

На правах рукописи



ПЧЕЛЬНИКОВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

**НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТРОИТЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ**

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**

Белгород – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
образовательном учреждении высшего образования
«Новосибирский государственный аграрный университет»

- Научный консультант: доктор технических наук, профессор,
Заслуженный работник высшей школы РФ
Пичугин Анатолий Петрович
- Официальные оппоненты: **Низина Татьяна Анатольевна**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский
Мордовский государственный университет им.
Н.П. Огарёва», профессор кафедры строительных
конструкций
Логанина Валентина Ивановна,
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Пензенский государственный
университет архитектуры и строительства», заве-
дующий кафедрой управления качеством и техно-
логии строительного производства
Матвеева Лариса Юрьевна,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государствен-
ный архитектурно-строительный университет»,
профессор кафедры технологии строительных
материалов и метрологии
- Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный
технический университет»**

Защита состоится «27» сентября 2024 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссер-
тационного совета 24.2.276.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Белгородский
государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» по адресу:
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. 214.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Белгородский
государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» и на сайте
https://gos_att.bstu.ru/dis/Pchelnikov

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Денис Юрьевич Суслов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 защиты 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°C до $+50^{\circ}\text{C}$, резкими перепадами температур, интенсивной солнечной радиацией, частыми переходами через 0°C , 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 способствует 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 конструкций путем наномодифицирования, что обеспечит получение защитных по-

крытий 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 кремния), 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 ($4000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) и установленные различия как по наличию полос поглощения в сравниваемых спектрах, так и по их интенсивности в диапазоне $940\text{--}400\text{ см}^{-1}$ области деформационных и валентных колебаний ($1500\text{--}400\text{ см}^{-1}$), а также снижением объёмной 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

(K70 – 80% – A20 – 30%)), что согласуется с теорией склеивания полимеров и электрической теорией адгезии. Изменение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, в указанном интервале, обеспечивает получение антистатических 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 °С, 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 °С, 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/см² и с 0,85 до 0,43 бета-част/см², 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 (K70 – 80% – A20 – 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 °С), радиационной защиты по показателю радиационной загрязненности поверхности, которая снижается с 0,72 до 0,26 альфа-част/см² и с 0,85 до 0,43 бета-част/см², 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 оборудование для определения адгезионной прочности, прочности к истиранию, огне-

стойкости 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 поверженном 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 конструкций;

– 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 приготвление 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 производственных 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 *K1* (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 таблиц, 86 рисунков, список литературы из 423 источников, 8 приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Теоретические принципы обеспечения высокой эксплуатационной стойкостью защитных лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций. На основании комплексного научного анализа, обозначены ключевые технологические проблемы, ограничивающие возможность получения защитных лакокрасочных покрытий для строительных стальных металлоконструкций с высокой эксплуатационной стойкостью при сниженных ресурсозатратах (рис. 1).

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 (рис. 2). 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.

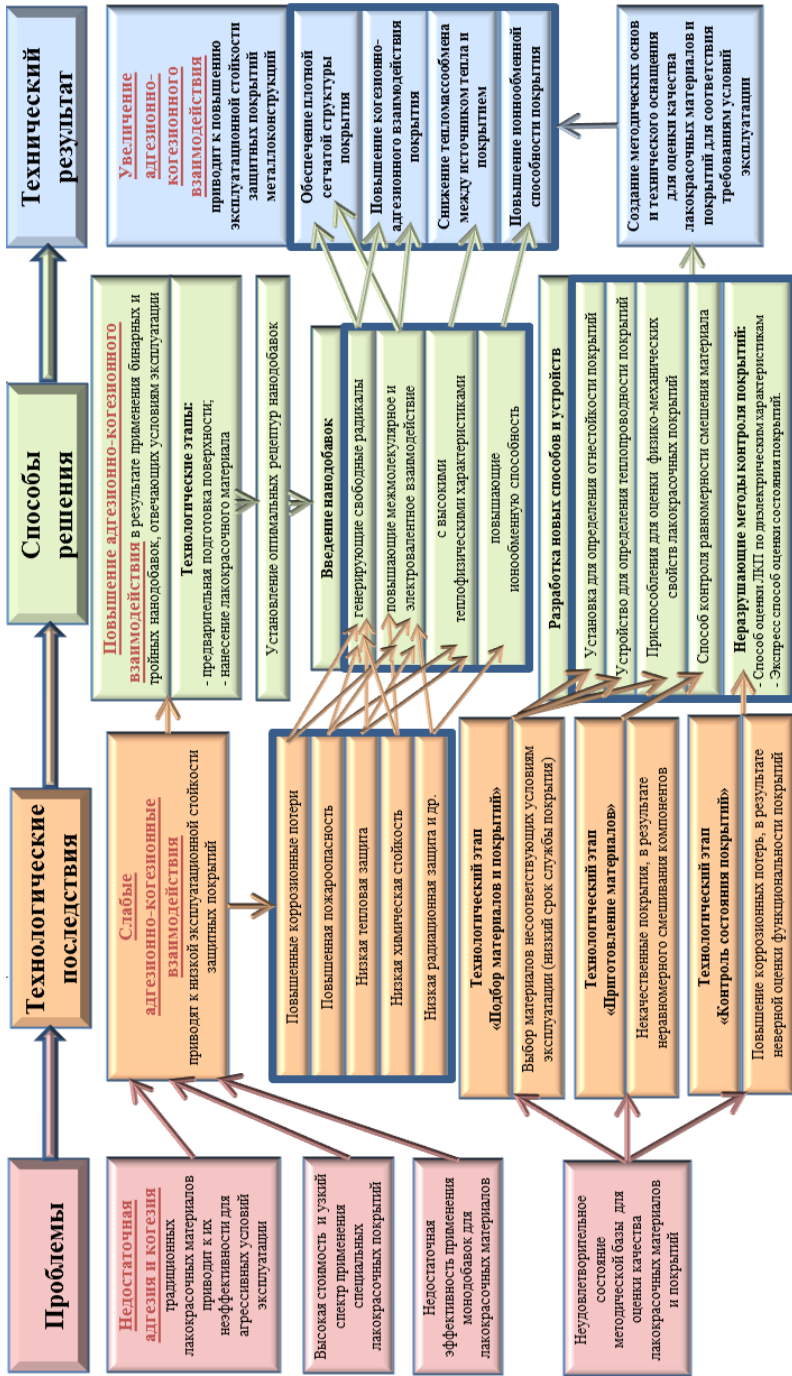


Рисунок 1 – Проблемы и способы повышения эксплуатационной стойкости лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций

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 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 ЛКМ, обеспечивающих повышение адгезионно-когезионного взаимодействия, вследствие образования плотной сетчатой структуры лакокрасочных покрытий за счет увеличения количества межмолекулярных связей и усиления электростатического 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.



