восточной части Сибири отличается резкими изменениями основных метеорологических явлений, нарушениями их суточного хода, изменениями атмосферного давления на 5 мб и более за 3 часа, температуры воздуха на 10–20 °С и более за 6–12 часов, относительной влажности на 20–40 % и более в сутки [103, 255, 363].

В районах функционирования промышленных предприятий содержание агрессивных составляющих в атмосферных осадках возрастает, иногда достигая 1000 мг/л. В основном это диоксид серы и продукты ее окисления – триоксид серы и серная кислота, а также оксид углерода и другие компоненты, выделяемые в атмосферу. Необходимо учитывать, что концентрация агрессивных газов в воздухе, как и его относительная влажность, может подвергаться значительным колебаниям, и в ряде случаев, например при плохой вентиляции, может значительно превышать средние значения. Кроме растворимых газов, атмосферные осадки содержат пылевидные составляющие, которые также могут быть агрессивными, например, хлористый натрий, зола ТЭЦ и котельных [26, 106, 234, 242, 238, 293].

К специфическим атмосферным условиям эксплуатации металлоконструкций относятся также условия прибрежной и морских зон (рисунок 1.9 б), где присутствует значительная концентрация морских солей в воздухе (10% и более) и что способствует активному корродированию металлических поверхностей [26, 106].

Ионизирующее излучение является серьезной проблемой, в особенности в отдельных регионах России, где наблюдается высокий уровень естественных и техногенных источников излучения [39, 93, 316, 317] (рисунок 1.10). Таким образом, для строительных металлических конструкций и их покрытий может быть важным вопрос обеспечения противорадиационной защиты. Ионизирующее излу-

чение обладает достаточной энергией, чтобы воздействовать на молекулы ДНК и вызывать различные мутации и повреждения в клетках. Повышенный уровень облучения может увеличивать риск развития онкологических заболеваний у людей [52].



а б

Рисунок 1.9 – Металлоконструкции в условиях эксплуатации коррозионных воздействий: а – условия холодного климата; б – условия прибрежных и морских зон

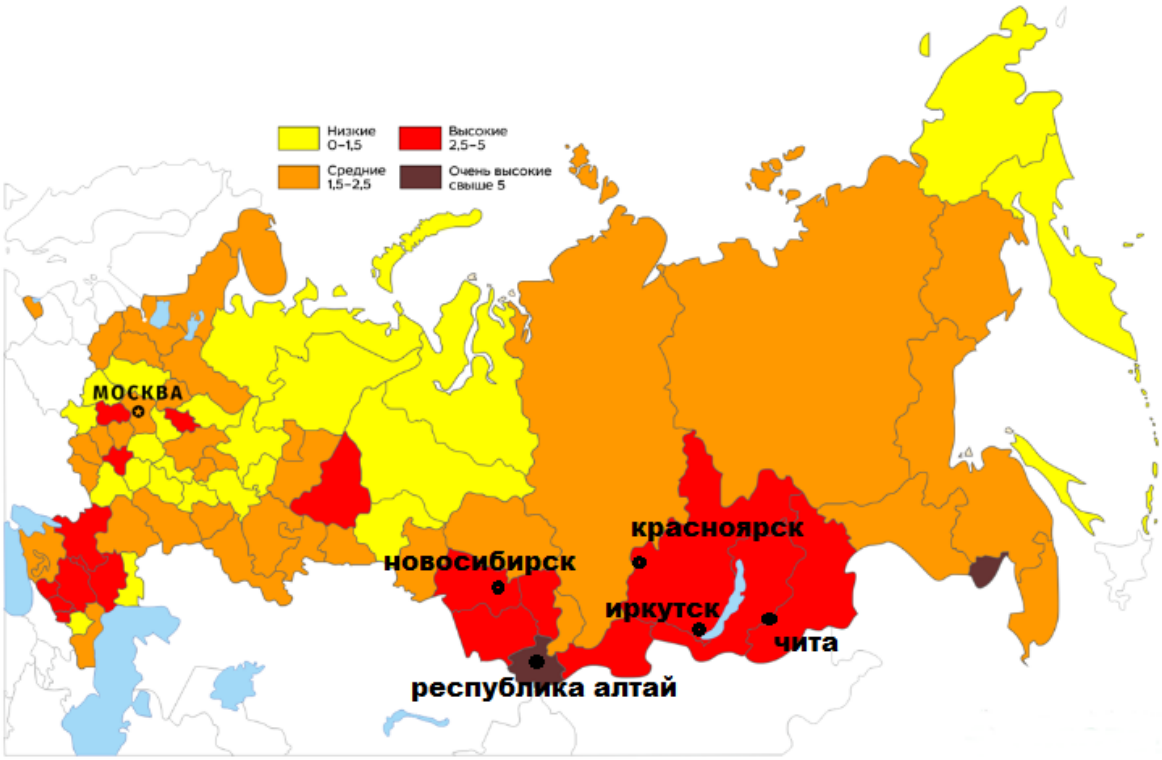


Рисунок 1.10 – Радиационная карта России (по альфа-излучениям)

Проблема защиты от радиационного воздействия является актуальной и объединяет многих ученых по всему миру [112, 142, 174, 226, 315, 388]. Так,

например, в США исследования в области защиты от радиации проводят различные научные институты и организации. Arvesen J.C., Brown R.R., Cannaday S.S., Cargo M., Douglas N.J., Fogdall L.V., Gilligan I.E., Greenberg S.A., Kroes R.L. - это ряд ученых, которые вкладывают свои знания и усилия в изучение и развитие новых методов и технологий защиты от радиационного воздействия.

В России также имеется большой опыт исследований и разработок в области радиационной защиты. Акишин А.И., Ардашев В.М., Багатов В.А., Барбашов Е.А., Васильев В.Н., Веревкин А.С., Власов В.А., Гужова С.К., Дворецкий М.И., Козелкин В.В., Мельник О.К., Михайлов М.М., Овчинников И.Г., Соколовский А.Н., Соловьев Г.Г., Стефаненко И.В. - некоторые из множества ученых и специалистов, которые ведут исследования и работают в этой области в России.

В целом, работа ученых сводится к разработке новых материалов и технологий, анализу мер безопасности, разработке стандартов и нормативов, проведение исследований по оценке радиационного воздействия и его последствий, а также разработку и реализацию систем и оборудования для защиты от радиации.

Помимо вреда, которое оказывает радиационное воздействие на здоровье и жизнь организмов, известно, что под влиянием радиационной среды могут изменяться физико-механические свойства материалов (бетон, сталь, полимеры), а также ускоряются процессы их деформирования и разрушения [51, 89, 124, 245].

Основными источниками ионизирующего излучения являются различные факторы. Некоторые из них включают [112, 174, 226, 315]:

1. Радон и торон: радон и торон являются радиоактивными газами, которые возникают в результате распада урана и тория в почве, горных породах и строительных материалах. Они могут выделяться из грунта и проникать в здания и сооружения, особенно в подвалы. Источники облучения радоном и тороном от элементов зданий и сооружений являются основными источниками радиации.

2. Медицинские обследования: различные медицинские процессы, такие как рентгеновские и компьютерные томографии, маммография и ядерная медицина, могут использовать ионизирующее излучение для диагностики и лечения.

3. Космическое излучение: космическое излучение включает потоки высо-

коэнергетических частиц, которые приходят из космического пространства. Космическое излучение может быть особенно высоким во время солнечных вспышек и геомагнитных бурь. Лица, работающие в авиации или находящиеся на больших высотах (например, космонавты), подвержены значительному влиянию космического излучения.

4. Внутреннее облучение: внутреннее облучение может происходить от радиоактивных веществ, которые поступают в организм и накапливаются. Например, пищевые продукты могут содержать следы радиоактивных изотопов, таких как калий-40 и цезий-137.

На территориях России, где произошли техногенные катастрофы, наблюдается воздействие ионизирующего излучения техногенного характера [285]. Так, к одной из крупнейших катастроф в России относится случай, произошедший на Сибирском химическом комбинате в городе Северск в Томской области. В 1993 году произошел выброс радиоактивных веществ в атмосферу на территории, где проводилась переработка твердых радиоактивных материалов, что в результате привело к тому, что пострадало две тысячи человек, а до сих пор зараженная местность характеризуется повышенным радиационным фоном.

Кроме того, еще одним примером является горнохимический комбинат в городе Железногорске в Красноярском крае. До 1995 года на этом предприятии производили оружейный плутоний, который использовался для создания ядерных боезарядов, а позже комбинат был переориентирован на хранение ядерных отходов.

Помимо этого стоит упомянуть поселок Айхал в Якутии. В 1978 году недалеко от этого поселка был проведен подземный взрыв в рамках проекта "Кратон-3", что привело к случайному выбросу в окружающую среду и сделало территорию на расстоянии 50 километров от поселка непригодной для жизни. Аналогичные эксперименты, такие как проекты "Кристалл", "Горизонт-4", "Кратон-3/4", "Вятка" и "Кимберлит", были проведены в Якутии, но без воздушного заражения, а также была серия опасных взрывов в районе города Мирного.

Стоит упомянуть и о Семипалатинском испытательном полигоне в Семипалатинске, Казахстан, кототрый является закрытой радиоактивной зоной, где про-

водились испытания ядерного оружия. Заражение на этой территории происходит неравномерно, и выбросы также распространяются на территорию Сибири.

Влияние природных ионизирующих излучений на здоровье человека относится к актуальной проблеме в ряде регионов Российской Федерации. Данные Роспотребнадзора указывают на то, что в некоторых регионах уровень радиации превышает среднюю норму по стране (рисунок 1.9) [281, 294]. Согласно статистике, регионами с самыми высокими дозами облучения в России являются Новосибирская, Кемеровская, Иркутская области, Забайкальский край и республика Тыва. На этих территориях превышение среднегодовой эквивалентной равновесной объемной активности радона составляет более 200 Бк/м^3. Таким образом, основным видом ионизирующих излучений в вышеназванных регионах являются альфа-излучения, что обусловлено высоким уровнем концентрации радона на указанных территориях.

Радон является одним из важных факторов, относящихся к рискам развития рака легких. Этот газ может проникать в здания через микротрещины в фундаменте или через вентиляционные системы. При вдыхании продуктов радона, таких как радоновые дочерние продукты и альфа-частицы, происходит их оседание в дыхательных путях и дальнейшее воздействие на легкие. Лица, которые длительное время находятся в помещениях с высокой концентрацией радона, например, в подвальных или подземных помещениях, имеют повышенный риск развития рака легких. Например, это относится к рабочим опасных производств, таких как шахты, горные работы или радоновые санатории [52]. Именно поэтому так актуально решение вопросов по защите от радиационных воздействий на живые организмы, а также вопросов по функционированию строительных объектов и их металлоконструкций, находящихся в зонах с повышенным радиационным фоном.

Условия эксплуатации строительных металлоконструкций при механическом воздействии

В различных отраслях промышленности значительное влияние на износ защитных покрытий металлоконструкций оказывают факторы механического воз-

действия (истирающие и ударные нагрузки). К таким относятся металлоконструкции, находящиеся вблизи рабочих зон зерноперерабатывающих предприятий, предприятий по производству кормов, металлоконструкции дорожных эстакад, мостовых сооружений. Активное механическое воздействие впоследствии приводит к интенсификации протекания коррозионных процессов металлических поверхностей [21, 91, 134] (рисунок 1.11).



а б в

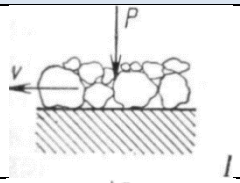
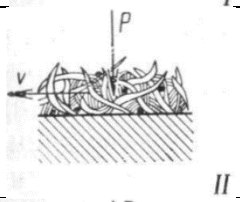
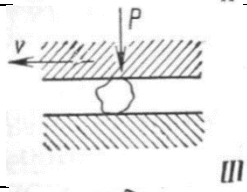
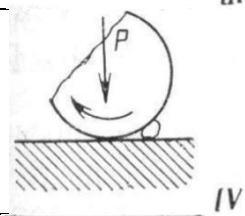
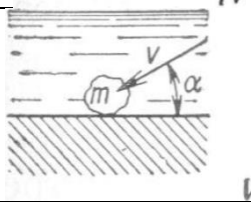
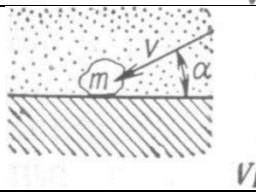
Рисунок 1.11 – Металлоконструкции, подвергающиеся механическим воздействиям: а – металлоконструкции мостовых сооружений; б – металлоконструкции дорожных эстакад; в – металлоконструкции перерабатывающих предприятий

Среди различных видов изнашивания материалов наиболее распространенным и быстро протекающим является абразивное, при котором разрушение происходит за счет воздействия твердых частиц, находящихся в различных состояниях и по-разному воздействующими на материал [279].

Причина распространенности абразивного изнашивания заключается в соприкосновении поверхности металлических конструкций с теми материалами, которые могут вызвать абразивный процесс изнашивания, а также в том, что абразивное изнашивание даже при малом количестве абразивных частиц подавляет другие виды изнашивания. Это происходит из-за локализации и высокой степени концентрации контактных напряжений и обусловленной этим относительно высокой интенсивности разрушения поверхностного слоя. Так, абразивное изнашивание опережает разрушение материала при выкрашивании, кавитации и других видах с менее высоким уровнем контактных напряжений [279].

Классификация абразивных воздействий на металлические поверхности может быть распределена на три вида, в каждом из которых имеется два подвида. Поверхности, которые подвергаются абразивному изнашиванию, сгруппированы по признаку общности видов изнашивания (таблица 1.2) [279].

Таблица 1.2 – Виды абразивного изнашивания металлических поверхностей и их защитных покрытий

Схема контакта абразивных частиц с металлическими поверхностями	**Вид и условия изнашивания**	
	В массе абразивных частиц	При перемещении почвенной массы
		При перемещении массы, содержащей абразивные частицы
	Контактно-абразивное	Сопряженные элементы при трении скольжении с абразивными частицами в контакте
		То же, при трении качения
	Гидро- и газоабразивное	Твердыми частицами в потоке жидкости
		То же, в потоке воздуха

Эксплуатация металлоконструкций в условиях химических агрессивных сред

В условиях эксплуатации металлоконструкций и их защитных покрытий

встречается множество агрессивных химических сред, которые оказывают негативное влияние. Так, одни из самых агрессивных сред встречаются в химической, горно-металлургической промышленности, агропромышленном комплексе и др. Наибольшее внимание необходимо уделять строительным металлоконструкциям предприятий по производству пигментов, проведению древесно-целлюлозных работ, нефтеперерабатывающих предприятий, коксохимических заводов, гальванических и травильных цехов промышленных предприятий, животноводческих помещений. Активное химическое воздействие оказывается также на нижние части дорожных эстакад, взаимодействующие с реагентами (рисунок 1.12) [89, 257].

На примере функционирования предприятий агропромышленного комплекса наблюдается, что ежегодно образуется огромное количество отходов животного происхождения - от 165 до 175 миллионов тонн. Важно отметить факт того, что большая часть этих отходов проходит через различные системы очистки и обработки, такие как навозоудаление, навозо- и жижеприемники, очистные сооружения, отстойники и фильтры. В свою очередь, металлические конструкции, используемые при сооружении вышеперечисленных систем, изготовлены в основном из черных металлов, которые подвергаются агрессивным воздействиям и интенсивно выходят из строя. Данные факторы являются причиной значительных экономических потерь, сниженной эффективности производства, загрязнения окружающей среды вокруг зоны промышленного предприятия [251, 289].



а



б



в

Рисунок 1.12 – Объекты воздействия химических агрессивных сред: а – химический завод; б – животноводческое предприятие; в – нижние части дорожных эстакад

Агропромышленные производственные помещения характеризуются высо-

кой агрессивностью воздушной среды, в которой содержится значительное количество агрессивных газов при избыточной влажности воздуха. В осенне-зимний период концентрация аммиака на промышленных предприятиях может составлять от 0,007 до 0,064 мг/л, а весной – от 0,008 до 0,054 мг/л. Летом этот уровень может достигать 0,004–0,032 мг/л, что превышает нормативные значения в несколько раз. Содержание сероводорода колеблется от 0,015 до 0,035 мг/л, со средним значением около 0,025 мг/л. В агропромышленных помещениях, содержание аммиака может достигать до 0,7–0,9%. При длительном наблюдении за микроклиматом таких предприятий отмечено, что температура и влажность помещений могут достигать следующих значений: температура от +3 до +21 ºС и влажность от 83% до 99%. Эти значения превышают регламентирующие нормы. Наибольшие значения относительной влажности внутреннего воздуха наблюдаются в зимний период и ночное время [106, 242]. С такими высокими концентрациями агрессивных газов и избыточной влажностью воздуха необходимо принимать различные меры меры по обеспечению безопасности и комфорта работников в помещениях, которые включают в себя использование эффективной вентиляции и системы очистки воздуха, а также соответствующие средства защиты (респираторы, защитная одежда и др).

Таким образом, отличительными характеристиками среды зданий промышленных предприятий являются: повышенная влажность воздуха, богатая микрофлора, содержание в воздухе повышенных концентраций аммиака, сероводорода, углекислого газа.

Из исследований [252] известно, что более 80% зданий и конструкций имеют различные дефекты или повреждения. Установлено, что 59,6% стен имеют повышенную влажность, а в 85,7% помещений зимой образуется конденсат на стенах, и других элементах. Кроме того, обнаружено, что 26,7% столярных изделий находятся в неудовлетворительном состоянии. Ситуация с защитными покрытиями металлических поверхностей аналогичная.

Обозначенные дефекты и повреждения представляют серьезную проблему и могут привести к преждевременному старению и разрушению зданий. Дополни-

тельно это может создавать опасность для людей, находящихся внутри этих зданий.

Остдельное внимание следует уделять защите и ремонту металлических поверхностей. Коррозия может быть вызвана химическими агрессивными средами, такими как кислоты или соли, и может привести к серьезным проблемам с конструкцией и структурой строительных объектов. Ввиду этого важно правильно подбирать и применить антикоррозионную защиту для поверхностей строительных металлоконструкций [26, 251].

Помимо всего прочего, необходимо также уделять внимание регулярному обслуживанию и ремонту зданий и их конструкций, чтобы устранять выявленные дефекты и поддерживать структурную целостность конструкций. В свою очередь это позволит продлить срок службы зданий и предотвратить дальнейшее разрушение.

Эксплуатация строительных металлоконструкций в условиях повышенной пожароопасности

Наиболее пожароопасными объектами являются промышленные предприятия, так как они часто работают с горючими веществами и материалами (пластмасса, горюче-смазочные материалы, хлопок, древесина, сено, солома и др.) [300]. Статистика показывает, что доля пожаров на промышленных объектах составляет около 2% от общего числа пожаров. В целом материальный ущерб от пожаров составляет 4,5 млрд. рублей (рисунок 1.13) [93]. В Российской Федерации особенно высокий риск пожаров наблюдается в регионах Сибири, Урала и Дальнего Востока (рисунок 1.14). Среди пожароопасных объектов на промышленных предприятиях можно выделить склады с горючими и легковоспламеняющимися материалами, предприятия по производству пуха и пера, сооружения по хранению и переработке зерна, заводы по производству растительного сырья и др. [172].

Для предотвращения пожаров на объектах промышленных предприятий необходимо принимать меры по обеспечению пожарной безопасности. Некоторые из них включают [93, 172]:



Рисунок 1.13 – Пожары и их последствия на промышленных предприятиях



Рисунок 1.14 – Карта пожароопасности регионов РФ

1. Периодическая проверка и регулярное техническое обслуживание нагревательных и осветительных приборов, электрических сетей и технологического

оборудования;

2. Обучение персонала правилам пожарной безопасности и проведение пожарных учений на рабочих местах;

3. Установка автоматических систем пожарной сигнализации и пожаротушения.

4. Соблюдение правил хранения горючих смазочных материалов, их разделение по классам опасности и соответствующая маркировка.

5. Организация эффективной системы эвакуации и обеспечение наличия средств пожаротушения.

6. Проведение регулярных плановых проверок со стороны контролирующих органов и обеспечение исправности противопожарного оборудования.

Соблюдение вышеназванных мер поможет минимизировать риски возникновения пожаров на промышленных объектах и обезопасить имущество и жизни людей.

Статическое электричество может стать одной из причин возгораний на некторых типах промышленных предприятияй, особенно в случае использования лакокрасочных и других полимерных покрытий. В процессе эксплуатации такие покрытия могут накапливать статический заряд, особенно если вокруг них присутствуют материалы с высокими диэлектрическими характеристиками [82, 172, 255].

При наличии статических зарядов на поверхностях окрашенных изделий возникают условия для их скопления, особенно при перемещении по поверхностям жидкостей, газов или твердых тел. Если этот заряд достаточно велик, то это может приводить к возникновению искры, которая может вызвать возгорание. Для предотвращения подобных ситуаций необходимо принимать меры по снижению статического электричества. Это может быть достигнуто путем использования специальных антистатических покрытий, которые помогают уменьшить скопление зарядов на поверхности. Кроме того, необходимо обеспечить качественное заземление оборудования и проводить регулярные проверки на наличие статического заряда и его источников [82, 172, 300].

Пожароопасность и взрывоопасность на предприятиях, занимающихся хранением и переработкой зерна, являются серьезными проблемами. Данная отрасль промышленности включена в число наиболее опасных в нашей стране [93]. Продукция, производимая на таких предприятиях, обладает высокой горючестью и с трудом поддается тушению. Особое внимание должно уделяться вопросам безопасности и предотвращения пожаров и взрывов на заводах, занимающихся производством растительного сырья.

Эти вопросы стали особенно актуальными в период Советского союза, когда предприятия работали на полную мощность, чтобы удовлетворить высокий спрос на переработку зерна, производство муки и комбикормов. 70-80 годы XX века были периодом наивысшей аварийности в этой отрасли. Ежегодно происходило множество аварий и десятки взрывов пылевого материала, которые приводили к серьезным последствиям и гибели многих людей. Согласно статистике, наибольшее количество взрывов происходило на комбикормовых производствах, складах хранения растительного сырья и продуктов его переработки (45%). Элеваторы также представляют значительную опасность (33% взрывов), а мукомольное производство (22%) также не является безопасным [93].

Скопление электрических зарядов на металлических поверхностях и их лакокрасочных покрытиях может стать причиной серьезных проблем, заключающихся в нарушении хода технологических процессов. Разряды статического электричества могут вызвать искрообразование, что в свою очередь может привести к возникновению пожаров и взрывов, сопровождающихся значительным ущербом, как в финансовом, так и в человеческом аспекте. Так, известны случаи, когда разряды на транспортерах сыпучих веществ, при загрузке топливозаправщиков и других аналогичных ситуациях приводили к пожарам и взрывам, с последствиями в виде травм и гибели людей. Особенно опасными являются разряды статического электричества в помещениях, резервуарах и аппаратах, содержащих горючие паро- и газовоздушные смеси, такие как зерновой ворох и пыль [93, 300].

Таким образом, в результате вышеизложенного в разделах 1.1–1.3 опреде-

лены наиболее значимые факторы, характеризующие условия эксплуатации строительных металлических конструкций и их защитных покрытий: факторы атмосферного климата, внутреннего климата в промышленных зданиях и сооружениях, факторы, характеризующие механические нагрузки, факторы высоких пожарных рисков, радиационные факторы (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Наиболее значимые факторы, характеризующие условия эксплуатации строительных металлических конструкций и их защитных покрытий

Наименование фактора	**Характеристика фактора**	**Объекты воздействия**	**Показатель фактора**	
Атмосферный климат	Температура	Наружные поверхности металлоконструкций	–50–+40 °С	
	Солнечная радиация	Наружные, верхние поверхности зданий и сооружений и др	до 5,7 кВт·ч/м^2	
	Влажность	Поверхности металлоконструкций	Колебания в течение года 50–70 %	
Внутренний климат	Химическая среда (РН)	Внутренние и наружные поверхности зданий промышленных предприятий и пр.	Кислоты и щелочи (рН 2–14)	
	Углекислый газ		0,25 % и более	
	Аммиак		0,02 мг/л и более	
	Сероводород		0,01 мг/л и более	
Механические нагрузки	При перемещении почвенной массы	Поверхности металлических конструкций зданий, нижние части дорожных эстакад, мостовых сооружений и др.	Срок службы лакокрасочных покрытий	
			В условиях механических нагрузок	В других отраслях
	При перемещении массы, содержащей абразивные частицы		Менее 1 года	3–4 года
	Ударные воздействия			
Высокие пожарные риски	1. Возгорания из-за неисправностей; 2. Возгорания сооружений в зимний период; 3. Возгорания легко воспламеняемой продукции (в т.ч. при статическом электричестве)	1. Предприятия по хранению и переработки сыпучей продукции и тп; 2. Заводы по производству растительного сырья; 3. Предприятия по производству пера и пуха и тп.	Материальный ущерб за последние несколько лет составляет более четырех млрд. рублей	

Наименование фактора	Характеристика фактора	Объекты воздействия	Показатель фактора	
Радиационный фон	Природные и техногенные излучения	Металлические конструкции и покрытия, рабочие, находящиеся в зона с повышенным радиационным фоном	Доза облучения радоном, мзв/год	
			В зонах с повышенным радиационным фоном	В среднем по России
			до 7,35	3,35

В соответствии с таблицей 1.3, учитывая фактор и его показатель для определенного объекта воздействия, в котором он эксплуатируется, возможно грамотно и эффективно подобрать защитное покрытие, отвечающее условиям эксплуатации металлических конструкций. Особое внимание при этом необходимо обратить на показатели техногенной энергобезопасности (пожарная и радиационная безопасность), что является важным фактором в современных условиях конкуренции за энергоресурсы.

1.4 Применяемые материалы и технологии для создания защитных покрытий строительных металлоконструкций

Для предотвращения возникновения коррозии строительных металлических конструкций и сохранения их работоспособности необходимым является их надежная защита от внешних факторов. Учитывая тот факт, что в отдельных отраслях промышленности наблюдаются значительные коррозионные потери, большинство применяемых материалов и технологий в настоящее время не являются подходящими для защиты [54].

На сегодняшний день лакокрасочное покрытие остается одним из самых популярных методов защиты металлических конструкций. Это максимально эффективный, при этом наиболее доступный метод, позволяющий защитить объекты в различных производственных условиях без использования специального дорогостоящего оборудования, как, например, покрытие легкоплавкими цветными металлами [279].

Лакокрасочные покрытия играют важную роль в защите поверхностей раз-

личных конструкций от внешних воздействий. Они образуют сплошную пленку, которая является барьером для защиты от коррозии, абразивных воздействий и других негативных факторов окружающей среды [158].

Отличительным преимуществом лакокрасочных покрытий является их доступная стоимость по сравнению с другими методами защиты, например, металлическими или полимерно-порошковыми покрытиями. Кроме того нанесение лакокрасочных покрытий проще и требует меньше технологического оборудования, что делает этот процесс менее трудоемким [58, 318].

Благодаря своей универсальности, лакокрасочные покрытия могут выдерживать различные эксплуатационные нагрузки, обеспечивая надежную защиту металлических конструкций зданий и сооружений. Корректно подобранные лакокрасочные покрытия обладают устойчивостью к воздействию влаги, ультрафиолетового излучения, химических веществ и механического износа. Кроме того, они могут быть применены в различных областях, не только для защиты металлических конструкций, но и для декоративного оформления поверхностей. Лакокрасочные материалы и покрытия характеризуются широким спектром выбора цветов, оттенков и финишных эффектов, что позволяет создать эстетически привлекательные и долговечные покрытия.

Исходя из вышесказанного, лакокрасочные покрытия являются эффективным и распространенным методом защиты, обладающим простотой нанесения, надежностью и экономичностью.

Лакокрасочные материалы и их применение для строительных металлических конструкций

Как было рассмотрено выше, для строительных металлоконструкций, применяемых при возведении зданий и сооружений различного назначения, эксплуатируемых в любых климатических районах, защиту при помощи лакокрасочных покрытий необходимо проводить в соответствии с требованиями ГОСТ 23118-2019, ГОСТ 32290-2015, СП 28.13330.2017 и др.

Лакокрасочные материалы представляют собой комплексные смеси различ-

ных компонентов, в которых одним из основных компонентов является пленкообразующее вещество. Лакокрасочные материалы содержат полимеры, которые могут быть как природного, так и синтетического происхождения. Пленкообразующие вещества в лакокрасочных материалах проявляют свои свойства при нанесении на поверхность изделия. После нанесения и высыхания тонкого слоя материала, происходит процесс пленкообразования, при котором молекулы полимера соединяются между собой и образуют прочную и однородную пленку [72, 158].

Процесс пленкообразования может происходить различными способами, в зависимости от состава и свойств лакокрасочных материалов. Некоторые материалы могут высыхать путем физического испарения растворителя, в котором они находятся, а другие за счет протекания химических реакций.

Согласно ГОСТ 9825, лакокрасочные материалы могут быть классифицированы по различным критериям. Один из них - химический состав пленкообразующих и связующих веществ. В зависимости от химического состава эмалей, лаков, грунтовок и шпатлевок, используемых для окрашивания металлоконструкций. Наиболее распространенные применяемые для металлоконструкций лакокрасочные материалые, в зависимоссти от пленкообразующего вещества, делятся на пентафталевые, алкидные, акриловые, нитроцеллюлозные, глифталевые, эпоксидные и масляные [72, 158].

Еще одним показателем классификации лакокрасочных материалов является их назначение в зависимости от условий эксплуатации. Среди таких типов можно выделить атмосферостойкие, стойкие внутри помещения, водостойкие, специальные, бензостойкие, химостойкие, термостойкие, электроизоляционные и другие лакокрасочные материалы [158].

Также можно классифицировать лакокрасочные материалы в зависимости от применения на различных типах поверхностей.

Формирование лакокрасочного покрытия и его свойства

Лакокрасочное покрытие образуется при нанесении лакокрасочных материалов на поверхность. Для достижения необходимых свойств и характеристик по-

крытий необходимо производить подбор оптимальных типов лакокрасочных материалов и выполнять настройку технологических параметров процесса окрашивания, что в свою очередь, позволяет создать долговечное лакокрасочное покрытие, способное надежно функционировать в определенных условиях эксплуатации [38, 46, 355] (рисунок 1.15).

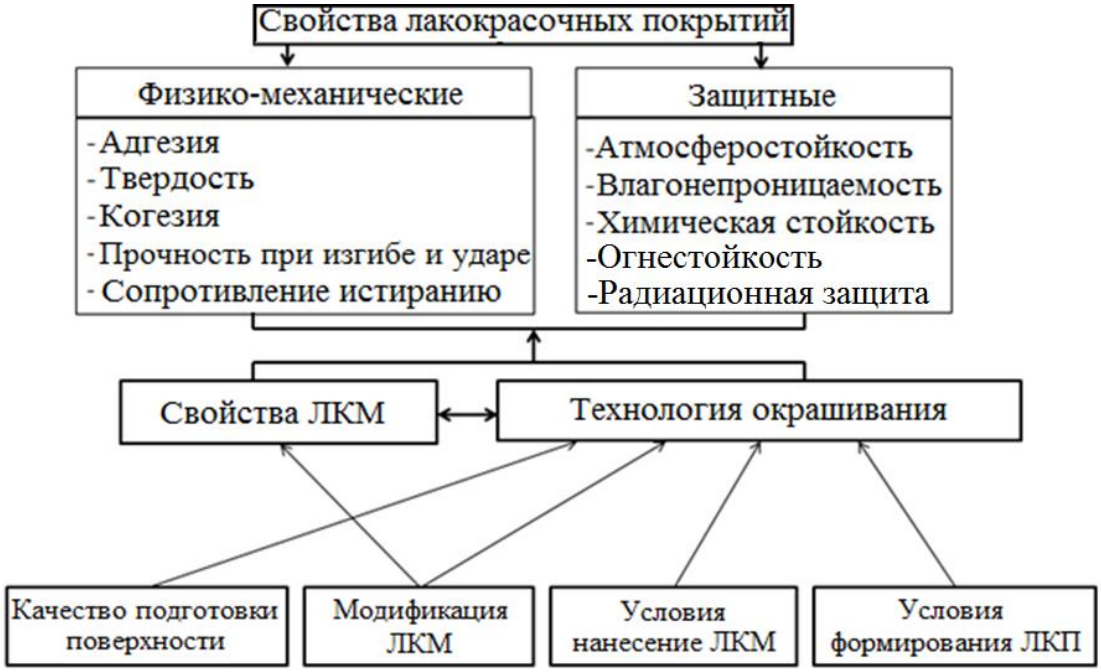


Рисунок 1.15 – Схема формирования свойств лакокрасочных покрытий

Важно отметить, что в зависимости от условий эксплуатации, лакокрасочные покрытия могут иметь различные свойства, которые формируются исходя из состава лакокрасочного материала и в частности пленкообразующего ввещества. Так, например, некоторые пленкообразующие полимеры обладают высокой прочностью и устойчивостью к воздействию внешних факторов, таких как атмосферные условия и химические вещества, что делает их идеальными для защиты металлических поверхностей [46, 60].

В различных условиях эксплуатации разные свойства принимают первостепенное значение [279]. Однако, критическое значение в качестве получаемого покрытия играет фактор подготовки поверхности перед нанесением, а также условия нанесения и образования лакокрасочных материалов [46]. Долговечность покрытий зависит от ряда физико-механических и защитных свойств. К физико-

механическим свойствам относятся адгезия, твердость, прочность при изгибе и ударе, эластичность, когезия, сопротивление истираемости и др. Защитные свойства включают в себя влагонепроницаемость, атмосферостойкость, химическую стойкость, огнестойкость, радиационную защиту и др. [46, 60, 71, 158, 318, 355].

Перед нанесением лакокрасочных материалов на поверхности часто применяют различные способы их подготовки, такие как механический, химический и термический. Но в большинстве случаев наиболее распространены механический и химический способы подготовки. Механический способ может осуществляться с помощью таких методов как ручная и механизированная обработка инструментами, гидроабразивная обработка, дробеструйная обработка, крацевание, шлифование и другие [33, 158]. Химический способ, в свою очередь, включает такие процессы, как травление и обезжиривание поверхности, применение различных противокоррозионных материалов, предварительную модификацию поверхностей различными составами и другие подготовительные процедуры [33, 158]. Эти методы помогают достичь высокой адгезии между окрашиваемой поверхностью и лакокрасочным покрытием, а также повышают его долговечность.

В условиях промышленных предприятий процесс подготовки поверхности обычно включает несколько этапов, позволяющих обеспечить качественное основание для последующего окрашивания. Во-первых, проводится удаление продуктов коррозии и старого лакокрасочного покрытия. Это необходимо для устранения поверхностных дефектов и обеспечения высокой адгезии нового покрытия. Затем производится удаление загрязнений, таких как пыль, грязь, масла и другие примеси. Это может быть достигнуто путем механического воздействия, химического обезжиривания или их комбинации. Обезжиривание поверхности осуществляется с целью удаления жировых и масляных остатков, которые также могут негативно влиять на адгезию покрытия. В некоторых случаях может быть необходимо, использовать сочетание механических и химических методов подготовки поверхностей для достижения наилучших результатов. Сочетание этих методов позволяет наиболее эффективно очистить поверхность и создать оптимальное основание для нанесения нового лакокрасочного покрытия. [158, 318].

Правильный выбор способа нанесения лакокрасочных материалов играет важную роль в формировании итоговых свойств покрытий. В промышленном производстве к наиболее распространенным способам нанесения относят пневматическое распыление, безвоздушное распыление, распыление в электрическом поле, окрашивание погружением или кистью [318].

В зависимости от выбранного способа нанесения лакокрасочных материалов могут быть получены различные классы покрытия [72]. Пневматическое распыление - это один из основных способов нанесения лакокрасочных материалов на промышленных предприятиях, с помощью которого возможно получить наивысший класс покрытия [67]. Оно осуществляется с помощью краскопультов, в которых материал под давлением подается через сопло и распыляется на поверхность. Пневматическое распыление позволяет получить покрытие высокого качества и равномерное распределение покрытия по всей поверхности. Этот способ нанесения обеспечивает хорошую адгезию и прочность покрытия [67, 72]. Большое количество грунтов и эмалей наносятся пневматическим распылением, что в свою очередь позволяет получать наиболее прочные покрытия по сравнению с другими способами [33].

Условия нанесения лакокрасочных материалов имеют высокое значение для достижения оптимальных результатов.. Нанесение большинства лакокрасочных материалов осуществляется в диапазоне температур от 15 и до 23 ˚С и относительной влажности воздуха 70–75 % [158].

При сушке покрытий необходимо учитывать температурный режим, который является важным технологическим параметром. Отверждение может происходить при естественных условиях, в которых покрытие высыхает при температуре от 5 до 25 ˚С в течение 18-24 часов. Также возможно искусственное отверждение, при котором нагрев покрытия осуществляется до более высоких температур (от 80 до 150 ˚С), что позволяет сократить время формирования покрытия [318].

При нанесении лакокрасочных покрытий также важно соблюдать оптимальную толщину покрытия. Производители лакокрасочных материалов указывают рекомендуемые значения толщины, которые следует соблюдать при прове-

дении работ. В тоже время исследования показывают, что с уменьшением толщины покрытия снижаются его защитные свойства. В случае увеличения толщины могут ухудшаться физико-механические свойства покрытия, что может привести к возникновению внутренних напряжений, микротрещин и снижению адгезионной прочности покрытий [158].

Таким образом, по результатам анализа исследований определены требования, предъявляемые к защитным покрытиям строительных металлоконструкций (таблица 1.4 и таблица 1.5). При предъявлении требований при разработке защитных покрытий особую значимость имеют также и показатели техногенной энергобезопасности (пожарная и радиационная безопасность), которые являются важными факторами в современных условиях конкуренции за энергоресурсы.

Таблица 1.4– Требования, предъявляемые к защитным покрытиям строительных металлоконструкций. Часть 1

Характеристика эксплуатации	**Тип объекта**	**Эксплуатационные качества**				
		Адгезия МПа	**Ударная прочность, кг/см^2**	**Твердость по Шору**	**Температура воспламенения, °С**	**Диапазон рабочих температур, °С**
С повышенными рисками к возгоранию	Производство с эксплуатацией огнеопасных материалов	≥2,5	≥40	60–70	>200	0–+200 и выше
	Производство с повышенным содержанием мелкодисперсного мусора и пыли	≥2,5	≥40	60–70	>200	0–+200 и выше
Подвергаемые технологическим воздействиям	Эксплуатация в условиях механических нагрузок (истирающее воздействие, ударные и др нагрузки)	>3	>60	70–90	≥150	–10–+150
	Эксплуатация в условиях высоких температур	≥3	≥40	60–70	≥150	–50–+150 и выше
Эксплуатируемые в атмосферных услови-	Эксплуатация в условиях перепадов температур, воздействия повы-	>3	≥50	60–70	≥120	–50–+100 и выше

Характеристика эксплуатации	Тип объекта	Эксплуатационные качества				
		Адгезия МПа	Ударная прочность, кг/см^2	Твердость по Шору	Температура воспламенения, °С	Диапазон рабочих температур, °С
ях	шенных и отрицательных температур, атмосферные осадки, высокая влажность и др					
Эксплуатируемые в условиях повышенного радиационного фона	Эксплуатация в условиях активного воздействия радиации	≥2,5	≥40	60–70	>100	–50–+100
	Эксплуатация в условиях солнечной радиации	≥3	≥40	60–70	≥120	–50–+100 и выше
Эксплуатируемые в условиях внутреннего климата	Эксплуатация в условиях повышенной концентрации отходов животноводства и т.п.	>3	≥40	60–70	>100	–10–+100
	Эксплуатация в условиях кислых и щелочных сред	>3	≥40	60–70	>100	–10–+100

Таблица 1.5 – Требования, предъявляемые к защитным покрытиям Строительных металлоконструкций. Часть 2

Характеристика эксплуатации	Тип объекта	Эксплуатационные качества			
		Защита от воздействия Радона при его концентрации в атмосфере (Бк/м^3)	Электрическая проводимость, См/м (антистатика, терморегуляция)	Стойкость к воздействиям солнечн радиации кВт*ч/м^2	Стойкость к воздействию щелочей и кислот (РН)
С повышенными рисками к возгоранию	Производство с эксплуатацией огнеопасных материалов	До 1000	10^{-11}–10^{-8}	–	4–8
	Производство с повышенным содержанием мелкодисперсного мусора и пыли	До 1000	10^{-8}–10^{-1}	–	4–8
Подвергаемые технологическим воздействиям	Эксплуатация в условиях механических нагрузок (истирающее воздействие, ударные и др нагрузки)	До 100	10^{-11}–10^{-8}	1–6	2–8

Характеристика эксплуатации	Тип объекта	Эксплуатационные качества			
		Защита от воздействия Радона при его концентрации в атмосфере (Бк/м^3)	Электрическая проводимость, См/м (антистатика, терморегуляция)	Стойкость к воздействиям солнечн радиации кВт*ч/м^2	Стойкость к воздействию щелочей и кислот (PH)
	Эксплуатация в условиях высоких температур	До 100	10^{-14}–10^{-11}	–	4–8
Эксплуатируемые в атмосферных условиях	Эксплуатация в условиях перепадов температур, воздействия повышенных и отрицательных температур, атмосферные осадки, высокая влажность и др	До 100	10^{-11}–10^{-8}	1–6	4–8
Эксплуатируемые в условиях повышенного радиационного фона	Эксплуатация в условиях активного воздействия природ. и техног. радиации	Более 1000	10^{-11}–10^{-8}	–	4–8
	Эксплуатация в условиях солнечной радиации	До 100	10^{-11}–10^{-8}	1–6	4–8
Эксплуатируемые в условиях внутреннего климата	Эксплуатация в условиях повышенной концентрации отходов	До 1000	10^{-11}–10^{-8}	–	2–13
	Эксплуатация в условиях кислых и щелочных сред	До 1000	10^{-11}–10^{-8}	–	2–13

1.5 Наномодификация как эффективный способ повышения эксплуатационной стойкости защитных покрытий строительных металлоконструкций

Чтобы получить лакокрасочные покрытия с определенными свойствами для различных условий эксплуатации, необходимо применять специальные лакокрасочные материалы, выпускаемые производителями (огнестойкие, атмосферостойкие, морозостойкие и др.), либо вводить в готовые лакокрасочные материалы модифицирующие добавки, содержащие, в том числе микро- и наноразмерные ча-

стицы. Эмали со специальными свойствами в несколько раз дороже классических лакокрасочных материалов. В то же время применение модифицирующих добавок в классических материалах может не привести к требуемому эффекту или приведет к удорожанию материала до уровня специальных. Однако решить эту задачу и получить лакокрасочный материал с высокими эксплуатационными показателями возможно путем применения наноразмерных материалов, которые уже при содержании в малых количествах (как правило, до 1 %), способны оказывать существенное влияние на эксплуатационные качества получаемых покрытий. В то же время, в ряде ситуаций применение мономатериалов (одного типа) может не оказать желаемого эффекта и не обеспечить требуемый уровень показателей свойств для будущих покрытий. В этом случае направлением, требующим развития, является использование бинарных и комплексных наноматериалов при модифицировании. При определенном сочетании разных типов наноматериалов, обладающих различными характеристиками, возможно добиться синергетического эффекта и комплексно улучшить эксплуатационную стойкость получаемых защитных покрытий, то есть получить покрытия, обладающие одновременно, например, высокими показателями механической прочности, химической стойкости, огнестойкости и др., при незначительных материальных затратах [150, 151, 156, 157, 193, 210, 266, 274, 344, 349, 357].

Наноматериалы – объекты, состоящие из атомов, ионов или молекул, имеющих размер не более 100 нм. Такие дисперсные частицы могут быть получены из металлов, минералов и их различных соединений. Благодаря малому размеру наночастицы имеют целый набор свойств, как от отдельных атомов, так и от массива материала, позволяющего осуществлять воздействия на другие материалы, смеси, растворы и пр., изменяя их технологические и эксплуатационные характеристики. При этом меняются и физические свойства вещества: тепло- и электропроводность, температура плавления и др. Показательным примером служит изменение температуры плавления. Так, золото в виде наночестиц размером 5–10 нм имеет температуру плавления на 250 °С ниже, чем у обычного рассыпного золота, плавящегося при 1064 °С [90, 358, 381, 392].

Уменьшение размеров частиц до наномасштаба имеет существенное влияние на формирование их физико-химических свойств и является одним из основных факторов, почему наночастицы так широко используются при создании функциональных наноматериалов [10, 186]. При достижении наноразмеров происходят значительные изменения как в химическом составе, так и в физических свойствах этих материалов. Так, температура плавления, теплоемкость и электропроводность могут сильно отличаться от свойств объемных материалов [11].

Также, наночастицы обладают различными оптическими, магнитными и электронными свойствами, которые становятся более выраженными с уменьшением размеров частиц. Оптические свойства наночастиц могут проявляться в форме плазмонных резонансов, возникновения квантовых эффектов и изменения цвета материала в зависимости от его размеров. Магнитные свойства наночастиц могут быть использованы для создания уникальных магнитных наноматериалов. Электронные свойства наночастиц могут быть регулируемыми и использоваться при создании электронных устройств малых размеров, которые успешно в настоящий момент применяются в различных областях [10, 186].

Эти изменения свойств наночастиц связаны с значительным увеличением поверхности в сравнении с объемом материала. В нанообъектах отношение поверхности к объему гораздо больше, чем у объектов обычных размеров. Это приводит к увеличению активной поверхности, что может в свою очередь приводит к улучшению каталитической активности, адсорбционных свойств и реакционной способности наноматериалов. Кроме того, большое значение удельность поверхности позволяет более эффективно взаимодействовать с другими материалами, а это открывает новые возможности в области нанотехнологий [131].

Доля атомов, находящихся в поверхностном слое наночастиц, значительно увеличивается по сравнению с микрочастицами. Это связано с тем, что поверхностные атомы имеют меньше связей с соседними атомами, в особенности на выступах поверхности, что приводит к их большой ненасыщенности связей [24, 176].

В связи с этим, в приповерхностном слое наночастиц возникают сильные

деформации кристаллической решетки, в которых может измениться даже тип решетки. Поверхность также является местом концентрации кристаллических дефектов. При уменьшении размеров частиц, концентрация структурных дефектов на их поверхности значительно возрастает. Такое увеличение концентрации дефектов может влиять на механические свойства наночастиц, такие как прочность и пластичность [176, 179].

Известно, что процессы деформации и разрушения преимущественно происходят в приповерхностном слое наночастиц по сравнению с их внутренними объемами. Этот факт существенно влияет на механические свойства данных материалов. Исследования указывают на то, что именно состояние поверхности и поверхностные дефекты являются определяющими факторами для понимания и управления механическим поведением наночастиц [179].

Эта особая роль поверхности наночастиц объясняет различия между наночастицами и свойствами массива или кристалла, содержащим большое количество атомов, поскольку реакции взаимодействия с участием твердых тел происходят на поверхности, а не в объеме. На поверхности атомы обладают значительно большей энергией, чем их соседи, расположенные внутри. В результате снижения размера частиц увеличивается удельная площадь поверхности и, соответственно, количество атомов на поверхности, а также поверхностная энергия. Особенно это проявляется при использовании катализаторов: частицы диаметром более 2 нм, в том числе обычное золото, совершенно не проявляют каталитической активности при окислении стирола, а нанесенные на поверхность TiO2 частицы диаметром в 1,4 нм являются эффективными катализаторами [24, 131].

Исследования, проведенные В.Г. Хозиным [348] и его соавторами, позволили выявить общую закономерность влияния наноматериалов различной химической природы на свойства различных строительных материалов (рисунок 1.16). В работе показано, что наноматериалы, такие как углеродные нанотрубки, металл-углеродные наночастицы и оксиды кремния, оказывают существенное влияние на технические свойства различных строительных материалов (полимерные, керамические и цементные).

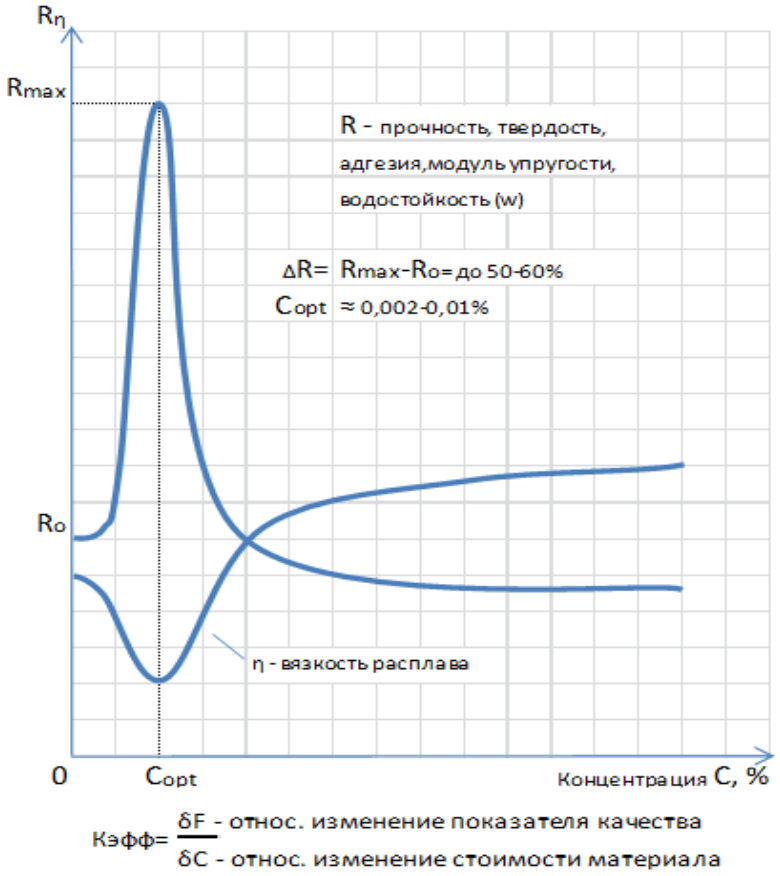


Рисунок 1.16 – Общая закономерность влияния наноматериалов различной химической природы на свойства материалов [348]

А одной из наиболее примечательных закономерностей, выявленных исследователями, является четко выраженная экстремальная концентрационная зависимость технических свойств материалов. Другими словами, существует определенная концентрация наноматериалов, при которой технические свойства различных материалов достигают максимального значения. Эта концентрация находится на уровне сотых и тысячных долей процента. С другой стороны, данное исследование показало, что вязкость материалов в жидком состоянии (например, в расплаве, растворе или суспензии) имеет минимальное значение при указанной оптимальной концентрации наноматериалов.

Исходя из этого, данная исследовательская работа подтверждает важность учета концентрации наноматериалов при их применении в строительных материалах и позволяет оптимизировать их технические свойства для достижения желаемых характеристик.

В 1991 году японским ученым профессором Сумио Лиджима были обнаружены углеродные нанотрубки. Так же, как и фуллерены, углеродные трубки имеют широкий спектр различных форм и структурных превращений [90, 132, 133, 183, 381, 392].

К достоинствам нанотрубок следует отнести их уникальные свойства: высокая электропроводность на уровне меди; низкая теплопроводность, как у алмаза; повышенная прочность волокна и др. Кроме того, нанотрубки, как и фуллерены обладают идеальной структурой. Первые промышленные партии углеродных нанотрубок были получены по плазменной технологии в плазменных реакторах, однако с годами технологии упростились, поэтому в настоящее время их производство налажено по менее затратным принципам.

Широкое применение углеродные нанотрубки нашли при производстве нанотранзисторов и различных зондов, а также при получении композиционных материалов с повышенными эксплуатационными качествами, что особенно необходимо для космической техники, авиации, приборов и различных устройств специального назначения.

В 2004 году учеными Англии (A. Geim) и России (К. Новосёлов) были выделены первые образцы графена с химической формулой $C_{62}P_{20,}$ являвшегося предшественником углеродных нанотрубок и фуллеронов.

Графен представляет собой двумерную разновидность углерода, которая имеет необычную структуру в виде соединённых в гексагональную решетку атомов, толщиной не превышающую один атом [132, 183, 381]. Графен имеет различные виды и обладает следующими уникальными свойствами: рекордно высокий показатель теплопроводности; удивительная лёгкость и прочность; высокие показатели к механическим воздействиям; гибкость материала, в сотни раз превосходящие тот же показатель для стальных изделий; высокий уровень электропроводимости; высокая температура плавления (более 3000 °С); инертность к кислотам и щелочам при обычных условиях; непроницаемость и прозрачность. Структура графена позволяет при объединении 3-х миллионов листовых заготовок графена иметь суммарную толщину готового массива менее 1 мм. Сегодня это

уникальное соединение применяется практически в каждой сфере промышленности, и везде оно рассматривается в качестве перспективного. Особенно актуально в области научных разработок, которые имеют ставят перед собой определенную цель – освоение новых технологий. В последние годы учёными освоены различные методы его получения: химическое охлаждение, реализуемое методом фазовых преобразований; «эпитаксиальное выращивание», осуществляемое в условиях вакуума; метод «механической эксфолиации».

Наряду с углеродными наночастицами интенсивно развивалась область производства наноматериалов из различных оксидов, минералов и металлов. К ним относятся диоксид кремния, оксид висмута, гидроксид магния, диоксид титана, оксид церия, оксид цинка и др. Основные свойства некоторых наноразмерных частиц приведены в таблице 1.6 [246, 326].

Таблица 1.6 – Характеристики наноразмерных частиц

Показатели покрытий	**УНТ**	**Диоксид титана**	**Оксид висмута**	**Оксид церия**	**Оксид цинка**	**Гидроксид магния**	**Диоксид кремния**
Размерность, нм	1,2–50	до 100	30–50	40–80	10–80	20–100	до 60
Насыпная плотность, кг/м^3	140–550	700–1000	4200–5000	1200–1300	400–450	300–600	80–320
Удельная поверх-ность, м^2/г	90–120	25–70	18–35	20–30	8–17	5–15	314–438

За последние годы сложились целые направления использования наноматериалов в различных сферах промышленности, что можно проследить на схеме (рисунок 1.17) [183]. Нанокластерами называются отдельные наночастицы, содержащие не более 1000 атомов, обладающие избирательной активностью при различных рецептурно-технологических параметрах.

При изучении процесса формирования разнличных типов наночастиц возможно выделить четыре основных категории наноматериалов, которые различаются по химическому составу и структурным особенностям: однофазные, многофазные, с одинаковыми и различными поверхностями раздела, а также матричные композиции. Кроме того, выделяют три категории структурных форм: слоистая,

столбчатая и равноосная (таблица 1.7) [341]. Путем комбинирования различных вариантов можно получить еще большее разнообразие структурных типов. Простейшим вариантом является случай, когда нанокристаллиты имеют одинаковый химический состав и одинаковые границы зерен. Этот случай характерен для чистых металлов с нанокристаллической структурой. Во второй группе находятся наночастицы с нанокристаллитами разного химического состава, включая многослойные структуры и системы. Третья группа включает наноматериалы с разными составами зерен и границ между ними. Четвертая представляет собой диспергированные компоненты, встроенные в матрицу сплава с другим химическим составом. Наноматериалы с различной структурой и химическим составом обладают разными свойствами и применимы в различных областях [183, 341, 381].

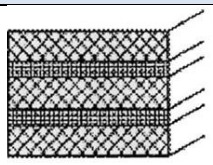
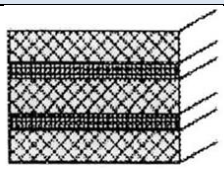
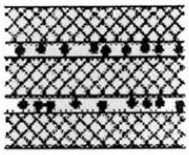
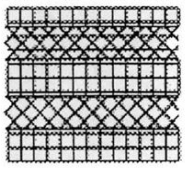
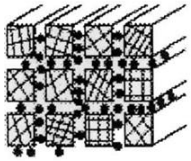
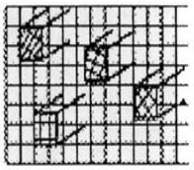
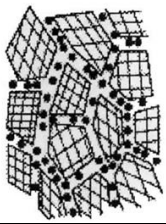
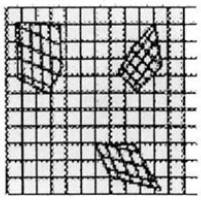


Рисунок 1.17 – Основные направления использования наноразмерных частиц

Особое место нанотехнологии занимают в современном строительстве ряда стран: Японии, США, Китая и стран Европы, в которых уровень использования наноматериалов превышает 25 %. Большинство современных строительных компаний при производстве композитных материалов используют наноматериалы.

При использовании наноматериалов в производстве могут быть достигнуты эффективность и повышенное качество материалов и изделий. Особое место в строительном комплексе занимают бетоны на минеральных связках, в которых применение нанотехнологий позволяет повысить прочность, коррозионную стойкость, водо- и морозостойкость, снизить затраты на материалы и конструктивные элементы за счет снижения расхода составляющих.

Таблица 1.7 – Классификация наночастиц по составу и форме структурных объединений

Форма кристаллитов	**Химический состав кристаллитов**			
	Состав кристаллитов и границ раздела одинаковый	**Состав кристаллитов различен**	**Состав границ и кристаллитов различен**	**Кристаллиты диспергированы в матрице различного состава**
Слоистая				
Волокнистая				
Равноосная				

Разработки современных ученых в России в области применения нанотехнологий и наноматериалов (Бурьянов А.Ф., Королев Е.В., Лесовик В.С., Логанина В.И., Матвеева Л.Ю., Низина Т.А., Строкова В.В., Ткачев А.Г., Урханова Л.А., Хозин В.Г., Чернышев Е.М., Яковлев Г.И. и др.) наравне с зарубежными имеют высокую значимость [1, 12, 27, 37, 41, 44, 47, 48, 49, 87, 114, 123, 129, 165, 171, 177, 180, 181, 194, 202, 208, 209, 222, 237 243, 291, 301, 305, 329, 339, 346, 348, 364, 367, 368, 401, 404, 418, 419].

Так, особое место занимают разработки наномодифицированных цемент-

ных систем, бетонов, гипсовых материалов, в которые для повышения их эксплуатационной надежности вводят различные наноматериалы [18, 40, 42, 123, 154, 156, 171, 301, 310, 354, 400, 404, 418]. Ввиду актуальности применения полимерных материалов в строительстве отдельным направлением является получение полимеров (эпоксидных, половинилхлорида и др.) с повышенной эксплуатационной стойкостью за счет введения в большинстве случаев углеродных наноматериалов [1, 12, 48, 49, 87, 118, 177, 180–182, 236, 256, 346–348, 368, 369]. Многие ученые также подтверждают и значимость повышения эксплуатационных характеристик для защитных лакокрасочных материалов [1, 6, 7, 36, 118, 120, 144, 145, 147–155, 161, 182, 188, 192, 200, 256, 310, 347], широко используемых в различных отраслях промышленности для защиты изделий и сооружений от коррозии и с целью придания им декоративного вида. Интенсивное развитие современных отраслей промышленности требует создания новых типов полимерных покрытий с улучшенными свойствами. Одним из подходов к решению этой проблемы является модификация уже существующих полимеров за счет применения наноматериалов.

Существует несколько методов применяемых для модификации пленкообразующих систем и лакокрасочных материалов с использованием наноматериалов, таких как углеродные нанотрубки, графен, диоксид кремния и другие. Эти наноматериалы вводят в связующие полимеры, такие как эпоксидные, силикатные, пентафталиевые, алкидные и другие, чтобы повысить различные эксплуатационные характеристики получаемых покрытий, такие как трещиностойкость, износостойкость, адгезия и огнестойкость и др. [1, 119, 144, 150, 151, 155, 156, 182, 310, 347, 357].

Модификация пленкообразующих систем с использованием наноматериалов имеет ряд преимуществ: Во-первых, это позволяет раскрыть потенциал новых покрытий и улучшить их характеристики. Во-вторых, данный подход экономически целесообразен, в виду того, что он предполагает модификацию уже существующих полимеров, а это в свою очередь сокращает издержки на синтез новых веществ. Таким образом, исследования, направленные на модификацию пленко-

образующих систем и лакокрасочных материалов наноразмерными модификаторами, являются перспективными и весьма актуальными [110, 316].

1.6 Выводы к главе 1

1. В соответствии с ГОСТ 23118-2019, ГОСТ 32290-2015, ГОСТ 34667.2-2020, СП 28.13330.2017, СП 2.13130.2020 защитные покрытия металлических конструкций, в зависимости от условий эксплуатации, должны иметь определенный набор свойств (атмосферостойкость, огнестойкость, химостойкость и др.) для обеспечения сохранности защищаемых объектов, в отдельных случаях здоровья и жизни людей.

2. Подробный анализ существующей методической базы по защите строительных стальных металлоконструкций и методам испытаний лакокрасочных материалов и защитных покрытий на их основе показал ее недостаточное развитие, которое заключается:

– в отсутствие полноценного описания и рекомендаций по выбору ЛКМ и ЛКП со специальными свойствами (тепловая защита, электрозащита, радиационная защита), что может приводить к сложностям при выборе лакокрасочных материалов и покрытий для специфиечских условий эксплуатации;

– в сложности оценки ряда специальных свойств, ввиду широкой универсальности существующего оборудования и оснастки, что на практике может приводить к выбору материалов несоответствующих условиям эксплуатации;

– в отсутствии достоверных и точных способов текущего контроля состояния покрытий в период их использования, что приводит к повышенным коррозионным потерям, в результате неверной оценки функциональности покрытий.

3. Фактическое обследование ряда зданий промышленных предприятий и выявленное текущее состояние их отдельных элементов показало, что во многих случаях не учтены все эксплуатационные факторы, воздействующие на поверхности стальных металлоконструкций и их защитных покрытий, что сокращает срок их службы в два-три и более раз. Одной из главных причин снижения срока службы строительных металлоконструкций является низкая адгезия защитных покры-

тий к металлу и слабое когезионное взаимодействие в покрытиях, что не позволяет формировать требуемый уровень показателей эксплуатационных характеристик для надежной защиты металлоконструкций

4. На коррозионную активность строительных металлических конструкций и их защитных покрытий в ряде случаев существенное влияние оказывают атмосферные воздействия (перепады температур, влажность, радиация и др.), механические нагрузки, химические агрессивные среды. Отдельные регионы отличаются повышенным радиационным фоном природного и техногенного характера и высокими рисками пожароопасности, что влияет на здоровье и безопасность людей. В свою очередь пожарная и радиационная безопасность – одни из основных показателей техногенной энергобезопасности, которая играет важнейшую роль в современных условиях конкуренции за энергоресурсы.

5. Для обеспечения повышенной эксплуатационной стойкости защитных покрытий строительных металлоконструкций одним из эффективных вариантов является модификация лакокрасочных материалов различными наноразмерными составами. Перспективным направлением, требующим развития, является использование бинарных и комплексных наноматериалов при модифицировании. При определенном сочетании разных типов наноматериалов, обладающих различными характеристиками, возможно добиться синергетического эффекта и комплексно улучшить эксплуатационные характеристики получаемых защитных покрытий строительных металлоконструкций, то есть получить покрытия, обладающие одновременно, например, высокими показателями механической прочности, химической стойкости, огнестойкости и др. при незначительных материальных затратах.

6. **Содержание главы соответствует паспорту специальности 2.1.5 Строительные материалы и изделия, в части пунктов:**

10. «Разработка новых и совершенствование существующих методов повышения стойкости строительных материалов, изделий и конструкций в условиях воздействия физических, химических и биологических агрессивных сред на всех этапах жизненного цикла».

17. «Развитие системы контроля и оценки качества строительных материалов и изделий».

2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ СТРОИТЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ

2.1 Системный подход к формированию долговечного лакокрасочного покрытия, отвечающего условиям эксплуатации

Современные темпы роста количества строительных конструкций и изделий, увеличение объема производств и направленность государства на быстрые и эффективные пути импортозамещения, ввиду политических обстановок в мире, ставят перед промышленностью ряд сложных задач, которые требуют применения современного научно-технического подхода.

Для эффективного развития строительного материаловедения, необходимо рассматривать его как часть общей теории композиционных материалов. В виду этого, для нахождения наиболее эффективного решения практических инженерных и технико-экономических задач, верно, использовать результаты фундаментальных исследований в области теоретического обоснования преобразования вещества и энергии, методологии моделирования и т.д. Различные работы исследователей [5, 20, 50, 80, 308, 313] содержат ценную информацию о применении фундаментальных наук в строительном материаловедении. За счет изучения этих работ воможно получить новые знания и обозначить перспективные направления для разработки и оптимизации строительных материалов с учетом наиболее современных методов и подходов.

К лакокрасочным покрытиям, как и другим композиционным материалам, предъявляются высокие требования в плане соответствия эксплуатационным условиям. В связи с этим при разработке лакокрасочных покрытий важно применять комплексные (системные) подходы, которые направлены на решение конкретных инженерных задач:

– процесс создания лакокрасочных покрытий без оптимизации их структуры и свойств является нецелесообразным и неэффективным с экономической точ-

ки зрения. По факту оптимизация должна быть нацелена на достижение требований к эксплуатации лакокрасочных покрытий на металлических конструкциях;

– с целью достижения оптимальных результатов необходимо проводить алгоритмизированные эксперименты и математическое моделирование, что позволит добиться оптимизации рецептурно-технологических решений. Таким образом, оптимальными должны быть как сами процессы создания лакокрасочных покрытий, так и процессы их экспериментального исследования и моделирования;

– оптимизация структуры, свойств и технологий создания композиционных материалов требует использования физико-химической механики и учета экономических критериев. В этом случае, для достижения оптимальных результатов необходимо учитывать закономерности структурообразования и особенности различных материалов. Моделирование различных рецептурно-технологических вариаций, основанное только на эмпирических данных и без учета физических закономерностей, может ограничиться только достижением локальных целей, недостаточных для общей оптимизации.

Таким образом, перед лакокрасочной промышленностью, в современных экономических условиях, стоит ряд технических задач:

– создание лакокрасочных материалов с повышенными физико-механическими свойствами, прежде всего адгезией, в виду того, что это основное свойство покрытия, отвечающее за его долговечность. Также и другие свойства: износостойкость, твердость, прочность при ударе, изгибе и др.;

– создание лакокрасочных материалов с повышенными защитными свойствами (морозостойкость, устойчивость к перепаду температур, устойчивость к УФ-излучению, химическая стойкость, огнестойкость и др.);

– создание лакокрасочных материалов со специальными качествами (устойчивость к радиационным загрязнениям, антистатичность теплозащитные и др.).

При этом должны быть выдержаны технико-экономические условия и ограничения, что в свою очередь, содержит в себе постановку новых задач, в частности:

– снижение трудозатрат при производстве лакокрасочных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами;

– уменьшение времени изготовления при интенсификации технологических процессов;

– снижение удельного расхода материальных и энергетических ресурсов без ухудшения качества продукции;

– интенсивная и экологичная утилизация отходов лакокрасочной промышленности;

– охрана природы и окружающей среды от разрушения и загрязнений, что является чрезмерно важным для лакокрасочной отрасли.

С целью обеспечения высоких показателей долговечности лакокрасочных покрытий важно учитывать и адаптировать их свойства для конкретных условий эксплуатации. Различные свойства лакокрасочных покрытий в зависимости от условий эксплуатации имеют разную значимость [158, 355].

Ключевым свойством покрытий является адгезия, то есть прочное сцепление покрытия с основой. Высокое значение показателя адгезии обеспечивает устойчивость покрытий к механическим и химическим воздействиям, предотвращает отслоение и образование трещин и т.д. Для достижения высокой адгезии необходимо правильно подготавливать поверхность перед нанесением покрытия, выбирать соответствующий грунт, эмаль и оптимальные параметры модификации выбранных материалов. Помимо адгезии, когезионные связи внутри самого покрытия также оказывают существенное влияние на его эксплуатационную стойкость. За счет когезии обеспечивается прочность связей в самом покрытии, а качество когезионных связей зависит от многих факторов, включая состав покрытия, применяемые материалы и методы нанесения и др. [46, 158, 355].

В связи с этим, свойства покрытий по связи с адгезией и когезией, возможно распределить на свойства, характеризующиеся адгезионно-когезионными связями (химическая стойкость, гидрофобность, стойкость к перепаду температур, морозоустойчивость, прочность к истиранию, ударная прочность, прочность на

изгиб, огнестойкость, теплопроводность, антистатичность, электропроводность) и на свойства, не зависящие от когезионно-адгезионных связей (стойкость к УФ-излучению, твердость, эластичность, дезактивируемость, степень блеска, цвет (оттенок), шероховатость) (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Схема влияния адгезии и когезии на свойства лакокрасочных покрытий

С учетом вышесказанного, управление параметрами свойств лакокрасочных покрытий позволяет достичь необходимой долговечности в зависимости от их условий эксплуатации. Однако важным условием является необходимость принимать во внимание фактор влияния адгезии и когезии на остальные свойства.

На основании вышеизложенного, актуально решать вопросы оптимизации составов лакокрасочных материалов для обеспечения покрытий заданными свойствами, которые в каждом конкретном случае будут определять долговечность покрытий. При этом необходимо учитывать влияние адгезионно-когезионных связей на формирование свойств лакокрасочных покрытий.

С целью решения вышеперчисленных задач актуально применение вероят-

ностно-статистической концепции анализа и оптимизации инженерных решений в области строительного материаловедения и технологий, которая представляет собой мощный инструмент, позволяющий находить ответы на многие вопросы. Данная концепция объединяет системный подход, многофакторное моделирование и алгоритмизированное планирование эксперимента с физико-химической механикой и общей теорией композиционных материалов [308].

Применение системного подхода позволяет рассматривать все компоненты и факторы, влияющие на долговечность покрытий, и учитывать их взаимодействие между собой. Это, в свою очередь, позволяет более полно и точно оценить влияние каждого фактора на свойства покрытий и оптимизировать их параметры.

Решение задач оптимизации лакокрасочных покрытий за счет математического многофакторного моделирования позволит спрогнозировать долговечность лакокрасочных покрытий для различных условий эксплуатации без материальных и временных затрат связанных с их испытаниями.

Для лакокрасочных покрытий адаптируется системный подход изготовления композиционных материалов, очень важный для развития современного материаловедения и прогрессивных технологий [308].

Системный подход строится на трех важных аспектах, применяющихся в задачах анализа и оптимизации:

– материал $О_м$. (материал как конечная продукция, передаваемая строителям);

– технология $О_т$ (технологии в промышленности, производящей материалы и конструкции);

– разработка и исследование $О_н$ (процессы разработки и исследования материалов и технологии как основы научно-технического прогресса в данной отрасли).

Данные аспекты можно представить в качестве частного случая при рассмотрении технологии создания лакокрасочных покрытий:

– материал $О_{лкп}$ – конечная продукция, представляющая из себя лакокра-

сочное покрытие;

– технология $О_т$ – технологии получения лакокрасочных покрытий;

– разработка и исследование $О_н$ – процессы исследования свойств лакокрасочных материалов и покрытий, разработка составов лакокрасочных материалов, позволяющих получать долговечные лакокрасочные покрытия с определенным набором свойств.

В представленном контексте объекты ($О_{лкп}$, $О_т$, $О_н$) рассматриваются как системы, функционирующие в определенном направлении. Их поведение оценивается путем учета M выходных факторов или откликов, образующих вектор Y_j, который представляет поведение системы в каждый момент времени τ. Значения Y_j находятся в пределах от Y_{jmin} до Y_{jmax} для каждого j от 1 до M [308].

Приниципиальное изменение и поддержание поведения системы в стационарном состоянии при воздействии внешней среды осуществляется за счет управления уровнями входов или факторов X_i. Эти входы образуют K-мерный вектор, который может быть изменен в пределах факторного пространства, определенного границами X_{imin} до X_{imax} для каждого i от 1 до K. Границы задаются объективными возможностями фактора или нормативными значениями [308].

Таким образом, описанная концепция предполагает, что управляемые объекты функционируют в соответствии с определенными закономерностями, а изменение и поддержание их поведения обеспечивается через управление входными параметрами или факторами. Это, в свою очередь, позволяет поддерживать стабильность и целенаправленность работы системы в условиях внешних воздействий.

Относительно однородные с точки зрения целей анализа и оптимизации входы X_i и выходы Y_j целесообразно выделять в некоторые группы-подсистемы. На рисунке 2.2 схематично представлена взаимосвязь между основными подсистемами технологии создания лакокрасочных покрытий. На блок-схеме технология представлена в виде сложной системы, в которой выделено, пять групп рецептурно-технологических факторов лакокрасочных материалов и три группы экс-

плуатационных факторов лакокрасочных покрытий (X_i–входные факторы). Блок-схема является адаптированным вариантом факторной системы технологии создания композиционных материалов [308] и учитывает специфику и особенности присущие технологии создания лакокрасочных покрытий.



Рисунок 2.2 – Факторная система технологии создания лакокрасочных покрытий

Подсистема 1. Входные рецептурно-технологические факторы лакокрасочных материалов:

– $X_м$ – параметры режима модификации, направленного на улучшение структуры и свойств лакокрасочного материала. Один из основных факторов, влияющих на долговечность производимого покрытия. Модификация лакокрасочных материалов предусматривает на этапе его приготовления к работе введе-

ние в состав материала определённого количества модификаторов направленного действия, что обеспечит получение требуемых свойств будущего лакокрасочного покрытия;

– $X_н$ – параметры нанесения лакокрасочных материалов. Под этими параметрами понимаются все рабочие режимы при нанесении материалов на окрашиваемую поверхность (способ нанесения, количество слоев, скорость, давление и др.);

– $X_{пм}$ – параметры полимеризации, то есть параметры приводящие лакокрасочный материал в лакокрасочное покрытие (из жидкого состояния в отвержденное). К ним относятся процессы сушки;

– Хпр – параметры приготовления лакокрасочных материалов. К этим параметрам относятся все этапы, связанные с приготовлением лакокрасочных материалов (пропорции смешивания готовых компонентов лакокрасочных материалов при их приготовлении к работе, режимы смешивания, вязкость приготовленного составов, условия в помещении и др.);

– Хки – параметры качества исходного лакокрасочного материала (наличие примесей, однотонность, вязкость и др.).

Подсистема 2. Входные эксплуатационные факторы лакокрасочных покрытий:

– $X_э$ – параметры условий эксплуатации лакокрасочных покрытий, которые определяют применимость покрытий в каждом конкретном случае.

– $X_к$ – конструктивные параметры лакокрасочных покрытий. Характеризуют такие параметры покрытий как толщина, цвет, масса, плотность и другие. Также оказывают влияние на долговечность получаемого покрытия. Данный фактор зависит от рецептурно-технологических факторов.

– $X_и$ – параметры условий исследования лакокрасочных покрытий (контроля качества покрытий, испытаний свойств и др.). Эти параметры оказывает значительное влияние на правильность (отсутствие систематических ошибок) и точность (минимизация случайных ошибок) информации [313] о свойствах полу-

чаемых лакокрасочных покрытий, по которой возможно сделать вывод о применимости покрытия и регулировании рецептурно-технологических факторов лакокрасочных материалов. Существенное значение параметры $X_и$ имеют при определении нормативных значений качества лакокрасочных покрытий для конкретных условий эксплуатации. Учет этих параметров особо необходим при решении задач моделирования и оптимизации.

На схеме (рисунок 2.2) стрелками показано прямое и обратное влияние факторов на качество лакокрасочных материалов и покрытий. Обратное подразумевает влияние на выбор факторов X значений необходимых для получения определенных свойств лакокрасочных покрытий, что особо важно учитывать при работе малярам-технологам.

Наиболее значимое взаимовлияние между факторами изображено штрихпунктирными линиями. Иерархическая структура влияния входных факторов X_i на выходные Y_j отражена в расположении их по вертикали (степень важности факторов определена для обозначения наиболее значимых факторов, изменяя параметры которых, возможно управлять долговечностью получаемого покрытий).

Неверный выбор параметров вышестоящих факторов может привести к нулевому эффекту от оптимизации нижестоящих факторов (например, неверный режим смешивания модифицирующих добавок нарушает структурообразование и показатели свойств получаемых лакокрасочных покрытий).

Выходные факторы системы (Y_j) образуют четыре иерархически связанные группы, в совокупности характеризующие качество лакокрасочного покрытия:

– $Y_т$ – технологические показатели качества лакокрасочного материала, необходимые для оценки воздействия факторов нижних уровней на последующие процессы (операции) создания лакокрасочных покрытий, например влияние $X_{ки}$ на $X_{пр}$. Одними из важнейших показателей $Y_т$ являются однородность материалов и вязкость, которые будут в значительной степени влиять на процессы нанесения и полимеризации лакокрасочных материалов;

– Y_s – структурные показатели лакокрасочного покрытия. К ним относятся показатели характеризующие наличие/отсутствие в покрытии несплошностей (трещины, поры), включений и их размеров, межмолекулярную прочность (когезия), величину шероховатости покрытия и др.;

– Y_o – показатели качества, характеризующие выполнение лакокрасочным покрытием основного назначения на применяемой поверхности (конструкции). В данном случае предусматривается применение соответствующих лакокрасочных материалов эффективных и целесообразных по технико-экономическим критериям для данных условий эксплуатации [50];

– Y_α – вероятностные показатели качества и долговечности лакокрасочного покрытия. Показатели, определяющие долговечность будущего лакокрасочного покрытия в результате варьирования показателей факторов. Наиболее информативный фактор, позволяющий судить о долговечности лакокрасочного покрытия.

Анализ факторной системы (рисунок 2.2) показывает, что число *N* факторов *X*, влияющих на результаты работы системы выходных факторов *Y*, достаточно велико. Однако, как правило, целенаправленное изменение системы *Y* ведется по ограниченному числу *K* тех факторов, которые, наиболее существенно влияют на тот или иной критерий оптимизации управления системой (в данном случае наиболее влияющие факторы на получаемые свойства лакокрасочных покрытий).

Остальные N – K факторы, вместе с воздействиями внешней среды, образуют группу случайно-изменяющихся факторов ξ. Каждому моменту времени τ в управляемой системе соответствует К-мерный вектор Х (определенный Х фактор), а разным моментам времени N_τ – матрица X_τ размера $N_\tau \cdot К$. При наличии в технологии создания лакокрасочных покрытий группы случайно изменяющихся факторов ξ, возможно говорить о поведении системы как стохастической (вероятностной) в которой случайный характер действует с необходимостью, а также в значительной мере определяет причинно-следственные связи [50]. Тогда выходные факторы Y_j можно назвать случайными величинами, в описании которых входят законы их распределения или оценки распределений [5, 20].

Для решения оптимизационных задач композиционных материалов известно уравнение состояния, где каждый из выходов системы Y_j связан с факторами X зависимостью [308]:

$$\Psi (Y_j, \Theta_\Psi, X_\Psi, \tau_\Psi, \xi_\Psi) = 0 \quad (2.1)$$

где Y_j – выходы системы;

Θ_Ψ – константы (коэффициенты);

X_Ψ – полный набор факторов;

τ_Ψ – моменты времени, которым характерны определенные состояния факторов;

ξ_Ψ – случайные величины (законы распределения случайных величин).

Уравнение 2.1 возможно применить для решения оптимизационных задач для лакокрасочных покрытий, как для системы частного случая, в результате построения математической модели вида

$$F (Y_j, \Theta, X, \tau, \xi) = 0 \quad (2.2)$$

Построение математической модели оптимизации лакокрасочных покрытий с применением уравнения (2.2) позволит решать различные задачи для нахождения оптимальных составов лакокрасочных материалов для различных условий эксплуатации.

При разработке модели необходимо пользоваться факторной системой технологии создания лакокрасочных покрытий (рисунок 2.2) и выбирать наиболее значимые входные факторы, оказывающие влияние на качество получаемого покрытия, так как блок-схема дает четкое представление управление какими из факторов позволит получить наибольший эффект при разработке долговечного лакокрасочного покрытия. Наиболее значимым входным рецептурно-технологическим фактором для решения задачи повышения долговечности лакокрасочных покрытий является Хм, характеризующий параметры модификации лакокрасочных материалов, учитывая это и взаимовлияние на него других факторов просматривается перспектива эффективного решения данной задачи.

Для построения математической модели разработки нового лакокрасочного покрытия, отвечающего требованиям и условиям эксплуатации, возможно применять, принятую в кибернетике и широко распространенную в технике идею «чер-

ного ящика», под которой понимается абстрактная кибернетическая система, в которой доступны внешнему наблюдению и, следовательно, могут быть изменены только параметры «входа» ($X_м$, $X_н$, $X_{пм}$, $X_{пр}$, $X_{ки}$, $X_э$, $X_к$, $X_и$) и «выхода» ($Y_т$, Y_s, $Y_о$, $Y_α$), а внутренняя структура неизвестна [79, 130, 162, 261, 296].

Таким образом, применяя вышеизложенный системный подход к формированию долговечных лакокрасочных покрытий, возможно осуществлять оценку покрытий по всем технологическим, эксплуатационным и декоративным требованиям.

2.2 Образование сетчатых структур как основа повышения эксплуатационной стойкости лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций

Для создания лакокрасочных покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами необходимо уделять особое внимание образующимся в результате межмакромолекулярным реакциям.

Классические лакокрасочные покрытия, как правило, представляют собой полимеры линейной структуры. За счет протекания межмакромолекулярных реакций возможно соединение исходных линейных полимеров и как следствие образование сетчатых структур. В случае взаимодействия между собой разных макромолекул полимера – по функциональным группам или посредством би- и более функциональных низкомолекулярных веществ, возникают химические связи в структурах между разными макромолекулами. В результате создается новая система химически связанных друг с другом макромолекул, которые теряют способность растворяться и необратимо проскальзывать друг относительно друга, т.е. теряют способность к необратимым пластическим деформациям. Как правило, в образовавшихся при этом сетчатых структурах резко улучшаются механические свойства [135].

Образование сетчатых структур в полимерах возможно двумя способами.

Первый способ – сшивание исходных макромолекул. Образование сетчатых структур полимеров, в том числе лакокрасочных покрытий возможно за счет

реакций протекающих внутри одной макромолекулы, что приводит к образованию циклов в макромолекулах, сильно меняющих структуру и основные свойства, как исходных макромолекул, так и сеток на их основе.

Межмолекулярные реакции в полимерных материалах играют важную роль при формировании и изменении их свойств. Формирование связей между макромолекулами полимера позволяет создавать сетчатую структуру, которая характеризует, как правило, повышенную прочность, устойчивость к разрушению и другие полезные свойства получаемого материала. Такие сетчатые полимеры обычно используются при производстве эластомеров, резин и других материалов, требующих гибкости и стойкости к деформациям.

Второе направление характеризует протекание межмолекулярных реакций в полимерах и связано с взаимодействием низкомолекулярных веществ с полимерными макромолекулами. В этом же случае, низкомолекулярные вещества, такие как добавки или реагенты, могут вступать в химическую реакцию с функциональными группами полимера, что приводит к изменению его свойств и структуры.

Для лакокрасочных покрытий, использование второго способа позволяет работать с уже готовыми лакокрасочными материалами, не требуя изменений на этапе их производства. Это обеспечивает гибкость и удобство в использовании, в виду того, что возможно изменять свойства и структуру будущих покрытий, за счет предварительной работы (перед непосредственным применением) с уже готовыми лакокрасочными материалами.

Суть такого способа заключается в образовании сетчатых структур из исходных молекул полимера, то есть превращение полимера одного качества в другое: исходный полимер характеризуется определенными механическими и другими свойствами и до образования в нем сетчатой структуры. Сетчатая же структура изменяет этот комплекс свойств, повышая механические показатели, устойчивость к повышенным температурам, действию растворителей, агрессивных сред и др.

Второй способ – получение сетчатых структур полимеров из мономеров или олигомеров и он может быть использован на этапе приготовления лакокра-

сочных материалов. В таком случае происходит прямое образование полимерных сетчатых структур из низкомолекулярных веществ. При ступенчатых реакциях синтеза полимеров из мономеров или олигомеров с концевыми функциональными группами происходит образование разветвленных структур, которые затем могут перекрещиваться, образуя сетчатые структуры полимера. Таким образом, возможно получить лакокрасочные покрытия с высокими механическими и другими свойствами, обладающими нужными функциональными характеристиками.

В соответствии с этими различиями в процессах получения сетчатых структур полимеров, первый способ получения сетчатых структур имеет большую практическую значимость, так как без существенного вмешательства в технологический процесс производства лакокрасочных материалов, применяя дополнительные технологические операции при приготовлении лакокрасочного материала перед применением возможно добиться повышения комплекса эксплуатационных качеств лакокрасочных покрытий.

В связи с этим, далее будут рассмотрены пути получения сетчатых полимеров, в том числе лакокрасочных покрытий, по первому способу, за счет сшивания исходных макромолекул.

Известно 3 способа получения сетчатых структур за счет сшивания исходных макромолекул [145]:

– реакции функциональных групп исходных макромолекул друг с другом и реакции низкомолекулярных реагентов, содержащих функциональные группы, по функциональным группам, расположенным вдоль макромолекулярных цепей;

– сшивание насыщенных и ненасыщенных полимеров пероксидами и излучениями высоких энергий (пероксидное и радиационное сшивание);

– сшивание ненасыщенных эластомеров серой и ускорителями (вулканизация).

При анализе вышеприведенных способов, к лакокрасочным покрытиям, возможно отнести только первые два, так как третий способ является применимым при производстве резинотехнических изделий.

Первый способ осуществим при модификации лакокрасочных покрытий различными микро- и наноматериалами.

Второй способ получения сетчатых структур подразумевает применение ускорителей сушки покрытий, в частности излучениями высокой энергии. Известно, что одним из самых эффективных способов сушки лакокрасочных покрытий, при котором получаются прочные межмолекулярные связи, является инфракрасная сушка [81, 321].

Сетчатые структуры полимеров характеризуются тем, что их макромолекулы связаны между собой не только физически, но и химически. Данный факт обозначает влияние структурности полимеров как на их механические, так и на термические и химические свойства. Так, присутствие химических связей между макромолекулами позволяет им образовывать трехмерные сетки, которые обладают структурной устойчивостью и необратимостью перемещений. Такие полимеры обычно обладают высокой термостойкостью, устойчивостью к растворителям и химическим веществам [81, 145].

Структурные характеристики сетчатого полимера, образованного путем сшивания его исходных линейных изолированных макромолекул характеризуется следующим образом (рисунок 2.3): участок соединения макромолекул поперечными химическими связями называется узлом сетки или поперечной связью. Каждый узел оканчивается двумя сшитыми звеньями двух разных макромолекул полимера. Если размер поперечной связи совпадает с размером элементарного звена макромолекулы полимера, т.е. проявляет себя как жесткое структурное образование, то понятия узла сетки и поперечной связи совпадают. Если же поперечная связь по размеру существенно больше размера элементарного звена и сегмента, то узлами сетки называются сшитые звенья, т.е. число узлов вдвое больше числа поперечных связей.

Определяющей характеристикой сетчатой структуры полимера является молекулярная масса, или размер участка цепи между двумя сшитыми звеньями (узлами). От размера этих участков зависит проявление свойств индивидуальных макромолекул в сетчатой структуре полимера. Если эти участки значительно

больше размеров сегмента макромолекулы то сетчатый полимер сохранит, в принципе, основные свойства, присущие исходному полимеру (например, высокоэластичность, химическая стойкость). Такой сетчатый полимер будет ограниченно набухать в характерных для исходного полимера растворителях. Если же размер участка цепи между сшитыми звеньями (узлами) близок к размеру сегмента или меньше его, то свойства исходного полимера существенно изменяются: резко падает гибкость цепи, и, следовательно, уменьшаются высокоэластические свойства, снижается или теряется способность к набуханию в растворителях данного полимера.

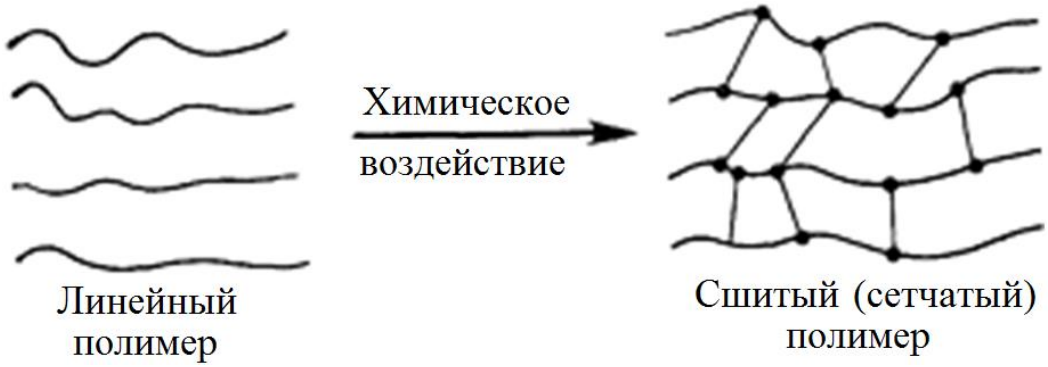


Рисунок 2.3 – Схема формирования сетчатого полимера

Концы полимерной сетки, пребывающие в свободном состоянии и которые не участвовали в химических связях, оказывают значительное влияние на формирование механических свойств сетчатого полимерного материала. Эти свободные концы при деформации полимера оказываются подвергнутыми наименьшей нагрузке и могут служить источником дефектов в структуре, снижая прочность и устойчивость всего полимера. Данное обстоятельство связано с тем, что свободные концы сетки обладают большей подвижностью и могут испытывать более интенсивные деформации и растяжения в сравнении с участками полимера, вовлеченными в сетку.

Таким образом, взаимосвязь между хаерактрным показателем сшивки полимера - индексом сшивания и механическими свойствами сетчатого полимера может быть сложной и зависит от многих факторов, таких как тип полимера, условия синтеза и деформации, концентрация свободных концов сетки и других

параметров. Оптимальный показатель индекса сшивания для достижения наилучших механических свойств может варьироваться для разных полимерных систем.

Исходя из вышесказанного, индекс сшивания (y) представляет собой величину, характеризующую количество химических связей, образованных между макромолекулами в сетчатой структуре полимера (формула 2.3). Как правило, он выражается в процентах и указывает на степень сшивки полимерных цепей. Чем выше значение индекса сшивания, тем большее колличество связей образуется между макромолекулами, что ведет к более прочной и устойчивой сетчатой структуре.

$$y = \frac{\text{Mo}}{\text{Mc}}, \qquad (2.3)$$

где M_o – исходная средняя молекулярная масса полимера в момент его сшивания; M_c – средняя молекулярная масса отрезка между сшитыми звеньями (узлами сетки).