Рисунок 2 – Схема влияния адгезии и когезии на свойства лакокрасочных покрытий

Исходя из вышеизложенного, в диссертационной работе принята **научная гипотеза**, согласно которой получение стойких к эксплуатационным условиям защитных лакокрасочных покрытий (ЛКП) 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.

С точки зрения экспериментального подтверждения выдвинутой гипотезы и возможности экстраполяции полученных закономерностей на максимально широкий спектр ЛКМ и наноматериалов, применяемых для их модификации, в работе использовали лакокрасочные материалы на основе разных пленкообразующих веществ (полиэфирные, акриловые, полиуретановые, эпоксидные, пентафталиевые), рекомендованные и наиболее широко применяемые для строительных металлических конструкций. В качестве наномодификаторов применяли составы с содержанием углеродных нанотрубок, оксидом висмута, цинка, церия, диоксидом кремния, титана, гидроксидом алюминия, магния.

Разработка методических основ и технического оснащения для оценки качества ЛКМ и покрытий для соответствия требованиям условий эксплуатации. Для достоверной оценки эксплуатационных характеристик строительных материалов необходимо проводить грамотный выбор методик исследования, соответствующих типам испытываемых материалов. В настоящее время многие существующие методы оценки свойств, как правило, не адаптированы для лакокрасочных покрытий, поэтому существует необходимость в разработке новых и совершенствовании существующих методов. Ввиду этого, третья глава работы посвящена разработке новых методов оценки эксплуатационных характеристик лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций, основные из которых представлены ниже.

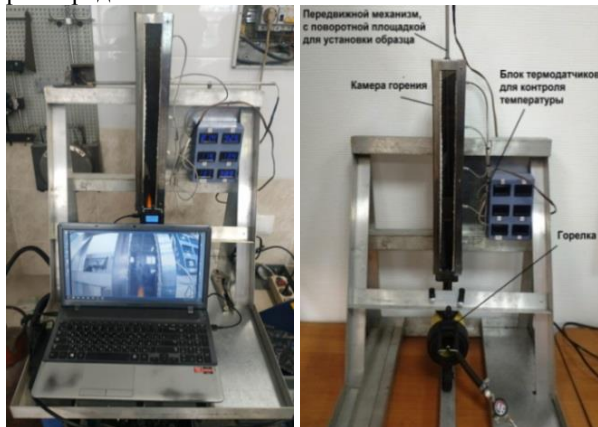


Рисунок 3 – Устройство для определения показателей горючести защитных лакокрасочных покрытий:

- а – общий вид в рабочем состоянии,
- б – с описанием основных позиций

Для эффективной оценки огнестойкости лакокрасочных покрытий разработан способ определения огнестойкости защитных покрытий (пат. РФ №2740179) и устройство для его осуществления (пат. РФ №2753261) (рис. 3).

С применением данного устройства возможно определять такие показатели как: температура дымовых газов, продолжительность самостоятельного горения/тления, длина повреждения образца, масса образца до и после испытания,

температура воспламенения/самовоспламенения, расстояние до источника огня.

Для теоретических расчетов процессов горения ЛКМ применена и адаптирована научно-обоснованная модель горения и тушения лакокрасочных и защитных материалов Р.А. Андрианова.

С учетом адаптации известных выражений, учитывая особенности лабораторных условий определения показателей горючести в соответствии с разработанным способом, а также в связи с высокой теплоизолирующей способностью корпуса разработанного устройства, теоретические расчеты полного количества тепла Q в единицу времени, поступающее к тонкому полимерному покрытию определяется в соответствии с выражением 1:

$$Q = \kappa \int_{-\infty}^0 q_r * dx + \int_{-\infty}^0 q_n * dx + Q_1 - \int_{-\infty}^0 q_f * dx \quad (1)$$

где κ – эмпирический коэффициент в зависимости прохождения теплового потока от толщины покрытия; q_r – перенос тепла вследствие проводимости через газовую фазу, Дж; q_n – теплота излучения от пламени, Дж; Q_1 – теплота, передаваемая в единицу времени единице ширины негорящего материала через сечение слоя у фронта пламени, Дж; q_f – теплота пиролиза и парообразования топлива, Дж; x – расстояние от фронта пламени.

Таким образом, учитывая результаты, полученные на данном устройстве, текущую формулу возможно использовать для предварительного теоретического расчета теплового баланса и определения условий невозгораемости защитных лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций с учётом использования различных антипиренов и модификаторов направленного действия.

Для защитных покрытий строительных металлоконструкций и других композиционных материалов в определенных условиях помимо физико-механических свойств также важны электрические свойства, которые говорят о таких характеристиках материалов как: электропроводность, изолирующая способность, антистатичность. Также между диэлектрическими свойствами и механической прочностью материалов, присутствует взаимосвязь между фазовым составом и структурой материала, что является ценным для разработки новых неразрушающих методов контроля защитных покрытий.

В связи с этим, разработаны неразрушающие методы контроля покрытий: «Способ определения состояния лакокрасочных покрытий по диэлектрическим характеристикам» (патент РФ №2778798) и «Способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий» (патент РФ №2792698), позволяющие оценивать состояния покрытия на всех этапах его эксплуатации, предварительно определить его срок дальнейшей службы, что служить вспомогательным фактором при принятии решения о целесообразности ремонта покрытия строительных металлоконструкций.

С целью оценки диэлектрических характеристик лакокрасочных покрытий (диэлектрическая проницаемость (ξ) и тангенс угла диэлектрических потерь (tg_a)), возможно использовать метод определения показателя добротности (Q_d) на соответствующем устройстве, который включает в себя также математический расчет диэлектрических характеристик с применением формул 2 и 3. Для испытаний лакокрасочных покрытий было разработано устройство измерительной ячейки, кото-

рое позволяет определить их диэлектрические характеристики. Устройство измерительной ячейки обеспечивает протекание электрического тока через образец покрытия при плотном контакте.

Тангенс угла диэлектрических потерь определялся в соответствии с уравнением 2:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{(Q_{д1} - Q_{д2}) \cdot C_1}{Q_{д1} \cdot Q_{д2} \cdot (C_1 - C_2)} \quad (2)$$

где $Q_{д1}$ – добротность катушки индуктивности; C_1 – емкость катушки при резонансе в частоте f , Ф; $Q_{д2}$ – добротность катушки (при подключении образца); C_2 – емкость катушки при резонансе в частоте f (при подключении образца), Ф.

Диэлектрическая проницаемость определялась в соответствии с уравнением 3:

$$\xi = \frac{C}{C_0} \quad (3)$$

где C – резонансная емкость образца при частоте f , Ф ($C = C_1 - C_2$); C_0 – собственная емкость катушки, Ф ($C_0 = \frac{c_1 - 4c_1'}{3}$).

Оценка антистатических качеств защитных покрытий, как правило, производится по их электрической проводимости. Однако, для защитных лакокрасочных покрытий могут возникнуть трудности при определении этого показателя, в связи с тем, что многие из них являются диэлектриками, поэтому в данном случае для получения достоверных результатов целесообразно определять антистатические качества через показатель $\operatorname{tg} \alpha$.

Проведенные исследования на примере акриловых лакокрасочных покрытий в соответствии с разработанными способами, позволили установить закономерности изменения диэлектрических характеристик (добротность, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, электрическое сопротивление) лакокрасочных покрытий в процессе их старения, а также установить взаимосвязь изменения диэлектрических характеристик с адгезией, твердостью покрытий и с площадью микротрещин на покрытии (табл. 1).

Таблица 1 – Изменение свойств и характеристик акриловых лакокрасочных покрытий в процессе старения

Срок эксплуатации покрытия, лет	Добротность	Тангенс угла диэлектрических потерь	Диэлектрическая проницаемость	Электрическое сопротивление, кОм (при напряжении 1кВ)	Адгезия, балл	Твердость	Площадь микротрещин ЛКП, мм ² (на участке 0,25 мм ²)
20	46	0,028	15,67	83	2	5Н	0,027
7	50	0,026	15,59	92	1	3Н	0,004
5	55	0,024	15,02	101	1	3Н	0,0015
1	60	0,022	14,87	110	0	2Н	не наблюдается
0	65	0,021	14,51	115	0	2Н	не наблюдается

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.

Разработанные способы являются неразрушающими методами контроля и эффективны для применения в организациях, занимающихся окрашиванием и контролем качества защитных покрытий металлических конструкций зданий, сооружений и оборудования различного назначения, экспертизой и выездной диагностикой защитных покрытий.

Влияние наномодификаторов на формирование адгезии и другие физико-механические свойства защитных лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций. Испытания физико-механических свойств покрытий (адгезионная прочность и прочность к истиранию) на основе принятых для исследования лакокрасочных материалов, широко применяемых для окрашивания металлоконструкций, показали, что покрытия на основе акриловых, полиуретановых и эпоксидных связующих веществ обладают в 1,5–2 раза лучшими значениями по исследуемым параметрам, по сравнению с другими ЛКМ, однако стоимость получения покрытия на основе акриловых ЛКМ 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 покрытий, по сравнению с другими исследуемыми ЛКМ (у акриловых ЛКМ адгезионная прочность повышается до 3,5–5 МПа, истираемость снижается до 0,030–0,022 г; у других ЛКМ адгезионная прочность повышается до 3,3–3,7 МПа, истираемость снижается до 0,033–0,029 г). Учитывая вышесказанное, проведение дальнейших исследований сосредоточено на акриловых лакокрасочных материалах (табл. 2).

Наибольшее влияние на повышение адгезионной прочности защитных покрытий наблюдается при модификации наночастицами оксида висмута и углеродными нанотрубками. При достижении 1% концентрации оксида висмута в составе ЛКМ адгезия возрастает до 3,5 МПа при характере отрыва преимущественно когезионном (A10–K90), что говорит об истинном значении адгезии, существенно превышающем 3,5 МПа.

При введении в ЛКМ углеродных нанотрубок изменение адгезионной прочности наблюдается уже при концентрации 0,01%. Введение большего количества УНТ приводит к дальнейшему повышению адгезионной прочности и при концентрации 0,5% достигает 4,8–5,1 МПа при характере отрыва преимущественно когезионном (A15–K85), что говорит об истинном значении адгезии, значительно превышающем 5 МПа. Введение в ЛКМ углеродных нанотрубок 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.

Дополнительно проведенные испытания на устойчивость к деформационным воздействиям наноструктурированных лакокрасочных покрытий методом изгиба, позволили определить, что 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%). При содержании в лакокрасочных материалах УНТ 0,1%

и/или наночастиц оксида висмута 1% количество и величина микротрещин, в результате проведения испытаний, сводится к минимуму, при этом диаметр стержня, при котором начинает разрушаться покрытие, уменьшается с 16 до 10 мм.

Исходя из вышеизложенного, проведены испытания лакокрасочных покрытий, модифицированных бинарными составами (совместное применение разных наноматериалов) (табл. 3). Так как наилучшие результаты показали покрытия, модифицированные оксидом висмута и углеродными нанотрубками, и ввиду того, что они являются схожими по диамагнетическим и другим параметрам, это дает основание предполагать их совместимость.