Для сетчатой структуры полимера, которая сформирована из исходных линейных макромолекул, можно представить зависимость между параметрами в следующем виде:

$$V = b - N_c, \qquad (2.4)$$

Исходя из этого, число узлов сетки (V) зависит от разницы между общим числом макромолекул (b), которые образуют сеточную структуру, и числом сегментов цепей между узлами (N_c). Предполагается, что каждая макромолекула образует два свободных конца, которые по итогу становятся узлами сетки. Узлы сетки связаны друг с другом при помощи сегментов цепей.

Таким образом, число свободных концов равно удвоенному числу макромолекул, которые служат узлами сетки. В случае если сетка плотно связана ($N_c >> b$), то влиянием свободных концов на ее структуру можно пренебречь. В данной ситуации число сегментов цепей N_c будет определяться числом узлов сетки и что характеризует основные свойства сеточной структуры. Модуль сдвига или упругость подобной сетки будет пропорционален числу сегментов цепей или числу

узлов сетки.

Эти состояния будут справедливы для сетчатых структур, в которых взаимодействие между молекулами в области между узлами незначительно и не влияет на свойства эластомеров. Однако, если взаимодействие между сегментами цепей сетки существенно, например, для пластиков или волокон, то оно будет оказывать значительное влияние на механические свойства сетки, и это следует учитывать. В таких случаях модуль сетки будет определяться физическими силами взаимодействия между молекулами, и тогда число химических узлов не будет оказывать влияния на его величину. При повышении температуры силы взаимодействия между молекулами преодолеваются, и механические свойства сетки будут определяться числом химических поперечных связей, т.е. узлов сетки. [81, 145, 321].

Для определения структурности полимера (степени и характере образовавшихся связей) одним из наиболее информативных способов является ИК-спектрометрия, которая позволяет получать очные данные о строении макромолекул полимера, а также о характеристиках межмолекулярных связей [3, 167].

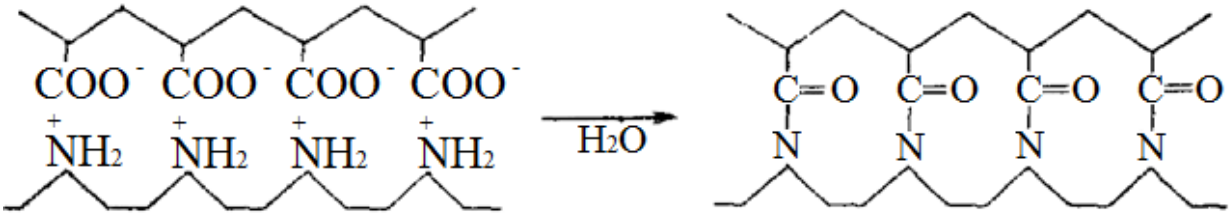
Ниже приведены характерные реакции, показывающие варианты формирования сетчатых структур полимеров.

Межмакромолекулярные реакции функциональных групп макромолекул друг с другом. Межмакромолекулярные реакции между функциональными группами макромолекул существенно влияют на образование различных связей и структур в полимерных материалах. Такие реакции могут проходить как в растворе, так и в массе макромолекул и также могут приводить к образованию разнообразных химических связей, таких как ионные, водородные или ковалентные связи [244].

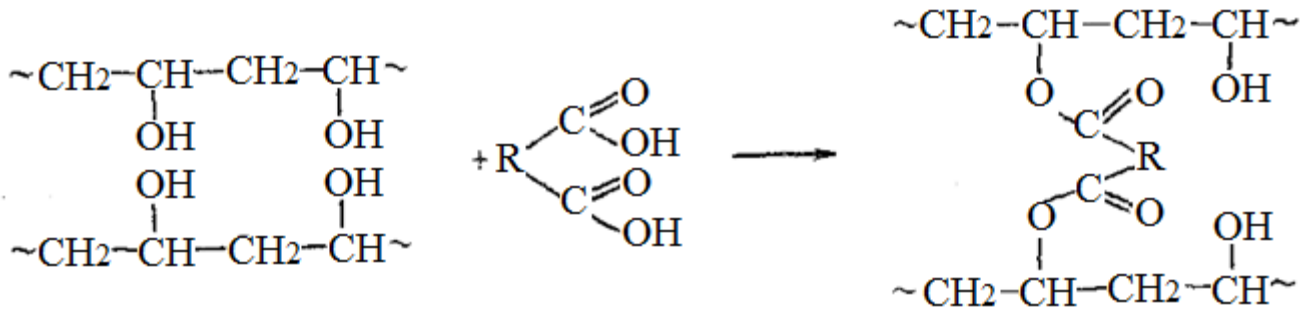
Как вариант, можно рассмотреть реакцию между полиакриловой кислотой и полиэтиленамином. В результате такой реакции образуются полиэлектролитные комплексы, где полиакриловая кислота и полиэтиленамин взаимодействуют и образуют структуру с общими свойствами обоих полимеров. Такая реакция может

происходить как в твердой фазе, так и в растворе, и подвержена влиянию таких факторов, как температура, концентрация реагентов и растворителя, pH-условия и другие.

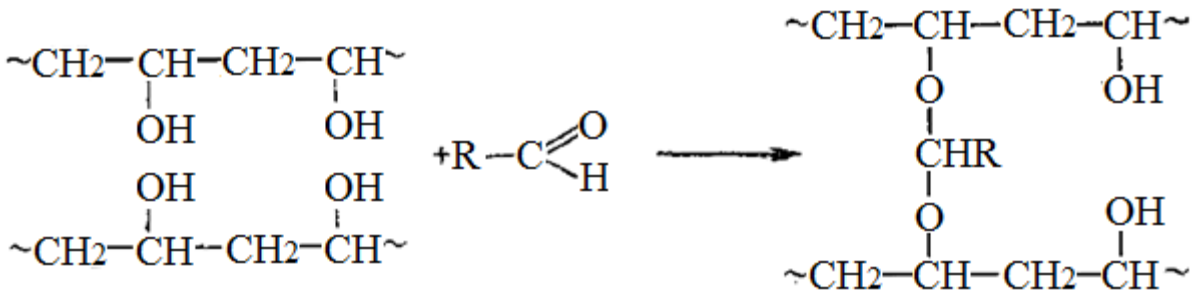
В то же время, следует отметить, что такая реакция не образует сетчатую структуру. Для формирования сетчатой структуры необходимо, чтобы химически связывались несколько макромолекул в рамках одной реакции, что приводит к образованию межмолекулярных перекрестных связей. А в случае реакции между полиакриловой кислотой и полиэтиленамином, химическое связывание происходит только между двумя соседними макромолекулами и требует полного структурного соответствия.



Реакции низкомолекулярных реагентов, содержащих функциональные группы, по функциональным группам макромолекулярных цепей. К таковым реакциям можно отнести, как вариант, реакцию поливинилового спирта с двухосновными низкомолекулярными кислотами или реакции полиакриловой кислоты с низкомолекулярными гликолями.



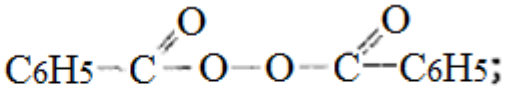
Для покрытий на основе лакокрасочных материалов сшивание из макромолекул происходит в подобном виде: в процессе сшивания молекул, образуются поперечные связи между молекулами, количество которых и влияет на формирование свойств всей системы.

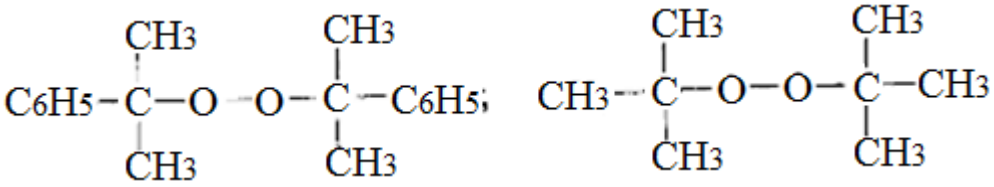


Реакции сшивания полимеров за счет излучения высоких энергий. Такой способ является эффективным для образования поперечных связей между молекулами полимера. Данные реакции позволяют улучшить механические и термические свойства полимерных материалов, а также обеспечить повышенную стойкость к различным воздействиям [244].

Процесс сшивания полимеров с использованием излучения высоких энергий включает воздействие указанных источников излучения на полимерный материал. Так, например, УФ-излучение может активировать фотоинициаторы, которые, в свою очередь, инициируют реакции сшивания молекул полимера. Электронные лучи и гамма-излучение также способны вызывать сшивание полимеров путем образования радикалов и следующих за ними реакций образования поперечных связей.

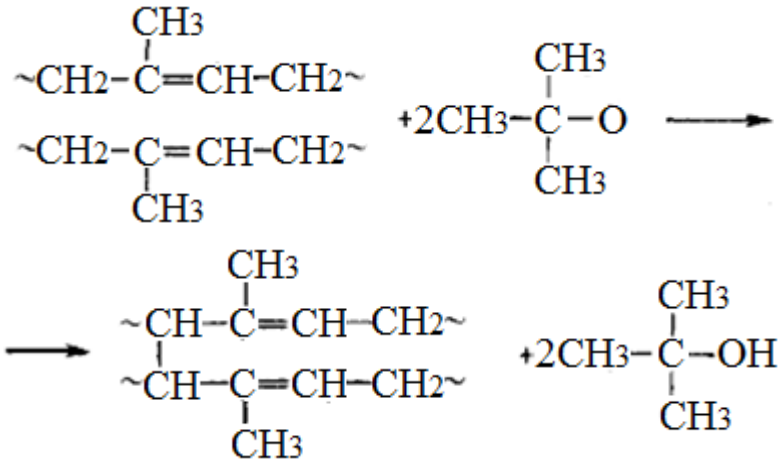
В то же время одним из наиболее распространенных примеров реакций сшивания полимеров с использованием излучения высоких энергий является нагрев углеводородных полимеров с органическими пероксидами. В результате такой реакции происходит разрушение пероксида и образование активных радикалов, которые в свою очередь реагируют с молекулами полимера, образуя поперечные связи между ними. А это обстоятельство позволяет увеличить прочность и устойчивость полимерного материала. Органические пероксиды, например, пероксид бензоила, дикумила или дву-трет-бутила, обладают способностью превращаться в активные радикалы при воздействии тепла или УФ-излучения. Соответственно эти радикалы вступают в реакцию с макромолекулами полимеров и образуют новые связи между ними. Таким образом, происходит образование поперечных связей, которые укрепляют структуру полимера и придают ему новые свойства:





При прогреве цис-1,4-полиизопрена с пероксидом дву-грег-бутила при 160 °С наблюдается количественная реакция сшивания полимера. В этом случае пероксид дву-грег-бутила разлагается, образуются активные радикалы, вступающие в реакцию с молекулами полиизопрена.

В процессе реакции сшивания образуются поперечные связи между молекулами полимера, формируя сетку, а число узлов сетки возможно рассчитать, исходя из количества выделенного трет-бутанола:



Таким образом, образование сетчатых структур в полимерах приводит к значительным изменениям их свойств. Количество и распределение узлов в сетке, а также длина отрезков между узлами, играют важнейшую роль в определении механических свойств сетчатых полимеров.

Одним из основных методов образования сетчатых структур является реакция сшивания полимерных молекул в единую систему. Для этой цели могут использоваться различные типы соединений с функциональными группами, способными претерпевать реакции сшивания. Такие реакции могут быть индуцированы различными типами излучения высокой энергии.

Помимо этого, еще одним методом формирования сетчатых структур являются реакции мономерных и олигомерных соединений. В таком случае, одно из соединений должно содержать более двух реакционноспособных функциональных групп, чтобы образовать сетчатую структуру. Примером такой реакции может быть поликонденсация, где мономеры содержат функциональные группы, способные образовывать связи, приводящие к образованию сетчатой структуры.

В свою очередь, механические свойства сетчатых полимеров зависят от различных параметров структуры. Например, увеличение числа цепей и узлов в сетке обычно приводит к повышению прочности материала. Кроме того, молекулярная масса отрезка между узлами может влиять на его гибкость и жесткость. Ко всему вышеперчисленному также число свободных концов играет важную роль в свойствах сетчатых полимеров.

Представленные в данном разделе примеры синтеза сетчатых структур в полимерах указывают на эффективные пути реализации возможностей, заложенных в полимерной природе вещества для существенного улучшения физических и механических свойств полимерных материалов. Таковыми, например, являются реакции сшивания молекул лакокрасочных материалов при их наномодификации.

2.3 Формирование адгезии лакокрасочных покрытий за счет электрических сил

В виду того, что одним из самых основных свойств защитных лакокрасочных покрытий является адгезия, необходимо рассмотреть принципы ее формирования. Одна из основных теорий, которая объясняет причины адгезии – электрическая теория, которая объясняет образовавшиеся химические связи за счет двойного электрического слоя. Наличие двойного электрического слоя при отрыве пленок и его влияние на адгезионную прочность доказано экспериментально и описано в работах учёных [25, 82, 101, 129, 178].

Донорно-акцепторные связи являются одной из форм проявления химических связей и приводят к образованию двойного электрического слоя в зоне контакта по-

крытия и подложки (рисунок 2.4). Этот слой возникает в процессе формирования связи между адгезивом и субстратом (покрытие и подложка). Образование двойного электрического слоя происходит благодаря перемещению пары электронов между взаимодействующими объектами [82].

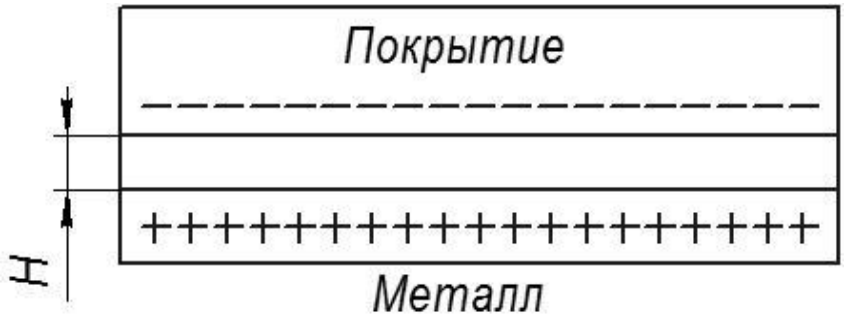


Рисунок 2.4 – Двойной электрический слой (Н) между покрытием и подложкой (металл)

Для разрушения двойного электрического слоя при отрыве пленок требуется определенное внешнее усилие, которое объясняется тем, что энергия, затраченная на разрыв химической связи в двойном электрическом слое, должна быть компенсирована внешней силой. Реакции между адгезивом и субстратом могут приводить к образованию ионных и ковалентных связей. Они, как и донорно-акцепторной связи, являются разновидностью химической связи [82, 101, 129, 178].

Исходя из вышесказанного, формула для расчета силы адгезии на единицу площади контакта в виде модели двойного слоя в виде плоского конденсатора выглядит следующим образом [82, 178]:

$$F_{\text{а}}^{\text{э}} = \frac{2\pi(\text{e}n)^2}{\varepsilon} \qquad (2.5)$$

где e – элементарный заряд;

n – число донорно-акцепторных пар, участвующих в адгезионном взаимодействии.

Адгезия за счет донорно-акцепторного взаимодействия, может быть описана с учётом параметров, характеризующих двойной электрический слой, которые включают в себя напряженность электрического поля (*E*), создаваемого обкладками двойного слоя в зоне контакта покрытия и подложки. В таком случае возможно учитывать влияние параметров двойного слоя на силу адгезии и более точно оцени-

вать адгезию на основе донорно-акцепторного взаимодействия чем при использовании формулы 2.5:

$$F_{\text{а}}^{\text{э}} = \frac{\varepsilon \text{E}^2}{8\pi} \quad (2.6)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость зазора между контактирующими телами; E – напряженность электрического поля между обкладками двойного слоя в зазоре между контактирующими телами, В/см.

Известно [101], что напряженность электрического поля, создаваемая конденсатором, связана с контактной разностью потенциалов V_K и плотностью зарядов двойного слоя q следующим соотношением:

$$V_k = EH_c \quad (2.7)$$

$$V_k = 4\pi H_c \text{q} \quad (2.8)$$

где H_{c} – расстояние между обкладками двойного слоя.

Известно, что с увеличением значения V_k и числа ионизированных центров наблюдается рост напряженности электрического поля между контактирующими поверхностями (таблицы 2.1). Именно, усиление адгезионно взаимодействия обусловлено представленной зависимостью. Исходя из этого, опираясь, на существующее значение E, по формуле 2.6, вохможно получить значение адгезии. Например, напряженность электрического поля 10^7 В/см характеризует высокое хначение адгезии равное $4 \cdot 10^6$ Па [82, 178].

Таблица 2.1 – Связь между поверхностным состояние и напряженностью поля для контактной разности потенциалов 0,1В

№ п/п	Параметр	Значение		
1	Число ионизированных центров, с, $см^{-2}$	10^{10}	10^{12}	10^{13}
2	Напряженность поля $E \cdot 10^{-6}$ В/см	0,17	1,35	1,87

Вместо формулы 2.8 адгезию покрытия к подложке за счет двойного слоя можно представить в следующем виде:

$$F_{\text{а}}^{\text{э}} = 2\pi(\frac{q^2}{\varepsilon}) \quad (2.9)$$

где q – плотность заряда двойного слоя

Плотность заряда двойного слоя может возникнуть в результате перехода части электронов из объема материала на его поверхность и в этих условиях подсчитывается по формуле:

$$q = \int_0^\infty q(H_x)\, dH_x \qquad (2.10)$$

где H_x – глубина распространения заряда в субстрате;

$q(H_x)$ – объемная плотность заряда на расстоянии H_x от границы раздела.

Известно, что силы адгезии за счет донорно-акцепторного взаимодействия изменяются прямо пропорционально объемной плотности зарядов [82, 376]. В свою очередь объемная плотность заряда $q(H_x)$ непосредственно связана с поверхностной плотностью (плотность заряда двойного слоя q), (формула 2.9). Так, величине $q(H_x)$, равной 10^{14} электрон/см^3, соответствует поверхностная плотность зарядов q порядка 10^{10}–10^{11} электрон/см^2.

Таким образом, донорно-акцепторные связи приводят к образованию двойного электрического слоя в зоне контакта между покрытием и подложкой. Этот слой образуется из-за разности зарядов между покрытием и подложкой, вызванной взаимодействием донорных и акцепторных групп.

Двойной электрический слой играет важную роль в процессе отрыва покрытия от подложки и оказывает существенное влияние на адгезионную прочность покрытия. Параметры, описывающие двойной электрический слой, такие как напряженность электрического поля, плотность зарядов и диэлектрическая проницаемость, определяют адгезию, в соответствии с элеткрической теорией.

Влияние электрических сил на адгезионное взаимодействие контактирующих тел служит одним из основных критериев для улучшения адгезии путем модификации лакокрасочных материалов и изменения их донорно-акцепторных свойств.

Контролирование донорно-акцепторных свойств между взаимодействующими поверхностями позволяет регулировать положительные и отрицательные

заряды в зоне их контакта, что в свою очередь влияет на электрические силы притяжения или отталкивания между поверхностями. Исходя из этого, модификация лакокрасочных материалов и воздействие, таким образом, на изменение их донорно-акцепторных свойств - один из подходов к улучшению адгезионного взаимодействия, что открывает новые возможности для улучшения качества лакокрасочных покрытий.

2.4 Теоретическое обоснование повышения огнестойкости лакокрасочных покрытий

Характерной особенностью горения полимерных материалов является многостадийный характер их превращения в конечные продукты сгорания. Анализ существующих работ позволяет [9, 17, 125, 140, 142, 205, 206, 303, 314, 360, 362] рассматривать их горение как непрерывный процесс, состоящий из следующих стадий: аккумуляции тепловой энергии от источников зажигания, разложение полимерных материалов, воспламенение и горение летучих продуктов пиролиза. Следует ожидать, что скорость горения полимерных материалов будет определяться самой медленной из этих стадий.

Для выявления научно-обоснованных методов снижения горючести полимерных материалов известна в соответствии с Р.А. Андриановым [9] модель их горения и тушения. Таким образом, уравнение критической точки зажигания и тушения полимерных материалов можно представить, исходя из баланса теплового потока и массовой скорости горения (V_m) в критической точке воспламенения и тушения, а также учитывая потерю тепла в окружающую среду (q_s) и критическое значение конвекционного теплопереноса (q_k) к поверхности материала от пламени:

$$Q_k = \frac{\left(n \cdot Q_c - q_f\right) \cdot h \cdot \ln\left(1 + \frac{A}{n} \cdot Q_c\right)}{c} + q_a - q_s \qquad (2.11)$$

где Q_c – теплота сгорания горючего компонента в полимерных материалах;

n – массовая доля полного сгорания;

q_f – теплота образования единицы массы горючих продуктов деструкции;

h – коэффициент конвекционного теплопереноса к поверхности в отсутствии массопереноса;

q_a – теплота, получаемая поверхностью другими путями от окружающей среды.

$$A = \frac{[O_2]_m \cdot H \cdot (T_o - T_{\text{пов}})}{(r + c)} \qquad (2.12)$$

где $[O_2]_m$ – массовая концентрация кислорода в воздухе;

r – стехиометрическое массовое отношение кислорода к сгораемой части полимерных материалов;

c – удельная теплоемкость газа;

T_o – температура окружающей среды;

$T_{\text{пов}}$ – температура поверхности полимерного материала во время горения.

С целью получения полимерного материала, не поддерживающего горение, необходимо выполнение такого условия, чтобы значение Q_k было меньше нуля, а q_k было больше, чем произведение $n \cdot Q_c$, что может быть достигнуто при высоких значениях q_f и q_s. Отношение Q_c к q_f является фактором, определяющим скорость выделения тепла в процессе горения. Хотя уравнение точки зажигания не непосредственно связано с процессом распространения пламени, его критерием является Q_k больше нуля и q_k меньше произведения $n \cdot Q_c$. Полное количество тепла Q, поступающее на единицу ширины слоя перед фронтом пламени за единицу времени, может быть представлено следующим образом:

$$Q = \int_{-\infty}^{0} q_r \cdot d_x + \int_{-\infty}^{0} q_n \cdot d_x + Q_1 - \int_{-\infty}^{0} q_т \cdot d_x - \int_{-\infty}^{0} q_f \cdot d_x - \int_{-\infty}^{0} q_c \cdot d_x \qquad (2.13)$$

где q_r – перенос тепла вследствие проводимости через газовую фазу;

q_n – теплота излучения от пламени;

Q_1 – теплота, передаваемая в единицу времени единице ширины негорящего материала через сечение слоя у фронта пламени;

$q_т$ – теплота излучения от поверхности материала в окружающую среду;

q_f – теплота пиролиза и парообразования топлива;

q_c – потери от материала в окружающую среду вследствие конвекции и теплопро-

водности;

x – расстояние от фронта пламени.

Факт того, что корпус устройства для определения показателей горючести защитных покрытий (пат. РФ № 2740179) [239] обладает достаточной теплоизолирующей способностью, позволяет сделать некоторые компоненты формулы (2.13), такие как $q_т$ (теплота излучения от поверхности материала в окружающую среду) и q_c (потери от материала в окружающую среду из-за конвекции и теплопроводности), нулевыми или близкими к нулю. В результате, данная формула может быть упрощена, что значительно облегчит процесс расчета:

$$Q = \int_{-\infty}^{0} q_r \cdot d_x + \int_{-\infty}^{0} q_n \cdot d_x + Q_1 - \int_{-\infty}^{0} q_f \cdot d_x \qquad (2.14)$$

Полученные результаты экспериментов с применением разработанного устройства дают основание для использования формулы 2.14 в качестве предварительного инструмента для расчета теплового баланса. При этом данная формула учитывает различные характеристики покрытия, такие как его горючесть и влияние различных антипиренов и добавок с направленным действием.

Рассмотрение и определение значений членов уравнения (2.13 и 2.14) способствовали выведению уравнения количества тепла и скорости распространения пламени ($V_{рп}$) при горении тонких (h≤2 мм) и толстых (h≥5 мм) слоев полимерных материалов (уравнения 2.15–2.18). В связи с тем, что лакокрасочные покрытия относятся, в связи с приведенным ранжированием, к тонким материалам, то в нашем случае, наибольшую ценность представляют уравнения 2.17 и 2.18.

$$Q = \rho_M \cdot C_M \cdot V_{рп} \cdot h(T_{пов} - T_о) \qquad (2.15)$$

$$V_{рп} = \frac{Q}{\rho_М} \cdot C_М \cdot h(T_{пов} - T_о) \qquad (2.16)$$

$$Q = (\pi \cdot \rho_М \cdot C_М \cdot \lambda_М \cdot V_{рп} \cdot x_0)^{1/2} \cdot (T_{пов} - T_о) \qquad (2.17)$$

$$V_{рп} = \frac{4Q^2}{\pi} \cdot \rho_М \cdot C_М \cdot \lambda_М \cdot x_0 \cdot (T_{пов} - T_о) \qquad (2.18)$$

где ρ_M , $\lambda_М$, $C_м$ – плотность, теплопроводность и теплоемкость материала;

h – толщина слоя;

x_0 – расстояние от фронта пламени, на котором начинается повышение температуры в результате теплопереноса от пламени.

Анализ формул (2.15 – 2.18) позволяет наметить некоторые пути снижения горючести полимерных материалов. Кроме снижения Q, как это уже рассматривалось в случае зажигания, для создания огнезащищаемых материалов можно воспользоваться увеличением значений ρ_M, $\lambda_М$, $С_м$, что достигается введением наполнителей и модификаторов, в случае применения лакокрасочных покрытий. Также необходимо повысить значения $Т_{пов} – Т_о$, что можно достигнуть модификацией и сшивкой полимеров, а также ведением антипиренов.

Представленные закономерности процессов пиролиза и горения полимеров указывают на следующие возможные пути создания огнезащитных полимерных материалов [9, 17, 125, 205]: замедление реакций в зоне пиролиза (снижение скорости газификации и уменьшение концентрации горючих продуктов разложения); снижение тепло- и массообмена между пламенем и конденсированной фазой; ингибирование радикальных цепей процессов в пламени. Эти пути могут быть реализованы следующими основными методами: введением наполнителей, введением антипиренов, химическим модифицированием полимеров, нанесением огнезащитных покрытий или их комбинацией.

На основании вышеизложенного к антипиренам и другим модифицирующим добавкам, повышающим огнестойкость лакокрасочных покрытий, предъявляются следующие требования [9, 17, 125, 205]: они должны повышать термостабильность полимерных композиций; введение их в компзицию должно повышать выход коксового остатка; они должны препятствовать диффузии кислорода из воздуха к нижележащим слоям материала; иметь температуру начала разложения полимерной композиции; выделять негорючие газы или образовывать стеклообразную пленку в интервале бурного разложения полимерной композиции; продукты разложения должны препятствовать горению или тлению коксового остатка; введение модификаторов не должно усложнять технологический процесс получения материала, а также не оказывать большого влияния на скорость и глубину отверждения олигомеров; иметь минимальную склонность к миграции из изде-

лия при его эксплуатации; не снижать физико-механических показателей получаемых материалов; быть доступными, дешевыми и нетоксичными.

2.5 Теоретическое обоснование изменения теплофизических характеристик лакокрасочных покрытий

Коэффициент теплопроводности и температуропроводность являются важными параметрами, определяющими тепловую инерцию огнезащитных покрытий. Так, коэффициент теплопроводности характеризует способность материала передавать тепло и чем выше значение коэффициента теплопроводности, тем быстрее происходит передача тепла через покрытие. В то же время температуропроводность показывает, как быстро изменяется температура в материале при переносе тепла и она зависит от теплопроводности и плотности материала и может быть использована для оценки скорости распространения тепла в покрытии. Для оценки тепловой инерции покрытия необходимо также учесть его толщину, которая влияет на общее количество тепла, которое может передать материал [9].

Исходя их сказанного, тепловая инерция лакокрасочного покрытия может быть определена следующим выражением, учитывающим взаимосвязь вышеприведенных коэффициентов:

$$\lambda = a \cdot C_M \cdot \rho_M \qquad (2.19)$$

где ρ_M – плотность материала;

C_M – удельная теплоемкость.

Однако, напрямую измерить параметры тепло- и температуропроводности затруднительно, в связи с тем, что толщина лакокрасочных покрытий, как правило, незначительна. Таким образом, применяется метод сравнений [9], основанный на решении нестационарной задачи теплопроводности для системы, состоящей из ограниченного (покрытие) и полуограниченного (защищаемый материал) стержней с граничными условиями первого и четвертого рода. Описанная методика позволяет оценить значения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности покрытия:

$$Q_1 = \frac{T_1(x,\tau)}{T_c} = erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{a_1\tau}}\right) - h\sum_{n=1}^{\infty} h^{n-1}\left[erfc\frac{2n-1}{2\sqrt{a_1\tau}} - erfc\frac{2nf+x}{2\sqrt{a_1\tau}}\right] \qquad (2.20)$$

$$\Theta_2 = \frac{T_2(x,\tau)}{T_c} = \frac{2K_э}{1+K_э}\sum_{n=1}^{\infty} erfc\left[\frac{x - R(2n-1)Ka^{-\frac{1}{2}} - R}{2\sqrt{a_1\tau}}\right] \qquad (2.21)$$

где $h=(b_2- b_1)/ (b_2+ b_1)$; $K_э= b_1/ b_2$; $b = \lambda/\sqrt{a}$;

b_1 – тепловая активность ограниченного;

b_2 – полуограниченного стержня; $Ka^{-\frac{1}{2}}=\sqrt{a_2/a_1}$, функция erfc x=1-erf x (erf x = $2\int_x^{\infty} e^{--x^2}\frac{dx}{\sqrt{\pi}}$ – интеграл вероятности Гаусса), которая табулирована;

Θ_1, Θ_2 – относительные распределения температур в ограниченном и полуограниченном стержнях.

В плоскости раздела стержней, т.е. при x=R относительная температура выражается следующей функционально зависимостью:

$$\Theta = \frac{T(R,x)}{Tc} = [2K_э/(1+K_э)]\sum_{n-1}^{\infty} h^{n-1} erfc\left[(2n-1)R/2\sqrt{a_1\tau}\right] \qquad (2.22)$$

Проанализировав выражение 2.22 можно сказать, что малая толщина лакокрасочного покрытия (менее 1 мм) и подобная тепловая активность всех материалов в системе (грунт, эмаль и тп.) приводит к быстрому схождению ряда. Последующие члены ряда (второй и третий), представляют из себя незначительную долю от первого (менее 1%). В связи с этим уравнение вохможно записать в следующем виде:

$$\Theta = [2K_э/(1+K_э)]\cdot erfc\ R/2\sqrt{a_1\tau} \qquad (2.23)$$

Отсюда следует, что относительная температура системы зависит от теплофизических свойств материалов стержней, времени воздействия изотермического источника на свободную поверхность и толщины ограниченного стержня.

Во времени τ’, τ” относительные температуры определяют следующим образом:

$$\Theta' = [2K_э/(1+K_э)]\cdot erfc\ R/2\sqrt{a_1\tau'} \qquad (2.24)$$

$$\Theta'' = [2K_э/(1 + K_э)]\cdot erfc\ R/2\sqrt{a_1\tau''} \quad (2.25)$$

Отношение этих температур

$$\beta = \frac{\Theta''}{\Theta'} = \frac{erfc\ R/2\sqrt{a_1\tau''}}{erfc\ R/2\sqrt{a_1\tau'}} \quad (2.26)$$

При обозначении $\sqrt{\tau''/\tau'} = \alpha$ и $\frac{R}{\sqrt{a_1\tau'}} = K$

$$\beta = erfc(\alpha^{-1}K)/erfc(K) \quad (2.27)$$

Из 2.27 выведена формула для расчета коэффициента температуропроводности лакокрасочного покрытия

$$a_1 = R_2/4K^2\tau' \quad (2.28)$$

Подставив это значение в формулу (2.32, 2.33), получаем:

$$\lambda = Rb_2/2\bar{A}K\sqrt{\tau'} \quad (2.29)$$

где $b_2 = \lambda/\sqrt{a_2}$; $\bar{A} = 2erfc(K - 1)/\Theta'$

Удельная теплоемкость находится из известного выражения $C_1 = \lambda_1/a_1\rho$, подставляя в которое уравнение (2.29) получаем формулу для вычисления удельной теплоемкости покрытия:

$$C_1 = \frac{2b_2K\sqrt{\tau_1}}{\bar{A}\cdot R\cdot\rho} \quad (2.30)$$

Уравнения (2.27 – 2.29) позволяют по данным несложного опыта, в результате которого определяется отношение температур в два кратких промежутка времени определить численные значения а, λ и с разрабатываемых теплостойких покрытий.

$$\frac{\left[\frac{T''(R,\tau'')}{Tc}\right]}{\left[\frac{T'(R,\tau')}{Tc}\right]} = \frac{T(R,\tau'')}{T'(R,\tau')} = \frac{\Theta''}{\Theta'} = \beta \quad (2.31)$$

При повышенных температурах, превышающих 200°С, наблюдается протекание процесса пиролиза огнезащитного покрытия, в результате которого образуется коксовый остаток. Коксовый остаток обладает улучшенными огнезащитными свойствами по сравнению с исходным покрытием. В связи с этим, важно проводить исследования, связанные с передачей тепла через огнезащитное покрытие на

защищаемую поверхность.

Для математического описания процесса передачи тепла через огнезащитное лакокрасочное покрытие можно использовать уравнение теплопроводности, являющееся основой для моделирования. В общем виде, оно имеет вид:

$$\frac{dT}{d\tau} = a(d^2/dx^2) \qquad (2.32)$$

где T – неизвестная температура, °C;

τ – время, с;

x – координата (одномерный случай);

a – коэффициент температуропроводности.

Для определенных ситуаций, при рассмотрении многослойных структур, точные данные возможно получить путем решения уравнения 2.32 методом конечных разностей (метод сеток).

2.6 Теоретическое обоснование повышения радиационной защиты лакокрасочных покрытий

Ионизирующее излучение, действуя на биологические молекулы, провоцирует протекание различных химических процессов. Результатом воздействия такого излучения является возбуждение и ионизация данных молекул. В свою очередь, возбужденные молекулы обладают повышенной энергией и химической активностью, а их возбужденные электроны и возбужденные ядра могут инициировать химические реакции с участием других молекул [22, 23, 77, 136, 162, 163, 399].

Эволюция действия излучений на молекулы живой материи представляется в виде четырех последовательных процессов представленных ниже [22, 77, 136, 162].

Первая стадия – физическая, связана с передачей энергии излучения молекулам. В этом действии происходит образование свободных электронов, возбуждение или ионизация молекул и атомов. Эти первичные продукты реакции радио-

лиза располагаются вблизи траекторий первичных частиц. Данная стадия завершается примерно за 10^{-15} секунд.

Вторая стадия – физико-химическая, начинается через 10^{-12} секунд после начала всего процесса. В результате вторичных реакций первичные продукты радиолиза взаимодействуют с обычными молекулами, а возбужденные молекулы распадаются. В результате образуются свободные радикалы, являющиеся нестабильными фрагментами молекул со свободным электроном на внешней оболочке. В итоге образуется комбинация стабильных и нестабильных химических молекул, которая может отличаться от первоначального их вида.

Третья стадия – химическая, включает реакции свободных радикалов с молекулами и между собой, в результате чего образуются конечные химические продукты. В воде эта стадия завершается в течение 10^{-6} секунд.

Четвертая стадия – биологическая, где организм реагирует на образовавшиеся инородные химические вещества из предыдущей химической стадии. Биологическая стадия продолжается от нескольких дней до нескольких лет.

Ионизирующее излучение обладает различными уникальными свойствами, которые отличают его от обычных химических реакций. Некоторые из особенностей данного вида активации представлены ниже [22, 23, 77, 136, 162, 163, 400]:

– энергия возбуждения первичных продуктов ионизирующего излучения имеет чрезвычайно высокий уровень. В химии и биологии свободные ионизированные молекулы чаще всего рассматриваются только как первичные продукты взаимодействия с ионизирующим излучением;

– ионизирующие частицы аккумулируют активированные молекулы в узком пространстве вдоль своих направлений. Данное обстоятельство приводит к мгновенному образованию электрических зарядов в процессе ионизации;

– передаваемая энергия от ионизирующего излучения не равномерно распределяется по объему вещества, как это происходит при передаче тепловой или механической энергии. В отличие от этого энергия локализуется в дискретных порциях в процессе взаимодействия заряженных частиц с атомами и молекулами.

Даже при очень низких дозах энергии в критическом объеме клетки может быть поглощена достаточная энергия для повреждения или гибели.

Описанные особенности делают ионизирующее излучение значимым для изучения его взаимодействия с живыми организмами и выявления его потенциальных эффектов на клеточном и молекулярном уровне. Данный факт также подчеркивает важность изучения механизмов радиационной защиты организма и разработки эффективных методов минимизации потенциального воздействия ионизирующего излучения на человека и окружающую среду.

Важной особенностью ионизирующего излучения является то, что даже небольшое количество попавшего в организм излучения может вызвать серьезные последствия для его жизнедеятельности. Данное обстоятельство связано с высокой энергией возбужденных молекул и ионов, которые образуются при взаимодействии излучения с веществом. Такая энергия локализуется дискретными порциями в узких областях вдоль траекторий ионизирующих частиц [77, 136, 163, 399].

Также необходимо отметить, что другие виды энергии, такие как тепловая, электрическая или механическая, в таких же количествах поглощенной биологическим объектом, не вызывают таких изменений в нем, как ионизирующее излучение. Например, кинетическая энергия, передаваемая пуле при попадании в организм, не вызывает всегда смертельных последствий. Это объясняется тем, что энергия ионизирующего излучения передается веществу совершенно иным способом [22, 23, 77, 136, 162, 163, 399].

Поглощенная доза (D) относится к фундаментальной физической величине в радиационной защите и используется для оценки взаимодействия ионизирующего излучения с веществом. Данный показатель характеризует поглощение энергии излучения в веществе и определяется как отношение средней энергии (dW), переданной ионизирующим излучением в элементе объема (dV), к массе этого объема вещества (dm):

$$D = \frac{\mathrm{dW}}{\mathrm{dm}} \tag{2.33}$$

Ионизирующее излучение, проникая в вещество, взаимодействует с атомами среды и передает им свою энергию. Энергия передается заряженными частицами в результате столкновений с электронами. Основным процессом, посредством которого происходит передача энергии от заряженных частиц к веществу, является возбуждение и ионизация атомов. В этом случае этом частица, обладающая большей энергией и массой, испытывает меньшее отклонение от своего исходного направления. При этом, частицы большой массы обладают способностью возбуждать и ионизировать атомы при более высоких энергиях.

В случае распространения таких заряженных частиц в веществе их количество с увеличением глубины проникновения будет уменьшается. Данное обстоятельство возможно пояснить тем, что с каждым столкновением частицы теряют часть энергии, и они более не способны пройти на дальние расстояния без взаимодействия с атомами среды. Исходя из этого, с увеличением пути проникновения ионизирующего излучения в вещество, его интенсивность постепенно убывает.

Таким образом, применительно к лакокрасочным покрытиям обладающими дезактивационным качеством и соответственно высокой адсорбирующей способностью и ионообменными свойствами, при воздействии на такие покрытия ионизирующих излучений, процесс радиационной защиты, происходит за счет поглощения ионизирующих частиц, и замещения их элементами из своей кристаллической решетки.

При столкновениях ионизирующих частиц с атомами вещества, их количество уменьшается с толщиной поглотителя x по экспоненциальному закону (закон ослабления нерассеянного излучения)

$$N(x) = N_0 e^{-\Sigma x} \qquad (2.34)$$

где Σ – полное макроскопическое сечение (линейный коэффициент ослабления – для фотонов). Размерность Σ в СИ – 1/м, но чаще используется размерность – 1/см.

Массовый коэффициент ослабления μ (см^2/г) применяют не менее часто,

чем линейный Σ, который определяется следующим образом:

$$\mu = \frac{\Sigma}{\rho} \tag{2.35}$$

Величина $1/\Sigma$, где Σ (или μ) (единицы измерения - см или г/см^2), является длиной свободного пробега. Эта величина означает среднее расстояние, которое частица проходит между взаимодействиями. При рассмотрении пучков фотонов или нейтронов, число частиц нерассеянного пучка уменьшается в *e* раз на расстоянии длины свободного пробега.

Наравне с этим, макроскопическое сечение Σ позволяет выявлять среднее число столкновений ионизирующей частицы на единице длины пути. Оно находится в связи с полным микроскопическим сечением σ соотношением:

$$\Sigma = n_0 \sigma \tag{2.36}$$

где n_0 – концентрация атомов (ядер) вещества (1/см^3)

$$n_0 = \frac{\rho N_a}{A} \tag{2.37}$$

где ρ – плотность вещества (г/см3),

N_A – число Авогадро (6,022 10^{23} моль$^{-1}$),

А – атомный вес. Единица измерения σ в СИ – м^2, внесистемная единица – барн (б), 1 б = 10^{-28} м^2 (10^{-24} см^2).

Суммарное микроскопическое сечение σ представляет собой сумму парциальных сечений, которые соответствуют различным процессам упругого и неупругого взаимодействия ионизирующей частицы. В обычных случаях эти процессы разделяют на рассеяние (σ_s) и поглощение (σ_a), и их разность определяет $\sigma = \sigma_s - \sigma_a$. Рассеяние частицы подразделяется на упругое (σ_{el}) и неупругое (σ_{in}), таким образом $\sigma_s = \sigma_{el} - \sigma_{in}$.

Уравнение (2.35) предполагает, что при взаимодействии частица выбывает из пучка вещества, и поэтому данная зависимость носит описание уменьшения интенсивности узкого пучка частиц с хорошей геометрией. Другими словами, величина полного сечения описывает ослабление потока узкого пучка частиц при прохождении через вещество.

Для определения полного сечения возможно использовать методы кванто-

вой механики или провести эксперимент, используя коллимированный моноэнергетический пучок частиц и коллимированный детектор. Путем изменения толщины вещества d можно зарегистрировать количество частиц, попавших в детектор, и затем, применив уравнение (2.36), рассчитать полное сечение.

При рассмотрении сложных веществ рекомендуется применять принцип аддитивности, учитывая весовой вклад каждого элемента в составе, что определяется следующим образом:

$$\mu = \sum_i w_i \mu_i \qquad (2.38)$$

где w_i – весовая доля i-го элемента в веществе с коэффициентом ослабления μ_i.

На основании вышеизложенного можно заключить, что для обеспечения радиационной защиты, необходимо увеличить массовый коэффициент ослабления (μ). Для модифицированных лакокрасочных покрытий уместно применять формулу (2.38) для расчета μ, которая аналогична формулам для сложных веществ. При расчете массового коэффициента ослабления для модифицированных лакокрасочных покрытий, содержащих добавки, обладающие ионообменной способностью, следует также учитывать дополнительные параметры адсорбционной (ионообменной) способности.

Таким образом, в окончательном варианте формула для расчета массового коэффициента ослабления модифицированных лакокрасочных покрытий с ионообменными добавками может быть выражена следующим образом (получено по результатам математических преобразований формул 2.36 – 3.38):

$$\mu = \sum_i w_i \frac{\rho^2{}_i N_{ai} \sigma_i a_i}{A_i} \qquad (2.39)$$

где ρ_i – плотность i-ой модифицирующей добавки (г/см3);

N_{ai} – число Авогадро ($6{,}022 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$);

A_i – атомный вес;

σ_i – полное микроскопическое сечение;

a_i – адсорбционная (ионообменная) способность добавки, г/100г.

За счёт изменения значений находящихся в числителе формулы 2.39 (w_i, ρ_i, a_i и др.) можно достичь повышения радиационной защиты лакокрасочных покры-

тий, контроль показателя радиационной защиты осуществляется, в том числе, за счёт использования модифицирующих добавок с соответствующими качествами и их количеством. Исходя из этого, возможно достичь желаемого уровня радиационной защиты в зависимости от требуемых параметров и условий применения лакокрасочных покрытий.

2.7 Проблемы и способы повышения эксплуатационной стойкости защитных покрытий строительных металлоконструкций

На основании комплексного научного анализа, представленного в первой и во второй главах, обозначены ключевые технологические проблемы, ограничивающие возможность получения защитных лакокрасочных покрытий для строительных стальных металлоконструкций с высокой эксплуатационной стойкостью при сниженных ресурсозатратах (рисунок 2.5).

Рассмотренные особенности эксплуатации строительных металлических конструкций и их защитных покрытий позволили определить значимые направления для совершенствования характеристик покрытий: механическая прочность, огнестойкость, тепловая защита, химическая стойкость, радиационная защита. Обосновано, что основная причина низкой эксплуатационной стойкости защитных покрытий строительных металлоконструкций, применяемых в различных эксплуатационных средах, связана с недостаточным адгезионно-когезионным взаимодействием лакокрасочных материалов.

Одним из наиболее важных свойств лакокрасочных покрытий для любых условий эксплуатации является адгезия. Также значительное влияние на эксплуатационную стойкость оказывают когезионные связи в покрытии. Адгезия и когезия формируются за счет качества подготовки поверхности, выбора наносимого грунта, типа эмали, а также путем модификации лакокрасочных материалов. В связи с этим, свойства покрытий, возможно распределить на свойства, характеризующиеся адгезионно-когезионными связями и на свойства, не зависящие от адгезионно-когезионных связей.

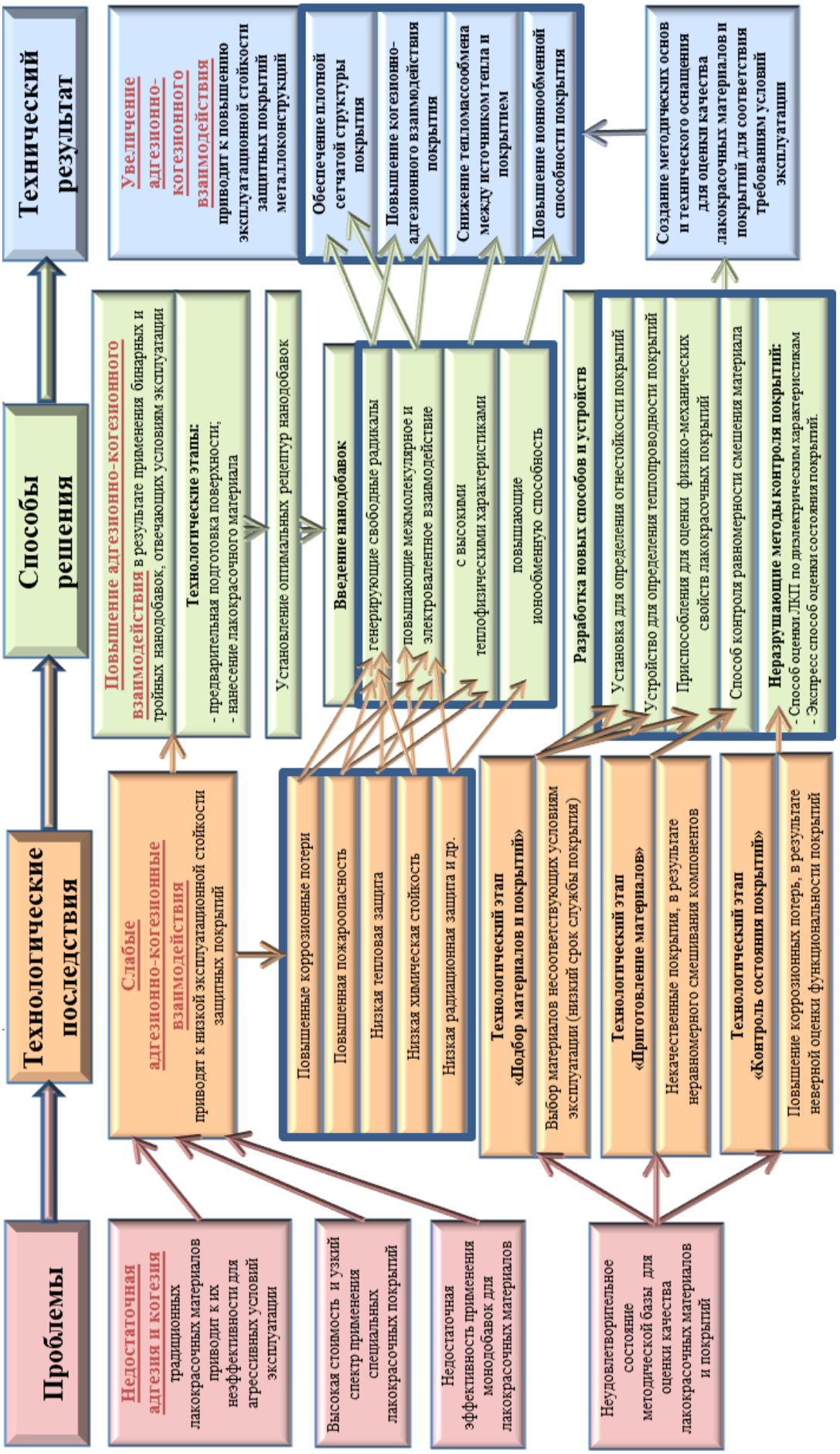


Рисунок 2.5 – Проблемы и способы повышения эксплуатационной стойкости лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций

Управляя параметрами свойств за счет различных технологических приемов, возможно повышать эксплуатационную стойкость покрытия для определенных условий эксплуатации, при этом необходимо учитывать влияние адгезии и когезии на остальные свойства.

Для защитных покрытий в воздушной среде адгезия обусловлена главным образом межмолекулярными и донорно-акцепторными связями. Энергия донорно-акцепторного взаимодействия на 2–3 порядка превосходит энергию межмолекулярного взаимодействия, что говорит о значимости этих процессов. Донорно-акцепторная связь является разновидностью химической связи и реализуется за счет донорно-акцепторных переходов электронов. Следствием химической связи в форме донорно-акцепторного взаимодействия является двойной электрический слой на границе раздела между взаимодействующими телами. В этом случае при отрыве пленки полимера на одной поверхности преобладают положительные заряды, на другой – отрицательные. В данном случае сила адгезии определяется при помощи параметров, характеризующих двойной электрический слой. Такими параметрами являются напряженность электрического поля (*E*, В/см) в зоне контакта тел и плотность заряда двойного слоя в зоне контакта (*q*, Э/см), диэлектрическая проницаемость (ξ). Таким образом, в связи с тем, что электрические силы оказывают заметное влияние на адгезионное взаимодействие, возможно изменять адгезию, варьируя эти силы.

На обеспечение надежной защиты металлоконструкций также влияет и недостаточное развитие методической базы для оценки качества лакокрасочных материалов и покрытий, заключающееся в том числе: в сложности оценки ряда специальных свойств, в виду широкой универсальности существующего оборудования и оснастки, что на практике может приводить к выбору материалов несоответствующих условиям эксплуатации; в отсутствии достоверных и точных способов текущего контроля состояния покрытий в период их использования, что приводит к повышенным коррозионным потерям, в результате неверной оценки функциональности покрытий.

На основании ключевых факторов, препятствующих созданию защитных

покрытий для строительных металлоконструкций с высокой эксплуатационной стойкостью для различных условий, обосновано, что решение данных вопросов возможно при комплексном подходе, основанном на совершенствовании и применении методических, технологических и рецептурных решений. Обоснована целесообразность применения наноразмерных добавок в лакокрасочных материалах, обеспечивающих повышение адгезионно-когезионного взаимодействия, вследствие образования плотной сетчатой структуры лакокрасочных покрытий за счет усиления межмолекулярного и электровалентного взаимодействия и генерирования свободных радикалов. Введение бинарных и комплексных наноматериалов поспособствует улучшению показателей эксплуатационных свойств лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций, расширит их спектр применения за счет обеспечения усиливающего эффекта и позволит снизить ресурсозатраты, связанные с увеличением межремонтного периода покрытий.

Исходя из вышеизложенного, в диссертационной работе принята **научная гипотеза,** согласно которой получение стойких к эксплуатационным условиям защитных лакокрасочных покрытий для строительных металлических конструкций может быть осуществлено при модификации бинарными и комплексными наноматериалами, путем направленного изменения молекулярного строения лакокрасочного материала, с образованием микроармированной плотной сетчатой структуры и повышения электровалентного взаимодействия, обеспечивающих увеличение адгезионно-когезионных связей покрытия.

2.8 Выводы к главе 2

1. Основным свойством лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций для любых условий эксплуатации является адгезионная прочность. Также значительное влияние на эксплуатационную стойкость оказывают когезионные связи в покрытии. С учетом этого представлен системный подход к формированию долговечных лакокрасочных покрытий для различных условий эксплуатации, включающий в себя схему влияния адгезии на свойства лакокрасочных по-

крытий, факторную систему технологии создания покрытия и построение математической модели оптимизации, позволяющий осуществлять оценку лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций по всем технологическим, эксплуатационным и декоративным требованиям.

2. Обозначены принципы формирования сетчатых структур в полимерах, указывающие на эффективные пути реализации возможностей, заложенных в полимерной природе вещества, которые могут быть применимы для обеспечения эксплуатационной стойкости лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций. Одним из базовых вариантов являются реакции сшивания молекул лакокрасочных материалов при их наномодификации.

3. Электрическая теория адгезии – одна из основных теорий, объясняющих адгезионную прочность лакокрасочных покрытий за счет образования двойного электрического слоя в зоне контакта покрытия и металлической подложки вследствие донорно-акцепторного взаимодействия между поверхностями. Двойной слой проявляется в процессе отрыва покрытия и существенно влияет на величину адгезионной прочности. Это влияние возможно оценить с помощью параметров, характеризующих двойной электрический слой, с учетом его дискретности – напряженность электрического поля, плотность зарядов, диэлектрическая проницаемость и др. В связи с тем, что электрические силы (напряженность, плотность заряда, диэлектрическая проницаемость и др.) оказывают существенное влияние на адгезионное взаимодействие, возможно изменять адгезию, варьируя эти силы. Одним из основных способов реализации этой возможности служит модификация лакокрасочных материалов и изменение их донорно-акцепторных свойств.

4. Представлены теоретические принципы и обоснования повышения важных эксплуатационных характеристик лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций: огнестойкость, тепловая защита, радиационная защита.

Основные пути создания огнестойких и теплозащитных лакокрасочных покрытий: замедление реакций в зоне пиролиза (снижение скорости газификации и уменьшение концентрации горючих продуктов разложения); снижение тепло- и массообмена между пламенем и конденсированной фазой; ингибирование ради-

кальных цепей процессов в пламени. Эти пути могут быть реализованы следующими основными методами: введением наполнителей, введением антипиренов, химическим модифицированием полимеров, нанесением огнезащитных покрытий или их комбинацией.

Обеспечение радиационной защиты лакокрасочных покрытий возможно за счет увеличения массового коэффициента ослабления, который для лакокрасочных покрытий, рассчитывается как для сложных веществ. Это может быть обеспечено за счет введения модифицирующих добавок с высокими значениями адсорбционной и ионообменной способности.

5. На основании ключевых факторов, препятствующих созданию защитных покрытий для строительных металлоконструкций с высокой эксплуатационной стойкостью для различных условий, обосновано, что решение данных вопросов возможно при комплексном подходе, основанном на совершенствовании и применении методических, технологических и рецептурных решений. Обоснована целесообразность применения наноразмерных добавок в лакокрасочных материалах, обеспечивающих повышение адгезионно-когезионного взаимодействия, вследствие образования плотной сетчатой структуры лакокрасочных покрытий за счет усиления межмолекулярного и электровалентного взаимодействия и генерирования свободных радикалов. Введение бинарных и комплексных наноматериалов поспособствует улучшению показателей эксплуатационных свойств лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций, расширит их спектр применения за счет обеспечения усиливающего эффекта и позволит снизить ресурсозатраты, связанные с увеличением межремонтного периода покрытий.

6. **Содержание главы соответствует паспорту специальности 2.1.5 Строительные материалы и изделия, в части пункта:**

10. «Разработка новых и совершенствование существующих методов повышения стойкости строительных материалов, изделий и конструкций в условиях воздействия физических, химических и биологических агрессивных сред на всех этапах жизненного цикла».

3 ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МАТЕРИАЛОВ И РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Для достоверной оценки эксплуатационных характеристик строительных материалов необходимо проводить грамотный выбор методик исследования, соответствующий типам испытываемых материалов. В настоящее время многие существующие методы оценки свойств различных композиционных материалов, как правило, не адаптированы для лакокрасочных покрытий, поэтому существует необходимость в разработке новых и в совершенствовании существующих методов.

3.1 Методология экспериментальных исследований наноструктурированных лакокрасочных покрытий

Исходя из поставленных задач и актуальности диссертационной работы, целью экспериментальных исследований является экспериментальное подтверждение влияния наноматериалов на эксплуатационные качества получаемых защитных покрытий.

При этом необходимо решить следующие задачи экспериментального исследования:

– провести анализ лакокрасочных материалов, применяемых для окрашивания строительных металлических конструкций;

– провести анализ наномодификаторов и оценить возможность их использования с лакокрасочными материалами;

– определить влияние вводимых в лакокрасочный материал наноматериалов на адгезионную прочность, а также другие физико-механические характеристики получаемых лакокрасочных покрытий;

– определить влияние вводимых в лакокрасочный материал наноматериалов на эксплуатационные качества получаемых лакокрасочных покрытий (огне-

стойкость, антистатичность, химическая стойкость, тепловая защита, устойчивость к радиационным загрязнениям);

– обосновать улучшения эксплуатационных характеристик лакокрасочных покрытий при наномодификации лакокрасочных материалов физико-химическими методами исследования;

– установить индивидуализирующие морфологические особенности лакокрасочных покрытий на основе наномодифицированных лакокрасочных материалов;

– разработать рецептуры и технологические инструкции по приготовлению наномодифицированных лакокрасочных материалов для создания лакокрасочных покрытий, устойчивых к эксплуатационным условиям строительных металлоконструкций.

Исходя из представленных задач, разработан план экспериментальных исследований, представленный на рисунке 3.1.



Рисунок 3.1 – План экспериментальных исследований

Для реализации плана экспериментальных исследований и фактической оценки изменения свойств защитных покрытий при наномодификации лакокрасочных материалов намечена следующая программа исследований:

– определить места сбора статистической информации;

– выявить лакокрасочные материалы и покрытия по результатам предварительных исследований;

– подобрать соответствующие задачам исследований лакокрасочные материалы, наноматериалы и оборудование;

– определить влияние наноматериалов на основное свойство лакокрасочных покрытий – адгезию;

– установить влияние наноматериалов на эксплуатационные качества лакокрасочных покрытий (огнестойкость, антистатика, химическая стойкость, тепловая защита, радиационная защита);

– установить изменение свойств и характеристик лакокрасочных покрытий при бинарном и комплексном введении наноматериалов;

– определить степень и характер образовавшихся связей в наноструктурированных лакокрасочных покрытиях;

– установить индивидуализирующие морфологические особенности лакокрасочных покрытий при введении наноматериалов;

– выявить оптимальную концентрацию наноматериалов в лакокрасочном материале;

– разработать технологические инструкции по приготовлению наномодифицирванных лакокрасочных материалов для создания защитных покрытий с повышенной эксплуатационной стойкостью для строительных металлоконструкций.

3.2 Обобщенная характеристика применяемых материалов и методов исследования

Сбор статистических данных по применяемым лакокрасочным покрытиям,

лакокрасочным материалам и их характеристикам проводился на промышленных предприятиях, заводах – производителях строительных металлоконструкций, а также предприятиях лакокрасочной промышленности, что позволило выбрать наиболее распространенные применяемые лакокрасочные материалы для проведения экспериментальных исследований.

Подготовка и окрашивание испытательных пластин для проведения лабораторных испытаний проводились в условиях лабораторий ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ, оснащенных необходимым оборудованием и инструментами для проведения окрасочных работ, в том числе окрасочно-сушильной камерой Guangli GL3.

Шероховатость поверхностей металлических образцов перед нанесением лакокрасочных материалов выполнялось при помощи прибора для измерения шероховатости поверхности TR-200. Весы Ohaus Pioneer PR223M применяли для определения пропорций материалов и модификаторов. Процесс сушки нанесенных лакокрасочных материалов выполняли с использованием сушильного шкафа Snol 67/350.

Экспериментальные исследования по определению огнестойкости, прочности к истиранию, тепловой защиты лакокрасочных покрытий проводились в соответствии с нормативными документами (ГОСТ 30244-94, ГОСТ 20811-75, ГОСТ 7076-99) и по специально разработанным методикам и на разработанных установках в условиях лабораторий ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ.

Экспериментальные исследования по определению адгезионной прочности лакокрасочных покрытий проводились с помощью гидравлического адгезиметра DefelskoAT-A в соответствии с ГОСТ 32299-2013 и с учетом разработанных конструкций устройств для определения адгезии (патенты РФ № 2785532, № 189906, № 144098), результаты испытаний на которых показывают высокую сходимость с тиражированными устройствами [216, 217, 235]. Определение твердости лакокрасочных покрытий определялось в соответствии с ГОСТ 54586-2011 «Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытия по карандашу при по-

мощи специального устройства «Константа ТК». Эластичность лакокрасочных покрытий определяли в соответствии с ГОСТ 6806-73 с помощью установки «Константа И».

С помощью специально адаптированных методик и оборудования, для получения точных данных о свойствах и характеристиках материалов, были проведены следующие исследования:

– химическая устойчивость и относительная адгезия определены с использованием фотоэлектроколориметра КФК-3 "ЗОМЗ";

– диэлектрические характеристики определяли с помощью измерителя добротности Е4-11. Этот прибор предназначен для измерения электрических параметров материалов, таких как диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь;

– термомеханические исследования проводили с использованием динамометрических весов Каргина. Этот инструмент позволяет измерить силы и деформации материалов при различных температурах, что помогает оценить их термическую стабильность и механическую прочность.

Совместно с Сибирским региональным центром судебной экспертизы Министерства юстиции РФ и институтом неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН проводилось микроскопическое исследование покрытий на растровом электронном микроскопе TescanMira 3xmu; исследование топологической структуры при помощи метода ИК-Фурье с использованием ИК-спектрометра NicoletiN10 с приставкой НПВО; микроскопическое исследование образцов на атомно-силовом микроскопе Ntegra Aura. Совместно с Институтом ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН определялась устойчивость к радиационным загрязнениям покрытий при помощи дозиметра-радиометра ДКС-96.

С точки зрения экспериментального подтверждения выдвинутой гипотезы и возможности экстраполяции полученных закономерностей на максимально широкий спектр лакокрасочных материалов и наноматериалов, применяемых для их

модификации, в работе использовались лакокрасочные материалы на основе разных пленкообразующих веществ (акриловые, полиуретановые, полиэфирные, эпоксидные, пентафталиевые), рекомендованные и наиболее широко применяемые для строительных металлических конструкций. В качестве наномодификаторов применяли составы с содержанием углеродных нанотрубок Matrix 204 фирмы ОсSiAl (Новосибирск), наночастиц оксида висмута Bi_2O_3 6N (Новосибирск), диоксида кремния SiO_2 Таркосил Т-150 (Новосибирск), диоксида титана TiO_2 (Китай), гидроксида магния $Mg(OH)_2$ (Волгоград), гидроксида алюминия AlH_3O_3 SG 50 (Новосибирск), диспергированного природного цеолита (Забайкальский край).

3.3 Обоснование выбора лакокрасочных материалов для окрашивания строительных металлических конструкций

При выборе лакокрасочных материалов для окрашивания строительных металлических конструкций необходимо учитывать способность материала обеспечивать надежную защиту от различных факторов в условиях эксплуатации и экономическую целесообразность применения лакокрасочного материала [279].

При нанесении лакокрасочных материалов на поверхности формируется лакокрасочное покрытие. При этом необходимые показатели свойств лакокрасочных покрытий достигаются путем выбора лакокрасочных материалов за счет параметров их модификации и изменения технологических параметров технологии окрашивания, что позволяет создавать долговечное лакокрасочное покрытие для определенных условий эксплуатации [38, 46, 355].

В зависимости от условий эксплуатации одни из свойств лакокрасочных покрытий приобретают первостепенное значение, а другие становятся менее важными [279]. Но, как было обозначено в предыдущей главе, наиболее важным свойством лакокрасочных покрытий при любых условиях эксплуатации является адгезия, а также особую роль играют когезионные связи в покрытии (см. рисунок 2.1).

Для оценки степени значимости свойств и характеристик лакокрасочных

покрытий, помимо исследований научных трудов ученых, проведен опрос среди ведущих производителей и поставщиков лакокрасочной продукции в Сибири [46, 99, 101, 139, 158, 298, 317, 350, 369]: ООО ЛКЗ «Колорит», ООО «СибЛКЗ», ООО «Компания Оберег», ООО «Промышленное снабжение», ООО «Все краски», ООО «ЛКЗ Пиропласт», ООО «РУФА», ООО «ЛКМ Технологии», ООО «Промкраска», ООО Завод «Диола», ООО «А-НСК» и др.

На каждое из предприятий была направлена анкета, в которой предлагалось распределить по значимости свойства лакокрасочных покрытий. Перед анкетируемыми был поставлен вопрос «Какие из свойств лакокрасочных покрытий Вы считаете наиболее значимыми? Поставьте оценку напротив каждого из свойств от 0 до 10, где 0 – наименее значимый, 10 – наиболее значимый».

В таблице 3.1 представлены результаты опроса производителей, поставщиков лакокрасочных материалов и эксплуатационных служб о значимости свойств лакокрасочных покрытий. Свойства расставлены в порядке значимости.

Таблица 3.1 – Результаты опроса производителей, поставщиков лакокрасочных материалов и эксплуатационных служб о значимости свойств лакокрасочных покрытий

№ п/п	Свойство	Балл (0–10)
1	Адгезия	9,8
2	Атмосферостойкость (морозостойкость, устойчивость к осадкам, к УФ-излучениям)	9
3	Химическая стойкость	8,8
4	Декоративные (цвет, блеск)	8,4
5	Износостойкость	8,3
6	Механическая прочность (твердость, эластичность и др.)	8,2
7	Теплопроводность	8
8	Огнестойкость	7,7
9	Дезактивируемость (устойчивость к радиационным загрязнениям)	7,5
10	Электрические свойства (электропроводность, антистатика и др.)	7,1

По результатам проведенного опроса практически все единогласно отмети-

ли, что наиболее значимое свойство для лакокрасочных покрытий является адгезия. Данные опроса предприятий реального сектора экономики сопоставимы с научными исследованиями, которые подтверждают, что адгезия – основное свойство лакокрасочных и защитных покрытий, от которых зависят практически все остальные свойства [25, 46, 99, 101, 139, 298, 317, 357].

Подход к выбору лакокрасочных материалов в первую очередь должен строиться в соответствии с условиями эксплуатации создаваемого защитного покрытия. Таким образом, на основании актуальной информации, изложенной в первой главе, обозначены требования к защитным покрытиям поверхностей металлических конструкций (таблица 3.2–3.4).

Таблица 3.2 – Требования к защитным покрытиям для металлических конструкций, работающих в различных условиях. Часть 1

Характеристика эксплуатации	**Тип объекта, условия эксплуатации**	**Эксплуатационные качества**		
		Адгезия, МПа(балл)	**Ударная прочность кг/см^2**	**Твердость по Шору (по маятнику, у.е.)**
С повышенными рисками к возгоранию	Производство с эксплуатацией огнеопасных материалов	≥2,5(1)	≥40	60–70 (0,4–0,5)
	Повышенное содержание мелкодисперсного мусора и пыли	≥2,5(1)	≥40	60–70 (0,4–0,5)
Подвергаемые технологическим воздействиям	Механические нагрузки (истирающее воздействие, ударные и др. нагрузки)	>3(1)	>60	70–90 (от 0,5)
	Условия высоких температур	≥3(1)	≥40	60–70 (0,4–0,5)
В атмосферных условиях	Перепады температур, воздействия повышенных и отрицательных температур, атмосферные осадки, высокая влажность и др.	>3(1)	≥50	60–70 (0,4–0,5)
В условиях повышенного радиационного фона	Активное воздействие ионизирующих излучений	≥2,5(1)	≥40	60–70 (0,4–0,5)
	Солнечная радиация	≥3(1)	≥40	60–70 (0,4–0,5)
В условиях внутреннего климата	Повышенная концентрации отходов животноводства и т.п.	>3(1)	≥40	60–70 (0,4–0,5)
	Кислые и щелочные среды	>3(1)	≥40	60–70 (0,4–0,5)

Таблица 3.3 – Требования к защитным покрытиям для металлических конструкций, работающих в различных условиях. Часть 2

Характеристика эксплуатации	Тип объекта, условия эксплуатации	Эксплуатационные качества		
		Температура воспламенения, °С	Диапазон рабочих температур°С	Защита от воздействия Радона при его концентрации в атмосфере (Бк/м^3)
С повышенными рисками к возгоранию	Производство с эксплуатацией огнеопасных материалов	>200	0–+200 и выше	До 1000
	Повышенное содержание мелкодисперсного мусора и пыли	>200	0–+200 и выше	До 1000
Подвергаемые технологическим воздействиям	Механические нагрузки (истирающее воздействие, ударные и др. нагрузки)	≥150	–10–+150	До 100
	Условия высоких температур	≥150	–50–+150 и выше	До 100
В атмосферных условиях	Перепады температур, воздействия повышенных и отрицательных температур, атмосферные осадки, высокая влажность и др.	≥120	–50–+100 и выше	До 100
В условиях повышенного радиационного фона	Активное воздействие ионизирующих излучений	>100	–50–+100	Более 1000
	Солнечная радиация	≥120	–50–+100 и выше	До 100
В условиях внутреннего климата	Повышенная концентрации отходов животноводства и т.п.	>100	–10–+100	До 1000
	Кислые и щелочные среды	>100	–10–+100	До 1000

При помощи таблиц 3.4–3.6 возможно подобрать необходимые лакокрасочные материалы с учетом предъявляемых характеристик.

Лакокрасочные материалы, применяемые для окрашивания строительных металлических конструкций, регламентируются в соответствии с различными ГОСТ, СП и ТУ [61, 62, 64, 69, 73, 74, 198], основные из которых: ГОСТ 23118-

2019 «Конструкции стальные строительные. Общие технические условия», ГОСТ 32290-2015 «Материалы лакокрасочные, применяемые в строительстве. Общие технические условия», СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии».

Таблица 3.4 – Требования к защитным покрытиям для металлических конструкций, работающих в различных условиях. Часть 3

Характеристика эксплуатации	**Тип объекта, условия эксплуатации**	**Эксплуатационные качества**		
		Электрическая проводимость, См/м (антистатика, терморегуляция)	**Стойкость к воздействиям солнечн рад кВт·ч/м^2**	**Стойкость к воздействию щелочей и кислот (pH)**
С повышенными рисками к возгоранию	Производство с эксплуатацией огнеопасных материалов	10^{-11}–10^{-8}	-	4–8
	Повышенное содержание мелкодисперсного мусора и пыли	10^{-8}–10^{-1}	-	4–8
Подвергаемые технологическим воздействиям	Механические нагрузки (истирающее воздействие, ударные и др. нагрузки)	10^{-11}–10^{-8}	1–6	2–8
	Условия высоких температур	10^{-14}–10^{-11}	-	4–8
В атмосферных условиях	Перепады температур, воздействия повышенных и отрицательных температур, атмосферные осадки, высокая влажность и др.	10^{-11}–10^{-8}	1–6	4–8
В условиях повышенного радиационного фона	Активное воздействие ионизирующих излучений	10^{-11}–10^{-8}	-	4–8
	Солнечная радиация	10^{-11}–10^{-8}	1–6	4–8
В условиях внутреннего климата	Повышенная концентрации отходов животноводства	10^{-11}–10^{-8}	-	2–13
	Кислые и щелочные среды	10^{-11} –10^{-8}	-	2–13

Таким образом, на основании нормативно-технической литературы и вследствие анализа применяемых на промышленных предприятиях лакокрасочных ма-

териалов [62, 62, 64, 69, 73, 74, 138, 198, 201, 279, 365], составлены таблицы лакокрасочных материалов для окрашивания строительных металлических конструкций (таблицы 3.5, 3.6).

Таблица 3.5 – Анализ лакокрасочных материалов для окрашивания строительных металлических конструкций. Однокомпонентная система

Название материала	**ПФ–115, ПФ–1234**	**НЦ–132, НЦ–1262**	**АС–182, АС–1247**	**МЛ–152, МЛ–1110**
Система	1К	1К	1К	1К
Основа	Пентафталиевая	Нитроцел люлозная	Алкидно-стирольная	Мелами-налкидная
Основные свойства	Устойчивость к ультрафиолето-вым излучениям; Влагостойкость	Устойчивость к климатическим факторам	Атмосферостой-кость; светостойкость; влагостойкость; нефтестойкость	Прочность; эластичность; укрывистость
Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	1	1	1	1
Ударная проч-ность, кг/см^2, не менее	40	50	50	45
Твердость пленки по маятниковому прибору типа М-3	0,25	0,3	0,5	0,5
Адгезия, баллы, не более	2	2	1	2
Блеск пленки по фотоэлектрическо-му блескомеру, %, не менее	50	40–50	60	63–65
Время высыхания пленки до степени 3 при температуре 85–90°С, час, не более	2	2	1,5	0,5 при 130 °С
Укрывистость, г/м^2	60–100	40–100	50–60	45–60
Массовая доля не-летучих веществ, %	50–60	40–50	48–64	47–64
Сохранение за-щитных свойств (У), лет	4	2	5	3

Название материала	ПФ–115, ПФ–1234	НЦ–132, НЦ–1262	АС–182, АС–1247	МЛ–152, МЛ–1110
Стоимость окрашивания 1 м^2, руб.	8,2	14,1	12,2	13,4
Опт.стоимость (янв. 2024), руб/кг	от 102	от 201	от 221	от 252

Таблица 3.6 – Анализ лакокрасочных материалов для окрашивания металлических конструкций. Двухкомпонентная система

Название материала	ЭП–1236 ЭП–525	АК–1301	АУ–1518	ПЭ–587	Полиуретановый ЛКМ
Система	2К	2К	2К	2К	2К
Основа	Эпоксидная	Акриловая	Акрил уретановая	Полиэфирная	Поли уретановая
Основные свойства	Водостойкость; антикоррозийные свойства; химическая стойкость	Антикоррозийные свойства; атмосферостойкость; светостойкость; влагостойкость; высокие физико-механические свойства	Высокая коррозионная стойкость; эластичность; высокая адгезия; химическая стойкость	Высокая коррозионная стойкость; дезактивируемость; водостойкость; атмосферостойкость; укрывистость	Высокая устойчивость к атмосферным воздействиям; стойкость цветового оттенка
Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	3	1	1	3	1
Ударная прочность, кг/см^2, не менее	50	50	50	50	50
Твердость пленки по маятниковому прибору типа М–3, у.е.	0,3	0,5	0,2	0,5	0,5
Адгезия пленки, баллы, не более	1	1	1	1	1
Блеск пленки по фотоэлектрическому блескомеру, %, не менее	60	80	50	70	60– 70
Время высыхания пленки до степени 3 при температуре 85–90°С, час, не более	1	0,5	0,3	1,5	0,5

Название материала	ЭП–1236 ЭП–525	АК–1301	АУ–1518	ПЭ–587	Полиуретановый ЛКМ
Укрывистость, г/м^2	80–90	35–50	60–70	50–60	40–50
Массовая доля нелетучих веществ %	65–70	42–50	50	93	52–57
Сохранение защитных свойств (У), лет	6	10	8	5	8
Стоимость окрашивания 1 м^2, руб.	26,4	14,9	26	30,6	26,5
Оптимальная стоимость (янв. 2024), руб/кг	от 310	от 373	от 400	от 557	от 590

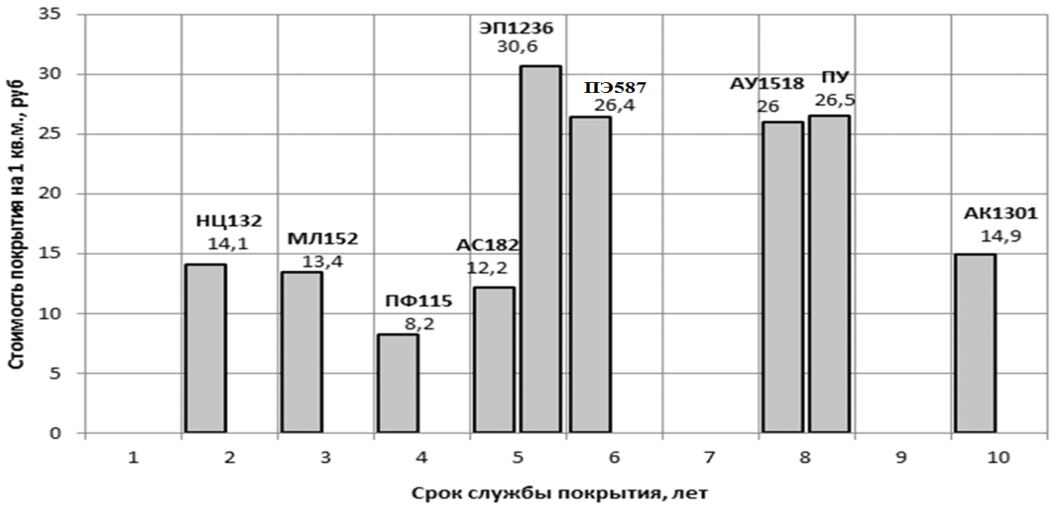


Рисунок 3.2 – Сравнительный анализ стоимости окрашивания одного квадратного метра металлической поверхности лакокрасочными материалами и срока службы получаемого покрытия

Среди ЛКМ двухкомпонентной системы преимущественной выглядит полиуретановый, обладающий широким набором эксплуатационных характеристик и отличающийся длительным сроком сохранения защитных свойств. Однако полиуретановые ЛКМ являются дорогостоящими, что делает их недоступными в ряде случаев применения на промышленных предприятиях. В то же время акриловый ЛКМ имеет самый высокий среди проанализированных материалов срок со-

хранения защитных свойств (до 10 лет), при этом отличается повышенными физико-механическими и декоративными свойствами (рисунок 3.2). Также затраты на окрашивание 1 м^2 акриловым ЛКМ существенно ниже, чем у других двухкомпонентных материалов, и незначительно превышают стоимость однокомпонентных.

3.4 Обоснование выбора модифицирующих добавок для лакокрасочных материалов

Основное внимание при выборе модифицирующих добавок уделялось наноразмерным модификаторам, так как именно такого размера частицы способны привести к комплексному повышению основных свойств покрытий при минимальном количестве их введения. Известно, что пороговый размер наночастиц, приводящий к скачкообразному изменению свойств материала, для большинства известных в настоящее время веществ, находится в диапазоне от 1 до 100 нм. Таким образом, при уменьшении размера частиц ниже порогового значения происходят существенные изменения структуры и свойств материалов, что связано с особенностями взаимодействия атомов и молекул на наномасштабных уровнях [175, 357].

Для получения долговечных лакокрасочных покрытий при определенных условиях эксплуатации необходимо учитывать основу лакокрасочного материала (органическая или водная), тип пленкообразующего вещества, тип модификатора и его характеристики, а также совместимость лакокрасочного материала и модификатора.

Принятые для экспериментальных исследований лакокрасочные материалы являются органоразбавляемыми. Ввиду этого и с учетом актуальных направлений для разработки лакокрасочных покрытий, изложенных в первой главе, были проанализированы и подобраны модификаторы для введения в ЛКМ.

Для введения в выбранный лакокрасочный материал модификаторы могут быть разных видов: суспензии в растворителях, порошковые, в виде паст или различных композиций с ПАВ [43, 175, 189, 357].

При выборе модификаторов также оценивалась совместимость и легкосмешиваемость получаемых составов для их использования на этапе приготовления. Технология смешения или способ введения в лакокрасочный материал наноматериалов также могут быть различными. Например, одни из самых распространенных – ультразвуковая обработка наночастиц в лакокрасочном материале или растворителе и механическое смешение наночастиц в материале диссольвером [43, 175, 189, 357].

Однако применение ультразвука при смешении наноматериалов достаточно трудоемкий процесс, требующий наличия дорогостоящего оборудования и специализированных навыков.

Применение для диспергирования наночастиц в растворителях ультразвуковой обработки может дать значительные преимущества при создании лакокрасочных покрытий. Этот процесс, также известный как "распускание", способствует улучшению адгезионных и прочностных свойств пленок и покрытий. Однако выбор правильного растворителя играет ключевую роль в процессе формирования лакокрасочных покрытий, в виду того, что он влияет на тип пленкообразующего материала [343, 357].

В случае, если подбор растворителей производится неправильно, то могут возникнуть различные дефекты в лакокрасочном покрытии, и оно не приобретет нужных свойств. В виду этого необходимо учитывать влияние выбора растворителя на процесс формирования пленок [343, 357]..

Несмотря на это следует отметить, что сам процесс диспергирования наночастиц в растворителе ультразвуком является относительно длительным и затратным. И если основная цель производства композиций с наноматериалами заключается в сокращении времени и стоимости процесса, то можно рассмотреть вариант ввода наноматериалов в растворитель без предварительной обработки ультразвуком. Тогда, вероятно, уменьшатся затраты и время производственного процесса [333, 357].

Ко всему прочему следует учитывать, что введение наноматериалов без предварительного диспергирования может привести к неравномерному распределению наночастиц в растворителе и возможному возникновению агрегатов. Исхо-

дя из этого, перед принятием решения необходимо провести тщательное исследование и оценку влияния такого подхода на качество и свойства получаемых лакокрасочных покрытий.

Механическое смешение добавок относится к более простому варианту введения наночастиц, особенно это актуально в условиях промышленных предприятий, на которых отсутствует специализированное оборудование и ограничены материальные ресурсы. Однако при механическом смешении необходимо максимально тщательно подходить к выбору материалов по критерию совместимости и уделять особое внимание качеству смешения наночастиц модификатора в лакокрасочном материале.

При анализе модификаторов учитывались их характеристика и способности оказывать влияющее воздействие на важнейшие эксплуатационные качества защитных лакокрасочных покрытий строительных металлических конструкций (адгезионная прочность, тепловая защита, огнестойкость, антистатичность, устойчивость к радиационным загрязнениям и др.).

В таблицах 3.7–3.10 представлены основные характеристики проанализированных модификаторов и указано их возможное влияние на свойства лакокрасочных покрытий. В результате анализа таблиц можно сделать вывод, что наноматериалы могут оказывать более существенное влияние на свойства лакокрасочных покрытий (комплексное влияние). Наноразмерные модификаторы обладают относительно большим значением удельной поверхности, что говорит о влиянии именно наноразмерного эффекта на свойства материалов уже при незначительной концентрации в составе [43, 175, 189, 269, 357].

Таблица 3.7 – Анализ наноразмерных модифицирующих добавок. Часть 1

Параметры	**выше----------Стоимость----------ниже**			
	УНТ	**Графен**	**Диоксид титана**	**Оксид висмута**
Возможное влияние на свойства лакокрасочных покрытий	Диэлектрические характеристики (антистатика, теплоизоляция); огнестойкость; возможное улучшение механических свойств	Диэлектрических характеристик (проводимость, теплопроводность); прочность и износостойкость; гидрофобность;	Атмосферостойкость; устойчивость к УФ-излучениям; повышение физико-механических свойств	Огнестойкость; теплоизоляционные качества; повышенные физико-механические свойства (адгезия, твер-

Параметры	выше----------Стоимость----------ниже			
	УНТ	Графен	Диоксид титана	Оксид висмута
		оптические свойства		дость и др.); ускорение сушки
Оптимальная концентрация по массе,%	0,01–0,1	0,01– 0,1	0,1–1	0,5–5
Оптимальная размерность, нм	1,2–50	1– 25	до 100	30–50
Плотность, г/см^3	2,4–2,9	0,7–1,1	3,9–4,3	8,5–9,8
Насыпная плотность, г/см^3	0,14–0,55	0,01–0,001	0,7–1	4,2–5
Молярная масса, г/моль	12,01	12,01	79,87	465,96
Удельная поверхность, м^2/г	100–1000	ок. 900	70–250	180–350

Таблица 3.8 – Анализ наноразмерных модифицирующих добавок. Часть 2

Параметры	выше----------Стоимость ----------ниже			
	Оксид церия	Оксид цинка	Гидроксид магния	Диоксид кремния
Возможное влияние на свойства лакокрасочных покрытий	Повышенная термостойкость; повышенная огнестойкость; устойчивость к УФ	Повышенные механические свойства; диэлектрические характеристики (теплоемкость и др.); устойчивость к УФ	Повышенная огнестойкость; повышенные механические свойства (ударопрочность, твердость и др.); химическая стойкость	Повышенные механические свойства (прочность к истиранию); атмосферостойкость; повышенная межслойная адгезия
Оптимальная концентрация по массе,%	от 0,1	1–5	от 0,1	0,01–1
Оптимальная размерность, нм	40–80	10–80	20–100	до 60
Плотность, г/см^3	7,2–7,7	5,3–5,65	2,1–2,45	1,96–2,6
Насыпная плотность, г/см^3	1,2–1,3	0,4–0,45	0,3–0,6	0,1–0,32
Молярная масса, г/моль	172,11	81,408	58,35	60,08
Удельная поверхность, м^2/г	200–300	80–170	50–150	314–438

Таблица 3.9 – Анализ микроразмерных модификаторов. Часть 1

Параметры	выше----------Стоимость----------ниже			
	Серебро	**Алюмосиликатные микросферы**	**Борат цинка**	**Гидроксид алюминия**
Возможное влияние на свойства лакокрасочных покрытий	Улучшение диэлектрических характеристик; огнестойкость; улучшение механических свойств	Теплоизоляция; химическая стойкость; прочность; оптические свойства	Огнестойкость; повышение адгезии; устойчивость к бактериям	Огнестойкость; снижение газо проницаемости
Оптимальная концентрация по массе,%	35– 70	До 10	10–40	5–40
Оптимальная размерность, мкм	40	10–100	до 100	10–100
Плотность, г/см^3	10,49	2,45	5,61	2,42
Насыпная плотность, г/см^3	1,2	0,32–0,9	от 0,45	0,65–0,75
Молярная масса, г/моль	107,87	12,01	81,408	78,004
Удельная поверхность, м^2/г	10	0,4–2,4	3,5–7	0,7

Таблица 3.10 – Анализ микроразмерных модификаторов. Часть 2

Параметры	выше----------Стоимость ----------ниже			
	Цеолит	**ПВХ**	**Технический углерод**	**Полиэтилен**
Возможное влияние на свойства лакокрасочных покрытий	Устойчивость к радиации; огне- и термостойкость; ионообменная способность	Химическая стойкость; изоляционные качества	Диэлектрические характеристики (электропроводность); износостойкость	Теплоизоляционные качества
Оптимальная концентрация по массе,%	1–10	10–30	10–30	1–30
Оптимальная размерность, мкм	До 100	10–100	20–25	до 100
Плотность, г/см^3	1,8–2,7	1,35–1,45	1,76–1,9	0,915–0,97
Насыпная плотность, г/см^3	0,62–0,78	0,4–0,7	0,33–0,42	0,2–0,6
Молярная масса, г/моль	60,08	9–170 тыс	12,01	200–600
Удельная поверхность, м^2/г	350–450	0,005–0,2	90–100	0,085

Наноразмерные модификаторы

Углеродные нанотрубки (УНТ)

Более 75% всех известных материалов могут быть улучшены благодаря использованию универсального модификатора - одностенных углеродных нанотрубок. Нанотрубки обладают уникальными свойствами и позволяют создавать высокоэффективные наномодифицированные материалы. Они также называются графеновыми нанотрубками, так как представляют собой тонкие плоскости графена, свернутые в форму цилиндра. Использование нанотрубок имеет ряд преимуществ по сравнению с другими модификаторами, включая высокую электро- и термопроводность, низкий вес, высокую прочность и гибкость [175, 357].

Уникальные свойства нанотрубок позволяют улучшать множество различных характеристик материалов. Сами по себе УНТ – отличный проводник (в пять раз легче меди), до 100 раз прочнее стали, термостойкость до 2800 °С, соотношение длины УНТ к диаметру около 3000 раз [174].

По сравнению с другими добавками изменения свойств материалов за счет УНТ возможно уже добиться при введении от 0,001%. Ввиду своего строения при равномерном распределении графеновые нанотрубки способны создавать трехмерную армирующую и электропроводящую структуру (рисунок 3.3) [269, 380].

Углеродные нанотрубки обладают некоторыми уникальными свойствами, характеризующиеся упорядоченной структурой их нанофрагментов. Среди таких свойств можно выделить высокую электропроводность и адсорбционную способность, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулированию газов, диамагнитные характеристики, химическую и термическую стабильность, а также высокую прочность в сочетании с высоким значением упругой деформации [175]. Благодаря вышеназванным свойствам, углеродные нанотрубки могут быть использованы для создания высокоэффективных термобарьерных, огнестойких и износостойких покрытий, а также покрытий, предназначенных для защиты от электростатических разрядов, радиочастотных и электромагнитных излучений и др. [269].

К особым свойствам углеродных нанотрубок относится их способность к

автоэлектронной эмиссии. При этом, напряженность электрического поля, создаваемого внешним источником, в области "головки" углеродной нанотрубки может быть в сотни раз выше объемной напряженности [380]. Таким образом, углеродные нанотрубки обладают аномально высокой плотностью тока эмиссии (порядка 0,5 кА/м) при относительно низком внешнем напряжении (около 500 В) [384]. Таким образом, воздействие углеродных нанотрубок на электрические свойства материалов предоставляет потенциал для усиления адгезии защитных покрытий за счет электрических сил, что является основой электрической теории адгезии Б.В. Дерягина [25, 101].