Наилучшее сочетание при бинарном введении добавок наблюдается при концентрациях Bi_2O_3 1% и УНТ 0,1%, что позволяет получать покрытие, превышающее по адгезии, чем покрытие с УНТ 0,25%: 4,5–4,8 МПа при характере отрыва А30–К70 против 4,3–4,5 МПа при характере отрыва А30–К70. Ввиду 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.

Таблица 2 – Влияние наноматериалов различного состава на свойства наноструктурированных ЛКП

Содержание в ЛКМ, 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

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

Результаты испытаний адгезии и химической стойкости наноструктурированных покрытий фотоколориметрическим методом показали, что наилучший результат наблюдается при бинарном введении добавок, также при концентрациях Bi_2O_3 1% и УНТ 0,1%, таким образом, покрытие становится устойчивым к различным химическим средам (кислым и щелочным средам, растворителям, горюче-смазочным материалам и др.).

Таблица 3 – Влияние совместного введения оксида висмута и углеродных нанотрубок на свойства наноструктурированных ЛКП

Содержание наноматериалов (оксид висмута/УНТ), масс. %	Средняя толщина, мкм	Твердость по Шору	Истираемость, г	Адгезионная прочность, МПа	Характер отрыва (адгезионный-когезионный (А-К)), %
0/0	50–52	63–65	0,036–0,039	2,2–2,4	А-К 100-0
0,5 / 0,05	53–55	65–68	0,030–0,033	3,6–3,8	А-К 30-70
0,5 / 0,1	52–55	60–63	0,038–0,042	1–1,2	А-К 100-0
0,5 / 0,25	51–54	70–74	0,027–0,030	3,3–3,6	А-К 80-20
1 / 0,05	57–61	80–85	0,028–0,032	3,4–3,7	А-К 40-60
1 / 0,1	55–59	87–90	0,021–0,025	4,5–4,8	А-К 30-70
1 / 0,25	55–60	64–67	0,033–0,038	1,8–2,1	А-К 20-80

Для определения рационального состава наномодифицированного лакокрасочного материала при совместном введении углеродных нанотрубок и наночастиц оксида висмута проведен трехфакторный эксперимент плана В-D13, который позволяет получать нелинейные квадратичные модели, обладает хорошими статистическими характеристиками и является наиболее подходящим при определении технологических параметров материалов, а также подбора рецептур. В качестве факторов приняты X_1 – УНТ, %; X_2 – оксид висмута, %; X_3 – разбавитель, %. Уровни варьирования, выбирались исходя из результатов предварительных испытаний. В качестве выходного параметра (Y) принята адгезионная прочность покрытия, МПа. Ввиду незначительного влияния фактора X_3 , он был принят в качестве постоянного ($X_3=0$).

Таким образом, получено уравнение математической модели в следующем виде:

$$Y = 1,91 + 10,4X_1 + 19,1 \cdot X_2 + 19,3 \cdot X_1^2 + 44,5 \cdot X_2^2 - 91,2 \cdot X_1X_2 \quad (4)$$

На основании полученного уравнения регрессии и построения диаграммы ли-

ний равного уровня следует, что экстремум функции отклика находится в пределах варьирования переменных факторов. Значение экстремума составляет $Y_{\text{opt}} = 4,56$ МПа. Экстремуму функции отклика соответствуют значения факторов: $X_1 = 0,107$ (0,097) и $X_2 = 0,097$ (0,976). Таким образом, рациональными значениями концентрации наноматериалов в ЛКМ при их совместном введении являются: УНТ – 0,097%, оксид висмута – 0,976%

Для подтверждения предположений в соответствии с электрической теорией адгезии проведено электронно-микроскопическое исследование микрошлифов с нанесенными образцами покрытий. Анализ полученных электронных изображений показал следующее (рис. 4):

– у образцов покрытий обнаружен тонкий приповерхностный слой (на электронных изображениях – темный участок между металлом и яркой областью покрытия), составляющий от 1–3 до 18–20 мкм, толщина которого характеризует способность материала покрытия отдавать скопившиеся на поверхности электроны – материалу, обладающему наиболее выраженными электропроводными свойствами: чем больше величина приповерхностного слоя, тем более проводящее покрытие;

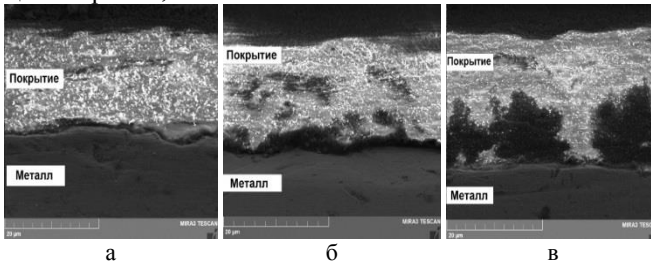


Рисунок 4 – Микроструктура контактной зоны защитного покрытия без наноматериалов (а) и с наноразмерными материалами: б – УНТ 0,05%, в – УНТ 0,1%

– помимо поверхностного слоя у отдельных образцов в покрытии также формируются участки с меньшим накоплением электронов (на электронных изображениях имеют вид затемненных областей), т.е. характеризующие прохождение

электронов (проводимость) через покрытие (рис. 4 б, в);

– различное значение величины приповерхностного слоя, размеров затемненных областей и времени накопления и прохождения зарядов, дает основании говорить об изменении параметров накопления и прохождения зарядов при введении наноматериалов, к которым относятся: напряженность (E , В/см), плотность заряда (q , э/см) и диэлектрическая проницаемость (ϵ). В связи с этим целесообразно говорить об увеличении адгезионного взаимодействия за счет электрических сил, в соответствии с электрической теорией адгезии Б.В. Дерягина.

В качестве дополнительного подтверждения результатов исследования, с помощью измерителя добротности Е4-11, определены показатели добротности и диэлектрической проницаемости наноструктурированных покрытий.

Сопоставительный анализ (табл. 4) результатов испытаний адгезионной прочности и диэлектрической проницаемости модифицированных покрытий, расчетных значений E и q 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 мате-

риал 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 (большому количеству донорно-акцепторных связей) между покрытием и металлом.