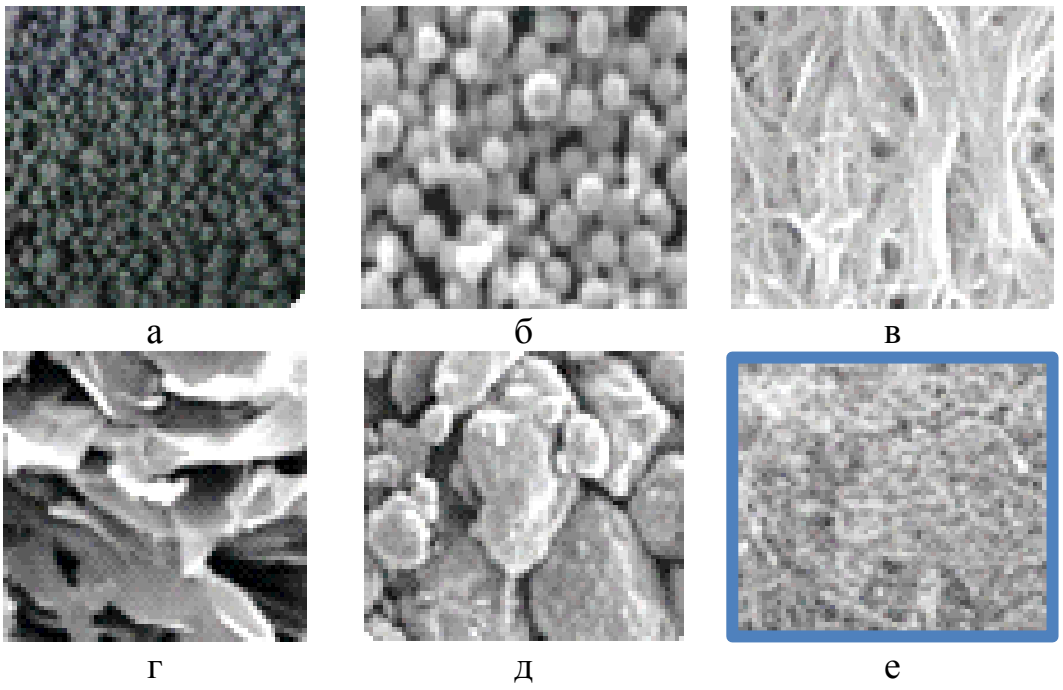


Рисунок 3.3 – Сравнение пороговой концентрации для изменения свойств при добавлении модификаторов: а – технический углерод 20–40 %; б – металлические наполнители 15–35 %; в – Углеродное волокно 3–12 %; г – Графен 1–6 %; д – Многостенные углеродные нанотрубки 0,5–5 %; е – Графеновые нанотрубки 0,001–0,1 %

Углеродные нанотрубки обладают рядом уникальных свойств, включая их способность поглощать жидкости или газообразные вещества. Этот аспект связан с расстоянием между графеновыми слоями в многослойных углеродных нанотрубках, которое составляет около 0,3 нм. Это позволяет внутри трубки разме-

стить определенное количество вещества, которое может проникнуть внутрь нанотрубки под воздействием внешнего давления или капиллярных сил. Исследования показали, что в полость углеродных нанотрубок могут проникать жидкости с поверхностным натяжением до 200 - 210 мН/м [65,377].

Кроме того, известно, что углеродные нанотрубки обладают уникальными магнитными свойствами. Так, например, они проявляют большую отрицательную магнитную восприимчивость, что свидетельствует о высокой диамагнитности нанотрубок Данное явление объясняется перемещением электронных токов по окружности [175,260].

Различные методы и техники манипуляций с УНТ позволяют значительно усилить их свойства, а также адаптировать их для конкретных областей применения. Данным направлением занимается отрасль нанотехнологий, в частности химия углеродных нанотрубок [414]:

– многостадийная, целевая очистка УНТ. Данный процесс направлен на устранение различных примесей и загрязнений, которые могут присутствовать в исходных образцах углеродных нанотрубок. Чистота материала значительно влияет на его свойства и возможность применения;

– солюбилизация, или растворение, УНТ представляет собой процесс, при котором нанотрубки переводятся в растворимую форму, что позволяет более просто и эффективно использовать их в различных вариациях. Кроме того, солюбилизация дает возможность проводить дополнительные модификации и функционализацию УНТ, что способствует расширению их функциональных возможностей;

– самосборка и полимеризация углеродных нанотрубок позволяют создавать сложные структуры, образующиеся непосредственно из самих нанотрубок. Этот процесс основан на самоорганизации нанотрубок под влиянием определенных условий, что позволяет создавать уникальные многоуровневые системы с конкретным заданным функционалом.

Как можно определить из вышесказанного, что в чистом виде углеродные

нанотрубки сложно поддаются смешению в материалах, в связи с этим для проведения экспериментальных исследований был принят специально адаптированный состав с УНТ «Tuball Matrix 203» Российской фирмы OcSiAl [269], предназначенный, в том числе, для введения в акриловые и другие лакокрасочные материалы.

Диоксид Кремния (SiO_2)

Одним из распространенных и эффективных наномодификаторов в настоящее время является диоксид кремния [84, 110, 170, 193, 266, 376]. Одной из главных особенностей диоксида кремния является его устойчивость к воздействию кислот. Данное обстоятельство связано с химической структурой диоксида кремния, в которой кремниевые и кислородные атомы образуют силовые связи, образующие твердую кристаллическую структуру. Таким образом, воздействующие кислоты не имеют достаточной силы, чтобы разрушить силовые связи и растворить оксид кремния.

Кроме того, диоксид кремния не растворяется в воде. Данный факт обусловлен низкой полярностью молекул SiO_2 и отсутствием ионных связей. Однако, при высокой температуре оксид кремния может растворяться в щелочах, таких как гидроксид натрия или калия, а также в плавиковой кислоте. Так происходит благодаря образованию комплексных соединений с анионами, что позволяет разрушить силовые связи в кристаллической структуре.

Помимо сказанного, оксид кремния обладает высокой прочностью, тугоплавкостью и твердостью, что делает данный матеарил идеальным для применения в различных инженерных и технических приложениях, включая производство стекла, керамики и полупроводниковых устройств.

Дополнительно стоит отметить, что атомы кремния не проводят электрический ток, так как в оксиде кремния они занимают фиксированные позиции в кристаллической решетке и не могут свободно перемещаться. Это свойство делает оксид кремния диэлектриком, а это факт характеризует его проявление высокой изоляционной способности, что дает основание для его широкого применения в электронике и электротехнике с целью создания изоляционных слоев и материалов.

Наночастицы диоксида кремния являются одним из основных субстратов для широкого использования в различных сферах [84, 110, 170, 193, 266, 376]. В последнее время они привлекают большое внимание благодаря своей стабильности, низкой токсичности и способности к функционализации с помощью ряда молекул и полимеров. Наноструктурированный диоксид кремния представляет собой материал с уникальными геометрическими свойствами, которые позволяют ему образовывать улучшенные материалы при совмещении с другими добавками [374]. Данное обстоятельство вызывает повышенный интерес, так как SiO_2, как и другие нанодисперсные соединения, является активным веществом с развитой поверхностью, которое обладает высокой адсорбционной способностью и повышенной адгезией [110, 170]..

Для проведения исследований принят нанодисперсный порошок диоксида кремния Российского производства «Таркосил Т–20» как один из наиболее сочетаемых с лакокрасочными материалами и вводимый в материал в виде пасты (ТУ 1790-001-69820403-2011) [110, 156, 157, 266].

Оксид висмута (Bi_2O_3)

Применение в качестве модифицирующей добавки наноразмерного оксида висмута, диоксида кремния и других добавок не имеет в настоящий момент широкого распространения. Однако висмут является достаточно уникальным материалом. Наряду с УНТ висмут относится к аномальным диамагнетическим веществам, магнитная восприимчивость которых в десятки и даже сотни раз превышает аналогичные показатели классических диамагнетиков, а в некоторых случаях представляет собой периодическую функцию напряженности поля. Также на магнитные свойства этих материалов оказывает сильное влияние температура [83].

Висмут является самым диамагнитным металлом, что означает, что он отталкивается от магнитного поля. В случае, если поместить висмут между полюсами обычного магнита, он займет положение на равном от них расстоянии, стремясь оттолкнуться от обоих полюсов с одинаковой силой. Такое свойство делает висмут полезным для измерения индукции сильных магнитных полей [34, 35, 83].

Помимо этого у висмута также есть ряд других уникальных свойств. Вис-

мут обладает низкой теплопроводностью, что делает его подходящим для использования в теплоизоляционных и огнестойких покрытиях. Кроме того, висмут может расширяться в объеме при затвердевании.Висмут применяют в качестве катализаторов в химическом производстве или при производстве нержавеющих сталей, в виде противокоррозионной добавки. По мимо этого оксид висмута устойчив до очень высоких температур и может растворяться в некоторых кислотах [34, 35, 83].

Дополнительно стоит отметить, что оксид висмута хорошо сочетается с акриловыми полимерами. Данное свойство можно использовать при разработке новых материалов на основе висмута и акриловых полимеров.

Для проведения исследований использован наноразмерный оксид висмута российского производства, соответствующий ГОСТ 10216 [59, 284].

Диоксид титана (TiO_2)

Диоксид титана - вещество белого цвета с высокой температурой плавления и химической стойкостью. Он обладает рядом уникальных свойств, таких как отбеливающая способность, укрывистость и атмосферо-влагостойкость. Диоксид титана не растворяется в воде и кислотах, при нагревании он может окрашиваться в желтый цвет, который исчезает после охлаждения [85, 262, 397].

Интенсивный рост спроса на нанодиоксид титана в настоящее время обусловлен его уникальными фотокаталитическими свойствами, которые находят широкое применение в различных отраслях [85,396,405]:

– применение нанопорошков диоксида титана в солнечных батареях позволяет снизить стоимость производства электроэнергии по сравнению с аналогами на основе кремниевых полупроводниковых материалов. Это связано с его высокой электропроводностью и эффективностью фотокаталитического процесса, который основан на способности диоксида титана поглощать световую энергию и использовать ее для индуцирования химических реакций;

– для применения в космической отрасли нанодиоксид кремния используется при производстве специальных пластмасс, которые обладают высокой проч-

ностью, стойкостью к радиации и экстремальным условиям космического пространства;

– применяется в производстве самоочищающихся стекол, которые способны автоматически удалять загрязнения и обеспечивать прозрачность поверхности;

– применяется в электрохромных дисплеях, которые способны менять свою оптическую прозрачность под действием электрического напряжения. Это открывает новые возможности для разработки удобных и энергоэффективных электронных устройств;

– данный материал также широко используется в строительстве и жилищно-коммунальном хозяйстве в качестве добавки к различным материалам, включая краски, пластмассы, цементы, окна и плитку, благодаря своей способности поглощать ультрафиолетовые лучи и обладать фотокаталитическими свойствами, такими как стерилизация и самоочищение [379, 406].

Наноматериалы на основе диоксида титана, вместе с наночастицами диоксида кремния и оксида цинка, являются одними из самых производимых наноматериалов. Их широкое использование известно как в промышленности, так и в потребительских товарах [389, 394, 395].

Таким образом, диоксид титана является важным и многофункциональным материалом с применением в различных отраслях, благодаря его уникальным свойствам и потенциалу в области солнечной энергетики, защиты от ультрафиолета и фотокаталитической активности.

Для исследований принят наноразмерный диоксид титана производство КНР фирмы Zhengzhou Kelai Chemical Co., Ltd., доступный для приобретения на рынке [397].

Оксид цинка (ZnO)

Наночастицы оксида цинка применяются во многих областях: оптоэлеткроника, сенсорика, фотокатализ, медицина и др. Оптические свойства и структура энергетических состояний – значимые качества оксида цинка. Значительная ширина запрещенной зоны (3,36 эВ) позволяет подобрать органические материалы

для переноса электронов от наночастиц на молекулы материала, в котором они задействованы. Оксид цинка широко применяется в качестве модификаторов красок, косметики, автомобильных и авиационных шин, кабелей, керамики, при производстве электрических устройств [11,179, 357].

Материалы с использованием наночастиц оксида цинка могут обладать повышенной прочностью, адгезией, защитой от ультрафиолета, антибактериальным эффектом, способностью к поглощению инфракрасного излучения [179, 357]. Для исследований принят наноразмерный оксид цинка производство КНР фирмы Hongwunewmaterials, доступный для приобретения на рынке.

Целевые модификаторы

Алюмосиликатные микросферы

Алюмосиликатные полые микросферы, образуемые в составе золы уноса при сжигании углей на электростанциях, они представляют собой материал с уникальными свойствами. Микросферы имеют сферическую форму с гладкой поверхностью и диаметром от 5 до 500 мкм. Внутри микросфер находится газовая фаза, состоящая главным образом из азота, кислорода и диоксида углерода [105, 195, 384, 413].

Одно из главных преимуществ микросфер - их низкая плотность, что делает их эффективным материалом для термо- и звукоизоляции. Их высокая твердость и температура плавления позволяют использовать алюмосиликатные микросферы в составе огнеупорной керамики, нефтепроводов, геотермических цементов, а также в отделочном и штукатурном гипсе для защиты внешних стен зданий [105, 195].

Помимо сказанного, алюмосиликатные микросферы устойчивы к воздействию различных кислых и щелочных сред, и не оказывают влияние на химический состав реакций. Важно отметить, что микросферы обладают низкой теплопроводностью, что способствует их применению в качестве термоизоляционного материала. Данное обстоятельство особо важно для изоляции высокотемпературных объектов, таких как огнеупорная керамика и покрытия [195, 384, 413].

На основе алюмосиликатных микросфер могут быть разработаны различные высокоэффективные материалы и изделия для различных отраслей промышленности [105, 195, 384, 413]:

– благодаря своим теплоизоляционным свойствам, микросферы могут быть использованы для создания легких теплоизоляционных материалов, которые могут применяться в строительстве зданий и сооружений, а также в автомобильной промышленности для снижения потерь тепла;

– алюмосиликатные микросферы могут быть использованы в производстве композитных материалов, добавленных в полимерные матрицы для улучшения их механических свойств, таких как прочность и жесткость. Например, это может быть полезно в авиационной и космической промышленности, где требуются материалы с высокой прочностью и низкой весом;

– алюмосиликатные микросферы могут использоваться в области нефтегазовой промышленности, например, для создания термических изоляционных покрытий для нефтяных и газовых трубопроводов. Такой применение помогает снизить потери тепла и повысить эффективность транспортировки энергоносителей;

– в области электроники и электротехники алюмосиликатные микросферы могут использоваться для создания диэлектрических материалов, обладающих высокой электрической изоляцией и низкой теплопроводностью. Это может быть полезно, например, для изготовления изоляционных покрытий и заполнителей в электронных компонентах и проводниках.

Поливинилхлорид (ПВХ)

ПВХ является полимерным материалом с разнообразным спектром применения, который обусловлен своим химическим и физическим свойствам. Этот материал обладает химической стойкостью к щелочам, минеральным маслам и многим кислотам, что делает его прочным и долговечным материалом для различных инженерных и строительных приложений [258].

ПВХ также эффективно сопротивляется воздействию растворителей, что делает его подходящим для использования в химически агрессивных средах. Этот

материал обладает высокой электроизоляцией, что делает его идеальным для применения в проводах и кабелях, где необходимо применение защиты от электрических разрядов. Несмотря на это поливинилхлорид имеет некоторые ограничения, включая малую морозостойкость до -15 °С, что ограничивает его применение в низкотемпературных условиях. Также, в чистом виде, ПВХ не поддерживает горение на воздухе, но для достижения огнестойкости пластмасс на его основе требуется использование специальных добавок [259].

Спектр применения ПВХ распространяется на множество различных отраслей промышленности, включая производство листов, труб, оконных рам, пленок для натяжных потолков, искусственной кожи, поливинилхлоридного волокна, пенополивинилхлорида, линолеума, грязезащитных ковриков, обувных пластикатов и мебельной кромки. Кроме того, с применением ПВХ возможно создание термоизолирующих и огнестойких покрытий, однако это может потребовать введение в материал дополнительных добавок, то есть создавать бинарные и комплексые составы [258,259].

Полиэтилен

Полиэтилен широко применяется в различных областях промышленности, благодаря своим полезным свойствам. В частности, введение полиэтилена в полимерный материал может значительно повысить его ударопрочность и жесткость, особенно при низких температурах. Такое свойство делает полиэтилен привлекательным компонентом для создания материалов, которым требуется высокая ударопрочность и способность справляться с холодными условиями эксплуатации [260, 332, 359].

За счет полиэтилена возможно получать химически стойкие материалы - счет своей химической инертности, полиэтилен служит защитным слоем или добавкой для повышения стойкости к различным химическим веществам. Данное свойство особенно полезно в случаях, когда требуется защита от агрессивных кислот, щелочей или других реактивных веществ [260, 332].

Кроме того полиэтилен обладает отличными диэлектрическими свойствами, что делает его идеальным материалом для изоляции проводов и кабелей. Высокая

электрическая изоляция полиэтилена позволяет предотвратить проникновение электрического тока и обеспечить безопасность в электрических системах. Также полиэтилен может использоваться для создания покрытий, которые обладают хорошей изоляцией и защитой от воздействия внешней среды. Это может помочь предотвратить коррозию и повреждения материалов под воздействием влаги, агрессивных химических веществ или абразивных сред [260, 359].

В целом, полиэтилен является универсальным материалом с широким спектром применений, благодаря своим механическим, химическим и изоляционным свойствам. Разннобразность вариантов его применения продолжает расти, делая его одним из самых популярных и востребованных материалов в мире.

Цеолит

Цеолиты обладают множеством полезных свойств, благодаря специфической структуре пор, молекулы воды в решетке и другим свойствам. Они обладают высокой теплоемкостью, что делает цеолиты эффективными охлаждающими агентами. Это свойство делает их применимыми в различных технических областях, где необходимо управление теплом и предотвращение пожаров [96, 104, 198].

Цеолит легко поддаётся обработке, и может быть помолот, сортирован по фракциям, прессован и формован в различные технические формы. Это позволяет использовать его как компонент для создания огнезащитных порошковых и комбинированных составов, а также в качестве наполнителя вспенивающихся лакокрасочных материалов. Цеолиты также могут использоваться в огневых барьерах для повышения огнестойкости различных конструкций [96, 104, 198].

Важно отметить, что цеолиты являются экологически безопасными материалами, не содержащими вредных веществ. Что делает их перспективными материалами для использования в строительстве и других областях, где требуется обеспечение пожарной безопасности. В целом, цеолиты представляют собой уникальные материалы, которые могут быть использованы для улучшения пожарной безопасности и защиты технологического оборудования и строительных конструкций [104, 198].

Помимо этого цеолит обладает высокой ионообменной способностью. Благодаря пористости цеолиты вбирают в себя молекулы веществ, отдавая минералы. Уникальность заключается в строго определенных габаритах пор и внутренних полостей. У каждого вида камня эти характеристики индивидуальны. Таким образом, цеолит способен калибровать молекулы веществ, поглощая или отсеивая их. Например, возможно удаление из воды радиоактивных цезия или стронция, пропуская другие компоненты. Цеолитовые агломераты способны впитать вещества в половину своего объема [96, 104].

Цеолит способен избирательно выделять и вновь впитывать различные вещества, а также обменивать катионы. Например, ввиду своей высокой адсорбционной способности для защиты от радиационных излучений цеолит способен поглощать ионизирующие частицы и замещать их элементами из своей кристаллической решетки (84 различных элемента) [96, 352]. Для применения в лакокрасочной промышленности цеолит не имеет широкого распространения, в особенности это касается использования его ионообменных функций [351].

Модификаторы для создания огнестойких защитных покрытий

Как правило, лакокрасочные материалы не только повышают горючесть, но и способствуют более быстрому распространению пламени по поверхности, увеличивают дымообразование и токсичность. Поэтому вопросы, связанные с оценкой их пожароопасных характеристик, являются весьма актуальными.

Природа большинства полимерных материалов такова, что их невозможно сделать полностью пожаробезопасными. Можно лишь снизить их способность к возгоранию и поддержанию горения. Для этой цели применяются добавки, затрудняющие воспламенение и снижающие скорость распространения пламени – антипирены [14, 125].

Для получения огнезащитных лакокрасочных материалов антипирены добавляют либо на стадии производства в состав материала, либо непосредственно перед применением.

Антипирены обеспечивают защиту сразу в нескольких направлениях [13]:

– снижение температуры плавления материалов через образование плотной пленки, которая препятствует доступу кислорода;

– выделение антипиренами инертных газов и паров, затрудняющих распространение источника воспламенения;

– поглощение большого количества теплоты, что способствует предохранению пропитанных ими материалов от нагревания до температуры разложения;

– повышение углеобразования пропитанных ими материалов при их термическом разложении.

Одно из главных требований, предъявляемых к антипиренам, заключается в том, чтобы они не ухудшали основные эксплуатационные свойства полимерного материала, снижая горючесть до требуемого уровня. При значительных концентрациях антипирена в составе лакокрасочного материала могут ухудшаться физико-механические и защитные свойства получаемого покрытия. Это необходимо учитывать, особенно для лакокрасочных покрытий, эксплуатируемых в суровых условиях [137].

Антипирены делятся на 3 большие группы [14,125]:

– добавки, химически взаимодействующие с полимером;

– интумесцентные добавки;

– добавки, механически смешиваемые с полимером.

Добавки первой группы встраиваются в химическую сетку реактопластов и не ухудшают физико-механических свойств изделий. В основном применяют для полимерных изделий из реактопластов. Эти добавки используются на этапе производства изделия и требуют применения специального оборудования.

Добавки второй группы останавливают горение полимера на ранней стадии, т.е. на стадии его термического распада, сопровождающегося выделением горючих газообразных продуктов. Интумесцентный процесс заключается в комбинации коксообразования и вспенивания поверхности горящего полимера. Образующийся вспененный ячеистый коксовый слой, плотность которого уменьшается с ростом температуры, предохраняет горящий материал от воздействия теплового

потока или пламени. Производство современных огнезащитных лакокрасочных материалов направленно на применении интумесцентных добавок. Однако получение вспучивающихся лакокрасочных материалов осуществляется, как правило, с применением специального оборудования (химических реакторов). Для этого с лакокрасочным материалом смешивается целый комплекс добавок, что способствует повышению трудоемкости приготовления составов.

Добавки третьей группы подразделяются на несколько типов: галогенсодержащие, фосфорсодержащие, гидроксиды металлов. Добавки третьей группы для создания огнезащитных лакокрасочных материалов возможно применять как в совокупности с другими добавками, так и самостоятельно. Механически смешиваемые добавки наиболее распространены, не требуют применения специального оборудования и многие из них доступны для использования с готовыми лакокрасочными материалами непосредственно перед их применением.

В процессе приготовления огнезащитного лакокрасочного материала могут использоваться сразу несколько добавок из разных групп. Однако к самостоятельным добавкам, с помощью которых с наименьшей трудоемкостью возможно приготовить огнезащитный состав относятся некоторые механически смешиваемые добавки. В связи с этим далее внимание будет сосредоточено на механически смешиваемых добавках.

Галогенсодержащие и фосфорсодержащие добавки до начала 21 века являлись наиболее применяемыми антипиренами. Однако проведенные исследования ученых показали, что традиционные антипирены, такие как галоген– и фосфорсодержащие, обладают рядом негативных качеств. В первую очередь связанные с выделением токсичных веществ в окружающую среду при сгорании покрытий, содержащих подобные антипирены. Проблемы окружающей среды и здоровья человека, возникающие при их использовании, приводят к поиску новых экологически безопасных антипиренов для полимеров [13, 94].

К наименее токсичным механически смешиваемым добавкам относятся гидроксид алюминия, гидроксид магния, борат цинка, пентаэритрит, меламин, полифосфат аммония, полифосфат меламина и другие. Первые три из перечис-

ленных используются как самостоятельные добавки, остальные используются как один из компонентов при создании вспучивающихся составов и самостоятельно не используются.

Одним из трендов, в создании огнезащитных покрытий за рубежом является применение в качестве антипирена углеродных нанотрубок [187, 244, 334]. Ученые из США нашли еще одно интересное практическое применение нанотрубок. УНТ могут быть использованы вместо обычных галогенсодержащих антипиренов (причем в существенно меньших количествах) для повышения термостойкости полимеров и тепловых барьерных слоев на их основе. Добавление в состав менее 1 масс. % УНТ снижает риск распространения пламени [244].

Далее представлены самостоятельные механически смешиваемые добавки:

1. Гидроксид алюминия (гидроокись алюминия, химическая формула Al(OH)3 – это твердое кристаллическое вещество белого цвета с пассивными химическими свойствами. Соединение является нетоксичным антипиреном, обладает способностью дымоподавления, затрудняет воспламенение, снижает скорость распространения пламени. Применение гидроксида алюминия в качестве антипирена в последнее время особенно активно увеличивается в Европейских странах, где экологические организации особенно влиятельны.

Гидроксид алюминия является альтернативным вариантом замены широко распространенных, неэкологичных галогенсодержащих антипиренов.

Механизм огнезащитного действия вещества основан на его способности разлагаться с поглощением большого объема тепла. При температуре 190 – 230 °С гидроксид алюминия начинает выделять кристаллизационную воду (до 34 %) и снижает степень нагрева материалов в зоне возгорания. Образующийся газ уменьшает количество кислорода, подавляя горение и тление.

Основным отличием гидроксида алюминия от органических антипиренов заключается в образовании менее токсичных продуктов горения и нейтрализации кислых продуктов разложения полимеров. Образующаяся в результате разложения гидроксида алюминия вода способствует разбавлению выделяющихся в процессе горения газов, снижая их концентрацию и значительно уменьшая дымовы-

деление. Использование гидроксида алюминия позволяет снизить горючесть материала за счет увеличения доли негорючей минеральной составляющей.

Гидроксид алюминия можно использовать как в чистом виде, так и в комплексе с другими антипиренами. Используя смесь, состоящую из нескольких антипиренов, можно получить эффект обладающий синергетическим действием, когда совместное действие антипиренов усиливает действие каждого в отдельности [55, 56, 127, 322].

2. Гидроксид магния. Аналогичен гидроксиду алюминия, представляет собой белый сухой кристаллический порошок. Антипирен на основе гидроксида магния не ядовит и нетоксичен по отношению к воздействию на организм человека. При необходимости модифицируется стеариновой кислотой для придания водоотталкивающих свойств.

Гидроксид магния, также как и гидроксид алюминия, вызывает большой интерес для применения его в качестве антипирена. Разложение гидроксида магния на оксид магния и воду начинается при 300 – 320 °С, что в среднем, на 100 °С выше, чем разложение гидроксида алюминия. Процесс сопровождается выделением кристаллизационной влаги (до 31 % по массе). Гидроксид магния эффективнее (на 15 – 20 %) поглощает тепло, чем гидроксид алюминия [57].

Вследствие того, что гидроксид алюминия является амфотерным веществом, он не взаимодействует с хлороводородом, выделяющимся при сгорании ПВХ. Экспериментально доказано, что дымовыделение ПВХ-композиций, содержащих гидроксид магния, заметно ниже, чем композиций с гидроксидом алюминия. Это объясняется тем, что продукт взаимодействия гидроксида магния с хлороводородом(хлорид магния) катализирует процессы сшивки полиеновых цепей, образовавшихся после отщепления хлороводорода, что подавляет образование летучих ароматических углеводородов типа бензола и толуола, способствующих дымообразованию. Таким образом, если брать в совокупности влияние гидроксида алюминия и гидроксида магния на те характеристики, по которым оценивают качество кабельных композиций пониженной горючести, а именно величину кислородного индекса, количество выделяющегося хлороводорода и оптическую

плотность дыма, то можно с уверенностью заключить, что гидроксид магния имеет значительное преимущество перед гидроксидом алюминия [297].

Материал максимально эффективен в системах, допускающих высокое наполнение (до 40 – 70 %) антипирена от массы, но чаще всего он вводится с другими антипиренами в количестве 10 – 15 %. Стоит отметить, что введение гидроксида магния в полимерную матрицу в количестве достаточном для замедления горения, которое составляет порядка 60 масс. %, и более, приводит к снижению механических свойств полимеров и технологичности процесса их получения [398].

Особый интерес представляет гидроксид магния, имеющий нанометрическую пластинчатую структуру. Помимо свойств антипирена и подавителя дыма при производстве пластиков наноразмерный гидроксид магния позволяет повысить производительность оборудования и, самое главное, улучшить эксплуатационные свойства полимеров, такие как огнестойкость (температуростойкость), ударопрочность, химическая стойкость, барьерные свойства (снижение газопроницаемости). То есть, физико-механические свойства не ухудшаются, как при обычных наполнениях, а существенно улучшаются [415].

3. Борат цинка. Высокоэффективный синтетический антипирен на основе химического соединения бора и цинка. Борат цинка выпускают в виде белого кристаллического порошка без запаха. Вещество является эффективным антипиреном, обладает дымоподавляющими и антикоррозийными свойствами. Борат цинка негорюч, взрывобезопасен. По степени воздействия на организм человека вещество относится к 3 классу опасности. При нагревании продукта до 280 – 300 °С начинает высвобождаться кристаллизационная вода. Затем оксиды цинка и бора под действием высокой температуры образуют прочное угольное покрытие, которое защищает материал от огня, подавляет тление [322].

Главным вектором в работе бората цинка в качестве антипирена служит его мгновенная способность к избавлению от оснований кристаллизованной воды в структуре, тем самым создавая защитную массу, препятствующую воздействию прямого огня на обработанный материал, а так же контролируя и высвобождая повышенную температуру благодаря дисперсионной природе защитного покры-

тия. Борат цинка способен сохранять кристаллизованную воду в своей структуре при повышенной температуре, вплоть до 300 градусов по Цельсию. Одним из существенных плюсов бората цинка является способность к борьбе с участками, подверженными тлению, а также он представляет собой препарат со способностью подавлять потенциальные риски возникновения искры. Препарат проявляет прекрасные свойства в борьбе с участками потенциального заражения бактериями природы фунги.

Борат цинка является одним из ключевых сырьевых ресурсов в лакокрасочном промышленном производстве, являясь компонентном в лаках и красках, создаваемых на водной основе, и добавляя конечному продукту повышенные параметры в борьбе с деградационными элементами групп плесени и бактерий. Борат цинка не теряет своих свойств в условиях экстремальных температур и воздействий в течение существенного отрезка времени, что позволяет проводить противопожарные мероприятия без дополнительных рисков для персонала. Препараты бората цинка предпочтительны в промышленных циклах производства термопластовых соединений полиамидной группы, а также широко используются как базисный элемент в изготовлении лакокрасочных продуктов с применением растворителей органической природы. Борат цинка вкупе с фосфатными основаниями участвует в процессе создания красок с высокими антикоррозийными показателями. Также при добавлении в лакокрасочный материал вещество снижает искрение поверхности, увеличивает адгезию покрытия к подложке, придает устойчивость к действию бактерий и плесени [28]. В таблице 3.11 представлены сравнительные характеристики рассмотренных добавок.

Исходя из вышеизложенного, для проведения исследований были приняты гидроксид алюминия и гидроксид магния отечественного производства. Борат цинка хоть и является высокоэффективной добавкой, но он относится к высокому классу опасности и способен наносить вред окружающей среде [28], ввиду этого борат цинка не исследовался.

По результатам проведенного анализа модификаторов в разделе, определены наиболее эффективные из них, применение которых позволит совершенствовать со-

ставы на этапе подготовки лакокрасочных материалов к использованию (работа ведется с готовыми лакокрасочными материалами). Оптимальные концентрации добавок подбирались из известных диапазонов: так, например, для наноразмерных добавок известно, что положительный эффект достигается при введении уже до 1 % в состав материалов, при этом возможно избежать излишних материальных затрат [175, 357]. Что касается микроразмерных добавок, то по отдельности каждый модификатор для достижения существенного эффекта нередко приходится вводить 5 – 10 % и более, иногда достигая 30 – 40 % [307, 398]. Однако в этом случае возможно резкое снижение других качеств покрытия, которые влияют на его долговечность. Ввиду этого в работе принято решение об исследовании бинарного и комплексного введения добавок для поиска оптимального решения и для комплексного улучшения необходимых свойств покрытий.

Таблица 3.11 – Сравнительные характеристики антипиренов

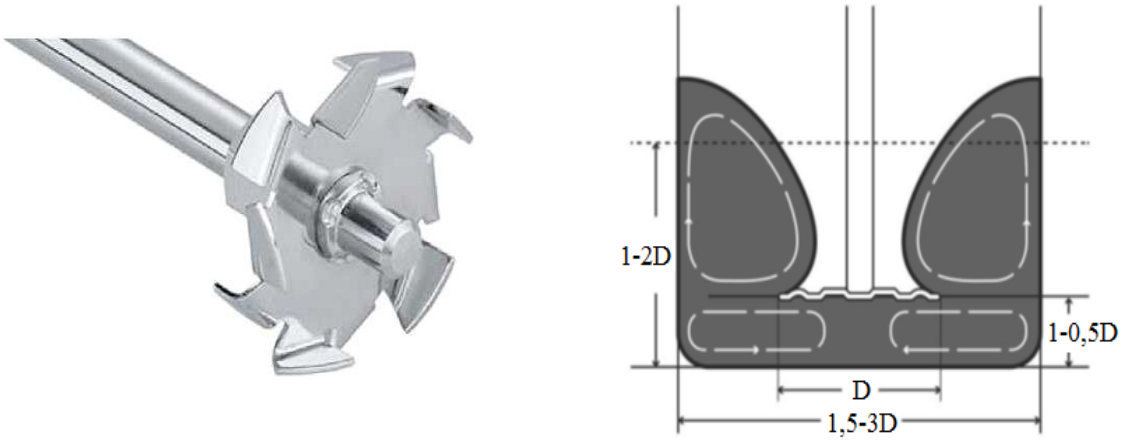
Антипирен	**Температура защиты, С°**	**Эколо-гичность**	**Стои-мость р/кг**	**Влияние на физико-механические и другие свойства**
Гидроксид алюминия	190–230	+	102	–
Гидроксид магния	300–320	+	85 180–190*	Ударопрочность*; химическая стойкость*; барьерные свойства (снижение газопроницаемости)*
Борат цинка	280–300	+	170	Повышение адгезии к подложке; устойчивость к бактериям и плесени; снижение искрения

* – в случае добавления наноразмерных частиц.

3.5 Приготовление и контроль качества наномодифицированных лакокрасочных материалов

Особо важный этап при создании защитных покрытий, устойчивых к эксплуатационным воздействиям, является качественное приготовление наномодифицированных лакокрасочных материалов. Равномерное и тщательное распреде-

ление наночастиц способствует приготовлению лакокрасочного материала, с помощью которого возможно создавать покрытие с высокими эксплуатационными характеристиками [25, 175, 189, 292, 357]. Применение стандартных методов, с соблюдением режимов приготовления модифицированных лакокрасочных материалов и, в отдельных случаях, применение на определенных технологических этапах устройства для приготовления защитных составов (пат. РФ № 197405), обеспечит качественное смешение всех компонентов лакокрасочного материала [214].



а б

Рисунок 3.4 – Рекомендованная форма фрезы и ее расположение при перемешивании лакокрасочного материалами с наноматериалами

а – рекомендуемая форма лопаток перемешивающей фрезы; б – оптимальное положение перемешивающей фрезы в таре для приготовления материала при перемешивании компонентов

Помимо технологических параметров перемешивания необходимо также соблюдать четкие предписания по выбору инструментов и оснастки. На рисунке 3.4, а представлена рекомендуемая форма лопаток для перемешивающей фрезы лакокрасочного материала с наноматериалами, а на рисунке 3.4, б представлено оптимальное положение фрезы в таре для приготовления материала при перемешивании компонентов [292].

Этапы приготовления лакокрасочного материала с наноматериалами [25, 292]:

– введение в лакокрасочный материал необходимого количества наноматериалов, отмеренных с помощью аналитических весов;

– смешение лакокрасочного материала с наноматериалами до однородности при выбранной частоте вращения. Время перемешивания 5–20 минут в зависимости от типа лакокрасочного материал и наноматериалов;

– отстаивание перемешанной системы в течение 5 минут для выхода образовавшихся пузырей воздуха;

– при необходимости добавление отвердителя в систему, а также разбавителя для достижения требуемой вязкости лакокрасочного материала.

В таблице 3.12 представлена рекомендуемая зависимость между частотой вращения перемешивающей фрезы и ее диаметром [292].

Таблица 3.12 – Зависимость между частотой вращения перемешивающей фрезы и ее диаметром

Параметры	**Периферийная скорость, 10 м/с**									
Диаметр фрезы, мм	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Скорость вращения, об/мин	3820	1910	1270	950	760	640	540	480	420	380

Технологические рекомендации: для получения конечной однородной смеси рекомендуется проводить в каждом отдельном случае подбор и оптимизацию температуры, времени и скорости перемешивания. Данный процесс позволит достичь максимального качества смешивания материалов. Важно учесть, что наиболее эффективным способом повышения качества разбавления является увеличение скорости вращения мешалки, а не времени перемешивания. Рекомендуется поддерживать периферийную скорость вращения на уровне от 10 м/с до 15 м/с. Если скорость выше указанного значения, то это может привести к увеличению сопротивления и неравномерному перемешиванию.

Помио этого, важно также проверять лопатки фрезы, стенки и дно контейнера на предмет скоплений агрегатов наноматериалов. Наноматериалы имеют тенденцию скапливаться и образовывать агрегаты, а это, в свою очередь, может

негативно сказаться на качестве смеси. Регулярное визуальное контролирование поможет предотвратить возможные проблемы и обеспечить однородность смешивания.

Контроль качества смешения наноматериалов с лакокрасочным материалом

Анализ смеси, отобранной при помощи стеклянного или пластмассового аппликатора и распределенной тонким слоем по белому листу бумаги, является одним из наиболее быстрых и простых способов проверки качества смешения наноматериалов с лакокрасочным материалом. Для проведения такого анализа необходимо отобрать небольшое количество смеси и нанести ее на белый лист бумаги при помощи аппликатора. Далее визуально оценивается равномерность распределения наноматериалов. В случае обнаружения неоднородности, следует продолжать перемешивание до тех пор, пока не будет достигнуто отсутствие видимых частиц нанодобавок [292].

Рисунок 3.5 показывает процесс нанесения смеси на белый лист бумаги при помощи аппликатора. Рисунок 3.6 иллюстрирует примеры неоднородностей в смеси (рисунок 3.6, а) и смесь с равномерно распределенными в смеси наноматериалом (рисунок 3.6, б).

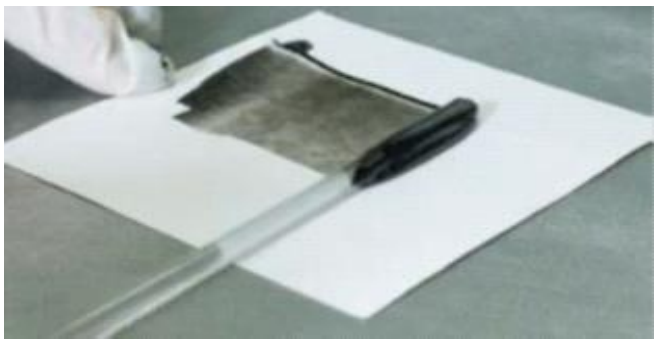


Рисунок 3.5 – Процесс оценки качества смешения наноматериалов в лакокрасочном материале

Более эффективно качество смешивания наноматериалов возможно определить при помощи специально разработанного способа экспресс оценки качества смешения лакокрасочных материалов, заключающегося в определении значений

электрических характеристик взятых проб образцов наномодифицированных лакокрасочных материалов и их сравнений с эталонными значениями параметров, характеризующих полное равномерное распределение наноматериалов по объему.



а б

Рисунок 3.6 – Качество смешения наноматериалов в лакокрасочном материале: а – неудовлетворительное; б – удовлетворительное

Далее, в качестве примера показана последовательность проведения оценки качества смешения акриловых наномодифицированных лакокрасочных материалов путем определения их электрического сопротивления:

– перемешивание наноматериалов в лакокрасочном материале до визуальной однородности;

– взятие не менее пяти проб по всему объему смешанного наномодифицированного лакокрасочного материала;

– оценка электрического сопротивления взятых проб при помощи электроизмерительного прибора и сравнение полученных значений между собой и с нормативами (рисунок 3.7).

Равномерно смешанный лакокрасочный материал является при одинаковых значениях (+/– 0,1 %) электрического сопротивления всех взятых проб. При отклонении значений электрического сопротивления более чем на 0,1 % необходимо повторить цикл смешения лакокрасочного материала с наноматериалами.

Помимо вышеуказанных способов качество разбавления может быть определено в соответствии с ГОСТ 31973-2013 «Материалы лакокрасочные. Метод определения степени перетира» [67, 292]. В данном нормативном документа ука-

зано, что степень перетира должна быть не более 15 мкм. Если размер перетертых частиц превышает установленное значение, это может свидетельствовать о недостаточном смешении наноматериалов и о неоднородности смеси.

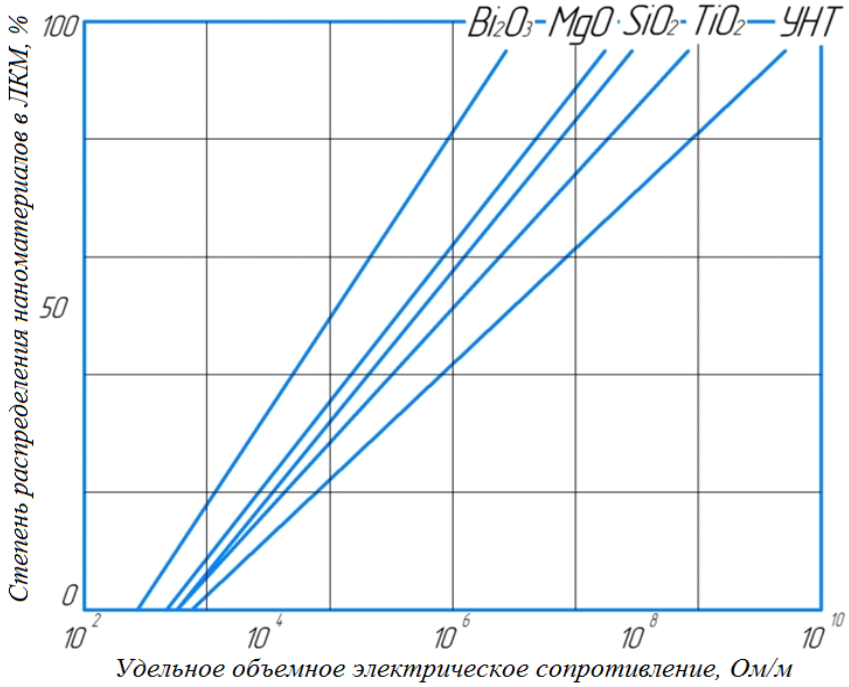


Рисунок 3.7 – Номограмма равномерности смешения наноматериалов в акриловом лакокрасочном материале

Подготовка испытательных образцов наноструктурированных покрытий

Подготовка образцов проводилась в следующей последовательности:

– в соответствии с ГОСТ 9.402 проводилась подготовка металлической поверхности к окрашиванию. Вначале поверхность обрабатывали механическим методом с помощью эксцентриковой электрической шлифовальной машинки Rupes ER155TES, абразивными кругами Р80–120, затем химическим методом с применением обезжиривателя БР–2 и специальной обезжиривающей салфетки;

– расчет необходимого количества лакокрасочных материалов с учетом площади окрашивания и толщины создаваемого покрытия проводился по известным методикам [279];

– процесс приготовления лакокрасочных материалов с наноматериалами и контроль качества смешения получаемого состава проводился в соответствии с технологическими инструкциями, описанными выше. Для смешения составов ис-

пользовалось перемешивающее устройство верхнеприводное ES-8300D со штативом для перемешивающих устройств ES–2720;

– оценка вязкости полученных составов проводилась с помощью вискозиметра ВЗ–246 в соответствии с ГОСТ 9070–75 «Вискозиметры для определения условной вязкости лакокрасочных материалов» [75]. При необходимости в состав добавлялся разбавитель для доведения материала до рабочей вязкости;

– окрашивание образцов проводилось в соответствии с ГОСТ 8832 (ISO 1514) и технической документацией по применению лакокрасочного материала [70, 327, 328]. Лакокрасочный материал наносился путем пневматического распыления при помощи окрасочного пистолета Sata jet 4000 B HVLP 1,3 мм;

– сушка образцов осуществлялась в соответствии с технологической инструкцией к лакокрасочным материалам в естественных условиях.

3.6 Устройство для определения прочности лакокрасочных покрытий к истиранию

Определение прочности лакокрасочных покрытий к истиранию проводилось при помощи специально разработанного устройства для определения прочности покрытий к истиранию (пат. РФ № 2573670), выполненное в результате доработки и совершенствования предшествующих прототипов устройства (пат. РФ № 138561, пат. РФ № 201360, пат. РФ № 216841) и позволяющее проводить испытания, результаты которых сопоставимы с методикой ГОСТ 20811-75 (рисунки 3.8–3.10) [211, 215, 226, 227].

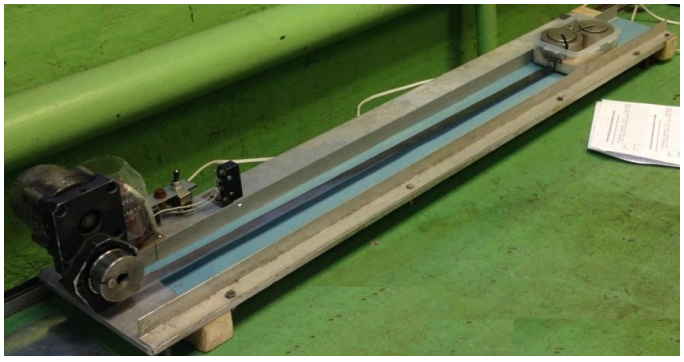


Рисунок 3.8 – Устройство для определения сопротивления истиранию

лакокрасочных покрытий

Данное устройство позволяет проводить испытания по определению прочности лакокрасочных покрытий к истиранию в соответствии с ГОСТ 20811 с большей точностью и меньшей трудоемкостью по сравнению с другими известными устройствами [63].

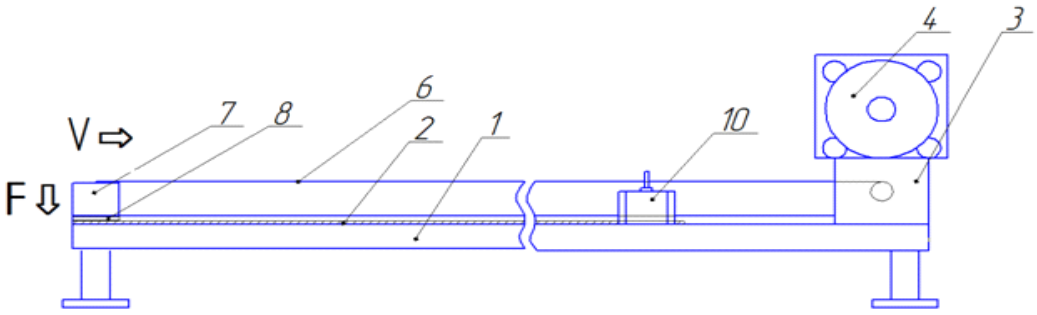


Рисунок 3.9 – Устройство для определения прочности покрытий к истиранию (вид спереди): 1 – основание; 2 – шлифовальная шкурка; 3 – приводной механизм; 4 – электродвигатель; 6 – трос; 7 – нагружающее устройство; 8 – испытательная пластина; 10 – тумблер включения сети

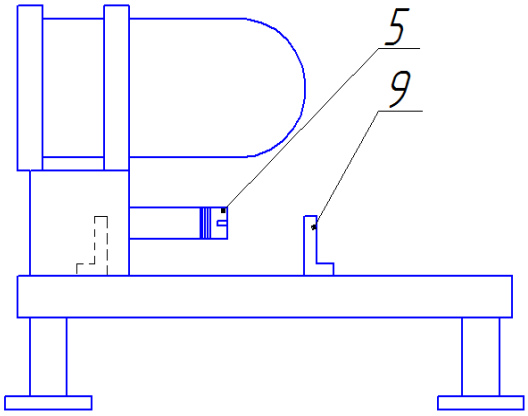


Рисунок 3.10 – Устройство для определения прочности покрытий к истиранию (вид сбоку): 5 – вал двигателя; 9 – направляющие

С помощью принятой методики испытаны на прочность к истиранию различные наноструктурированные лакокрасочные покрытия.

Подготовка к проведению испытаний по определению прочности к истиранию лакокрасочных покрытий проводилась следующим образом:

– в соответствии с ГОСТ 8832 (ISO 1514) подготовка 18 испытательных

пластин толщиной 1 мм и размерами 40х40 мм сталь листовая марки 08кп (по ГОСТ 16523);

– подготовка пластин перед нанесением лакокрасочных материалов в соответствии с ГОСТ 9.402;

– расчет необходимого количества лакокрасочных материалов с учетом площади окрашивания и толщины создаваемого покрытия;

– окрашивание в соответствии с ГОСТ 8832 (ISO 1514);

– определение массы испытательных пластин с лакокрасочным покрытием до проведения испытаний при помощи лабораторных весов Ohaus PR223.

Испытания проводились в следующей последовательности:

– на основании 1 (рисунок 3.9) фиксировали ленту шлифовальной шкурки 2 (в соответствии с ГОСТ 20811);

– нагружающее устройство 7 с прикрепленными к нему испытательными панелями 8 ставили в начальное положение;

– при включении тумблера сети 10 нагружающее устройство 7 с прикрепленными к нему испытательными панелями 8 при помощи приводного механизма 3 начинает прямолинейное движение по ленте шлифовальной шкурки 2, создавая на нее давление за счет собственной массы;

– испытание продолжалось до момента, когда нагружающее устройство 7 дойдет до конечного положения и сработает концевой выключатель.

Таким образом, с каждой из испытательных пластин выполнялось по три испытательных цикла. После каждого испытательного цикла фиксировалась масса пластины при помощи лабораторных весов Ohaus PR223. Результаты испытаний выражались в измерении разницы массы образца до и после проведения испытания. Для более точного определения сопротивления истиранию испытанию подвергали по 3 испытательные пластины с одинаковым лакокрасочным покрытием.

3.7 Устройство и способ определения показателей горючести лакокрасочных покрытий

Для определения огнестойкости лакокрасочных покрытий был принят разработанный в рамках диссертационной работы и запатентованный способ пат. РФ № 2753261, являющийся адаптированным способом в соответствии с ГОСТ 30244–94 [239, 240].

Способ предназначен для определения в лабораторных условиях показателей горючести защитных материалов, применяемых в различных отраслях промышленности.

Существующие способы, как правило, являются обобщенными, не ориентированы на испытание защитных покрытий и, в большей степени, направлены на определение показателей горючести строительных материалов (отделочные, облицовочные, кровельные материалы, древесина, пенопласты, полистиролбетон, древесностружечные плиты, гипсокартонные листы и т.д.). Способы, которые предназначены для испытания защитных покрытий, отличаются ограниченным количеством определения показателей горючести и в связи с этим не позволяют в полной мере оценить их огнестойкость.

Так, например, известен способ испытания на воспламеняемость (ГОСТ 30402–96). В соответствии с этим способом проводят испытания строительных, облицовочных материалов и лакокрасочных покрытий на воспламеняемость и классификацию их по группам воспламеняемости. Применяется для всех однородных и слоистых горючих строительных материалов. Основным недостатком данного метода является определение только одного показателя горючести – температуры воспламенения.

Также известен способ испытания горючих строительных материалов для определения их групп горючести (ГОСТ 30244–94. Метод 2), который применяется для однородных и слоистых горючих строительных материалов (отдельчные, облицовочные, в том числе лакокрасочные). Недостатком способа является то, что основным определяемым показателем горючести является температура дымовых газов, отходящих от камеры горения, так как термопары установлены в газоотводной трубе, а температура в самой камере горения не измеряется. Для защитных покрытий этот показатель не будет являться столь значимым как температура

воспламенения и другие показатели.

В связи с вышесказанным, при разработке нового способа стояла задача повысить качество проведения испытаний на огнестойкость защитных покрытий за счет определения расстояния от испытываемого покрытия до огня и изменение цвета испытываемого покрытия в период проведения испытания.

В отличие от известных, предлагаемый способ позволяет определять огнестойкость комплексно. При этом оцениваются как показатели, представленные в аналогичных способах (продолжительность сопротивления покрытия воздействию огня, температура и момент воспламенения покрытия, площадь поврежденного покрытия, масса образца до и после испытания), так и показатели, которые не встречаются в приведенных аналогах (расстояние от испытываемого покрытия до огня, минимальная температура огня, при которой происходит воспламенение покрытия и изменение цвета испытываемого покрытия в период проведения испытания).

Для достижения технической задачи заявленный способ осуществляется с применением устройства для определения показателей горючести защитных покрытий, камеры на штативе и компьютера с утилитой для захвата, монтажа и редактирования видеопотока. Возможность перемещения передвижного механизма устройства позволяет точно определить момент и температуру воспламенения испытываемого покрытия и определить расстояние до огня, при котором испытываемое покрытие воспламеняется.

Установка видеокамеры на штативе, подключенной к компьютеру с утилитой для захвата, монтажа и редактирования видеопотока над термостеклом устройства, запись видеокамеры в период проведения испытания и последующий анализ записанного видеопотока позволяет фиксировать изменение цвета покрытия в период проведения испытания.

Разработанный способ осуществляют при помощи устройства для определения показателей горючести защитных покрытий (пат. РФ №2740179) [243]: рисунок 3.11 – вид сверху, рисунок 3.12 – вид спереди, рисунок 3.13 – вид сбоку. 1– камера горения, 2–передвижной механизм, 3 – платформа, 4 – держатель, 5 – поворотная площадка, 6 – термопара, 7 – термотрубка, 8 – датчик измерения тем-

пературы, 9 – крышка, 10 – горелка, 11 – термостекло.

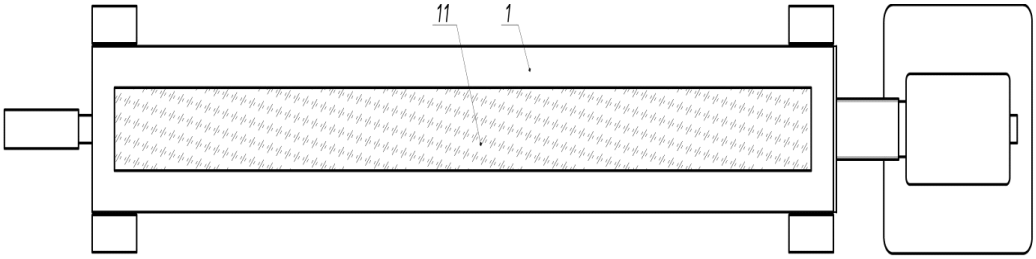


Рисунок 3.11 – Устройство для определения показателей горючести защитных покрытий (вид сверху)

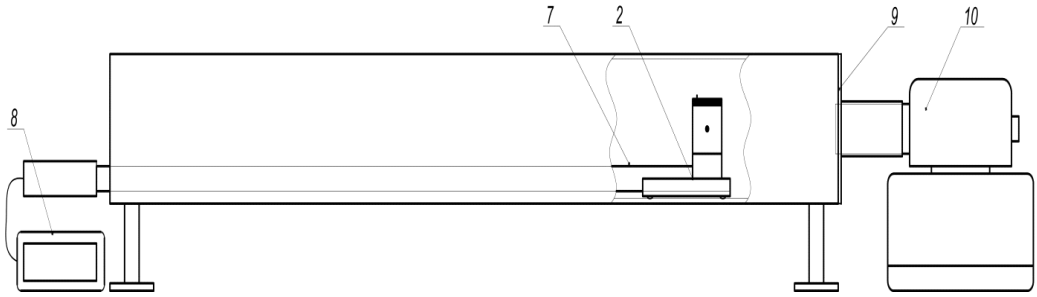


Рисунок 3.12 – Устройство для определения показателей горючести защитных покрытий (вид спереди)

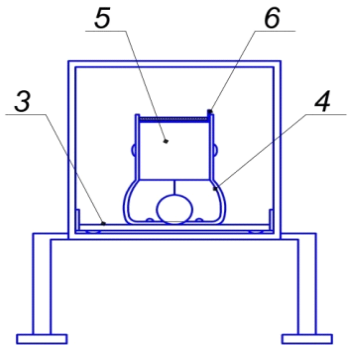


Рисунок 3.13 – Устройство для определения показателей горючести защитных покрытий (вид сбоку)

Устройство представляет собой горизонтальную камеру горения 1 квадратного сечения 60 мм, длиной 500 мм, из металла толщиной не менее 2 мм на опорах, с расположенным внутри передвижным механизмом 2. В верхней части камеры горения нанесена измерительная шкала в миллиметрах и установлено термостекло 11, выдерживающее нагрузки до 750 °С. Наличие термостекла позволяет фиксировать продолжительность сопротивления покрытия воздействию огня, момент воспламенения/самовоспламенения испытываемого покрытия, продолжи-

тельность горения/тления, изменение цвета испытываемого покрытия в период проведения испытания.

Передвижной механизм 2 вводят в камеру горения с открытой стороны камеры, состоит из металлической платформы 3 длиной 100 мм, на которую прикреплен держатель 4 с поворотной площадкой 5, представляющей из себя куб со сторонами 30 мм. Платформа 3, держатель 4 и поворотная площадка 5 выполнены из жаропрочной стали. На поворотную площадку 5 с помощью фиксаторов зажима устанавливают испытательный образец квадратного сечения 25 мм. К платформе закреплена керамическая термотрубка 7, длиной 500 мм, приводящая в движение передвижной механизм. Для фиксации температуры воспламенения испытываемого покрытия через термотрубку 7 осуществляют подвод термопары к испытательному образцу. Возможность перемещения передвижного механизма относительно огня позволяет точно определить момент и температуру воспламенения испытываемого покрытия и определить расстояние до огня, при котором испытываемое покрытие воспламеняется. Погрешность измерения регулирующего и регистрирующего температуру приборов не должна превышать 0,5 %.

С обратной стороны камеры горения к торцу профиля закреплена металлическая крышка 9, представляющая собой металлическую пластину квадратного сечения 60 мм толщиной не менее 3 мм. По центру крышки выполнено отверстие под диаметр сопла горелки, по контуру которого параллельно основанию камеры горения 1 приварена металлическая втулка размером под диаметр сопла горелки. Через втулку крышки 9 помещают сопло газовой горелки 10 внутрь камеры горения вровень с поверхностью крышки.

Кроме устройства для определения показателей горючести защитных покрытий для осуществления заявленного способа необходимо следующее оборудование:

– секундомер с погрешностью измерения не более 1 с;

– лабораторные весы с точностью не более 0,05 г;

– магнитный толщиномер покрытий с погрешностью не более 3%;

– видеокамера на штативе;

– компьютер с утилитой для захвата, монтажа и редактирования видеопотока;

– измерительная линейка с миллиметровой шкалой.

Подготовка к испытаниям:

– для испытаний готовят не менее 3 образцов исследуемого покрытия. Толщина испытываемого покрытия должна соответствовать рекомендациям в технической документации к материалу;

– при необходимости перед испытанием образцы кондиционируют в соответствии с требованиями ГОСТ 12423 или технических условий на материал. Образцы должны характеризовать средние свойства исследуемого вещества (материала);

– подготовленные образцы взвешиваются на весах с точностью 0,05 г;

– измеряется толщина испытываемых покрытий при помощи магнитного толщиномера с погрешностью не более 3 %;

– над термостеклом камеры горения устанавливается видеокамера на штативе и подсоединяется к компьютеру с утилитой для захвата, монтажа и редактирования видеопотока;

– пригодность установки к работе, точность показания датчика температуры проверяют по стандартному веществу – органическому стеклу (ГОСТ 10667), температура воспламенения которого равна (265±10) °С.

Проведение испытаний:

– из камеры горения извлекается передвижной механизм, в держатель передвижного механизма устанавливается испытательный образец;

– зажигается горелка, устанавливается расход газа (л/мин), обеспечивающий в камере горения равномерный прогрев с постепенным уменьшением температуры по длине камеры. Изменение температуры среды камеры горения в зависимости от длины камеры (расстояния от источника огня) будет зависеть от параметров горелки (расход газа, диаметр сопла и др.);

– в камеру горения, за время не более 15 с, вводят передвижной механизм с

испытательным образцом на определенное расстояние до источника огня, определяемое температурой близкой к началу разложения исследуемого покрытия. Включают запись видеокамеры, нажимают на секундомер и через термостекло наблюдают за образцом в камере горения;

– если при температуре испытания образец воспламенится, то фиксируют время сопротивления покрытия воздействию огня, продолжительность самостоятельного горения, температуру и момент воспламенения и испытание прекращают. После остывания образца измеряют его массу, определяют потерю массы покрытия и определяют площадь повреждения покрытия и толщину покрытия поврежденных участков. Анализируют изменение цвета покрытия при помощи соответствующей компьютерной программы. Измеренные значения показателей огнестойкости заносят в протокол, а последующие опыты выполняются с другим образцом при более значительном удалении от огня. Если, по истечении 20 минут, образец не воспламенится, то испытание прекращают и фиксируют отказ. За температуру испытания принимают показания датчиков, которые измеряют температуру образца;

– методом последовательных приближений, используя новые образцы и изменяя расстояние от огня до образца, определяют минимальную температуру образца, при которой за время выдержки в камере горения не более 20 минут образец воспламенится и будет гореть более 5 с, а при температуре на 10 °С меньше воспламенение отсутствует.

Оценка результатов:

– за температуру воспламенения исследуемого покрытия принимают среднеарифметическое двух температур, отличающихся не более чем на 10 °С, при одной из которых наблюдается воспламенение трех образцов, а при другой трех отказов. Полученное значение температуры округляют с точностью до 5 °С;

– сходимость метода при доверительной вероятности 95% не должна превышать 7 °С;

– воспроизводимость метода при доверительной вероятности 95% не должна превышать 20 °С;

– потерю массы определяют как разницу масс до и после испытаний. Значение потери массы определяют как среднеарифметическое значение потери масс трех образцов, при которых наблюдалось воспламенение;

– потерю толщины покрытия определяют как разницу толщины до и после проведения испытаний. Действительную потерю толщины покрытия определяют как среднеарифметическое значение потери толщины трех образцов, при которых наблюдалось воспламенение;

– площадь повреждения покрытия образца оценивается с помощью измерительной линейки. Действительную площадь повреждения покрытия определяют как среднеарифметическое значение площадей повреждения трех покрытий образцов, при которых наблюдалось воспламенение;

– изменение цвета покрытия в период проведения испытания определяют путем анализа видеопотока на компьютере с помощью утилиты для захвата, монтажа и редактирования видеопотока;

– условия и результаты испытаний регистрируют в протоколе.

3.8 Методика определения диэлектрических характеристик лакокрасочных покрытий

Для определения диэлектрических характеристик лакокрасочных покрытий адаптирована методика в соответствии с известной [78]. Особенно важно оценивать диэлектрические характеристики лакокрасочных покрытий в процессе его старения, также этот процесс является не менее важным для оценки изолирующих и антистатических качеств различных покрытий при их модификации. В связи с этим разработан «Способ определения состояния лакокрасочных покрытий по диэлектрическим характеристикам» пат. РФ № 2778798 [241].

Диэлектрические характеристики покрытий возможно определять неразрушающими методами, поэтому определение закономерностей изменения диэлектрических характеристик в процессе старения покрытий, а также определение зависимостей изменения диэлектрических характеристик от физико-механических и других свойств является ценным и практически значимым.

Одними из основных диэлектрических характеристик для различных объектов являются добротность (Q), диэлектрическая проницаемость (ε) и тангенс угла диэлектрических потерь (tg δ).

Существующие способы определения диэлектрических характеристик, как правило, неприменимы для работы с лакокрасочными покрытиями. А известные способы оценки защитных покрытий, в том числе лакокрасочных, направлены либо на применение на экспериментальном этапе, либо не позволяют оценить их диэлектрические характеристики.

Так, например, известен способ прогнозирования долговечности промышленных противокоррозионных лакокрасочных покрытий для металлических поверхностей (патент РФ № 2520164) [224]. Способ применяют для прогнозирования долговечности (срока службы) лакокрасочных покрытий, предназначенных для защиты металлических поверхностей промышленных объектов от коррозии. Способ предусматривает проведение ускоренных электрохимических испытаний металлических образцов с покрытиями во времени при наложении заданных частот переменного тока в среде электролита с последующим определением частотного коэффициента изменения электрической емкости образцов, по величине которого оценивают защитные свойства указанных покрытий.

Однако данный способ является применимым на экспериментальном этапе, при оценке коррозионной стойкости различных покрытий, и не предназначен для определения текущего состояния покрытия.

Также известен способ определения относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь диэлектрической структуры (патент РФ № 2716600) [238]. Способ применяют для определения относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь устройств СВЧ-электроники.

Основным недостатком данного способа является то, что он не предназначен для определения диэлектрических характеристик лакокрасочных покрытий.

Кроме того, известен метод определения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь с помощью куметра, принятый за прототип [78]. Метод основан на определении диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлек-

трических потерь, по формулам, в результате определения показателя добротности (Q) и ёмкости объекта (C), с помощью куметра. Метод отличается высокой точностью получения результатов. Основным недостатком данного метода является его неприспособленность для определения диэлектрических характеристик лакокрасочных покрытий.

На основании проведенного анализа известных способов разработан способ определения состояния лакокрасочных покрытий по диэлектрическим характеристикам. Этот способ позволяет установить текущее состояние лакокрасочного покрытия, предварительно определить его срок службы, а также служит вспомогательным фактором при принятии решения о целесообразности ремонта покрытия.

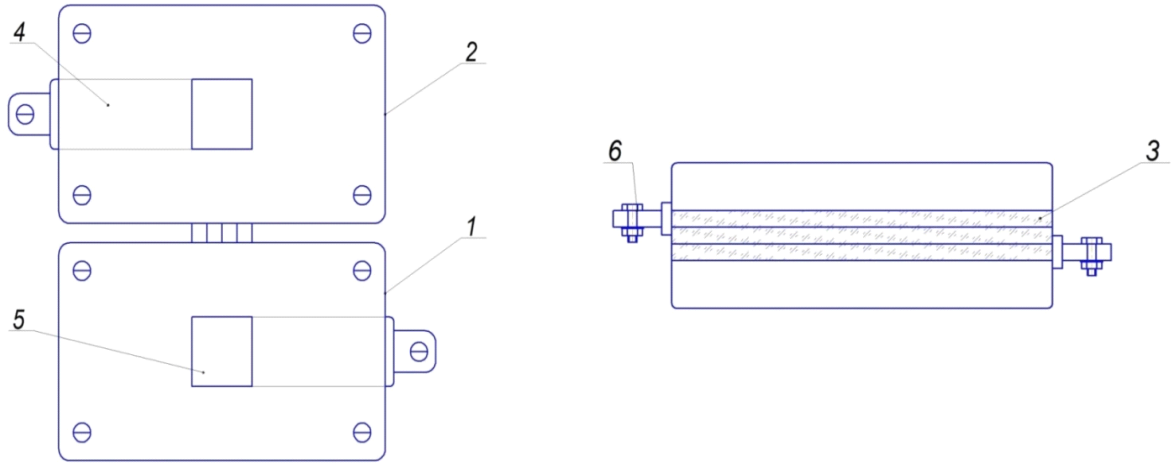
Разработанный способ осуществляют на базе известного способа, предусматривающего определение изменения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь с помощью куметра, через определение параметра добротности и ёмкости объекта. Установленные таким образом зависимости изменения диэлектрических характеристик в процессе старения покрытия и сопоставление этих значений с известными значениями физико-механических свойств позволяют сделать выводы о текущем состоянии покрытия.

Для определения добротности лакокрасочного покрытия методом куметра разработана измерительная ячейка, в которую помещается образец с лакокрасочным покрытием (рисунок 3.14).

Измерительная ячейка состоит из нижней крышки 1, соединенной с верхней крышкой 2 шарнирным соединением. На нижней и верхней крышках 1 и 2 с внутренней стороны изолирующими пластинами 3 закреплены плоские электроды 4. В центре изолирующих пластин 3 выполнено отверстие, которое образует площадку под образец 5, на которой базируется один край плоского электрода 4. Другой край плоского электрода 4 размещен за краем верхней и нижней крышек 1 и 2, на котором смонтированы контакты измерительной ячейки 6 для соединения измерительной ячейки с куметром.

Порядок работы с измерительной ячейкой, следующий: исследуемый образец устанавливается на площадку под образец 5, измерительную ячейку закрывают, смыкая верхнюю и нижнюю крышки 1 и 2, тем самым обеспечивает плотный

контакт между плоскими электродами 4 и исследуемым образцом. Контакты измерительной ячейки 6 присоединяются к куметру посредством проводников, после чего проводят испытания исследуемого образца.



а б

Рисунок 3.14 – Измерительная ячейка для образцов: а – вид сверху (разложенное состояние); б – вид сбоку (сложенное состояние)

Кроме измерительной ячейки, для определения диэлектрических характеристик лакокрасочных покрытий необходим куметр (измеритель добротности Е 4-11 (рисунок 3.15), TeslaBM 560 и др.) и магнитный толщиномер покрытий с погрешностью не более 3 %.



Рисунок 3.15 – Общий вид аппарата добротности Е4-11 с подсоединенной измерительной ячейкой для образцов

Подготовка к испытаниям, их проведение и оценка результатов:

– для испытаний готовят не менее 3 одинаковых образцов исследуемого

покрытия (ГОСТ 8832). Толщина испытываемого покрытия должна соответствовать рекомендациям в технической документации к материалу;

– измеряют толщину испытываемых покрытий при помощи толщиномера с погрешностью не более 3 %;

– куметр готовят к эксплуатации в соответствии инструкцией;

– подключают катушку индуктивности, проводят измерения добротности Q_1 и емкости C_1 катушки при резонансе на выбранной частоте f и определяют собственную емкость катушки C_0;

– подключают измерительную ячейку с исследуемым образцом к клеммам куметра и проводят измерения добротности Q_2 и емкости C_2 катушки при резонансе на выбранной частоте f;

– после считывания показателей добротности (Q_1, Q_2) и емкостей (C_1, C_2) по шкалам куметра рассчитывают тангенс угла диэлектрических потерь (tgδ) и диэлектрическую проницаемость (**ε**) исследуемого образца:

$$\mathrm{tg}\delta = \frac{(Q_1 - Q_2)\cdot C_1}{Q_1 \cdot Q_2 \cdot (C_1 - C_2)}, \tag{3.1}$$

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0}, \tag{3.2}$$

где C – резонансная емкость образца при частоте f.

$$C = C_1 - C_2, \tag{3.3}$$

$$\mathbf{C_0} = \frac{C_1 - 4\cdot C_1'}{3}, \tag{3.4}$$

где C_1'- Емкость катушки при резонансе на частоте 2f.

Таким образом, возможно осуществлять измерение диэлектрических характеристик лакокрасочных покрытий, применяемых в различных отраслях промышленности.

3.9 Способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий

Разработанный способ определения состояния лакокрасочных покрытий по диэлектрическим характеристикам [241] послужил предпосылкой для дальнейшего изучения электрических характеристик защитных покрытий и оценки состоя-

ния покрытий неразрушающими методами контроля. Ввиду этого для повышения практической значимости неразрушающего контроля лакокрасочных покрытий разработан способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий (патент РФ №2792698). Способ основан на применении электроизмерительного прибора мегаомметр, позволяющий оценить состояние покрытий по значениям их электрического сопротивления и сопоставлению значений с известными значениями физико-механических свойств. Оценка состояния данным способом является ценным и эффективным техническим решением в связи с тем, что позволяет установить текущее состояние покрытия, с применением портативного прибора в условиях эксплуатации неразрушающим методом контроля. А также предварительно определить срок дальнейшей службы покрытия, что, в свою очередь, служит вспомогательным фактором при принятии решения о целесообразности ремонта покрытия.

В электротехнике известны различные способы оценки состояния кабелей и их изоляции по электрическим характеристикам. В результате оценки характеристик и их сопоставления с физико-механическими параметрами делают заключение о текущем состоянии объектов. Однако в области защитных покрытий данное направление не распространено.

Так, например, известен метод оценки ресурса кабелей с полиэтиленовой изоляцией [10], основанный на определении корреляционной зависимости между характеристиками изоляции кабеля и характеристиками, прямо связанными с ресурсом кабелей, определяемым стойкостью к растрескиванию. Основным недостатком данного метода является невозможность применения данного метода для оценки состояния защитных лакокрасочных покрытий.

Помимо этого, известен магнитный метод определения толщины покрытия приборами, использующими механический контакт (ГОСТ Р 51694–2000 «Материалы лакокрасочные. Определение толщины покрытия») [76]. Данный метод является неразрушающим методом контроля, применимый как в лабораторных, так и в эксплуатационных условиях, а приборы для измерения являются портативными. Однако рассматриваемый метод не позволяет полноценно определить состояние защитных покрытий ввиду того, что показатель толщины не характеризует

физико-механические и защитные свойства.

В связи с этим поставлена следующая задача: снизить трудоемкость определения состояния защитных покрытий путем установления закономерностей изменения электрического сопротивления в процессе их эксплуатации и старения и сопоставление значений с физико-механическими свойствами покрытия.

В результате решения поставленной задачи разработан способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий, основанный на применении электроизмерительного прибора мегаомметр, позволяющий оценить состояние покрытий по значениям их электрического сопротивления и сопоставление значений с известными значениями физико-механических свойств. Оценка состояния данным способом является ценным и эффективным техническим решением в связи с тем, что позволяет установить текущее состояние покрытия, с применением портативного прибора в условиях эксплуатации неразрушающим методом контроля, предварительно определить срок службы защитного покрытия, а также является вспомогательным фактором при принятии решения о целесообразности ремонта покрытия.

На рисунке 3.16 представлена схема устройства для определения электрического сопротивления защитных покрытий с адаптированным измерительным щупом. На рисунке 3.17 устройство в процессе эксплуатации.

Устройство для измерения электрического сопротивления защитных покрытий состоит из главного блока 1, к которому подсоединены щуп заземления 2 и измерительный щуп 3. С противоположной стороны от соединения измерительного щупа 3 с главным блоком 1 установлен измерительный индикатор 4 с прикрепленной к его основанию токопроводящей подложкой 5, поверхность которого устанавливается на защитное покрытие в момент проведения измерения.

Подготовка к испытаниям, их проведение и оценка результатов:

– перед проведением испытаний проводят подготовку поверхностей контролируемого объекта. Поверхность очищают от загрязнений, осматривают на наличие повреждений покрытия (сколы, отслаивание, коррозия);

– выбирают участки на поверхности без визуальных повреждений;

– мегаомметр с адаптированным измерительным щупом готовят к эксплуатации в соответствии с инструкцией;

– токопроводящую подложку 5 обрабатывают проводящим составом;

– щуп заземления 2 подсоединяют к металлической поверхности контролируемого объекта;

– на главном блоке 1 экрана устанавливается значение напряжения, при котором будет проводиться измерение;

– измерительный индикатор 4 устанавливают на контролируемую поверхность защитного покрытия токопроводящей подложкой 5;

– фиксируют показания прибора.

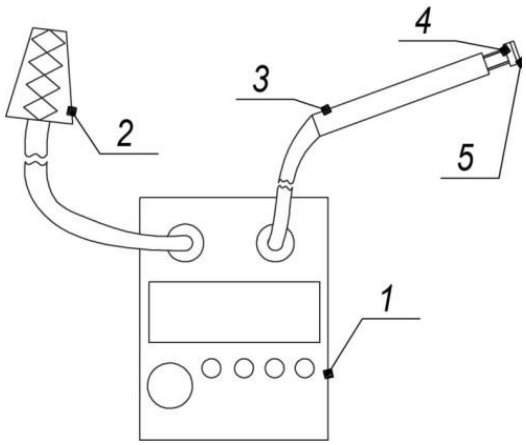


Рисунок 3.16 – Схема устройства для определения электрического сопротивления защитных покрытий

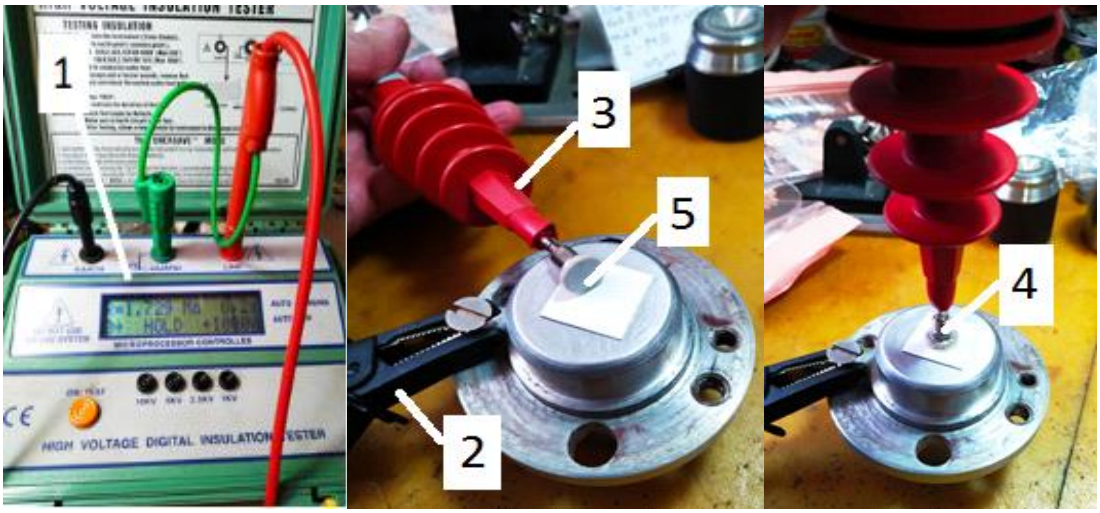


Рисунок 3.17 – Устройство для измерения электрического сопротивления защитных покрытий

При проведении испытаний измерительным индикатором фиксируется значение удельного электрического сопротивления. Для расчета фактического электрического сопротивления (R, Ом), в зависимости от площади токопроводящей подложки измерительного индикатора, применяется следующая формула:

$$R = \frac{\rho}{S}, \qquad (3.5)$$

где ρ – удельное сопротивление, Ом;

S – площадь поперечного сечения, $см^2$.

Таким образом, возможно осуществлять измерение электрического сопротивления разнообразных защитных покрытий, применяемых в различных отраслях промышленности.

3.10 Устройство и способ определения интервала задержки температуры лакокрасочными покрытиями

Металлические поверхности строительных конструкций и оборудования покрывают лакокрасочными материалами с теплозащитным эффектом с целью сохранения тепла конструкций работающих в холодных климатических условиях, а также для предотвращения нежелательных температурных деформаций металлических конструкций. Особо остро вопрос предотвращения деформаций стоит при эксплуатации тонкостенных металлических элементов и конструкций при возникновении фронта повышенных температур, что часто случается в условиях перерабатывающих предприятий (коксохимические, литейные и др.).

В связи с этим разработка и совершенствование устройств и методов определения теплопроводности лакокрасочных покрытий играет важную роль при подборе материалов для соответствующих условий эксплуатации. На основании этого была разработана конструкция устройства для определения интервала задержки температуры лакокрасочными покрытиями.

Так, известно устройство для определения коэффициента теплопроводности материалов (пат. SU 754282 A1) [217], предназначенное для испытания теплопро-

водности пластичных материалов с высокой точностью за счет проведения материалов в испытываемой среде. Недостатком данного устройства является невозможность его использования для определения теплопроводности лакокрасочных покрытий.

Также известно устройство для определения коэффициента теплопроводности материала (пат. № 2495409) [223], с помощью которого осуществляется определение коэффициента теплопроводности различных материалов за счет определения градиента температуры между функционально независимым элементом с функцией нагрева и температурой кипения легко испаряющейся жидкости. Недостатком данного устройства является узкий диапазон измерений теплопроводности материалов, ограничивающийся типом применяемой жидкости.

Помимо вышеназванных известен способ определения коэффициента теплопроводности тонкостенных теплозащитных покрытий и устройство для его осуществления (пат. RU 2426106 C1) [221], предназначенное для определения коэффициента теплопроводности тонкостенного теплозащитного покрытия на стенках теплонапряженных поверхностей газотурбинных двигателей. За счет применения в устройстве вентиляционного канала и подаче по нему потока воздуха, моделируются условия эксплуатации покрытий газотурбинных двигателей. Недостатками устройства является сложность конструкции и узкая направленность его применения.

В связи с этим была поставлена задача: повысить точность и снизить трудоемкость проведения испытаний на теплопроводность лакокрасочных покрытий. Для достижения задачи заявленное устройство для определения теплопроводности лакокрасочных покрытий содержит теплоизолированный корпус в форме конуса, в верхней части которого установлена площадка для фиксации испытательного образца.

Разработанное устройство (рисунок 3.18) состоит из стойки 1, на которой закреплена нижняя струбцина 2 с установленным прибором для бесконтактного измерения температуры 3 для фиксации температуры в верхней части испытательного образца и термоблоком 4, датчика температуры 5 для фиксации темпера-

туры в нижней части испытательного образца. С нижней части стойки, под прибором для бесконтактного измерения температуры 3, установлено нагревательное устройство 6, состоящее из основания с нагревательным элементом 7, теплоизолированным корпусом 8 с площадкой 9, на которую фиксируется испытательный образец. В площадке 9, сбоку, установлен датчик температуры 5. На стойке 1 над нижней струбциной 2 зафиксирована верхняя струбцина 10, на которой закреплена камера 11 для точной фиксации изменения во времени показаний температуры прибора, для бесконтактного измерения температуры 3 и термоблока 4.

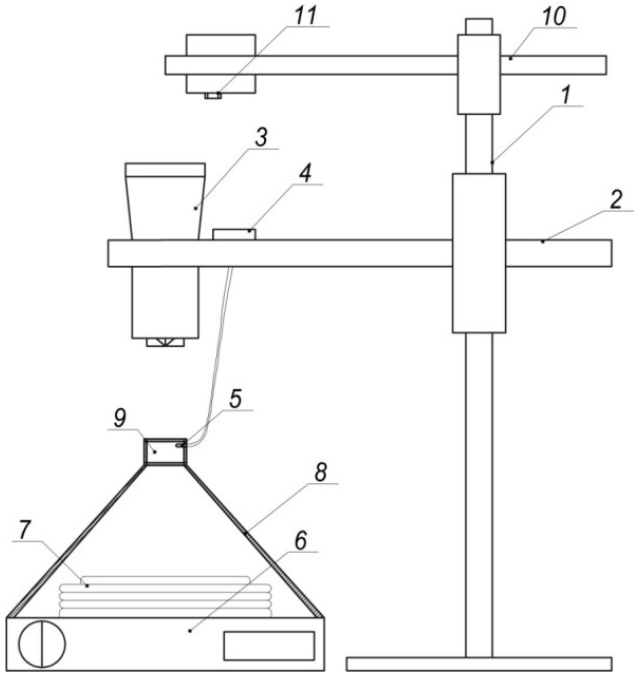


Рисунок 3.18 – Устройство для определения интервала задержки температуры лакокрасочными покрытиями

Устройство работает следующим образом: испытательный образец устанавливают на площадку 9; запускают нагревательное устройство 6, которое обеспечивает постоянный и равномерный нагрев; в момент запуска нагревательного устройства начинают видеофиксацию камерой 11 показания изменения прибора для бесконтактного измерения температуры 3 и термоблока 4; по результатам испытания анализируют полученные видеоматериалы и по разнице температуры перед образцом и после определяют его теплопроводящую способность; испытания возможно проводить в широком интервале температур и определять работоспособность покрытий на различных тепловых режимах.

Разработанное устройство отличается простотой изготовления и применения и обеспечивает высокую точность полученных результатов за счет применения теплоизолированного корпуса в форме конуса, который обеспечивает направленность теплового потока к образцу с минимальными потерями через стенки. Площадка для образца выполнена из теплоизоляционного материала, что обеспечивает нагрев поверхности образца только за счет теплового потока. С помощью разработанного устройства возможно испытывать лакокрасочные покрытия применяемые в различных отраслях промышленности с высокой точностью при наименьших трудовых затратах, а результаты испытаний сопоставимы с ГОСТ 7076-99.

3.11 Методика определения устойчивости лакокрасочных покрытий к радиационным загрязнениям

Устойчивость лакокрасочных покрытий к радиационным загрязнениям определялась в соответствии с ГОСТ 28271-89 «Приборы радиометрические и дозиметрические носимые. Общие технические требования и методы испытаний» [65].

Методика подготовки и проведения испытаний включает в себя следующие этапы:

– подготовка пластин размером 60х60 мм: готовится не менее трёх пластин каждого типа покрытия в соответствии с ГОСТ 8832;

– подготовка и калибровка применяемого оборудования (рисунок 3.19). Дозиметр с пультом и несколько блоков детектирования, для измерения плотности потока альфа-излучения А1 (блок БДЗА–96), для измерения плотности потока бета-излучения Б (блок БДЗБ–96) и блок детектирования для измерения амбиентного эквивалента дозы и мощности амбиентного эквивалента дозы фотонного излучения В (блок БДМГ–96);

– замер радиационного фона в лаборатории;

– проведение испытаний (рисунок 3.20):

1. Первый этап испытаний (замер альфа-излучений). Определение легкости дезактивации загрязнений в одинаковых условиях путем нахождения среднего значения по показателям уровней радиоактивного загрязнения на поверхностях испытательных образцов (т.е., с каких поверхностей легче удаляются загрязнения при их дезактивации одинаковыми средствами). Оборудование: дозиметр-радиометр ДКС–96 с блоком детектирования, для измерения плотности потока альфа-излучения А1 (блок БДЗА–96).



Рисунок 3.19 – Оборудование для проведения испытаний по устойчивости лакокрасочных покрытий к радиационным загрязнениям: А – дозиметр-радиометр с измерительным пультом ДКС–96; А1 – блок детектирования для измерения плотности потока альфа-излучения БДЗА–96; Б – блок детектирования для измерения плотности потока бета-излучения БДЗБ–96; В – блок детектирования для измерения амбиентного эквивалента дозы и мощности амбиентного эквивалента дозы фотонного излучения БДМГ–96

Последовательность действий: образцы помещаются в агрессивную среду на 90 минут, далее замеряется уровень радиоактивного загрязнения поверхностей до и после дезактивации путем определения активности радиоактивного вещества, снятого с контролируемой поверхности контактным путем на сорбент; замер альфа-загрязнений на поверхности покрытий после выдержки в агрессивной среде; дезактивация (удаление радиационного загрязнения) ветошью; замер альфа-загрязнений на поверхности покрытий после дезактивации.

2. Второй этап испытаний (замер бета-излучений). Замер уровня радиоактивности поверхностей покрытий после дезактивации. Оборудование: дозиметр-радиометр ДКС–96 с блоком детектирования, для измерения плотности потока альфа-излучения Б (блок БДЗБ–96) (последовательность аналогично первому этапу испытаний).



а б

Рисунок 3.20 – Процесс измерения радиационных загрязнения на испытательных образцах: а – измерение альфа загрязнений; б – измерение бета загрязнений

Альфа-радиация имеет низкую проникающую способность, в связи с этим наибольшую опасность представляет при оседании на поверхность. Чем меньше оседают альфа–частицы на поверхность и лучше подвергается поверхность дезактивации, тем более безопасным является применение защитного материала. Бета–излучения характеризуются более высокой проникающей способностью.

3.12 Выводы к главе 3

1. При выборе лакокрасочных материалов для окрашивания строительных металлических конструкций необходимо учитывать способность материала обеспечивать надежную защиту от различных факторов в условиях эксплуатации и экономическую целесообразность применения лакокрасочного материала. В результате проведенного анализа лакокрасочных материалов, применяемых для

строительных металлических конструкций, определено, что наилучшими ЛКМ по прочностным и долговечностным показателям среди однокомпонентных являются АС–182, АС–1247. Среди ЛКМ двухкомпонентной системы преимущественным выглядят полиуретановые и эпоксидные материалы, обладающие широким набором эксплуатационных характеристик и отличающиеяся длительным сроком сохранения защитных свойств. Однако эти ЛКМ являются дорогостоящими, что делает их недоступными в ряде случаев применения на промышленных предприятиях. В то же время двухкомпонентный акриловый ЛКМ имеет самый высокий среди проанализированных материалов срок сохранения защитных свойств, при этом отличается повышенными физико-механическими и декоративными свойствами.

2. Для получения лакокрасочных покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами необходимо учитывать основу лакокрасочного материала (органическая или водная), тип пленкообразующего вещества, тип модификатора, вводимы в лакокрасочный материал и его характеристики, а также совместимость лакокрасочного материала и модификатора. При анализе модификаторов учитывались их характеристики и способности оказывать влияние на важнейшие эксплуатационные характеристики защитных лакокрасочных покрытий строительных металлических конструкций (адгезионная прочность, тепловая защита, огнестойкость, антистатичность, устойчивость к радиационным загрязнениям и др.). Исходя из этого для модифицирования лакокрасочных материалов определен ряд микро- и наноразмерных материлов (углеродных нанотрубок, оксидом висмута, цинка, церия, диоксидом кремния, титана, гидроксидом алюминия, магния и др.).

3. Один из наиболее важных этапов при создании защитных покрытий, устойчивых к эксплуатационным воздействиям, является качественное приготовление наномодифицированных лакокрасочных материалов. Равномерное и тщательное распределение наночастиц способствует приготовлению лакокрасочного материала, с помощью которого возможно создавать покрытие с высокими эксплуатационными характеристиками. Применение стандартных методов, с соблюдением режимов приготовления модифицированных лакокрасочных материалов

и, в отдельных случаях, применение на определенных технологических этапах устройства для приготовления защитных составов (пат. РФ № 197405), обеспечит качественное смешение всех компонентов лакокрасочного материала. Оценка равномерности смешения лакокрасочных материалов с наноматериалами эффективно осуществляется при применении разработанного способа оценки равномерности смешения лакокрасочных материалов, а также в соответствии с ГОСТ 31973-2013 и методики фирмы ОсSiAl.

4. Созданы методические основы и техническое оснащение, защищенные патентами РФ, для оценки качества лакокрасочных материалов и покрытий строительных металлоконструкций на соответствие требованиям условий эксплуатации: устройство и способ определения прочности лакокрасочных покрытий к истиранию (патент РФ № 2573670), выполненное в результате доработки и совершенствования предшествующих прототипов устройства (патенты РФ № 138561, № 201360, № 216841) и позволяющее проводить испытания, результаты которых сопоставимы с ГОСТ 20811-75; устройство и способ определения огнестойкости лакокрасочных покрытий (патенты РФ № 2753261, № 2740179), позволяющие проводить испытания, результаты которых сопоставимы с ГОСТ 30244-94; способ определения состояния покрытий по диэлектрическим характеристикам (патент РФ № 2778798); способ определения интервала задержки температуры лакокрасочными покрытиями, позволяющий проводить испытания сопоставимые с ГОСТ 7076-99; способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий (патент РФ № 2792698).

5. Содержание главы **соответствует паспорту специальности 2.1.5 Строительные материалы и изделия, в части пунктов**:

11. «Разработка методов прогнозирования и оценки долговечности строительных материалов и изделий в заданных условиях эксплуатации».

17. «Развитие системы контроля и оценки качества строительных материалов и изделий».

4 ВЛИЯНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ СТРОИТЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ

4.1 Адгезионная прочность лакокрасочных покрытий и пути её повышения

Испытания физико-механических свойств покрытий (адгезионная прочность и прочность к истиранию) на основе принятых для исследования лакокрасочных материалов, широко применяемых для окрашивания металлоконструкций, показали (таблица 4.1), что покрытия на основе акриловых и полиуретановых ЛКМ обладают в 1,5–2 раза лучшими значениями по исследуемым параметрам, по сравнению с другими материалами, однако стоимость получения покрытия на основе акрилового материала практически в 1,5 раза ниже. При введении наномодификаторов в различные ЛКМ, определено, что добавление углеродных нанотрубок, оксида висмута, диоксида кремния в акриловый ЛКМ оказывает более существенное влияние на получаемые характеристики покрытия (адгезия повышается до 3,5 – 5 МПа, истираемость снижается до 0,030 – 0,022 г), по сравнению с другими исследуемыми материалами (адгезия повышается до 3,3 – 3,7 МПа, истираемость снижается до 0,033 – 0,029 г). Учитывая вышесказанное, проведение дальнейших исследований сосредоточено на акриловом лакокрасочном материале. В таблице 4.2 и на рисунке 4.1 представлены результаты испытаний наноструктурированных покрытий на основе акрилового ЛКМ с добавлением различных наноматериалов.

Таблица 4.1 – Влияние наноматериалов на свойства наноструктурированных покрытий на основе различных пленкообразующих веществ

Вид ЛКМ	Содержание в ЛКМ наноматериалов, масс %	Твердость по Шору	Истираемость, г	Адгезионная прочность, МПа
АК (акриловый)	0	63–65	0,036–0,038	2,2–2,4
	УНТ 0,01 – 0,1	65–73	0,025–0,032	2,8–4,1
	SiO2 0,25 – 1	66–71	0,030–0,033	2,3–3,2

Вид ЛКМ	Содержание в ЛКМ наноматериалов, масс %	Твердость по Шору	Истираемость, г	Адгезионная прочность, МПа
	Bi2O3 0,25 – 1	66–88	0,028–0,034	2,8–3,5
УР (полиуретановый)	0	62–65	0,037–0,041	2,3–2,6
	УНТ 0,01 – 0,1	64–75	0,027–0,035	2,5–3,7
	SiO2 0,25 – 1	63–67	0,034–0,040	2,2–2,8
	Bi2O3 0,25 – 1	64–79	0,032–0,038	2,2–3,0
ЭП (эпоксидный)	0	60–62	0,035–0,039	2,1–2,5
	УНТ 0,01 – 0,1	61–65	0,033–0,038	2,3–3,1
	SiO2 0,25 – 1	62–70	0,036–0,041	2,2–2,6
	Bi2O3 0,25 – 1	63–66	0,035–0,038	2,0–2,3
ПЭ (полиэфирный)	0	56–59	0,043–0,046	1,6–1,8
	УНТ 0,01 – 0,1	60–65	0,038–0,043	2,1–2,4
	SiO_2 0,25 – 1	58–61	0,040–0,045	1,7–1,9
	Bi_2O_3 0,25 – 1	61–66	0,036–0,040	1,6–2,1
ПФ (пентафталиевый)	0	50–53	0,051–0,056	1,2–1,4
	УНТ 0,01 – 0,1	55–59	0,045–0,048	1,3–1,8
	SiO_2 0,25 – 1	51–55	0,050–0,054	1,3–1,5
	Bi_2O_3 0,25 – 1	50–54	0,050–0,055	1,1–1,5

Покрытие, полученное на основе акрилового ЛКМ, без добавления наноматериалов обладает адгезией, в среднем, 2,2 МПа, при этом характер отрыва испытательного упора от основания 100 % адгезионный (рисунок 4.2, а). Толщина и твердость покрытия составляет 50–52 мкм и 63–65 ед. Шора, соответственно.

Добавление таких модификаторов как гидроксид магния, гидроксид алюминия, оксид церия, оксид цинка приводят к незначительному повышению адгезионной прочности покрытий (с 2,0– 2,2 МПа до 2,4–2,9 МПа) при незначительном изменении характера отрыва в сторону когезионного. Причем повышение адгезионной прочности близкое к 3 МПа наблюдается при введении модификаторов уже более 1 % , а это указывает об экономической нецелесообразности использования наноразмерных материалов для этих целей.

Добавление таких наноматериалов как диоксид кремния и диоксид титана

приводят к повышению адгезионной прочности покрытия до 2,7–3,2 МПа уже при концентрации в составе лакокрасочного материала 1 %. Применение диоксида кремния более предпочтительно, так как характер отрыва более когезионный (А60-К40 у покрытий с диоксида кремния, А90-К10 у покрытий с диоксидом титана), что говорит об истинном значении адгезии [101] превышающем 3,1 МПа. Также по сравнению с диоксидом титана, диоксид кремния является более дешевым модификатором.

Таблица 4.2 – Влияние наноматериалов различного состава на свойства наноструктурированных лакокрасочных покрытий

Содержание наноматериалов, масс %	**Средняя толщина, мкм**	**Твердость по Шору**	**Истираемость, г**	**Адгезионная прочность, МПа**	**Характер отрыва (адгезионный-когезионный (А-К)), %**
Без добавок					
0	50–52	63–65	0,036–0,038	2,2–2,4	А-К 100-0
Оксид висмута					
0,25	50–53	63–66	0,034–0,037	2,8–3,0	А-К 90-10
0,5	52–54	62–67	0,030–0,033	3,0–3,3	А-К 90-10
1	61–65	81–88	0,028–0,032	3,3–3,5	А-К 10-90
2,5	62–66	76–82	0,028–0,033	3,2–3,4	А-К 10-90
5	67–72	86–94	0,030–0,034	3,3–3,5	А-К 30-70
Гидроксид магния, гидроксид алюминия					
0,25	52–55	61–64	0,035–0,037	2,0–2,2	А-К 100-0
0,5	51–55	62–66	0,035–0,039	2,1–2,4	А-К 100-0
1	54–60	65–70	0,036–0,040	2,3–2,7	А-К 95-5
2,5	57–62	64–68	0,035–0,038	2,4–2,9	А-К 90-10
Диоксид титана					
0,25	52–55	63–66	0,036–0,039	2,3–2,5	А-К 95-5
0,5	50–52	68–74	0,036–0,038	2,4–2,9	А-К 90-10
1	52–55	71–78	0,037–0,041	2,7–3,1	А-К 90-10
2,5	54–60	79–86	0,036–0,039	3,0–3,3	А-К 80-20
Диоксид кремния					
0,25	50–53	63–66	0,033–0,036	2,3–2,6	А-К 90-10
0,5	48–51	63–69	0,034–0,038	2,5–2,9	А-К 80-20
1	52–55	65–71	0,030–0,033	2,8–3,2	А-К 60-40
2,5	53–60	64–72	0,031–0,035	2,7–3,1	А-К 60-40

Содержание наноматери-алов, масс %	Средняя толщи-на, мкм	Твердость по Шору	Истирае-мость, г	Адгезионная прочность, МПа	Характер отрыва (адгезионный-когезионный (А-К)), %
Оксид церия, оксид цинка					
0,25	51–54	62–65	0,036–0,038	2,2–2,5	А-К 90-10
0,5	49–53	61–64	0,035–0,038	2,3–2,5	А-К 90-10
1	50–55	61–63	0,037–0,040	2,4–2,8	А-К 90-10
2,5	48–52	63–67	0,036–0,039	2,6–2,9	А-К 80-20
УНТ					
0,01	52–54	63–65	0,032–0,036	2,8–3,1	А-К 95-5
0,05	50–53	66–68	0,028–0,032	3,4–3,7	А-К 90-10
0,1	49–52	70–73	0,025–0,029	3,9–4,1	А-К 50-50
0,25	50–52	71–74	0,023–0,026	4,3–4,5	А-К 50-50
0,5	53–55	77–79	0,022–0,026	4,8–5,1	А-К 15-85

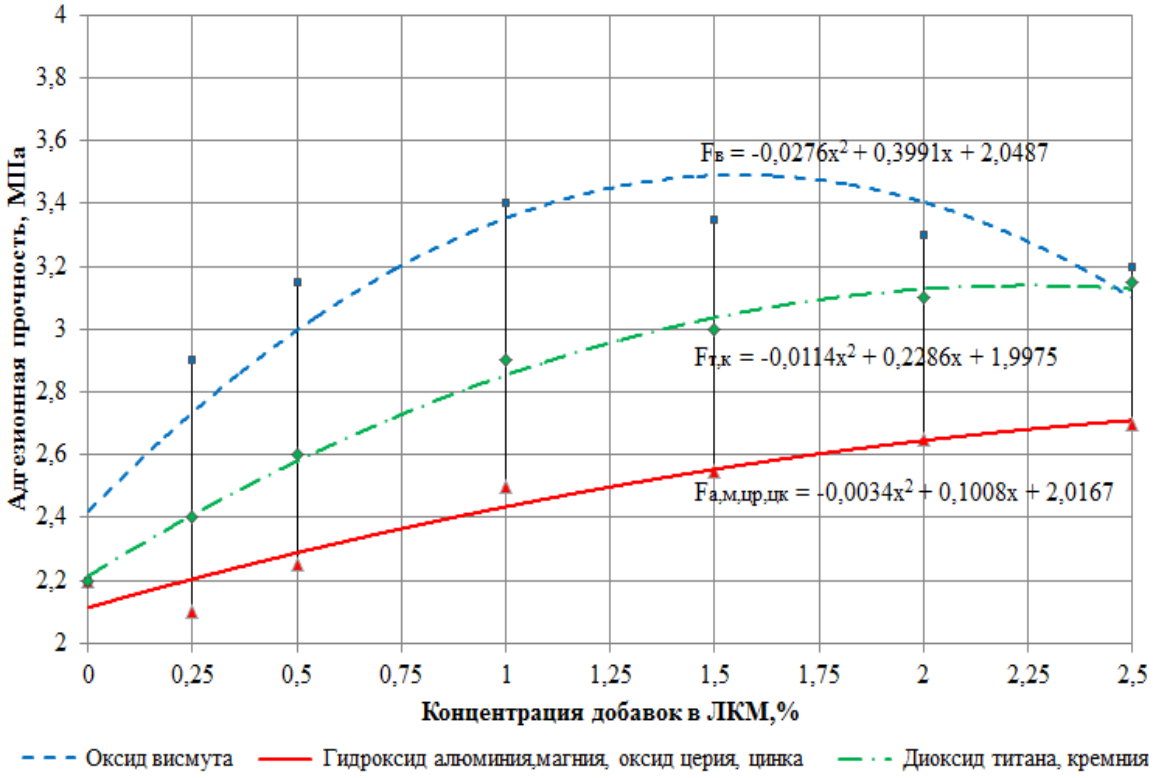
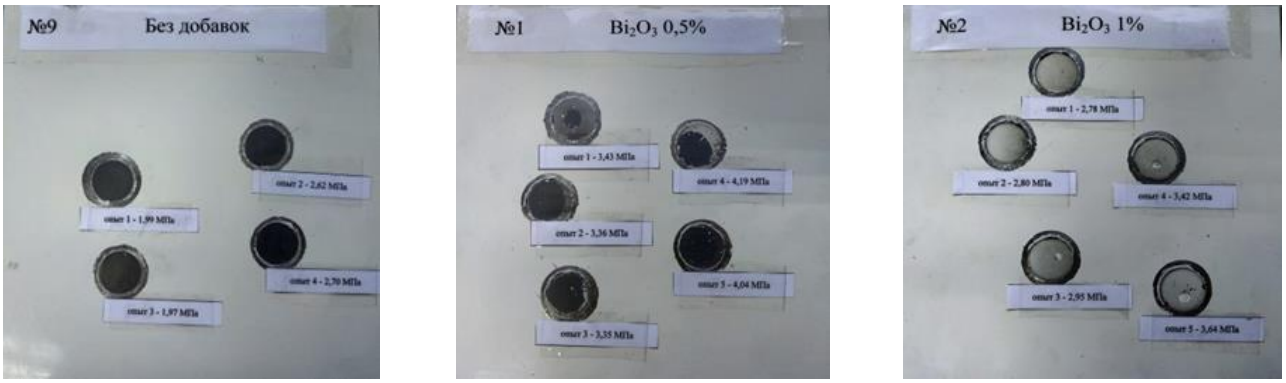


Рисунок 4.1 – Зависимости изменения адгезионной прочности покрытий от концентрации добавок в лакокрасочном материале

При модификации лакокрасочных покрытий оксидом висмута наблюдается более значительное изменение адгезионной прочности. Уже при введении 0,25 % в материал оксида висмута адгезионная прочность возрастает до 2,8–3,0 МПа при ад-

гезионно-когезионном характере отрыва (А90-К10) (рисунок 4.2, б). При концентрации оксида висмута 1 % в составе лакокрасочного материала адгезия возрастает до 3,5 МПа при характере отрыва преимущественно когезионном (А10-К90), что говорит об истинном значении адгезии, существенно превышающем 3,5 МПа [101] (рисунок 4.2, в). Добавление более 1 % оксида висмута существенных изменений адгезионной прочности не вызывает. Вместе с тем, при добавлении оксида висмута наблюдается также повышения твердости получаемого покрытия с 63–65 до 81–88 ед. Шора, что говорит о возможном повышении механической прочности и о необходимости проведения дополнительных испытаний других физико-механических свойств.

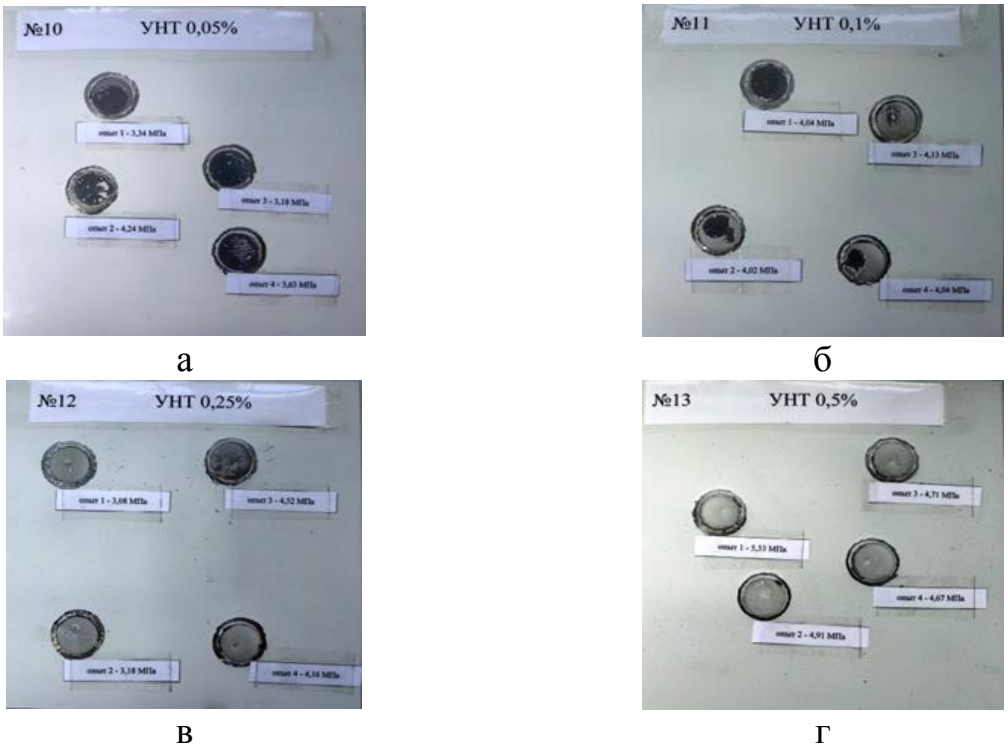


а б в

Рисунок 4.2 – Характер отрыва испытательного упора от лакокрасочного покрытия в результате испытаний адгезионной прочности: а – без добавок; б – 0,5 %; в – 1 %

При введении в лакокрасочный материал УНТ изменение адгезионной прочности наблюдается уже при самых незначительных концентрациях (от 0,01 %), адгезия возрастает с 2,2–2,4 до 2,8–3,1 МПа при адгезионно-когезионном характере отрыва (А95–К5) (рисунок 4.3, а). Дальнейшее введение УНТ приводит к еще большему повышению адгезионной прочности и при концентрации 0,5 % достигает 4,8–5,1 МПа при характере отрыва преимущественной когезионном (А15-К85), что говорит об истинном значении адгезии, значительно превышающем 5 МПа (рисунок 4.3, г). Стоит отметить, что при введении УНТ в лакокрасочный материал 0,1 % и более, при отрыве испытательного упора наблюдалась деформация металлической поверхности металла 08кп толщиной 1 мм и в соответствии с этим необходимо

применять при оценке адгезионной прочности модифицированных УНТ металл большей толщины. Также введение в лакокрасочный материал 0,25 % и более приводит к существенному повышению вязкости получаемого материала, что в свою очередь приводит к технологическому усложнению применения такого состава и дополнительному расходу разбавителей для достижения требуемого значения вязкости (рисунок 4.4).



а б в г

Рисунок 4.3 – Характер отрыва испытательного упора от лакокрасочного покрытия в результате испытаний адгезионной прочности при применении УНТ:
а – 0,05 %; б – 0,1 %; в – 0,25 %; г – 0,5 %

Проведенные дополнительно испытания эластичности лакокрасочных покрытий методом изгиба позволили выявить восприимчивость наноструктурированных покрытий к деформационным воздействиям. В таблице 4.3 представлены результаты испытаний (фотографии поверхностей получены при помощи оптического микроскопа). Таким образом, ряд покрытий, которые показали высокую твердость, адгезию и прочность к истиранию, показали низкую восприимчивость к деформационным воздействиям (покрытия с УНТ более 0,1 % и с наночастицами оксида висмута более 1 %). Лакокрасочные покрытия без наноматериалов начинают разрушаться после деформации вокруг металлического стержня диа-

метром 16 мм, при этом количество и величина микротрещин равномерная на всём изгибаемом участке (таблица 4.2). При изгибе образцов с УНТ количество и величина микротрещин уменьшается и при содержании УНТ 0,1 % сводится к минимуму, при этом диаметр стержня при котором начинает разрушаться покрытие, также уменьшается (d = 10 мм). Однако, при большем введении УНТ, диаметр стержня, при котором разрушается покрытие и начинают появляться микротрещины вновь увеличивается (d = 16 мм и более), но при незначительном увеличении количества и величины микротрещин.

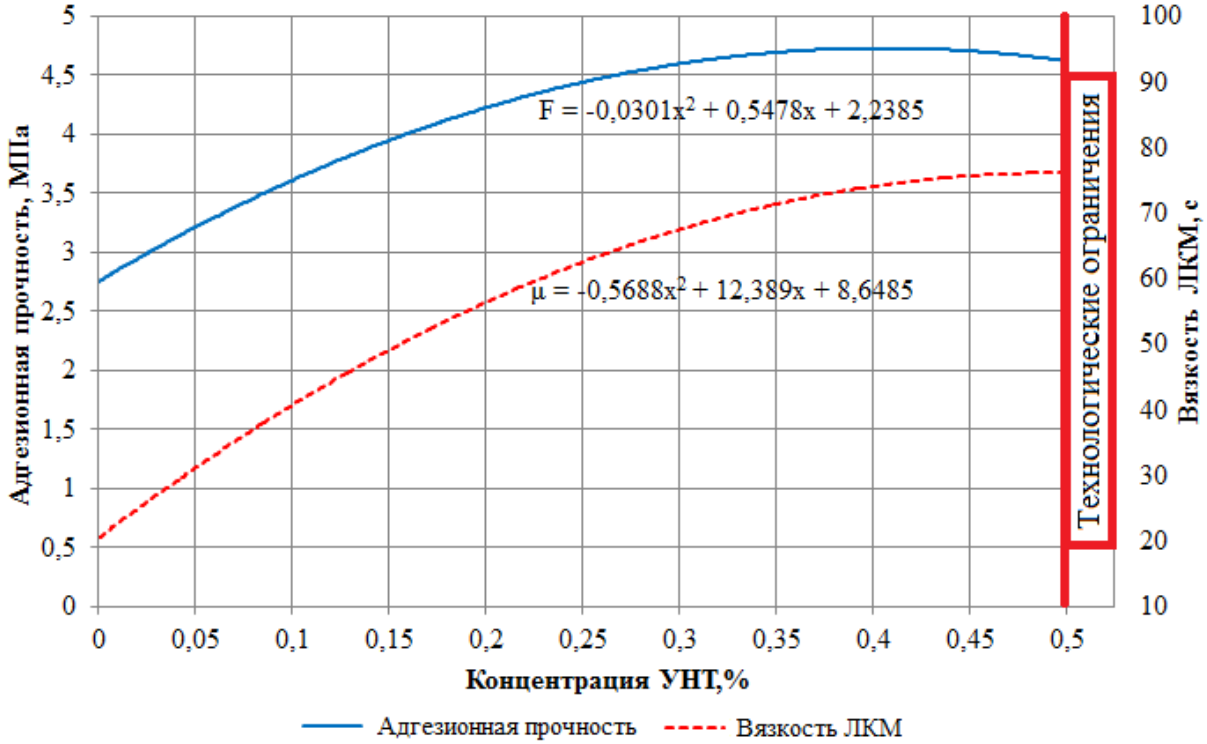
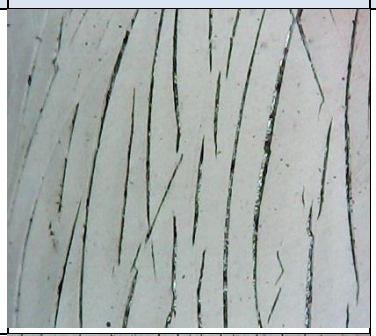
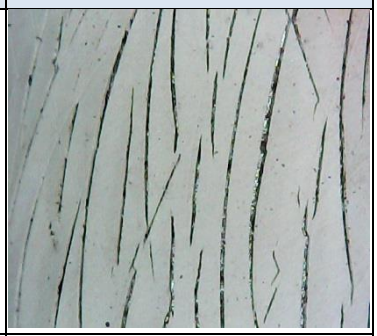
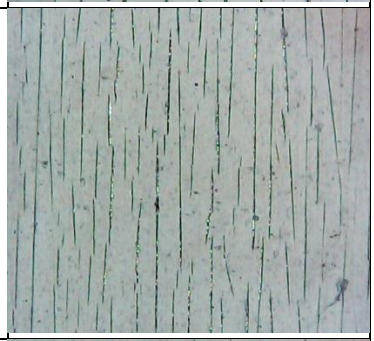
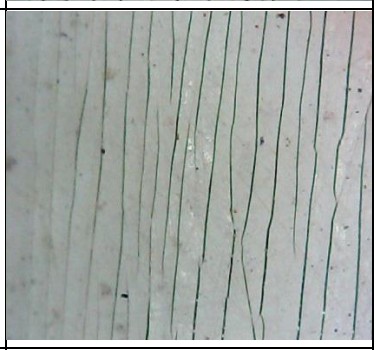
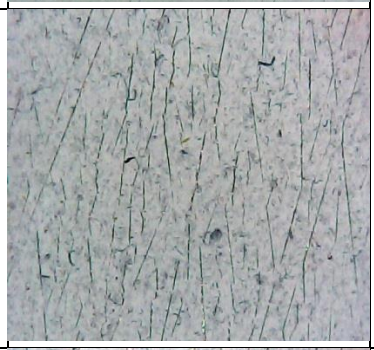


Рисунок 4.4 – Зависимости изменения адгезионной прочности покрытий и вязкости лакокрасочного материала от концентрации УНТ

При исследовании результатов испытаний образцов с наночастицами оксида висмута определено, что количество и величина микротрещин в покрытии, а также диаметр стержня, при котором разрушается покрытие, также уменьшается (до d = 14 мм), и при содержании 1 % сводится к минимуму. Стоит отметить значительное ухудшение стойкости покрытий к деформационным воздействиям при содержании в составе наночастиц оксида висмута более 1 %: при концентрации 2,5 % покрытие полностью теряет свои защитные качества и разрушается при диаметре стержня 20 мм.

Таблица 4.3 – Влияние наноматериалов на деформационную устойчивость лакокрасочных покрытий (размер фотографий – 10х10 мм. Увеличение – х500)

Содержание УНТ в ЛКМ / диаметр стержня	**Вид покрытия после воздействия**	**Содержание Bi_2O_3 в ЛКМ / диаметр стержня**	**Вид покрытия после воздействия**
0 % / 16 мм		0 % / 16 мм	
0,05 % / 14 мм		0,25 % / 16 мм	
0,1 % / 10 мм		0,5 % / 16 мм	
0,25 % / 16 мм		1 % / 14 мм	
0,5 % / 18 мм		2,5 % / 20 мм	

Исходя из вышеизложенного, принято решение провести испытание лакокрасочных покрытий на основе лакокрасочных материалов с бинарными составами наноматериалов. В виду того, что наилучшие результаты (таблица 4.2, 4.3) показали покрытия модифицированные оксидом висмута и УНТ и в связи с их схожестью по диамагнетическим параметрам, принято решение исследовать покрытия с данными наноматериалами при совместном их введении (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Влияние совместного введения оксида висмута и углеродных нанотрубок на свойства наноструктурированных лакокрасочных покрытий

Содержание наноматериалов, масс %	**Средняя толщина, мкм**	**Твердость по Шору**	**Истираемость, г**	**Адгезионная прочность, МПа**	**Характер отрыва (адгезионный-когезионный (А-К)), %**
Без добавок					
0	50–52	63–65	0,036–0,039	2,2–2,4	А-К 100-0
С добавками					
Bi_2O_3 0,5; УНТ 0,05	53–55	65–68	0,030–0,033	3,6–3,8	А-К 30-70
Bi_2O_3 0,5; УНТ 0,1	52–55	60–63	0,038–0,042	1–1,2	А-К 100-0
Bi_2O_3 0,5; УНТ 0,25	51–54	70–74	0,027–0,030	3,3–3,6	А-К 80-20
Bi_2O_3 1; УНТ 0,05	57–61	80–85	0,028–0,032	3,4–3,7	А-К 40-60
Bi_2O_3 1; УНТ 0,1	55–59	87–90	0,021–0,025	4,5–4,8	А-К 30-70
Bi_2O_3 1; УНТ 0,25	55–60	64–67	0,033–0,038	1,8–2,1	А-К 20-80

Концентрации сочетания добавок выбирались на основании проведенных исследований (таблица 4.2). Для УНТ верхний предел составил 0,25 %, так как добавление большего количества вызывало значительное повышение вязкости состава и сложность его приготовления и нанесения. Для оксида висмута верхний предел составил 1 %, в виду того, что существенное изменение адгезионной прочности наблюдается именно до 1 %.

В результате испытаний определено, что при введении в лакокрасочный материал сочетания Bi_2O_3 1 % и УНТ 0,25 % не наблюдается выраженного измене-

ния адгезионной прочности, хотя изменяется характер отрыва в сторону когезионного (рисунок 4.5, а).



а б

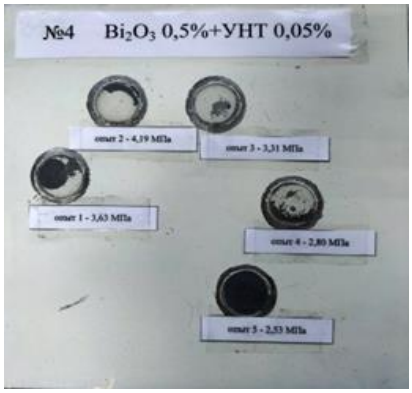
Рисунок 4.5 – Характер отрыва испытательного упора от лакокрасочного покрытия в результате испытаний адгезионной прочности при применении оксида висмута и УНТ: а – Bi_2O_3 1 % и УНТ 0,25 %; б – Bi_2O_3 0,5 % и УНТ 0,1 %

Отрицательный эффект наблюдается при введении сочетания Bi_2O_3 0,5 % и УНТ 0,1 %, адгезионная прочность снижается практически в два раза, по сравнению с образцами без добавок (рисунок 4.5, б).

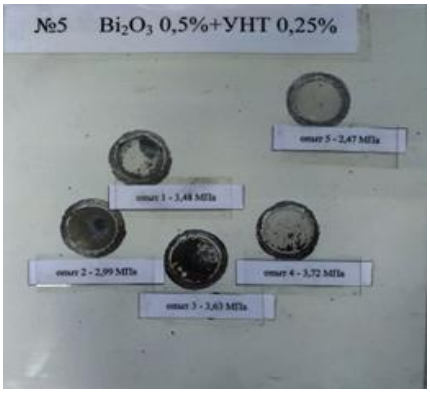
При введении в состав лакокрасочного материала сочетания Bi_2O_3 0,5 % и УНТ 0,05% происходит повышение адгезионной прочности покрытия до 3,6–3,8 МПа и характер отрыва становится более когезионный А-К 30-70 (рисунок 4.6, а). Однако по сравнению с отдельным введением в виде монокомпонентов оксида висмута 0,5 % и УНТ 0,05 % не происходит ярко выраженного изменения свойств и значение адгезионной прочности остается примерно на том же уровне, хотя характер отрыва изменяется в сторону когезионного (А30-К70 против А10-К90).

Похожая ситуация наблюдается и при введении сочетания Bi_2O_3 0,5 % + УНТ 0,25 % и Bi_2O_3 1 % + УНТ 0,05 %. Адгезионная прочность по сравнению с контрольным образцом возрастает с 2,2–2,4 до 3,3–3,7 МПа и характер отрыва меняется в сторону когезионного (А-К 80-20) (рисунок 4.6, б, в). Однако по сравнению с отдельным введением в виде монокомпонентов оксида висмута и УНТ не

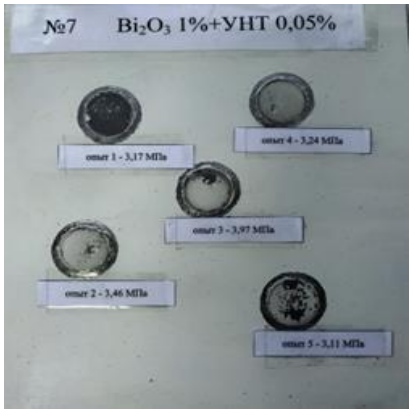
происходит ярко выраженного изменения адгезионной прочности.



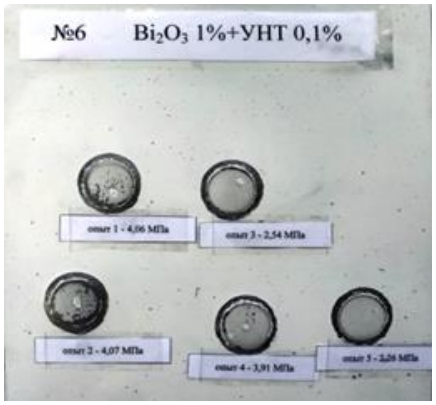
а



б



в



г

Рисунок 4.6 – Характер отрыва испытательного упора от лакокрасочного покрытия в результате испытаний адгезионной прочности при применении оксида висмута и УНТ: а – Bi_2O_3 0,5 % и УНТ 0,05 %; б – Bi_2O_3 0,5 % и УНТ 0,25 %; в – Bi_2O_3 1 % и УНТ 0,05 %; г – Bi_2O_3 1 % и УНТ 0,1 %

При введении сочетания Bi_2O_3 1 % и УНТ 0,1 % адгезионная прочность возрастает с 2,2–2,4 до 4,5–4,8 МПа при измененном характере отрыва в сторону когезионного А-К 30-70 (рисунок 4.6, г). По сравнению с отдельным введением в виде монокомпонентов оксида висмута 1 % и УНТ 0,1 % происходит повышение адгезионной прочности и изменение характера отрыва в сторону когезионного (оксид висмута 1% – 3,3–3,5 МПа при характере отрыва А-К 10-90; УНТ 0,1 % – 3,9–4,1 МПа при характере отрыва А-К 50-50) (рисунок 4.7).

Сочетание Bi_2O_3 1 % и УНТ 0,1 % позволяет получать покрытие наравне и даже превышающее по адгезии, чем отдельно УНТ 0,25 % (4,1–4,4 МПа при характере отрыва А-К 30-70 против 4,3–4,5 МПа при характере отрыва А-К 30-70).

В виду этого возможно говорить о получении усиливающего эффекта при совместном введении Bi_2O_3 1 % и УНТ 0,1 % и поэтому существует необходимость исследовать данное сочетание добавок по другим свойствам получаемого лакокрасочного покрытия.

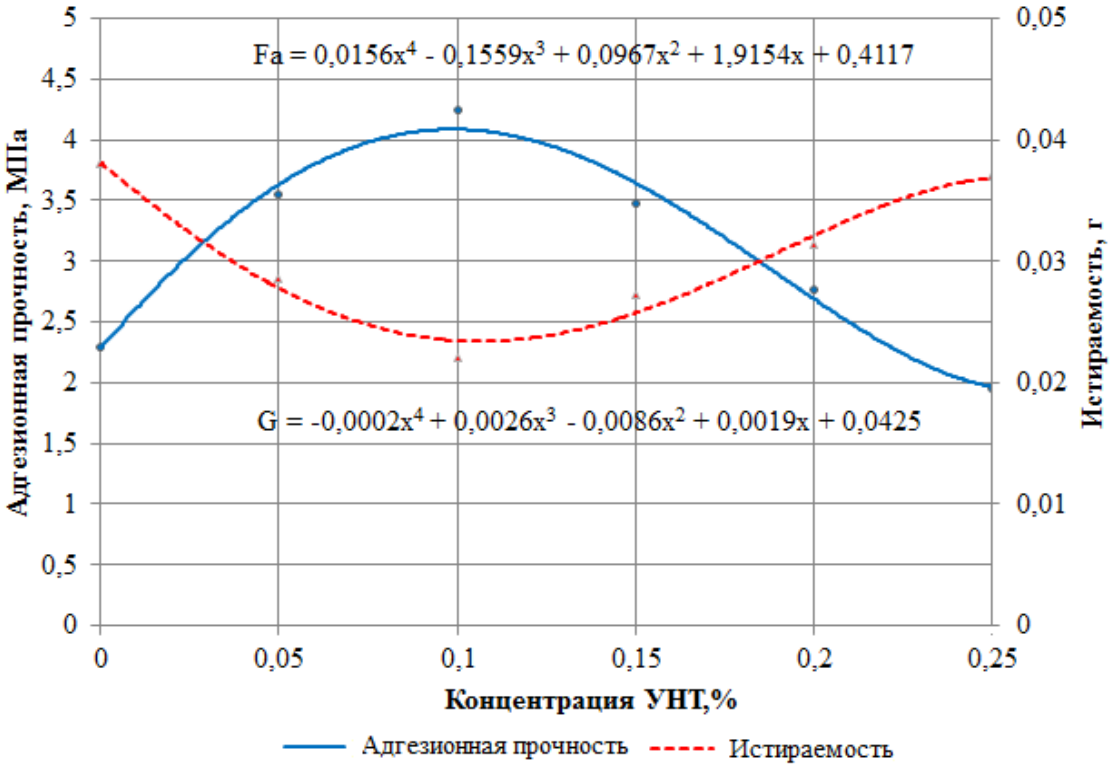


Рисунок 4.7 – Зависимости изменения адгезионной прочности и истираемости покрытий при совместном введении наноматериалов (оксид висмута 1%)

Уровень адгезионной прочности в диапазоне от 3 до 4 МПа считается достаточно высоким для большинства условий применения [38, 175, 279, 298]. Такой показатель обеспечивает надежную защиту от коррозии и стойкость к механическим и другим воздействиям. Лакокрасочные покрытия с таким показателем адгезионной прочности позволяют выдерживать воздействия различных условий эксплуатации: влаги, химических веществ, ультрафиолетового излучения и механических нагрузок.

Для разработки рецептуры составов наномодифицированного лакокрасочного материала при совместном введении углеродных нанотрубок и оксида висмута проведен трехфакторный эксперимент плана B–D13, который позволяет получать нелинейные квадратичные модели, обладает хорошими статистическими

характеристиками и является наиболее подходящим при определении технологических параметров материалов, а также подбора рецептур [279, 313]. Построение функциональных моделей экспериментальных зависимостей свойств объекта исследования от переменных параметров осуществлялось с помощью программно-алгоритмического средства обработки данных трехфакторного планированного эксперимента B–D13.

Факторы и уровни варьирования представлены в таблице 4.5. В качестве факторов приняты следующие компоненты, добавляемые в лакокрасочный материал: – содержание углеродных нанотрубок, %; – содержание оксида висмута, %; – содержание разбавителя, %.

Таблица 4.5 – Факторы и интервалы их варьирования

Нижний уровень (–1)	Основной уровень (0)	Верхний уровень (+1)	Интервал варьирования	Наименование фактора
0,075	0,1	0,125	0,025	УНТ, %
0,750	1,0	1,250	0,250	Оксид висмута, %
0	10	20	10	Разбавитель, %

В качестве выходного параметра принята адгезионная прочность покрытия, МПа. Для определения воспроизводимости измерений выходного параметра проведено по 3 параллельных испытания. План эксперимента и значения выходных параметров представлены в таблице 4.6.

На основании результатов испытаний и расчетов в соответствии с таблицами 4.6 и 4.7 уравнение математической модели выглядит следующим образом:

$$y = 4{,}553 - 0{,}101\cdot X_1 - 0{,}111\cdot X_2 - 0{,}074\cdot X_3 - 0{,}412\cdot X_1^2 - 0{,}5\cdot X_2^2 - 0{,}03\cdot X_3^2 - 0{,}128\cdot X_1\cdot X_2 - 0{,}24\cdot X_1\cdot X_3 + 0{,}166\cdot X_2\cdot X_3 \quad (4.1)$$

После получения математической модели производится проверка значимости (отличия от нуля) коэффициентов модели и ее адекватность. Проверка коэффициентов на значимость производится с помощью критерия Стьюдента (*t*-критерия) (таблица 4.8). Расчетное значение t-критерия сравнивается с табличным $t_{табл}$ для выбранного уровня значимости (как правило, 5 %) и данного числа степеней свободы N (m–1). При табличном $t_i \le t_{табл}$ коэффициент b_i считается значи-

мым. Проверка адекватности математической модели производится по критерию Фишера (F-критерий).

Таблица 4.6 – План эксперимента и выходные параметры опытов

Номер опыта	Матрица планирования			Натуральные значения переменных			Выходной параметр (адгезионная прочность, МПа)		
	x1	x2	x2	УНТ, %	Оксид висмута, %	Разбавитель, %	y, опыт 1	y, опыт 2	Y, опыт 3
1	–1	–1	–1	0,075	0,750	0	3,8	3,6	3,7
2	+1	–1	–1	0,125	0,750	0	4,3	4,2	4,2
3	–1	+1	–1	0,075	1,250	0	3,5	3,4	3,3
4	–1	–1	+1	0,075	0,750	20	3,8	3,6	3,7
5	–1	0,19	0,19	0,075	1,048	11,9	4,3	4,2	4,3
6	0,19	–1	0,19	0,1048	0,750	11,9	4,2	4,0	4,1
7	0,19	0,19	–1	0,1048	1,048	0	4,6	4,5	4,5
8	–0,29	+1	+1	0,0928	1,250	20	4,2	4,1	4,1
9	+1	–0,29	+1	0,125	0,928	20	3,8	3,6	3,7
10	+1	+1	–0,29	0,125	1,250	7,1	3,4	3,3	3,4

Таблица 4.7 – Коэффициенты уравнения математической модели

Коэффициент	b0	b1	b2	b3	b11
Значение	4,553	–0,101	–0,111	–0,074	–0,412
Коэффициент	**b12**	**b13**	**b22**	**b23**	**b33**
Значение	–0,128	–0,24	–0,5	0,166	–0,03

Таблица 4.8 – Критерии Стьюдента и значимость коэффициентов модели (1/0 – значимый/незначимый)

Параметр	b0	b1	b2	b3	b11	b12	b13	b22	b23	b33
t-критерий	59,853	3,102	3,409	2,273	6,547	3,298	6,183	7,946	4,277	0,477
Значимость	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0

Расчетное значение F-критерия сравнивается с табличным $F_{табл}$ для выбранного уровня значимости (как правило, 5 %) и чисел степеней свободы $N\cdot(m–1)$ и $(N–n_з)$. При $F<F_{табл}$ уравнение математической модели считается адекватным. Результаты статистической обработки модели:

Дисперсия воспроизводимости в параллельных опытах: 0,007;

Число степеней свободы: 20;

Табличное значение критерия Стьюдента: 2,09.

Дисперсия адекватности математической модели: 0,012;

Число степеней свободы при значимых коэффициентах: 1;

Табличное значение критерия Фишера: 4,35;

Расчетное значение критерия Фишера: 1,71.

В результате выполненных расчетов можно сделать вывод по адекватности математической модели: по критерию Фишера уравнение математической модели является адекватным. Модель применима для решения производственных задач.

В виду того, что на адгезионную прочность концентрация разбавителя практически не оказывает влияния в качестве постоянного фактора принят X_3 (концентрация разбавителя, %). Исходя из этого, преобразованное уравнение математической модели с учетом постоянного фактора выглядит следующим образом:

$$y = 4{,}553 - 0{,}101X_1 - 0{,}111 \cdot X_2 - 0{,}412 \cdot X_1^2 - 0{,}5X_2^2 - 0{,}128 \cdot X_1X_2 \qquad (4.2)$$

На основании полученного уравнения регрессии построена диаграмма линий равного уровня (рисунок 4.8) из которой следует, что экстремум функции отклика находится в пределах варьирования переменных факторов. Значение экстремума составляет Y_{opt} = 4,564 МПа. Экстремуму функции отклика соответствуют значения факторов: X_1= – 0,107 (0,097) и X_2= – 0,097 (0,976) при X_3 = 0. Таким образом, значениями концентрации наноматериалов в лакокрасочном материале при их совместном введении являются: углеродные нанотрубки: 0,097 %; оксид висмута: 0,976 %.

Существенное повышение адгезионной прочности лакокрасочных покрытий при модификации различными добавками происходит за счет применения именно наноразмерных добавок, размер которых позволяет получать скачкообразное изменение свойств веществ [175, 383]. Применение наноматериалов в пределах от 1 до 100 нм ведет к существенному повышению их удельной поверхности, по которой взаимодействуют молекулы пленкообразующего вещества лакокрасочного матери-

ала с частицами модификатора, что приводит к ускорению происходящих процессов и как следствие к улучшению показателей свойств [175, 357].

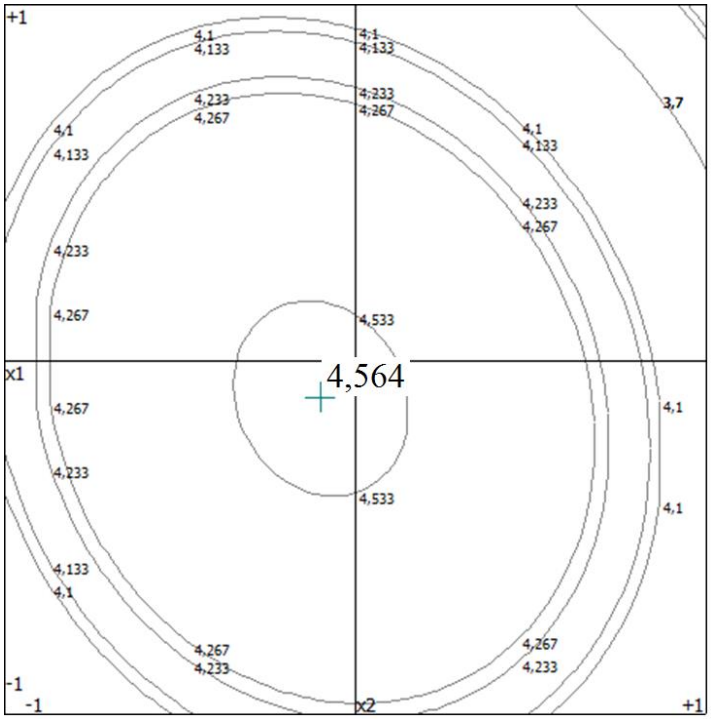


Рисунок 4.8 – Диаграмма линий равного уровня

Возникающие процессы в лакокрасочном материале при введении наноматериалов обосновываются следующим образом: при введении наноматериалов в лакокрасочный материал адгезия создаваемого лакокрасочного покрытия повышается за счет изменения структуры покрытия, при оптимальной концентрации уменьшается размер зерна надмолекулярной структуры. Это изменение обусловлено повышением интенсивности взаимодействия молекул полимерной матрицы лакокрасочного материала за счет образования дополнительных структурообразующих центров вследствие введения нерастворимых в полимере наноразмерных частиц. Данные утверждения присутствуют в многочисленных публикациях ученых [110, 157, 170, 209, 266].

Интенсивное повышение адгезионной прочности при введении УНТ вызвано структурными особенностями нанотрубок и высоким значением удельной поверхности, по сравнению с другими модификаторами.

Повышение адгезионной прочности покрытия при совместном введении ок-

сида висмута и углеродных нанотрубок можно обосновать способностью УНТ взаимодействовать с другими веществами, а также за счет индивидуализирующих особенностей данных наноматериалов: углеродные нанотрубки и оксид висмута относятся к самым аномальным диамагнетическим веществам, что создает дополнительные условия для их совместного взаимодействия и провоцирует эффект усиления [34, 175, 253].

Этот факт сопоставим с электрической теорией адгезии академика Б.В. Дерягина [25, 101], где утверждается, что повышения адгезии, возможно добиться за счет изменения электрических сил покрытия, путем его модификации и изменения донорно-акцепторных свойств. Данного эффекта позволяют достичь, в том числе, модификаторы-диамагнетики.

Определение адгезии наноструктурированных покрытий фотоколориметрическим методом исследования

Для эффективной оценки адгезии различных покрытий известен метод определения адгезии фотоколориметрическим методом [345]. Метод заключается в определении показателя адгезии покрытий по результатам воздействия на них различных химических сред, что позволяет оценить химическую стойкость покрытий и изменение адгезии в результате химических воздействий.

Методика проведения испытаний была принята аналогичной в работе [345] и представляется в следующей последовательности:

– металлические пластины с отвержденным лакокрасочным покрытием выдерживались в агрессивных средах в течение заданного времени (от 5 до 20 минут) в зависимости от среды;

– металлические пластины с лакокрасочным покрытием на 1 час помещались в 10 % раствор красителя «Трилон–Б», который выбран по результатам предварительных испытаний.

– после выдерживания образцов в растворе красителя, определялось изменение показателей коэффициента светопропускания (τ, %) и оптической плотности (D, б) раствора «Трилон–Б», при его размещении в кювете (рабочая длина 20

мм, Объем 9 $см^3$) фотоэлектроколориметра (КФК–3 «ЗОМЗ»).

– по результатам изменения показателей оптической плотности и коэффициента светопропускания определялась химическая стойкость лакокрасочных покрытий в различных агрессивных средах.

Для определения относительной адгезии вначале вычислялась адсорбция раствора «Трилон–Б» на образцах. Адсорбция определялась по измерению оптических плотностей водного раствора «Трилон–Б» до и после выдержки в нем образца и вычислялась по формуле:

$$a = \frac{\Delta D_0 - \Delta D_1}{\Delta D_0} \cdot 100\ \% \qquad (4.3)$$

где ΔD_0 – исходная плотность раствора «Трилон-Б», Б;

ΔD_1 – равновесная плотность раствора «Трилон-Б» после контактирования с образцом, Б.

Раствор «Трилон-Б» не поглощается испытываемыми лакокрасочными покрытиями, т.е. его адсорбция связана в основном только со свойствами и активностью покрытия, его способностью создавать прочный контакт.

Тогда отношение адсорбции раствора «Трилон-Б» до выдержки образцов в разрушающей среде (a_n) и после выдержки в разрушающей среде (a_n') к начальной адсорбции раствора «Трилон-Б» к металлической подложке образца без покрытия (a_0) будет являться открытой поверхностью металлической подложки с нанесенным на нее лакокрасочным покрытием:

$$S_0 = \frac{a_n}{a_0} \cdot 100\ \% \qquad (4.4)$$

$$S_0' = \frac{a_n'}{a_0} \cdot 100\ \% \qquad (4.5)$$

где S_0 и S_0' – открытая поверхность металлической подложки до выдержки образца в разрушающей среде и после, %.

Относительная величина показателя адгезии «А» была определена по формулам:

$$A = 100 - (S_0' - S_0) \quad (4.6)$$

$$A = 100 - \Delta S\ (\%) \quad (4.7)$$

где $\Delta S = S_0' - S_0$ – приращение открытой поверхности металла после выдержки в разрушающей среде, %.

По результатам предварительных исследований, в нашем случае начальная адсорбция «Трилон–Б» к металлической подложке a_0 = 52 % – const.

Адсорбция раствора «Трилон-Б» до выдержки образцов в разрушающей среде $a_n \approx 1$ % – const. В связи с этим S_0 = const = 1,92 %.

Для проведения фотоколориметрических исследований предварительно было определено влияние различных красителей на адсорбцию к лакокрасочному покрытию на основе акрилового ЛКМ и выбран нейтральный по отношение к этому покрытию краситель, который адсорбируется на металлической поверхности. Таким образом, данный метод позволяет определить относительную величину адгезии и установить адгезионное взаимодействие покрытий с металлической подложкой.

Важным вопросом при проведении данных исследований является правильный выбор красителя, который должен быть инертным по отношению к лакокрасочному покрытию, т.е. не адсорбироваться на его поверхности. С этой целью были опробованы следующие водные растворы различных красителей: конго красный, родамин 6 Х, родамин С, метиленовый синий метиловый фиолетовый, «Трилон–Б». Проведение исследований по выявлению инертного состава красителя показали, что наиболее приемлемым видом является водный раствор «Трилон–Б», поэтому все дальнейшие исследования производились с этим красителем (таблица 4.9).

Для выяснения величины и характера изменений адгезионной связи между лакокрасочным покрытием и металлической подложкой, на которую они нанесены, подготовленные пробы подвергались воздействиям агрессивных сред – образцы выдерживались в различных химических растворах. Такая выдержка давала возможность нарушать сцепление лакокрасочного покрытия с подложкой и полу-

чать открытую поверхность металла, что способствует интенсивной адсорбции красителя.

Таблица 4.9 – Адсорбция лакокрасочного покрытия при разных красителях

№ п/п	Наименование красителя	Концентрация раствора красителя мг/мл	Оптическая плотность		Разность оптических плотностей $\Delta D=D_0-D_1$	Адсорбция красителей, %
			Исходная D_0	Равновесная D_1		
1	Конго красный	0,05	0,800	0,615	0,185	23,1
2	Родамин 6Ж	0,05	0,318	0,272	0,046	14,5
3	Родамин С	0,20	2,880	2,820	0,060	2,1
4	Метиловый фиолетовый	0,10	0,421	0,268	0,153	36,3
5	Метиленовый синий	0,05	0,284	0,216	0,062	1,8
6	Трилон–Б	0,10	0,234	0,234	0,000	0,0
7	Трилон–Б	0,05	0,141	0,141	0,000	0,0

Раствор «Трилон Б» не поглощается испытываемыми лакокрасочными покрытиями, т.е. его адсорбция связана в основном только со свойствами и активностью покрытия, его способностью создавать прочный контакт.

Тогда отношение адсорбции раствора «Трилон–Б» до выдержки образцов в разрушающей среде (a_n) и после выдержки в разрушающей (a_n') к начальной адсорбции «Трилон–Б» к металлической подложке образца без покрытия (a_0) будет являться открытой поверхностью металлической подложки с нанесенным на нее лакокрасочным покрытием (формулы 4.4–4.7).

Для выбора агрессивных сред была проведена предварительная оценка влияния различных сред на лакокрасочные покрытия (таблица 4.10).

По результатам предварительной оценки химической устойчивости лакокрасочных покрытий для дальнейших испытаний были выбраны следующие разрушающие среды: лимонная кислота, растворитель, тормозная жидкость, каустическая сода. Данные среды выбраны в связи с тем, что они распространены в промышленных отраслях, оказывают разноплановое и разрушающее влияние на лакокрасочное

покрытие. Каустическая сода моделирует щелочную среду (pH 3), лимонная кислота кислую среду (pH 12), к которым относятся большое количество воздействий в реальных условиях. Тормозная жидкость является активным представителем горюче-смазочных материалов, растворитель относится к лакокрасочным материалам, участвующим в хозяйственной деятельности промышленных предприятий.

Таблица 4.10 – Химическая устойчивость лакокрасочного покрытия в различных агрессивных средах

Среда	**Концентрация, %**	**Время пребывания в среде, сутки**	**Изменение веса образца, %**	**Коэффициент прочности,** $К = \frac{R_{сж.исп}}{R_{сжпроч}}$	**Заключение о химической стойкости**
Углекислота	5 10	60	– 0,08 + 0,29	0,97 0,75	Устойчиво –
Серная кислота	5	30	+ 0,15	0,61	Неустойчиво
Соляная кислота	5 10	60 60	+ 2,4 + 0,19	0,72 0,59	Неустойчиво –
Уксусная кислота	25	7	+ 5,1	0,35	–
Лимонная кислота	10	60	+ 2,2	0,58	Неустойчиво
Едкий натр	5 10	60 60	– 0,15 0,00	0,91 0,89	Устойчиво
Хлористый натр	15	60	+ 1,23	0,87	–
Бензол	30	30	– 5,2	0,45	Неустойчиво
Спирт этиловый	96	15	– 0,96	0,71	Относ. устойчиво
Ацетон	–	15	+ 3,63	0,69	Неустойчиво
Жиры всех родов	–	60	0,00	1,00	Устойчиво
Сахарная кислота	25	30	+ 1,70	0,89	Устойчиво
Патока	–	30	+ 0,25	0,98	–
Растворитель	–	7	– 3,5	0,67	Неустойчиво
Раствор аммиака	20	30	– 1,91	0,79	Неустойчиво

Среда	Концентрация, %	Время пребывания в среде, сутки	Изменение веса образца, %	Коэффициент прочности, $К = \frac{R_{сж.исп}}{R_{сжпроч}}$	Заключение о химической стойкости
Раствор мочи	–	60	+ 1,16	0,84	–
Бензин	–	30	– 0,26	0,87	Неустойчиво
Керосин	–	60	+ 0,17	0,55	–
Дизтопливо	–	60	+ 0,25	0,91	Устойчиво
Машинное масло	–	60	0,00	1,00	–
Тормозная жидкость	–	60	– 0,32	0,82	Неустойчиво
Каустическая сода	10	60	– 0,45	0,77	Неустойчиво

В таблицах 4.11 и 4.12 представлены результаты фотоколориметрических исследований и расчеты показателей адгезии наноструктурированных лакокрасочных покрытий к металлу в результате воздействия выбранных химических сред.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что химическая устойчивость и показатель адгезии наноструктурированных лакокрасочных покрытий зависит от химической среды, а также от вида и количества содержания наноматериалов в составе лакокрасочного материала.

Таблица 4.11 – Показатели адгезии наноструктурированных лакокрасочных покрытий к металлу в результате воздействия химических сред. Часть 1

Содержание наноматериалов, масс %	Разрушающая среда	Оптическая плотность (D), Б	Изменение оптической плотности (ΔD)
Эталонный раствор «Трилон–Б»	–	0	1,0
Без добавок	Каустическая сода	0,141	0,859
	Лимонная кислота	0,180	0,82
	Тормозная жидкость	0,234	0,766
	Растворитель	0,190	0,81
УНТ 0,1	Каустическая сода	0,063	0,937
	Лимонная кислота	0,125	0,875

Содержание нано-материалов, масс %	Разрушающая среда	Оптическая плотность (D), Б	Изменение оптической плотности (ΔD)
	Тормозная жидкость	0,076	0,924
	Растворитель	0,100	0,9
УНТ 0,25	Каустическая сода	0,112	0,888
	Лимонная кислота	0,141	0,859
	Тормозная жидкость	0,075	0,925
	Растворитель	0,044	0,956
Bi_2O_3 0,5	Каустическая сода	0,115	0,885
	Лимонная кислота	0,119	0,881
	Тормозная жидкость	0,136	0,864
	Растворитель	0,121	0,879
Bi_2O_3 1	Каустическая сода	0,086	0,914
	Лимонная кислота	0,076	0,924
	Тормозная жидкость	0,140	0,86
	Растворитель	0,085	0,915
УНТ 0,1; Bi_2O_3 1	Каустическая сода	0,075	0,925
	Лимонная кислота	0,120	0,88
	Тормозная жидкость	0,078	0,922
	Растворитель	0,091	0,909

Таблица 4.12 – Показатели адгезии наноструктурированных лакокрасочных покрытий к металлу в результате воздействия химических сред. Часть 2

Содержание наноматери-алов, масс %	Разрушающая среда	Коэффициент светопропускания τ, %	Приращение открытой по-верхности, % $\Delta S_0 = S'_0 - S_0$	Адгезия, % $A = 100 - \Delta S_0$
Без добавок	Каустическая сода	65,5	25,18	74,92
	Лимонная кислота	65,3	32,7	67,3
	Тормозная жидкость	57,9	43,08	56,92
	Растворитель	63,5	34,62	65,38
УНТ 0,1	Каустическая сода	83	10,2	89,8

Содержание наноматериалов, масс %	**Разрушающая среда**	**Коэффициент светопропускания τ, %**	**Приращение открытой поверхности, % $\Delta S_0 = S'_0 - S_0$**	**Адгезия, % $A = 100 - \Delta S_0$**
	Лимонная кислота	74,5	22,08	77,92
	Тормозная жидкость	83,4	12,7	87,3
	Растворитель	79	17,31	82,69
УНТ 0,25	Каустическая сода	76,8	19,62	80,38
	Лимонная кислота	72,4	25,19	74,81
	Тормозная жидкость	83,7	12,5	87,5
	Растворитель	89	6,54	93,46
Bi_2O_3 0,5	Каустическая сода	76,4	20,2	79,8
	Лимонная кислота	71,8	20,96	79,04
	Тормозная жидкость	72,1	24,23	75,76
	Растворитель	75,9	21,35	78,65
Bi_2O_3 1	Каустическая сода	81,7	14,62	85,38
	Лимонная кислота	83,2	12,7	87,3
	Тормозная жидкость	71,2	25	75
	Растворитель	82	14,42	85,58
УНТ 0,1; Bi_2O_3 1	Каустическая сода	87	12,5	87,5
	Лимонная кислота	73,2	21,15	78,85
	Тормозная жидкость	83,4	13,08	86,92
	Растворитель	81,4	15,58	84,42

В щелочной среде (каустическая сода) при введении наноматериалов показатель относительной адгезии и химическая стойкость покрытий повышаются. Лучшая адгезия наблюдается при введении УНТ 0,1 %, показатель возрастает с 74,9 % до 89,8 %.

В кислой среде (лимонная кислота) при введении наноматериалов адгезия и химическая стойкость также повышаются. Однако наивысшие показатели относительной адгезии наблюдаются при введении в состав лакокрасочного материала ок-

сида висмута в количестве 1 %, показатель возрастает с 67,3 % до 87,3 %.

В среде горюче-смазочных материалов (тормозная жидкость) исследуемые показатели также повышаются. Наивысшие значения адгезии наблюдаются при содержании в лакокрасочном материале УНТ 0,25 %, показатель возрастает с 56,9 % до 87,5 %. Однако при содержании в составе 0,1 % показатель практически такой же – 87,3 %.

В среде растворителей наблюдается аналогичное повышение показателей адгезии и химической стойкости. Наивысший показатель адгезии показал образец с содержанием УНТ 0,25 %, показатель возрастает с 65,4 % до 93,5 %.

Стоит отметить, что при бинарном введении наноматериалов УНТ 0,1 % и оксида висмута 1 % лакокрасочное покрытие становится более устойчивым сразу ко всем исследуемым химическим средам.

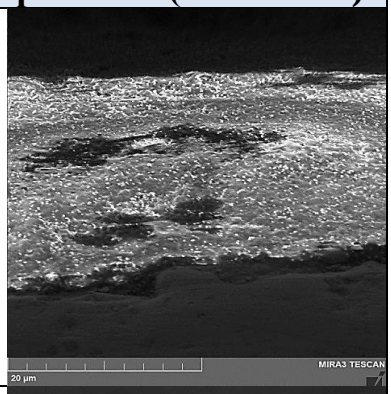
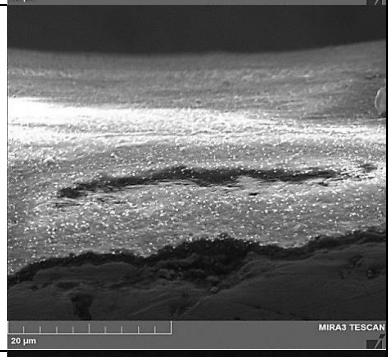
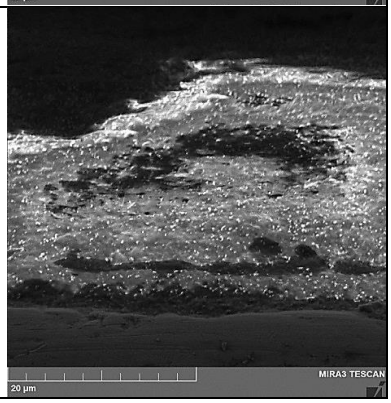
Таким образом, используя результаты проведенных фотоколориметрических исследований возможно подобрать для конкретных условий необходимый наноматериал и его концентрацию для создания лакокрасочных покрытий. В случае воздействия на покрытие множества химических сред рекомендуется использовать бинарный состав, при одновременном введении УНТ 0,1 % и оксида висмута 1 %.

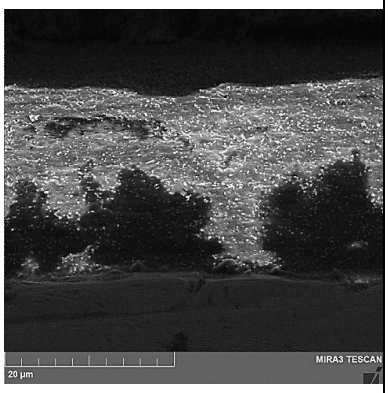
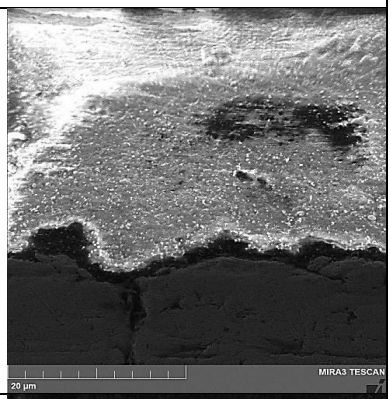
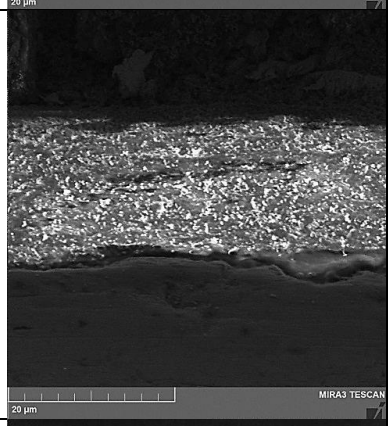
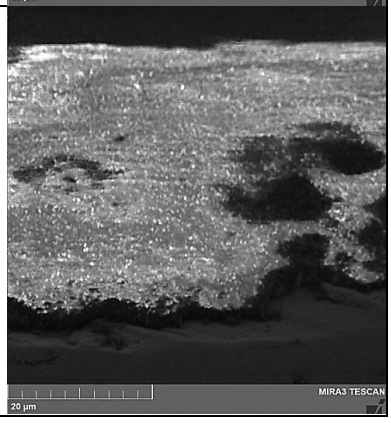
Электронно-микроскопическое исследование наноструктурированных лакокрасочных покрытий

Для оценки процессов возникающих при модификации и установления индивидуализирующих морфологических особенностей лакокрасочных покрытий с различным содержанием наноразмерных добавок были проведены исследования на растровом электронном микроскопе. Для этого металлические пластинки с наноструктурированными лакокрасочными покрытиями на основе наномодифицированных лакокрасочных материалов с оксидом висмута и УНТ в различных пропорциях, подлежали сборке в предусмотренном порядке, торцевая поверхность пластинок в сформированном наборе подвергалась механической обработке с изготовлением микрошлифов в плоскости, перпендикулярной покрытию и подложки. Таким образом, электронно-микроскопическое исследование торцевых

поверхностей образцов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3 XMU, в высоком вакууме, при ускоряющем напряжении электронного пучка 5кВ и интенсивности 8,5 (размер пучка 7,4 нм) с анализом получаемых электронных изображений поверхности, сформированными сигналами упруго-отраженных (BSE) и вторичных электронов (SE), в соответствии с известными методиками [296]. Результаты исследований представлены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 – Результаты микроскопического исследования наноструктурированных лакокрасочных покрытий с использованием РЭМ (торцевые поверхности)

Образец	**Описание**	**Электронное изображение (сигнал SE)**
№1 Без добавок	Приповерхностный слой составляет 3–5 мкм. Приповерхностный слой нестабильный, варьируется в различных пределах. В связи с этим, адгезия может быть неравномерной по всей площади поверхности, а электропроводящие качества низкие.	
№2 Bi_2O_3 1%	Приповерхностный слой составляет ок. 5 мкм. Слой более равномерный по толщине и стабильный по времени, чем у эталонного образца, в связи с этим усматривается связь с равномерной электрической проводимостью и адгезией по всей поверхности по сравнению с эталоном.	
№3 УНТ 0,1%	Приповерхностный слой составляет около 10 мкм. Наблюдается равномерный, стабильный приповерхностный слой по всему контакту с покрытием, что характеризует равномерную стабильную адгезию и проводящие свойства по всей площади покрытия. В материале покрытия также формируются локальные участки	

Образец	Описание	Электронное изображение (сигнал SE)
№4 УНТ 0,5%	Приповерхностный слой составляет 10–12 мкм. Стабильный приповерхностный слой и наличие значительных (по площади) участков затемненных областей, местами распространяющиеся на всю толщину покрытия. Данная характеристика говорит о высоких проводящих качествах и высокой адгезии (выше, чем практически у всех образцов), что и подтверждается проведенными ранее испытаниями на адгезионную прочность.	
№5 УНТ 0,1% Bi_2O_3 1%	Приповерхностный слой составляет около 10 мкм. Стабильный равномерный приповерхностный слой характеризует высокую адгезию и проводящие качества.	
№6 Без добавок. Предварительная обработка улучшителем адгезии	Приповерхностный слой составляет ок. 3 мкм. Наблюдается равномерный приповерхностный слой. Слой более равномерный, чем у эталона №1, что говорит о равномерной адгезии по всей площади покрытия. Этот эффект вызван поверхностной модификацией улучшителем адгезии.	
№7 Предварительная обработка улучшителем адгезии УНТ 0,1%	Приповерхностный слой составляет 10–12 мкм. Стабильный слой по всей поверхности, вызванный предварительной обработкой металла улучшителем адгезии. Местами наблюдается распространение затемненных областей выше приповерхностного слоя, тем самым приповерхностный слой участками достигает до 20 мкм.	

В процессе электронно-микроскопического исследования микрошлифов с

нанесенными образцами лакокрасочного покрытия и при последующем анализе полученных электронных изображений установлено следующее:

– различные по своему компонентному составу образцы покрытий, являясь условно непроводящим материалом (диэлектриками) в рамках РЭМ-анализа, поразному накапливают на своей поверхности электроны со сканирующего пучка как по времени, так и по локализации. При этом отдача (стекание) электронов с локальных участков сканируемой поверхности также происходит с различиями по времени (например, у образцов с содержанием УНТ этот процесс происходит быстрее в 1,2–1,5 раза, чем у образцов без наноматериалов). В этой связи, для получения уточненных временных и оценочных морфологических характеристик накопления заряда на участках поверхности образцов покрытий, последующие исследования проводились с нормированием времени и скорости сканирования при заданном увеличении;

– время выдержки анализируемых участков поверхности в поле сканирования после позиционирования и фокусировки ограничено 12 секундами, что при скорости сканирования 3 (1 мкс/пиксель) являлось средним показателем «стабилизации» картины накопления заряда на сканируемом участке поверхности;

– в ходе проведенного исследования установлено, что у образцов покрытий обнаружен тонкий приповерхностный слой – участок материала покрытия, расположенный в зоне контакта с металлической подложкой (на электронных изображениях – темный участок между металлом и яркой областью покрытия) (таблица 4.12). Толщина слоя варьируется от 1–3 до 18–20 мкм, и характеризует способность материала покрытия отдавать скопившиеся на поверхности электроны к материалу, обладающему наиболее выраженными электропроводными свойствами. Таким образом, чем больше величина приповерхностного слоя, тем более проводящее покрытие;

– исходя из результатов таблицы 4.13, можно сделать вывод, что с увеличением в лакокрасочном материале концентрации наноматериалов, в том числе углеродных нанотрубок, повышается площадь прохождения электрических зарядов

(темные области на электронных изображениях), что характеризует проводящие качества покрытия, а также адгезионные качества в соответствии с электрической теорией адгезии;

– предварительное модифицирование поверхности составом улучшителя адгезии (применяется при подготовке поверхности перед нанесением лакокрасочных материалов), позволяет вследствие создавать покрытие с равномерной адгезией по всей поверхности, о чем говорят равномерно распределенные затемненные области на электронных изображениях;

– у некоторых образцов (таблица 4.13 – №3, 4, 5, 7) помимо поверхностного слоя в материале покрытия также формируются участки с меньшим накоплением электронов (на электронных изображениях имеют вид затемненных областей), т.е. характеризующие прохождение электронов (проводимость) через покрытие.

Таким образом, различное значение величины приповерхностного слоя и размеров затемненных областей, а также времени накопления и проводимости зарядов, дает основании говорить об изменении параметров накопления и проводимости зарядов при модификации. В свою очередь, для определения значений данных параметров принимаются известные формулы электродинамики [82, 101], включающие в себя следующие электрические параметры: напряженность, плотность заряда и диэлектрическая проницаемость. Это дает основание говорить об увеличении адгезии лакокрасочных покрытий за счет электрических сил, что соответствует электрической теории адгезии академика Б.В. Дерягина.

За счет введения наноматериалов в состав лакокрасочного материала возможно увеличение адгезионного взаимодействия покрытий за счёт электрических сил. Такой эффект происходит благодаря повышению донорно-акцепторного взаимодействия в зоне контакта между покрытием и подложкой, что приводит к увеличению напряженности электрического поля между контактирующими поверхностями. Исходя из этого, выявленный приповерхностный слой играет важную роль, так как его величина напрямую влияет на электропроводность покрытия и его адгезионные свойства.

Таким образом, применение наноматериалов в лакокрасочных материалах позволяет добиться увеличения адгезионного взаимодействия покрытий благодаря повышению донорно-акцепторного взаимодействия и росту напряженности электрического поля. При этом важным фактором является приповерхностный слой, величина которого определяет электропроводность покрытия и его адгезионные свойства. Данные выводы согласуются с известными исследованиями [374, 377, 414].

Анализ (таблица 4.14) результатов испытаний адгезионной прочности и диэлектрической проницаемости модифицированных покрытий, расчетных значений E и q (формулы 2.15, 2.17) в соответствии с электрической теорией адгезии Б.В. Дерягина, а также данных, полученных при помощи электронной микроскопии, показал, что при введении наночастиц оксида висмута и углеродных нанотрубок в материал происходит рост напряженности электрического поля, что приводит к повышению адгезии за счет электрических сил. В связи с этим лучшая электрическая проводимость (диэлектрическая проницаемость) лакокрасочных покрытий способствует улучшенному электровалентному обмену (большему количеству донорно-акцепторных связей) между покрытием и металлом.

Таблица 4.14 – Сопоставление электрических характеристик наноструктурированных покрытий с их адгезионной прочностью

№ п/п	Содержание наноматериалов, масс %	Адгезионная прочность, МПа	Диэлектрическая проницаемость	Напряженность электрического поля, в/см · 10^{-6}	Плотность заряда, э/см · 10^{-6}
1	Без добавок	2,3	16,447	3,5	6,02
2	УНТ 0,05	3,6	17,558	5,15	10,1
3	УНТ 0,1	4,0	17,881	5,7	11,6
4	УНТ 0,25	4,4	18,067	6,2	12,9
5	УНТ 0,5	4,9	18,343	6,7	14,3
6	Bi_2O_3 0,5	3,15	16,322	4,8	8
7	Bi_2O_3 1	3,4	16,05	5,3	8,7
8	УНТ 0,1; Bi_2O_3 1	4,3	17,96	6,2	11,6

Таким образом, установлено и теоретически обосновано, что повышение адгезионной прочности лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций при введении углеродных нанотрубок и наночастиц оксида висмута происходит за счет увеличения донорно-акцепторного взаимодействия в зоне контакта покрытия и металлической подложки, что характеризуется выявленной повышенной электрической проводимостью – при проведении растровой электронной микроскопии, и повышенной диэлектрической проницаемостью – при определении на измерителе добротности.

4.2 Реологические свойства наномодифицированных лакокрасочных материалов

Одной из важнейших реологических характеристик жидкостей является вязкость, представляющая собой степень разрыва (истечения) вещества или сдвига элементарных слоев относительно друг друга. Для большинства «ньютоновских» жидкостей наблюдается линейная зависимость между напряжением сдвига и скоростью сдвига. «Неньютоновские» жидкости, кроме проявления линейной зависимости между напряжением сдвига и скоростью сдвига, могут при возбуждении потока ослаблять напряжение сдвига. Кроме этих двух видов имеются жидкости, подчиняющиеся степенному закону, у которых проявляется "кажущаяся" вязкость, меняющаяся вместе с изменением скорости сдвига. К таким жидкостям относятся полимерсшитные и многие загущенные композиции [302, 422].

Теоретическое описание реологических свойств полимерсодержащих композиционных материалов с определением вязкости системы (η_r) может быть представлено уравнением Эйнштейна:

$$\eta_r = 1 + 2{,}5V \qquad (4.8)$$

где V – объемная концентрация раствора, м^3

По этому закону представляется, что в композициях, например в суспензиях, взаимодействие между твердыми частицами относительная вязкость является функцией только от объемной концентрации *(V)* без учета размера частиц. Учи-

тывая, что $\eta_{sp} = \eta_r - 1$, можно представить закон Эйнштейна в следующем виде:

$$\eta_{sp} = 2{,}5V \qquad (4.9)$$

Однако уравнение (4.9) не оправдывается для полимерсодержащих растворов, т.к. макромолекулы не представляют собой отдельные одинаковые несвязанные частицы. Заменив принятую константу *2,5* на некоторую эмпирическую постоянную *K*, а *V* – произведением $M \cdot c$, получим следующее выражение:

$$\eta_{sp} = K \cdot M \cdot c \qquad (4.10)$$

где *M* – молекулярная масса;

c – концентрация, г/л

Данная формула (4.10) представляет собой известное выражение Штаудингера, оценивающее молекулярный вес полимеров.

При экстраполяции значения η_{sp}/c до нулевой концентрации получится величина, называемая характеристической вязкостью $[\eta]$, и зависимость (4.11) примет следующий вид:

$$[\eta] = K \cdot M^a \qquad (4.11)$$

Хаггинсом установлены значения *a* для различных видов частиц, входящих в композицию, и выведены соответствующие значения от 0 до 2. При этом высокие значения присущи системам с распрямленными макромолекулами, а низкие величины характерны для свернутых в клубок полимерные цепи [302, 309, 416].

На первом подготовительном этапе в лабораторных испытаниях использовался вискозиметр ВЗ-4, а дальнейшие исследования осуществляли на консистометре Хёппера при температуре + 20 ˚С с различными диапазонами нагрузок. Измерения производились по второму методу с использованием конического штампа (линзы) при длине измеряемого расстояния 5 мм и объеме системы 1 см^3. Для определения результатов измерений пользовались следующим уравнением:

$$\eta = \frac{G}{v} \cdot K = \frac{Gt}{S} \cdot 100, \qquad (4.12)$$

где η – динамическая вязкость в сантипуазах;

G – нагрузка в граммах;

V – скорость текучести в см/сек;

S – путевой проход в см;

I – время течения в секундах;

К – постоянная прибора (для измерительного устройства по второму методу К = 100).

При проведении реологических исследований было установлено, что различные виды наноразмерных добавок по разному влияют па вязкость материала. Были построены кривые распределения вязкости полимерной лакокрасочной композиции от количества введенных наноматериалов (рисунок 4.9).



Рисунок 4.9 – Зависимость вязкости лакокрасочной акриловой композиции от расхода наноматериалов: 1 – углеродные нанотрубки; 2 – оксид висмута, гидроксид магния, диоксид титана, гидроксид алюминия, 3 – диоксид титана и др.

При введении большинства добавок, в количестве до одного процента, вязкость системы изменяется незначительно, за исключением углеродных нанотрубок, что объясняется их повышенной активностью, а также высокой удельной поверхностью частиц 90–120 м²/г. Таким образом, было подтверждено рациональное количество наноматериалов в лакокрасочном материале: для углеродных нанотрубок не более 0,1 %, а для всех остальных компонентов до 1–1,5 %.

Важными технологическими и эксплуатационными показателями защитных покрытий являются укрывистость и толщина защитной пленки, что напрямую

связано с расходом лакокрасочных материалов. Стандартная толщина лакокрасочного покрытия, обеспечивающая равную плотную защитную пленку, находится в пределах от 50 до 60 мкм. Испытания лакокрасочных покрытий с наноматериалами показали, что при содержании этих компонентов не более одного процента получаются покрытия с требуемыми параметрами толщины защитной пленки (рисунок 4.10).

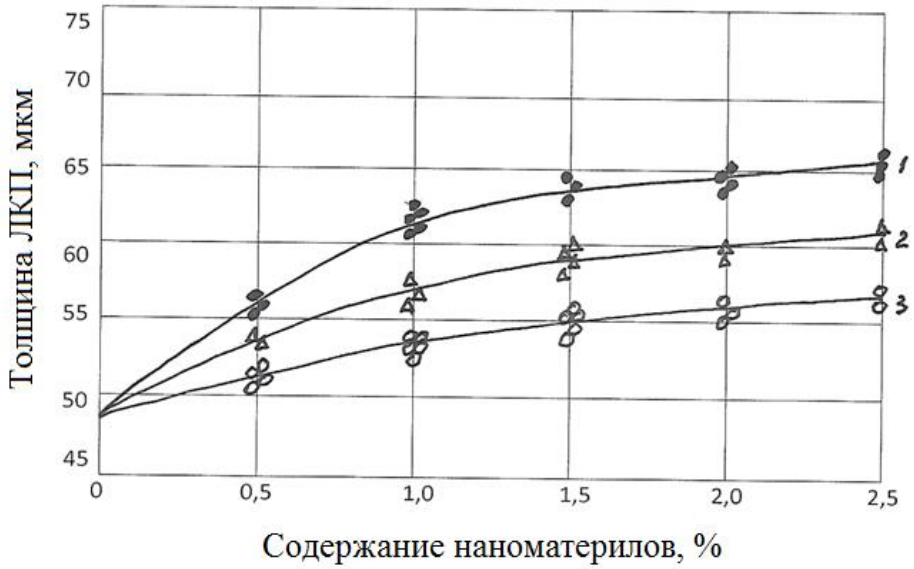


Рисунок 4.10 – Зависимость толщины лакокрасочного покрытия от содержания наноразмерных добавок: 1 – оксид висмута; 2 – гидроксид магния, гидроксид алюминия; 2 – диоксид титана, диоксид кремния

Однако повышенное содержание наноматериалов (более 1 %) приводит к завышенной толщине покрытия и, как следствие, к перерасходу всей композиции (рисунок 4.11). Для углеродных нанотрубок содержание в композиции должно быть ограничено максимум 0,10–0,12 %, так как при большем расходе происходит резкое утолщение защитной пленки.

Анализ результатов проведенных реологических исследований лакокрасочных материалов установил значительное увеличение касательного напряжения для всех составов с наноматериалами, однако самые большие показатели отмечены при введении углеродных нанотрубок и оксида висмута. Измерение исследуе-

мых композиций при различных температурах не дало больших изменений в характере поведения материалов, хотя в целом отмечено некоторое снижение показателей динамической вязкости систем для всех составов (таблица 4.15).

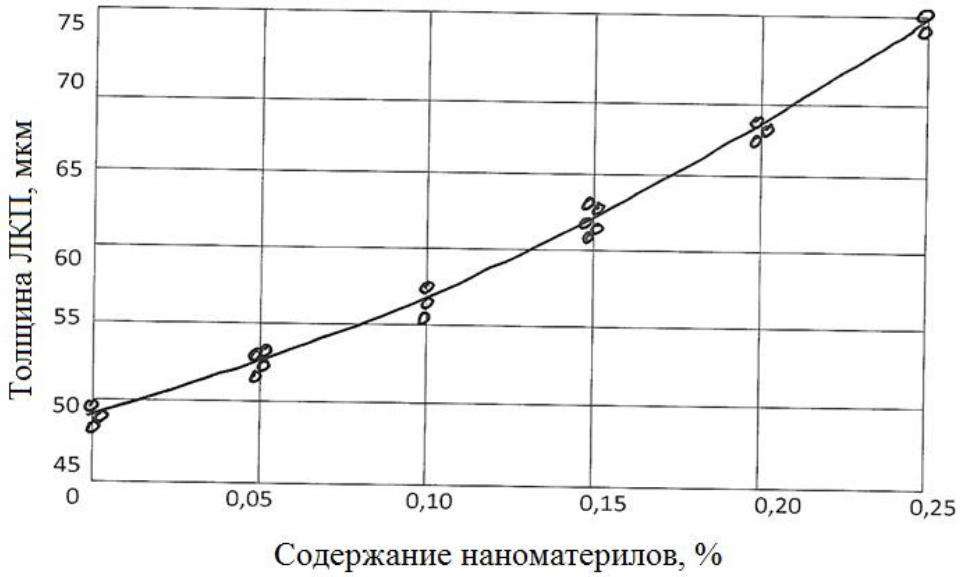


Рисунок 4.11 – Зависимость толщины лакокрасочного покрытия от содержания углеродных нанотрубок

Таблица 4.15 – Реологические свойства акриловых наномодифицированных лакокрасочных материалов

№	Вид наноматериала	Содержание, %	Время, с	Касательное напряжение, дин/см²	Скорость деформации, 1/с	Вязкость, спз
1	УНТ	0,1	24,40	3164	1,80	243800
2	Диоксид титана	1,0	20,70	2366		186500
3	Оксид висмута	1,0	22,30	2823		213400
4	Оксид церия	1,0	20,10	2209		175800
5	Оксид цинка	1,0	21,20	2301		173900
6	Гидроксид магния	1,0	20,10	2455		166600
7	Диоксид кремния	1,0	20,20	2113		147700
8	Без добавок	--	18,30	1986		135200

Полученные результаты реологических исследований выявили максимальные показатели динамической вязкости для составов с углеродными нанотрубками и оксидом висмута, что может быть получено за счёт активности наноматериалов с полимерной акриловой основой и возможными физико-химическими взаи-

модействиями этих наноматериалов.

Помимо этого, проведены реологические исследования бинарных и комплексных составов наноматериалов. Оказалось, что при совмещении углеродных нанотрубок с оксидом висмута наблюдается некоторое снижение касательного напряжения и динамической вязкости для всех композиций, что может быть вызвано пластифицирующим эффектом. Так, касательное напряжение лакокрасочного материала с бинарной добавкой составило менее 2500 дин/см², что значительно ниже значений с монодобавками. Аналогичным образом отмечено и снижение показателя динамической вязкости до значений не превышающих 200000 сантипуаз. Дополнительным положительным моментом для всех составов с бинарными наноматериалами явились улучшенные технологические свойства по укрывистости и расходу композиции на единицу площади, что привело к получению устойчивых показателей толщины защитной пленки в пределах от 50 до 60 мкм. Следует также отметить, что лучший состав (Bi_2O_3 1,0 % + УНТ 0,1 %) с максимальной адгезией и твердостью, имеет также оптимальную толщину пленки в пределах 60 мкм.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили правомерность выбора лучшего сочетания при бинарном введении добавок, которое наблюдается при концентрациях $Bi_2O_3$1 % и УНТ 0,1 %, что позволяет получать покрытие, превышающее по адгезии и другим эксплуатационным показателям композиции с монокомпонентами. Это объясняется усиливающим эффектом от совместного введения данных наноматериалов, который проявляется не только в эксплуатационных параметрах, но и по реологическим характеристикам, обеспечивающим лучшие показатели защитного лакокрасочного покрытия.

4.3 Огнестойкость лакокрасочных покрытий в зависимости от вида используемых наноматериалов

Установление зависимостей изменения показателей горючести

Исходя из актуальности, описанной в первой главе, одной из важнейших

характеристик, которой должны обладать лакокрасочные покрытия строительных металлических конструкций многих типов промышленных предприятий является повышенная огнестойкость [93, 117, 172, 257, 300, 306, 312, 337].

Огнестойкость определялась по показателям горючести и в соответствии с методами, рассмотренными в третьей главе [61, 67]. Ввиду того, что известные методы и устройства для их осуществления являются весьма ограниченными в применении и позволяют определять один–два показателя горючести, и в основном ориентированы на определение огнестойкости строительных материалов, были разработаны устройство для определения показателей горючести защитных покрытий (пат. РФ № 2740179) и способ определения огнестойкости защитных покрытий (пат. РФ № 2753261), в соответствии с которыми и проведены экспериментальные исследования [239, 240].

В таблице 4.16, на рисунках 4.13 и 4.14 представлены результаты испытаний на огнестойкость наноструктурированных лакокрасочных покрытий. На рисунке 4.15 представлены фотографии процесса проведения испытаний.