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.

Таблица 4 – Сопоставление электрических характеристик наноструктурированных покрытий с адгезионной прочностью

Содержание наноматериалов, масс %	Адгезионная прочность, МПа	Диэлектрическая проницаемость	Напряженность электрического поля, $\text{в/см} \cdot 10^{-6}$	Плотность заряда, $\text{э/см} \cdot 10^{-6}$
Без добавок	2,3	16,45	3,5	6,02
УНТ 0,05	3,6	17,56	5,2	10,10
УНТ 0,1	4,0	17,88	5,7	11,60
УНТ 0,25	4,4	18,07	6,2	12,90
УНТ 0,5	4,9	18,34	6,7	14,30
Bi_2O_3 0,5	3,1	16,32	4,8	8,05
Bi_2O_3 1	3,4	16,05	5,3	8,70
УНТ 0,1; Bi_2O_3 1	4,7	17,96	6,2	11,60

Влияние наномодификаторов на формирование специальных эксплуатационных характеристик защитных лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций. Наилучший результат при введении наноматериалов вызвало применение оксида висмута, которое позволяет достичь наиболее существенных значений по всем показателям огнестойкости (табл. 5), среди исследуемых добавок: температура воспламенения повышается с 110–120 до 225–240 °С; время до воспламенения повышается с 12–15 до 57–65 с; продолжительность горения снижается с 9,5–10 до 2,3–2,8 с; потеря массы образца снижается с 0,030–0,035 до 0,027–0,024 г.

Повышение огнестойкости при введении наноматериалов объясняется за счет их характеризующих особенностей. В основном улучшение показателей огнестойкости при введении в состав ЛКМ наноматериалов вызвано их высокой теплопоглощающей способностью (оксид цинка, оксид церия, гидроксид алюминия, гидроксид магния, оксид висмута). Более существенное повышение огнестойкости при введении оксида висмута, вызвано его устойчивостью к воздействиям высоких температур, по сравнению с другими добавками, что способствует изменению характера термоокислительной деструкции, замедлению реакций в зоне пиролиза (снижение скорости газификации и уменьшение концентрации горючих

продуктов разложения); снижение тепло- и массообмена между пламенем и конденсированной фазой. При введении углеродных нанотрубок в состав ЛКМ повышение огнестойкости вызвано образованием 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.

В тоже время термомеханические исследования (рис. 5) показали, 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, что подтверждает повышение термоустойчивости и огнестойкости покрытий: существенное увеличение термостабильности покрытия – точка температурного перехода в деструктивное состояние повышается на 15–25 °С (рис. 5 кривая 3).

Эффективным способом повышения огнестойкости является сочетание углеродных нанотрубок с антипиренами и другими добавками, это позволяет добиться в некоторых случаях усиливающего эффекта. Результаты испытаний на огнестойкость лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций при совместном введении углеродных нанотрубок и наночастиц оксида висмута (табл. 6) показали, что наилучшие значения достигаются при сочетании оксида висмута 1% и УНТ 0,1%, при котором адгезионная прочность и другие характеристики также достигают своего максимума. При этом покрытие отличается повышенной температурой точки перехода в деструктивное состояние на 50–70 °С, что говорит о высокой термостабильности и термоустойчивости покрытия (рис. 6).

Таблица 5 – Влияние наноматериалов различного состава на огнестойкость наноструктурированных ЛКП

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
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

Одна из основных причин возгораний на ряде промышленных предприятий является возгорание вследствие статического электричества. Ввиду этого определены антистатические качества покрытий, а также диэлектрические характеристики наноструктурированных покрытий с УНТ и оксидом висмута (табл. 7).

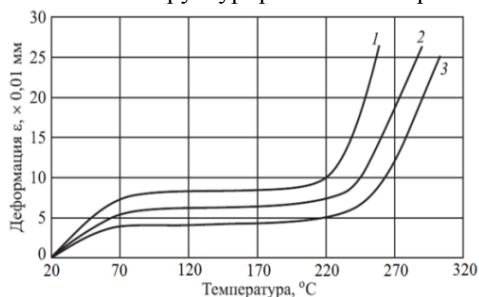


Рисунок 5 – Термомеханические кривые лакокрасочных покрытий с наноразмерными материалами: 1 – без добавок; 2 – с диоксидом титана, оксидом церия, оксидом цинка, гидроксидом магния; 3 – с оксидом висмута, диоксидом кремния

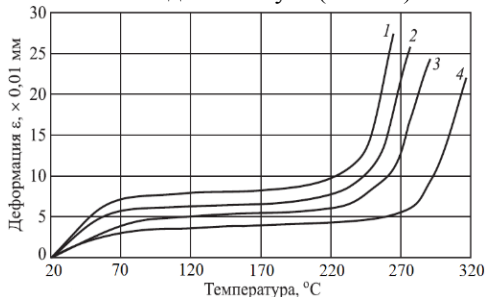


Рисунок 6 – Термомеханические кривые покрытий при различном содержании Bi_2O_3 и УНТ:

1 – Bi_2O_3 0,5%, УНТ – 0,05%; 2 – Bi_2O_3 0,5%, УНТ – 0,25%; 3 – Bi_2O_3 1%, УНТ – 0,05%; 4 – Bi_2O_3 1%, УНТ – 0,1%

Таблица 6 – Влияние совместного введения оксида висмута и углеродных нанотрубок на огнестойкость наноструктурированных ЛКП

Содержание наноматериалов (оксид висмута/УНТ), %	Температура воспламенения, $^{\circ}\text{C}$	Время до воспламенения, с	Продолжительность горения, с	Потеря массы образца, г
0 / 0	110–120	12–15	9,5–10	0,030–0,035
0,5 / 0,05	135–142	20–25	8,5–9,1	0,028–0,033
0,5 / 0,1	107–113	12–16	9,3–9,8	0,032–0,037
0,5 / 0,25	132–138	21–26	8,7–9,3	0,025–0,030
1 / 0,05	150–157	23–27	8,4–8,9	0,028–0,034
1 / 0,1	179–185	36–41	5,5–6,1	0,023–0,027
1 / 0,25	111–120	10–14	8,9–9,5	0,030–0,035

При увеличении концентрации углеродных нанотрубок в ЛКМ от 0 до 0,5%,

наблюдается значительное повышение показателя добротности с 75 до 127 единиц. Это говорит об улучшении электрических свойств материала, так как более высокое значение добротности указывает на уменьшение энергетических потерь в материале. В то же время, при введении углеродных нанотрубок происходит снижение тангенса угла диэлектрических потерь с 0,017 до 0,008, свидетельствующее об улучшении антистатических качеств покрытия. В то же время, значительное повышение показателя диэлектрической проницаемости указывает на получение проводящего покрытия.