Таблица 4.16 – Влияние наноматериалов различного состава на огнестойкость наноструктурированных лакокрасочных покрытий

Содержание наноматериалов, масс %	**Температура воспламенения, С°**	**Время до воспламенения, с**	**Продолжительность горения, с**	**Потеря массы образца, г**
Без добавок				
0	110–120	12–15	9,5–10	0,030–0,035
Оксид Висмута				
0,25	118–126	14–18	8,6–9,2	0,028–0,032
0,5	135–143	16–23	8,2–8,7	0,029–0,036
1	**146–151**	**19–24**	**6,0–6,5**	**0,025–0,029**
2,5	155–164	23–30	5,2–5,9	0,027–0,030
5	225–240	57–65	2,3–2,8	0,021–0,024
Гидроксид магния, гидроксид алюминия				
0,25	120–126	12–16	9–9,6	0,028–0,033
0,5	120–128	15–20	8,7–9,3	0,031–0,034
1	**135–140**	**20–23**	**7,7–8,2**	**0,031–0,035**
2,5	142–150	22–28	7,1–7,8	0,027–0,033
Диоксид титана				
0,25	112–120	11–16	9,3–9,8	0,030–0,035

Содержание нано-материалов, масс %	Температура воспламенения, С°	Время до воспламенения, с	Продолжительность горения, с	Потеря массы образца, г
0,5	110–118	12–18	9,5–10,1	0,033–0,037
1	**112–120**	**14–20**	**9,3–9,9**	**0,030–0,034**
2,5	110–116	12–18	9,0–9,7	0,032–0,037
Диоксид кремния				
0,25	112–117	12–16	8,8–9,3	0,031–0,035
0,5	112–122	12–20	8,0–8,6	0,030–0,034
1	**110–118**	**14–20**	**7,5–8,1**	**0,028–0,033**
2,5	110–120	11–16	7,7–8,2	0,031–0,034
Оксид церия, оксид цинка				
0,25	118–122	16–20	9,1–9,5	0,029–0,033
0,5	125–130	19–23	8,2–8,6	0,029–0,034
1	**127–135**	**22–26**	**7,1–7,6**	**0,030–0,035**
2,5	142–153	25–32	6,2–6,7	0,026–0,029
УНТ				
0,01	112–116	15–20	9,0–9,5	0,029–0,035
0,05	115–123	23–29	8,7–9,1	0,030–0,034
0,1	**130–138**	**25–32**	**7,7–8,0**	**0,026–0,030**
0,25	145–152	26–34	5,9–6,3	0,027–0,031
0,5	180–184	37–43	5,2–5,7	0,024–0,028

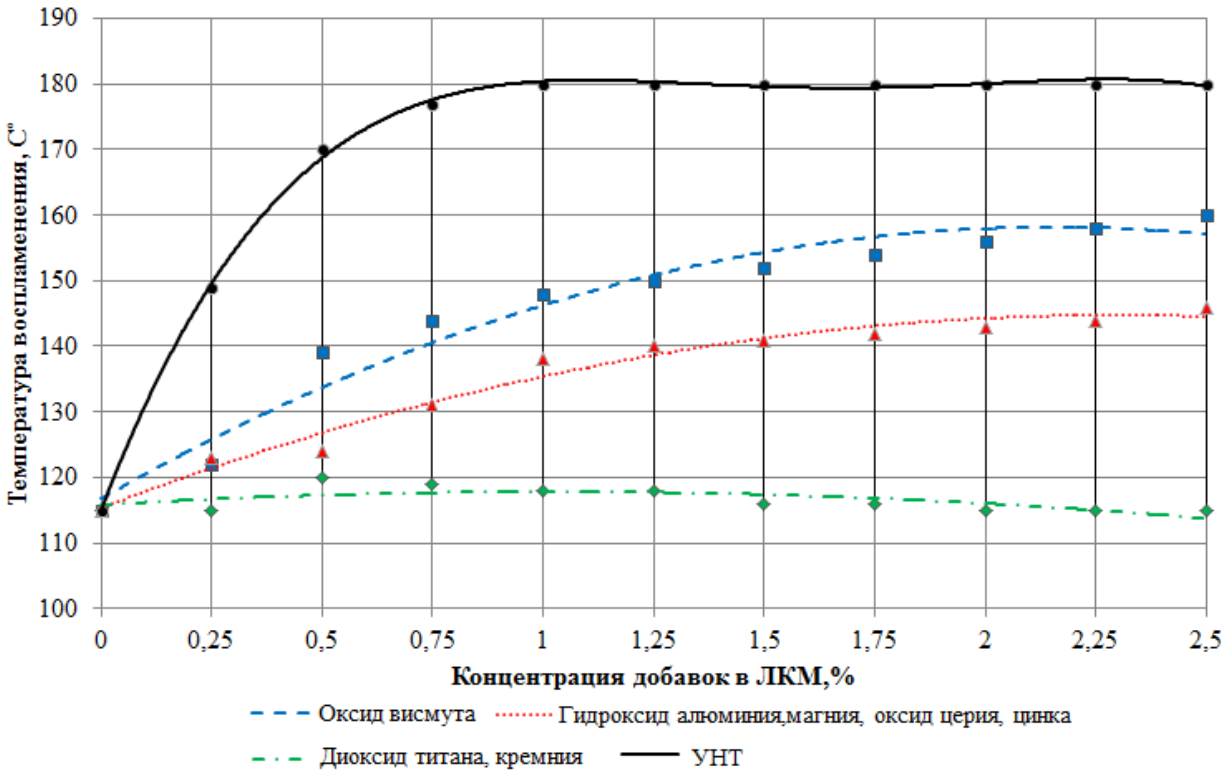


Рисунок 4.13 – Зависимости изменения температуры воспламенения покрытий от концентрации добавок в лакокрасочном материале

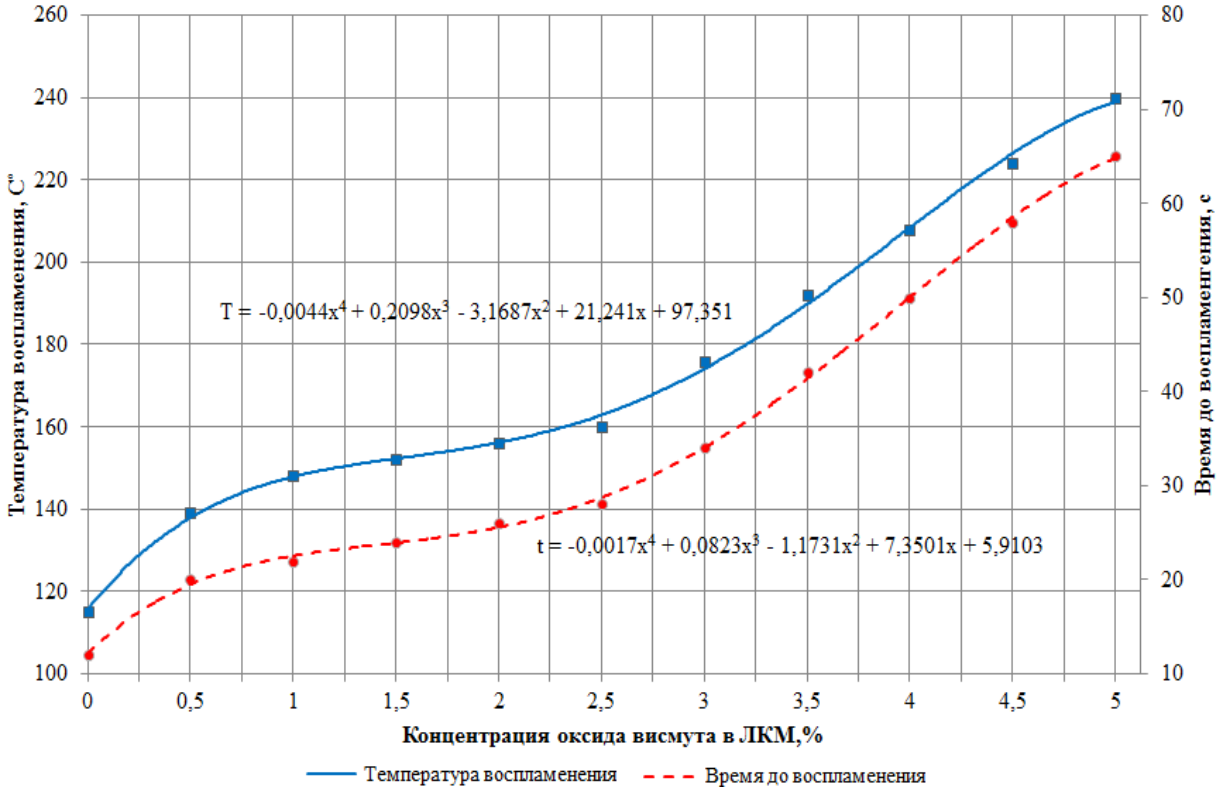


Рисунок 4.14 – Зависимости изменения огнестойкости покрытий от концентрации оксида висмута в лакокрасочном материале



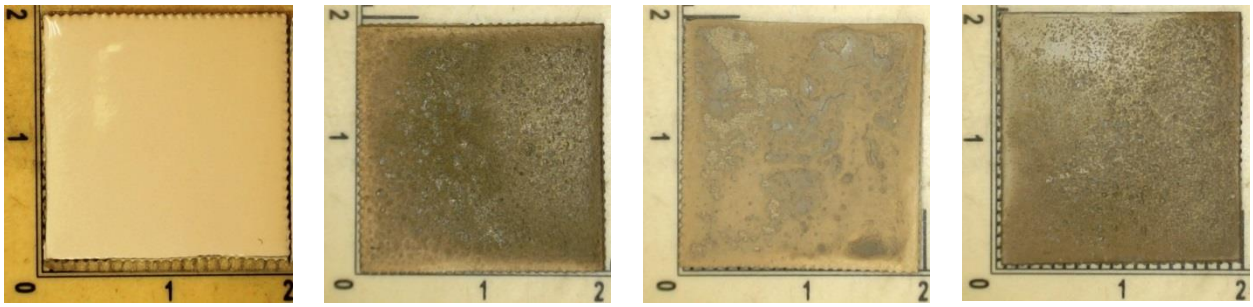
Рисунок 4.15 – Процесс проведения испытаний на огнестойкость лакокрасочных покрытий на устройстве для определения показателей горючести защитных покрытий (пат. РФ № 2740179)

По результатам проведенных испытаний можно сделать вывод, что лакокрасочные покрытия без добавок воспламеняются при температуре 110–120 °С, при этом время до воспламенения и продолжительность горения составляют 12–15 с и 9,5–10 с, соответственно. В результате испытания покрытие без добавок

имеет потерю массы образца 0,030–0,035 г.

При введении в состав лакокрасочного материала наноматериалов наблюдаются следующие особенности:

– в результате испытаний внешний вид лакокрасочных покрытий представляет собой потемневшие участки с множеством характерных рытвин. Характер повреждений и их размер на различных образцах сопоставим друг с другом и не имеет видимых отличий (рисунок 4.16);



а б в г

Рисунок 4.16 – Внешний вид лакокрасочных покрытий: а – до испытания; б – после испытания (образец с оксидом висмута 1%); в – после испытания (образец с диоксидом кремния 1%); г – после испытания (образец с УНТ 0,1%)

– добавление диоксида титана и диоксида кремния практически не влияет на изменение показателей огнестойкости лакокрасочных покрытий. Некоторая тенденция снижения продолжительности горения наблюдается при введении диоксида кремния от 0,5 % и более;

– при введении гидроксида алюминия и гидроксида магния наблюдается повышение огнестойкости лакокрасочных покрытий: температура воспламенения повышается с 110–120 °С до 142–153 °С; время до воспламенения повышается с 12–15 с до 22–28 с; продолжительность горения снижается с 9,5–10 с до 7,1–7,8 с при введении 2,5 % модификаторов. При этом потеря массы образца после проведения испытания остается примерно на изначальном уровне;

– при введении оксида церия и оксида цинка наблюдается более существенное повышение огнестойкости, которое наблюдается по всем исследуемым показателям: температура воспламенения повышается с 110–120 °С до 142–150 °С;

время до воспламенения повышается с 12–15 с до 25–32 с; продолжительность горения снижается с 9,5–10 с до 6,2–6,7 с; потеря массы образца снижается с 0,030–0,035 г до 0,026–0,029 г, что говорит о получении более плотного и термостабильного покрытия;

– еще более существенное влияние наблюдется при введении в лакокрасочный материал УНТ, который уже при самых незначительных концентрациях позволяет получать покрытия с повышенной огнестойкостью по всем исследуемым показателям: температура воспламенения повышается с 110–120 °С до 180–184 °С; время до воспламенения повышается с 12–15 с до 37–43 с; продолжительность горения снижается с 9,5–10 с до 5,2–5,7 с; потеря массы образца снижается с 0,030–0,035 г до 0,024–0,028 г;

– наибольший интерес при введении наноматериалов вызвало применение оксида висмута, которое позволяет достичь наиболее существенных результатов по всем показателям огнестойкости, среди всех исследуемых добавок: температура воспламенения повышается с 110–120 °С до 225–240 °С; время до воспламенения повышается с 12–15 с до 57–65 с; продолжительность горения снижается с 9,5–10 с до 2,3–2,8 с; потеря массы образца снижается с 0,030–0,035 г до 0,027–0,024 г.

Повышение огнестойкости при введении наноматериалов возможно объяснить за счет их характеризующих особенностей. В основном улучшение показателей огнестойкости при введении в состав лакокрасочного материала наноматериалов вызвано в первую очередь их высокой теплопоглощающей способностью (оксид цинка, оксид церия, гидроксид алюминия, гидроксид магния, оксид висмута) [35, 36, 55, 57, 83, 127, 322].

Существенное повышение огнестойкости при введении оксида висмута и УНТ, вызвано их устойчивостью к воздействиям высоких температур, а также за счет образования плотных сетчатых структур в полимерной матрице, которые позволяют покрывать всю защищаемую поверхность с минимумом микроотверстий и трещин, что является одним из ключевых факторов при повышении огнестойкости [388, 415, 421]. В результате этого происходит изменение характера

термоокислительной деструкции, замедление реакций в зоне пиролиза (снижение скорости газификации и уменьшение концентрации горючих продуктов разложения), снижение тепло- и массообмена между пламенем и конденсированной фазой [9, 17, 35, 125, 205].

Известно, что эффективным способом повышения огнестойкости является сочетание углеродных нанотрубок с антипиренами и другими добавками, это позволяет добиться в некоторых случаях усиливающего эффекта и является потенциальным способом формирования плотного слоя обугливания во время горения в полимерной матрице [390, 391, 407, 423]. В виду того, что применение сочетаний углеродных нанотрубок с различными классическими антипиренами достаточно широко изучено, было принято решение испытать покрытия при совместном сочетаним УНТ и оксида висмута (таблица 4.17, рисунок 4.17).

Таблица 4.17 – Результаты испытаний покрытий на огнестойкость при совместном введении оксида висмута и УНТ

Содержание наноматериалов, масс %	**Температура воспламенения, С°**	**Время до воспламенения, с**	**Продолжительность горения, с**	**Потеря массы образца, г**
Без добавок				
0	110–120	12–15	9,5–10	0,030–0,035
С добавками				
Bi_2O_3 0,5; УНТ 0,05	135–142	20–25	8,5–9,1	0,028–0,033
Bi_2O_3 0,5; УНТ 0,1	107–113	12–16	9,3–9,8	0,032–0,037
Bi_2O_3 0,5; УНТ 0,25	132–138	21–26	8,7–9,3	0,025–0,030
Bi_2O_3 1; УНТ 0,05	150–157	23–27	8,4–8,9	0,028–0,034
Bi_2O_3 1; УНТ 0,1	179–185	36–41	5,5–6,1	0,023–0,027
Bi_2O_3 1; УНТ 0,25	111–120	10 –14	8,9–9,5	0,030–0,035

По результатам, можно сделать вывод, что наилучшим сочетанием среди добавок обладает сочетание оксид висмута 1 % и УНТ 0,1 %, который также показал лучшие результаты в предыдущих испытаниях. Температура воспламенения повышается с 110–120 °С до 179–185 °С, время до воспламенения повышается с 12–15 с до 36–41 с; продолжительность горения снижается с 9,5–10 с до 5,5– 6,1 с;

потеря массы образца снижается с 0,030–0,035г до 0,023–0,027 г.

Таким образом, можно сказать, что данное сочетание является наиболее рациональным при котором наблюдается усиливающий эффект в плане повышения огнестойкости и физико-механических свойств лакокрасочных материалов и покрытий, изученных в предыдущих разделах.

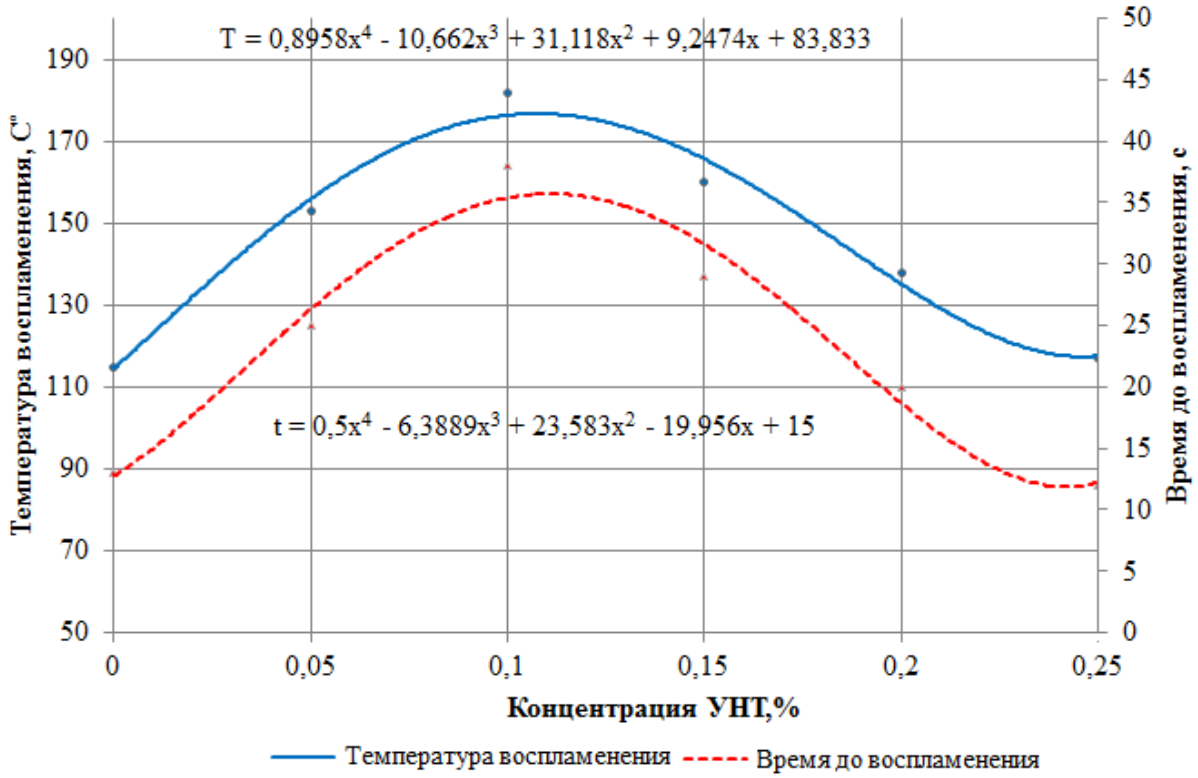


Рисунок 4.17 – Зависимости изменения температуры воспламенения и времени до воспламенения покрытий при совместном введении наноматериалов (оксид висмута 1%)

Исследование антистатических качеств наноструктурированных лакокрасочных покрытий

Одна из важнейших причин возгорания на некоторых типах промышленных предприятий является возгорание вследствие возникновения статического электричества. Причины возникновения статического электричества и подробное описание способов защиты представлено в первой главе. Антистатические качества лакокрасочных покрытий определяют, как правило, по их электрическим свойствам. Одним из методов определения электрических свойств является определение показателя добротности (характеризующего потери энергии в системе) и ём-

кости объекта на аппарате добротности, а также последующий математический расчет диэлектрических характеристик (диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь). Данные характеристики позволяют оценивать отдельные свойства защитных покрытий. По изменению тангенса угла диэлектрических потерь возможно оценить антистатические качества защитных покрытий, а по изменению диэлектрической проницаемости – теплоизоляционные свойства. Подробная методика оценки электрических свойств покрытий, описана в третьей главе [78].

Известно, что для повышения антистатических качеств покрытий применяют углеродные нанотрубки, которые сами по себе являются высоко электропроводными. Равномерно распределенные углеродные нанотрубки в материале, создают трехмерную армирующую электропроводящую сеть. Высокое соотношение длины к диаметру нанотрубок обеспечивает электропроводность материала при концентрации в десятки и сотни раз меньше по сравнению с традиционными добавками, такими как технический углерод, углеволокно или металлические порошки [269, 335].

Таким образом, в таблице 4.18 представлены результаты оценки диэлектрических характеристик наноструктурированных покрытий при добавлении УНТ и оксида висмута в лакокрасочный материал.

Таблица 4.18 – Влияние наноматериалов различного состава на диэлектрические характеристики наноструктурированных покрытий

№ п/п	Содержание наноматериалов, масс %	Добротность	Емкость, пФ	Тангенс угла диэлектрических потерь	Диэлектрическая проницаемость
Без добавок					
1	0	75	27,66	0,017	16,447
УНТ					
2	0,05	103	24,33	0,011	17,558
3	0,1	117	23,36	0,009	17,881
4	0,25	127	22,80	0,008	18,067
5	0,5	127	21,97	0,008	18,343
Оксид висмута					

№ п/п	Содержание наноматериалов, масс %	Добротность	Емкость, пФ	Тангенс угла диэлектрических потерь	Диэлектрическая проницаемость
6	0,5	77	28,04	0,016	16,322
7	1	77	28,83	0,017	16,104
Оксид висмута + УНТ					
8	0,5 + 0,05	103	25,46	0,011	17,18
9	0,5 + 0,1	108	24,13	0,011	17,62
10	0,5 + 0,25	122	22,46	0,008	18,2
11	1 + 0,05	135	25,2	0,007	17,25
12	1 + 0,1	140	24,4	0,007	17,31
13	1 + 0,25	140	21,88	0,007	18,37

При введении углеродных нанотрубок от 0 до 0,5 % увеличивается показатель добротности с 75 до 127 единиц и снижается тангенс угла диэлектрических потерь с 0,017 до 0,008. Снижение значения тангенса угла диэлектрических потерь означает повышение антистатических качеств покрытия. Показатель диэлектрической проницаемости имеет значительное повышение, что свидетельствует о получении проводящего покрытия.

Введение в состав лакокрасочного материала оксида висмута не оказывает видимого влияния на антистатические качества лакокрасочных покрытий. Однако показатель диэлектрической проницаемости уменьшается, что означает снижение проводящей способности покрытия.

Отмечено, что минимальное введение УНТ (0,05 %) в состав лакокрасочного покрытия способствует значительному повышению добротности и снижению величины тангенса угла диэлектрических потерь с 75 до 103 и с 0,017 до 0,011, соответственно (рисунок 4.18).

При совместном введении оксида висмута и УНТ отмечено, что возникновение усиливающего эффекта, выражающегося в снижении тангенса угла диэлектрических потерь до 0,007 и повышении показателя добротности до 140.

В связи с тем, что антистатические качества покрытий в основном определяют по электропроводимости или электрическому сопротивлению [15, 51, 292], которое зависит от антистатических качеств, то при известных значениях элек-

тропроводимости или электрического сопротивления лакокрасочного покрытия возможно осуществить сопоставление значений тангенса угла диэлектрических потерь и электрической проводимости.

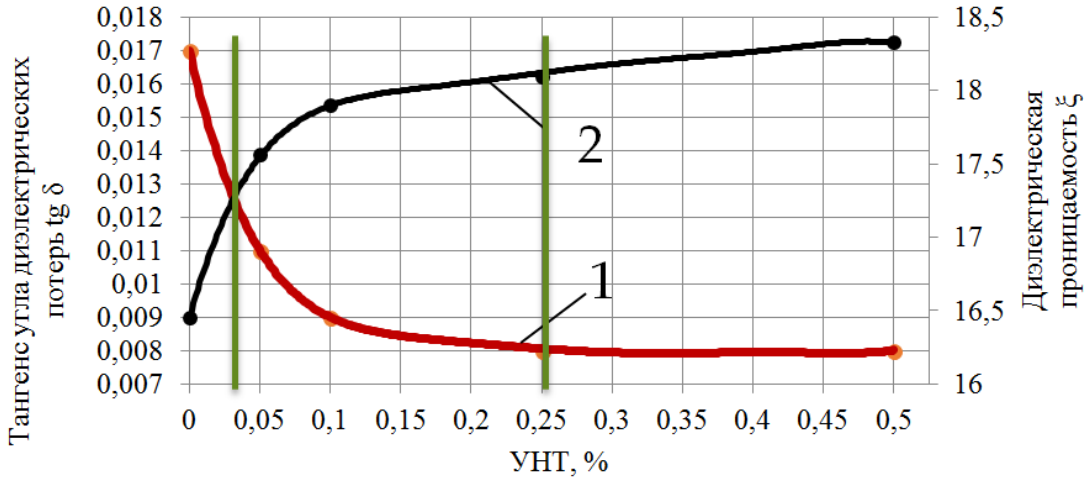


Рисунок 4.18 – Изменение тангенса угла диэлектрических потерь (1) и диэлектрической проницаемости (2) лакокрасочных покрытий в зависимости от концентрации УНТ в лакокрасочном материале

Таким образом, сопоставлены значения тангенса угла диэлектрических потерь и электрической проводимости, в соответствии с исследованиями фирмы OCSiAl [292], что представлено в таблице 4.19. Известно, что защитные покрытия обладают достаточными антистатическими качествами при значении электрической проводимости от 10^{-8} и выше [86, 292, 365]. В связи с этим, при введении в лакокрасочный материал УНТ 0,05 % достаточно для получения лакокрасочных покрытий с высокой защитой от статического электричества.

Таблица 4.19 – Соотношение тангенса угла диэлектрических потерь и электрической проводимости лакокрасочных покрытий с УНТ

№ п/п	Содержание УНТ, %	Тангенс угла диэлектрических потерь	Электрическая проводимость, $Ом^{-1}$
1	0	0,017	10^{-12}
2	0,05	0,011	10^{-8}
3	0,1	0,009	$10^{-7} – 10^{-6}$
4	0,25	0,008	$10^{-6} – 10^{-5}$
5	0,5	0,008	$10^{-6} – 10^{-5}$

В результате исследований определено, что одними из наиболее эффективных наноматериалов для повышения огнестойкости лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций являются углеродные нанотрубки и оксид висмута. При определенном сочетании, совместное введение углеродных нанотрубок и оксида висмута вызывает усиливающий эффект, выраженный в повышении показателей горючести и антистатичности покрытий. Применение для металлических конструкций наноструктурированных лакокрасочных покрытий с УНТ и оксидом висмута позволяет снизить пожарные риски на промышленных предприятиях, связанные с возникновением статического электричества.

4.4 Особенности изменения теплофизических характеристик лакокрасочных покрытий при использовании наноматериалов

Применение материалов с теплозащитным эффектом актуально для многих областей промышленности. Особую значимость материалы с подобным эффектом приобретают в условиях холодного климата. В настоящее время разрабатываются современные альтернативные решения традиционным теплозащитным материалам (минераловатные, полистирольные и др.) в виде специальных красок, которые дают соответствующий эффект при толщине уже до 1 мм [138, 199, 201, 316].

Подобные материалы используются для различных целей, в том числе для утепления оборудования, которое применяется в промышленности, утепление подвалов, обработка транспортных средств и строительной техники, теплоизоляция жилья, внутри и снаружи, работа с системами кондиционирования, паро- и газопроводами, инженерными коммуникациями, фасадное утепление стен снаружи.

Помимо вышесказанного, воздействие повышенных температур на металлические поверхности негативно сказывается на возможности их дальнейшего использования. Повышенная температура металлических элементов с нагревом до 300 ºС и более приводит к необратимым деформациям в виде искривления или прогиба, а после 550 ºС конструкции или детали могут терять механическую

прочность и обрушаться. Особо остро данный вопрос стоит при эксплуатации тонкостенных металлических элементов и конструкций при возникновении фронта повышенных температур [97, 176].

Имеющиеся в настоящий момент традиционные теплозащитные лакокрасочные материалы являются дорогостоящими (в три–пять раз дороже обычных) и, как правило, обладают ограниченным функционалом, т.е. ограниченным набором свойств. Поэтому нами выбран путь модифицирования акриловых лакокрасочных композиций наноразмерными материалами с целью создания теплозащитных покрытий обеспечивающих как сохранность металлических конструкций, так и выполняющих функции сохранности тепла [246, 326].

На первом этапе исследований опробованы различные минеральные добавки, способствующие повысить тепловую защиту покрытий на основе лакокрасочных материалов: минеральные порошки, асбест, алюмосиликатные микросферы, молотый песок, каменная мука и др. Введение измельченного асбеста в количестве от 1 % приводит к увеличению защитных свойств создаваемой пленки на 35–50 %, по сравнению с составами без добавок. При увеличении содержания асбеста до 5 % теплозащитные качества возрастают. Так, у образцов, покрытых композицией с добавлением асбеста 5 % после нагрева в течение 60 секунд разность между отсчетами нижнего и верхнего термодатчиков (ΔТ), составляет 21 ºС**,** что в 3,5 раза превышает значение ΔТ у образцов без добавок. Через 100 секунд значение ΔТ составляет 30 ºС**,** что практически в два раза превышает значение ΔТ у образцов без добавок. Через 135 секунд значение ΔТ составляет 40 ºС**,** что более, чем в полтора раза превышает значение ΔТ у образцов без добавок. Таким образом, интервал нагрева в 15–16 ºС сохраняется на протяжении всего времени испытания [16, 246, 354].

При испытании композиций с алюмосиликатными микросферами в количестве 1 % через 60 секунд нагрева значение ΔТ составляет 19 С°, что в 3,2 раза превышает значение ΔТ у образцов без добавок. Через 100 секунд значение ΔТ составляет 26 С°**,** что практически в 1,6 раза превышает значение ΔТ у образцов

без добавок. Через 135 секунд значение ΔТ составляет 25 С°, что практически совпадает со значением ΔТ у образцов без добавок. При содержании молотых микросфер 5 %, через 60 секунд нагрева, значение ΔТ составляет 12 С°, что в 2 раза превышает значение ΔТ у образцов без добавок. После нагрева в течение 100 секунд значение ΔТ составляет 19 С°, что практически в 1,2 раза превышает значение ΔТ у образцов без добавок. Дальнейшее повышение температурного нагрева приводит к выравниванию показателей датчиков.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сказать, что проводящая способность у покрытий, модифицированных алюмосиликатными микросферами и асбестом снижается (покрытие становится изолирующим) по сравнению с покрытием без добавок. Причем высокая изолирующая способность покрытий модифицированных асбестом 5 % сохраняется при воздействии высоких температур до 250 С°. А у покрытий модифицированных алюминиевыми микросферами, в количестве 1 %, после 120–130 С° изолирующая способность снижается до уровня покрытий без добавок. Отрицательным фактором данных рецептур явились повышенная вязкость композиций и, как следствие, возрастающая толщина.

Модификация акриловых композиций различными видами наноразмерных добавок (углеродные нанотрубки, гидроксид магния, диоксид кремния, диоксид титана, оксид церия и др.) показала, что оксид висмута и диоксид кремния при определенном содержании оказывают некоторое влияние на улучшение теплозащитных свойств покрытий. Остальные наноматериалы в покрытиях из акриловых композиций не показали эффективности в тепловой защите и в дальнейших исследованиях не использовались.

В то же время предварительные исследования позволили сделать важный вывод о том, что монодобавки не могут привести к созданию эффективной защитной композиции на основе акриловых полимеров и что требуется осуществить разработку бинарных сочетаний модифицирующих добавок для проявления возможного синергетического эффекта. Учитывая предыдущий опыт и сведения из ранее опубликованных источников, были составлены различные соотно-

шения и компоненты, основанные на использовании диоксида кремния, оксида висмута и углеродных нанотрубок [16, 97, 246, 354].

На рисунке 4.19 представлены кривые нагревания образцов с лакокрасочным акриловым покрытием, модифицированным бинарной добавкой оксида висмута 1 % и диоксида кремния 0,5 %, показавшие высокие показатели интервала задержки температуры.

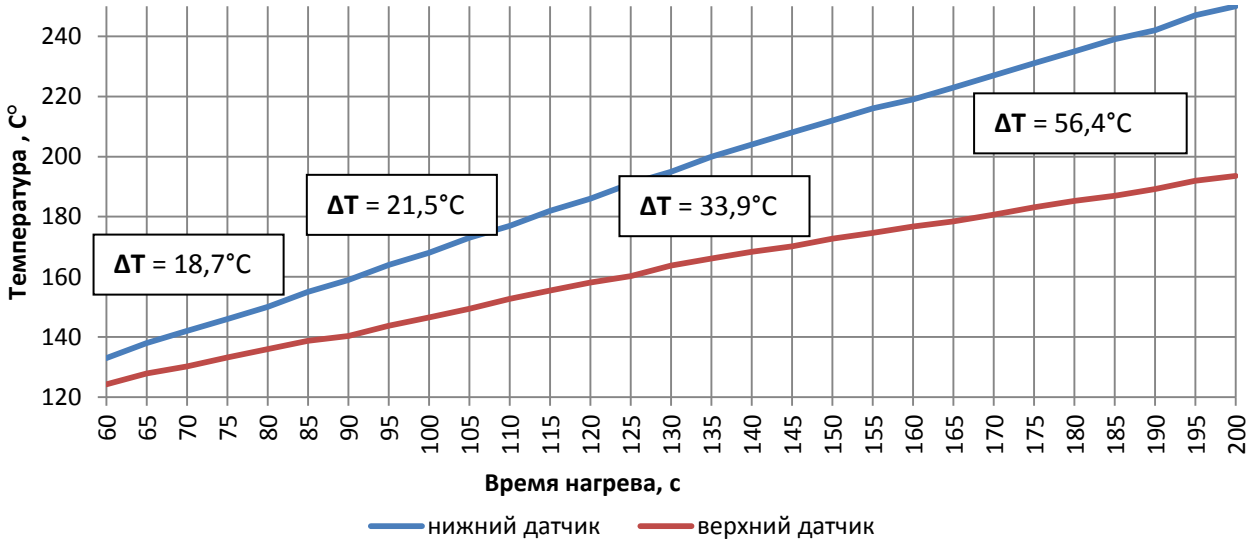


Рисунок 4.19 – Влияние бинарной добавки Bi_2O_3 1 % + SiO_2 0,5 % на теплозащитные качества акрилового покрытия

При введении в состав акриловой композиции бинарной добавки, состоящей из углеродных нанотрубок и диоксида кремния определено, что интервал между показаниями датчиков составил более 58 ºС, что соответствует задержке прохождения теплового потока на полторы минуты (рисунок 4.20).

Варьирование различных сочетаний наноразмерных материалов в составе лакокрасочных материалов позволило установить ещё один эффект, обеспечивающий тепловую защиту при малых дозах дефицитных компонентов. Так, для составов бинарной добавки оксида висмута 1 % и углеродных нанотрубок 0,1 % интервал задержки температуры между термодатчиками достигает 64,6 ºС (рисунок 4.21).

Еще более успешные результаты были получены при использовании в качестве бинарных добавок оксида висмута и углеродных нанотрубок, представлен-

ных на рисунке 4.22 в виде кривых нагревания образцов с лакокрасочным покрытием, модифицированным бинарной добавкой диоксида кремния 1 % и углеродных нанотрубок 0,1 %. В этом случае высокие качества тепловой защиты по интервалу задержки температуры достигают 66 ºС. Таким образом, варьируя соотношением наноматериалов можно получить композицию, обладающую высокими теплофизическими характеристиками.

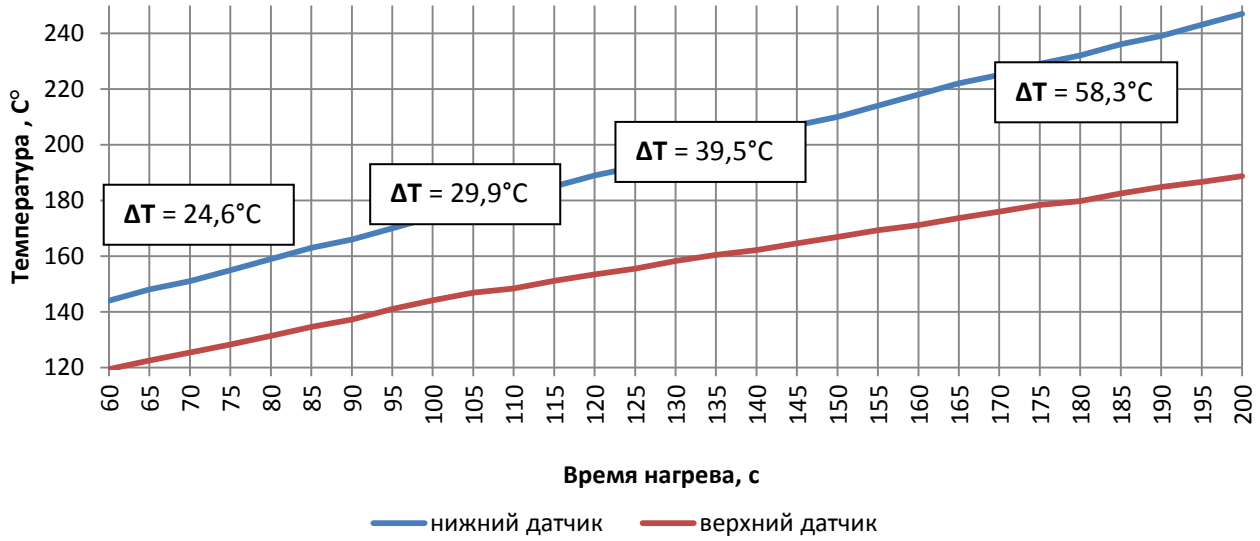


Рисунок 4.20 – Влияние бинарной добавки УНТ 0,1 % + SiO_2 0,5 % на теплозащитные качества акрилового покрытия

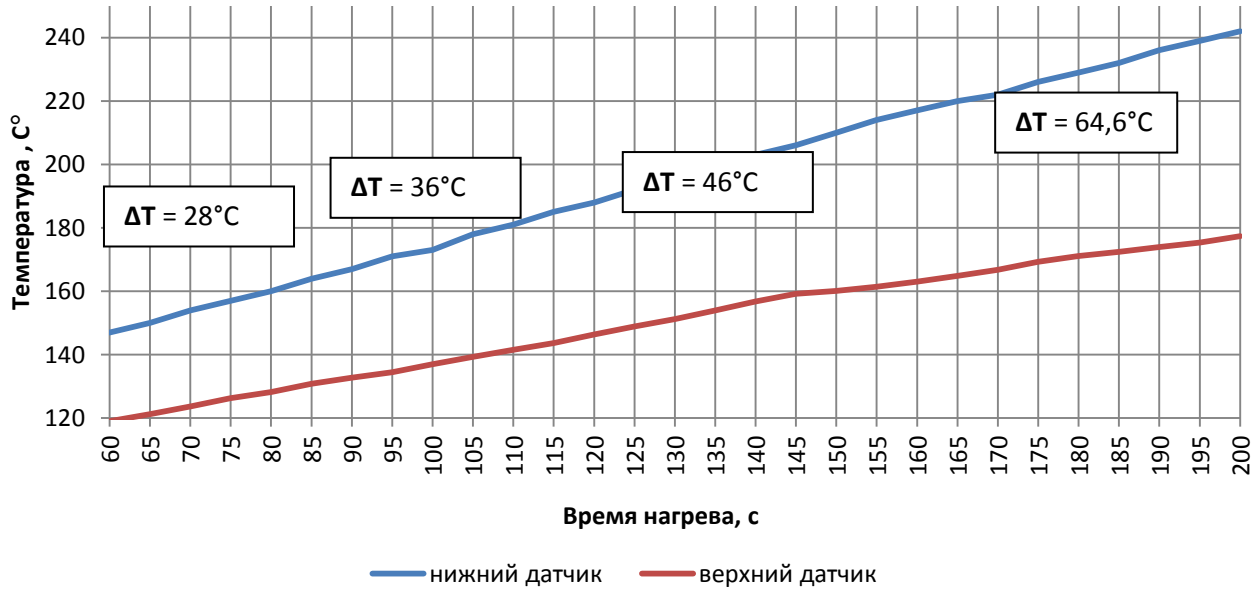


Рисунок 4.21 – Влияние бинарной добавки Bi_2O_3 1 % + УНТ 0,1 % на теплозащитные качества акрилового покрытия

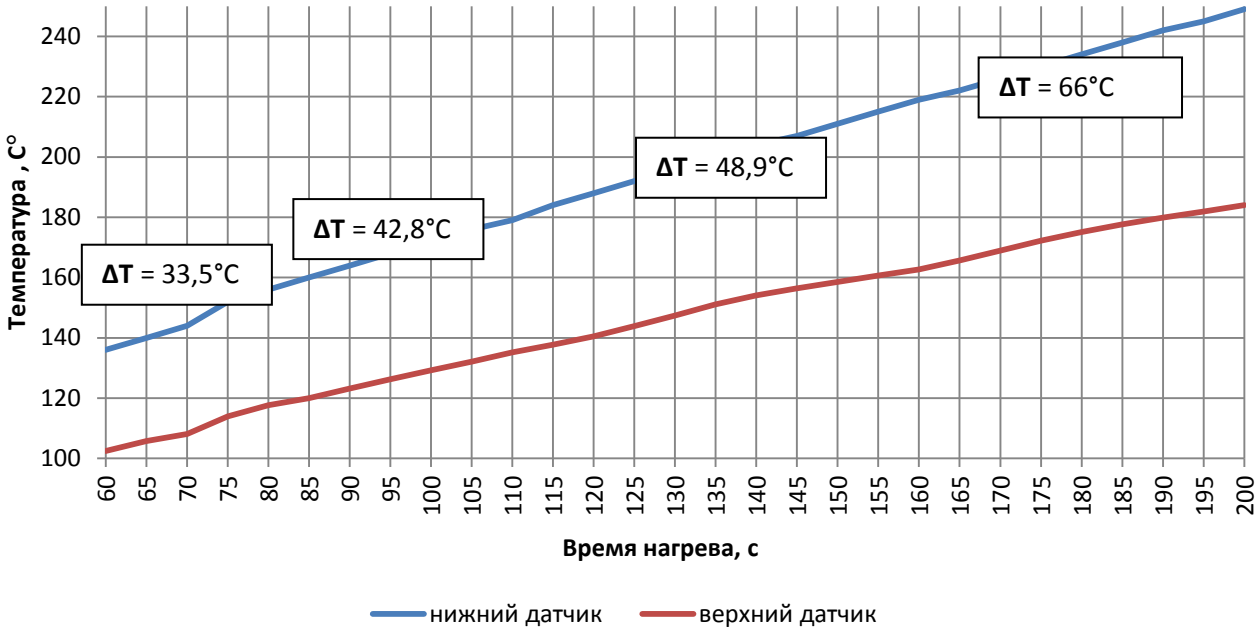


Рисунок 4.22 – Влияние бинарной добавки УНТ 0,1 % + SiO_2 1,0 % на теплозащитные качества акрилового покрытия

В целом можно отметить, что отмеченное положительное влияние оксида висмута или диоксида кремния в сочетании с углеродными нанотрубками существенно повышает теплозащитные качества лакокрасочных покрытий, что выражается усиливающим эффектом в увеличении интервала задержки температуры достигающим 65–66 ºС. Таким образом, варьируя соотношением наноматериалов, возможно получить лакокрасочное покрытий для строительных металлоконструкций, обладающее высокими теплофизическими характеристиками и не уступающее традиционным специальным краскам.

4.5 Оценка устойчивости к радиационным загрязнениям наноструктурированных лакокрасочных покрытий

Для многих металлических конструкций зданий и сооружений актуален вопрос противорадиационной защиты, что для условий ряда регионов страны весьма актуально из-за широкого распространения ионизирующих излучений природного и техногенного характера [39, 95, 98, 357].

На радиационной карте России (рисунок 1.10), отражены регионы с наибо-

лее интенсивными дозами облучения – это, прежде всего южные районы Сибири, в которых уровень радиационной активности оценивается как высокий или очень высокий [98, 111, 112, 226, 315, 373, 402]. В виду этого, поиск решений по защите от радиации для зон с повышенным радиационным фоном имеет важное значение.

Результаты проведенных испытаний защитных покрытий по устойчивости к радиационным загрязнениям представлены в таблицах 4.20–4.23.

Таблица 4.20 – Влияние модификаторов различного состава
на радиационную загрязненность лакокрасочных покрытий (альфа загрязнения)

№ п/п	Образец	Уровень радиоактивного загрязнения на образце, альфа-част/см^2·мин			
		Образец №1	Образец №2	Образец №3	Ср. знач.
1	Без добавок	0,72	0,71	0,73	0,72
2	Диоксид кремния (SiO_2) – 0,5 %	0,67	0,64	0,64	0,65
3	Диоксид кремния (SiO_2) – 1 %	0,67	0,68	0,65	0,67
5	Диоксид кремния (SiO_2) – 5 %	0,58	0,60	0,62	0,60
6	Углеродные нанотрубки – 0,1 %	0,62	0,65	0,63	0,63
7	Диоксид титана (TiO_2) – 1 %	0,69	0,67	0,65	0,67
8	Оксид висмута (Bi_2O_3) – 1 %	0,64	0,67	0,65	0,65
9	Полиэтилен – 1 %	0,56	0,58	0,55	0,56
10	ПВХ – 1 %	0,41	0,43	0,42	0,42
11	АСМС – 1 %	0,68	0,71	0,7	0,7
12	АСМС – 2,5 %	0,65	0,66	0,68	0,66
13	АСМС – 5 %	0,66	0,65	0,67	0,66
14	Цеолит – 1 %	0,5	0,53	0,5	0,51
15	Цеолит – 2,5 %	0,51	0,52	0,52	0,52
16	Цеолит – 5 %	0,48	0,48	0,5	0,49

Результаты данных таблицы 4.20 показывают способность покрытий накапливать радиоактивные загрязнения (альфа загрязнения). Чем меньше значение, тем меньше накапливаются загрязнения. Углеродные нанотрубки и оксид висмута являются наилучшими из наноматериалов, которые способны снизить степень радиационной загрязненности на 12–18 %. ПВХ и полиэтилен – наилучшие среди

всех выбранных полимерных модификаторов, однако их использование сопряжено с высокой степенью горючести, что не приемлемо для использования в большинстве случаев на многих промышленных предприятиях из-за несоответствия противопожарным требованиям.

Таблица 4.21 – Влияние модификаторов различного состава на радиационную загрязненность лакокрасочных покрытий (бета загрязнения)

№ п/п	Образец	Уровень радиоактивного загрязнения на образце, бета-част/см^2·мин			
		Образец №1	Образец №2	Образец №3	Ср. знач.
1	Без добавок	1,39	1,35	1,34	1,36
2	Диоксид кремния (SiO_2) – 0,5 %	1,65	1,63	1,60	1,62
3	Диоксид кремния (SiO_2) – 1 %	1,29	1,20	1,23	1,24
4	Диоксид кремния (SiO_2) – 2,5 %	1,22	1,27	1,23	1,24
5	Диоксид кремния (SiO_2) – 5 %	1,26	1,20	1,19	1,21
6	Углеродные нанотрубки – 0,1 %	1,30	1,21	1,29	1,26
7	Диоксид титана (TiO_2) – 1 %	1,45	1,30	1,45	1,40
8	Оксид висмута (Bi_2O_3) – 1 %	1,44	1,40	1,41	1,41
9	Полиэтилен – 1 %	0,98	0,91	0,76	0,88
10	ПВХ – 1 %	0,50	0,46	0,44	0,48
11	АСМС – 1 %	0,88	0,88	0,89	0,89
12	АСМС – 2,5 %	0,92	0,9	0,92	0,91
13	АСМС – 5 %	0,87	0,84	0,87	0,86
14	Цеолит – 1 %	0,65	0,68	0,68	0,67
15	Цеолит – 2,5 %	0,66	0,68	0,67	0,67
16	Цеолит – 5 %	0,66	0,63	0,64	0,65

Анализируя влияние различных модификаторов на радиационную загрязненность лакокрасочных покрытий, можно сделать следующие выводы:

1. Отдельное введение диоксида кремния оказывает незначительное влияние на снижение альфа-загрязненности покрытий (до 15%). Данный показатель является недостаточно эффективным.

2. Комбинированное использование добавки из диоксида кремния с поливинилхлоридом существенно снижает радиационную загрязненность почти в два ра-

за, что свидетельствует о более эффективном влиянии при совместном использовании этих материалов.

3. При оценке бета-загрязненности лакокрасочных покрытий также наблюдается заметная тенденция к снижению показателей загрязненности при введении более 1% диоксида кремния от массы лакокрасочного материала (таблица 4.21).

Главным выводом, сделанным из проведения первого этапа исследований по изучению влияния наноразмерных добавок на остаточную радиационную загрязненность лакокрасочных полимерных покрытий, является тот факт, что одной монодобавкой практически невозможно обеспечить требуемый уровень радиационной защиты.

Поэтому был проведен второй этап исследований, заключающийся в исследовании покрытий при бинарном и комплексном сочетании различных добавок. В качестве минеральных добавок были приняты цеолит, алюмосиликатные микросферы (АСМС), диоксид кремния и др. Сочетание наноразмерных добавок друг с другом позволило выявить некоторые закономерности в снижении остаточной радиационной загрязненности лакокрасочных полимерных покрытий (таблица 4.22, 4.23).

Таблица 4.22 – Влияние бинарных модификаторов
на радиационную загрязненность лакокрасочных покрытий (альфа загрязнения)

№ п/п	Образец	Уровень радиоактивного загрязнения на образце, альфа-част/см^2·мин			
		Образец №1	Образец №2	Образец №3	Ср. знач.
1	SiO_2 0,5 %; ПВХ 1 %	0,34	0,35	0,32	0,33
2	SiO_2 1 %; ПВХ 1 %	0,38	0,37	0,39	0,38
3	SiO_2 0,5 %; АСМС 1 %	0,6	0,63	0,6	0,61
4	SiO_2 1 %; АСМС 1 %	0,61	0,61	0,6	0,6
5	SiO_2 0,5 %; АСМС 1 %; Bi_2O_3 1 %	0,63	0,63	0,64	0,63
6	SiO_2 0,5 %; Цеолит 1 %	0,23	0,27	0,27	**0,26**
7	SiO_2 0,5 %; Bi_2O_3 1 %	0,48	0,49	0,49	0,49

Так, введение одних алюмосиликатных микросфер в различном процентном отношении не приводит к изменению степени загрязненности так же, как и при введении диоксида висмута. При сочетании с диоксидом кремния отмечена слабовыраженная положительная тенденция, хотя степень снижения загрязненности является явно неудовлетворительной.

Таблица 4.23 – Влияние бинарных модификаторов
на радиационную загрязненность лакокрасочных покрытий (бета загрязнения)

№ п/п	Образец	Уровень радиоактивного загрязнения на образце, бета-част/см^2·мин			
		Образец №1	Образец №2	Образец №3	Ср. знач.
1	SiO_2 0,5 %; ПВХ 1 %	1,05	1,01	1,03	1,03
2	SiO_2 1 %; ПВХ 1 %	0,83	0,80	0,79	0,80
4	SiO_2 1 %; АСМС 1 %	0,84	0,86	0,85	0,85
5	SiO_2 0,5 %; АСМС 1 %; Bi_2O_3 1 %	0,84	0,84	0,86	0,85
6	SiO_2 0,5 %; Цеолит 1 %	0,44	0,43	0,43	**0,43**
7	SiO_2 0,5 %; Bi_2O_3 1 %	0,61	0,6	0,6	0,6

Введение цеолита в количестве 1 % приводит к уменьшению степени радиационной загрязненности на 25–35 % по сравнению с контрольными образцами без добавок. Увеличение процентного содержания цеолита более 1 % в лакокрасочной композиции практически не изменяет степень загрязненности. При сочетании цеолита с диоксидом кремния отмечено ярко выраженное положительное влияние, а степень загрязненности снижается в два с половиной–три раза – с 0,72 до 0,26 альфа-част/см^2·мин, что существенно ниже уровня при введении ПВХ. Для бета измерений значения радиационной загрязненности также имеют минимальные значения – 0,43 против 1,36 для контрольных покрытий.

На рисунке 4.23 приведена диаграмма влияния различных модификаторов в сочетании с наноразмерным диоксидом кремния на снижение радиационной загрязненности лакокрасочных покрытий

Таким образом, проведенные исследования позволили определить степень

радиационной защиты от альфа и бета излучений для различных видов наноразмерных добавок. В итоге по результатам экспериментальных исследований установлено, что наилучшей устойчивостью к радиационным загрязнениям обладает лакокрасочное покрытие модифицированное цеолитом (1 %) совместно с наноразмерным диоксидом кремния (0,5 %). В данном случае отмечен усиливающий эффект по показателю радиационного загрязнения [98].

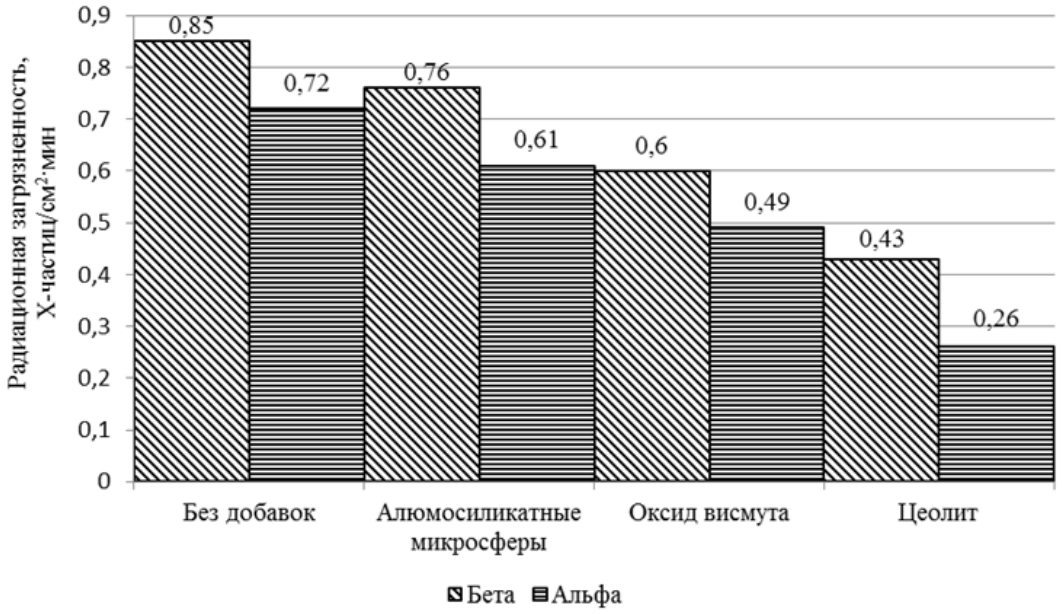


Рисунок 4.23 – Влияние различных добавок в сочетании с диоксидом кремния 0,5 % на радиационную загрязненность акриловых лакокрасочных покрытий по альфа и бета замерам

Стоит отметить, что сами по себе диоксид кремния и цеолит обладают высокими адсорбционной и ионообменной способностью, так называемые ионообменные сорбенты [311]. В связи с этим, при нахождении в радиоактивной среде, модифицированное покрытие цеолитом или диоксидом кремния, в виду своей высокой ионообменной способности поглощает ионизирующие частицы, и замещает их элементами из своей кристаллической решетки [96].

Таким образом, используя полученные результаты исследований, возможно создать лакокрасочное покрытие, обладающее высокой устойчивостью к радиационным загрязнениям для строительных металлоконструкций, эксплуатируемых в зонах с повышенным радиационным фоном.

4.6 Выводы к главе 4

1. Разработан системный подход к формированию долговечных лакокрасочных покрытий, включающий в себя схему влияния адгезии на свойства лакокрасочных покрытий, факторную систему технологии создания покрытия и построение математической модели оптимизации. Применение системного подхода позволяет осуществлять оценку лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций по всем технологическим, эксплуатационным и декоративным требованиям.

2. Проведены предварительные испытания физико-механических свойств (адгезионная прочность и прочность к истиранию) лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций, что позволило определить, что покрытия на основе акриловых и полиуретановых ЛКМ обладают в 1,5–2 раза лучшими значениями по исследуемым параметрам, по сравнению с другими материалами, однако стоимость получения покрытий на основе акрилового ЛКМ практически в 1,5 раза ниже, чем полиуретанового. При введении наноматериалов в различные ЛКМ, определено, что добавление углеродных нанотрубок, оксида висмута, диоксида кремния в акриловый ЛКМ оказывает более существенное влияние на получаемые характеристики покрытия (адгезия повышается до 3,5–5 МПа, истираемость снижается до 0,030–0,022 г), по сравнению с другими исследуемыми ЛКМ (адгезия повышается до 3,3–3,7 МПа, истираемость снижается до 0,033–0,029 г). Учитывая вышесказанное, проведение дальнейших исследований сосредоточено на акриловом лакокрасочном материале, широко распространенном и рекомендованном нормативными документами для окрашивания строительных металлоконструкций.

3. Определено положительное влияние наноматериалов на физико-механические свойства получаемых лакокрасочных покрытий: адгезионная прочность, прочность к истиранию, прочность покрытий при изгибе, твердость. Так, наивысшие показатели адгезионной прочности покрытий наблюдаются при совместном введении наноматериалов. Наилучшее сочетание наноматериалов Bi_2O_3 1

% и УНТ 0,1 %, при этом адгезионная прочность возрастает с 2,2–2,4 до 4,1–4,4 МПа при измененном характере отрыва в сторону когезионного А–К 30–70. По сравнению с отдельным введением в виде монокомпонентов оксида висмута 1 % и УНТ 0,1 % происходит повышение адгезионной прочности и изменение характера отрыва в сторону когезионного (оксид висмута 1% – 3,3–3,5 МПа при характере отрыва А-К 10-90; УНТ 0,1 % – 3,9–4,1 МПа при характере отрыва А-К 50-50). Сочетание Bi_2O_3 1 % и УНТ 0,1 % позволяет получать покрытие наравне и даже превышающее по адгезии, чем отдельно УНТ 0,25 % (4,1–4,4 МПа при характере отрыва А–К 30–70 против 4,3–4,5 МПа при характере отрыва А–К 30–70). В виду этого возможно говорить о получении усиливающего эффекта при совместном введении Bi_2O_3 1 % и УНТ 0,1 % и о возможности эффективного использования наноструктурированных покрытий для строительных металлоконструкций.

4. Определено влияние наноматериалов на адгезию наноструктурированных лакокрасочных покрытий фотоколориметрическим методом, результаты которого позволяют оценить изменение адгезии в результате химического воздействия на покрытие. Химическая устойчивость и показатель адгезии наноструктурированных лакокрасочных покрытий зависит от химической среды, а также от вида и количества содержания наноматериалов в составе лакокрасочного материала. При совместном введении оксида висмута 1 % и углеродных нанотрубок 0,1 % лакокрасочное покрытие становится более устойчивым сразу ко всем исследуемым химическим средам. Таким образом, наноструктурированные покрытия возможно использовать с высокой эффективностью для строительных металлоконструкций подвергающимся воздействиям различных химических сред.

5. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено повышение адгезии наноструктурированных лакокрасочных покрытий за счет воздействия электрических сил, приводящих к усилению электровалентного взаимодействия между покрытием и поверхностью стальных металлоконструкций. Увеличение донорно-акцепторного взаимодействия в зоне контакта лакокрасочного материала с металлом происходит при введении углеродных нанотрубок, отдельно, и совместно с наночастицами оксида висмута, вызывающих увеличение диэлек-

трической проницаемости (с 16,45 до 18,34), адгезионной прочности за счет электрических сил (с 2,2–2,4 до 4,8–5,1 МПа, при изменении характера отрыва с адгезионного (100%) на когезионно-адгезионный (К70 – 80% – А20 – 30%)), что согласуется с электрической теорией адгезии.

6. Выявлен усиливающий эффект от совместного введения в лакокрасочный материал углеродных нанотрубок, наночастиц оксида висмута и диоксида кремния, выражающийся в повышении огнестойкости акриловых защитных покрытий (увеличение температуры воспламенения с 110–120 до 225–240 ºС, времени до воспламенения с 12–18 до 57–65 с), за счет формирования единой пространственной сетчатой структуры. Комплекс добавок наноматериалов в структуре полимера создает барьер, ограничивающий теплопередачу и диффузию летучих продуктов термического окисления и кислорода из газовой фазы при воспламенении и горении. Повышение огнестойкости сопровождается увеличением прочности и термостабильности покрытия (точка температурного перехода в текучее состояние на термомеханической кривой повышается на 25–35 °С), улучшением теплофизических характеристик (увеличении интервала задержки температуры достигает 65–66 ºС, что соответствует задержке прохождения теплового потока на 90–100 с).

7. Установлен характер совместного влияния наноразмерных частиц диоксида кремния и цеолита как наполнителя в составе лакокрасочного материала на устойчивость к радиационным загрязнениям защитных покрытий. Введение комплекса добавок (0,5 % диоксид кремния и 1% цеолит по массе) приводит к снижению показателей радиационной загрязненности с 0,72 до 0,26 альфа-част/см2 и с 0,85 до 0,43 бета-част/см2, что обусловлено увеличением ионообменной способности модифицированного покрытия.

8. Содержание главы соответствует паспорту специальности 2.1.5 Строительные материалы и изделия, в части пункта:

10. «Разработка новых и совершенствование существующих методов повышения стойкости строительных материалов, изделий и конструкций в условиях воздействия физических, химических и биологических агрессивных сред на всех этапах жизненного цикла».

5 МЕХАНИЗМ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ ПРИ НАНОМОДИФИКАЦИИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

5.1 Оценка сетчатости структуры наноструктурированных покрытий

Для повышения эксплуатационных качеств защитных покрытий необходимо особое внимание уделять образующимся межмолекулярным реакциям. Таким образом, возможно оказывать влияние на соединение исходных линейных полимеров и вследствие образование сетчатых структур. При этом в образовавшихся сетчатых структурах, в виду наличия более плотных связей, резко улучшаются важнейшие свойства полимерных покрытий [357].

В связи с тем, что использование наноматериалов – один из самых эффективных способов повышения эксплуатационных качеств защитных лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций, принято решение оценить влияние наноматериалов на образование сетчатости получаемых покрытий.

Исследование сетчатости покрытий методом равновесного набухания

Одним из простых и достоверных методов для определения сетчатости полимеров является метод равновесного набухания или метод Флори-Ренера, основанный на набухании покрытия в растворителе, последующей оценке равновесной степени набухания и параметра плотности сшивки по уравнению Флори-Ренера [121, 323]. Метод основан на набухании покрытия в растворителе, последующей оценке равновесной степени набухания и параметра плотности сшивки по формуле 5.1:

$$\Delta\mu = RT\left(ln(1-\varphi)+\varphi+x_1\varphi^2+\frac{\rho_2 V}{M_c}\left(\varphi^{1/3}-\frac{2\varphi}{f}\right)\right), \quad (5.1)$$

где ρ_2 – плотность полимера, г/см^3;

V – объем поглощенной жидкости, см^3;

f – функциональность сетки;

M_c – средняя молекулярная масса отрезков цепей;

x_1 – параметр взаимодействия полимера и растворителя (известен для разных систем полимер-растворитель);

RT – энергия необходимая для переноса одной молекулы растворителя в полимер;

φ – объемная доля полимера в набухшем образце.

Объемная доля полимера в набухшем образце находится по формуле 5.2:

$$\varphi = \frac{m_0/\rho}{m_0/\rho + V_1}, \quad (5.2)$$

где V_1 – объем растворителя, поглощенного в состоянии равновесия в конце опыта, см$^{3.}$

Основными следствиями из расчетов в соответствии с уравнением Флори-Ренера и проведенными испытаниями являются [121, 323]:

– набухание сетчатого полимера всегда ограниченно;

– степень набухания сетчатого полимера зависит от термодинамического сродства компонентов и плотности сетки;

– увеличение плотности сетки приводит к уменьшению степени набухания.

Испытания проводились путем обработки полученных данных расчётом равновесной степени набухания образцов, исключая оценку параметра плотности сшивки. Показатели для сравнения результатов испытаний образцов осуществлялись при помощи формул 5.3 и 5.4, по которым рассчитывается равновесная степень набухания.

$$\alpha = \frac{m-m_0}{m_0}100\%, \quad (5.3)$$

$$\alpha = \frac{V\rho}{m_0}100\%, \quad (5.4)$$

где m – масса (объем) набухшего образца, г;

m_0 – масса (объем) исходного образца, г;

V – объем поглощенной жидкости, см^3;

ρ – плотность растворителя, кг/м^3.

Описанным выше образом были испытаны различные наноструктурирован-

ные лакокрасочные покрытия в растворителях. Через равные промежутки времени образцы лакокрасочных покрытий, изначальным диаметром 5 мм и толщиной 3 мм, подвергались измерению диаметра, толщины и массы. Испытания продолжались до момента наступления равновесного состояния, когда параметры становились не изменяемыми. Затем рассчитывалась равновесная степень набухания по формулам 5.3 и 5.4. В соответствии с полученными результатами оценивалась сетчатость покрытий и их химическая стойкость к выбранным растворителям (таблицы 5.1, 5.2).

Таблица 5.1 – Результаты испытаний наноструктурированных покрытий методом набухания. Часть 1

Образец	**Выдержка образцов в растворителе, мин**	**Изменение массы образца, г**	**Изменение толщины образца, мм**
Без добавок	0	0,47	1,13
	20	0,57	1,21
	40	0,60	1,23
	60	0,63	1,23
	80	0,63	1,24
УНТ 0,05 %	0	0,45	1,03
	20	0,55	1,12
	40	0,59	1,17
	60	0,60	1,17
	80	0,60	1,17
УНТ 0,1 %	0	0,51	1,23
	20	0,62	1,30
	40	0,67	1,33
	60	0,69	1,35
	80	0,69	1,35
Диоксид титана 0,5 %	0	0,59	1,33
	20	0,70	1,40
	40	0,78	1,45
	60	0,80	1,47
	80	0,81	1,47
Диоксид титана 1 %	0	0,63	1,56
	20	0,69	1,64
	40	0,77	1,66
	60	0,79	1,75

Образец	Выдержка образцов в растворителе, мин	Изменение массы образца, г	Изменение толщины образца, мм
	80	0,81	1,81
Оксид висмута 0,5 %	0	0,64	1,46
	20	0,74	1,535
	40	0,79	1,615
	60	0,82	1,72
	80	0,84	1,72
Оксид висмута 1 %	0	0,42	1,0
	20	0,5	1,03
	40	0,53	1,07
	60	0,54	1,1
	80	0,56	1,1

Таблица 5.2 – Результаты испытаний наноструктурированных покрытий методом набухания. Часть 2

Образец	Выдержка образцов в растворителе, мин	Изменение длина образца, мм	Изменение ширины образца, мм	Объемная равновесная степень набухания (α)
Без добавок	0	26,30	9,65	0,27
	20	27,05	9,90	
	40	27,60	10,20	
	60	27,80	10,35	
	80	28,20	10,40	
УНТ 0,05 %	0	26,70	9,55	0,22
	20	27,30	9,80	
	40	27,90	10,50	
	60	27,90	10,50	
	80	27,90	10,50	
УНТ 0,1 %	0	26,50	9,68	0,21
	20	27,40	9,77	
	40	27,50	10,20	
	60	27,50	10,30	
	80	27,50	10,30	
Диоксид титана 0,5 %	0	26,30	9,83	0,27
	20	26,60	10,25	
	40	27,65	10,55	
	60	27,70	10,80	
	80	27,70	10,80	
Диоксид титана	0	26,60	9,58	0,29
	20	27,50	9,64	

Образец	Выдержка образцов в растворителе, мин	Изменение длина образца, мм	Изменение ширины образца, мм	Объемная равновесная степень набухания (α)
1 %	40	28,20	9,81	
	60	28,30	10,00	
	80	28,50	10,00	
Оксид висмута 0,5 %	0	26,55	10,10	0,24
	20	27,45	10,30	
	40	27,70	10,45	
	60	27,80	10,60	
	80	28,00	10,60	
Оксид висмута 1 %	0	26,70	10,18	0,24
	20	26,8	10,82	
	40	27,00	11,00	
	60	27,6	11,05	
	80	27,6	11,15	

Исходя их теории Флори-Ренера увеличение плотности сетки приводит к уменьшению степени набухания, то есть чем меньше показатель равновесной степени набухания, тем структура покрытия более сетчатая.

Таким образом, по результатам проведенных исследований (рисунок 5.1) определено, что наноструктурированные лакокрасочные покрытия с оксидом висмута и углеродными нанотрубками приобретают более сетчатую структуру по отношению к покрытиям без добавок. При введении оксида висмута в ЛКМ сетчатость покрытия увеличивалась, о чем говорят показатели объемной равновесной степени набухания, которая уменьшалась с 0,27 до 0,24 при концентрации 0,5–1 % наноматериала. Более существенное влияние на образование плотных молекулярных связей оказало введение УНТ, при этом показатель объемной равновесной степени набухания уменьшался с 0,27 до 0,22 при 0,05 % УНТ и до 0,21 при 0,1 % УНТ в составе лакокрасочного материала.

В результате можно сказать, что модификация акрилового ЛКМ углеродными нанотрубками и наночастицами оксида висмута приводит к образованию более плотных сетчатых структур покрытий, которые способствуют повышению физико-механических и других свойств (адгезия, прочность к истиранию, огнестойкость, химическая стойкость и др.), что и было определено по результатам,

представленным ранее.

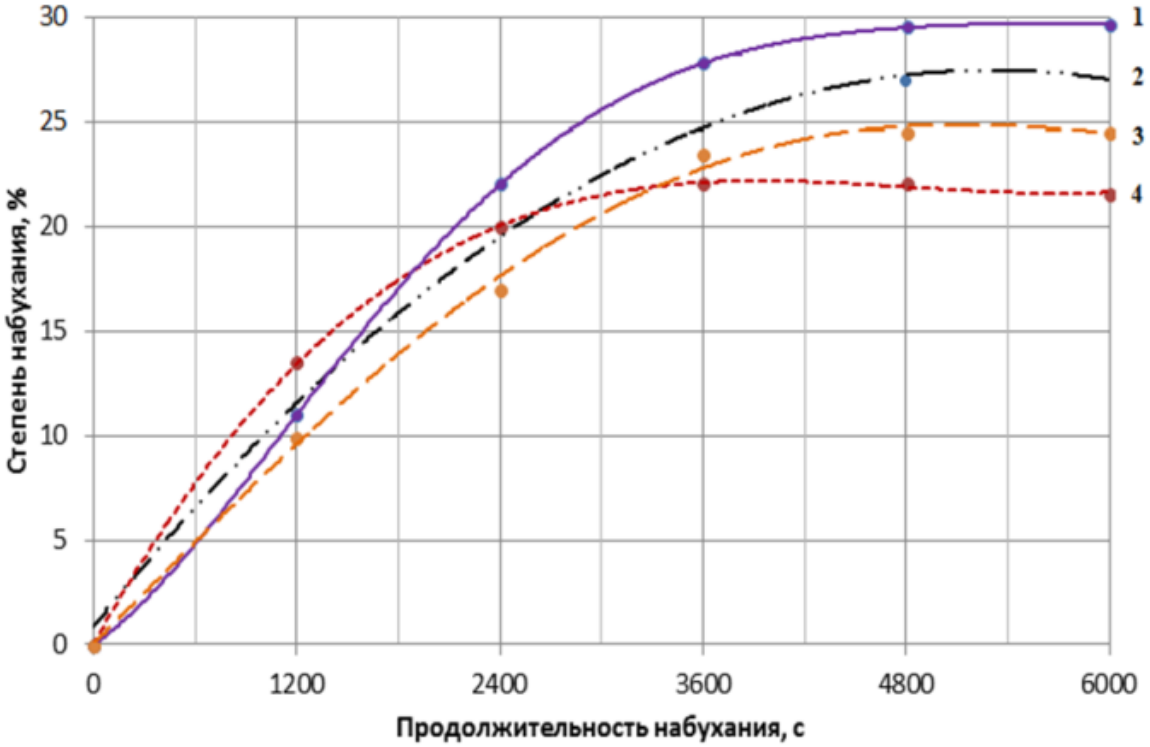


Рисунок 5.1 – Степень набухания наноструктурированных лакокрасочных покрытий в зависимости от продолжительности набухания:
1 – TiO_2 1 %; 2 – без модификатора; 3 – $Bi_2O_3$1 %; 4 – УНТ 0,1 %.

Исследование структурно-группового состава наноструктурированных покрытий

Для определения структурности полимера (степени и характере образовавшихся связей) одним из наиболее информативных способов является ИК-спектрометрия, которая позволяет получать данные о строении макромолекул полимера, а также о характеристиках межмолекулярных связей [167]. В связи с этим, для установления структурно-группового состава и сравнения лакокрасочных покрытий, проводилось спектроскопическое исследование при помощи ИК-Фурье спектрометра сопряженного с микроскопом Nicolet iN10 Thermo Scientific (рисунки 5.2–5.5). Условия регистрации: диапазон волновых чисел – 4000–400 $см^{-1}$, разрешение – 2 $см^{-1}$, количество сканов – 50, регистрация спектров в режиме пропускания с бромистым калием (приставка НПВО). Общий вид полученных ИК-спектров образцов лакокрасочных покрытий приведен на рисунке 5.2.

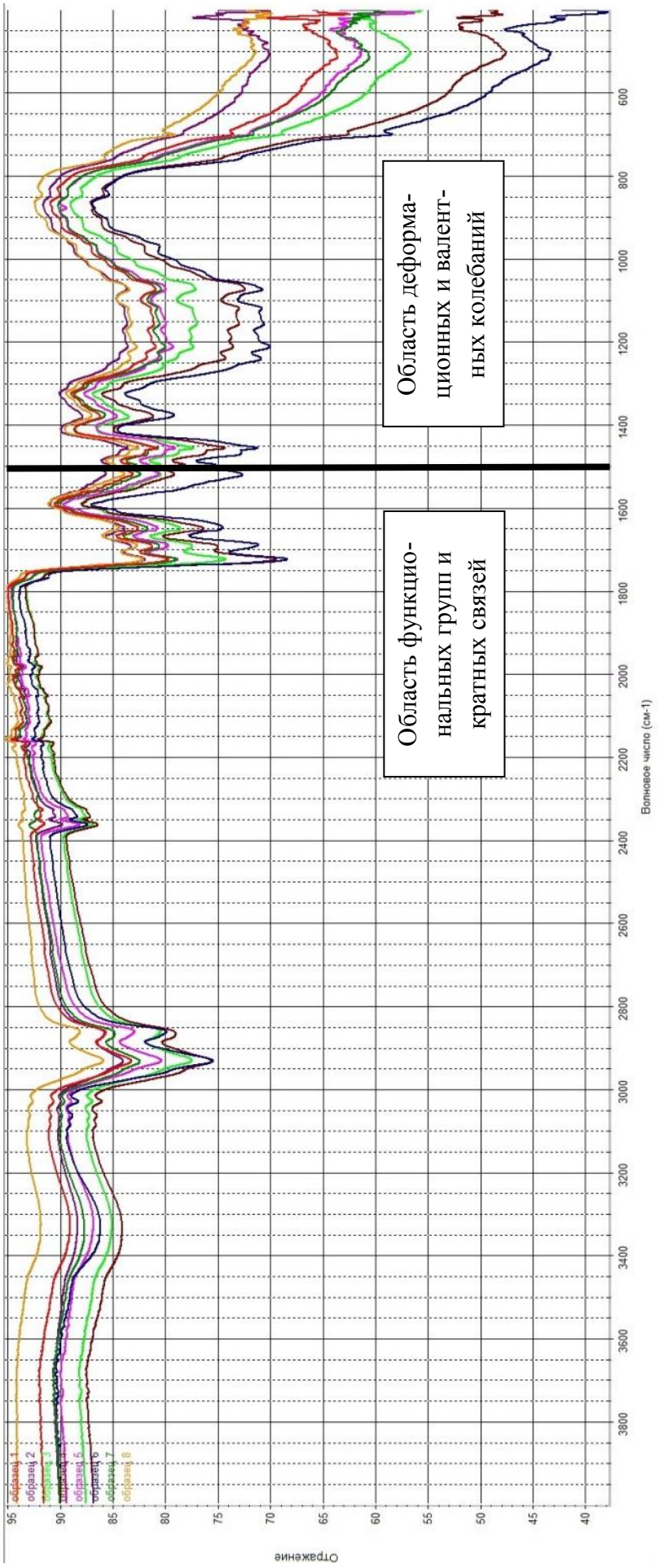


Рисунок 5.2 – ИК-спектрометры образцов ЛКП и области ИК-спектрометрии (средняя ИК-область, диапазон 4000–400 $см^{-1}$): 1 – Без добавок; 2 – УНТ 0,05 %; 3 – УНТ 1 %; 4 – Диоксид кремния 1 %; 5 – Диоксид титана 0,5 %; 6 – Диоксид титана 1 %; 7 – Оксид висмута 0,5 %; 8 – Оксид висмута 1 %



Рисунок 5.3 – Волновая область 940 – 540 см$^{-1}$): 1 – Без добавок; 2 – УНТ 0,05 %; 3 – УНТ 1 %; 4 – Диоксид кремния 1 %; 5 – Диоксид титана 0,5 %; 6 – Диоксид титана 1 %; 7 – Оксид висмута 0,5 %; 8 – Оксид висмута 1 %

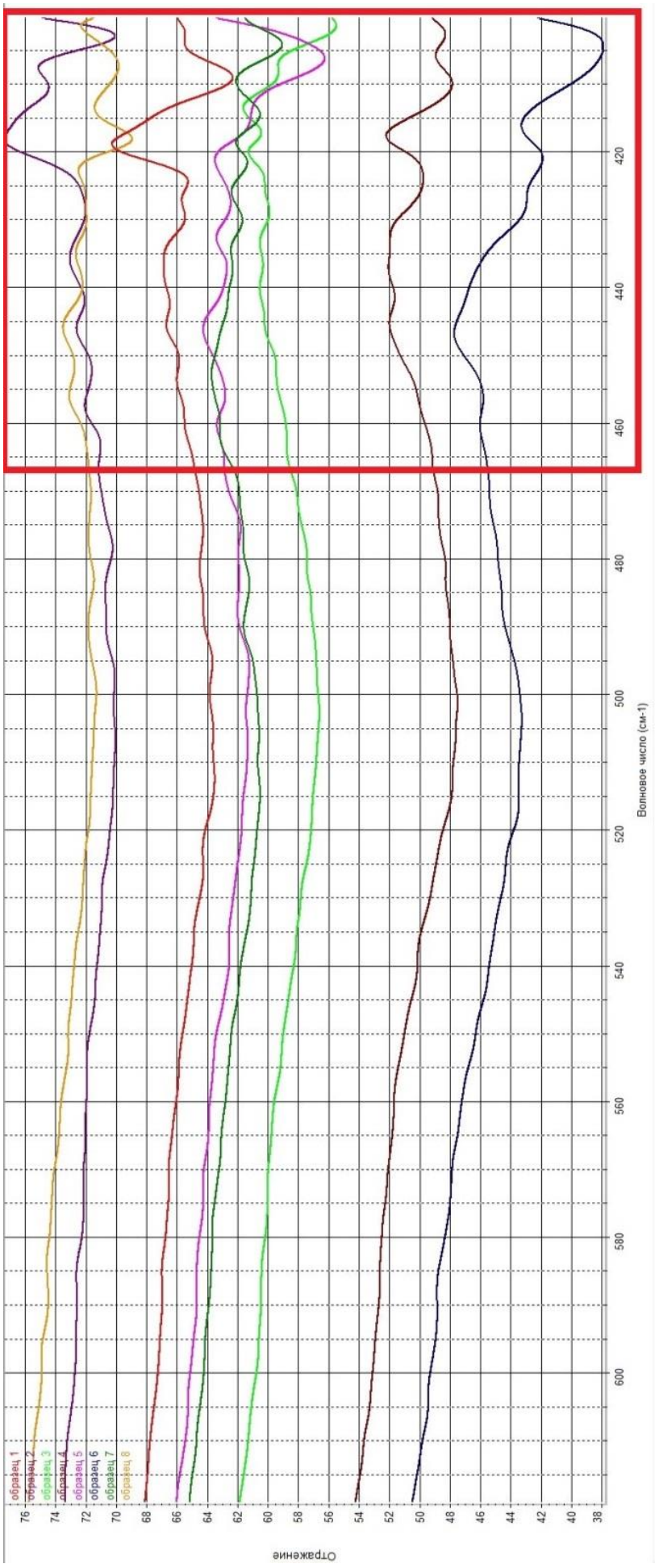


Рисунок 5.4 – Волновая область 620–400 см$^{-1}$): 1 – Без добавок; 2 – УНТ 0,05 %; 3 – УНТ 1%; 4 – Диоксид кремния – 1 %; 5 – Диоксид титана 0,5 %; 6 – Диоксид титана 1 %; 7 – Оксид висмута 0,5 %; 8 – Оксид висмута 1 %

При анализе полученных спектров необходимо учитывать следующие классические характеристики диапазонов частот ИК-спектрометрии (рисунок 5.2):

– 4000–1500 $см^{-1}$ – область функциональных групп и кратных связей (функциональные группы определяют характерные химические свойства определенного класса соединений. Критерий отнесения к тому или иному классу соединений) [31, 53, 252];

– 1500–400 $см^{-1}$ – область деформационных и валентных колебаний. Находятся связи, которые однозначно говорят о строении молекул (располагаются колебания всех связей молекулы) [30, 53, 263].

По общему характеру кривых, числу, положению основных полос поглощения ИК-спектры образцов 1–8 в средней ИК-области проявления колебаний функциональных групп и кратных связей (от 4000 до 1500 $см^{-1}$) существенных различий не имеют, что свидетельствует о сохранении структурно-группового состава полимерной основы (связующего) лакокрасочного материала при произведенных модификациях с добавлением различных наноразмерных добавок в рамках проведенных исследований. Наличие полос поглощения в области 1730$см^{-1}$, 1240$см^{-1}$ свидетельствуют, соответственно, о валентных колебаниях C=O и C–O связей в сложноэфирных группах (акрилаты). Полосы поглощения 3080–3025$см^{-1}$, 1490$см^{-1}$, 1450$см^{-1}$, а также 760–700$см^{-1}$ характерные для сополимера стирола (компонент лакокрасочного материала для химической полимеризации (так как принятый акриловый ЛКМ является двухкомпонентной), при этом: 3080–3025$см^{-1}$ – валентные колебания C–H ароматического кольца; 1490, 1450$см^{-1}$ – скелетные колебания ароматического кольца; 760, 700$см^{-1}$ – деформационные колебания C–H монозамещенного ароматического кольца. Широкая интенсивная полоса в диапазоне 750–400$см^{-1}$ – характерная для поглощения титановых белил (основа пигментной части лакокрасочного материала) [30, 53, 263]. Иными словами, ИК-спектры образцов покрытий в области, характеризующей класс соединения подтверждают, что исследуемые образцы покрытий на основе одного пленкообразующего вещества и то, что при модификации ЛКМ наноразмерными добавками

неорганической природы значительных изменений в связующем веществе не произошло.

В связи с тем, что у наноструктурированных покрытий обнаружены различные равновесные степени набухания, свидетельствующие о влиянии наноразмерных модификаторов на структуру покрытий, нами были детально рассмотрены ИК-спектры в области деформационных и валентных колебаний: 1500–400 $см^{-1}$ (рисунки 5.3, 5.4). В результате чего установлены различия как по наличию полос поглощения в сравниваемых спектрах, так и по их интенсивности в диапазоне 940–400 $см^{-1}$. Отмечено, что в образцах имеет место различие в интенсивности полос деформационных колебаний С–Н монозамещенного бензольного кольца (760, 700$см^{-1}$), при этом указанные полосы ИК-спектра образцов лакокрасочных покрытий, модифицированных УНТ (линии 2 и 3 на рисунках 5.3, 5.4) более интенсивны по отношению к полосам образцов с иными наноразмерными добавками, модифицированные диоксидом титана – наименее интенсивны (кривые 5 и 6 рисунки 5.3, 5.4). Аналогичная картина просматривается в области проявления валентных колебаний С–О связей в сложноэфирных группах (1200–1240 $см^{-1}$). Обнаруженные изменения полос поглощения в диапазоне от 1500 до 700 $см^{-1}$, характеризуют количество образовавшихся связей при участии пленкообразующего вещества и наноматериалов. Наиболее выраженное различие в ИК-спектрах просматривается в волновой области 450–400 $см^{-1}$, отражающей соединения минеральной составляющей лакокрасочного покрытия, характеризующих пигментную часть и наноматериалы.

Полученные результаты исследований наноструктурирвоанный покрытий согласуются с известными исследованиями, в части покрытий с диоксидом кремния [156, 266], которые характеризуют, что при добавлении наноматериалов не обнаружено появления новых пиков (рисунок 5.5), что означает отсутствие возникновения новых функциональных групп, химических связей с введением диоксида кремния [156, 266].

В результате проведенных исследований возможно констатировать следу-

ющее: отмеченные различия в ИК-спектрах образцов наноструктурированных лакокрасочных покрытий (рисунки 5.2–5.5), с различными наноматериалами свидетельствуют о том, что добавки неорганической природы не изменяют групповые связи в связующем веществе (не растворимы в полимере) при этом оказывают влияние на формирование структуры полимера в целом.

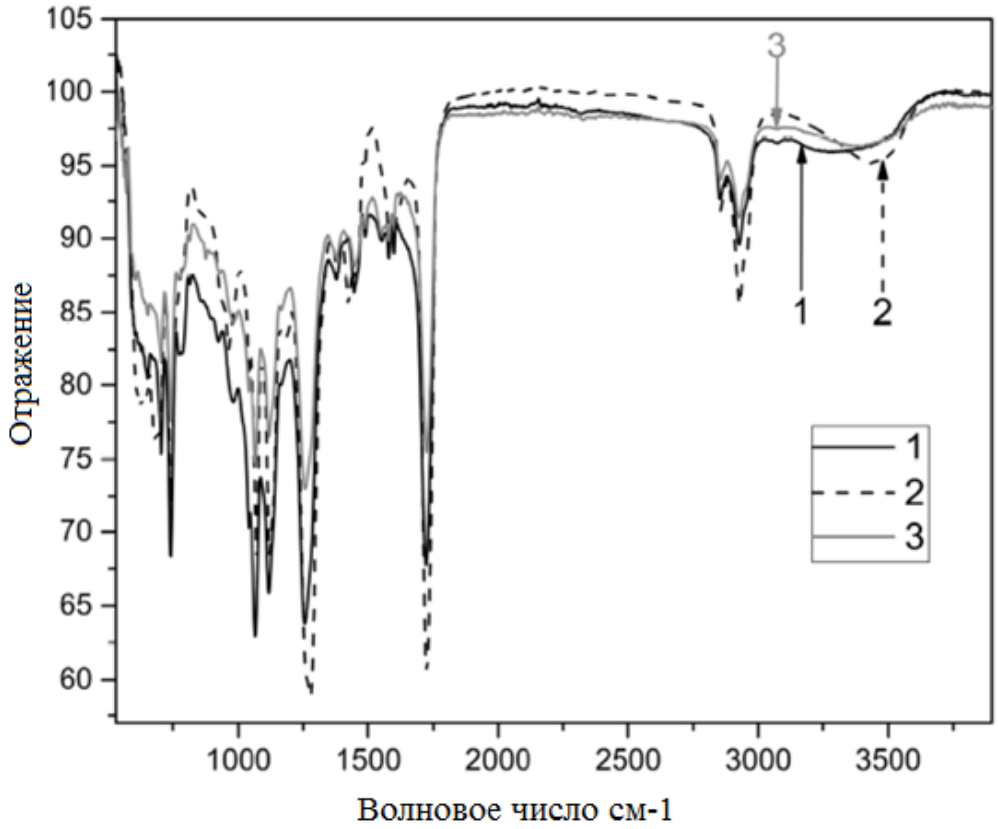


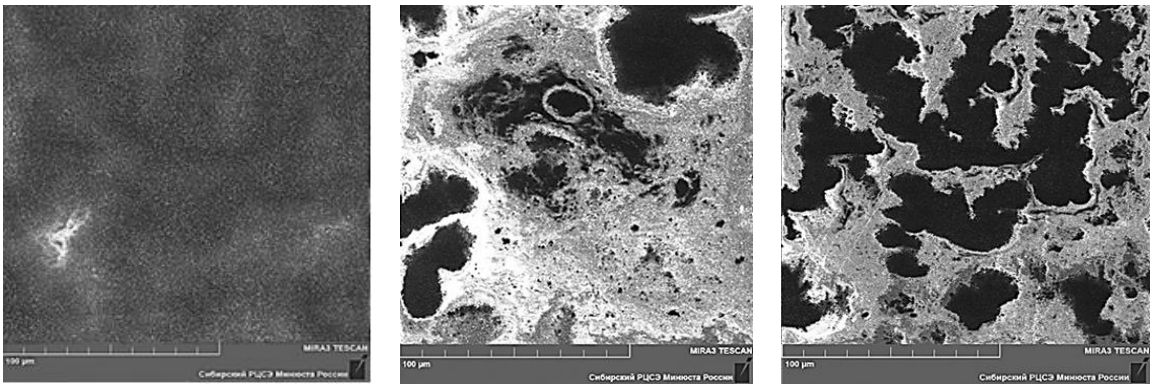
Рисунок 5.5 – ИК-спектры покрытий при различной концентрации наночастиц диоксида кремния в составе материала [159, 274]:
1 – без добавок; 2 – 0,25 %; 3 – 0,5 %

5.2 Микроструктурные особенности наноструктурированных покрытий в зависимости от вида используемого наноматериала

При исследовании поверхности покрытий с добавлением УНТ, с помощью растровой электронной микроскопии, при определенных параметрах электронного пучка и ускоряющего напряжения с сигналами от детекторов SE/BSE, выявлено, что с увеличением концентрации углеродных нанотрубок в лакокрасочном покрытии повышается способность прохождения электронов через покрытие, что

характеризует проводящие качества покрытия, а также адгезионные качества в соответствии с электрической теорией адгезии.

Поверхность образца без добавок характеризуется равномерным накоплением зарядов на поверхности (рисунок 5.6, а). При введении УНТ в лакокрасочный материал, в количестве 0,05 % поверхность образца приобретает локальные затемнения, характеризующие прохождение через них электронов и соответственно повышенную электрическую проводимость покрытия (рисунок 5.6, б). В случае введения в лакокрасочный материал 0,1 % УНТ площадь затемненных зон возрастает, зоны равномерно распределены по площади поверхности, что характеризующие увеличение электрической проводимости покрытий (рисунок 5.6, в).

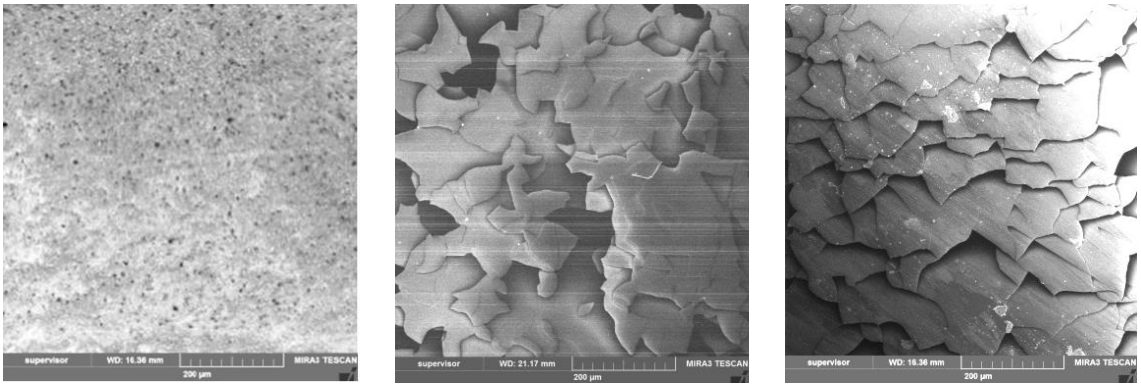


а б в

Рисунок 5.6 – Электронные изображения поверхностей лакокрасочных покрытий модифицированных УНТ:
а – без наноразмерных добавок; б – УНТ 0,1 %; в – УНТ 0,5 %

При исследовании образцов наноструктурированных покрытий, при ускоряющем напряжении 15 кВ и сигналами от одного детектора (BSE), выявлено следующее (рисунок 5.7): покрытия без наноразмерных материалов (рисунок 5.7, а) имеют неплотную глобулярную структуру, однако при введении наноматериалов глобулы переходят в фибриллярное состояние, и происходит активное взаимодействие углеродных нанотрубок с молекулами связующего вещества лакокрасочного материала с образованием структуры по фрактальному механизму (рисунок 5.7, б). В дальнейшем, при совместном введении оксида висмута и углеродных нанотрубок, наблюдается образование гомогенных фрактальных структур, равномерно армирующих весь композит (рисунок 5.7, в). Отмечено также, что при

большем содержании углеродные нанотрубки агрегируют, образуя дефекты структуры.