Отмечено, что введение уже 0,05% УНТ в лакокрасочный материал способствует значительному повышению добротности и снижению величины тангенса угла диэлектрических потерь с 75 до 103 и с 0,017 до 0,011, соответственно (рис. 7). При бинарном введении оксида висмута и углеродных нанотрубок отмечен усиливающий эффект, выражающийся в снижении тангенса угла диэлектрических потерь до 0,007, повышении показателя добротности до 140.

Таблица 7 – Влияние наноматериалов различного состава на диэлектрические характеристики наноструктурированных ЛКП

Содержание наноматериалов, масс. %	Добротность	Емкость, пФ	Тангенс угла диэлектрических потерь	Диэлектрическая проницаемость
Без добавок				
0	75	27,66	0,017	16,447
УНТ				
0,05	103	24,33	0,011	17,558
0,1	117	23,36	0,009	17,881
0,25	127	22,80	0,008	18,067
0,5	127	21,97	0,008	18,343
Оксид висмута				
0,5	77	28,04	0,016	16,322
1	77	28,83	0,017	16,104
Оксид висмута + УНТ				
0,5+0,05	103	25,46	0,011	17,18
0,5+0,1	108	24,13	0,011	17,96
0,5+0,25	122	22,46	0,008	18,2
1+0,05	135	25,2	0,007	17,25
1+0,1	140	24,4	0,007	17,31
1+0,25	140	21,88	0,007	18,37

Известно, что эффективная антистатическая защита для покрытий достигается при значениях электрической проводимости от 10^{-8} и выше, что соответствует $\text{tg}\delta = 0,011$. Таким образом, при добавлении 0,05% УНТ в ЛКМ, защитное покрытие будет обладать достаточной защитой от статического электричества.

Помимо огнестойкости важными параметрами для лакокрасочных покрытий, работающих в условиях повышенных температур, являются теплофизические характеристики. В связи с этим были исследованы различные модификаторы, способные обеспечить создание покрытий с теплозащитным эффектом.

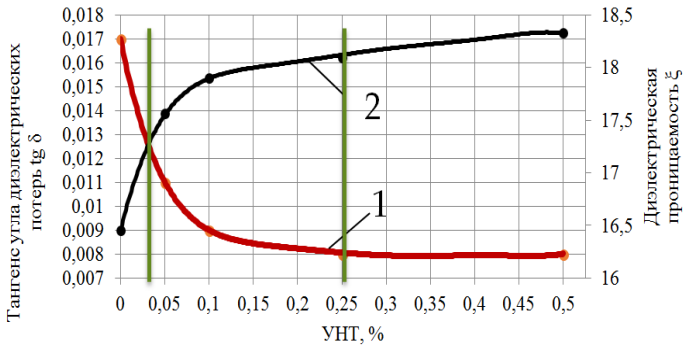


Рисунок 7 – Изменение тангенса угла диэлектрических потерь (1) и диэлектрической проницаемости (2) в зависимости от концентрации УНТ

положительное влияние на теплозащитные качества. Остальные наноматериалы в исследуемых покрытиях не показали эффективности и в дальнейших исследованиях не использовались.

С учетом этого, проведены исследования бинарных сочетаний для проявления возможного усиливающего эффекта (рис. 8). Наилучшие результаты были получены при использовании в качестве бинарных добавок оксида висмута и углеродных нанотрубок, которые представлены в виде кривых нагревания образцов с защитным акриловым покрытием, модифицированным совместно наночастицами оксида висмута 1% и углеродными нанотрубками 0,1%. В этом случае наблюдаются высокие значения интервала задержки температуры покрытием, достигающие 64,6 °С.

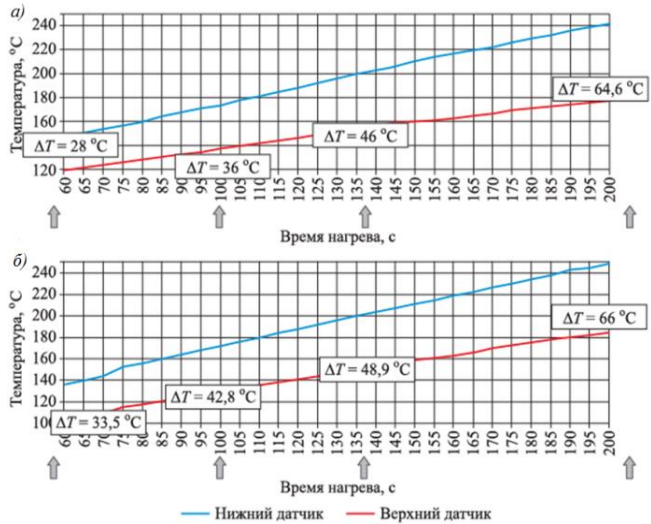


Рисунок 8 – Влияние бинарных добавок Bi₂O₃ 1,0% + УНТ 0,1% (а), SiO₂ 1,0% + УНТ 0,1% (б) на изменение интервала задержки температуры

Варьирование различных сочетаний наноразмерных добавок в составе ЛКМ позволило установить ещё один положительный эффект, дающий эффективную защиту при малых дозах дефицитных компонентов. Для покрытий при совместном введении диоксида кремния и углеродных нанотрубок при увеличении диоксида кремния с 0,5% до 1,0% интервал задержки температуры между термодатчиками достигает 66°С. Таким образом, варьируя соотношением наноматериалов

Модификация ЛКМ различными видами наноматериалов (углеродные нанотрубки, гидроксид магния, диоксид кремния, диоксид титана, оксид церия и др.) показала, что оксид висмута и диоксид кремния, при определенном содержании в материале, оказывают

можно получить композицию, обладающую высокими теплофизическими характеристиками, не уступающую традиционным специальным краскам.