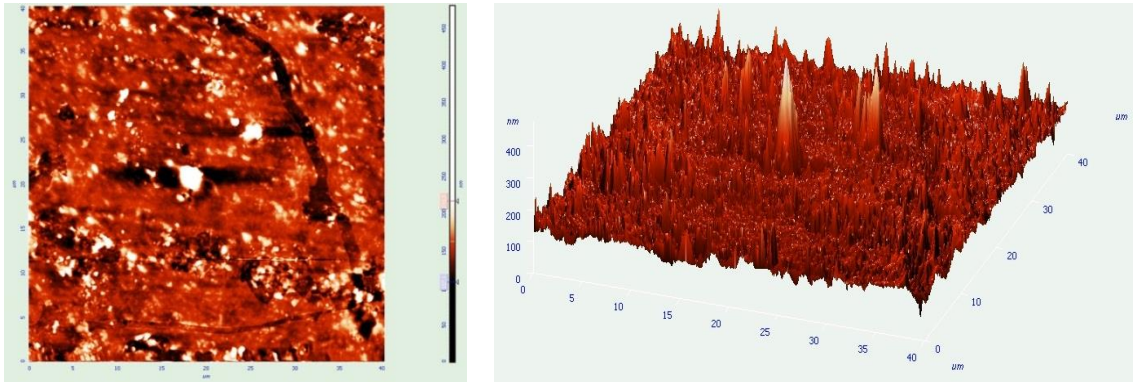


а б в

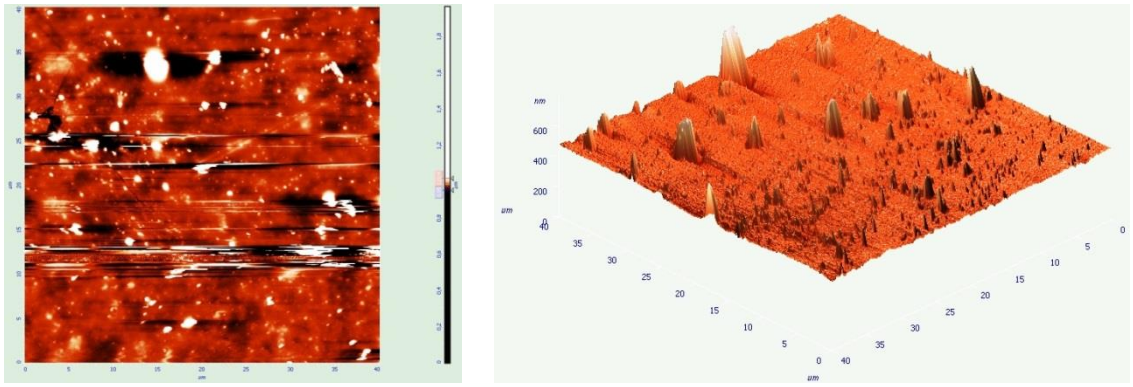
Рисунок 5.7 – Микроструктура наноструктурированных лакокрасочных покрытий: а – без наноразмерных добавок; б – с УНТ 0,1 %; в – УНТ 0,1 % + оксид висмута 1 %

Исследование линейных размеров элементов структур микро- и нанорельефа поверхности наноструктурированных покрытий проведено с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) на базе платформы зондовой нанолаборатории ИНТЕГРА Аура компании НТ-МДТ. Результаты трехмерных измерений представлены на рисунке 5.8. Для получения изображений использовали полуконтактный (прерывисто-контактный) метод. Для повышения добротности колебаний кантилевера и, соответственно, увеличения чувствительности, надежности и достоверности в измерениях слабых сил между зондом и образцом, исследование проводилось в условиях низкого вакуума. Разрешение по вертикали 0,05 нм, латеральное разрешение ~ 10 нм. По АСМ данным среднеквадратичная шероховатость такой поверхности не превышала 0,4 нм.

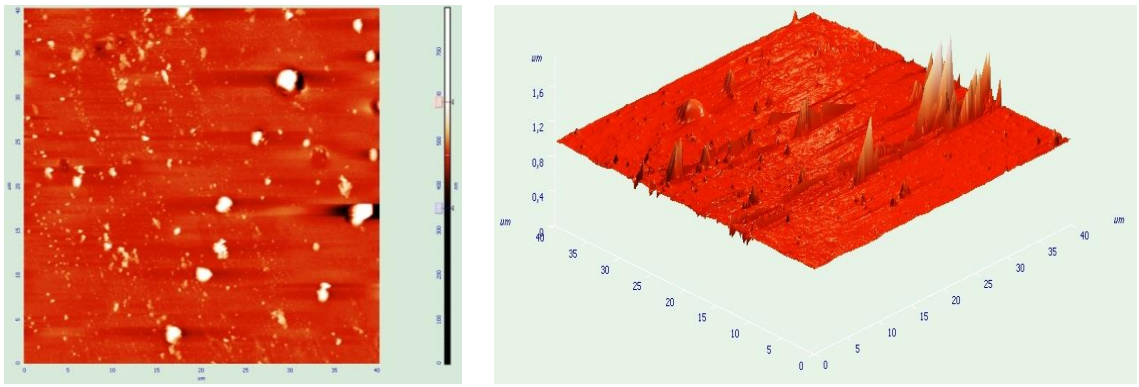
Таким образом, сканирование различных участков поверхностей образцов лакокрасочных покрытий на атомно-силовом микроскопе показало, что при модификации оксидом висмута и углеродными нанотрубками поверхность становится более гладкой нанометровая шероховатость уменьшается с 50–60 нм (рисунок 5.8, а) до 20–30 нм (рисунок 5.8, б, в). Причем более существенное уменьшение выступов наблюдается у покрытий модифицированных УНТ. Полученные данные сопоставимы с известными [31, 168, 173, 191, 282].



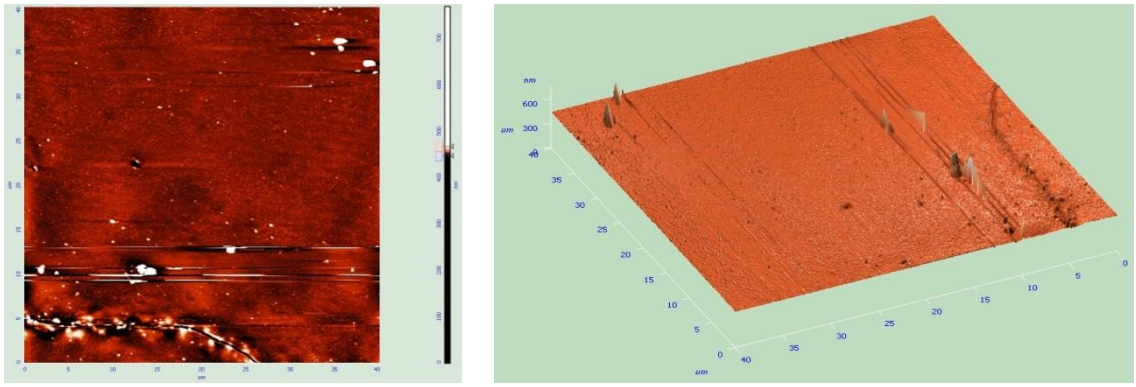
а



б



в



г

Рисунок 5.8 – АСМ изображения наноструктурированных покрытий: а – без наноразмерных добавок; б – оксид висмута 1 %; в – УНТ 0,1 %; г – оксид висмута 1 % + УНТ 0,1 %

При совместном введении наночастиц оксида висмута и углеродных нанотрубок количество и величина выступов сводятся к минимуму и параметр нанометровой шероховатости уменьшается до 10–15 нм (рисунок 5.8, г), что говорит об усиливающем эффекте при совместном введении и соответственно упрочнении покрытия за счет уменьшения размеров углублений и пор.

Таким образом, микроструктурный анализ позволил доказать существование оптимального содержания наноматериалов и подтвердить ранее полученный другими методами исследований усиливающий эффект по улучшению качественных показателей лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций.

5.3 Особенности изменения термомеханических характеристик наноструктурированных лакокрасочных покрытий

Термомеханические исследования проводились по методу измерения деформации одноосного сжатия, под влиянием непрерывно действующей нагрузки, в условиях нагрева образца с постоянной скоростью в интервале температур от комнатной до 300 ˚С. Для снятия термомеханических характеристик готовились образцы диаметром 6 мм и толщиной 2,5 мм. Величина сжимающей нагрузки составляла 2,9 кгс/см^2 на автоматической установке конструкции Б. Я. Тейтельбаума [122] и 8,3 г/мм^2 на термомеханических весах академика В. А. Каргина. На автоматической установке снимались термомеханические кривые непосредственно в координатах: деформация – температура, а на весах Каргина построение кривых осуществлялось по точкам. Подъем температуры происходил со скоростью 3 ˚С/мин.

Указанным методом, прежде всего, необходимо было подтвердить принятые ранее оптимальные соотношения расхода наномодификаторов для лакокрасочных материалов.

В результате определено, что при модификации покрытий (до 1 %) оксидом висмута и диоксидом кремния наблюдается значительное изменение структурных показателей и увеличение их механической прочности, по сравнению с другими

добавками (рисунок 5.9): существенное увеличение термостабильности покрытия – точка температурного перехода в деструктивное состояние повышается на 15–25 °С (рисунок 5.9, кривая 3).

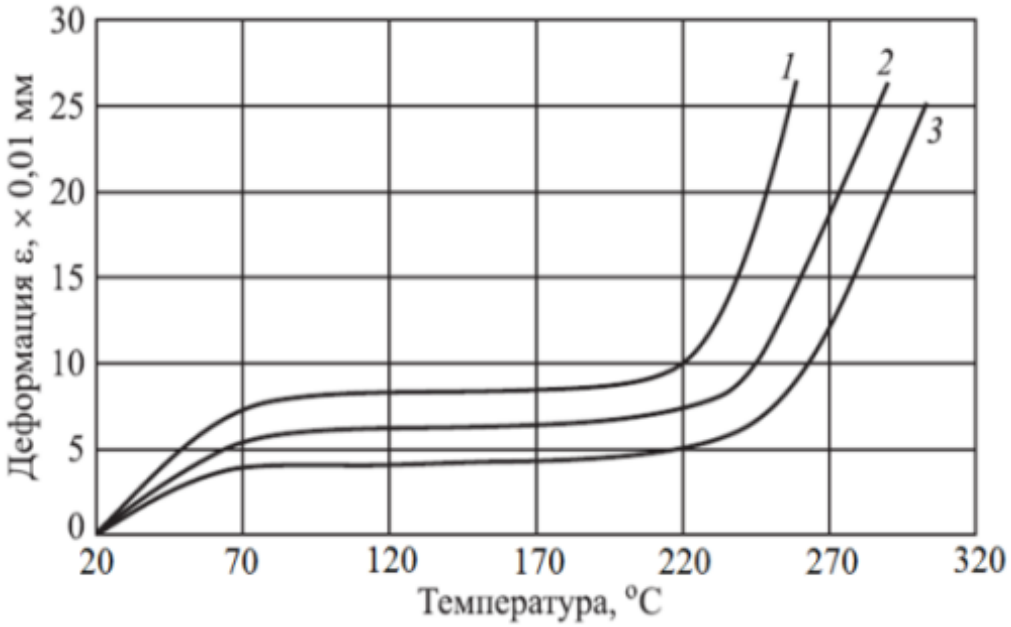


Рисунок 5.9 – Термомеханические кривые наноструктурированных лакокрасочных покрытий: 1 – без добавок; 2 – с диоксидом титана, оксидом церия, оксидом цинка, гидроксидом магния; 3 – то же, с оксидом висмута, диоксидом кремния

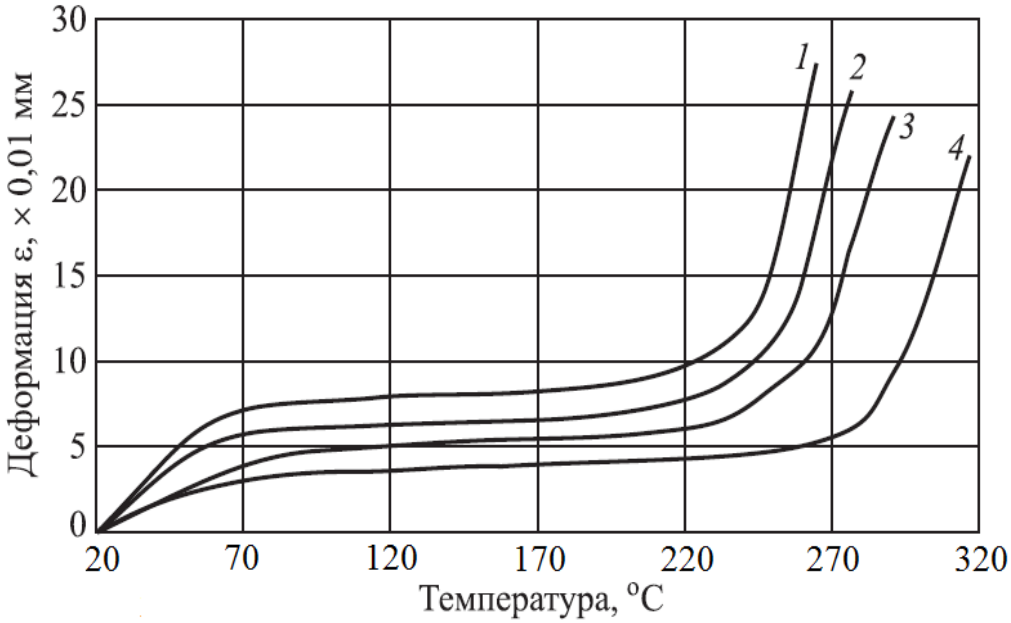


Рисунок 5.10 – Термомеханические кривые наноструктурированных лакокрасочных покрытий с УНТ**:** 1 – 0,01 %; 2 – 0,05 %; 3 – 0,1 %; 4 – 0,5 %

Данные исследования подтверждают, что комплексный положительный эффект при введении наноматериалов наблюдается уже до 1 % концентрации, что способствует обеспечивать повышение долговечности покрытий строительных металлоконструкций при минимальных затратах.

Проведенные исследования при модификации УНТ позволили выявить, что в результате повышаются параметры термомеханической кривой: улучшается термостабильность покрытия (точка перехода в деструктивное состояние смещается на 25–35 °С), что говорит о получении более плотных структур способных выдерживать высокие механические и тепловые воздействия (рисунок 5.10).

Таким образом, при оценке наноструктурированных лакокрасочных покрытий при совместном введении оксида висмута и УНТ определено, что покрытие с оксидом висмута в количестве 1 % и УНТ 0,1 %, по сравнению с другими испытанными покрытиями отличается повышенной температурой точки перехода в деструктивное состояние, что говорит о высокой термостабильности и термоустойчивости покрытия.

5.4 Химическое обоснование процессов, возникающих при наномодификации лакокрасочных материалов

Происходящие в целом процессы в лакокрасочных материалах при их наномодификации и образовании сетчатых структур целесообразно обосновывать каталитическим механизмом, а именно процессом гетерогенного катализа на поверхности твердого тела (наночастиц), в связи с этим активность катализатора зависит от величины и свойств его поверхности [357].

В данной работе в качестве «базового» материала использовался акриловый ЛКМ, который, помимо пигмента, пеногасителей, и стабилизаторов в своей основе состоит из полиакрилатов (преимущественно полимеров метил- этил- и бутилакрилатов), а также их сополимеров в качестве плёнкообразователей. Полиакрилаты – полимеры сложных эфиров акриловой, метакриловой или цианакриловой кислот общей формулы $(–CH_2–CR'(COOR)–)_n$ (R' = H – акрилаты, R' = CH_3 – ме-

такрилаты, R' = CN – цианакрилаты), термопластичные полимерные материалы, практически наиболее важные представители класса – поли-н-алкилакрилаты и полиметилметакрилат. Как известно [19, 320, 323, 340] в полимеризации применяются радикальные, катионные и анионные инициаторы (катализаторы). При этом различные мономеры полимеризуются только в присутствии катализаторов определенного типа, т.е. обладают значительной селективностью по отношению к типу активных центров, вызывающих их полимеризацию. Большинство мономеров полимеризуется в реакциях под действием катализаторов радикального типа, хотя скорость реакции сильно зависит от природы мономера и катализатора. Вместе с тем мономеры очень чувствительны к катализаторам ионного типа: одни не полимеризуются под действием анионных катализаторов, другие – катионных. Для акрилатов и метакрилатов свойственен катализ радикальной и анионной полимеризации. При этом, поскольку в рамках настоящей работы в акриловый ЛКМ добавляли химически нейтральные наноматериалы, на свойства которых не влияли какие-либо из компонентов самой системы ЛКМ, представляется, что взаимодействие наноматериалов с данными компонентами с формированием структурообразующих центров происходит преимущественно по механизму гетерогенного катализа радикальной полимеризации – цепной реакции, протекающей через образование свободных радикалов [19, 320, 323, 340]. В простейшем случае схема радикальной полимеризации включает три стадии, которым соответствуют нижеследующие элементарные реакции: инициирование (катализ), рост цепи и обрыв цепи. В случае химического катализа эта схема может быть представлена следующим образом [19, 320]:

Инициирование (катализ):

$$\text{Инициатор} \xrightarrow{K_{\text{рас}}} 2R^{\cdot}_{\text{пер}}$$

$$(\mathrm{CH_3})_2\mathrm{C}(\mathrm{CN}) - N = N - (CN)C(CH_3)_2 \rightarrow N_2 + 2(CH_3)_2C^{\cdot}(CN)$$

$$R^{\cdot}_{\text{пер}} + M \xrightarrow{K_{\text{ин}}} R^{\cdot}_1$$

Рост цепи:

$$R^{\cdot}_n + M \xrightarrow{K_{\text{р}}} R^{\cdot}_{n+1}$$

Обрыв цепи:

$$R_n^{\cdot} + R_m^{\cdot} \xrightarrow{K_{\text{рек}}} P_{n+m}$$

$$R_n^{\cdot} + R_m^{\cdot} \xrightarrow{K_{\text{дис}}} P_n + P_m$$

где $К_{рек}$, $К_{дис}$ – константы скорости обрыва путем рекомбинации и диспропорционирования, соответственно.

Помимо приведенных выше, возможно протекание других реакций, например, передача цепи через молекулу мономера:

$$R_n^{\cdot} + M \xrightarrow{K_{\text{м}}} \text{P}_n + M^{\cdot}$$

Через молекулу растворителя:

$$R_n^{\cdot} + HL \xrightarrow{K_S} \text{P}_n H + L^{\cdot}$$

Через молекулу полимера:

$$R_n^{\cdot} + \text{P}_m \xrightarrow{K_{\text{полимер}}} \text{P}_n + \text{P}_m^{\cdot}$$

Через молекулу инициатора:

$$R_n^{\cdot} + C \xrightarrow{K_c} \text{P}_n + C^{\cdot}$$

Возможны также процессы генерации цепи:

$$M^{\cdot} + M \xrightarrow{K_{\text{рМ}}} R_2^{\cdot}$$

$$L^{\cdot} + M \xrightarrow{K_{\text{р}S}} R^{\cdot}$$

Или реакции обрыва по схемам вида:

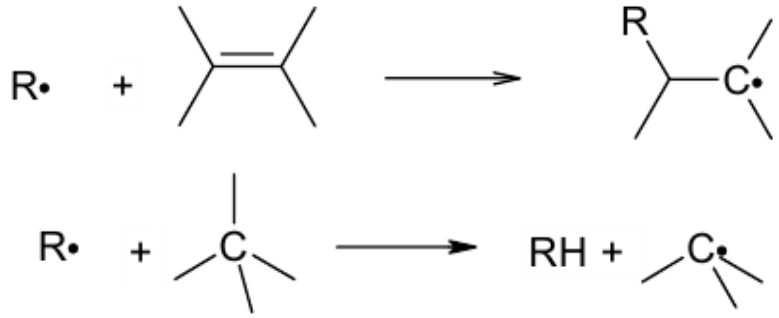
$$2L^{\cdot} \xrightarrow{K_{SS}} \text{неактивный продукт}$$

$$S^{\cdot} + R_m^{\cdot} \xrightarrow{K_{eS}} P_m$$

Протекание радикальной полимеризации также может быть подвержено влиянию примесей в системе, которые могут реагировать с активными свободными радикалами, участвующими в росте полимерной цепи, и влиять на скорость и характер процесса. Данное обстоятельство особенно важно при реализации реакции в промышленных масштабах, где сложно достичь полной чистоты реакционной системы. Также примеси могут иметь как положительное, так и отрицательное влияние на протекание реакции полимеризации. Такие примеси, как ингибиторы, способны замедлить или остановить рост полимерной цепи. Они реагируют

с активными свободными радикалами, участвуют в переносе атомов или групп от свободных радикалов к самим себе, что приводит к образованию неактивных стабильных молекул и ограничению роста полимерной цепи [320].

Инициирование (катализ) радикальной полимеризации – процесс образования свободно-радикальных центров R˙. Вследствие наличия неспаренных электронов на внешних орбитах они характеризуются электрофильными свойствами, способностью атаковать электронные пары π- и даже σ-связей мономера и превращать его в свободный радикал:



Свободные радикалы могут возникнуть в результате действия на системы физических факторов, а также чисто химическим путем – при гомолитическом распаде соединений с относительно невысокими энергиями связи или в результате протекания окислительно – восстановительных процессов. В тоже время степень полимеризации вещества, которая характеризуется длиной цепей полимера, наряду с его структурными особенностями оказывает значительное влияние на физические свойства полимерных соединений.

Известно, что чем длиннее цепи полимера (длина молекул), тем больше у них точек соприкосновения (точек контакта) между соседними молекулами и тем большая требуется сила, чтобы разорвать образовавшиеся между цепями связи [178], в результате чего когезия будет возрастать по мере увеличения длины молекул. Относительно слабые ван-дер-ваальсовые силы (межмолекулярные силы) при большом количестве точек соприкосновения между соседними цепями могут обусловить суммарную прочность на разрыв, не только равную прочности химических связей, но и значительно превосходящую ее.

При определенной длине молекул полимера, степени их ориентации и плот-

ности укладки возможно, что связи между макромолекулами окажутся прочнее химических электровалентных связей. В данном случае при деформации будут разрываться сами цепи полимера, так как наименее прочным звеном всей системы окажутся цепи главных валентностей. Еще большее удлинение цепей, не будет сказываться на прочности полимера, ввиду того, что слабым звеном в теле будут оставаться электровалентные связи. Таким образом, помимо межмолекулярного взаимодействия значительную роль в когезионной прочности полимера играет электровалентное взаимодействие. Увеличение количества межмолекулярных связей в полимере приводит к упрочнению системы. Еще лучший результат достигается при сшивании цепей полимера за счет химического взаимодействия, т.е. образования между цепями электровалентных связей, благодаря чему вся система начинает работать как одно целое, как одна большая молекула [19, 178].

Известно, что предельная длина цепей, обеспечивающая максимальную когезию вещества – разрыв самих цепей или число звеньев в макромолекуле полимера, обеспечивающее наибольшую его прочность (когезию) составляет 600–800 [178]. Эта величина варьируется в зависимости от строения цепей, ее формы, степени параллелизации макромолекул, плотности укладки, степени дисперсности полимера и т.д.

На рисунке 5.12 показано, что прочность полимера на разрыв, с коэффициентом полимеризации 40–80, незначительна. Затем когезия полимера увеличивается пропорционально увеличению длины цепей, поскольку число точек соприкосновения (точек контакта) при постоянстве расстояния между ними есть функция длины цепи – числа звеньев. Кривые, характеризующие изменение когезии для различных полимеров, состоящих их звеньев цепи, в том числе и для изучаемых покрытий в рамках настоящей работы, лежат на заштрихованной площади. Прямая пропорциональность между механической прочностью полимера и длиной молекул соблюдается до коэффициента полимеризации около 250. Затем кривая изгибается, так как на этой зависимости начинают сказываться другие факторы: значительные отклонения действительных молекулярных весов от среднего молекулярного веса, заметная изогнутость цепей и т.д. При коэффициенте поли-

меризации, приблизительно 600–800, наблюдаются максимальные значения. Увеличение данного коэффициента свыше 800 мало отражается на механических свойствах полимера [190].

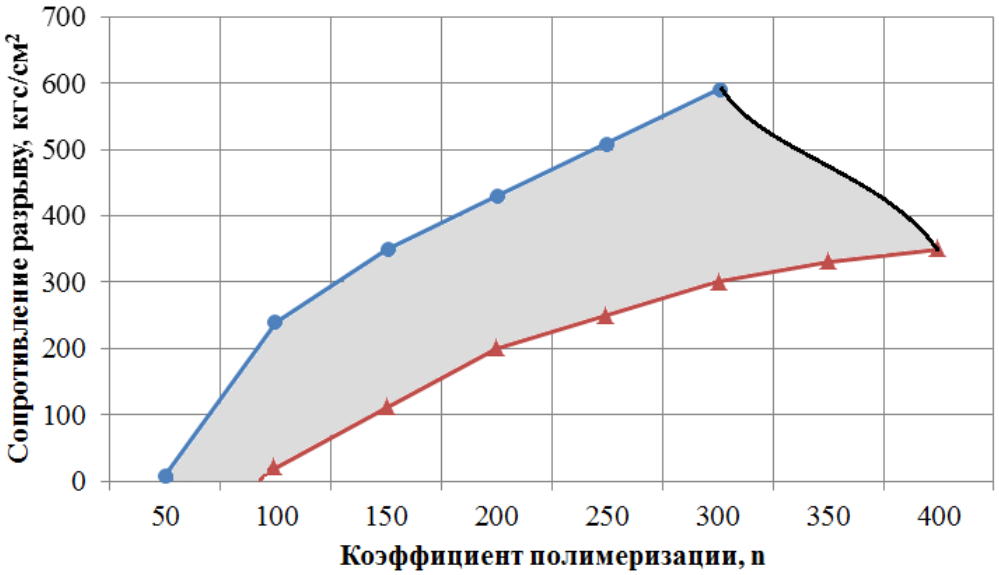


Рисунок 5.12 – Зависимость сопротивления разрыву полимеров от коэффициента полимеризации

Усиление связей между молекулами возможно добиться и в том числе за счет введения в полимер веществ, обладающих более высокой адгезией к молекулам полимера по сравнению с когезией самого вещества. Если в полимере со слабыми межмолекулярными связями упрочнить эти связи, возможно получить эффект увеличения прочности материала при растяжении молекул, поскольку станет возможным получение в системе длительного по времени и высокого по величине напряжения. Таким образом, действие добавок сводится к тому, чтобы удержать полимер в напряженном состоянии (в растянутом виде) [190].

Действие добавок, в случае каталитического механизма гетерогенного типа эффективно тогда, когда адгезия полимера к введенным частицам значительно выше когезии самого полимера. Тем самым, чем выше адгезия тел, тем больше возможностей создать в системе высокое напряжение, т.е. растянуть молекулы (путем ориентации цепей) и тем эффективнее будет действие вводимых добавок.

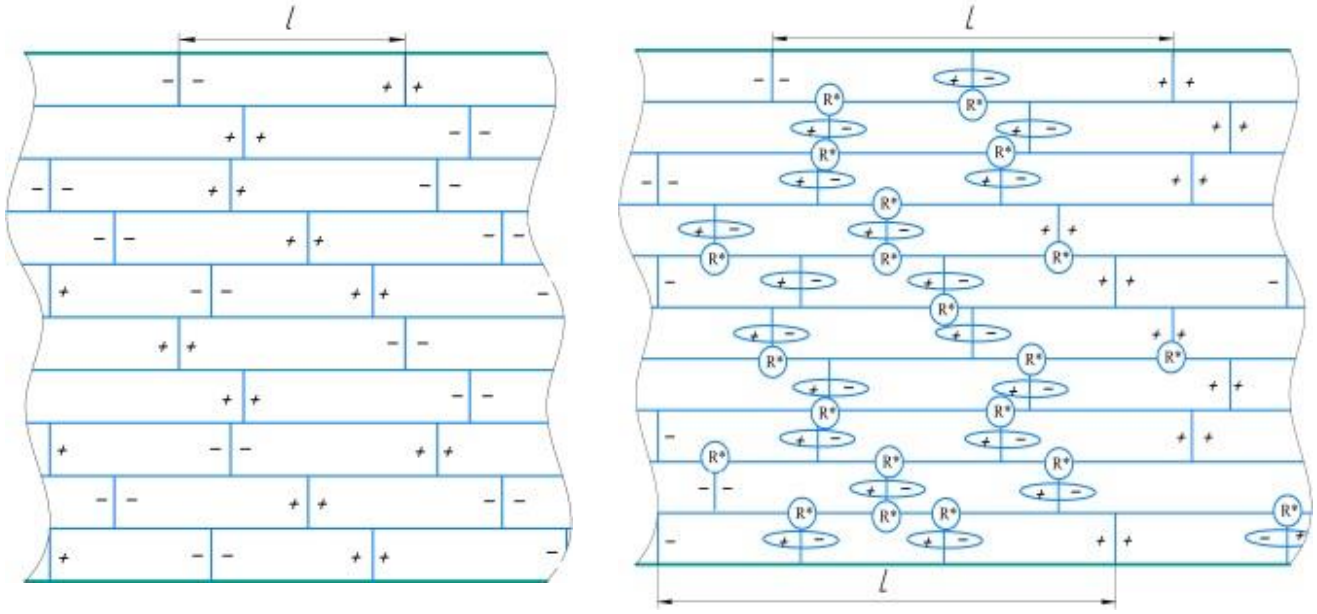
Фиксация напряжения достигается за счет того, что силы адгезии полимера

к частицам добавок значительно больше, чем силы сцепления между самими макромолекулами полимера. Другими словами, процесс введения добавок надо рассматривать как процесс, в результате которого полимер переводится в растянутое (напряженное) состояние, в каком он затем и остается после снятия нагрузки. Если адгезия полимера к частицам модификатора ниже или равна когезионной прочности полимера, такие наполнители не улучшают механические свойства полимера, а иногда, наоборот, даже снижают их.

В соответствии с этим, представлена модель формирования полимерных цепей наноструктурированных лакокрасочных покрытий за счет применения наноматерилов (рисунок 5.13), обеспечивающих улучшение эксплуатационных характеристик, что и было определено в результате экспериментальных исследований. При введении наноматериалов макромолекулы полимера переходят в растянутое (напряженное) состояние, и их длина увеличивается со значения l до значения L, за счет того, что наноматериалы способствуют образованию свободных радикалов, что вызывает протекание катализа гетерогенного типа, инициирующего радикальную полимеризацию лакокрасочного материала. Другими словами, наноматериалы выступают в качестве «зародышеобразователей» (структурообразующих центров), провоцируя удлинение полимерных цепей, что способствует образованию большего количества межмолекулярных связей.

Помимо усиления межмолекулярного взаимодействия в полимерной системе лакокрасочного материала, ее упрочнение происходит и за счет образования между цепями усиленного электровалентного взаимодействия. В данном случае углеродные нанотрубки и наночастицы оксида висмута, за счет своих индивидуализирующих особенностей (повышенные свойства диамагнетизма, высокие проводящие качества и др.), провоцируют поверхностную ориентацию полярных групп молекул полимра [101]. В результате происходит поверхностная ориентация диполей полярных групп, то есть молекулы становятся относительно более ориентированными друг другу. Данный вывод выполнен по результатам испытаний растровой электронной микроскопии и в результате оценки электрических характеристик на аппарате добротности. Таким образом, когезионная прочность

наноструктурированного покрытия увеличивается за счет усиления межмолекулярного и электровалентного взаимодействия.



а б

Рисунок 5.13 – Схема формирования полимерных цепей лакокрасочных покрытий (R^* – образовавшиеся свободные радикалы, участвующие в роли структурообразующих центров; + - – электровалентная связь между анионами и катионами молекул полимера; l – длина молекул полимера до введения наноматериалов; L – длина молекул полимера в результате введения наноматериалов): а – до введения наноматериалов; б – после введения наноматериалов

Электровалентный обмен способствует также увеличению и адгезионного взаимодействия. Повышенная электрическая проводимость, а также увеличение донорно-акцепторного взаимодействия в зоне контакта покрытия и подложки (определенные по результатам растровой электронной микроскопии и испытаний на аппарате добротности), позволяют говорить об увеличении адгезии покрытия с поверхностью металла за счет электрических сил. Вводимые наноматериалы провоцируют поверхностную ориентацию полярных групп полимера, ввиду чего повышенное электровалентное взаимодействие наблюдается не только между молекулами полимера, но и в зоне контакта покрытия и металлической подложки. Таким образом, при контакте покрытия с металлической подложкой происходит

ориентация поверхностных диполей, и поверхность приобретает заряд определенной величины и знака. [101].

При установлении контакта полимерных адгезивов с субстратами различной природы на границе раздела (в данном случае зона контакта покрытия и металла) возникает двойной электрический слой. Этот процесс развивается в соответствии с известными механизмами [101] и является следствием химического взаимодействия адгезива и субстрата – образования донорно-акцепторного взаимодействия. В этом случае устанавливается такое распределение электронной плотности, что суммарный эффект приводит к образованию двойного слоя на границе раздела. При отрыве пленки полимера на одной поверхности преобладают положительные заряды, на другой – отрицательные, что и лежит в основе электрической теории адгезии [101].

Это взаимодействие отображено на рисунке 5.14, который наглядно показывает такую ориентацию полярных групп наноструктурированного полимера вблизи поверхности металла, которая провоцирует повышенное взаимодействие катионов и анионов (донорно-акцепторное взаимодействие), вызывающее образование двойного электрического слоя между покрытием и металлом, что и провоцирует появление адгезионных связей электровалентного характера. Схема на рисунке 5.14 является частной интерпретацией общей модели электровалентного взаимодействия контактирущих поверхностей полимеров с другими телами в соответствии с Н.И. Москвитиным [178].

По совокупности результатов исследований установлено, что вводимые в лакокрасочный материал в малых количествах наноматериалы неорганической природы не изменяют внутримолекулярные групповые связи в основе связующего вещества (не растворимы в полимере) и соответственно не разрушают основу связующего, при этом наноматериалы способствуют переходу макромолекул полимера в растянутое (напряженное) состояние за счет протекания гетерогенного катализа, что инициирует радикальную полимеризацию лакокрасочного материала, т.е. наноматериалы выступают в качестве структурообразующих центров, провоцируя удлинение полимерных цепей, что приводит к образованию большего

количества межмолекулярных связей.

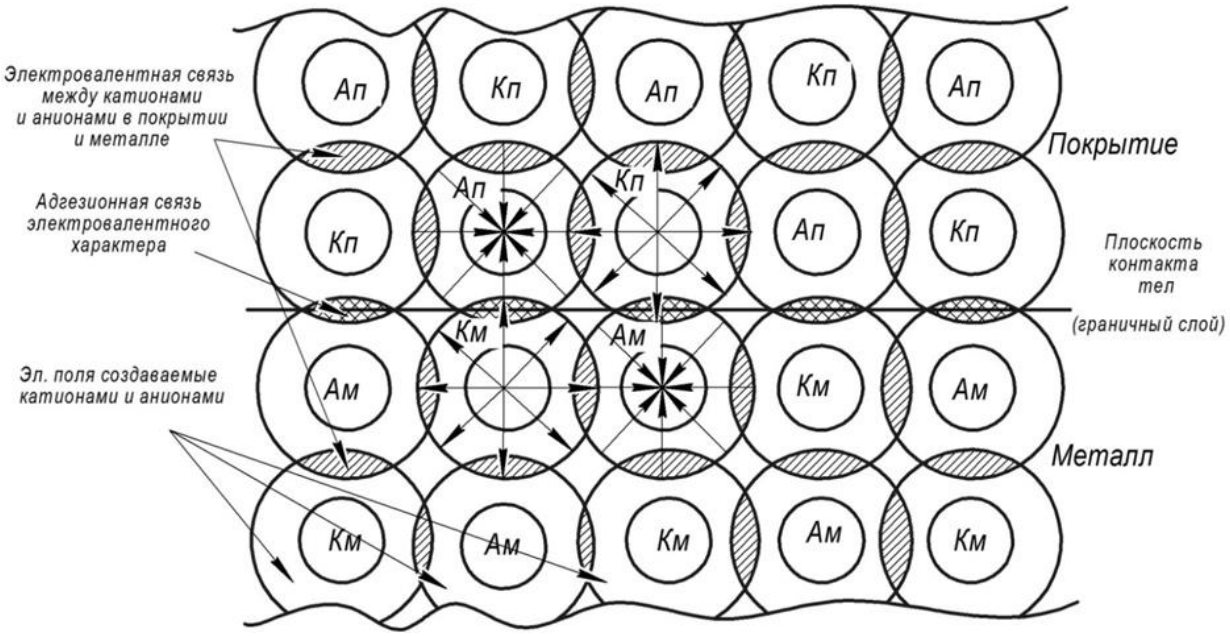


Рисунок 5.14 – Схема электровалентных связей при взаимодействии покрытия и подложки

При взаимодействии с наноматериалами повышение когезионных и адгезионных связей происходит также за счет образования усиленного электровалентного взаимодействия. Применяемые наноматериалы провоцируют поверхностную ориентацию полярных групп молекул полимера (молекулы становятся относительно более ориентированными друг другу). Таким образом, происходит упрочнение системы (повышение когезии) за счет образования между полимерными цепями усиленного электровалентного взаимодействия, а также повышение адгезионного взаимодействия покрытия, за счет увеличения донорно-акцепторных связей в зоне контакта покрытия и металла.

5.5 Выводы к главе 5

В результаты выполненных исследований по методам равновесного набухания, ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии доказано существование оптимального содержания наноматериалов и подтвержден ранее полученный другими методами исследования усиливающий

эффект по улучшению качественных показателей лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций:

1. Наноструктурированное лакокрасочное покрытие с оксидом висмута и углеродными нанотрубками приобретает более сетчатую структуру по отношению к покрытиям без добавок. При введении оксида висмута сетчатость покрытия увеличилась, о чем говорят показатели объемной равновесной степени набухания, которые уменьшились с 0,27 до 0,24 при концентрации наноматериала в составе лакокрасочного материала 0,5–1 % . Более существенное влияние на образование молекулярных связей оказало введение в состав лакокрасочного материала УНТ: показатель объемной равновесной степени набухания уменьшился с 0,27 до 0,22 при концентрации УНТ 0,05 % и до 0,21 при концентрации УНТ 0,1 %.

2. В результате ИК-спектроскопии установлены различия как по наличию полос поглощения в сравниваемых спектрах, так и по их интенсивности в диапазоне 940-400 $см^{-1}$. Отмечено, что в образцах имеет место различие в интенсивности полос деформационных колебаний С–Н монозамещенного бензольного кольца (760, 700 $см^{-1}$). Аналогичная картина просматривается в области проявления валентных колебаний С-О связей в сложноэфирных группах (1200–1240 $см^{-1}$). Обнаруженные изменения полос поглощения в диапазоне от 1500 до 700 $см^{-1}$, характеризуют количество образовавшихся связей при участии пленкообразующего вещества и наноматериалов. Наиболее выраженное различие в ИК-спектрах просматривается в волновой области 450–400 $см^{-1}$, отражающей соединения минеральной составляющей лакокрасочного покрытия, характеризующих пигментную часть и наноматериалы.

3. При проведении растровой электронной микроскопии определено, что покрытия без наноразмерных материалов имеют неплотную глобулярную структуру, однако при введении наноматериалов глобулы переходят в фибриллярное состояние, и происходит активное взаимодействие углеродных нанотрубок с молекулами связующего вещества лакокрасочного материала с образованием структуры по фрактальному механизму. В дальнейшем, при совместном введении оксида висмута и углеродных нанотрубок, наблюдается образование гомогенных

фрактальных структур, равномерно армирующих весь композит. Отмечено также, что при большем содержании углеродные нанотрубки агрегируют, образуя дефекты структуры.

4. В результате исследования покрытий на атомно-силовом микроскопе выявлено, что при модификации оксидом висмута и углеродными нанотрубками поверхность становится более гладкой: нанометровая шероховатость уменьшается с 50–60 нм до 20–30 нм. Причем более существенное уменьшение выступов наблюдается у покрытий на основе лакокрасочных материалов модифицированных углеродными нанотрубками. При совместном введении наночастиц оксида висмута и углеродных нанотрубок количество и величина выступов сводятся к минимуму и параметр нанометровой шероховатости уменьшается до 10–15 нм, что говорит об усиливающем эффекте при совместном введении и соответственно упрочнении покрытия за счет уменьшения размеров углублений и пор.

5. Термомеханические исследования позволили определить, что наноструктурирвоанные лакокрасочные покрытия, при совместном введении в лакокрасочный материал оксида висмута 1 % и УНТ 0,1 %, по сравнению с другими испытанными покрытиями, отличаются повышенной температурой точки перехода в деструктивное состояние, что говорит о высокой термостабильности и термоустойчивости покрытия.

6. Предложен механизм формирования единой пространственной сетчатой структуры защитных покрытий при введении в лакокрасочный материал наночастиц оксида висмута/диоксида кремния совместно с углеродными нанотрубками, который характеризует следующие суждения:

– вводимые в лакокрасочный материал в малых количествах наноматериалы неорганической природы не изменяют внутримолекулярные групповые связи в основе связующего вещества (не растворимы в полимере) и соответственно не разрушают основу связующего, при этом наноматериалы способствуют переходу макромолекул полимера в растянутое (напряженное) состояние за счет протекания гетерогенного катализа, что инициирует радикальную полимеризацию лакокрасочного материала, т.е. наноматериалы выступают в качестве структурообра-

зующих центров, провоцируя удлинение полимерных цепей, что приводит к образованию большего количества межмолекулярных связей;

– при взаимодействии с наноматериалами повышение когезионных и адгезионных связей происходит также за счет образования усиленного электровалентного взаимодействия. Применяемые наноматериалы провоцируют поверхностную ориентацию полярных групп молекул полимера (молекулы становятся относительно более ориентированными друг другу). Таким образом, происходит упрочнение системы (повышение когезии) за счет образования между полимерными цепями усиленного электровалентного взаимодействия, а также повышение адгезионного взаимодействия покрытия, за счет увеличения донорно-акцепторных связей в зоне контакта покрытия и металла.

7. Содержание главы соответствует паспорту специальности 2.1.5 Строительные материалы и изделия, в части пункта:

10. «Разработка новых и совершенствование существующих методов повышения стойкости строительных материалов, изделий и конструкций в условиях воздействия физических, химических и биологических агрессивных сред на всех этапах жизненного цикла».

6 ТЕХНОЛОГИИ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ

6.1 Технологии производства и нанесения наномодифицированных лакокрасочных материалов

По результатам экспериментальных исследований в лабораторных и производственных условиях, составлена таблица 6.1, учитывающая стойкость наноструктурированных покрытий в различных эксплуатационных условиях. Показаны наиболее оптимальные сочетания наноматериалов в лакокрасочном материале и степень улучшения эксплуатационных показателей получаемых наноструктурированных покрытий.

Таблица 6.1 – Эксплуатационные характеристики наноструктурированных покрытий в различных условиях

Эксплуатационная характеристика	**Параметр оценки**	**Показатель эксплуатационной характеристики покрытия**		**Степень улучшения,%**
		Акриловый ЛКМ	**Акриловый ЛКМ с наноматериалами**	
Коррозионная защита	Адгезионная прочность, МПа	2,2–2,4	**4,5–4,8** (УНТ 0,1% Bi_2O_3 1%)	>200%
Огнезащита	Время до воспламенения, с	12–15	**39–44** (УНТ 0,1% Bi_2O_3 1%)	>260%
	Температура воспламенения, С°	110–120	**180–185** (УНТ 0,1% $Bi_2O_3$1%)	>150%
Электрозащита	Тангенс угла диэлектрических потерь	0,017	**0,007** (УНТ 0,1% Bi_2O_3 1%)	>240%
	Электрическая проводимость, Ом	10^{-12}	**<10^{-5}** (УНТ 0,1% Bi_2O_3 1%)	>760%
Тепловая защита	Теплоизолирующая способность, С°	30–32	**1)63–65** **2)65–67** 1.УНТ 0,1% Bi_2O_3 1%	1) >200%; 2) >200%

Эксплуатационная характеристика	**Параметр оценки**	**Показатель эксплуатационной характеристики покрытия**		**Степень улучшения,%**
		Акриловый ЛКМ	**Акриловый ЛКМ с наноматериалами**	
			2.УНТ 0,1% SiO_2 1%	
Радиационная защита	Радиационная загрязненность поверхности, 1) Альфа част./см^2·мин; 2) Бета част./см^2·мин	1) 0,70–0,75; 2) 0,83–0,86	**1) 0,25–0,28; 2) 0,41–0,44** (SiO_2 0,5% Цеолит 1%)	1) до 300%; 2) >200%
Химическая защита	Набухание покрытия	0,27–0,30	**0,18–0,21 (**УНТ 0,1% Bi_2O_3 1%**)**	>150%

Пользуясь данными таблицы 6.1 возможно подобрать определенный тип и сочетание наноматериалов для использования в конкретных условиях эксплуатации лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций. Для разработки составов рекомендуется вводить наноматериалы оксид висмута, диоксид кремния и углеродные нанотрубки и их комбинации в диапазоне 0,1-1 %. Таким образом, разработана линейка составов лакокрасочных материалов с добавками различных наноматериалов, используемых в зависимости от направления исследования. Также разработаны рецептуры и технологические рекомендации (Приложение Б) по приготовлению наномодифицированных лакокрасочных материалов (пат. РФ №2787758) [232], которые могут быть полезны для практического применения для условий эксплуатации строительных металлоконструкций.

Способ получения наномодифицированного лакокрасочного материала для различных условий эксплуатации

Для объектов различного назначения, эксплуатируемых в условиях с высокой коррозионной активностью (холодный, морской климат, агрессивные химические среды и др.), необходимо применение защитных покрытий способных сохранять свои качества длительное время [39, 356].

Для создания долговечных защитных покрытий в условиях эксплуатации с

высокой коррозионной активностью применяют либо порошковые полимерные материалы, либо органические лакокрасочные материалы со специальными добавками. Данные материалы являются дорогостоящими, и/или их применение требует наличия специализированного оборудования [109].

Для снижения себестоимости покрытия целесообразнее применять органические лакокрасочные материалы. А для их обеспечения необходимыми эксплуатационными характеристиками в состав готовых материалов вводят модификаторы, перед непосредственным применением лакокрасочного материала [39, 109]. Однако ввиду сложности получения однородных составов на данном этапе этот способ не имеет широкого применения.

Как было отмечено в первой главе, наномодификаторы способны обеспечить защитное покрытие целым комплексом свойств, оказывающих положительное влияние при незначительных концентрациях в составе материала. А как показали испытания, представленные в третьей, четвертой и пятой главах положительный эффект наблюдается уже до 1 % концентрации в составе материала.

В связи с этим, актуально находить пути снижения себестоимости и трудоемкости получения высокоэффективных защитных покрытий для строительных металлических конструкций, эксплуатируемых в различных условиях, за счет введения в лакокрасочный материал легкосмешивамых совместимых наномодификаторов.

Известные способы создания устойчивых к эксплуатации защитных покрытий имеют ряд недостатков: высокая концентрация наноматериалов, что приводит к увеличению себестоимости покрытия, сложность приготовления и др.

Один из существующих аналогов является «Однослойный антикоррозионный лакокрасочный материал на основе эпоксидного связующего с углеродными нанотрубками (УНТ)» (пат. РФ № 2537001) [225]. В данном изобретении указано, что в эпоксидную смолу или эмаль добавляют суспензию из эпоксидной смолы (15% по массе), УНТ (0,5 % по массе), 2-этоксиэтанол (84,5 % по массе). Все компоненты перемешивают в диспергаторе с применение ультразвука. К недостаткам данного способа относится высокое содержание углеродных нанотрубок, что вли-

яет на стоимость состава, а также сложность в приготовлении состава.

Для повышения эксплуатационной стойкости композиционных материалов, в том числе лакокрасочных покрытий, известен «Суперконцентрат углеродных нанотрубок и способ его получения» (пат. РФ № 2654959) [234]. Сущность заключается в разработке составов и способов их приготовления для различных материалов. Особенностью данного способа является получение совместимых и легко смешиваемых с различными композиционными материалами составов, повышающими эксплуатационную стойкость материалов, получаемых на их основе, при малых содержаниях углеродных нанотрубок.

Известно «Антикоррозионное покрытие с углеродными нанотрубками, заполненными цинком» (пат. РФ № 2312874) [219]. Сущность изобретения заключается в получении лакокрасочного материла, содержащего углеродные нанотрубки в количестве 40–86 % от объема, заполненных цинком. Введение цинка в углеродные нанотрубки проводится методом расплавленных металлов, что является трудоемким процессом, требующим наличие специального оборудования. К недостаткам также относится то, что объем углеродных нанотрубок в лакокрасочном материале составляет 40–86 %, что существенно повышает себестоимость получаемого покрытия и сложность получения однородных составов.

В связи с проведенным анализом известных способов получения покрытий с повышенной долговечностью была поставлена задача – снизить трудоемкость приготовления модифицированного лакокрасочного материала и повысить эксплуатационную стойкость получаемых покрытий.

Поставленная задача достигается введением в лакокрасочный материал на основе акриловых сополимеров составов на основе наночастиц оксида висмута, в количестве 1 % от массы лакокрасочного материала, и углеродных нанотрубок, в количестве 0,1 % от массы лакокрасочного материала.

Введение данных добавок в состав ЛКМ на основе акриловых сополимеров позволяет добиться усиливающего эффекта по отношению большинства важнейших характеристик получаемого лакокрасочного покрытия, отвечающих за противокоррозионную защиту в различных условиях эксплуатации строительных ме-

таллоконструкций: адгезионная прочность, прочность к истиранию, химическая стойкость, огнестойкость и др.

Как показали проведенные ранее испытания, применяемые добавки являются легко смешиваемыми механическим способом с акриловым лакокрасочным материалом, и в сочетании позволяют добиться усиливающего эффекта.

Ниже представлена технологическая карта (таблица 6.2) по приготовлению наномодифицированного лакокрасочного материала с оксидом висмута и УНТ.

Таблица 6.2 – Технологическая карта по приготовлению наномодифицированного лакокрасочного материала

Наименование операции	**Описание**	**Оборудование, инструмент**	**Материалы**	**Условия**
1.Введение наноматериала	Введение в 10–15 % от общего количества лакокрасочного материала состава с Bi_2O_3 1 % , масс.	Мерная емкость, дозатор, аналитические весы	Акриловый ЛКМ, состав с Bi_2O_3	Проводят в помещении или на открытом воздухе при температуре не ниже 18 °С
2. Смешение	Смешение нанооксида висмута в ЛКМ до однородности	Мерная емкость, Перемешивающее устройство с насадкой	Акриловый ЛКМ, состав с Bi_2O_3	Частота вращения устройства 500–2000 об/мин, диаметр насадки 300–100 мм (в зависимости от частоты вращения) время 10–15 мин, температуре не ниже 18 °С
3. Контроль качества	Оценка однородности смешения в соответствии со способом оценки равномерности смешения ЛКМ с наноматериалами и ГОСТ 31973	Мерная емкость, оснастка для взятия проб, прибор для оценки электрических характеристик, прибор для определения степени перетира	Акриловый ЛКМ (с Bi_2O_3)	Электрическое сопротивление ЛКМ не менее 10^8 Ом/м. Размер агрегатов ≤ 15 мкм, температуре не ниже 18 °С. При необходимости увеличить время смешения
4. Введение	Введение в ЛКМ,	Мерная емкость,	Акриловый	Проводят в помещении

Наименование операции	Описание	Оборудование, инструмент	Материалы	Условия
наноматериала	полученный после п.3 состава с УНТ 0,1%, масс.	дозатор, аналитические весы	ЛКМ (с Bi_2O_3), УНТ ТМ 204	или на открытом воздухе при температуре не ниже 18 °С
5. Смешение	Смешение УНТ в ЛКМ полученным после п.3 до однородности	Мерная емкость, Перемешивающее устройство с насадкой	Акриловый ЛКМ (с Bi_2O_3), УНТ ТМ 204	Частота вращения устройства 500–2000 об/мин, диаметр насадки 300–100 мм (в зависимости от частоты вращения) время 10–15 мин, температуре не ниже 18 °С
6. Контроль качества	Оценка однородности смешения в соответствии со способом оценки равномерности смешения ЛКМ с наноматериалами и ГОСТ 31973	Мерная емкость, оснастка для взятия проб, прибор для оценки электрических характеристик, прибор для определения степени перетира	Акриловый ЛКМ (с Bi_2O_3 и УНТ)	Электрическое сопротивление ЛКМ не менее 10^8 Ом/м. Размер агрегатов ≤ 15 мкм, температуре не ниже 18 °С При необходимости увеличить время смешения
7. Окончательное смешение	Смешение полученного ЛКМ после п.5 с общим объемом ЛКМ до однородности	Мерная емкость, Перемешивающее устройство с насадкой	Акриловый ЛКМ (с Bi_2O_3 и УНТ), Акриловый ЛКМ	Частота вращения устройства 500–2000 об/мин, диаметр насадки 300–100 мм (в зависимости от частоты вращения) время 10–15 мин, температуре не ниже 18 °С
8. Контроль качества	Оценка однородности смешения в соответствии со способом оценки равномерности смешения ЛКМ с наноматериалами и ГОСТ 31973	Мерная емкость, оснастка для взятия проб, прибор для оценки электрических характеристик, прибор для определения степени перетира	Акриловый ЛКМ (с Bi_2O_3 и УНТ)	Электрическое сопротивление ЛКМ не менее 10^8 Ом/м. Размер агрегатов ≤ 15 мкм, температуре не ниже 18 °С При необходимости увеличить время смешения

Весь процесс приготовления в соответствии с операциями возможно описать следующим образом:

– в 10–15 %, от необходимого количества лакокрасочного материала, вводят состав с наночастицами оксида висмута, в количестве 1 % по массе, от общей необходимой массы лакокрасочного материала, и перемешивают до однородности механическим смешиванием при высокой частоте вращения;

– в полученный объем лакокрасочного материала с оксидом висмута, вводят концентрат на основе углеродных нанотрубок, в количестве 0,1 % по массе, от общей необходимой массы лакокрасочного материала, и перемешивают до однородности механическим смешиванием при высокой частоте вращения;

– полученный лакокрасочный материал, с равномерно смешенными в нем оксидом висмута и УНТ, добавляют в общий объем лакокрасочного материала и перемешивают до однородности механическим смешиванием при высокой частоте вращения;

– после каждого этапа смешивания лакокрасочного материала с наноматериалами оценивают качество равномерности смешения компонентов в соответствии с методиками, описанными в разделе 3.5.

Наномодифицированный лакокрасочный материал рекомендован к использованию для строительных металлических конструкций, работающих в различных эксплуатационных условиях при воздействии механических, химических, атмосферных и других нагрузок.

Способ получения лакокрасочного материала устойчивого к радиации

Для различных строительных металлических конструкций, эксплуатируемых в условиях воздействия ионизирующих излучений, проблема радиационной защиты является особо важной. Для этой цели применяются различные покрытия с добавлением специальных модификаторов [98]. А с появлением новых наноматериалов и компонентов становится возможным создание защитных покрытий с большим количеством эксплуатационных характеристик.

Однако, в настоящее время исследования влияния наноразмерных добавок

на радиационные характеристики лакокрасочных покрытий не имеют широкого распространения, поэтому решение данного вопроса остается актуальным. Существующие модифицированные покрытия для радиационной защиты недостаточно эффективны или сложны в получении. Введение распространенных добавок, обеспечивающих высокий уровень радиационной защиты, таких как ПВХ и полиэтилен – небезопасно, в связи с высоким уровнем их токсичности.

Одна из известных лакокрасочных композиций для защиты от радиации (патент РФ №2194732) [218], которая относится к составам для получения пленочных покрытий, применяемых для различных поверхностей, подлежащих защите от ионизирующего излучения. Данный лакокрасочный материал содержит полистирол блочный марки ПСБ (8,9-12,4% по массе), о-ксилол (39,7-45,1% по массе), отходы оптического стекла (45,8-47,6% по массе) и дибутилфталат (0,2-0,3% по массе). Процесс изготовления такого материала состоит в растворении полистирола в о-ксилоле, добавлении дибутилфталата и молотых отходов оптического стекла. Далее все компоненты перемешивается в течение определенного времени, после чего добавляется оставшееся количество раствора полистирола и происходит повторное перемешивание. Однако, применение данного изобретения отличается высокой трудоемкостью приготовления состава и отсутствием оценки степени защиты от ионизирующих излучений.

Ещё одним из известных является радиационностойкий кремнийорганический лак (заявка на пат. №2019117256). Такой состав предназначен для нанесения на радиаторы терморегулирования космических аппаратов. Получаемое покрытие обладает высокой стойкостью к различным видам радиации. Чтобы приготовить состав в лак КО–921 добавляют 3 % по массе наночастиц диоксида кремния. Однако данный состав является слишком узким для применения - для пропитки стеклянной оплетки кабелей и проводов, в виде нагревостойкого покрывного и пропиточного средства. Также такой лак дорогостоящий, в виду того, что предусмотрено введение слишком большого количества наноматериалов.

В связи с проведенным анализом известных способов получения радиационностойких покрытий, была поставлена задача – повысить устойчивость к ради-

ационным загрязнениям и снизить трудоемкость приготовления лакокрасочного материала устойчивого к радиации.

Задача решалась применением при приготовлении лакокрасочного материала на основе акриловых сополимеров, в который, перед непосредственным применением, вводят наночастицы диоксида кремния (0,5 % масс. от количества лакокрасочного материала) и цеолит (1 % масс. от количества лакокрасочного материала). Как показали результаты экспериментальных исследований, представленные в главе 4, введение данных добавок в состав ЛКМ на основе акриловых сополимеров позволяет добиться усиливающего эффекта, выраженного в повышенной устойчивости покрытия к воздействию радиационных загрязнений. Также получаемое покрытие отличается повышенными физико-механическими свойствами.

Ниже представлена технологическая карта (таблица 6.3) по приготовлению модифицированного лакокрасочного материала с наночастицами диоксида кремния и цеолитом.

Таблица 6.3 – Технологическая карта по приготовлению модифицированного лакокрасочного материала устойчивого к радиации

Наименование операции	**Описание**	**Оборудование, инструмент**	**Материалы**	**Условия**
1.Введение наноматериала	Введение в 10–15 % от общего количества лакокрасочного материала состава с SiO_2 0,5 %, масс.	Мерная емкость, дозатор, аналитические весы	Акриловый ЛКМ, состав с SiO_2	Проводят в помещении или на открытом воздухе при температуре не ниже 18 °С
2. Смешение	Смешение нанодиоксида кремния в ЛКМ до однородности	Мерная емкость, Перемешивающее устройство с насадкой	Акриловый ЛКМ, состав с SiO_2	Частота вращения устройства 500–2000 об/мин, диаметр насадки 300–100 мм (в зависимости от частоты вращения) время 10–15 мин, темп. не ниже 18 °С
3. Контроль	Оценка однородно-	Мерная емкость,	Акриловый	Электрическое сопро-

Наименование операции	Описание	Оборудование, инструмент	Материалы	Условия
качества	сти смешения в соответствии со способом оценки равномерности смешения ЛКМ с наноматериалами и ГОСТ 31973	оснастка для взятия проб, прибор для оценки электрических характеристик, прибор для определения степени перетира	ЛКМ (с SiO_2)	тивление ЛКМ не менее 10^8 Ом/м. Размер агрегатов ≤ 15 мкм, температуре не ниже 18 °С. При необходимости увеличить время смешения
4. Введение наноматериала	Введение в ЛКМ, полученный после п.3 цеолита в виде наполнителя 1 %, масс.	Мерная емкость, дозатор, аналитические весы	Акриловый ЛКМ (с SiO_2), цеолит	Проводят в помещении или на открытом воздухе при температуре не ниже 18 °С
5. Смешение	Смешение цеолита в ЛКМ полученном после п.3 до однородности	Мерная емкость, Перемешивающее устройство с насадкой	Акриловый ЛКМ (с SiO_2), цеолит	Частота вращения устройства 500–2000 об/мин, диаметр насадки 300–100 мм. (в зависимости от частоты вращения) время 10–15 мин, темп. не ниже 18 °С
6. Контроль качества	Оценка однородности смешения в соответствии со способом оценки равномерности смешения ЛКМ с наноматериалами и ГОСТ 31973	Мерная емкость, оснастка для взятия проб, прибор для оценки электрических характеристик, прибор для определения степени перетира	Акриловый ЛКМ (с SiO_2 и цеолитом)	Электрическое сопротивление ЛКМ не менее 10^8 Ом/м. Размер агрегатов ≤ 15 мкм, температуре не ниже 18 °С При необходимости увеличить время смешения
7. Окончательное смешение	Смешение полученного ЛКМ после п.5 с общим объемом ЛКМ до однородности	Мерная емкость, Перемешивающее устройство с насадкой	Акриловый ЛКМ (с SiO_2 и цеолитом), Акриловый ЛКМ	Частота вращения устройства 500–2000 об/мин, диаметр насадки 300–100 мм (в зависимости от частоты вращения) время 10–15 мин, температуре не ниже 18 °С

Наименование операции	Описание	Оборудование, инструмент	Материалы	Условия
8. Контроль качества	Оценка однородности смешения в соответствии со способом оценки равномерности смешения ЛКМ с наноматериалами и ГОСТ 31973	Мерная емкость, оснастка для взятия проб, прибор для оценки электрических характеристик, прибор для определения степени перетира	Акриловый ЛКМ (с Bi_2O_3 и УНТ)	Электрическое сопротивление ЛКМ не менее 10^8 Ом/м. Размер агрегатов ≤ 15 мкм, температуре не ниже 18 °С При необходимости увеличить время смешения

Весь процесс приготовления в соответствии с операциями таблицы 6.6 возможно описать следующим образом:

– в 10–15 %, от необходимого количества лакокрасочного материала, вводят состав с наночастицами диоксида кремния, в количестве 0,5 % по массе, от общей необходимой массы лакокрасочного материала, и перемешивают до однородности механическим смешиванием при высокой частоте вращения;

– в полученный объем лакокрасочного материала с оксидом висмута, вводят цеолит в виде наполнителя, в количестве 1 % по массе, от общей необходимой массы лакокрасочного материала, и перемешивают до однородности механическим смешиванием при высокой частоте вращения;

– полученный лакокрасочный материал, с равномерно смешенными в нем диоксидом кремния и цеолитом, добавляют в общий объем лакокрасочного материала и перемешивают до однородности механическим смешиванием при высокой частоте вращения;

– после каждого этапа смешивания лакокрасочного материала с добавками оценивают качество равномерности смешения компонентов в соответствии с методиками, описанными в разделе 3.5.

Лакокрасочный материал для защиты от радиации может быть рекомендован для использования в защитных лакокрасочных акриловых композициях, работающих в условиях с высоким содержанием радиационных загрязнений, а также

при совместном влиянии механических нагрузок.

Технологический процесс создания наноструктурированных лакокрасочных покрытий

Модернизация технологических линий по производству наномодифицированных лакокрасочных материалов заключается во введении технологических операций по добавлению наноматериалов, последовательность и описание которых представлено в разработанных технологических картах (рисунок 6.1).

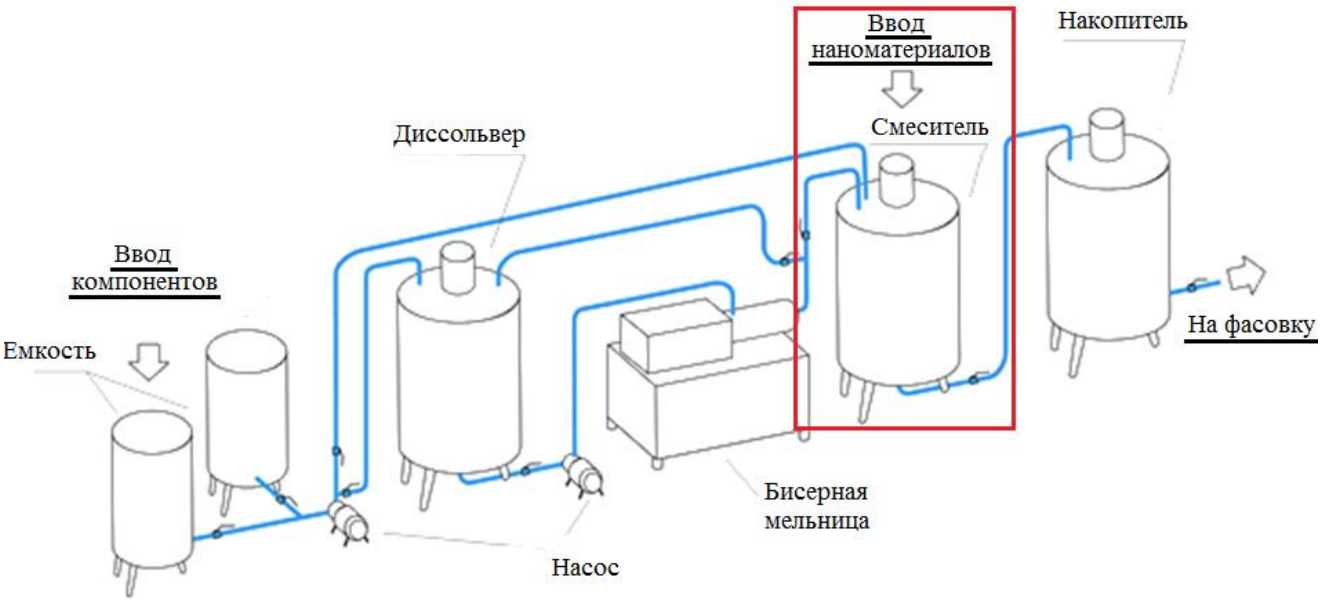


Рисунок 6.1 – Технологическая линия по производству наномодифицированных лакокрасочных материалов

Технологический процесс создания наноструктурированных покрытий на строительных металлических коснтрукциях состоит из следующих основных последовательных этапов и представлен в виде технологической карты (таблица 6.4) [252]:

1. Расчет площади окрашивания и количества необходимого объема лакокрасочных материалов по соответствующим методикам [279, 283];

2. Выбор необходимого вида грунта совместимого с наномодифицированной эмалью, применяемой в системе покрытия, в соответсвии с ГОСТ 32290-2015;

3. Приготовление выбранного типа модифицированного грунта в соответствии с технической инструкцией, и его нанесение на предварительно подготов-

ленную окрашиваемую поверхность строительных металлоконструкций;

4. Приготовление наномодифицированной эмали в соответствии с вариантами технологических карт (см. таблицы 6.2, 6.3);

5. Нанесение наномодифицированной эмали, в два-три слоя на предварительно подготовленную поверхность строительных металлоконструкций;

6. Контроль качества полученного покрытия.

Таблица 6.4 – Технологическая карта создания наноструктурированных лакокрасочных покрытий на поверхностях строительных металлических коснтрукций

Наименование операции	**Описание**	**Оборудование, инструмент**	**Материалы**	**Условия**
1. Расчет ЛКМ	Расчет необходимого количества ЛКМ, исходя из площади окрашивания	–	–	–
2. Подготовка поверхности	Очистка поверхности от загрязнений, удаление продуктов коррозии и масляных загрязнений, удаление неплотно прилегающего к основе старого лакокрасочного покрытия	Шлифовальный инструмент	Вода, ветошь, абразивные материалы	Проводят в помещении или на открытом воздухе при температуре не ниже 5°С
3. Обезжиривание	Обезжиривание поверхностей, подлежащих окрашиванию	Ветошь	Обезжириватель	Проводят в помещении или на открытом воздухе при температуре не ниже 5°С
4. Грунтование	Нанесение модифицированного грунта в два–три слоя на окрашиваемую поверхность	Окрасочный пистолет, компрессор	Грунт, (отвердитель и разбавитель при необходимости)	1) Проводить в помещении при температуре (5-30)°С и относительной влажности не более 80%. 2) Приготовление ЛКМ в соответствии с технической документацией. 3) Диаметр сопла окрасочного пистолета 1,6-1,8 мм, рабочее давление 0,3-0,5 МПа

Наименование операции	Описание	Оборудование, инструмент	Материалы	Условия
5. Сушка	Сушка грунтовочного слоя	–	–	Время и температура сушки в соответствии с технической инструкцией к ЛКМ
6. Нанесение наномодифицированной эмали	Нанесение приготовленной наномодифицированной эмали на окрашиваемую поверхность в два–три слоя в сооответствии с пат. РФ №2787758 и таблицы 6.1	Окрасочный пистолет, компрессор	Наномодифицированная эмаль, отвердитель, разбавитель	1) Проводить при температуре (5–30) °С и относительной влажности не более 75 %. 2) Приготовление нанoЛКМ (по объему) эмаль:отвердитель:разбавитель = 4: 1:1.6). 3) Диаметр сопла окрасочного пистолета 1,3–1,5 мм, рабочее давление 0,3–0,5 МПа
7. Сушка	Сушка наноструктурированного покрытия	–	–	24 ч при температуре (20±2)°С
8. Контроль качества	Контроль качества полученного наноструктурированного покрытия неразрушающими методами контроля	Магнитный толщиномер покрытий, устройство для определения диэлектрических характеристик	–	Органолептическая оценка покрытия, оценка толщины (ГОСТ 31993-2013) и диэлектрических характеристик покрытий (пат. РФ № 2792698, 2778798)

Технологический процесс осуществляется с учетом применения вариантов наномодифицированных лакокрасочных материалов, представленных в таблице 6.1 и с учетом применения разработанных способов оценки качества материалов и покрытий неразрушающими методами контроля (пат. РФ № 2792698, 2778798). Представленный технологический процесс показан на примере применения двухслойной акриловой системы грунт-эмаль, в которой применяются модифицированные грунт и эмаль. Технологический процесс может быть использован в организациях занимающихся производством и окрашиванием строительных металлоконструкций, а также при их ремонтном окрашивании.

6.2 Применение неразрушающих методов контроля для оценки состояния лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций

В связи с тем, что большинство методов, с помощью которых эффективно возможно определить физико-механические и защитные свойства покрытий, являются разрушающими методами контроля, то они носят исключительно экспериментальный характер, и на практике не применимы. Поэтому разработка для практического применения неразрушающих методов контроля является актуальной задачей для области экспертизы защитных покрытий строительных металлоконструкций.

В соответствии с разработанным способом оценки состояния защитных покрытий по диэлектрическим характеристикам (пат. РФ № 2778798) [241], методика которого описана в главе 3, проведены испытания, результаты которых представлены в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Изменение свойств и характеристик лакокрасочных покрытий в процессе старения

Срок эксплуатации покрытия, лет	**Добротность**	**Емкость, пФ**	**Тангенс угла диэлектрических потерь**	**Диэлектрическая проницаемость**	**Адгезия, балл**	**Твердость по карандашу**	**Площадь микротрещин ЛКП, мм^2, (на участке 0,25 мм^2)**
20	46	23,1	0,028	15,67	2	5Н	0,027
7	50	23,3	0,026	15,59	1	3Н	0,004
5	55	25,3	0,024	15,02	1	3Н	0,0015
1	60	25,8	0,022	14,87	0	2Н	не наблюдается
0	65	27	0,021	14,51	0	2Н	не наблюдается

Исследования лакокрасочных покрытий, на примере акриловых лакокрасочных материалов, позволили установить закономерности изменения диэлектрических характеристик (добротность, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь) лакокрасочных покрытий в процессе их старения, а

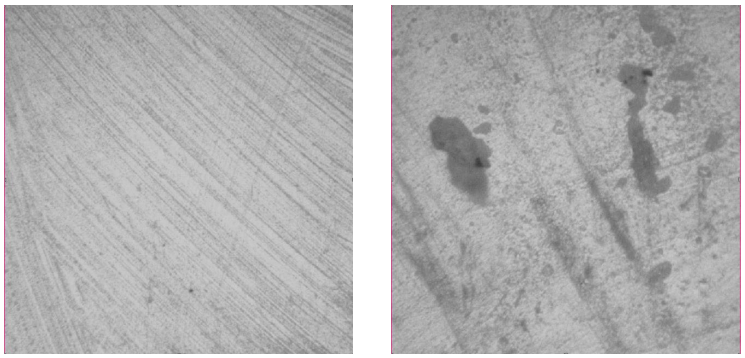
также установить взаимосвязь изменения диэлектрических характеристик с адгезией, твердость покрытий, а также с площадью микротрещин на покрытии.

При старении лакокрасочного покрытия наблюдается снижение показателя добротности и емкости. Показатель тангенса угла диэлектрических потерь повышается с 0,021 у нового покрытия до 0,028 у покрытия сроком эксплуатации 20 лет. Аналогичным образом повышается диэлектрическая проницаемость с 14,51 до 15,67. Повышение значений тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости характеризует улучшение проводящих качеств покрытий, что связано с образованием микротрещин в покрытии в процессе старения, и что влияет на физико-механические и другие свойства.

В связи с этим, у аналогичных образцов покрытий определены адгезия и твердость: в процессе старения адгезия покрытия снижается с 0 баллов, у нового покрытия, до 2 баллов, у покрытия сроком эксплуатации 20 лет. Показатель твердости повышается с 2Н до 5Н соответственно, что характеризует старение и постепенную потерю эластичности покрытия, что вызывает его хрупкость и образование микротрещин.

В виду этого на оптическом микроскопе при фиксированном увеличении исследованы поверхности лакокрасочных покрытий и выявлено образование дефектов поверхностей в процессе их старения, после 5 лет эксплуатации и более (рисунок 6.2). Наличие дефектов определялось по сумме их площадей и выражалось площадью микротрещин в покрытии в мм^2. Таким образом, подтверждено, что в процессе старения лакокрасочного покрытия на основе акриловых сополимеров происходит изменение диэлектрических характеристик покрытий, сопровождающихся в ухудшении показателей адгезии, увеличении твердости, количестве микротрещин в покрытии.

В результате проведенных испытаний построен график зависимостей изменения добротности и площади микротрещин на лакокрасочном покрытии от срока его эксплуатации (рисунок 6.3). Полученные зависимости позволяют установить изменение указанных параметров в процессе старения лакокрасочного покрытия на основе акриловых лакокрасочных материалов.



а б

Рисунок 6.2 – Поверхность лакокрасочного покрытия при рассмотрении оптическим микроскопом (50х): а – 0 лет эксплуатации; б – 20 лет эксплуатации

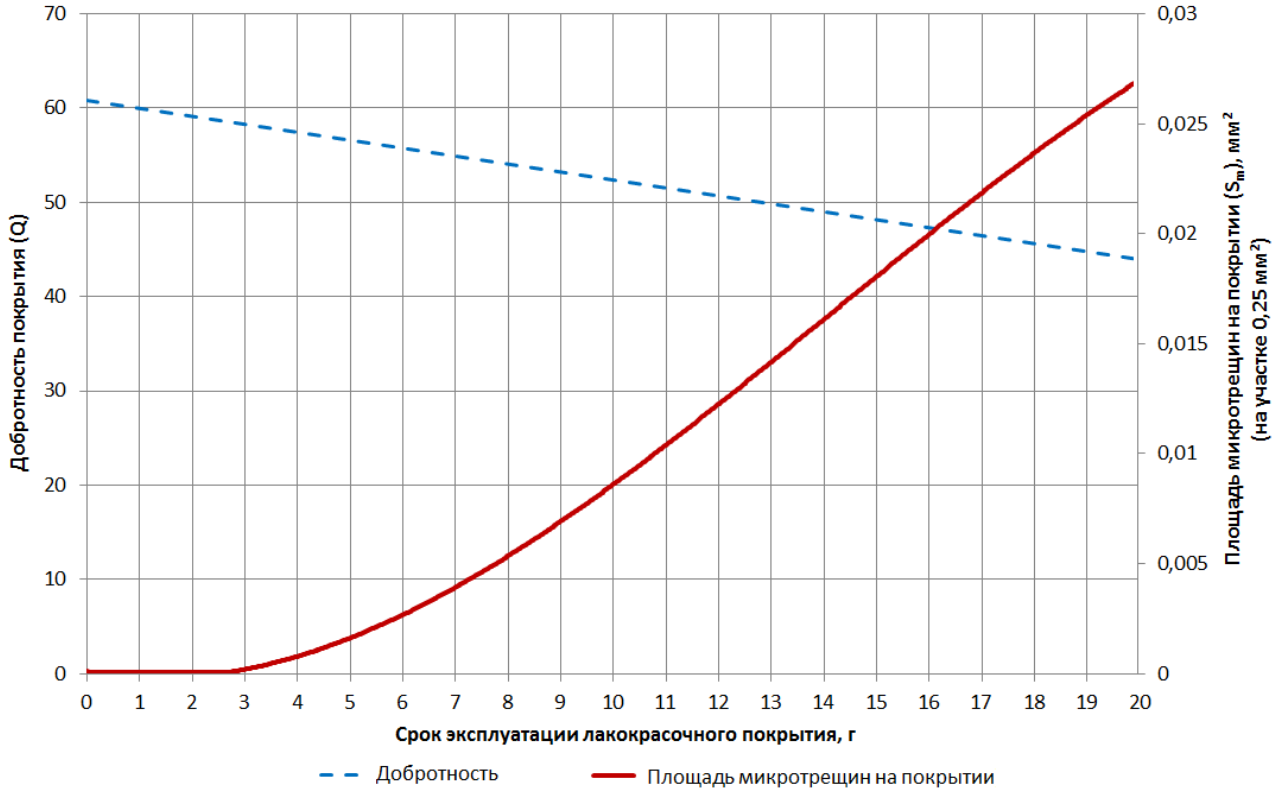


Рисунок 6.3 – Зависимости изменения добротности и площади микротрещин на лакокрасочном покрытии от срока его эксплуатации

Аналогичным образом испытаны наноструктурированные покрытия при совместном введении оксида висмута 1 % и углеродных нанотрубок 0,1 %. Искусственное старение образцов в муфельной печи и их последующее испытание согласно ГОСТ 9.401-2018 проводилось в аналогичной последовательности. Таблица 6.6 отображает результаты этих испытаний, которые характеризуют высокие

показатели свойств покрытий после 100 часов теплового воздействия. Данный факт означает, что покрытия успешно сохраняют свои характеристики, соответствующие требованиям для эксплуатации в строительных металлоконструкциях.

Таблица 6.6 – Изменение свойств и характеристик наноструктурированных лакокрасочных покрытий ($Bi_2O_3$1 % + УНТ 0,1 %) в процессе старения

Выдержка в камере при температуре 60 °С, ч	Адгезионная прочность, МПа	Доброт-ность	Тангенс угла диэлектрических потерь	Диэлектрическая проницаемость
100	3,5	130	0,013	16,76
50	3,9	133	0,01	16,85
10	4,1	137	0,008	17,02
0	4,2	140	0,007	17,31

Сопоставление значений электрических характеристик с твердостью, адгезией и площадью микротрещин на лакокрасочном покрытии позволяет установить текущее состояние покрытия, способствует определению его срока службы, а также может послужить вспомогательным фактором при принятии решения о целесообразности ремонта покрытия металлоконструкций.

Разработанный способ оценки состояния защитных покрытий по диэлектрическим характеристикам (пат. РФ № 2778798) [245] является применимым только в лабораторных условиях. В виду этого для расширения области применения неразрушающих методов контроля защитных покрытий разработан способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий (пат. РФ № 2792698) [237], методика которого описана в главе 3.

Данный способ, основан на применении электроизмерительного прибора мегаомметр, позволяющий оценить состояние покрытий по значениям их электрического сопротивления и сопоставлению значений с известными значениями физико-механических и других свойств. Оценка состояния покрытий данным способом, является ценным и эффективным техническим решением, в связи с тем, что позволяет установить текущее состояние покрытий строительных металлоконструкций с применением портативного прибора в условиях эксплуатации, путем не-

разрушающего воздействия. Это позволяет оценить состояние покрытия на всех этапах его эксплуатации, предварительно определить срок дальнейшей службы, что служит вспомогательным фактором при принятии решения о целесообразности ремонта покрытия.

Таким образом, у образцов покрытий, различного срока эксплуатации (0–20 лет) проведена оценка электрического сопротивления, а полученные значения сопоставлены с адгезией, твердостью и площадью микротрещин (таблица 6.7). По результатам определено, что в процессе старения покрытия снижается его электрическое сопротивление с 115 кОм, в начале эксплуатации, до 83 кОм, после 20 лет эксплуатации, что сопоставимо со снижением адгезии, увеличением твердости и площади микротрещин на покрытии.

Таблица 6.7 – Изменение свойств и характеристик защитных акриловых покрытий в процессе старения

Срок эксплуатации покрытия, лет	**Электрическое сопротивление, кОм (при напряжении 1кВ)**	**Адгезия, балл**	**Твердость по карандашу**	**Площадь микротрещин ЛКП, мм^2 (на участке 0,25 мм^2)**
20	83	2	5Н	0,027
7	92	1	3Н	0,004
5	101	1	3Н	0,0015
1	110	0	2Н	не наблюдается
0	115	0	2Н	не наблюдается

Полученные зависимости (рисунок 6.4) позволяют установить изменение указанных параметров в процессе эксплуатации и старения защитного покрытия на основе акриловых лакокрасочных материалов.

Сопоставление значений электрических характеристик с твердостью, адгезией и площадью микротрещин на лакокрасочном покрытии позволяет установить текущее состояние покрытия, способствует определению его срока службы, а также может послужить вспомогательным фактором при принятии решения о целесообразности ремонта покрытия металлоконструкций.

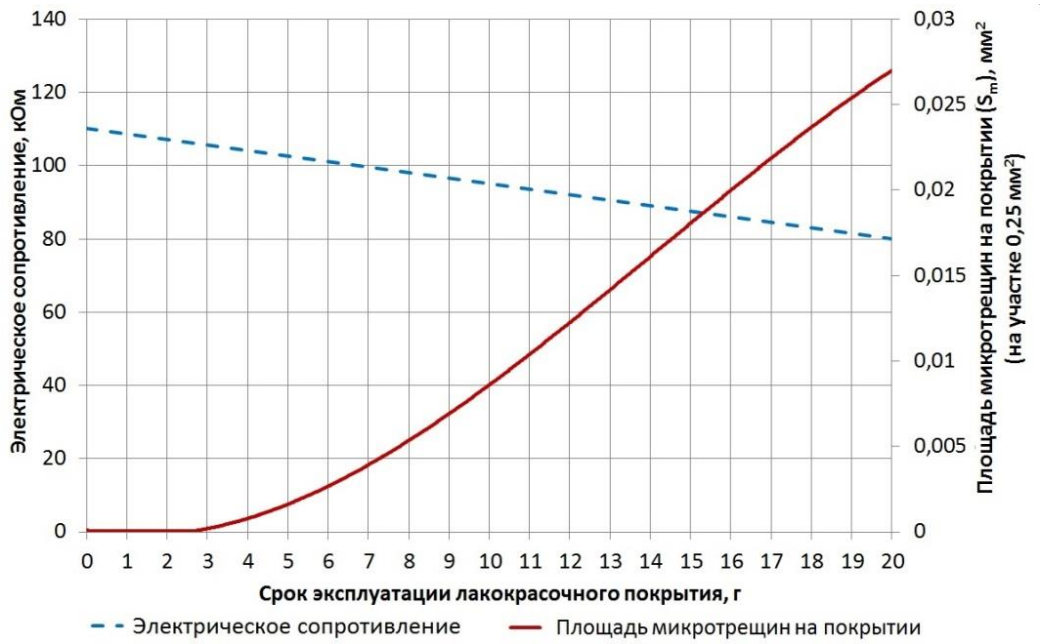


Рисунок 6.4 – Зависимости изменения электрического сопротивления и площади микротрещин на покрытии от срока его эксплуатации

По результатам вышеприведенных исследований совместно с организациями сферы технического контроля и экспертизы (ООО «Сибтэксис» и ООО НПЦ «Техсервис») апробирован в производственных условиях разработанный способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий, который впоследствии одобрен и принят ими к использованию. По заключениям данных организаций, разработанный способ может быть эффективен в организациях, занимающихся окрашиванием и контролем качества защитных покрытий строительных металлических конструкций зданий и сооружений, экспертизой и выездной диагностикой защитных покрытий (Приложение В).

6.3 Интегральная оценка эффективности применения наномодифицированных лакокрасочных материалов

Оценка эффективности применения наномодифицированных лакокрасочных материалов проводилась по результатам выполненных исследований [2, 190]. Таким образом, определены наиболее оптимальные для применения наноматериалы и их сочетание. Для оценки эффективности в различных условиях эксплуата-

ции принят коэффициент оптимальности использования наноматериалов ($К_{оп}$) (формула 6.1), учитывающий относительный срок службы/долговечность наноструктурированного покрытия ($Т_{с\ отн}$) в условиях эксплуатации, оптимальное количество введения наноматериалов в лакокрасочный материал (Р), стоимость наноматериалов за 1 кг (С) и позволяющий оценить эффективность применения того или иного типа наноматериалов с учетом влияния на определенные характеристики покрытий.

$$К_{оп} = \frac{Т_{с\ отн}}{Р \cdot С} \cdot 100 \quad (6.1)$$

где $Т_{с\ отн}$ – относительный срок службы/долговечность модифицированного покрытия в эксплуатационных условиях;

Р – оптимальное количество введения в ЛКМ, % по массе;

С – стоимость наноматериалов за 1 кг., тыс. руб.

Актуальная стоимость наноматериалов (рублей за 1 кг) принималась в соответствии с известными ценами производителей (сентябрь 2023 г.) [119, 187, 277]: УНТ – 10000 руб, диоксид кремния – 5000 руб, цеолит природный – 680 руб, оксид висмута – 6200 руб, диоксид титана – 9000 руб, оксид цинка – 7000 руб, оксид церия – 15000 руб, гидроксид алюминия – 10000 руб, гидроксид магния – 12000 руб.

При расчетах коэффициентов оптимальности использования наноматериалов принимались следующие эксплуатационные характеристики: адгезия, химическая стойкость, огнестойкость, тепловая защита и радиационная защита. Для эксплуатационных характеристики параметр $Т_{с\ отн}$ определялся в каждом конкретном случае.

Для параметра адгезии $Т_{с\ отна}$ – относительная долговечность покрытия по показателю адгезионной прочности, определялась в соответствии с формулой 6.2:

$$Т_{с\ отн\ а} = Т_{са} - Т_{са0} \quad (6.2)$$

где $Т_{с\ отн\ а}$ – относительная долговечность покрытия по показателю адгезионной прочности;

$Т_{са}$ – адгезионная прочность модифицированного покрытия, МПа;

$T_{са0}$ – адгезионная прочность немодифицированного покрытия, МПа.

Для параметра химическая стойкость $T_{с\ отнхс}$ – относительная долговечность покрытия по степени равновесного набухания определялась в соответствии с формулой 6.3:

$$T_{с\ отн\ хс} = t\cdot(1-\alpha) \quad (6.3)$$

где $T_{с\ отн\ хс}$ – относительная долговечность покрытия по степени равновесного набухания;

t – время набухания, мин (60 мин);

α – равновесная степень набухания покрытия.

Для параметра огнестойкость $T_{с\ отно}$ – относительный срок службы покрытия по показателю воспламенения определялся в соответствии с формулой 6.4:

$$T_{с\ отно} = T_{со} - T_{со0} \quad (6.4)$$

где $T_{с\ отно}$ – относительный срок службы покрытия по показателю воспламенения;

$T_{со}$ – время до воспламенения модифицированного покрытия, с;

$T_{со0}$ – время до воспламенения немодифицированного покрытия, с.

Для параметра тепловая защита $T_{с\ отн\ тз}$ – относительная долговечность покрытия по изменению температуры при воздействии тепла определялась в соответствии с формулой 6.5:

$$T_{с\ отн\ тз} = T_{стз} - T_{стз0} \quad (6.5)$$

где $T_{с\ отн\ тз}$ – относительная долговечность покрытия по изменению температуры при воздействии тепла;

$T_{стз}$ – температура на поверхности образца модифицированного покрытия при времени воздействия тепла на образец – 200 с, C°;

$T_{стз0}$ – температура на поверхности образца немодифицированного покрытия при времени воздействия тепла на образец – 200с, C°.

Для параметра радиационная защита $T_{с\ отн\ рз}$ – относительная долговечность покрытия по изменению температуры при воздействии тепла определялась в соответствии с формулой 6.6:

$$T_{с\ отн\ рз} = t(\alpha_э - \alpha) \quad (6.6)$$

где $T_{с\ отн\ рз}$ – относительный срок службы покрытия по степени радиационного загрязнения на образце;

t – время выдержки образца в радиационной среде, мин (180 мин);

α – уровень радиоактивного α-загрязнения на образце с модифицированным покрытием, альфа-част/см^2·мин;

$α_э$ – уровень радиоактивного α-загрязнения на образце с немодифицированным покрытием, альфа-част/см^2·мин.

Результаты расчетов по вышеприведенным формулам представлены в таблицах 6.8 и 6.9. В ячейках таблицы показано значение $K_{оп}$, а также показана степень влияния конкретного наноматериала/сочетания наноматериалов на эксплуатационную характеристику. Чем существеннее положительное влияние, тем большее количество знаков «+» в ячейке.

Таблица 6.8 – Влияние мономодификации на коэффициент оптимальности введения наноматериалов

Эксплуатационные характеристики	**МОНОМОДИФИКАЦИЯ**			
	УНТ	**Оксид висмута**	**Диоксид кремния**	**Диоксид титана**
Адгезия	++++ **$K_{ор}$=0,020**	+++ $K_{ор}$=0,014	++ $K_{ор}$=0,012	++ $K_{ор}$=0,007
Химическая стойкость	++++ **$K_{ор}$=1,080**	+++ $K_{ор}$=0,590	+++ $K_{ор}$=0,900	++ $K_{ор}$=0,470
Огнестойкость	+++ $K_{ор}$=0,200	++++ **$K_{ор}$=0,230**	+ $K_{ор}$=0,040	+ $K_{ор}$=0,011
Тепловая защита	++ $K_{ор}$=0,100	+++ $K_{ор}$=0,150	+++ **$K_{ор}$=0,190**	++ $K_{ор}$=0,033
Радиационная защита	++ $K_{ор}$=0,320	++ $K_{ор}$=0,160	+++ **$K_{ор}$=0,610**	+ $K_{ор}$=0,100
Эксплуатационные характеристики	**Оксид цинка**	**Оксид церия**	**Гидроксид алюминия**	**Гидроксид магния**
Адгезия	++ $K_{ор}$=0,006	+ $K_{ор}$=0,001	+ $K_{ор}$=0,001	++ $K_{ор}$=0,003
Химическая стойкость	++ $K_{ор}$=0,620	+ $K_{ор}$=0,290	+ $K_{ор}$=0,080	++ $K_{ор}$=0,070

Эксплуатационные характеристики	МОНОМОДИФИКАЦИЯ			
	УНТ	**Оксид висмута**	**Диоксид кремния**	**Диоксид титана**
Огнестойкость	++ K_{op}=0,070	++ K_{op}=0,033	+++ K_{op}= 0,020	+++ K_{op}= 0,017
Тепловая защита	++ K_{op}=0,086	+++ K_{op}=0,070	+++ K_{op}=0,016	++ K_{op}=0,010
Радиационная защита	++ K_{op}=0,180	+ K_{op}=0,010	+ K_{op}=0,010	+ K_{op}=0,010

Таблица 6.9 – Влияние бинарной модификации на коэффициент оптимальности введения наноматериалов

Эксплуатационные характеристики	БИНАРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ			
	УНТ+ Оксид висмута	**УНТ+ диоксид кремния**	**Диоксид кремния+ Цеолит**	**Оксид висмута+ диоксид кремния**
Адгезия	**+++++** **K_{op}=0,032**	+++ K_{op}=0,012	++ K_{op}=0,019	++ K_{op}=0,005
Химическая стойкость	+++++ K_{op}=0,380	+++ K_{op}=0,470	+++ **K_{op}=1,400**	++ K_{op}=0,350
Огнестойкость	**+++++** **K_{op}=0,200**	+++ K_{op}=0,150	+++ K_{op}=0,170	+++ K_{op}=0,080
Тепловая защита	+++++ K_{op}=0,230	+++++ **K_{op}=0,300**	+++ K_{op}=0,190	++++ K_{op}=0,180
Радиационная защита	++ K_{op}=0,170	++++ K_{op}=0,490	+++++ **K_{op}=2,600**	+++ K_{op}=0,150
Эксплуатационные характеристики	**УНТ+ Оксид церия**	**УНТ+ гидроксид алюминия**	**УНТ+ гидроксид магния**	**УНТ+ диоксид титана**
Адгезия	++ K_{op}=0,003	+ K_{op}=0,001	++ K_{op}=0,003	+ K_{op}=0,001
Химическая стойкость	+++ K_{op}=0,240	+ K_{op}=0,280	+ K_{op}=0,250	+ K_{op}=0,300
Огнестойкость	++ K_{op}=0,030	+++ K_{op}=0,070	++++ K_{op}=0,100	++ K_{op}=0,030
Тепловая защита	++ K_{op}=0,030	++ K_{op}=0,030	+++ K_{op}=0,060	+ K_{op}=0,010
Радиационная защита	++ K_{op}=0,050	+ K_{op}=0,010	+ K_{op}=0,010	+ K_{op}=0,010

Исходя из таблиц 6.8 и 6.9, можно сделать вывод, что наиболее оптималь-

ные наноматериалы для моно- введения – являются углеродные нанотрубки, диоксид кремния, оксид висмута. При этом оказывается положительное влияние на две–три эксплуатационные характеристики из пяти. При бинарном введении наиболее оптимальные сочетания: углеродные нанотрубки совместно с оксидом висмута, углеродные нанотрубки совместно с диоксидом кремния, диоксид кремния совместно с цеолитом. В этом же случае возможно оказывать более существенное положительное влияние сразу на три–четыре эксплуатационные характеристики из пяти.

Таким образом, бинарным введением добавок возможно добиться более существенного повышения эксплуатационных характеристик, в некоторых случаях практически по всем показателям, при этом повышается значение $K_{оп}$, что говорит об экономической целесообразности применения наноматериалов при совместном введении.

При проведении сравнения затрат на создание защитного покрытия на площади 1 м^2 (таблица 6.10) учитывались технологические рекомендации и параметры исходных лакокрасочных материалов (укрывистость, вязкость и др.), которые влияют на их расход.

Таблица 6.10 – Сравнение затрат на создание лакокрасочного покрытия на металлической поверхности площадью 1 м^2

№ п/п	Наименование ЛКМ/добавки	Средняя стоимость (январь 2024) рублей за 1 кг	Расход материалов, кг	Стоимость материалов на 1 кв.м, руб	Итоговая стоимость ЛКМ, руб
1	Акриловая эмаль АК	851	0,1	85,1	85,1
2	Спец краска Огнеза-Ум	1195	0,46	549,7	549,7
3	Акриловая эмаль АК	851	0,1	85,1	101,3
	УНТ Matrix 204	10000	0,0001 (0,1%)	10	
	Оксид висмута	6200	0,001 (1%)	6,2	

В результате приведенных сравнений установлено, что затраты на создание покрытия акриловой эмалью без наноматериалов составляют 85,1 рублей. При введении таких наноматериалов как оксид висмута и УНТ стоимость создания покрытия возрастает на 16,2 рубля, при этом эксплуатационная стойкость покрытий по большинству показателей возрастает более чем в 2 раза.

В случае сравнения, в качестве примера, со специальной краской «Огнеза-Ум», обладающей повышенной атмосферостойкостью и огнестойкостью разница затрат, по сравнению с наномодифицированной акриловой эмалью, составляет более чем 5 раз (448,4 рубля). Аналогичная разница наблюдается и по сравнению с другими специальными красками. Стоит отметить, что специальные краски обладают целенаправленным эффектом и способны обеспечить повышение одной–двух эксплуатационных характеристик. Применение наномодифицированной акриловой эмали позволяет получать защитные покрытия с повышенной эксплуатационной стойкостью для строительных металлоконструкций, обладающие комплексным эффектом (высокие физико-механические характеристики, химическая стойкость, огнестойкость и др.)

6.4 Апробация и внедрение результатов исследования

Совместно с предприятием лакокрасочной промышленности – лакокрасочный завод «Колорит» г. Новосибирск, заключен договор о творческом сотрудничестве (Приложение Г), в рамках которого ведутся совместные исследования и разработки номенклатуры лакокрасочной продукции с повышенными эксплуатационными показателями. Разработаны технические условия на разработку наномодифицированного лакокрасочного материала (Приложение Д), произведена разработка опытно-промышленной партии (Приложение Е, Ж) наномодифицированных лакокрасочных материалов на основе акриловых эмалей для окрашивания строительных металлоконструкций, эксплуатируемых в различных климатических условиях (рисунок 6.5). Наномодификация проводилась путём введения в эмаль и последующего механического смешения составов на основе наночастиц оксида висмута, в

количестве 1 %, и углеродных нанотрубок Matrix 204, в количестве 0,1 %.



Рисунок 6.5 – Процесс производства наномодифицированных лакокрасочных материалов

В результате проведенных испытаний установлено, что наноструктурированные лакокрасочные покрытия, полученные на основе разработанных составов, отличаются повышенными физико-механическими свойствами: адгезия возросла с 2,1–2,3 МПа до 3,8–4,1 МПа. Ударная прочность возросла с 50 кг/см^2 до 60– 63 кг/см^2 (Приложения Г, Д).

Также результаты исследований диссертационной работы апробированы и внедрены на различные промышленные предприятия, где производят или используют строительные металлоконструкции под воздействием различных сред: ООО «КПД– Газстрой», ООО ПФК «Касор», ООО Санаторий «Озеро Карачи», ЗАО ПФ «Октябрьская», ООО «КОМПЛЕКС ПРО» и др. (Приложения Г, Д).

В рамках производственной апрообации на ООО «КПД–Газстрой» произведено окрашивание комплектующих элементов различных опорных частей металлических конструкций, производимых на предприятии (М1, М2, М4.7, М4.8, М.4.9, М5.1, М5.2), наномодифицированными лакокрасочными материалами (рисунок 6.6) (Приложение В). Для создания покрытия применялась акриловая эмаль, модифицирвоанная наночастицами оксида висмута совместно с углеродными нанотрубками Matrix 204, в количестве 1 % и 0,1 % по массе, соответственно.

В результате проведенных испытаний установлено, что наноструктуриро-

ванные лакокрасочные покрытия обладают повышенной устойчивостью к эксплуатационным нагрузкам, что выражается в повышении срока службы покрытий в 1,5–2,5 раза, по сравнению с традиционными покрытиями. В связи с этим сокращаются затраты на ремонт и восстановление покрытий, а также повышается их межремонтный ресурс.

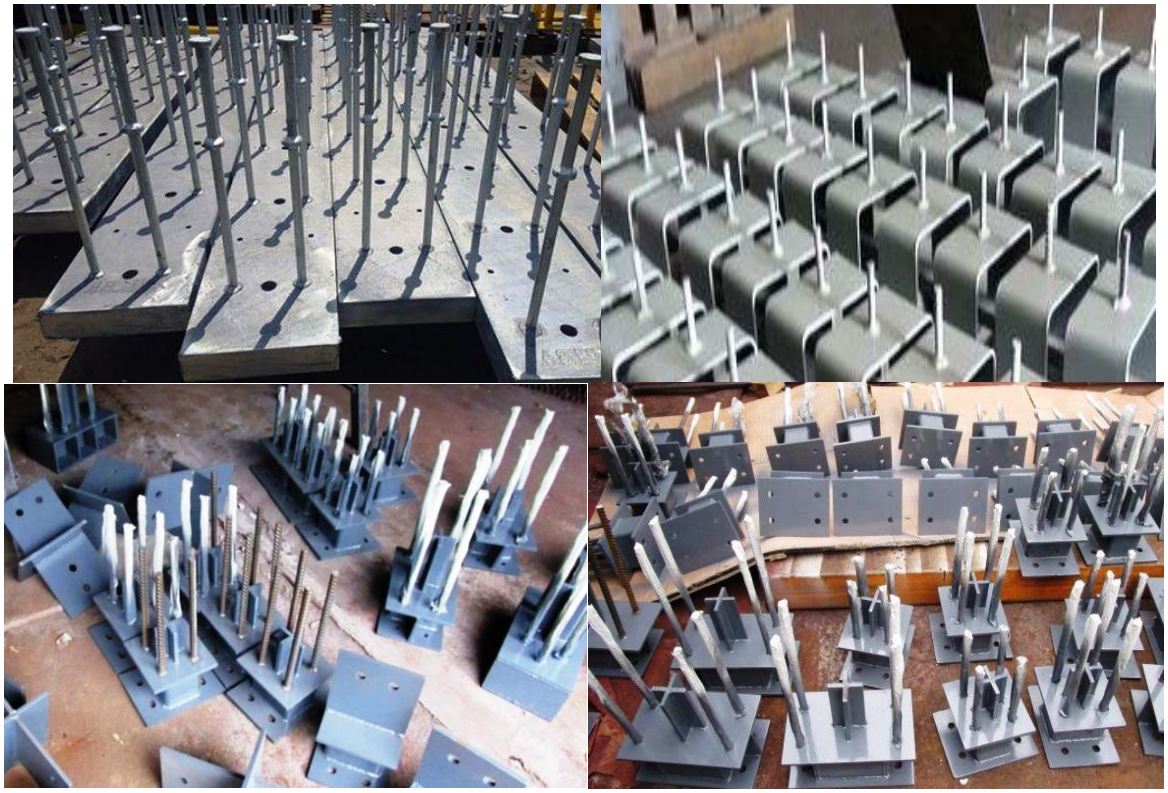


Рисунок 6.6 – Окрашенные комплектующие элементы различных опорных частей металлических конструкций

На предприятии строительного направления ООО ПФК «Касор» проведено окрашивание производимых на предприятии металлоконструкций (колонн, балок, ферм, прогонов) для объекта капитального строительства «Плавательный бассейн» (с. Баган Баганского района Новосибирской области) наномодифицированными лакокрасочными материалами (рисунок 6.7) (Приложение В). Для создания покрытия применялась акриловая эмаль, модифицированная наночастицами оксида висмута совместно с углеродными нанотрубками Matrix 204, в количестве 1 % и 0,1 % по массе, соответственно. В результате проведенных испытаний установлено, что наноструктурированные лакокрасочные покрытия обладают повышенной устойчивостью к эксплуатационным нагрузкам, что выражается в повы-

шении срока службы покрытий в 1,8–2,6 раза, по сравнению с традиционными покрытиями. В связи с этим сокращаются затраты на ремонт и восстановление покрытий, а также повышается их межремонтный ресурс.



Рисунок 6.7 – Окрашенные металлоконструкции

В ООО санаторий «Озеро Карачи» Чановского района Новосибирской области, в рамках апробации произведено окрашивание металлоконструкций водно-развлекательного комплекса «Фламинго», наномодифицированными лакокрасочными материалами, на основе акриловой эмали (Приложение В, Ж).

В основной зоне водно-развлекательного комплекса произведено окрашивание опорных металлоконструкций водных горок, подъемных лестниц и поручней, а также платформ стартовых площадок бинарномодифицированным составом с углеродными нанотрубками Tuball Matrix 204, в количестве 0,1 % по массе и наночастицами оксида висмута, в количестве 1 % по массе. Полученное покрытие обладает высокой износостойкостью, влагостойкостью, устойчивостью к воде с повышенным содержанием хлора и устойчивостью к образованию микроводо-

рослей.

В технологической зоне окрашены металлоконструкции помещений (буферных емкостей, трубопроводов, отопления) бинарномодифицированным составом с углеродными нанотрубками Tuball Matrix 204, в количестве 0,1 % по массе и наночастицами диоксида кремния, в количестве 1 % по массе.

Полученные покрытия обладают высокими теплозащитными свойствами, что обеспечивает повышенную долговечность покрытий и противокоррозионную защиту конструкций в условиях повышенных температур, а теплоизоляционные качества покрытия способствуют повышению безопасности обслуживающего персонала.

Проблема коррозионных разрушений на предприятии ООО санаторий «Озеро Карачи» является серьезной, ввиду того, что подвергаются воздействиям металлические трубопроводы, насосы и емкости, используемые для работы с рапой и целебной грязью. Эти компоненты играют важную роль в процессе накопления, подогрева и подачи рапы и грязи в рапные и грязелечебные отделения, а также в процессе их очистки и восстановления свойств [286].

В данном случае, применение специальных защитных покрытий на поверхностях строительных металлоконструкций может помочь в борьбе с коррозией. Разработанные покрытия, обладающие высокой химической стойкостью и защитой металла от проникновения агрессивных сред, таких как солевые растворы и грязь, помогут предотвратить коррозионные повреждения. В виду этого были проведены работы по окрашиванию строительных металлоконструкций и стальных накопительных емкостей на данном предприятии.

Окрашивание проводилось бинарномодифицированным лакокрасочным материалом с углеродными нанотрубками Tuball Matrix 204, в количестве 0,1 масс. % и наночастицами оксида висмута, в количестве 1 масс. %.

Таким образом, положительный эффект от результатов окрашивания металлоконструкций в ООО санаторий «Озеро Карачи» выражается в повышении срока службы защитных покрытий до 2–3 раз, по сравнению с традиционными покрытиями, в связи с этим сокращаются затраты на ремонт и восстановление покры-

тий.

В рамках апробации на ЗАО птицефабрика «Октябрьская» произведено окрашивание металлоконструкций каркаса приемного тельфера на участке ЦПО (цех переработки отходов) акриловой эмалью, а также модифицированным на ее основе лакокрасочным материалом с добавлением углеродных нанотрубок Matrix 204 в количестве 0,1 % по массе (Приложение В).

В результате проведенных эксплуатационных испытаний установлено, что наноструктурированные лакокрасочные покрытия обладают повышенной химической стойкостью до 1,5–2 раз к агрессивным воздействиям отходов птицеводства (продукты убоя, помёт и др.) по сравнению с традиционными применяемыми защитными покрытиями. Положительный эффект от результатов испытаний выражается в повышении срока службы защитных покрытий металлических конструкций птицеводства с 6 до 9 месяцев и более, и соответственно в снижении затрат на их ремонт и восстановление.

Таким образом, применение нано структурированных лакокрасочных покрытий с углеродными нанотрубками на основе акриловой эмали может быть эффективно для организаций с интенсивным воздействием химических сред.

В рамках производственной апробации в ООО «Комплекс про» (Приложение В) при возведении складского помещения на территории предприятия, предназначенного для хранения технологического оборудования, проведено окрашивание стальных металлических элементов каркаса (стоек и раскосов) ферм перекрытия наномодифицированными лакокрасочными материалами. Для создания покрытия, в качестве базового, применялся акриловый лакокрасочный материал, модифицированный отдельно и совместно составами с наночастицами оксида висмута и углеродными нанотрубками, в количестве 1% и 0,1% по массе, соответственно.

Результаты проведенных эксплуатационных испытаний показали, что в рамках изменяющихся климатических условий (температура, влажность воздуха, осадки и др.) Новосибирской области (климатическое исполнение УХЛ), наноструктурированные лакокрасочные покрытия металлических конструкций

неотапливаемой части здания, обладают повышенной долговечностью по сравнению с традиционными покрытиями.

Адгезионная прочность наноструктурированных лакокрасочных покрытий, через 2,5 года эксплуатации, на всей площади окрашенных поверхностей, сохранилась на высоком уровне (2,8-3,5 МПа) (адгезионная прочность в начале эксплуатации – 3,8-4,2 МПа). В тоже время поверхности, окрашенные лакокрасочными материалами без наноматериалов, исследованные через тот же временной промежуток, имеют явные следы отслоения покрытия, а максимальное значение адгезионной прочности покрытия не превышает 1,5 МПа (адгезионная прочность в начале эксплуатации – 2,0-2,3 МПа).

В целом, положительный эффект от результатов испытаний выражается в повышении срока службы защитных покрытий строительных металлоконструкций до двух-трёх и более раз по сравнению с традиционными покрытиями, в связи с этим сокращаются затраты на ремонт и восстановление. Таким образом, применение защитных покрытий на основе акриловых лакокрасочных материалов модифицированных составами с наночастицами оксида висмута и углеродными нанотрубками, может быть эффективно для защиты металлических конструкций зданий и сооружений различного назначения.

Теоретические положения, результаты научно-исследовательской работы и промышленного внедрения используются в учебном процессе (Приложение И) при реализации образовательных программ бакалавриата, магистратуры и аспирантуры ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ и ФГБОУ ВО «НГАСУ (Сибстрин)» по дисциплинам «Материаловедение и технологии конструкционных материалов», «Основы промышленного строительства», «Материалы и изделия с использованием нанотехнологий», «Строительные материалы», «Современные материалы в строительстве», «Наноматериалы и нанотехнологии в производстве строительных материалов», «Инновации в технологии производства строительных материалов, изделий и конструкций». Для проведения лекционных, лабораторных и практических занятий по соответствующим дисциплинам подготовлена учебно-методическая литература.

6.5 Выводы к главе 6

1.На основании результатов исследований определены составы лакокрасочных материалов с добавками различных наноматериалов, позволивших выработать рекомендации, а также составить реестр наноматериалов по их эффективному использованию для обеспечения требуемых характеристик лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций при эксплуатации в заданных условиях.

2. Разработан способ получения наномодифицированного лакокрасочного материала для различных условий эксплуатации, включающий в себя технологическую карту, отражающую рецептуру и порядок операций с подробным описанием материалов, инструментов и оборудования для получения лакокрасочного материала устойчивого к многочисленным эксплуатационным средам строительных металлоконструкций.

3. Разработан способ получения лакокрасочного материала устойчивого к радиации включающий в себя технологическую карту, отражающую рецептуру и порядок операций с подробным описанием материалов, инструментов и оборудования для получения лакокрасочного материала устойчивого к радиационному загрязнению для строительных металлоконструкций, используемых в условиях с повышенным радиационным фоном.

4. Выявлена корреляционная зависимость между изменением диэлектрических характеристик наноструктурированных покрытий (добротность (с 46 до 65), диэлектрической проницаемостью (с 15,67 до 14,51), тангенсом угла диэлектрических потерь (с 0,028 до 0,021) и их физико-механическими свойствами (адгезия, твердость, площадь микротрещин лакокрасочных покрытий металлических конструкций) в процессе старения покрытия. Это положено в основу при разработке неразрушающих методов контроля качества защитных покрытий строительных металлоконструкций: «Способ определения состояния защитных покрытий по диэлектрическим характеристикам» (пат. РФ №2778798), «Способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий» (пат. РФ №2792698), позволяющие путем нераз-

рушающего воздействия, оценивать состояние покрытия на всех этапах его эксплуатации, предварительно определить срок дальнейшей службы, что служить вспомогательным фактором при принятии решения о целесообразности ремонта покрытия. Данные способы эффективны для применения в организациях, где производят или эксплуатируют строительные металлоконструкции, в организациях сферы технического контроля и экспертизы, на предприятии лакокрасочной промышленности. Разработанные методы одобрены организациями сферы технического контроля и экспертизы (ООО «Сибтэксис» и ООО НПЦ «Техсервис») и приняты ими к использованию.

5. Проведена оценка эффективности применения наномодифицированных лакокрасочных материалов по коэффициенту оптимальности использования наноматериалов ($K_{оп}$). Показано, что введение монодобавок приводит к более низкому значению $K_{оп}$ (0,02–1,08), чем при бинарном введении (0,03–2,60). Совместное введение наноматериалов обеспечивает положительное влияние практически на все исследуемые эксплуатационные характеристики. Экономический эффект от применения наномодифицированной акриловой эмали на окрашивание $1 м^2$ составил 448,4 рублей.

6. Результаты исследований диссертационной работы апробированы и внедрены на различные промышленные предприятия, где производят или используют в различных условиях строительные металлоконструкции: ООО «КПД–Газстрой» (г. Новосибирск), ООО ПФК «Касор» (г. Новосибирск), ООО Санаторий «Озеро Карачи» (Новосибирская обл.), ЗАО ПФ «Октябрьская» (г. Новосибирск) и др. Совместно с предприятием лакокрасочной промышленности «Лакокрасочный завод «Колорит» (г. Новосибирск), заключен договор о творческом сотрудничестве, в рамках которого ведутся совместные исследования и разработки номенклатуры лакокрасочной продукции с повышенными эксплуатационными качествами. В том числе, произведена разработка опытно-промышленной партии наномодифицированных лакокрасочных материалов для окрашивания строительных металлоконструкций, эксплуатируемых в различных климатических условиях.

Теоретические положения, результаты научно-исследовательской работы и

промышленного внедрения используются в учебном процессе при реализации образовательных программ бакалавриата, магистратуры и аспирантуры ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ и ФГБОУ ВО «НГАСУ (Сибстрин)». Для проведения лекционных, лабораторных и практических занятий по соответствующим дисциплинам подготовлена учебно-методическая литература.

7. **Содержание главы соответствует паспорту специальности 2.1.5 Строительные материалы и изделия, в части пунктов:**

10. «Разработка новых и совершенствование существующих методов повышения стойкости строительных материалов, изделий и конструкций в условиях воздействия физических, химических и биологических агрессивных сред на всех этапах жизненного цикла».

11. «Разработка методов прогнозирования и оценки долговечности строительных материалов и изделий в заданных условиях эксплуатации».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Обоснована эффективность наномодифицирования лакокрасочных материалов как способа повышения эксплуатационной стойкости защитных лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций, работающих в различных условиях эксплуатации. Расширены и дополнены теоретические представления о принципах управления структурообразованием лакокрасочных покрытий за счет использования комплексов различных наноматериалов как регуляторов формирования сетчатой структуры полимера, обеспечивающих повышение адгезионно-когезионного взаимодействия и эксплуатационной стойкости защитных покрытий строительных металлоконструкций. Доказано, что монодобавки наноматериалов, в отличие от бинарных и комплексных, не обеспечивают эксплуатационную стойкость защитных лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций в широком диапазоне требований. В зависимости от вида используемых наноматериалов и состава ЛКМ возможно достижение следующих эксплуатационных характеристик покрытий: повышение адгезионной прочности с 2,2–2,4 до 4,8–5,1 МПа и более при изменении характера отрыва с адгезионного (100%) на когезионно–адгезионный (К70 – 80% – А20 – 30%)), повышение огнестойкости по показателям время до воспламенения (с 12–18 до 57–65 с) и температура воспламенения (110–120 ºС до 225–240 °С), повышение антистатичности (снижение электрической проводимости с 10^{-12} до 10^{-5} Ом и тангенса угла диэлектрических потерь с 0,017 до 0,007), повышение тепловой защиты по показателю интервала задержки тепла покрытием (с 29–31 до 65–66ºС), повышение радиационной защиты по показателю радиационной загрязненности поверхности, которая снижается с 0,72 до 0,26 альфа-част/см^2 и с 0,85 до 0,43 бета-част/см^2, повышение химической стойкости по показателю равновесной степени набухания (с 0,27–0,31 до 0,18–0,21).

Установлено, что одной из основных причин низкой эксплуатационной стойкости защитных покрытий строительных металлоконструкций является их недостаточная адгезия, от которой зависят важные эксплуатационные характери-

стики покрытий (механическая прочность, огнестойкость, антистатичность, тепловая защита, химическая стойкость и др.) За счет введения углеродных нанотрубок, отдельно, и совместно с наночастицами оксида висмута или диоксида кремния повышается диэлектрическая проницаемость акриловых покрытий, что сопровождается увеличением донорно-акцепторного взаимодействия с подложкой, в результате поверхностной ориентации полярных групп молекул лакокрасочного покрытия, и, как следствие, повышением адгезии в два-три раза (при изменении характера отрыва с адгезионного (100%) на когезионно-адгезионный (70–80% – 20–30%) за счет электрических сил, что согласуется с электрической теорией адгезии и что характеризуется увеличением параметров накопления и прохождения зарядов (напряженность с $3{,}5 \cdot 10^6$ до $6{,}2 \cdot 10^6$ В/см, плотность заряда с $6{,}02 \cdot 10^6$ до $11{,}6 \cdot 10^6$ э/см и диэлектрическая проницаемость с 16,447 до 17,96).

Обосновано изменение структуры акрилового полимера, отмеченное на ИК-спектрах в интервале от 400 до 460 $см^{-1}$, при введении наночастиц оксида висмута и углеродных нанотрубок, приводящее к повышению адгезионно-когезионного взаимодействия в покрытии. Различия в ИК-спектрах, в указанном интервале, свидетельствуют о том, что добавки неорганической природы не изменяют внутримолекулярные групповые связи в связующем веществе, при этом оказывают влияние на формирование структуры полимера в целом, что объясняется участием наноматериалов в качестве структурообразующих центров. В результате происходит образование сетчатой структуры, за счет перехода макромолекул полимера в растянутое состояние, вследствие протекания гетерогенного катализа, инициирующего радикальную полимеризацию лакокрасочного материала, что подтверждается результатами физико-химических методов исследования по объемной равновесной степени набухания, которая снижается с 0,31–0,27 до 0,21–0,18 при модификации углеродными нанотрубками и наночастицами оксида висмута.

Определено, что усиливающий эффект от совместного введения углеродных нанотрубок (0,1 %) и наночастиц оксида висмута (1 %) возникает за счет изменения структуры покрытия с глобулярной в фибриллярную и уменьшения величины

выступов в покрытии, по параметру средней шероховатости (Ra), с 50–60 нм до 10–15 нм. Повышение адгезионно-когезионного взаимодействия лакокрасочного покрытия при введении наноматериалов оказывает положительное воздействие на эксплуатационные характеристики покрытий строительных металлоконструкций (механическая прочность, огнестойкость, антистатичность, тепловая защита, химическая стойкость, диэлектрические характеристики), что подтверждается термомеханическими исследованиями (повышение температуры деструкции с 180–220 ºС до 250–270 ºС на термомеханической кривой при снижении величины деформации на 35–65%), диэлькометрическими исследованиями (повышение показателя добротности с 75 до 140 единиц), исследованиями на растровом электронном, атомно-силовом микроскопах и методами ИК-спектроскопии.

Выявлен усиливающий эффект от совместного введения в лакокрасочный материал углеродных нанотрубок, наночастиц оксида висмута и диоксида кремния, выражающийся в повышении огнестойкости акриловых лакокрасочных покрытий (увеличение температуры воспламенения с 110–120 ºС до 225–240 ºС, времени до воспламенения с 12–18 до 57–65 с), за счет формирования единой пространственной сетчатой структуры. Комплекс добавок наноматериалов в структуре полимера создает барьер, ограничивающий теплопередачу и диффузию летучих продуктов термического окисления и кислорода из газовой фазы при воспламенении и горении. Повышение огнестойкости сопровождается увеличением прочности и термостабильности покрытия (точка температурного перехода в текучее состояние на термомеханической кривой повышается на 25–35 °С), и улучшением теплофизических характеристик (увеличении интервала задержки температуры достигает 65–66ºС, что соответствует задержке прохождения теплового потока на 90–100 с).

Установлен характер совместного влияния наноразмерных частиц диоксида кремния и цеолита в составе лакокрасочного материала на устойчивость к радиационным загрязнениям лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций. Введение комплекса добавок в количестве SiO_2–0,5 % и цеолит–1%, по массе, приводит к снижению показателей радиационной загрязненности с 0,72 до

0,26 альфа-част/см^2 и с 0,85 до 0,43 бета-част/см^2, что обусловлено увеличением ионообменной способности модифицированного покрытия.

Выявлена корреляционная зависимость между изменением диэлектрических характеристик лакокрасочных покрытий строительных металлических конструкций (добротность (с 46 до 65), диэлектрическая проницаемость (с 15,67 до 14,51), тангенса угла диэлектрических потерь (с 0,028 до 0,021) и их физико-механическими свойствами (адгезия, твердость, площадь микротрещин) в процессе старения покрытия. Это положено в основу при разработке неразрушающих методов контроля качества защитных покрытий строительных металлоконструкций: метод оценки состояния защитных покрытий по диэлектрическим характеристикам и экспресс-метод оценки состояния покрытий, предназначенные для прогнозирования срока службы защитных покрытий в условиях эксплуатации и принятия решения о целесообразности их ремонта.

Созданы методические основы и техническое оснащение, защищенные патентами РФ, для разрушающих и неразрушающих методов контроля, оценки качества и прогнозирования долговечности лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций:

– разработаны методы исследования и изготовлено экспериментальное оборудование для определения адгезионной прочности, прочности к истиранию, огнестойкости и теплопроводности защитных покрытий;

– разработаны неразрушающие методы контроля состояния лакокрасочных покрытий (способ определения состояния защитных покрытий по диэлектрическим характеристикам, способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий), с помощью которых возможно оценить состояния покрытий на металлоконструкциях на всех этапах их эксплуатации. Прогнозирование срока службы лакокрасочных покрытий является вспомогательным фактором при принятии решения о целесообразности их ремонта.

Для широкоформатного внедрения результатов работы разработаны рекомендации по выбору наноматериалов для ЛКМ, технологические карты на приготовление, технические условия на производство наномодифицированного лако-

красочного материала для строительных металлоконструкций. Промышленная апробация разработанных технологических решений осуществлена на различных промышленных предприятиях, где производят или эксплуатируют строительные металлоконструкции, в организациях сферы технического контроля и экспертизы, на предприятии лакокрасочной промышленности.

Полученные результаты могут быть **рекомендованы** для использования: в производстве – при получении специальных наномодифицированных лакокрасочных материалов для окрашивания стальных металлоконструкций для промышленного и гражданского строительства; в образовании – в учебном процессе при подготовке бакалавров, магистров и кадров высшей квалификации, а также разработке программ повышения квалификации по направлениям «Строительство», «Наноматериалы».

Перспективы дальнейшей разработки темы. Расширение спектра видов лакокрасочных материалов и наноматериалов как функциональных добавок, что обеспечит повышение эксплуатационных характеристик защитных покрытий строительных металлоконструкций с учётом, предъявляемым к ним требованиям. Также к перспективным направлениям развития тематики диссертационной работы относятся исследования, связанные с развитием неразрушающих методов контроля состояния защитных покрытий строительных металлоконструкций, как с разработкой и применением средств, определяющих состояние покрытий за счет их электрических характеристик, так и с применением различных цифровых технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдрахманова, Л. А. Наномодификация эпоксидных связующих / Л. А. Абдрахманова, В. Г. Хозин, Р. К. Низамов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2019. – Т. 11. – № 6. – С. 686-695.

2. Абрютина, М. С. Экономический анализ деятельности / М. С. Абрютина – М: Дело и Сервис, 2013. – 512 с.

3. Аверко-Антонович, Ю.И. Методы исследования структуры и свойств полимеров: учебное пособие / Ю.И. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.

4. Адсорбция цеолитами [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru-ecology.info/term/15362/ [Дата обращения: 01.03.2024]

5. Айвазян, С.А. Статистическое исследование зависимостей / С.А. Айвазян. – М.: Металлургия, 1968. – 227 с.

6. Анализ кинетики накопления повреждений в структуре эпоксидных полимеров в процессе циклического нагружения / Н. С. Канаева, Д. Р. Низин, Т. А. Низина [и др.] // Математическое моделирование в естественных науках. – 2021. – Т. 1. – С. 310-312.

7. Анализ климатической стойкости модифицированных эпоксидных полимеров в условиях умеренно-континентального климата / Т. А. Низина, Д. Р. Низин, Д. А. Артамонов [и др.] // Эксперт: теория и практика. – 2020. – № 1(4). – С. 33-42.

8. Анализ рынка строительных металлоконструкций в России в 2016-2020 гг, оценка влияния коронавируса и прогноз на 2021-2025 гг [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://inlnk.ru/4ygV00 [Дата обращения: 21.02.2024].

9. Андрианов, Р.А. Разработка методов снижения горючести полимерных строительных материалов с сохранением основных эксплуатационных показателей: автореф. дис. … д-ра техн. наук: специальность 05.23.05 / Р.А. Андрианов. – М., 1979. – 34 с.

10. Андриевский, Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А.

В. Рагуля. − М.: Академия, 2005. − 124 с.

11. Анищик, В. М. Наноматериалы и нанотехнологии / В. М. Анищик, В. Е. Борисенко, Н. К. Толочко. – Минск: Изд. центр БГУ, 2008. – 375 с.

12. Аномальные эффекты изменения вязкости эпоксидных смол и пластичности битума при введении углеродных нанотрубок / В. Г. Хозин, Р. К. Низамов, И. А. Старовойтова [и др.] // Строительные материалы. – 2019. – № 1-2. – С. 11-15.

13. Антипирены – основа огнезащиты [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://zpo-obereg.ru/reviews/tekhnologii-naneseniya/antipireny-osnova-ognezashchity/ [Дата обращения: 01.03.2024]

14. Антипирены [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.polymerbranch.com/31fefc0e570cb3860f2a6d4b38c6490d/e11cc7a2200579306f568ca8dc129d9a/magazineclause.pdf [Дата обращения: 01.03.2024].

15. Антистатические композиционные покрытия для защиты магниевых сплавов на основе порошковых красок, обработанных в планетарной шаровой мельнице / С.Ю. Языков, В.Х. Даммер, С.В. Панин, Б.Б. Овечкин // Известия ТПУ. Математика и механика. Физика. – 2014. – Т.325, № 2. – С. 105-113.

16. Артамонова, О. В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: монография]/ О.В.Артамонова. – Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. – 100 с.

17. Асеева, Р.М. Горение полимерных материалов / Р.М. Асеева, Г.Е. Зайков. – М.: Наука, 1981. – 280 с

18. Бадмаева, Э.В. Сухие строительные смеси для наполных покрытий с использованием нанодисперсных добавок / Э.В. Бадмаева, С.А. Лхасаранов, Л.А. Урханова Л.А. // Строительные материалы. – 2022. – №1-2. – С.76-81.

19. Багдасарьян, Х.С. Теория радикальной полимеризации / Х.С. Багдасарьян, – М.:Наука,1966. – 300 с.

20. Баженов, Ю.М. Перспективы применения математических методов в технологии сборного железобетона / Ю.М. Баженов, В.А. Вознесенский. – М.: Стройиздат, 1974. – 192 с.

21. Беленя, Е.И. Металлические конструкции / Е.И. Беленя, В.А. Балдин,

Г.С. Веденников. - М.: Стройиздат, 1986. – 560 с.

22. Беспалов, В.И. Взаимодействие ионизирующих излучений с веществом: учебное пособие / В.И. Беспалов. – 5-е изд., доп. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 427 с.

23. Беспалов, В.И. Лекции по радиационной защите: учебное пособие / В.И. Беспалов; Томский политехнический университет. – 5-е изд., расшир. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017. – 694 с.

24. Бобровский, С. О нанокомпозитах / С. Бобровский // PC Week. – 2003. – № 44. – С. 52.

25. Богданова, Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов / Ю.Г. Богданова; Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2010. – 68 с.

26. Бойко, М.Д. Техническое обслуживание и ремонт зданий и сооружений / М.Д. Бойко. – Ленинград : Стройиздат, 1986. – 256 с.

27. Бондаренко, Д. О. Разработка защитно-декоративных покрытий с использованием красящих солей / Д. О. Бондаренко, В. В. Строкова, Н. И. Бондаренко // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2022. – № 1(45). – С. 79-87.

28. Борат цинка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://chem-portal.ru/flame-retardants/boraty/borat-tsinka [Дата обращения: 01.03.2023]

29. Борат цинка | B2O6Zn3 – PubChem [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ZINC_borate [Дата обращения: 01.03.2024]

30. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ: пер. с англ. / Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери. – М. : Мир, 1992. – 300 с.

31. Бухараев А. А. Диагностика поверхности с помощью сканирующей силовой микроскопии (обзор) / А.А. Бухараев, Д.В. Овчинников, А.А. Бухараева // Заводская лаборатория. – 1996. – № 5. – С. 10-27.

32. В Индии создали экологичную огнезащитную добавку для ЛКМ – Огнепортал [Электронный ресурс]. – Режим доступа:

https://ogneportal.ru/news/world/16391 [Дата обращения: 01.03.2024]

33. Васильева, И.Г. Восстановление неметаллических покрытий / И.Г. Васильева, Н.П. Головкина, Н.Г. Маяцкая – М.: Россельхозиздат, 1974. – 104 с.

34. Висмут и его соединения в природе [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://works.doklad.ru/view/nFCz47scSAk/all.html [Дата обращения: 01.03.2024]

35. Висмута оксиды – Химия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://himya.ru/vismuta-oksidy.html [Дата обращения: 01.03.2024]

36. Влияние влажностного состояния на кинетику накопления повреждений в структуре образцов эпоксидных полимеров под действием растягивающих напряжений / Т. А. Низина, Д. Р. Низин, Н. С. Канаева [и др.] // Эксперт: теория и практика. – 2022. – № 1(16). – С. 37-45.

37. Влияние комплексного наполнителя на свойства лакокрасочного теплоизоляционного покрытия / М. В. Акулова, Г. А. Зимакова, Ю. Ф. Панченко, Д. А. Панченко // Вестник гражданских инженеров. – 2017. – № 1(60). – С. 167-171.

38. Влияние конструктивных особенностей комбайна на интенсивность изнашивания лакокрасочного покрытия / Ю.Н. Блынский, Ю.А. Гуськов, В.Н. Хрянин, А.В. Пчельников, А.А. Железнов, Д.А. Ханин // Вестник КрасГАУ. – 2016. – № 10 (121). – С. 120-125.

39. Влияние нанодобавок на повышение адгезионной прочности защитных покрытий к стальным конструкциям и оборудованию / А. В. Пчельников, А. П. Пичугин, В. Ф. Хританков, А. П. Илясов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2021. – № 7(751). – С. 103-113.

40. Влияние наномодификаторов на структуру и свойства гипса / Л. Ю. Матвеева, М. В. Мокрова, А. С. Коротаева, А. М. Родионова // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительство и строительные технологии : сборник статей 79-ой всероссийской научно-технической конференции , Самара, 18–22 апреля 2022 года / под ред. М.В. Шувалова, А.А. Пищулева, А.К. Стрелкова. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2022. – С. 821-829.

41. Влияние неионогенных веществ при синтезе наночастиц диоксида тита-

на / Е. Н. Губарева, В. В. Строкова, П. С. Баскаков, Ю. Н. Огурцова // Наукоемкие технологии функциональных материалов : тезисы докладов VI Международной научно-технической конференции, Санкт-Петербург, 09–11 октября 2019 года / Редкол. : О.Э. Бабкин [и др.]. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения, 2019. – С. 25-26.

42. Влияние размерного распределения наномодифицированных частиц латекса на структуру гипсовых материалов / Д. Г. Летенко, М. В. Мокрова, Л. Ю. Матвеева, Ю. М. Тихонов // Вестник гражданских инженеров. – 2019. – № 4(75). – С. 95-101.

43. Влияние способа введения наноразмерных добавок на свойства покрытий на основе модифицированных алкидных и эпоксидных грунтовок / А. Л. Шутова, Е. Н. Сабадаха, Н. Р. Прокопчук, Е. И. Хованская // Труды БГТУ. №4. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2015. – № 4(177). – С. 115-120.

44. Влияние термообработки на характеристики катализатора синтеза углеродных наноструктур / Е. А. Буракова, Г. С. Бесперстова, Т. П. Дьячкова [и др.] // Цифровая трансформация в энергетике: сборник трудов конференции, Тамбов, 21–22 декабря 2020 года. – Тамбов: Издательство Першина Р.В., 2020. – С. 27-30.

45. Влияние наномодификаторов на структуру и свойства гипса / Л. Ю. Матвеева, М. В. Мокрова, А. С. Коротаева, А. М. Родионова // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительство и строительные технологии : сборник статей 79-ой всероссийской научно-технической конференции , Самара, 18–22 апреля 2022 года / под ред. М.В. Шувалова, А.А. Пищулева, А.К. Стрелкова. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2022. – С. 821-829.

46. Влияние технологических факторов на долговечность лакокрасочных покрытий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://ecraft.ru/articles/81 [Дата обращения: 01.03.2024]

47. Водостойкие гипсовые материалы, модифицированные цементом, микрокремнеземом и наноструктурами / А. Ф. Гордина, И. С. Полянских, А.Ф. Бурьянов [и др.] // Строительные материалы. – 2014. – № 6. – С. 35-37.

48. Возможности применения продукции ООО "Нанотехцентр" для получения полимерных нанокомпозитов строительного назначения / В. Г. Хозин, Л. А. Абдрахманова, Р. К. Низамов [и др.] // Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение (GRS-2019), Тамбов, 13–15 ноября 2019 года. – Тамбов: Б.и., 2019. – С. 241-242.

49. Возможные причины снижения активности металл/углеродных нанокомпозитов и углеродных нанотрубок при подготовке к модификации ими полимерных материалов / В. И. Кодолов, В. В. Кодолова-Чухонцева, Ю. В. Першин [и др.] // Химическая физика и мезоскопия. – 2020. – Т. 22. – № 1. – С. 16-24.

50. Вознесенский, В.А. Статистические решения в технологических задачах / В.А. Вознесенский. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1968. – 232 с.

51. Все о красках. Электрические свойства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://vseokraskah.net/lakokraska/6-11-elektricheskie-svojstva.html [Дата обращения: 01.03.2024]

52. Второв, Б. Б. Резорциновые композиты для защиты от радиации: автореф. дис. …канд. техн. наук : специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия / Б.Б. Второв. – Пенза, 1998. – 23 с.

53. Вульфсон, Н.С. Масс-спектрометрия органических соединений / Н.С. Вульфсон, В.Г. Заикин, А.И. Микая. – М.: Химия, 1986. – 312 с.

54. Гарибов, Р. Б. Расчет напряженного состояния и долговечности изгибаемого элемента с учетом влияния радиационной среды / Р. Б. Гарибов, И. Г. Овчинников // Глобальная ядерная безопасность. – 2018. – № 2(27). – С. 36-46.

55. Гидроксид алюминия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.kraski laki.ru/catalog/syire_dlya_ognezashhitnyix_materialov/hidroksid-alyuminiya.html [Дата обращения: 01.03.2024]

56. Гидроксид алюминия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://zpo-obereg.ru/catalog/antipireny/gidroksid-alyuminiya/#tab1 [Дата обращения: 01.03.2024]

57. Гидроксид алюминия или гидроксид магния лучше для антипирена [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://strouy.ru/dom/remont/gidroksid-

alyuminiya-ili-gidroksid-magniya-luchshe-dlya-antipirena.html [Дата обращения: 01.03.2023]

58. Горощенок, И.Т. Коррозия металлов и способы борьбы с ней / И.Т. Горощенок, Р.Ф. Пеньков. – Новосибирск: Зап. – Сиб. кн. изд-во, 1981. – 88 с.

59. ГОСТ 10216-75 Реактивы. Висмута (III) окись. Технические условия – Введ. 01.07.1998 г. – М. : «Изд-во стандартов», 1999.

60. ГОСТ 12.1.044-89 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения – Введ. 01.01.1991 г. – М. : «Стандартинформ», 2006.

61. ГОСТ 18099-78 Эмали МЛ-152. Технические условия – Введ. 01.01.1980 г. – М. : «Изд-во стандартов», 1991.

62. ГОСТ 19024-79 Эмали АС-182.Технические условия – Введ. 01.01.1980 г. – М. : «Изд-во стандартов», 1991.

63. ГОСТ 20811-75 Материалы лакокрасочные. Методы испытания покрытий на истирание – Введ. 01.07.1976 г. – М. : «Изд-во стандартов», 1992.

64. ГОСТ 23118-2012 Конструкции стальные строительные. Общие технические условия – Введ. 01.07.2013 г. – М. : «Стандартинформ», 2013.

65. ГОСТ 28271-89 Приборы радиометрические и дозиметрические носимые. Общие технические требования и методы испытаний – Введ. 01.07.1990 г. – М. : «Стандартинформ», 2006.

66. ГОСТ 30244-94 Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть – Введ. 01.01.1996 г. – М. : «Стандартинформ», 2008.

67. ГОСТ 31973-2013 Материалы лакокрасочные. Метод определения степени перетира – Введ. 01.08.2014 г. – М. : «Стандартинформ», 2014.

68. ГОСТ 32299-2013 Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва – Введ. 01.08.2014 г. – М. : «Стандартинформ», 2014.

69. ГОСТ 6465-76 Эмали ПФ-115. Технические условия – Введ. 01.07.1977 г. – М. : «Изд-во стандартов», 2004.

70. ГОСТ 8832-76 Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания – Введ. 01.01.1977 г. – М. : «Стандартинформ»,

2006.

71. ГОСТ 9.072-2017 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Термины и определения – Введ. 01.07.2018 г. – М. : «Изд-во стандартов», 2018.

72. ГОСТ 9.105-80 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Классификация и основные параметры методов окрашивания – Введ. 01.07.1981 г. – М. : «Изд-во стандартов», 2005

73. ГОСТ 9.401-2018 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов – Введ. 01.07.2019 г. – М. : «Стандартинформ», 2019.

74. ГОСТ 9.402-2004 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию – Введ. 01.01.2006 г. – М. : «Стандартинформ», 2006.

75. ГОСТ 9070-75 Вискозиметры для определения условной вязкости лакокрасочных материалов. Технические условия – Введ. 01.01.1977 г. – М. : «Изд-во стандартов», 1994.

76. ГОСТ Р 51694-2000 Материалы лакокрасочные. Определение толщины покрытия – Введ. 01.01.2002 г. – М. : «Изд-во стандартов», 2005

77. Гусев, Н. Г. Защита от ионизирующих излучений. В 2 т. Т. 1: Физические основы защиты от излучений: учеб. для вузов. / Н. Г. Гусев, В. А. Климанов, В. П. Машкович, А. П. Суворов. – 3-е изд. – Москва : Энергоатомиздат, 1989. – 512 с.

78. Гусев, Ю.А. Основы диэлектрической спектроскопии: учебное пособие / Ю.А. Гусев. – Казань: КГУ, 2008. – 112 с.

79. Гухман, А.А. Введение в теорию подобия / А.А. Гухман. – М.: Высш. шк., 1973. – 296 с.

80. Дворкин, Л.И. Оптимальное проектирование составов бетона / Л.И. Дворкин. – Львов: Вища шк., 1981. – 159 с.

81. Денкер И.И. Технология окраски изделий в машиностроении: учебник

для техн. училищ / И.И. Денкер. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 287 с.

82. Дерягин, Б. В. Адгезия твердых тел / Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В. П. Смилга. – Москва : Наука, 1973. – 279 с.

83. Диамагнетики: магнитная восприимчивость, свойства, примеры [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://wiki.fenix.help/fizika/diamagnetiki? [Дата обращения: 01.03.2024]

84. Диоксид кремния: химические свойства, влияние на организм человека [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://sovets.net/13755-dioksid-kremniya.html [Дата обращения: 01.03.2024]

85. Диоксид титана – свойства и область применения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.yaregaruda.ru/ru/node/53 [Дата обращения: 01.03.2024]

86. Диэлькометрический анализ эксплуатационных характеристик и процесса старения защитных покрытий / А. В. Пчельников, А. П. Пичугин, Р. В. Луцик, С. Е. Ткаченко // Эксперт: теория и практика. – 2022. – № 1(16). – С. 14-22.

87. Древеснополимерные наномодифицированные поливинилхлоридные строительные композиты / Л. А. Абдрахманова, А. Г. Хантимиров, Р. К. Низамов, В. Г. Хозин // Вестник МГСУ. – 2018. – Т. 13. – № 4(115). – С. 426-434.

88. Дроздов, Н.Г. Статическое электричество в промышленности / Н. Г. Дроздов. – М.: Госэнергоиздат, 1949. – 176 с.

89. Дубровский, В.Б. и др. Строительные материалы и конструкции защиты от ионизирующего излучения / В.Б. Дубровский, З. Аблевич. – М.: Стройиздат, 1983. – 240 с.

90. Елецкий А.В. Фуллерены и структура углерода / А.В.Елецкий, Б.М.Смирнов// Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165, №9. – С.977-1009.

91. Еремин, К.И. Особенности эксплуатации металлических конструкций промышленных зданий / К.И. Еремин. – Москва: Изд-во МИСИ-МГСУ, 2012. – 248 с.

92. Железные аргументы за и против стального строительства [Электрон-

ный ресурс]. – Режим доступа: https://plus.rbc.ru/news/55420a6f7a8aa90146f19a6f?ysclid=lkt5fb1u8l865210779 [Дата обращения: 21.02.2024].

93. Завод пожарных автомобилей «Спецавтотехника» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://specialauto.ru/proekt-natisk/sistema-natisk-dlya-selskohozyajstvennyh-predpriyatij/ [Дата обращения: 01.03.2024]

94. Замедлители горения для полимеров / С. М. Ломакин, Г. Е. Заиков, А. К. Микитаев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 7. – С. 71-86.

95. Запороцкова, И. В. Теоретические исследования полимерных нанокомпозитов на основе полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида, армированных углеродными нанотрубками / И. В. Запороцкова, А. А. Крутояров, Н. П. Поликарпова // Перспективные материалы. – 2015. – № 3. – С. 5-12.

96. Защита от радиации с помощью цеолита [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://zdamsam.ru/a23590.html [Дата обращения: 01.03.2024].

97. Защитно-отделочные составы и композиции для ремонтных работ и обеспечения долговечности зданий / А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков, О.Е. Смирнова, Е.Г. Пименов, К.А. Никитенко // Известия вузов. Строительство. – 2019. – № 9. – С. 109-120.

98. Защитные свойства композиций с наноразмерными и специальными добавками от радиационного воздействия / А. П. Пичугин, В. Ф. Хританков, А. В. Пчельников, Д. В. Ромашев // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2021. – № 12(756). – С. 24-33.

99. Зельцер, Ю.Г. О покрытиях / Ю.Г. Зельцер. – М.: Знание, 1979. – 64 с.

100. Зимон, А. Д. Адгезия жидкости и смачивание / А.Д. Зимон. – М.: Химия, 1974. – 413 с.

101. Зимон, А. Д. Адгезия пленок и покрытий / А.Д. Зимон. – М.: Химия, 1977. –52 с.

102. Зимон, А. Д. Адгезия пыли и порошков / А.Д. Зимон. – Изд. 2-е. – М.: Химия, 1976. – 430 с.

103. Значение солнечной инсоляции в г. Якутск (Республика Саха) – BETAENERGY [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.betaenergy.ru/insolation/yakutsk/ [Дата обращения: 01.03.2024]

104. Зонхоева, Э. Л. Природные цеолиты Забайкалья: свойства и применение / Э.Л. Зонхоева; отв.ред. А.М. Плюснин. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – 192 с.

105. Зырянов, В.В. Зола-уноса – техногенное сырье / В.В. Зырянов, Д.В. Зырянов. – М.: ООО “ИПЦ-Маска”, 2009. – 320 с.

106. Иванов, Ф.М. Коррозия в промышленном строительстве и защита от нее / Ф.М. Иванов. – М.: Знание, 1977. – 64с.

107. Изучение адгезионных свойств полимерсодержащих композиций к металлическим конструкциям методами фотоэлектроколориметрии / А. П. Пичугин, А. В. Пчельников, В. Ф. Хританков, О. Е. Смирнова // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2022. – № 7(763). – С. 39-48.

108. Использование металлоконструкций в современном строительстве [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://m-splav.ru/ispolzovanie-metallokonstruktsij-v-sovremennom-stroitelstve/?ysclid=lkt4gevc2k473368002 [Дата обращения: 21.02.2024].

109. Исследование влияния мелкодисперсных порошковых материалов на свойства защитных покрытий машин АПК / А. П. Пичугин, А. П. Илясов, А. В. Пчельников [и др.] // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2021. – № 7. – С. 36-40.

110. Исследование влияния наночастиц диоксида кремния на физико-механические свойства стирол-акрилового сополимера / И. Ф. Ибатуллин, В. Е. Катнов, О. П. Кузнецова, И. В. Усманов // Вестник Технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 19. – С. 48-50.

111. Исследование влияния различных наполнителей на излучательную способность покрытия класса «солнечные поглотители» / А.В. Томилина, Э.Ф. Ицко, Э.И. Кириленко, М.В. Кордина // Технология получения и применение новых полимерных покрытий: сб. науч. тр. ГИПИ ЛКП. – М.: НИИТЭХИМ, 1986. –

С. 87– 93.

112. Исследование зависимости коэффициента поглощения солнечной радиации терморегулирующих покрытий от интенсивности потока электронов / М.М. Михайлов, М.И. Дворецкий, Ю.К. Буланаков, Б.И. Кузнецов // Космическая технология и материаловедение. – М.: Наука, 1982. – С. 106-111.

113. Исследование методом оптической микроскопии высокого разрешения структуры и морфологии наноцеллюлозы – микродобавки строительных композитов / Л. Ю. Матвеева, М. В. Мокрова, В. И. Хирхасова, И. В. Баранец // Вестник гражданских инженеров. – 2021. – № 1(84). – С. 109-116.

114. Исследование структурных и оптических свойств углеродных нановолокон / А. А. Бабаев, М. Е. Зобов, Е. И. Теруков, С. В. Ткачев // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90, № 3. – С. 430-433.

115. Исследование структуры и свойств наномодифицированной строительной керамики / Ю. Н. Гинчицкая, Г. И. Яковлев, Р. Дрохитка [и др.] // Строительные материалы. – 2018. – № 1-2. – С. 27-32.

116. Источник высокого качества Нано-порошок окиси висмута производителя и Нано-порошок Окиси Висмута на Alibaba.com [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://russian.alibaba.com/g/nano-bismuth-oxide-powder.html [Дата обращения: 01.03.2024]

117. К7 – научно-производственная компания [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://npk-k7.ru/ru/stati-i-reklama/stati/protivopozharnaja-zaschita-uborochnoj-tehniki-ot/ [Дата обращения: 01.03.2024]

118. К вопросу модифицирования полимерных композитов / Л. Ю. Матвеева, М. И. Кожухова, В. М. Малиновкер, М. Ю. Дмитриев // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2014. – № 7(186). – С. 14-15.

119. Калинская, Т. В. Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности / Т. В. Калинская, А. С. Дринберг, Э. Ф. Ицко. – Москва : ЛКМ-пресс, 2011. – 181 с.

120. Канаева, Н. С. Релаксационные свойства полимерных материалов на основе эпоксидных связующих / Н. С. Канаева, Д. Р. Низин, Т. А. Низина // Экс-

перт: теория и практика. – 2022. – № 3(18). – С. 42-46.

121. Каргин, В.А. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. – 2 изд. – Москва, 1967. – 232 с.

122. Каргин, В.А. Роль структурных явлений в формировании свойств полимеров / В.А.Каргин // Прогресс полимерной химии. – М.: Наука, 1969. – С.7-31.

123. Карпова, Е. А. Применение углеродных нанотрубок для управления реологическими свойствами цементных систем / Е. А. Карпова, Г. Скрипкюнас, Г. И. Яковлев // Строительное материаловедение: настоящее и будущее : сборник материалов I Всероссийской научной конференции, посвящённой 90-летию выдающегося учёного-материаловеда, академика РААСН Юрия Михайловича Баженова, Москва, 01–02 октября 2020 года. – Москва: Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, 2020. – С. 253-258.

124. Киселевский, В.Н. Изменение механических свойств сталей и сплавов при радиационном облучении / В.Н. Киселевский. – Киев: «Наукова думка», 1977. – 104 с.

125. Кодолов, В. И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов / В. И. Кодолов. – Москва : Химия, 1976. – 160 с.

126. Колотов, О.В. Металлические конструкции: учебное пособие / О.В. Колотов. – Н. Новгород: ННГАСУ, 2010. – 100 с.

127. Композит – материалы – наполнители – наполнитель гидроксид алюминия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://kompozit-sib.ru/matnapolnitel5.html [Дата обращения: 01.03.2024]

128. Композиционный материал с наноармированием / В. А. Крутиков, А. А. Дидик, Г. И. Яковлев [и др.] // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – № 4(24). – С. 36-41.

129. Константинов, О. В. Лекции по классической электродинамике. Учебное пособие / О. В. Константинов, В. Е. Бугров, А. Л. Колесникова. М. : Университет ИТМО, 2021. – 140 с.

130. Концепция формирования свойств материалов для архитектурно-

декоративного оформления / А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков, А.В. Пчельников, О.Е. Смирнова, С.Е. Ткаченко // Известия вузов. Строительство. – 2021. – №9.– С. 21-32.

131. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: НППА «Истек», 2009. – 500 с.

132. Королев, Е. В. Нанотехнология в строительном материаловедении. Анализ состояния и достижений. Пути развития / Е. В. Королев // Строительные материалы. – 2014. – № 11. – С. 47.

133. Королев, Е. В. Основные принципы практической нанотехнологии в строительном материаловедении / Е. В. Королев // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2009. – Т. 1, № 1. – С. 66-79.

134. Кудишин, Ю.И. Металлические конструкции: учебник для студ. Учреждений высш. проф. образования / Ю.И. Кудишин, Е.И. Беленя, В.С. Игнатьева. – 13-еизд., испр. – М.: Издательский центр «Академия», 2011. – 688 с.

135. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров: учеб. для хим.-технол. вузов. / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев. – Москва : Высш. шк., 1988. – 312 с.

136. Кутьков, В.А. Величины в радиационной защите и безопасности / В.А. Кульков // АНРИ. – 2007. –. № 3. – С. 2–25.

137. Лабутин, А.Л. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе СК / А.Л. Лабутин. – Л.: Химия, 1982. – 214 с.

138. Лакокраска-Я продажа ЛКМ от производителей оптом [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://lakokraska-ya.ru [Дата обращения: 01.03.2024]

139. Лакокрасочные материалы и покрытия на их основе / Л.И. , В.Г. Бондалетов, В.Т. Новиков, Н.А. Алексеев. – Томск: ТПУ, 2002. – 41 с.

140. Лакокрасочные материалы: Технические требования и контроль качества: справочное пособие / сост.: М.И. Карякина, Н.В. Майорова. – М.: Химия, 1985. – 272с.

141. Лакокрасочные покрытия / под ред. Х.В. Четфилда. – М.: Химия, 1968. – 640 с.

142. Лившиц, М.Л. Лакокрасочные материалы: справочное пособие / М.Л.

Лившиц, Б.И. Пшиялковский. – М.: Химия, 1982. – 360 с.

143. Липатов, Ю.С. Межфазные явления в полимерах: монография / Ю.С. Липатов.– Киев: Наукова думка. – 1980. – 260 с.

144. Логанина, В. И. Влияние защитно-декоративных покрытий на основе золь-силикатных красок на влажностный режим наружных стен зданий / В. И. Логанина, М. В. Фролов, Е. Б. Мажитов // Construction and Geotechnics. – 2021. – Т. 12, № 4. – С. 103-114.

145. Логанина, В. И. Влияние пористости цементной подложки на трещиностойкость лакокрасочных покрытий / В. И. Логанина, М. В. Арискин, М. А. Светалкина // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2021. – № 10(754). – С. 34-43.

146. Логанина, В. И. Контроль качества лакокрасочных покрытий / В. И. Логанина // Региональная архитектура и строительство. – 2020. – № 3(44). – С. 12-16.

147. Логанина, В. И. Обеспечение стойкости к отслаиванию отделочного слоя с учетом вариабельности показателей качества / В. И. Логанина, М. В. Зайцева // Вестник ПГУАС: строительство, наука и образование. – 2021. – № 2(13). – С. 64-68.

148. Логанина, В. И. Оценка декоративных свойств лакокрасочных покрытий с использованием методов цифровой обработки изображений / В. И. Логанина, В. А. Смирнов, В. Г. Христолюбов // Пластические массы. – 2006. – № 1. – С. 44-46.

149. Логанина, В.И. Оценка напряженного состояния лакокрасочных покрытий в зависимости от шероховатости их поверхности / В.И. Логанина, М.А. Светалкина, М.В. Арискин // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2023. № 2(770). С. 36-43.

150. Логанина, В. И. Оценка пористости покрытий на основе золь силикатной краски / В. И. Логанина, Т. А. Низина, Е. Б. Мажитов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2018. – № 8(716). – С. 69-74.

151. Логанина, В. И. Оценка стойкости покрытий на основе золь-

силикатной краски / В. И. Логанина, Е. Б. Мажитов // Региональная архитектура и строительство. – 2020. – № 2(43). – С. 33-40.

152. Логанина, В. И. Оценка супергидрофобных свойств покрытий на основе акриловой смолы / В. И. Логанина, К. А. Сергеева // Региональная архитектура и строительство. – 2020. – № 1(42). – С. 98-103.

153. Логанина, В. И. Оценка трещиностойкости защитно-декоративных покрытий в зависимости от пористости подложки / В. И. Логанина, М. В. Арискин, М. А. Светалкина // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2022. – № 9. – С. 8-16.

154. Логанина, В. И. Состав и свойства полисиликатного связующего для золь-силикатных красок / В. И. Логанина, Е. Б. Мажитов // Региональная архитектура и строительство. – 2020. – № 4(45). – С. 53-57.

155. Логанина, В. И. Статистический приемочный контроль качества лакокрасочных покрытий / В. И. Логанина // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2020. – № 5-6(256-257). – С. 67-72.

156. Лыгденов, В. Ц. Влияние нанодисперсного порошка диоксида кремния марки Таркосил т-20 на прочностные характеристики лакокрасочного покрытия из эмали ХВ-16 / В. Ц. Лыгденов, А. В. Номоев, В. В. Сызранцев // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. – 2019. – № 2-3. – С. 7-11.

157. Лысенко, В. Влияние наноразмерного диоксида кремния на прочность эпоксидных композитов / В. Лысенко, С. Бардаханов // Наноиндустрия. – 2013. – № 2(40). – С. 36-37.

158. Магомедов Б.Р. Восстановление защитных покрытий машин и оборудования / Б.Р. Магомедов, Я.Ф. Ракин. – М.: Колос, 1974. – 221 с.

159. Малкин А.Я. Методы измерения механических свойств полимеров: монография / А.Я. Малкин, А.А. Аскадский, В.В. Коврига. – М.: Химия, 1978. – 330 с.

160. Матвеева, Л. Ю. Взаимосвязь надмолекулярной структуры и свойств полимерных композиционных материалов на основе термореактивных связующих

/ Л. Ю. Матвеева, А. В. Ястребинская // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 12. – С. 49-54.

161. Матвеева, Л. Ю. Влияние состава антипиренов на огнезащитные свойства строительных лакокрасочных покрытий / Л. Ю. Матвеева, М. А. Ефремова, А. В. Анферова // Жизненный цикл конструкционных материалов (от получения до утилизации) : материалы IX Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Иркутск, 24–26 апреля 2019 года. – Иркутск: Иркутский национальный исследовательский технический университет, 2019. – С. 88-96.

162. Машкович, В.П. Защита от ионизирующих излучений: справочник / В.П. Машкович, А.В. Кудрявцева. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва: Энергоатомиздат, 1995. – 496 с.

163. Машкович, В.П. Основы радиационной безопасности: учебное пособие / В.П. Машкович, А.М. Панченко. – Москва: Энергоатомиздат, 1990. – 172 с.

164. Металлокаркасы современных зданий – битва технологий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://stroi.mos.ru/builder_science/mietallokarkasy-sovriemiennykh-zdanii-bitva-tiekhnologhii?ysclid=lkt5fcn01q972182352&from=cl [Дата обращения: 21.02.2024].

165. Методика оценки реакционной активности алюмосиликатов кислого состава с нанокристаллической структурой / Н. И. Кожухова, В. В. Строкова, Р. В. Чижов, М. И. Кожухова // Строительные материалы и изделия. – 2019. – Т. 2, № 3. – С. 5-11.

166. Методические основы оценки качества защитных покрытий / А.В. Пчельников, А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков, О.Е. Смирнова // Известия вузов. Строительство. – 2023. – №8. С. 19-27.

167. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Центр химических экспертиз [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://khimex.ru/metodyi-issledovaniya-strukturyi-i-svoystv-polimerov/ [Дата обращения: 01.03.2024].

168. Методы решения творческих инженерных и детерминированных

научных задач / Ю.А. Попов, Е.Н. Гусельникова, Т.В. Завалишина [и др.]. – Новосибирск: НГАСУ, 2004. – 80 с.

169. Метрология линейных измерений наноматериалов, нанообъектов и наносистем / А.М. Ляпунов, Ю.А. Новиков, А.В. Раков, П.А. Тодуа // Интеграл. – 2005. – № 1(21). – С. 14– 16.

170. Механохимическое взаимодействие в системе полимер-наноразмерный диоксид кремния / И. А. Ворсина, Т. Ф. Григорьева, Т. А. Удалова [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2014. – Т. 81, № 2. – С. 250-255.

171. Микро- и наноармирование бетона / А. Лакетич, С. К. Лакетич, А. А. Голец [и др.] // XII Международный молодежный форум "Образование. Наука. Производство" : материалы форума, Белгород, 01–20 октября 2020 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2020. – С. 1595-1599.

172. Мировая пожарная статистика за год. Статистика и причины пожаров [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ortait.ru/mirovaya-pozharnaya-statistika-za-god-statistika-i-prichiny-pozharov/ [Дата обращения: 01.03.2024].

173. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учеб. пособие для студентов старших курсов вузов / В.Л. Миронов; Ин-т физики микроструктур. – Нижний Новгород, 2004. – С. 114.

174. Михайлов, М.М. Научные труды / М.М. Михайлов. – Томск: Изд-во ин-та оптики атмосферы СОРАН, 2005.– Т.1. – 305 с.

175. Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.; ил.

176. Моделирование процесса и способы оценки горения защитных покрытий металлических конструкций и оборудования /А.В. Пчельников, А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков, Е.А. Воловой // Известия ВУЗов. Строительство, 2020. – № 6. – С. 81-90.

177. Модификация поливнилхлоридных материалов углеродными нанотрубками / Л. А. Абдрахманова, Б. Р. Чутаев, В. Г. Хозин, Р. К. Низамов // Графен

и родственные структуры: синтез, производство и применение : материалы II Международной научно-практической конференции, Тамбов, 15–17 ноября 2017 года. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2017. – С. 184-186.

178. Москвитин, Н.И. Склеивание полимеров / Н.И. Москвитин. – М., Лесная промышленность, 1968. – 304 с.

179. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Б. М. Балоян [и др.]. – М.: Междунар. ун-т природы, об-ва и человека «Дубна», филиал «Угреша», 2007. – 124 с.

180. Наномодификация композиций на основе поливинилхлорида / Л. А. Абдрахманова, Б. Р. Чутаев, Р. К. Низамов, В. Г. Хозин // Олигомеры – 2017: сборник трудов XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, Черноголовка, 16–21 октября 2017 года / отв. ред. М.П. Березин. – Черноголовка: Ин-т проблем химической физики РАН, 2017. – С. 86.

181. Наномодификация поливинилхлорида дисперсиями углеродных наноструктур / Л. А. Абдрахманова, А. Г. Хантимиров, Р. К. Низамов, В. Г. Хозин // Структура и динамика молекулярных систем : сборник тезисов докладов и сообщений на XXV Всероссийской конференции и 16-ой Школы молодых ученых, Национальный парк Марий Чодра, озеро Яльчик, 25–29 июня 2018 года. – Национальный парк Марий Чодра, озеро Яльчик: Поволжский государственный технологический университет, 2018. – С. 5.

182. Наномодифицированные эпоксидные связующие с повышенными характеристиками / Е. Г. Чеботарева, В. А. Владимирова, Л. Ю. Огрель, В. В. Строкова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 3. – С. 120-124.

183. Наноструктурирование композитов в строительном материаловедении: монография / Г.И. Яковлев, Г.Н. Первушин, И.С. Полянских [и др.] – Ижевск: Изд-во ИжГТУ им. М.Т.Калашникова, 2014. –194 с.

184. Нанооксид алюминия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ochv.ru/nanooksid-alyuminiya?ysclid=l6opwf8wlj325255217 [Дата обращения: 01.03.2024]

185. Наноструктурные материалы – 2004: Беларусь – Россия / П. А. Витязь [и др.]. – Минск: Ин-т тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2004. – 289 с.

186. Наследование олигомерами и полимерами нанодисперсных и нанокристаллических структур неорганических наполнителей / Я. Ли, Б. Джан, Л. Ю. Огрель, В. В. Строкова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 1. – С. 6-9.

187. Не догнать, не обогнать. Возможности российского рынка огнезащиты – Огнепортал [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ogneportal.ru/articles/2416 [Дата обращения: 01.03.2024].

188. Низина, Т. А. Климатическая стойкость эпоксидных полимеров в умеренно континентальном климате / Т. А. Низина, В. П. Селяев, Д. Р. Низин. – Саранск : Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, 2020. – 188 с.

189. Николайчик, А. В. Выбор оптимального способа введения углеродныхнаноматериалов в органорастворимые лакокрасочные материалы / А. В. Николайчик, Н. Р. Прокопчук // Труды БГТУ. Серия IV. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2009. – С. 68-71.

190. Новиков, А.М. Методология научного исследования / А.М. Новиков, Д.А. Новиков.– М: Либроком, 2010. – 284 с.

191. Новиков, Ю.А. Геометрия формирования изображения в сканирующей зондовой микроскопии / Ю.А. Новиков, А.В. Раков, П.А. Тодуа // Микроэлектроника. – 2008. – Т. 37, № 6, – С. 448– 469.

192. Новости электротехники. Журнал №2(20) 2003 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://news.elteh.ru/arh/2003/20/10.php [Дата обращения: 01.03.2024].

193. Номоев, А. В. Влияние нанопорошка диоксида кремния на износостойкость лакокрасочного покрытия / А. В. Номоев, В. Ц. Лыгденов, С. П. Бардаханов // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2010. – Т. 2, № 3. – С. 19-24.

194. Нуртдинов, М. Р. Мелкозернистые бетоны, модифицированные нановолокнами AlOOH и Al2O3 / М. Р. Нуртдинов, В. Г. Соловьев, А. Ф. Бурьянов // Строительные материалы. – 2015. – № 2. – С. 68-71.

195. О микросферах алюмосиликатных [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://inni.info/novost/o-mikrosferakh alyumosilikatnykh?ysclid=l5q3x90r8o706176388 [Дата обращения: 01.03.2024]

196. 1Обратимое и необратимое изменение свойств полимерных материалов в процессе натурного климатического старения / Д. Р. Низин, Т. А. Низина, В. П. Селяев, Н. С. Канаева // Умные композиты в строительстве. – 2022. – Т. 3, № 1. – С. 18-29.

197. Овчинников, И.Г. Оценка долговечности защитных покрытий на металлических мостовых конструкциях / И.Г. Овчинников, И.И. Овчинников, Еллала Фаузи бен Абделазиз // «Транспортные сооружения», Том 4, №3 (2017) http://t-s.today/PDF/03TS317.pdf.

198. Огнезащита и ЛКМ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.infrahim.ru [Дата обращения: 01.03.2024].

199. Огнезащитные покрытия – краски, мастика – Производство и продажа природных цеолитов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://zeo-group.ru/ognezashhitnye-pokrytija-kraski-mastika/?ysclid=l5ow4m5g5p192195294 [Дата обращения: 01.03.2024].

200. Огрель, Л. Ю. Повышение эффективности строительных полимерных композитов, эксплуатируемых в агрессивных средах : автореф. дис. …д-ра техн. наук : специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия / Л.Ю. Огрель. – Белгород, 2006. – 42 с.

201. ООО «Все краски». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://novosibirsk.vse-kraski.ru [Дата обращения: 01.03.2024].

202. О механизме влияния активных добавок на основе магнезитаи углеродных нанотрубок на структуру и свойства ангидритового вяжущего / Ю. В. Токарев, Д. В. Головин, А. Ф. Бурьянов [и др.] // Строительные материалы. – 2015. – № 2. – С. 56-62.

203. Оптимизация составов цементных дисперсно-армированных мелкозернистых бетонов, содержащих углеродные наномодификаторы / Т. Низина, А. Балыков, Д. Коровкин, В. Володин // Наноиндустрия. – 2017. – № 7(78). – С. 82-91.

204. Определение адгезии цементного камня к полиэтиленовой пленке в органоминеральных композитах / А. П. Пичугин, В. Ф. Хританков, А.В.Пчельников [и др.] // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2021. – № 5(749). – С. 49-58.

205. Особенности горения полимерных материалов и способы повышения их огнестойкости [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_37158099_66495492.pdf [Дата обращения: 01.03.2024].

206. Оценка воспламеняемости и горючести декоративно-отделочных полимерных строительных материалов // Горение полимеров и создание ограниченно горючих материалов / Б.Б. Серков [и др.]. – Волгоград. 1983. – С.72.

207. Особенности распределительной логистики в сфере металлоконструкций [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://mobile.studbooks.net/1566061/marketing/osobennosti_raspredelitelnoy_logistiki_sfere_metallokonstruktsiy_primere_lanzh_dors [Дата обращения: 21.02.2024].

208. Оценка возможности использования порошков полиминеральных кремнеземсодержащих песков в качестве гидрофобизирующего покрытия / М. В. Морозова, А. М. Айзенштадт, М. В. Акулова [и др.] // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2021. – Т. 13, № 4. – С. 222-228.

209. Оценка фитотоксичности гидрозоля нанокремнезема / В. В. Строкова, Е. О. Кузьмин, В. В. Нелюбова, П. С. Баскаков // Труды Кольского научного центра РАН. – 2019. – Т. 10, № 1-3. – С. 340-345.

210. Оценка эффективности использования нанодобавок в защитных покрытиях / Пичугин А.П., Пчельников А.В., Хританков В.Ф., Туляганов А.К. // Строительные материалы. – 2023. – № 3. – С. 20–26.

211. Патент на полезную модель №138561 U1 Российская Федерация, МПК

G 01 N 19/00. Устройство для испытания прочности покрытий к истиранию: № 2013140050: заявл. 28.08.2013, опубл. 19.02.2014 / В.Н. Хрянин, А.В. Пчельников, А.А. Железнов; заявитель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ.

212. Патент на полезную модель № 144098 U1 Российская Федерация, МПК 01 N 19/00. Устройство для определения адгезионной прочности покрытий: № 2014106684: заявл. 21.02.2014: опубл. 08.07.2014 / В.Н. Хрянин, А.А. Железнов, А.В. Пчельников; заявитель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ.

213. Патент на полезную модель № 189906 U1 Российская Федерация, МПК G01N 19/04. Устройство для определения адгезионной прочности покрытий методом отрыва : № 2019108634 : заявл. 25.03.2019 : опубл. 11.06.2019 / В. Н. Хрянин, А. В. Пчельников, Д. В. Обсоков ; заявитель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ.

214. Патент №197405 U1 Российская Федерация, МПК B05C 9/14 Устройство для приготовления и нанесения защитных составов / В. Н. Хрянин, А. В. Пчельников, А. М. Кадников [и др.] – №2019145698; заявл. 30.12.2019, опубл. 23.04.2020 г.

215. Патент на полезную модель № 201360 U1 Российская Федерация, МПК G01N 3/56. Устройство для определения прочности покрытий к истиранию падающим материалом: № 2020124013 : заявл. 13.07.2020 : опубл. 11.12.2020 / А. В. Пчельников, В. Н. Хрянин, Д. В. Ромашев [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ.

216. Патент №216841 U1 Российская Федерация, МПК G 01 N 3/56 Устройство для определения истираемости композиционных материалов / А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков, А.В. Пчельников – №2022115601; заявл. 08.06.2022, опубл. 03.03.2023 г.

217. Патент 754282 SU Российская Федерация, МПК G01N 25/20 Устройство для определения коэффициента теплопроводности теплоизоляционных материалов при низких температурах / Л.А. Жаринова, Л.И. Кузьминский, С.Ф. Наумов, Л.Г. Сягаева. – № 724698; заявл. 03.04. 1961. опубл. 01.01.1962 г.

218. Патент № 2194732 Российская Федерация, МПК C09D 125/06 Лако-

красочная композиция для защиты от радиации / О.Н. Удалова, А.П. Прошин, В.Р. Гелашвили. – № 2000117523; заявл. 03.07.2000, опубл. 20.12.2002 г.

219. Патент № 2312874 Российская Федерация, МПК C09D 5/08 Антикоррозионное покрытие с углеродными нанотрубками заполненными цинком / С.С. Меркулов, А.Б. Новиков, Б.И. Ройтман. – № 2006109414; заявл. 24.03.2006, опубл. 20.12.2007 г. Бюл. № 35

220. Патент № 2422364 Российская Федерация, МПК C01F 5/14 Способ получения микро- и/или нанометрического гидроксида магния / Е.П. Гордон, А.В. Коротченко, Н.И. Левченко [и др.] – № 2009129999; заяв. 04.08.2009, опубл. 27.06.2011 г. Бюл. № 18

221. Патент № 2426106 Российская Федерация, МПК G01N 25/18 Способ определения коэффициента теплопроводности тонкостенных теплозащитных покрытий и устройство для его осуществления / В. Ф. Янишевский, В. Ф. Крастынь, В. А. Калуцких. - № 2009149671; заявл. 31.12.2009, опубл. 10.08.2011 г.

222. Патент № 2462489 Российская Федерация, МПК C08L 95/00 Наномодифицированная битумно-резиновая композиция и способ ее получения / Д. А. Аюпов, В. Г. Хозин, А. В. Мурафа [и др.] – № 2010146598/05; заявл. 16.11.2010, опубл. 27.09.2012 г.

223. Патент № 2495409 Российская Федерация, МПК G01N 25/50 Устройство для определения коэффициента теплопроводности материала / Н.П. Зубков, Е.Н. Покровский, П.Н. Зубков. - № 2012121678; заявл. 25.05.2012. опубл. 10.10.2013 г. Бюл. № 28

224. Патент № 2520164 Российская Федерация, МПК G01N 17/00 Способ прогнозирования долговечности промышленных противокоррозионных лакокрасочных покрытий для металлических поверхностей / Е.В. Бакирова, Б.С. Агаян, Т.В. Варагина [и др.] – № 2012130904; заяв. 20.07.2012, опубл. 20.06.2014 г. Бюл. № 17

225. Патент № 2537001 Российская Федерация, МПК C09D 5/08 Однослойный антикоррозионный лакокрасочный материал на основе эпоксидного связующего с углеродными нанотрубками / С.А. Запрягаев, Е.В. Бутырская, Л.С.

Нечаева. – № 2012151169; заявл. 28.11.2012, опубл. 27.12.2014 г. Бюл. № 16

226. Патент № 2554183 Российская Федерация, МПК G21F 1/00 Радиационнозащитное терморегулирующее покрытие для космических аппаратов / Л.В. Киселева, А.В. Григорьевский, С.В. Токарь [и др.] – № 2014121431; заявл. 27.05.2014, опубл. 27.05.15 г.

227. Патент № 2573670 Российская Федерация, МПК G01N 3/36 Устройство для определения прочности покрытий к истиранию / В. Н. Хрянин, А. В. Пчельников, А. А. Железнов, М. А. Попов. – № 2014142860; заявл. 23.10.2014, опубл. 27.01.2016 г.

228. Патент № 2637246 C1 Российская Федерация, МПК C04B 28/02, C04B 14/38, C04B 24/24. Наномодификатор строительных материалов : № 2016140311 : заявл. 12.10.2016 : опубл. 01.12.2017 / А. Г. Ткачев, Ю. Н. Точков, З. А. Михалева, Т. И. Панина; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тамбовский государственный технический университет".

229. Патент №2640239 C1 Российская Федерация, МПКВ 05 D 7/14. Способ получения лакокрасочных покрытий при ремонтном окрашивании рабочих органов технологических машин: № 2016128301; заявл. 12.07.2016, опубл. 27.12.2017 г. / А.В. Пчельников, В.Н. Хрянин, А.А. Железнов; заявитель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ.

230. Патент № 2757405 C1 Российская Федерация, МПК G01N 3/24, G01N 19/04. Способ определения остаточных напряжений в покрытиях : № 2020139908 : заявл. 03.12.2020 : опубл. 15.10.2021 / В. Н. Хрянин, И. А. Безбородов, М. А. Попов, А.В. Пчельников [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ.

231. Патент № 2785532 C1 Российская Федерация, МПК G01N 19/04. Способ определения адгезионной прочности лакокрасочных покрытий : № 2021133564 : заявл. 17.11.2021 : опубл. 08.12.2022 / А. В. Пчельников, А. П. Пичугин, В. Ф. Хританков [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ.

232. Патент № 2787758 C1 Российская Федерация, МПК C09D 5/08, C09D 131/00, C09D 133/08. Модифицированный лакокрасочный материал : №

2022115424 : заявл. 06.06.2022 : опубл. 12.01.2023 / А. В. Пчельников, А. П. Пичугин, В. Ф. Хританков [и др.] ; заявитель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ.

233. Патент №2792698 U1 Российская Федерация, МПК G 01 R 27/02 Способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий / А.В. Пчельников, А.П. Пичугин, А.П. Илясов [и др.] – №2022112676; заявл. 05.05.2022, опубл. 23.03.2023 г.

234. Патент № 2654959 Российская Федерация, МПК C01B 32/174 Суперконцентрат углеродных нанотрубок и способ его получения / М.Р. Предтеченский, Е.С. Ильин, Д.С. Чебочаков. – № 2016116139; заяв. 25.04.2016, опубл. 23.05.2018 г. Бюл. № 15

235. Патент № 2674137 Российская Федерация, МПК C09D 5/02 Способ получения биоцидных водно-дисперсионных лакокрасочных материалов / В. В. Строкова, П. С. Баскаков – № 2017146924; заявл. 28.12.2017, опубл. 04.12.2018 г.

236. Патент № 2683079 Российская Федерация, МПК C09D 5/08 Полимерная композиция для антикоррозионного покрытия / Т. А. Низина, А. Н. Чернов, Д. Р. Низин, А. И. Попова. - № 2018117907; заявл. 15.05.2018, опубл. 26.03.2019 г.

237. Патент № 2688573 Российская Федерация, МПК C09J 111/00 Наномодифицированная электропроводящая клеевая композиция холодного отверждения / А. Г. Ткачев, Н. Р. Меметов, В. С. Ягубов [и др.]. – № 2018134008; заявл. 26.09.2018,: опубл. 21.05.2019 г.

238. Патент № 2716600 Российская Федерация, МПК G01R 27/26 Способ определения относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь диэлектрической структуры / Д.А. Усанов, С.А. Никитов, А.В. Скрипаль [и др.] – № 2019119672; заяв. 25.06.2019, опубл. 13.03.2020 г. Бюл. № 8

239. Патент № 2740179 Российская Федерация, МПК G01N 25/50 Устройство для определения показателей горючести защитных покрытий / А. П. Пичугин, А. В. Пчельников, О. Е. Смирнова, В. Ф. Хританков. - № 2020118954; заявл. 01.06.2020. опубл. 12.01.2021 г.

240. Патент № 2753261 Российская Федерация, МПК G01N 25/50 Способ определения огнестойкости защитных покрытий / А. П. Пичугин, А. В. Пчельни-

ков, О. Е. Смирнова [и др.] – № 2020125786; заявл. 28.07.2020, опубл. 12.08.2021 г.

241. Патент № 2778798 Российская Федерация, МПК G01R 27/26 Способ определения состояния лакокрасочных покрытий по диэлектрическим характеристикам / А.П. Пичугин, А.В. Пчельников, А.П. Илясов [и др.] – № 2021123174; заяв. 30.07.2021, опубл. 25.08.2022 г. Бюл. № 24

242. Пащенко, П.И. Предприятия с агрессивными эксплуатационными средами / П.И. Пащенко. – М.: Стройиздат, 1987. – 275с.

243. Перспективы применения углеродных нанотрубок для модифицирования сварных швов в металлоконструкциях / А. М. Болдырев, А. Г. Ткачев, В. Ф. Першин [и др.] // Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования Российской академии архитектуры и строительных наук по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2019 году : сборник научных трудов РААСН / Российская академия архитектуры и строительных наук. – Москва : Издательство АСВ, 2020. –Т. 2.– С. 121-127.

244. Перс Т : информационный бюллетень [Электронный ресурс]. Режим доступа:http://perst.issp.ras.ru/Control/Inform/perst/2009/9_24/n.php?file=perst.htm&label=L_9_24_12 [Дата обращения: 01.03.2024].

245. Писаренко, Г.С. и др. Прочность и пластичность материалов в радиационных потоках / Г.С. Писаренко, В.Н. Киселевский. – Киев: «Наукова Думка», 1979. – 281 с.

246. Пичугин, А.П. Влияние наноразмерных добавок на адгезионную прочность защитных полимерных покрытий /А.П.Пичугин, В.Ф.Хританков, В.В.Банул, А.Ю.Кудряшов // Строительные материалы. – 2018. – №1-2. – С.39-44.

247. Пичугин, А.П. Использование нанодобавок для повышения качества строительных композитов: монография /А.П. Пичугин, О.Е. Смирнова, А.В. Пчельников – Новосибирск, НГАСУ, 2022. – 164 с.

248. Пичугин, А.П. Технологические аспекты обеспечения качества за-

щитных покрытий строи-тельных металлоконструкций / А.П.Пичугин, В.Ф.Хританков, А.В. Пчельников // Строительные материалы. – 2024. – №1-2. – С.24-30.

249. Пичугин, А.П. Обеспечение механической прочности защитных лакокрасочных покрытий стальных металлоконструкций / А.П. Пичугин, А.В. Пчельников // Строительные материалы. 2023. № 10. С. 73–77.

250. Пичугин, А.П. Справочник по эксплуатации и ремонту животноводческих помещений и оборудования / А.П. Пичугин, М.Н. Мефодьев. – Новосибирск : Зап.- Сиб. кн. изд-во, – 1982. – 176 с.

251. Пичугин А.П. Эффективная полимерная защита металлических объектов агропромышленного комплекса: монография / А.П. Пичугин, В.В. Банул, А.В. Пчельников. – Новосибирск, НГАУ-РАЕН, 2022. – 125 с.

252. Планкина, С.М. Углеродные нанотрубки. Описание лабораторной работы по курсу "Материалы и методы нанотехнологии" / С.М. Планкина. – Н. Новгород : Изд-во Нижегородского гос. ун-та им. Н.И. Лобачевского, 2006. – 12 с.

253. Платэ Н. А. Макромолекулярные реакции / Н.А. Платэ, А.Д. Литманович, О.В. Ноа. – М.: Химия, 1977. – 256 с.

254. Поведение полимеров при низких температурах. – Якутск: Изд-во Якут. фил. СО АН СССР, 1974. – 132 с.

255. Повышение эксплуатационных характеристик защитных композитов / В. С. Лесовик, Р. С. Федюк, А. М. Гридчин, Г. Мурали // Строительные материалы. – 2021. – № 9. – С. 32-40.

256. Пожар на птицефабрике под Искитимом уничтожил 750 цыплят [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://vn.ru/news-pozhar-na-ptitsefabrike-pod-iskitimom-unichtozhil-750-tsyplyat/ [Дата обращения: 01.03.2024].

257. Пожаробезопасные свойства ПВХ-композиций при использовании некоторых бромсодержащих антипиренов / Д.Л. Фомин., Л.А. Мазина, Т.Р. Дебердеев [и др.] // Вестник Казанского технол. ун-та. – 2012. –Т.15, №18. – С. 104-106.

258. Поливинилхлорид [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://clck.ru/3543vP [Дата обращения: 07.03.2024]

259. Полиэтилен [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://clck.ru/CjSqH [Дата обращения: 07.03.2024]

260. Половинкин, А.И. Методы инженерного творчества / А.И. Половинкин. – Волгоград: Изд-во ВПИ, 1984. – 365 с.

261. Полонский, В.И. Оценка воздействия наночастиц диоксида титана на живые организмы / В. И. Полонский, А. А. Асанова // Теоретическая и прикладная экология / Красноярский государственный аграрный университет. – 2018. – №3. – С. 5-11.

262. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединениц: учеб. пособие / М.А. Порай-Кошиц. – 2-е изд., перераб и доп. – М.: Высш. шк., 1989. – 192 с.

263. Пособие по контролю состояния строительных металлических конструкций зданий и сооружений в агрессивных средах, проведению обследований и проектированию восстановления защиты конструкций от коррозии (к СНиП 2.03.11-85). – ЦНИИпроектстальконструкция им. Мельникова. – М.: Стройиздат, 1989 – 51 с.

264. Поставщик углеродных нанотрубок – 97% мирового рынка SWCNT [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://tuball.com/ [Дата обращения: 01.03.2024].

265. Применение наноразмерных порошков диоксида кремния созданных под облучением ускорителем электронов в лакокрасочных покрытиях из перхлорвиниловой эмали ХВ-16 / В.Ц. Лыгденов, А.В. Номоев, С.П. Бардаханов, Т.В. Ларина // Плазменная эмиссионная электроника : труды VI Международного Крейнделевского семинара, Улан-Удэ, 03–07 августа 2018 года. – Улан-Удэ: Бурятский научный центр Сибирского отделения РАН, 2018. – С. 195-200.

266. Применение углеродных нанотрубок в технологии полупроводниковых приборов / Е. Агава, М. Оба, Я. Хаара, С. Амано [и др.] // Современные тенденции развития нанотехнологий и наноматериалов : сб. тр. междунар. конф. – Астрахань, 2007. – С. 46 – 54.

267. Принципы получения защитных лакокрасочных покрытий с терморе-

гулируемым и огнезащитным эффектами / А. П. Илясов, Р. В. Луцик, А. В. Пчельников, А. П. Пичугин // Актуальные проблемы науки и техники. 2021 : материалы Всероссийской (национальной) научно-практической конференции, Ростов-на-Дону, 17–19 марта 2021 года. – Ростов-на-Дону: Донской государственный технический университет, 2021. – С. 883-885.