Для строительных металлоконструкций конструкций промышленного назначения, эксплуатируемых в районах с высоким природным и техногенным радиационным фоном, важен вопрос противорадиационной защиты, которая во многих случаях характеризуется коэффициентом ослабления (μ). Увеличение массового коэффициента ослабления необходимо для обеспечения радиационной защиты, в том числе лакокрасочных покрытий. Для модифицированных лакокрасочных покрытий, μ возможно рассчитать, как для сложных веществ. При этом необходимо учитывать дополнительно параметры адсорбционной (ионообменной) способности модифицирующих добавок.

В связи с этим, определение массового коэффициента ослабления для лакокрасочных покрытий, модифицированных добавками с ионообменной способностью, представляется следующим образом:

$$\mu = \sum_i w_i \frac{\rho_i^2 N_{ai} \sigma_i a_i}{A_i} \quad (5)$$

где ρ_i – плотность i -ой модифицирующей добавки (г/см^3), N_{ai} – число Авогадро, A_i – атомная масса, σ_i – полное микроскопическое сечение, a_i – адсорбционная (ионообменная) способность добавки, г/100 г .

Формула 5 позволяет наметить пути повышения радиационной защиты лакокрасочных покрытий, что достигается за счет увеличения значений, находящихся в числителе (ρ_i , a_i). Регулировать эти значения возможно за счет подбора модифицирующих добавок, обладающими соответствующими качествами.

Радиационная защита определялась степенью загрязненности поверхности покрытий ионизирующими частицами. Углеродные нанотрубки и оксид висмута являются наилучшими наноматериалами из исследуемых, так как снижают степень загрязнения на 12–18%. Традиционные добавки для защиты от радиации, такие как ПВХ и полиэтилен являются эффективными, однако их использование сопряжено с высокой степенью опасности, что не приемлемо для использования в большинстве случаев промышленных предприятий из-за несоответствия противопожарным требованиям и требованиям охраны труда.

Одной из лучших добавок, обеспечивающих устойчивость к радиационным загрязнениям защитных покрытий, оказался природный цеолит. Введение добавки микроразмерного 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.

Несмотря на это, выявлено, что за счет монодобавок практически невозможно обеспечить требуемый уровень радиационной защиты, в связи, с чем проведены испытания при бинарном введении материалов, это позволило определить, что сочетание цеолита и диоксида кремния вызывает самое эффективное воздействие из всех исследуемых сочетаний.

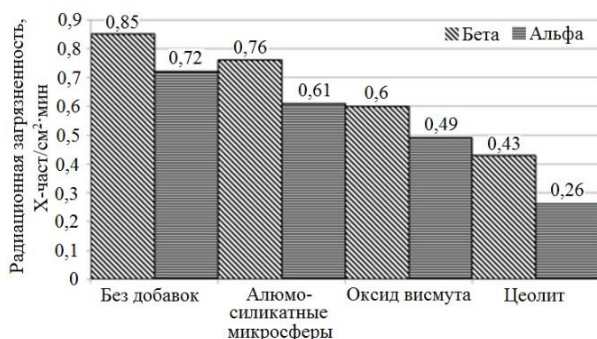


Рисунок 9 – Влияние различных добавок в сочетании с диоксидом кремния 0,5% на радиационную загрязненность акриловых лакокрасочных покрытий по альфа и бета замерам

соединении с диоксидом кремния 0,5% (рис. 9) иллюстрирует снижение степени загрязнения при воздействии альфа и бета излучений.

Стоит отметить, что сами по себе диоксид кремния и цеолит обладают высокими адсорбционной и ионообменной способностью, так называемые ионообменные сорбенты. В связи с этим, при нахождении в радиоактивной среде, модифицированное покрытие цеолитом или диоксидом кремния, ввиду своей высокой ионообменной способности, поглощает ионизирующие частицы, и замещает их элементами своей кристаллической решетки.

Особенности структурообразования лакокрасочных покрытий при их взаимодействии с наноматериалами. Так как сетчатые структуры покрытий ввиду наличия более плотных связей обладают повышенными эксплуатационными качествами, то одним из методов определения топологической структуры покрытия был принят метод Флори-Ренера, основанный на набухании покрытия в растворе. Оценка равновесной степени набухания данным методом показала, что наноструктурированные покрытия оксидом висмута и углеродными нанотрубками обладают меньшей степенью набухания (чем меньше равновесная степень набухания, тем больше плотность сетки – более сетчатая структура) (рис. 10).

Один из лучших результатов выявлен при введении в ЛКМ оксида висмута: сетчатость покрытия увеличилась, о чем говорят показатели объемной равновесной степени набухания, которая уменьшалась с 0,27 до 0,24 при 0,5 и 1% добавки соответственно. Более существенное влияние на образование плотных молекулярных связей оказывало введение в ЛКМ углеродных нанотрубок, 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 соответственно.

Таким образом, модификация лакокрасочного материала указанными наноматериалами 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 установлено по результатам исследований.

Таким образом, степень альфа загрязненности снижается в два с половиной – три раза (с 0,72 до 0,26 альфа-част/см²). Для измерений значения бета загрязненности данное сочетание добавок также позволяет получать минимальные значения – 0,43 против 0,85 бета-част/см² для контрольных покрытий. Диаграмма влияния различных добавок в лакокрасочном покрытии в со-

Для определения сетчатости полимера (степени и характера образовавшихся связей) одним из наиболее информативных способов является ИК-спектроскопия, которая позволяет получать данные о строении макромолекул полимера, а также о характеристиках межмолекулярных связей. В связи с этим, для установления структурно-группового состава и сравнения лакокрасочных покрытий, на основе ЛКМ, модифицированных наноразмерными добавками, производилось спектроскопическое исследование.