268. Производитель углеродных нанотрубок, крупнейший в мире производитель SWCNT [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ocsial.com/ [Дата обращения: 01.03.2024].

269. Промышленное снабжение НК – оптовая и розничная продажа строительных материалов и оборудования. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.promsnab-nsk.com [Дата обращения: 01.03.2024].

270. Противопожарная защита уборочной техники [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://npk-k7.ru/ru/stati-i-reklama/stati/protivopozharnaja-zaschita-uborochnoj-tehniki-ot/ [Дата обращения: 01.03.2024].

271. Пчельников, А.В. Концепция повышения качества защитных покрытий металлических конструкций агропромышленного комплекса / А. В. Пчельников // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2022. – № 11(767). – С. 32-40.

272. Пчельников, А.В. Наномодификация защитных покрытий металлических конструкций и оборудования для обеспечения эксплуатационной стойкости / А.В. Пчельников, А.П. Пичугин // Эксперт: теория и практика. 2023. № 1 (20). С. 116-120.

273. Пчельников, А.В. Оптимальность использования нанодобавок в лакокрасочных материалах / А.В. Пчельников // Эксперт: теория и практика. 2023. № 2 (21). С. 12-18.

274. Пчельников, А.В. Особенности рецептурно-технологических решений получения стойких к эксплуатации защитных покрытий для металлоконструкций / А.В. Пчельников // Эксперт: теория и практика. 2023. № 3 (21). С. 98-105.

275. Пчельников, А.В. Оценка эффективности защиты от статического электричества наномодифицированными покрытиями / А.В. Пчельников // Строи-

тельные материалы. 2023. № 3. С. 27–32.

276. Пчельников, А.В. Повышение долговечности защитных покрытий машин и оборудования АПК наномодифицированными лакокрасочными материалами / А. В. Пчельников, В. В. Коротких, А. П. Илясов // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. – 2021. – № 10(204). – С. 106-111.

277. Пчельников, А.В. Повышение эффективности защиты от статического электричества наномодифицированными покрытиями / А.В. Пчельников // Строительные материалы. 2023. № 3. С. 27–32.

278. Пчельников, А. В. Совершенствование процесса защиты жаток зерноуборочных комбайнов при их ремонтном окрашивании : дис. … канд. техн. наук : специальность 05.20.03 «Технологии и средства технического обслуживания в сельском хозяйстве» / А.В. Пчельников; ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К.А.Тимирязева». – Мичуринск-наукоград РФ, 2018. – 181 с.

279. Пчельников, А.В. Формирование физико-химической структуры лакокрасочных покрытий при их наномодификации / А.В. Пчельников, А.П. Пичугин // Строительные материалы. 2023. № 8. С. 63–72.

280. Радиация: невидимый убийца и его дочки или немного о радоне – Наука – Селдон Новости [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://news.myseldon.com/ru/news/index/207384729 [Дата обращения: 01.03.2024]

281. Раков, А.В. Измерение линейности сканирования в атомно-силовом микроскопе / А.В. Раков, П.А. Тодуа // Измерительная техника,. – 2008. – № 6. – С. 12–14.

282. Расчет покрытий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.skraska.ru/upload/iblock/6a1/111228_raschet-lkm_s-uchetom-faktora-poter_.pdf [Дата обращения: 01.03.2024].

283. Редкие металлы в наличии и под заказ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://редкийметалл.рф/index.html [Дата обращения: 01.03.2024].

284. Рейтинг самых радиоактивных мест России. Почему молчат экологи и защитники окружающей среды? [Электронный ресурс]. – Режим доступа:

https://clck.ru/35X5gU [Дата обращения: 01.03.2023].

285. Реконструкция водогрязелечебницы архитектурного ансамбля курорта "Озеро Карачи" / А. П. Пичугин, В. Ф. Хританков, А.В. Пчельников [и др.] // Жилищное строительство. – 2021. – № 1-2. – С. 26-33.

286. Реконструкция главного корпуса архитектурного ансамбля курорта "Озеро Карачи" / В. Ф. Хританков, А. П. Пичугин, А. В. Пчельников, О. Е. Смирнова // Жилищное строительство. – 2020. – № 8. – С. 9-15.

287. Реологические свойства полимерсодержащих композиций с наноразмерными добавками / Пичугин А.П., Хританков В.Ф., Пчельников А.В., Смирнова О.Е. // Известия вузов. Строительство. – 2022. – №4. – С. 5-13.

288. Рогонский, В. А. Эксплуатационная надежность зданий / В. А. Рогонский, А. И. Кострец, В. Ф. Шеряков. – Л : Стройиздат, 1983. – 280 с.

289. Роль нанодобавок в формировании прочного контактного слоя защитных покрытий / А.В. Пчельников, А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков, О.Е. Смирнова // Строительные материалы. – 2022. – № 7. – С. 24–30.

290. Роль носителя катализатора в процессе синтеза углеродных наноструктур / Г. С. Бесперстова, Е. А. Буракова, А. Г. Ткачев, Е. Ю. Татаринцев // Цифровая трансформация в энергетике : сборник трудов конференции, Тамбов, 21–22 декабря 2020 года. – Тамбов: Издательство Першина Р.В., 2020. – С. 23-26.

291. Руководство по применению для 200-х и 300-х серий Tuball Matrix. Ocsial. – 2019. – 6 с.

292. Руководство по проектированию антикоррозионной защиты промышленных и сельскохозяйственных зданий и сооружений. – М.:Стройиздат, – 1975. – 112 с.

293. Русаков Д. Н. Обеспечение радиационной стойкости лакокрасочных покрытий транспортно-технологических машин / Д. Н. Русаков, Д. В. Ромашев, А. М. Кадников // Состояние и инновации технического сервиса машин и оборудования : материалы XII региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной памяти доцента М.А. Анфиногенова, Новосибирск, 11 ноября 2020 года. – Новосибирск: Новосибирский госу-

дарственный аграрный университет, 2020. – С. 189-191.

294. Рынок металлоконструкций в 2023-2026 гг.: спрос на уровне дефицита [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://clck.ru/35X5gZ [Дата обращения: 21.08.2024].

295. Самарский, А.А. Введение в теорию разностных схем / А.А. Самарский. – М.: Наука, 1971. – 550 с.

296. Санитарно-гигиеническая и зооветеринарная оценка полимерных материалов, используемых в АПК : монография / А.П. Пичугин, М.О. Батин, Л.А. Митина, А.В. Пчельников, О.Е. Смирнова. – Новосибирск, НГАУ-РАЕН, 2021. – 182 с.

297. Санжаровский А.Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий / А.Т. Санжаровский. – М.: Химия, 1978. – 184 с.

298. Свойства композитов на цементной основе, модифицированных металл/углеродными нанокомпозитами / С. Н. Семенова, Г. И. Яковлев, И. С. Полянских [и др.] // Техника и технология силикатов. – 2023. – Т. 30, № 1. – С. 48-55.

299. Сводная статистика пожаров в Российской Федерации [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://wikifire.org/Сводная%20статистика%20пожаров%20в%20Российской%20Федерации.ashx [Дата обращения: 01.03.2024].

300. Свойства цементных матриц, модифицированных никель/углеродным нанокомпозитом / С. Н. Семенова, Г. И. Яковлев, А. Ф. Гордина [и др.] // Строительные материалы. – 2022. – № 5. – С. 73-76.

301. Северс Э.Т. Реология полимеров: монография / Э.Т. Северс. – М.: Химия, 1966. – 200 с.

302. Серков Б.Б. Пожарная опасность полимерных материалов. Снижение горючести и нормирование их пожаробезопасного применения в строительстве : дис. … д-ра техн. наук: специальность : 05.26.03 / Б.Б. Серков; Акад. гос. противопожарной службы МВД России. – Москва, 2001. – 271 с.

303. Синдо, Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия / Д. Синдо, Т. Оикава. – Москва: Техносфера, 2006. – 256 с.

304. Синергический эффект гибридного наполнителя на основе графеновых нанопластин и многостенных нанотрубок для повышения теплопроводности эпоксидного композита / Т. А. Шалыгина, А. В. Мележик, А. Г. Ткачев [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2021. – Т. 47 , № 7. – С. 3-6.

305. Склады с пухом сгорели в Довольном [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://vn.ru/news-sklady-s-pukhom-sgoreli-v-dovolnom/ [Дата обращения: 01.03.2024]

306. Снижение пожарной опасности кабельных изделий с изоляцией и оболочками из ПВХ материалов / Г. И. Смелков, А. И. Рябиков, В. И. Ильин, Т. М. Дмитриева // Пожарная безопасность. – 2011. – № 2. – С. 66-72.

307. Современные методы оптимизации композиционных материалов / В.А. Вознесенский, В.Н. Выровой, В.Я. Керш [и др.]; под ред. д-ра техн. наук Вознесенского В.А. – Киев: Будівельник, 1983. – 144 с.

308. Соколова, Ю.А. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве: монография / Ю.А. Соколова, Е.М. Готлиб. – М.: Стройиздат, 1990. – 174 с.

309. Соколова, Ю.А. Свойства связующего для золь-силикатной краски / Ю. А. Соколова, В. И. Логанина // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2022. – Т. 14, № 5. – С. 363-372.

310. Сорбенты [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://clck.ru/35X5ge [Дата обращения: 01.03.2023].

311. Статистика пожаров в России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.pojarnayabezopasnost.ru/statistika.html [Дата обращения: 01.03.2024].

312. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях. – 2-е изд. – М.:Финансы и статистика, 1981.-263 с.

313. Стебунов, Р.А. Исследование пожароопасных свойств лакокрасочных покрытий : автореф. дис….канд. техн. наук : специальность : 05.26.03 / С.В. Стебунов. – М., 2006. – 21 с.

314. Стефаненко, И.В. Радиационно – модифицированные материалы и жаростойкие композиции с использованием техногенного сырья для защиты от

излучений и фоновой радиации : автореф. дис. … д-ра техн. наук : специальность : 05.23.05 / И.В. Стефаненко; ВолгГАСУ. – Волгоград, 2012. – 44 с.

315. Стокозенко, В. Н. Нанотехнологии сегодня и завтра / В. Н. Стокозенко // Промышленная окраска. – 2006. – № 3. – С. 22–24.

316. Сточик, Г.Ф. Защитные покрытия в машиностроении / Г.Ф. Сточик. – М.: Машгиз, 1963. – 288 с.

317. Сточик, Г.Ф. Технология окраски машин: учебник для подготовки рабочих на производстве / Г.Ф. Сточик. – М.: Высш. шк., 1971. – 176 с.

318. Строительная отрасль и рынок металлоконструкций в России и странах ближнего Зарубежья» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://steel-development.ru/ru/news/arss-news/1942-infoline-2 [Дата обращения: 21.08.2024].

319. Сутягин, В.М Химия и физика полимеров: учебное пособие / В.М. Сутягин, Л.И. Бондалетова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.

320. Сушка покрытий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://autoruk.ru/sistemi/kuzovnie-raboti/okraska-kuzova/sushka-pokrytij [Дата обращения: 01.03.2024].

321. Сырье для огнезащиты [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://binagroup.ru/katalog/syre-dlya-ognezashchity [Дата обращения: 01.03.2024].

322. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – 2 изд. – М., 1968. – 320 с.

323. Тененбаум М.М. Сопротивление абразивному изнашиванию / М. М. Тененбаум. – М.: Машиностроение, 1976. – 271 с.

324. Теплозащитные свойства полимерных композиций с наноразмерными и специальными добавками / А.П. Илясов, А.В. Пчельников, А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков // Известия вузов. Строительство. – 2022. – №3. – С. 15-24.

325. Термомеханические исследования защитно-пропиточных композиций с наноразмерными и специальными добавками/ А.П. Пичугин, Хританков В.Ф, Пчельников А.В., Смирнова О.Е.// Инженерно-строительный вестник Прикаспия. – 2020. – № 3. – С. 53-58.

326. Техническая информация по применению лакокрасочных материалов

Profi Line. – М.: Profi Line, 2015. – 40 с.

327. Техническое описание материалов. U-POL products. – М.: Ю-ПОЛ, 2014. – 66 с.

328. Ткачев, А. Г. Производство и использование углеродного наноструктурного материала "Таунит" / А. Г. Ткачев // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 9(53). – С. 60-64.

329. Токарь, С.В. Исследование радиационной стойкости терморегулирующих покрытий класса «солнечный отражатель» на силикатных связующих / С.В. Токарь, В.Н. Страполова, А.В. Григоревский // Информатика и технология : межвузовский сборник научных трудов / Моск. ун-т приборостроения и информатики. – М.: МГУПИ, 2010. – Вып. XVI. – С. 187 – 193.

330. Топология измельченных микро- и нанодисперсных материалов различного минерального состава / А. Н. Хархардин, В. В. Нелюбова, А. Л. Попов, В. В. Строкова // Региональная архитектура и строительство. – 2017. – № 2(31). – С. 5-12.

331. Уайт Дж. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Дж Уайт, Д. Чой. – : Профессия, 2007. – 256 с.

332. Углеродные нанотрубки – основа материалов будущего /М. М. Тимошко [и др.] // Нанотехника. – 2004. – № 1. – С. 10–15.

333. Углеродные нанотрубки усовершенствуют огнезащитные покрытия – Огнепортал [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ogneportal.ru/news/2384 [Дата обращения: 01.03.2024].

334. Упрочненные и проводящие стеклопластики с одностенными углеродными нанотрубками [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://compositeworld.ru/articles/science/id602f953147add2001217dfdf?ysclid=l7b6gvxzx9823217306 [Дата обращения: 01.03.2023].

335. Установка для определения коэффициента теплопроводности и ресурсных характеристик теплозащитных покрытий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://clck.ru/35X5gm [Дата обращения: 01.03.2024].

336. Ущерб от пожаров в России в 2012 году превысил 10 миллиардов

рублей [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://rg.ru/2012/11/19/statistika.html [Дата обращения: 01.03.2024].

337. Файбишенко, В.К. Металлические конструкции: учеб. Пособие для вузов / В.К. Файбишенко. – М.: стройиздат, 1984. – 336 с.

338. Федосов, С. В. Изучение дисперсного состава наноструктурированной жидкости, используемой для затворения мелкозернистых бетонов / С. В. Федосов, М. В. Акулова, Т. Е. Слизнева // Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования РААСН по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2017 году : Сборник научных трудов Российской академии архитектуры и строительных наук. Том 2. – Москва : Издательство АСВ, 2018. – С. 474-479.

339. Федтке, М. Химические реакции полимеров / М. Федтке. – М.: Химия, 1990. – 152 с.

340. Фиговский, О.Л. Успехи применения нанотехнологий в строительстве / Фиговский О.Л., Бейлин Д. А., Пономарев А.Н. // «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-жур-нал». Москва: ЦНТ «НаноСтроительство». – 2012. – №3. – С. 6–22. URL: http//www.nanobuild.ru (дата обращения: 01.03.2024).

341. Фомина, Л. В. Катализ и катализаторы: учеб. пособие / Л. В. Фомина, С. А. Безносюк ; АлтГУ. – Барнаул : Изд-во АлтГУ, 2014. – 208 с.

342. Фурсиков, П. В. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок / П. В. Фурсиков, Б. П. Тарасов // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – № 10. – С. 24–40.

343. Хархардин, А. Н. Критический размер микро- и наночастиц, при котором проявляются их необычные свойства / А. Н. Хархардин, В. В. Строкова, М. И. Кожухова // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2012. – № 10(646). – С. 109-115.

344. Хигерович, М.И. Физико-химические и физические методы исследования строительных материалов / М.И. Хигерович, А.П. Меркин. – М.: Высш. шк., 1968. – 191 с.

345. Хозин, В. Г. Закономерности совмещения поливинилхлоридных ком-

позиций с дисперсиями углеродных нанотрубок / В. Г. Хозин, Р. К. Низамов, Л. А. Абдрахманова // Строительные материалы. – 2018. – № 1-2. – С. 33-38.

346. Хозин, В. Г. Модификация строительных полимеров (поливинилхлорида и эпоксидных) однослойными углеродными нанотрубками / В. Г. Хозин, Р. К. Низамов, Л. А. Абдрахманова // Строительные материалы. – 2017. – № 1-2. – С. 55-61.

347. Хозин, В. Г. Модифицирование эпоксидных связующих наночастицами для полимеркомпозитной арматуры / В. Г. Хозин, Е. С. Зыкова // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 18. – С. 178-181.

348. Хозин, В. Г. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов / В. Г. Хозин, Л. А. Абдрахманова, Р. К. Низамов // Строительные материалы. – 2015. – № 2. – С. 25-33.

349. Целевые добавки для лакокрасочных материалов [Электрон.ресурс]. – Режим доступа: https://novosibirsk.arsenal-kama.ru/articles/lakokrasochnye-materialy/celevye-dobavki-dlya-lakokrasochnyh-materialov/ [Дата обращения: 01.03.2024].

350. Цеолит природный [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://chita.teplochim.ru/ceolity/ceolit_prirodnii [Дата обращения: 01.03.2024].

351. Цеолит. Ионообменные свойства цеолитов. Внесение в пруд цеолита [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.bibliotekar.ru/2-9-75-shungit/29.htm?ysclid=l3tjridubg [Дата обращения: 01.03.2024].

352. Чернышева, М.М. Улучшение свойств лакокрасочных покрытий при использовании нанодобавок: миф или реальность? / М.М. Чернышева, И.Н. Тарасова, А.С. Дринберг // Лакокрасочные материалы. – 2016. – № 7-8. – С. 54-57.

353. Чернышов, Е.М. Наномодифицирование систем твердения в структуре строительных композитов: монография / Е.М.Чернышов, О.В.Артамонова, Г.С.Славчева. – Воронеж: Научная книга, 2016. – 132 с.

354. Что влияет на долговечность лакокрасочных покрытий [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: http://www.corrosio.ru/posts/chto-vliyaet-na-dolgovechnost-lakokrasochnyih-pokryitiy [Дата обращения: 01.03.2024].

355. Шаталов, А. А. Защитные композиции бетонных причальных сооружений / А. А. Шаталов, А. П. Пичугин, А. В. Пчельников. – Новосибирск : Изд-во "ЦЭРИС", 2022. – 160 с.

356. Шашок, Ж. С. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук. – Минск : БГТУ, 2014. – 232 с.

357. Шевченко, В.Я. Белая книга по нанотехнологиям / В.Я.Шевченко. М.: ЛИ, 2008. – 344с.

358. Шифрина, В.С. Полиэтилен. Переработка и применение / В.С. Шифрина, Н.Н. Самосатский. – Ленинград : Гос. науч.-техн. изд-во химич. лит., 1961. – 261 с.

359. Щеглов, П.П. Об оценке опасности продуктов разложения и горения полимерных строительных материалов, выделяющихся в условиях пожара / П.П. Щеглов, Т.А. Кутейникова // Противопожарная техника и безопасность: сб. науч. тр. – М. :ВИПТШ. 1981. – С.200-204.

360. Шутов, А.В. Обобщённые разбиения Рози и множества ограниченного остатка / А.В. Шутов // Чебышевский сборник. – 2019. – Т. 20, вып. 3. – С. 372–389.

361. Экстремальные природно-климатические условия Севера – Анализ экологии и здоровья жителей Севера [Электронный ресурс]. – Режим доступа:https://studwood.ru/997320/ekologiya/ekstremalnye_prirodno_klimaticheskie_usloviya_severa [Дата обращения: 01.03.2024].

362. Элджер Марк (1997). Научный словарь по полимерам / М. Элджер. – 2-е изд. – . Лондон: Чепмен и Холл, 1997.– ISBN 978-0-412-60870-4.

363. Электропроводящие композиты на основе хлоропренового каучука модифицированные йодированными углеродными нанотрубками Таунит-м / Я. М. Толкачев, В. С. Ягубов, И. Н. Бурмистров [и др.] // Состояние и перспективы развития современной науки по направлению "Новые материалы и энергетика в ВС РФ" : сборник статей научно-технической конференции, Анапа, 20 апреля 2022 года. – Анапа: Федеральное государственное автономное учреждение "Военный инновационный технополис "ЭРА", 2022. – С. 173-177.

364. Эмали токопроводящие [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://npklkp.ru/emali-tokoprovodyashchiye [Дата обращения: 01.03.2024].

365. Эмаль АК-1301 для окраски от производителя «Русские краски» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://clck.ru/35X5gv [Дата обращения: 01.03.2024].

366. Эффективность модификации гипсового вяжущего углеродными нанотрубками и добавками различной дисперсности / Ю. В. Токарев, Е. О. Гинчицкий, Г. И. Яковлев, А. Ф. Бурьянов // Строительные материалы. – 2015. – № 6. – С. 84-87.

367. Эффективность углеродных наноструктур в составе древесно-полимерных композитов на основе поливинилхлорида / Л. А. Абдрахманова, Р. Р. Галеев, А. Г. Хантимиров, В. Г. Хозин // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2021. – Т. 13. – № 3. – С. 150-157.

368. Юдов, А. Е. Механоактивационное формирование полимерных композитов / А. Е. Юдов, А. А. Неверова // Международная научно-техническая конференция молодых ученых, Белгород, 25–27 мая 2020 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2020. – С. 1612-1615.

369. Юдов, А. Е. Применение композитов на основе углеродных нановолокон / А. Е. Юдов, А. А. Неверова // Международная научно-техническая конференция молодых ученых, Белгород, 25–27 мая 2020 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2020. – С. 1608-1611.

370. Яковлев, А.Д. Лакокрасочные материалы функционального назначения / А.Д. Яковлев, С.А. Яковлев – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2016. – 272 с.

371. Якубович С.В. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий / С.В. Якубович. – М.: Химич. лит., 1952. – 480 с.

372. Atomic Force Microscopy Techniques for Nanomechanical Characterization: A Polymeric Case Study / M. Reggente, M. Rossi, L. Angeloni [et al.] // JOM 67. – 2015. – P. 849–857.

373. Barton K. Schutz gegen atmosphärische Korrosion, Theorie und Praxis / K.Barton. – Weinheim: Verlag Chemie, 1973. – 96p.

374. Bionanotechnology Based on Silica Nanoparticles / Tan, Weihong Wang, Kemin He, Xiaoxiao Zhao, Xiaojun Drake, Timothy Wang, Lin Bagwe, Rahul // Medicinal research reviews. –2004. – N 24.– P. 621-38.

375. Bhushan B. Introduction to Tribology / B. Bhushan. – Wiley, 2018. – 739 p.

376. Collins, P.O. A simple and robust electron beam source from carbon nanotubes / P.O. Collins, A. Zettl // Applied Physics Letters. – 1996. –Vol. 69. – P. 1969.

377. Cood R. Treatise on anhesion and adhesives / R . Cood. – New York, 1967. – P. 9-68.

378. Current Intelligence Bulletin 63: Occupational Exposure to Titanium Dioxide. U.S. National Institute for Occupational Safety and Health: 1–3, 79, 82. April 2011.

379. Dispersion and functionalizaition of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review / Ma, P.C., Siddiqul, N.A., Marom, G., Kim J.K. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2010. – V. 41(10). – P. 1345-1367.

380. Dresselhaus M.S. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes / M.S. Dresselhaus, P.C. Eklund . – Akademic Press, 1997. – 1216 p.

381. Field emission from carbon nanotubes: the first five years / J.-M. Bonard, H. Kind, T. Stockli, L.-O. Nilsson // Solid-State Electronics. – 2001. – Vol. 45. – P. 893.

382. Field emission from nanotube bundle emitters at low fields / Q.H. Wang, T.D. Corrigan, J.Y. Dai, R.P.H. Chang, A.R. Krauss // Applied Physics Letters. – 1997. – V. 70. – P. 3308.

383. Field emission from single-wall carbon nanotube films / J.-M. Bonard, J.-P. Salvetat, T. Stockli, W.A. Heer, L. Forro, A. Chatelain // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 73. – P. 918.

384. Fischer, J.E. Carbon nanotubes: a nanostructured material for energy storage / J.E. Fischer // Chemical Innovation. – 2000. – Vol. 30. – P.

385. Fisher G.L Fly ash collected from electrostatic precipitators / G.L Fisher,

D.P.Y Chang, M Brummer .// Science.– 1976. – V. 192. – P. 553.

386. G. Beyer, Fire Mater., 2002, 26, 291–293 CrossRef CAS.

387. Grigorevskiy A.V., Kiseleva L.V. Complex investigations of new thermal control coatings, Proc. of the 10th ISMSE & the 8th ICPMSE, Collioure, France, 19-23 June 2006 (SP-616, Sep-tember 2006).

388. Global life cycle releases of engineered nanomaterials / Keller, Arturo A.; McFerran, Suzanne; Lazareva, Anastasiya; Suh, Sangwon // Journal of Nanoparticle Research. – 2013. –V. 15 (6) . – P. 1692

389. H. O. Yu, Z. J. Zhang, Z. Wang, Z. W. Jiang, J. Liu, L. Wang, D. Wan and T. Tang, J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 13226–13233

390. H. Y. Ma, L. F. Tong, Z. B. Xu and Z. P. Fang, Nanotechnology, 2007, 18, 375602 CrossRef.

391. Iijima S. Carbon nanotubus / Iijima S. // Nature. – 1991. – V.354 P.56.

392. Influence of Surface Tension Forces of Modifiers on Some Properties of Composite Materials / A. Pichugin, A. Pchelnikov, O. Smirnova [et al.] // Proceedings of the 6th International Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety. ICCATS 2022. Lecture Notes in Civil Engineering. – 2023. – vol. 308. – Springer, Cham. – P. 268-276.

393. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world" / Fabiano Piccinno; Fadri Gottschalk, Stefan; Seeger, Bernd Nowack // Journal of Nanoparticle Research. – 2012. – V.14 (9). – P. 1109.

394. Inventory of Engineered Nanoparticle-Containing Consumer Products Available in the Singapore Retail Market and Likelihood of Release into the Aquatic Environment / Zhang, Yuanyuan; Leu, Yu-Rui; Aitken, Robert J.; Riediker, Michael // International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2015. – Vol. 12 (8). – P. 8717–8743.

395. Nanotechnologies – Nanoscale titanium dioxide in powder form – Characteristics and measurement : International Organization for Standardization, 2012. Retrieved 2017-09-07

396. Kelaichem [Электронный ресурс]. – URL: http://www.kelaichem.com

[Дата обращения: 01.03.2024]

397. Mg(OH)2 complex nanostructures with superhydrophobicity and flame retardant effects / Huaqiang Cao, He Zheng, Jiefu Yin et. el. // Journal Phys. Chem. – 2010. N 114. – P. 17362-17368.

398. Martin J.E. Physics for Radiation Protection: A Handbook. – Second Edition, 2006. – URL http://www3.interscience.wiley.com/ cgi-bin/ bookhome/117878013

399. Matveeva, L. Y. Influence of carbon nanomodifier on the structure and properties of the modified gypsum binder / L. Y. Matveeva, D. G. Letenko, M. V. Mokrova // Materials Science Forum. – 2020. – Vol. 992. – P. 233-237.

400. Mechanical properties of epoxy resin with additives soot and nanotubes / V. T. Erofeev, V. I. Ivlev, A. F. Sigachyov [et al.] // Materials Physics and Mechanics. – 2021. – Vol. 47. – No 1. – P. 20-30.

401. Meinel AB. Applied solar energy: An introduction / A.B Meinel, M.P Meinel. – 1976. – chapter 9.

402. Messaoudi, Ali. Frontième de numération complexe / Ali. Messaoudi // ACTA ARITHMETICA. – 2000. – V.3. – P.195-224.

403. Modification of cement matrix with complex additive based on chrysotyl nanofibers and carbon black / Z. Saidova, G. Yakovlev, A. Gordina [et al.] // Applied Sciences (Switzerland). – 2021. – Vol. 11, No 15.

404. Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory / Vance, Marina E.; Kuiken, Todd; Vejerano, Eric P.; McGinnis, Jr, Sean P.; Hochella, Michael F.; Rejeski, David; Hull, Matthew S. // Beilstein Journal of Nanotechnology, 2015. – Vol. 6 (1) – P. 1769–1780.

405. Office, U. S. Government Accountability (2010-06-24). "Nanotechnology: Nanomaterials Are Widely Used in Commerce, but EPA Faces Challenges in Regulating Risk". U.S. Government Accountability Office (GAO-10-549): 18–19, 24–25, 34.

406. P. A. Song, L. N. Liu, S. Y. Fu, Y. M. Yu, C. D. Jin, Q. Wu, Y. Zhang and Q. Li, Nanotechnology, 2013, 24, 125704 CrossRef PubMed.

407. Pigments, Inorganic : Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / Völz, Hans G.; Kischkewitz, Jürgen; Woditsch, Peter; Westerhaus, Axel; Griebler,

Wolf-Dieter; De Liedekerke, Marcel; Buxbaum, Gunter; Printzen, Helmut; Mansmann, Manfred; et al. – Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000. – p. 52.

408. Physical and mechanical properties of modified fine-grained fibre-reinforced concretes containing carbon nanostructures / T. A. Nizina, A. S. Balykov, D. I. Korovkin, V. V. Volodin // International Journal of Nanotechnology. – 2019. – Vol. 16. – No 6-10. – P. 496-509.

409. Polymer Science Dictionary – M. Alger – Google Книги [Электронный ресурс]. – URL: https://books.google.ru/books?id=OSAaRwBXGuEC&pg=PA398&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false [Дата обращения: 01.03.2024]

410. Preparation of nanoparticles of magnesium hydroxide from bittern / XU Bao-qiang, DENG Hua, DAI Yong-nian, YANG Bin. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2007.– N 17. – P. 671-674.

411. Probing the frictional properties of soft materials at the nanoscale / Evangelos Liamas Simon D. Connell, Shivaprakash N. [et al.] // Nanoscale. – 2020. – 2292-2308.

412. Raask E. Mineral Impurities in Coal Combustion: Behavior, Problems, and Remedial Measures / E. Raask. – Washington: Hemisphere Publ. Corp., USA, 1985. – 484 p.

413. Sazonova, V. Mixing at 50 GHz using a single-walled carbon nanotube transistor / V. Sazonova et al. // Nature. – 2004. – Vol. 431. – P.284 – 287.

414. Simultaneously improving the mechanical properties and flame retardancy of polypropylene using functionalized carbon nanotubes by covalently wrapping flame retardants followed by linking polypropylene / Hongfan Yang , Lin Ye, Jiang Gong, Minggang Li, Zhiwei Jiang, Xin Wen, Hao Chen, Nana Tian and Tao Tang // Front.– 2017. – V 1. – 716-726.

415. Staudinger H. Die hochmolecularen organischen Verbindungen / H. Staudinger. – Berlin: J.Springer, 1932.

416. Strengthening of the contact layer of protective coatings with metal nano-additives / A. Pchelnikov, A. Pichugin, V. Hritankov // AIP Conference Proceedings

2791, 020004. – 2023.

417. Structural Modification of Ceramic Brick with Multi-Walled Carbon Nanotubes / I. Ginchitskaia, G. Yakovlev, G. Pervushin [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Prague, 18–22 июня 2018 года. Vol. 471, Session 2. – Prague: Institute of Physics Publishing, 2019. – P. 032002.

418. Structure formation of construction materials modified with natural and man-made nanoadditives / I. S. Polyanskikh, G. I. Yakovlev, G. N. Pervushin [et al.] // Selected papers of the 13th International Conference “Modern Building Materials, Structures and Techniques”, Вильнюс, 16–17 мая 2019 года. – Вильнюс: Vilnius Gediminas Technical University, 2019. – P. 125-132.

419. Study of the Influence of Finely Dispersed Powder Materials on the Properties of Protective Coatings / A.P. Pichugin, A.P. Ilyasov, A.V. Pchel’nikov [et al.] // Steel in Translation. – 2023. – 53(2). - P. 97-100.

420. T. Kashiwagi, F. M. Du, J. F. Douglas, K. I. Winey, R. H. Harris and J. R. Shields, Nat. Mater., 2005, 4, 928–933

421. T. Tang, X. C. Chen, H. Chen, X. Y. Meng, H. Chen and Y. P. Ding, Angew. Chem., Int. Ed., 2005, 44, 1517–1520 CrossRef CAS PubMed.

422. X. Wen, N. N. Tian, J. Gong, Q. Chen, Y. L. Qi, Z. Liu, J. Liu, Z. W. Jiang, X. C. Chen and T. Tang, Polym. Adv. Technol., 2013, 24, 971–977 CrossRef CAS.

423. Yastrebinskaya, A. V. Improving the fungus resistance of polymer composites / A. V. Yastrebinskaya, A. S. Edamenko, L. Y. Matveeva // Solid State Phenomena. – 2020. – Vol. 299. – P. 55–59.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Перечень основных нормативных документов по защите строительных стальных металлоконструкций и методам испытаний лакокрасочных материалов и защитных покрытий на их основе

№ п/п	Дата введения	Номер и название нормативного документа. Дата введения	Назначение	Соответствие группе нормативной базы (см. по схеме рисунка 1.5)
1	01.03.2023	ГОСТ 31939-2022. Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ	Устанавливает метод определения массовой доли нелетучих веществ в лакокрасочных материалах, смолах и полимерных дисперсиях для лакокрасочных материалов	Группа 5.1
2	01.03.2022	ГОСТ 34667.1-2020. Материалы лакокрасочные. Защита стальных конструкций от коррозии при помощи лакокрасочных систем. Часть 1. Общие положения	Распространяется на лакокрасочные системы, предназначенные для защиты стальных конструкций от коррозии. Настоящий стандарт устанавливает общие положения и основные термины и определения. Кроме того, стандарт устанавливает общие требования к безопасности и охране окружающей среды и руководящие указания по использованию настоящей серии межгосударственных стандартов	Группы 1, 2.1, 3
3	01.03.2022	ГОСТ 34667.2-2020. Материалы лакокрасочные. Защита стальных конструкций от коррозии при помощи лакокрасочных систем. Часть 2. Классификация условий окружающей среды	Устанавливает основанную на категориях коррозионной активности систему классификации условий окружающей среды, воздействию которых подвергаются стальные конструкции. Коррозионные воздействия, связанные с конкретной окружающей средой или категорией коррозионной активности, являются важным параметром, определяющим выбор защитной лакокрасочной системы	Группа 2.1
4	01.03.2022	ГОСТ 34667.3-2020. Материалы лакокрасочные. Защита стальных конструкций от коррозии при помощи лакокрасоч-	Устанавливает основные критерии проектирования стальных конструкций под покрытие защитными лакокрасочными системами, позволяющими избежать преждевременной коррозии и разрушения лакокрасочного покрытия и /или конструк-	Группа 1

№ п/п	Дата введения	Номер и название нормативного документа. Дата введения	Назначение	Соответствие группе нормативной базы (см. по схеме рисунка 1.5)
		ных систем. Часть 3. Проектные решения конструкций	ции. В настоящем стандарте приведены рекомендации по разработке проектных решений конструкций, позволяющие исключить ошибки и проблемы при нанесении, контроле и обслуживании защитных лакокрасочных систем. Рассмотрены проектные решения, облегчающие обработку и транспортирование стальных конструкций	
5	01.03. 2022	ГОСТ 34667.4-2020. Материалы лакокрасочные. Защита стальных конструкций от коррозии при помощи лакокрасочных систем. Часть 4. Типы поверхностей и их подготовка	Распространяется на следующие типы поверхностей конструкций из углеродистой или низколегированной стали, а также устанавливает их подготовку перед проведением защитного окрашивания: - поверхности без покрытия; - поверхности с термически напыленным цинком, алюминием или их сплавами; - поверхности горячего цинкования; - поверхности с электроосажденным цинком; - поверхности диффузионного цинкования; - поверхности с заводской грунтовкой; - другие окрашенные поверхности	Группы 1, 4
6	01.03. 2022	ГОСТ 34667.5-2021. Материалы лакокрасочные. Защита стальных конструкций от коррозии при помощи лакокрасочных систем. Часть 5. Защитные лакокрасочные системы	Описывает типы лакокрасочных материалов и лакокрасочных систем, используемых для защиты от коррозии стальных конструкций. В настоящем стандарте приведены указания по выбору лакокрасочных систем, которые могут применяться для защиты от коррозии стальных конструкций в различных условиях окружающей среды (за исключением категории коррозионной активности СХ и категории Im4) по ГОСТ 34667.2 для разных степеней подготовки поверхностей по ГОСТ 34667.4 и с разной ожидаемой долговечностью защитных покрытий по ГОСТ 34667.1	Группы 2.1, 2.3, 2.5, 3
7	01.03. 2022	ГОСТ 34667.6-2021. Материалы лакокра-	Устанавливает лабораторные методы испытаний и условия оценки лакокрасочных	Группа 5.2

№ п/п	Дата введения	Номер и название нормативного документа. Дата введения	Назначение	Соответствие группе нормативной базы (см. по схеме рисунка 1.5)
		сочные. Защита стальных конструкций от коррозии при помощи лакокрасочных систем. Часть 6. Лабораторные методы испытаний	систем, применяемых для защиты от коррозии стальных конструкций. Результаты лабораторных испытаний предполагается учитывать при выборе соответствующих лакокрасочных систем. Настоящий стандарт распространяется на защитные лакокрасочные системы, предназначенные для нанесения на стальную поверхность, стальную поверхность, оцинкованную горячим способом, и стальную поверхность с термически напыленным металлом	
8	01.03. 2022	ГОСТ 34667.7-2021. Материалы лакокрасочные. Защита стальных конструкций от коррозии при помощи лакокрасочных систем. Часть 7. Производство и контроль окрасочных работ	Распространяется на защиту стальных конструкций от коррозии при помощи лакокрасочных систем и устанавливает процедуры окрашивания стальных конструкций в заводских условиях или на объекте, а также процедуры контроля за качеством проведения этих работ	Группа 4
9	01.03. 2022	ГОСТ 34667.8-2021. Материалы лакокрасочные. Защита стальных конструкций от коррозии при помощи лакокрасочных систем. Часть 8. Разработка технической документации на новые работы и обслуживание	Устанавливает правила разработки технической документации на проведение работ по защите от коррозии стальных конструкций при помощи лакокрасочных систем. Стандарт рассматривает вопросы проведения новых работ в заводских условиях и на объекте, включающих как всю конструкцию, так и отдельные ее части. Стандарт рассматривает вопросы защиты от коррозии стальных конструкций, подвергающихся различным коррозионным воздействиям со стороны окружающей среды (в закрытом помещении, на открытом воздухе и при погружении в воду или в грунт) а также в особых условиях (при повышенных температурах). Рассматривается также необходимость различных сроков службы данной защиты	Группа 4

№ п/п	Дата введения	Номер и название нормативного документа. Дата введения	Назначение	Соответствие группе нормативной базы (см. по схеме рисунка 1.5)
10	01.03.2022	ГОСТ 34667.9-2021. Материалы лакокрасочные. Защита стальных конструкций от коррозии при помощи лакокрасочных систем. Часть 9. Защитные лакокрасочные системы для морских и аналогичных сооружений и лабораторные методы их испытаний	Распространяется на лакокрасочные системы для защиты морских и аналогичных сооружений и устанавливает лабораторные методы их испытаний. Настоящий стандарт устанавливает требования к защитным лакокрасочным системам для морских и аналогичных сооружений, т. е. для сооружений, на которые воздействует морская атмосфера, а также погруженных в морскую или минерализованную воду. Подобные сооружения подвергаются воздействию окружающей среды с категорией коррозионной активности CX и категорией погружения Im4, как это установлено ГОСТ 34667.2. Настоящий стандарт относится к лакокрасочным системам с высокой долговечностью, как это установлено ГОСТ 34667.1.	Группы 2.1, 5.2
11	01.01.2021	ГОСТ 23118-2019. Конструкции стальные строительные. Общие технические требования.	Распространяется на стальные конструкции, используемые в зданиях и сооружениях различных видов. Определяет общие требования к таким конструкциям и применяется при их проектировании, разработке технической документации и пересмотре существующих нормативных документов. Требования данного стандарта распространяются для стальных конструкций классов прочности С235 и выше, предназначенных для работы в температурном диапазоне от -60°С до 100°С и при сейсмической активности до 9 баллов. Данный стандарт не применяется к стальным конструкциям, выполняющим роль технологического оборудования (например, печи, резервуары), конструкциям мостов и гидротехнических сооружений. Этот стандарт является руководством для разработки новых и пересмотра существующих нормативных документов для	Группа 1

№ п/п	Дата введения	Номер и название нормативного документа. Дата введения	Назначение	Соответствие группе нормативной базы (см. по схеме рисунка 1.5)
			стальных конструкций, а также для разработки рабочей документации, включая специальные технические условия на изготовление и поставку конкретных типов и марок стальных металлических конструкций.	
12	12.09.2020	СП 2.13130.2020. Системы противопожарной защиты. Обеспечение огнестойкости объектов защиты.	Устанавливает общие требования по обеспечению огнестойкости объектов защиты, в том числе зданий, сооружений и пожарных отсеков. Применяется при проектировании, строительстве, капитальном ремонте и реконструкции, при иных работах, связанных с полной или частичной заменой строительных конструкций, заменой заполнений проемов в строительных конструкциях с нормируемыми пределами огнестойкости, а также в случае изменения класса функциональной пожарной опасности объектов защиты.	Группы 1, 2.2
13	01.07.2019	ГОСТ 9.104-2018. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Группы условий эксплуатации	Лакокрасочные покрытия должны соответствовать определенным требованиям в зависимости от условий эксплуатации, которые определены в ГОСТ 15150 и определяются на основе параметров, таких как климатические условия, солнечная радиация и другие факторы. Категории размещения определены в том же ГОСТе и определяются в зависимости от характера окружающей среды, например, внутренней или наружной среды, наличия вредных веществ и т. д. Категории атмосфер, связанные с коррозионной активностью, определены в нормативных документах и учитывают состав атмосферы, воздействующей на покрытия. Данные требования позволяют выбирать и применять соответствующие лакокрасочные покрытия в зависимости от условий эксплуатации и окружающей среды, с тем	Группа 1

№ п/п	Дата введения	Номер и название нормативного документа. Дата введения	Назначение	Соответствие группе нормативной базы (см. по схеме рисунка 1.5)
			чтобы обеспечить эффективную защиту изделий от коррозии и сохранить их внешний вид на протяжении всего срока службы.	
14	01.01. 2019	ГОСТ 34395-2018. Материалы лакокрасочные. Электроискровой метод контроля сплошности диэлектрических покрытий на токопроводящих основаниях	Определяет метод оценки сплошности диэлектрических покрытий, таких как лакокрасочные покрытия, нанесенные на токопроводящие основания с минимальной толщиной 25 мкм, с использованием электроискрового дефектоскопа. Данный стандарт не затрагивает все аспекты безопасности, связанные с его использованием.	Группа 5.7
15	01.07. 2018	ГОСТ 9.072-2017. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Термины и определения	Устанавливает термины и определения, используемые в области лакокрасочных покрытий. Рекомендуется применять термины, установленные в настоящем нормативном документе, во всех видах документации и литературе, касающихся лакокрасочных покрытий, включая стандарты и материалы, связанные с работами по стандартизации и использованием их результатов.	Группы 1,2,3,4,5
16	Восстановлен: 14.05. 2018	ГОСТ 30244-94. Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть	Устанавливает методы испытаний строительных материалов на горючесть и классификацию их по группам горючести. Однако данный нормативный документ не распространяется на лаки, краски и другие строительные материалы в виде растворов, порошков и гранул.	Группа 5.3
17	28.08. 2017	СП 28.13330.2017. Защита строительных конструкций от коррозии	Устанавливает технические требования к защите от коррозии строительных конструкций зданий и сооружений при воздействии агрессивных сред с температурой от минус 70°С до плюс 50°С.	Группы 1, 3
18	17.06. 2017	СП 72.13330.2016. Защита строительных конструкций и со-	Распространяется на производство работ по защите от коррозии, а также регулирует процессы, связанные с защитой различных	Группы 1, 2.1, 3

№ п/п	Дата введения	Номер и название нормативного документа. Дата введения	Назначение	Соответствие группе нормативной базы (см. по схеме рисунка 1.5)
		оружений от коррозии	типов конструкций от коррозии. Применение документа рекомендуется при работе с металлическими, бетонными, железобетонными и каменными конструкциями, а также сооружениями, когда необходимо нанести защитное покрытие для предотвращения коррозии.	
19	01.03.2016	ГОСТ 32290-2015. Защита строительных конструкций от коррозии.	Распространяется на лакокрасочные материалы, используемые в строительстве для наружной и внутренней отделки различных типов зданий и сооружений, включая бетонные, железобетонные, оштукатуренные, кирпичные, металлические, деревянные и другие поверхности. Стандарт устанавливает общие технические требования к лакокрасочным материалам и покрытиям на их основе, а также требования безопасности и охраны окружающей среды.	Группы 2.1, 3
20	01.03.2016	ГОСТ 9.407-2015. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида	Устанавливает метод оценки внешнего вида лакокрасочного покрытия на металлических и неметаллических поверхностях. Метод применяют для определения интенсивности изменения внешнего вида, количества, размеров или глубины дефектов, возникающих при испытаниях покрытий, а также при испытаниях и эксплуатации (хранении) изделий с покрытиями. В зависимости от цели испытания (обследования, технического осмотра), установленной в программе испытания (обследования, технического осмотра), оценку внешнего вида покрытий проводят по декоративным или защитным свойствам, или декоративным и защитным свойствам в комплексе	Группа 5.2
21	01.03.2016	ГОСТ 33355-2015. Материалы лакокрасочные. Определение харак-	Устанавливает метод определения характеристик паропроницаемости лакокрасочных покрытий.	Группа 5.1

№ п/п	Дата введения	Номер и название нормативного документа. Дата введения	Назначение	Соответствие группе нормативной базы (см. по схеме рисунка 1.5)
		теристик паропроницаемости. Метод чашки		
22	01.09. 2014	ГОСТ 32300-2013. Материалы лакокрасочные. Метод определения стойкости покрытий к влажному истиранию и их способности к очистке	Распространяется на лакокрасочные водно-дисперсионные материалы и определяет ускоренный метод определения стойкости покрытий к влажному истиранию, а также их способности к очистке.	Группа 5.8
23	01.08. 2014	ГОСТ 31974-2012. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня	Устанавливает эмпирический метод испытания прочности лакокрасочного покрытия к растрескиванию и/или отслаиванию от окрашиваемой поверхности при изгибе вокруг цилиндрического стержня.	Группа 5.8
24	01.08. 2014	ГОСТ 33291-2015. Материалы лакокрасочные. Метод определения теплового воздействия	Устанавливает метод определения стойкости однослойного лакокрасочного покрытия или лакокрасочной системы к тепловому воздействию в условиях повышенных температур и основан на изменении блеска и/или цвета, образовании пузырей, трещин или отслаивании от окрашиваемой поверхности, а также на изменении физико-механических показателей покрытия.	Группа 5.4
25	01.08. 2014	ГОСТ 31993-2013. Материалы лакокрасочные. Определение толщины покрытия	Устанавливает методы измерения толщины высушенных лакокрасочных покрытий, нанесенных на окрашиваемую поверхность	Группа 5.8
26	01.08. 2014	ГОСТ 32299-2013. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва.	Устанавливает способы определения адгезионной прочности лакокрасочных покрытий, нанесенных на различные окрашиваемые поверхности, путем метода отрыва. В зависимости от типа окрашиваемой поверхности (деформируемая или жесткая), применяются различные методы для опре-	Группа 5.8

№ п/п	Дата введения	Номер и название нормативного документа. Дата введения	Назначение	Соответствие группе нормативной базы (см. по схеме рисунка 1.5)
			деления адгезии.	
27	01.08. 2014	ГОСТ 31973-2013. Материалы лакокрасочные. Метод определения степени перетира	Устанавливает метод определения степени перетира пигментированных лакокрасочных материалов, диспергированных пигментов, наполнителей и др. с использованием гриндометра	Группа 5.1
28	01.09. 2012	ГОСТ Р 54586-2011. Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытия по карандашу	Устанавливает метод определения твердости лакокрасочных покрытий, таких как однослойные покрытия или многослойные для внешнего слоя системы, путем использования карандашей различной твердости. Метод применим только к гладким лакокрасочным покрытиям.	Группа 5.8
29	01.05. 2009	ГОСТ Р 53295-2009. Средства огнезащиты для стальных конструкций. Общие требования. Метод определения огнезащитной эффективности	Является нормативным документом по пожарной безопасности в области стандартизации и устанавливает общие требования к средствам огнезащиты для стальных конструкций, а также метод определения огнезащитной эффективности этих средств. Настоящий стандарт не распространяется на определение пределов огнестойкости строительных конструкций с огнезащитой. Соблюдение требований настоящего стандарта рекомендуется при разработке нормативно-технической документации на данные средства огнезащиты и при их сертификации	Группы 1, 2.2, 5.3
30	01.01. 2006	ГОСТ 9.402-2004. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию	Распространяется на изделия, детали, сборочные единицы и полуфабрикаты из черных, цветных металлов и сплавов и устанавливает общие требования к качеству поверхности изделий, предназначенных к окрашиванию, и технологии подготовки поверхностей, в том числе к окрашиванию методами катодного, анодного электроосаждения и к нанесению порошковых покрытий	Группы 1, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 4

№ п/п	Дата введения	Номер и название нормативного документа. Дата введения	Назначение	Соответствие группе нормативной базы (см. по схеме рисунка 1.5)
31	01.04. 2000	ГОСТ 7076-99. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме	Распространяется на строительные материалы, изделия, а также на материалы, предназначенные для тепловой изоляции промышленного оборудования и трубопроводов. Стандарт устанавливает метод определения эффективной теплопроводности и термического сопротивления материалов при средней температуре образца от минус 40 до плюс 200 ˚С.Стандарт не распространяется на материалы и изделия с теплопроводностью, превышающей 1,5 Вт/(м·К).	Группа 5.4
32	01.07. 1990	ГОСТ 28271-89. Приборы радиометрические и дозиметрические носимые. Общие технические требования и методы испытаний	Распространяется методику испытаний, а также на радиометрические и дозиметрические приборы, которые предназначены для измерения ионизирующих излучений. Данные приборы могут иметь один и более выносных или встроенных детекторов или блоков детектирования ионизирующих излучений.	Группа 5.5
33	01.01. 1989	ГОСТ 9.409-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к воздействию нефтепродуктов	Устанавливает общие требования и методы ускоренных испытаний для лакокрасочных покрытий, предназначенных для противокоррозионной защиты внутренних поверхностей стационарных стальных резервуаров, используемых для хранения светлых нефтепродуктов.	Группа 5.2, 5.7
34	01.07. 1987	ГОСТ 9.408-86. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Метод ускоренных испытаний на стойкость в условиях хранения	Устанавливает метод ускоренных испытаний лакокрасочных покрытий металлических поверхностей на стойкость в условиях хранения. Данный метод предназначен для оценки стойкости покрытий к воздействию температуры и влажности в условиях хранения, согласно требованиям ГОСТ 15150-69.	Группа 5.2
35	01.07. 1984	ГОСТ 9.405-83. Единая система защи-	Устанавливает метод определения режима горячей сушки лакокрасочных покрытий	Группа 4

№ п/п	Дата введения	Номер и название нормативного документа. Дата введения	Назначение	Соответствие группе нормативной базы (см. по схеме рисунка 1.5)
		ты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Метод определения режима горячей сушки	на изделиях из черных и цветных металлов и их сплавов с толщиной стенок до 15 мм. Метод основван на определении режима сушки покрытия на образцах в лабораторных условиях и последующем пересчёте с помощью универсальной диаграммы на режим сушки покрытия изделия в производственных условиях.	
36	01.07. 1982	ГОСТ 9.706-81. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы испытаний на стойкость к радиационному старению	Стандарт имеет отношение к полимерным органическим материалам и определяет методы испытаний для оценки их стойкости к радиационному старению в различных условиях, включая напряженное и ненапряженное состояние.	Группы 2.4, 5.5
37	01.07. 1981	ГОСТ 9.105-80. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Классификация и основные параметры методов окрашивания	Устанавливает классификацию и основные параметры методов окрашивания	Группа 4
38	01.01. 1980	ГОСТ 19266-79. Материалы лакокрасочные. Методы определения цвета	Применяется к непигментированным лакам, растворам смол, олифам, маслам, сиккативам, растворителям и другим материалам. Данный нормативный документ определяет два визуальных метода для определения цвета: по йодометрической шкале и по шкале Гарднера.	Группа 5.1
39	01.01. 1979	ГОСТ 9.083-78. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы ускоренных испытаний на долговечность	Применяется к химически стойким лакокрасочным покрытиям, которые предназначены для защиты металлических поверхностей от коррозии в водных растворах кислот и щелочей при температуре от точки замерзания до точки кипения, со скоростью движения не более 3 м/ч и дав-	Группа 5.2, 5.7

№ п/п	Дата введения	Номер и название нормативного документа. Дата введения	Назначение	Соответствие группе нормативной базы (см. по схеме рисунка 1.5)
		в жидких агрессивных средах	лением не более 0,15 МПа (1,5 кгс/кв.см), в случае отсутствия абразивного воздействия. Данный нормативный документ устанавливает методы ускоренных испытаний покрытий на долговечность, определяемая их ресурсом в агрессивных средах.	
40	01.01. 1977	ГОСТ 9070–75. Вискозиметры для определения условной вязкости лакокрасочных материалов	Распространяется на вискозиметры типа ВЗ-246, которые используются для определения условной вязкости лакокрасочных материалов и связанных с ними компонентов.	Группа 5.1
41	01.07. 1976	ГОСТ 20811-75. Материалы лакокрасочные. Методы испытания покрытий на истирание	Устанавливает методы испытания покрытий на абразивное истирание, включая два основных метода: 1. Определение прочности покрытия к истиранию падающим кварцевым песком. 2. Определение прочности покрытия к истиранию при трении шлифовальной шкуркой.	Группа 5.8
42	01.01. 1976	ГОСТ 8784-75. Материалы лакокрасочные. Методы определения укрывистости	Распространяется на лакокрасочные материалы, включая эмали и краски, а также на ряд неорганических пигментов. Данный нормативный документ определяет методы измерения укрывистости	Группа 5.1
43	01.07. 1975	ГОСТ 9.032-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Группы, технические требования и обозначения	Распространяется на лакокрасочные покрытия различных поверхностей и устанавливает группы, технические требования и обозначения для этих покрытий.	Группы 1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 3
44	01.07. 1974	ГОСТ 19007-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания	Стандарт распространяется на лакокрасочные материалы и устанавливает метод определения времени и степень высыхания лакокрасочных пленок	Группа 5.1

Приложение Б

Титульный лист рекомендаций по защите строительных металлоконструкций наномодифицированными лакокрасочными материалами

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УТВЕРЖДАЮ
Начальник научно-исследовательской части, канд. техн. наук
_____ А.А. Диденко
«17» 04 2023

РЕКОМЕНДАЦИИ
по защите строительных металлоконструкций
наномодифицированными лакокрасочными материалами

РАЗРАБОТАНО
канд. техн. наук
_____ А.В. Пчельников
«17» 04 2023 г.
Д-р техн. наук, профессор
_____ А.П. Пичугин
«17» 04 2023 г.

Новосибирск 2023 г.

Приложение В

Акты внедрения

Утверждаю
Проректор по научной и международной деятельности
ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ
д-р.биол.наук, доцент
_____ Г.В. Камалдинов
«__» _____ 2021 года
М.П.

Утверждаю
Директор ООО«ЛКЗ КОЛОРИТ»
_____ А.К. Туляганов
«9» _____ 2021 года
М.П.

АКТ
внедрения результатов научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ

Мы, нижеподписавшиеся, представители ФГБОУ ВО Новосибирского государственного аграрного университета (Новосибирский ГАУ) д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник А.П. Пичугин, канд.техн.наук, доцент кафедры Надежности и ремонта машин А.В. Пчельников, с одной стороны, и представители ООО «ЛКЗ КОЛОРИТ» г. Новосибирска директор А.К. Туляганов, и др. с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в 2021 году на базе ООО «ЛКЗ КОЛОРИТ» проведена апробация результатов научно-исследовательской работы Новосибирского ГАУ по направлению разработки наномодифицированных защитных покрытий.

В рамках апробации произведена разработка опытно-промышленной партии, наномодифицированных лакокрасочных материалов на основе эмали АС-182, производимой на предприятии и применяемой в Агропромышленном комплексе для окраски тракторов, сельхозмашин, оборудования и других металлических изделий, эксплуатируемых в различных климатических условиях. Наномодификация проводилась путём введения в эмаль и последующего механического смешения Оксида висмута (Bi_2O_3), в количестве 1% и состава с Углеродными нанотрубками Matrix 204, в количестве 0,1%.

Продолжение приложения В

В результате проведенных испытаний установлено, что наномодифицированные защитные лакокрасочные покрытия полученные на основе эмали АС-182 отличаются повышенными физико-механическими свойствами: адгезия возросла с 2,1…2,3 МПа до 3,8…4,1 МПа. 2,5…3 раза, ударная прочность возросла с 50 кг/см^2 до 60…63 кг/см^2.

Применение наномодифицированного покрытия на основе эмали АС-182 бинарными добавками Оксида Висмута (Bi_2O_3) и углеродных нанотрубок, может быть эффективно для защиты металлических конструкций агропромышленного комплекса.

Представители	Представители
ФГБОУ ВО Новосибирского ГАУ	ООО «ЛКЗ КОЛОРИТ»
д-р. техн. наук., проф.	Гл. инженер Колодов Д.В.
_____А.П. Пичугин	мастер Колодов К.Д.
канд. техн. наук	
_____А.В. Пчельников	

Продолжение приложения В

Утверждаю

Ректор
ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ

_____ Е.В. Рудой
«26» 12 2022 г.
М.п.

Утверждаю

Генеральный директор
ООО ПФК «Касор»

_____ О.М. Кушу
«26» 12 2022 г.
М.п.

АКТ
внедрения результатов научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ

Мы, нижеподписавшиеся, представители ФГБОУ ВО Новосибирский государственный аграрный университет (Новосибирский ГАУ) д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник Пичугин А.П., канд.техн.наук, доцент кафедры Надежности и ремонта машин Пчельников А.В., с одной стороны, и представители ООО ПФК «Касор» г. Новосибирска, производитель работ Микайылов Байрам Рашид оглы и ведущий инженер производственно-технического отдела Шабуров Артем Владимирович, с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в 2022 году на базе ООО ПФК «Касор» проведена апробация результатов научно-исследовательской работы Новосибирского ГАУ по направлению разработки наномодифицированных защитных покрытий.

В рамках апробации проведено окрашивание производимых на предприятии металлоконструкций (колонн, балок, ферм, прогонов) на объект капитального строительства ««Плавательный бассейн в с. Баган Баганского района Новосибирской области» по адресу: Новосибирская область, Баганский район, село Баган ул. Сибиряков-Гвардейцев» наномодифицированными лакокрасочными материалами. Для создания покрытия применялась акриловая эмаль, модифицированная наночастицами оксида висмута совместно с составом углеродных нанотрубок ТМ 204, в количестве 1% и 0,1% по массе, соответственно.

Продолжение приложения В

В результате проведенных испытаний установлено, что наномодифицированные защитные покрытия обладают повышенной устойчивостью к эксплуатационным нагрузкам, что выражается в повышении срока службы покрытий в 1,8 - 2,6 раза, по сравнению с традиционными покрытиями. В связи с этим сокращаются затраты на ремонт и восстановление покрытий, а также повышается их межремонтный ресурс.

Применение защитных покрытий на основе акриловой эмали модифицированной наночастицами оксида висмута совместно с составом углеродных нанотрубок ТМ 204, может быть эффективно для защиты металлических конструкций зданий и сооружений различного назначения.

Представители
ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ

д-р. техн. наук., проф.
_____А.П. Пичугин

канд. техн. наук
_____А.В. Пчельников

Представители
ООО ПФК «Касор»

Производитель работ
_____ Б.Р. оглы Микайылов

Ведущий инженер ПТО
_____ А.В. Шабуров

Продолжение приложения В

Утверждаю
Ректор
ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ
_____ Е.В. Рудой
«7» ____ 2023 г.
М.п.

Утверждаю
Директор по производству
ООО «КПД - Газстрой»
_____ А.В. Коликин
«__» ____ 2023 г.
М.п.

АКТ
внедрения результатов научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ

Мы, нижеподписавшиеся, представители ФГБОУ ВО Новосибирский государственный аграрный университет (Новосибирский ГАУ) д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник Пичугин А.П., канд.техн.наук, доцент кафедры Надежности и ремонта машин Пчельников А.В., с одной стороны, и представители ООО «КПД–Газстрой» директор по производству Коликин А.В., главный инженер по производству Комичев А.В. с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в 2022 году на базе ООО «КПД–Газстрой» проведена апробация результатов научно-исследовательской работы Новосибирского ГАУ по направлению разработки наномодифицированных защитных покрытий.

В рамках апробации проведено окрашивание лицевых поверхностей закладных деталей, производимых на предприятии (М1; М2; М5.1; М5.2; М4.7; М4.8; М4.9), наномодифицированными лакокрасочными материалами. Для создания покрытия применялась акриловая эмаль, модифицированная наночастицами оксида висмута совместно с составом углеродных нанотрубок ТМ 204, в количестве 1% и 0,1% по массе, соответственно.

В результате проведенных испытаний установлено, что наномодифицированные защитные покрытия обладают повышенной устойчивостью к эксплуатационным нагрузкам, что выражается в повышении срока службы покрытий в 1,5 - 2,5 раза, по сравнению с традиционными

покрытиями. В связи с этим сокращаются затраты на ремонт и восстановление покрытий, а также повышается их межремонтный ресурс.

Применение защитных покрытий на основе акриловой эмали модифицированной наночастицами оксида висмута совместно с составом углеродных нанотрубок ТМ 204, может быть эффективно для защиты металлических конструкций зданий и сооружений различного назначения.

Представители ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ	Представители ООО «КПД Газстрой»
д-р. техн. наук., проф. _____А.П. Пичугин	Директор по производству _____А.В Коликин
канд. техн. наук _____А.В. Пчельников	главный инженер по производству _____А.В. Комичев

Продолжение приложения В

Утверждаю
ректор
ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ
_____ Е.В. Рудой
«__» _____ 2023 г.

Утверждаю
директор ИП Хохлов А.В.
(ОГРНИП 320547600041425)
_____ А.В. Хохлов
«__» _____ 2023 г.

АКТ
внедрения результатов научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ

Мы, нижеподписавшиеся, представители ФГБОУ ВО Новосибирский государственный аграрный университет (Новосибирский ГАУ) д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник Пичугин А.П., канд.техн.наук, доцент кафедры Надежности и ремонта машин Пчельников А.В., с одной стороны, и ИП Хохлов А.В. (г. Новосибирск, ОГРНИП 320547600041425), с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в 2020-2023 г.г. на базе ИП Хохлов А.В. проведена апробация результатов научно-исследовательской работы Новосибирского ГАУ по направлению разработки наноструктурированных защитных лакокрасочных покрытий.

В рамках апробации, при возведении складского помещения на территории предприятия, предназначенного для хранения технологического оборудования, проведено окрашивание стальных элементов (стоек и раскосов) ферм перекрытия наномодифицированными лакокрасочными материалами. Для создания покрытия, в качестве базового, применялся акриловый лакокрасочный материал, модифицированный отдельно и совместно составами с наночастицами оксида висмута и углеродными нанотрубками, в количестве 1% и 0,1% по массе, соответственно.

Результаты проведенных эксплуатационных испытаний за период с сентября 2020 г. по апрель 2023 г. включительно показали, что в рамках изменяющихся климатических условий (температура, влажность воздуха, осадки и др.) Новосибирской области (климатическое исполнение УХЛ), наноструктурированные лакокрасочные покрытия металлических конструкций

Продолжение приложения В

неотапливаемой части здания, обладают повышенной долговечностью по сравнению с традиционными покрытиями.

Адгезионная прочность наноструктурированных лакокрасочных покрытий, через 2,5 года эксплуатации, на всей площади окрашенных поверхностей, сохранилась на высоком уровне (2,8-3,5 МПа) (адгезионная прочность в начале эксплуатации – 3,8-4,2 МПа). В тоже время поверхности, окрашенные лакокрасочными материалами без наноматериалов, исследованные через тот же временной промежуток, имеют явные следы отслоения покрытия на локальных участках, а максимальное значение адгезионной прочности покрытия не превышает 1,5 МПа (адгезионная прочность в начале эксплуатации – 2,0-2,3 МПа).

В целом, положительный эффект от результатов испытаний выражается в повышении срока службы защитных покрытий строительных металлоконструкций до 3х и более раз по сравнению с традиционными покрытиями, в связи с этим сокращаются затраты на ремонт и восстановление.

Применение защитных покрытий на основе акриловых лакокрасочных материалов, модифицированных составами с наночастицами оксида висмута и углеродными нанотрубками, может быть эффективно для защиты металлических конструкций зданий и сооружений различного назначения.

Представители	Представители
ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ	ИП Хохлов А.В.
д-р. техн. наук., проф.	
_____А.П. Пичугин	Директор _____ А.В. Хохлов
канд. техн. наук	
_____А.В. Пчельников	Инженер _____С.А. Москвин

Продолжение приложения В

Утверждаю
Проректор по научной и
международной деятельности
ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ
д.-р.биол.наук, доцент

_____ Е.В. Камалдинов

«11» 01 2021 года

М.П.

Утверждаю
Операционный директор
ЗАО Птицефабрика «Октябрьская»

_____ /И.А. Мусий

«11» 01 2021 года

М.П.

АКТ
внедрения результатов научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ

Мы, нижеподписавшиеся, представители Новосибирского государственного аграрного университета (Новосибирский ГАУ) д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник Пичугин А.П., канд.техн.наук, доцент кафедры Надежности и ремонта машин Пчельников А.В., с одной стороны, и представители ЗАО Птицефабрика «Октябрьская» (г. Новосибирск, ИНН 5433128031, КПП 540501001) главный инженер Хохлов Д.В., начальник электромеханической службы Неустроев И.В. с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в 2020 году на базе ЗАО Птицефабрика «Октябрьская» произведена апробация результатов научно-исследовательской работы Новосибирского ГАУ по направлению разработки наномодифицированных защитных покрытий.

В рамках данной апробации произведено окрашивание каркаса приемного тельфера на участке ЦПО(Цех переборки отходов) акриловой эмалью АК-1301, а также модифицированным на её основе лакокрасочным материалом с добавкой составом «Matrix 204», содержащим углеродные нанотрубки в количестве 0,1% по массе.

В результате проведенных эксплуатационных испытаний установлено, что наномодифицированные защитные лакокрасочные покрытия обладают

повышенной износостойкостью и химической стойкостью до 1,5…2 раз к агрессивным воздействиям отходов птицеводства (продукты убоя, утиль, перо и др.) по сравнению с классическими применяемыми защитными покрытиями.

Положительный эффект от результатов испытаний выражается в повышении срока службы защитных покрытий металлических конструкций птицеводства (приемного тельфера на участке ЦПО) с 6 до 9 месяцев и более и соответственно в снижении затрат на их ремонт и восстановление.

Применение наномодифицированного покрытия с углеродными нанотрубками на основе эмали АК-1301 может быть эффективно для организаций с интенсивным воздействием химических сред.

Представители Новосибирского ГАУ	Представители ЗАО Птицефабрика «Октябрьская»
д-р. техн. наук., проф.	Гл. инженер
_____А.П. Пичугин	_____ Д.В. Хохлов
канд. техн. наук	Начальник ЭМС
_____А.В. Пчельников	_____ И.В. Неустроев

Продолжение приложения В

Утверждаю
ректор
ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ
_____ Е.В. Рудой
«__» _____ 2023 г.

Утверждаю
директор
ООО «КОМПЛЕКС ПРО»
_____ Э.Д. Щеколов
«13» 12 2023 г.

АКТ
внедрения результатов научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ

Мы, нижеподписавшиеся, представители ФГБОУ ВО Новосибирский государственный аграрный университет (Новосибирский ГАУ) д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник Пичугин А.П., канд.техн.наук, доцент кафедры Надежности и ремонта машин Пчельников А.В., с одной стороны, и ООО «КОМПЛЕКС ПРО» (ИНН 5403063429), в лице директора Щеколова Э.Д., действующего на основании Устава, с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в 2021-2023 г.г. на базе ООО «КОМПЛЕКС ПРО» проведена апробация результатов научно-исследовательской работы Новосибирского ГАУ по направлению разработки наноструктурированных защитных лакокрасочных покрытий.

В рамках апробации, при капительном ремонте технологического помещения (сборки металлоконструкций), произведено окрашивание стальных нижних поясов и решеток строительных несущих конструкций наномодифицированными лакокрасочными материалами. Для создания покрытия, применялся акриловый лакокрасочный материал, модифицированный отдельно и совместно составами с наночастицами оксида висмута и углеродными нанотрубками, в количестве 1% и 0,1% по массе, соответственно.

За период с мая 2021 г. по май 2023 г. включительно результаты проведенных эксплуатационных испытаний показали, что в климатических условиях Новосибирской области (климатическое исполнение УХЛ), наноструктурированные лакокрасочные покрытия металлических конструкций неотапливаемого помещения обладают повышенной долговечностью по сравнению с традиционными (немодифицированными, со связующим на основе акрилатов) покрытиями.

Продолжение приложения В

Адгезионная прочность наноструктурированных лакокрасочных покрытий через 2 года эксплуатации, на всей площади окрашенных поверхностей, сохранилась на высоком уровне (2,9-3,3 Мпа, при адгезионной прочности в начале эксплуатации – 3,8-4,1 МПа). Одновременно с вышеуказанным, поверхности, окрашенные ЛКМ без нанодобавок, по прошествии аналогичного периода эксплуатации, имеют явные растрескивания и частичные отслоения покрытия, а максимальное значение адгезионной прочности покрытия не превышает 1,7 Мпа при адгезионной прочности в начале эксплуатации 2,2-2,4 МПа.

По результатам испытаний отмечен положительный эффект от использования защитных наномодифицированных (лакокрасочных) покрытий, выражающийся в повышении срока службы защитных покрытий строительных металлоконструкций до 3х и более раз по сравнению с традиционными покрытиями, в связи с чем планируемые затраты на ремонт и восстановление основного фонда сокращаются. Применение защитных покрытий на основе акриловых лакокрасочных материалов, модифицированных составами с наночастицами углеродными нанотрубками и оксидом висмута, эффективно для защиты металлических конструкций зданий и сооружений различного назначения.

Представители ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ	Представители ООО «КОМПЛЕКС ПРО»
д-р. техн. наук., проф.	Директор
_____ А.П. Пичугин	_____ Э.Д. Щеколов
канд. техн. наук	Инженер-конструктор
_____ А.В. Пчельников	_____ С.В. Ситникова

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ «КОМПЛЕКС ПРО» г. НОВОСИБИРСК РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

Продолжение приложения В

Утверждаю
Проректор по научной и международной деятельности
д.-р.биол.наук, доцент
_____ Е.В. Камалдинов
«__» ___03___ 2022 года
М.п.

Утверждаю
Директор ООО «НПЦ Техсервис»
канд. техн. наук
_____А.А. Малышко
«__» ___03___ 2022 года
М.п.

АКТ
внедрения результатов научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ

Мы, нижеподписавшиеся, представители ФГБОУ ВО Новосибирского государственного аграрного университета (Новосибирский ГАУ) д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник Пичугин А.П., канд.техн.наук, доцент кафедры Надежности и ремонта машин Пчельников А.В., с одной стороны, и представители ООО «НПЦ Техсервис» г. Новосибирска Ведущий эксперт, канд.техн.наук Конореев Р.В., Технический эксперт Рыбак М.В. с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в 2022 году в организации принят к внедрению «Способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий».

Способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий, на основе применения электроизмерительного прибора мегаомметр, позволяющий оценить состояние покрытия по значению его электрического сопротивления в интервале заданного напряжения (1…10 кВ) и сопоставлению полученных значений с известными значениями физико-механических и других свойств. Оценка состояния данным способом, является ценным и эффективным техническим решением, в связи с тем, что позволяет установить текущее состояние покрытия в условиях эксплуатации неразрушающим методом контроля, предварительно определить срок службы защитного покрытия, а также является вспомогательным фактором при принятии решения о целесообразности ремонта покрытия.

Продолжение приложения В

Способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий может применяться для широкого спектра покрытий металлоконструкций и эффективен для применения в сфере технического контроля и экспертизы.

Представители Новосибирского ГАУ	Представители ООО «НПЦ Техсервис»
д-р. техн. наук., проф.	Ведущий эксперт, канд.техн.наук
_____А.П. Пичугин	_____ Р.В. Конореев
канд. техн. наук, доц.	Технический эксперт
_____А.В. Пчельников	_____ М.В. Рыбак

Продолжение приложения В

Утверждаю
Проректор по научной и
международной деятельности
ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ
д.-р.биол.наук, доцент

_____ Е.В. Камалдинов

«23» ____11____ 2021 года

М.П.

Утверждаю
Директор
ООО «Сибирское бюро технической
экспертизы, испытаний и
сертификации»

_____ /Е.Н. Александров

«23» ____11____ 2021 года

М.П.

АКТ
внедрения результатов научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ

Мы, нижеподписавшиеся, представители Новосибирского государственного аграрного университета (Новосибирский ГАУ) д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник Пичугин А.П., канд.техн.наук, доцент кафедры Надежности и ремонта машин Пчельников А.В., старший преподаватель кафедры Надежности и ремонта машин Илясов А.П. с одной стороны, и представители ООО «СИБТЭКСИС» г. Новосибирска директор Александров Е.Н., ведущий эксперт Хохлов А.В., эксперт-техник Дыров П.А. и эксперт-техник Москвин С.А. с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в 2021 году в организации принят к внедрению «Способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий».

Способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий основан на применении электроизмерительного прибора – мегаомметра; позволяет оценивать состояние покрытий по электрическим характеристикам и сопоставлению устанавливаемых значений с известными значениями физико-механических и других свойств. Оценка состояния данным способом является ценным и эффективным техническим решением, в связи с тем, что позволяет установить наиболее значимые признаки текущего состояния покрытия в

условиях эксплуатации неразрушающим методом контроля, предварительно определить срок службы защитного покрытия, а также является вспомогательным фактором при принятии решения о целесообразности ремонта покрытия.

Разработанный способ может быть эффективен в организациях, занимающихся окрашиванием и контролем качества покрытий техники и оборудования различного назначения, технической экспертизой, выездной диагностикой защитных покрытий металлоконструкций.

Представители Новосибирского ГАУ

д-р. техн. наук., проф.

А.П. Пичугин

канд. техн. наук

А.В. Пчельников

старший преподаватель

А.П.Илясов

Представители
ООО «СИБТЭКСИС»

ведущий эксперт

А.В. Хохлов

эксперт-техник

П.А. Дыров

эксперт-техник

С.А.Москвин

Продолжение приложения В

Утверждаю

Проректор по научной и международной деятельности ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ

д-р.биол.наук, доцент

_____ Е.В. Камалдинов

«18» 12 2020 г.

М.п.

Утверждаю

Директор ООО Санаторий «Озеро Карачи»

_____ С.Н. Веденеев

«18» 12 2020 г.

М.п.

АКТ

внедрения результатов научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических работ

Мы, нижеподписавшиеся, представители ФГБОУ ВО Новосибирского государственного аграрного университета (Новосибирский ГАУ) д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник Пичугин А.П., канд.техн.наук, доцент кафедры Надежности и ремонта машин Пчельников А.В., с одной стороны, и представитель ООО Санаторий «Озеро Карачи» Чановского района Новосибирской области, заместитель директора по строительству Нагорнов А.В., с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в период с 2017 по 2020 год на базе ООО Санаторий «Озеро Карачи» проведена апробация результатов научно-исследовательской работы Новосибирского ГАУ по направлению разработки наномодифицированных защитных покрытий.

В рамках апробации произведено окрашивание металлоконструкций водно-развлекательного комплекса «Фламинго» санатория «Озеро Карачи» Чановского района Новосибирской области, наномодифицированными лакокрасочными материалами, на основе эмали АК-1301.

В основной зоне водно-развлекательного комплекса произведено окрашивание опорных металлоконструкций водных горок, подъемных лестниц и поручней, а также платформ стартовых площадок бинарномодифицированным составом с углеродными нанотрубками (УНТ), в количестве 0,1% по массе и наночастицами Оксида висмута (Bi_2O_3), в количестве 1% по массе.

Полученное покрытие обладает высокой износостойкостью, влагостойкостью, устойчивостью к воде с повышенным содержанием хлора и устойчивостью к образованию микроводорослей.

В технологической зоне окрашены металлоконструкции помещений (буферных емкостей, трубопроводов, отопления) бинарномодифицированным составом с углеродными нанотрубками (УНТ), в количестве 0,1% по массе и наночастицами Диоксида кремния (SiO_2), в количестве 1% по массе.

Полученное покрытие обладает высокими теплозащитными свойствами, что обеспечивает повышенную долговечность покрытий и противокоррозионную защиту конструкций в условиях повышенных температур, а теплоизоляционные качества покрытия способствуют повышению безопасности обслуживающего персонала.

Положительный эффект от результатов окрашивания металлоконструкций выражается в повышении срока службы защитных покрытий до 2…3 раз по сравнению с традиционными покрытиями, в связи с этим сокращаются затраты на ремонт и восстановление покрытий.

Применение наномодифицированного покрытия на основе эмали АК-1301 бинарными добавками с Углеродными нанотрубками, наночастицами Оксида Висмута (Bi2O3) и Диоксида кремния (SiO2), может быть эффективно для защиты металлических конструкций зданий и сооружений различного назначения.

Представители
ФГБОУ ВО Новосибирского ГАУ

д-р. техн. наук., проф.
_____А.П. Пичугин

канд. техн. наук
_____А.В. Пчельников

Представитель
ООО Санаторий
«Озеро Карачи»

заместитель директора
по строительству
_____А.В. Нагорнов

Приложение Г

Договор о творческом сотрудничестве

Проректор по научной и
международной деятельности
ФГБОУ ВО Новосибирского ГАУ
д.-р.биол.наук, доцент

Е.В. Камалдинов

«21» 09 2022

М.п.

Директор ООО «ЛКЗ КОЛОРИТ»

А.К. Туляганов

«20» 09 2022

М.п.

ДОГОВОР О ТВОРЧЕСКОМ СОТРУДНИЧЕСТВЕ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Новосибирский государственный аграрный университет (**ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ**) в лице проректора по научной и международной деятельности Камалдинова Евгения Варисовича, именуемый в дальнейшем «**Участник 1**», с одной стороны, и общество с ограниченной ответственностью лакокрасочный завод «КОЛОРИТ» (ООО «ЛКЗ КОЛОРИТ») в лице директора Туляганова Александра Константиновича, именуемый в дальнейшем «**Участник 2**», с другой стороны, именуемые в дальнейшем «**Стороны**», заключили настоящий договор, в дальнейшем «Договор», о нижеследующем:

1. Стороны исходят из того, что совместное приложение их творческих усилий может ускорить решение следующей задачи: **повысить эксплуатационную стойкость лакокрасочных покрытий на основе органических лакокрасочных материалов для различных условий эксплуатации.**

Решение задачи предполагает совместную разработку новых наномодифицированных лакокрасочных материалов, методов и устройств для оценки качества покрытий, а также реализацию в производственных условиях разработанных технических решений в лаборатории Нанотехнологий и наноматериалов ФГБОУ ВО Новосибирского ГАУ: способ определения огнестойкости защитных покрытий, способ определения состояния защитных покрытий по диэлектрическим характеристикам, способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий и др.

2. Для объединения этих усилий стороны договорились:

-Обмениваться имеющимися в их распоряжении информационными материалами.

-Не реже 1 раза в квартал проводить совещание (семинары, обсуждения) с привлечением заинтересованных лиц и организаций для обсуждения упомянутых задач и согласования совместных усилий по их разрешению.

-Налаживать творческие связи с третьими лицами и информировать друг друга о результатах таких контактов.

3. Настоящий договор является предпосылкой для заключения, в случае, если стороны сочтут это необходимым, конкретных договоров (на проведение НИР, поставки, о совместной деятельности и т.п.).

4. Настоящий договор не налагает на подписавшие его стороны ни финансовых, ни правовых обязательств.

Ответственные исполнители от ФГБОУ ВО Новосибирского ГАУ – лаборатория нанотехнологий и наноматериалов:

главный научный сотрудник
доктор техн. наук, профессор А.П. Пичугин

доцент кафедры
Надежности и ремонта машин
канд. техн. наук А.В. Пчельников

зав. лабораториями кафедры
Надежности и ремонта машин А.П. Илясов

Ответственные исполнители от ООО «ЛКЗ КОЛОРИТ»:

лаборант ОТК А.И. Галкина

директор по маркетингу Т.В. Шаманова

Приложение Д

Титульный лист технических условий на разработку наномодифицированного лакокрасочного материала

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
ЛАКОКРАСОЧНЫЙ ЗАВОД «КОЛОРИТ»

ОКПД 20.30.22.110

Утверждаю
Ректор
ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ
_____Е.В. Рудой
«__»_____2023г.

Утверждаю
Директор ООО ЛКЗ «Колорит»
_____А.К. Туляганов
«__»_____2023г.

НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЙ
ЛАКОКРАСОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ
НМ-01
Технические условия

Ту 20.30.22-016-00493391-2023

(вводятся впервые)

Дата введения в действие - 5.02.2023 г.
Срок действия до 5.02.2025 г.

РАЗРАБОТАНО
ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ

г. Новосибирск, 2023

Приложение Е

Акт выпуска опытной партии наномодифицированных лакокрасочных материалов

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННО
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
ЛАКОКРАСОЧНЫЙ ЗАВОД «КОЛОРИТ»

Лакокрасочный завод «Колорит» 630005, г. Новосибирск, ул. Крылова 36, оф.303,
Тел. 8-800-500-57-09 многоканальный, Почтовый адрес: 630024, Новосибирск, а/я 181, E-mail: info@koloritlkz.ru ,
ОКПО 33416862, ОГРН 1145476025320, ИНН/КПП 5406774533/540601001

УТВЕРЖДАЮ:
Директор ООО ЛКЗ «Колорит»
_____ А.К. Туляганов
«3» 03 2023 г.

АКТ
выпуска опытной партии наномодифицированных лакокрасочных материалов

г. Новосибирск «1» 03 2023 г.

Комиссия в составе: **представители от ООО ЛКЗ «Колорит»:**
директор, А.К. Туляганов
Представители от ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ:
д-р техн. наук, профессор А.П. Пичугин,
канд. техн. наук А.В. Пчельников

участвовала в выпуске опытной партии наномодифицированных лакокрасочных материалов с использованием наноматериалов оксида висмута и углеродных нанотрубок на действующих линиях по производству лакокрасочных материалов

Выпущенная партия использована для окрашивания стальных строительных металлоконструкций промышленных предприятий г. Новосибирска.

Представители от ООО ЛКЗ «Колорит»
Директор А.К. Туляганов

Представители от ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ

д-р техн. наук, профессор А.П. Пичугин

канд. техн. наук А.В. Пчельников

Приложение Ж

Акты об экономической целесообразности применения результатов исследования

Утверждаю
Ректор
ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ
_____ Е.В. Рудой
«__» _____ 2022 года
М.п.

Утверждаю
Директор ООО«ЛКЗ КОЛОРИТ»
_____ А.К. Туляганов
«__» _____ 2022 года
М.п.

АКТ
Об экономической целесообразности применения защитных покрытий с нанодобавками

Мы, нижеподписавшиеся, представители ФГБОУ ВО Новосибирского государственного аграрного университета (Новосибирский ГАУ) д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник А.П. Пичугин, канд.техн.наук, доцент кафедры Надежности и ремонта машин А.В. Пчельников, с одной стороны, и представители ООО «ЛКЗ КОЛОРИТ» г. Новосибирска директор А.К. Туляганов, и др. с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в 2022 году на базе ООО «ЛКЗ КОЛОРИТ» проведена апробация результатов научно-исследовательской работы Новосибирского ГАУ по направлению разработки наномодифицированных защитных покрытий.

В рамках апробации произведена опытно-промышленная партия (500ед.), наномодифицированных акриловых лакокрасочных материалов на основе эмали АС-182, с добавлением наночастиц Оксида висмута (Bi_2O_3) и состава с углеродными нанотрубками.

Испытания лакокрасочных покрытий позволили определить их повышенные физико-механические характеристики (адгезия возросла с 2,1–2,3 МПа до 3,8–4,1 МПа. 2,5–3 раза, ударная прочность возросла с 50 кг/см^2 до 60–63 кг/см^2), которые возросли до уровня специальных красок (полиуретановых, эпоксидных и др), с высокими механическими характеристиками. Таким образом, учитывая малый расход нанодобавок и низкую трудоемкость приготовления наномодифицированного лакокрасочного материала экономический эффект от окрашивания металлической поверхности площадью

Продолжение приложения Ж

$1м^2$ наномодифицированной акриловой эмалью, произведенной на заводе ООО «ЛКЗ Колорит», по сравнению с традиционными эмалями, обладающими высокими механическими характеристиками составил 247–419 рублей.

Представители ФГБОУ ВО Новосибирского ГАУ	Представители ООО «ЛКЗ КОЛОРИТ»
д-р. техн. наук., проф. _____А.П. Пичугин	лаборант ОТК А.И. Галкина
канд. техн. наук _____А.В. Пчельников	директор по маркетингу Т.В. Шамкова

Утверждаю
Ректор
ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ
_____ Е.В. Рудой
«12» _____ 2021 г.
М.п.

Утверждаю
Директор ООО Санаторий
«Озеро Карачи»
_____ / С.Н. Веденеев
«12» _____ 2021 г.
М.п.

АКТ
Об экономической целесообразности применения защитных покрытий с нанодобавками

Мы, нижеподписавшиеся, представители ФГБОУ ВО Новосибирского государственного аграрного университета (Новосибирский ГАУ) д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник Пичугин А.П., канд.техн.наук, доцент кафедры Надежности и ремонта машин Пчельников А.В., с одной стороны, и представители ООО Санаторий «Озеро Карачи» Чановского района Новосибирской области, заместитель директора по строительству Нагорнов А.В., с другой стороны, составили настоящий акт о том, что на базе ООО Санаторий «Озеро Карачи» проведена апробация результатов научно-исследовательской работы Новосибирского ГАУ по направлению разработки наномодифицированных защитных покрытий.

По результатам проведенной работы по окрашиванию опорных металлоконструкций водных горок, подъемных лестниц и поручней, а также платформ стартовых площадок водно-развлекательного комплекса «Фламинго» санатория «Озеро Карачи» наномодифицированными лакокрасочными материалами, на основе акриловой эмали, произведенной на ООО «ЛКЗ Колорит», срок службы защитных покрытий до 2…3 раз выше по сравнению с традиционными покрытиями, в связи с этим сокращаются затраты на ремонт и восстановление покрытий, а также повышается их межремонтный ресурс. Ремонтное окрашивание данных конструкций проведено через 2,5 года, вместо традиционного ежегодного окрашивания.

Окончание приложения Ж

Таким образом, полученное покрытие обладает высокой износостойкостью, влагостойкостью, устойчивостью к воде с повышенным содержанием хлора и устойчивостью к образованию микроводорослей, а экономический эффект от внедрения в технологический процесс окрашивания металлоконструкций наномодифицированных лакокрасочных материалов составил 95784 рубля.

Представители
ФГБОУ ВО Новосибирского ГАУ

д-р. техн. наук., проф.
_____А.П. Пичугин

канд. техн. наук
_____А.В. Пчельников

Представитель
ООО Санаторий
«Озеро Карачи»

Заместитель директора по
строительству
_____А.В. Нагорнов

Приложение И

Справки о внедрении результатов в учебный процесс

УТВЕРЖДАЮ
Ректор ФГБОУ ВО
Новосибирский ГАУ
д-р экон. наук, профессор,
чл.-корр. РАН
_____ Е.В. Рудой
«31» 05 2023 г.

СПРАВКА
о внедрении результатов научно-исследовательской работы
в учебный процесс

Теоретические положения, результаты экспериментальных исследований и промышленной апробации, полученные при выполнении диссертационной работы А.В. Пчельникова «Наномодифицированные лакокрасочные материалы для защиты строительных металлических конструкций» используются в учебном процессе при подготовке бакалавров направлений 35.03.06 – Агроинженерия, профиль «Сервис технических систем», 19.03.04 – Технология продукции и организации общественного питания, профиль «Технология общественного питания» и при подготовке аспирантов направления 08.06.01 – Техника и технологии строительства, профиль «Строительные материалы и изделия», что отражено в рабочих программах дисциплин «Материаловедение и технологии конструкционных материалов», «Основы промышленного строительства», «Материалы и изделия с использованием нанотехнологий».

Для проведения лекционных, лабораторных и практических занятий по соответствующим дисциплинам подготовлена учебно-методическая литература.

Директор инженерного института Ю.А. Гуськов

и.о. директора института экологической и пищевой биотехнологии Н.Г. Ворожейкина

Начальник отдела по подготовке научно-педагогических кадров Н.А. Сигарева

Окончание приложения И

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ (СИБСТРИН)

ОКПО 02068976 ОГРН 1025401905484
ИНН/КПП 5405115866/540501001
Ленинградская ул., д. 113, Новосибирск 630008
Тел. (383) 266-41-25, факс (383) 266-40-83
E-mail: rector@sibstrin.ru

_____ № _____

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по УВР и МП
НГАСУ (Сибстрин)»
канд. техн. наук, доцент
_____ М. Н. Шумкова
«__» октября 2023 г.

СПРАВКА
о внедрении результатов диссертационной работы
Пчельникова Александра Владимировича

Теоретические положения, результаты экспериментальных исследований и промышленной апробации, полученные при выполнении диссертационной работы А.В. Пчельникова «Наномодифицированные лакокрасочные материалы для защиты строительных металлических конструкций» используются в учебном процессе при подготовке бакалавров направления 08.03.01 – Строительство, профиль «Производство строительных материалов, изделий и конструкций» и при подготовке магистров 08.04.01 – Строительство, профиль «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», что отражено в рабочих программах дисциплин «Строительные материалы», «Наноматериалы и нанотехнологии в производстве строительных материалов», «Инновации в технологии производства строительных материалов, изделий и конструкций».

Директор института
цифровых и инженерных технологий,
д-р техн. наук, профессор Л.В. Ильина