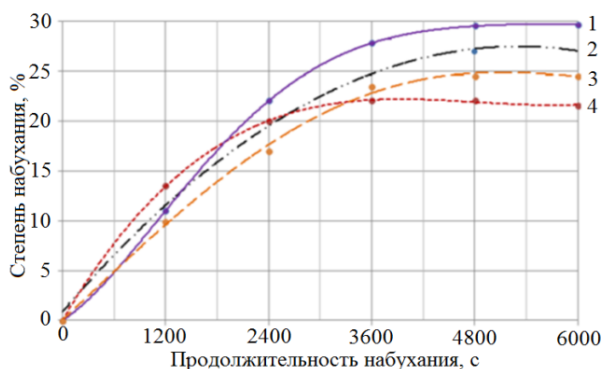


Рисунок 10 – Степень набухания модифицированных покрытий в зависимости от продолжительности набухания: 1 – модификация TiO₂ 1 %; 2 – без модификатора; 3 – модификация Bi₂O₃ 1 %, 4 – модификация УНТ 0,1 %

По общему характеру кривых (рис. 11), 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 наноматериалов. Наличие полос поглощения в области 1730, 1240 см⁻¹ свидетельствуют, соответственно, о валентных колебаниях С=О и С–О связей в сложноэфирных группах (акрилаты). Полосы поглощения 3080–3025, 1490, 1450 см⁻¹, а также 760–700 см⁻¹ характерны для сополимера стирола (компонент ЛКМ для химической полимеризации (так как ЛКМ акриловый является двухкомпонентной), при этом: 3080–3025 см⁻¹ – валентные колебания С–Н ароматического кольца; 1490, 1450 см⁻¹ – скелетные колебания ароматического кольца; 760, 700 см⁻¹ – деформационные колебания С–Н монозамещенного ароматического кольца. 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 применяемыми 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, были детально рассмотрены ИК-спектры в области деформационных и валентных колебаний (1500–400 см⁻¹, рис. 12). В результате чего установлены различия как по наличию полос поглощения в сравниваемых спектрах, так и по их интенсивности в диапазоне 940–400 см⁻¹.

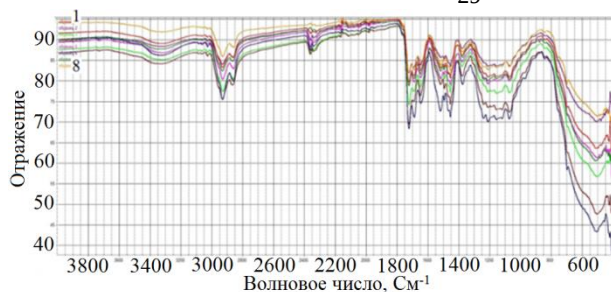


Рисунок 11 – ИК-спектры образцов ЛКП: 1 – без добавок, 2 – 0,05% УНТ, 3 – 1% УНТ, 4 – 1% диоксид кремния, 5 – 0,5% диоксид титана, 6 – 1% диоксид титана, 7 – оксид висмута 0,5%, 8 – 1% оксид висмута

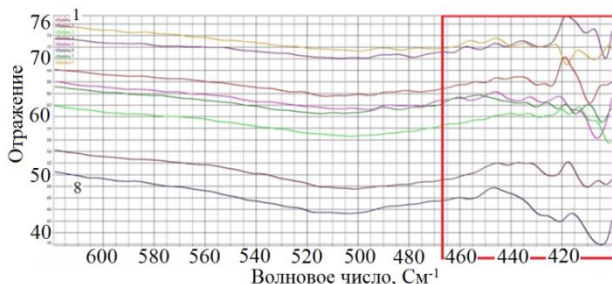


Рисунок 12 – ИК-спектры образцов ЛКП:

1 – без добавок, 2 – 0,05% УНТ, 3 – 1% УНТ, 4 – 1% диоксид кремния, 5 – 0,5% диоксид титана, 6 – 1% диоксид титана, 7 – 0,5% оксид висмута, 8 – 1% оксид висмута

нения полос поглощения в диапазоне от 1500 до 700 см^{-1} , характеризуют количество образовавшихся связей при участии связующего 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.

Таким образом, отмеченные различия в ИК-спектрах образцов лакокрасочных покрытий (рис. 12), модифицированных различными наноразмерными материалами, свидетельствуют о том, что добавки неорганической природы не изменяют групповые связи в связующем веществе (нерастворимы в полимере), но при этом оказывают влияние на формирование структуры полимера в целом.

При анализе изображений растровой электронной микроскопии основных поверхностей покрытия отмечено, что покрытия без наноразмерных материалов (рис. 13 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 (рис. 13 б). В дальнейшем, при совместном введении оксида висмута и углеродных нанотрубок, наблюдается образование гомогенных фрактальных

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 (кривые 2 и 3 рис. 12) более интенсивны по отношению к полосам образцов с иными наноразмерными добавками, модифицированные диоксидом титана – наименее интенсивны (кривые 5 и 6 рис. 12). Аналогичная картина просматривается в области проявления валентных колебаний С–О связей в сложноэфирных группах (1200–1240 см^{-1}). Обнаруженные изме-

структур, равномерно армирующих весь композит (рис. 13 в). Отмечено также, что при большом содержании углеродные нанотрубки агрегируют, образуя дефекты структуры.

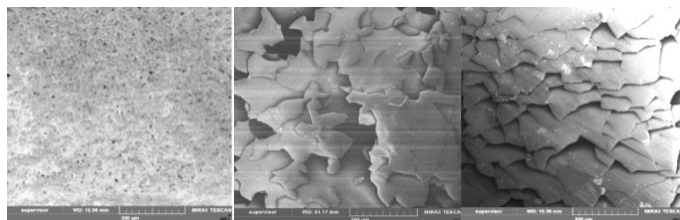
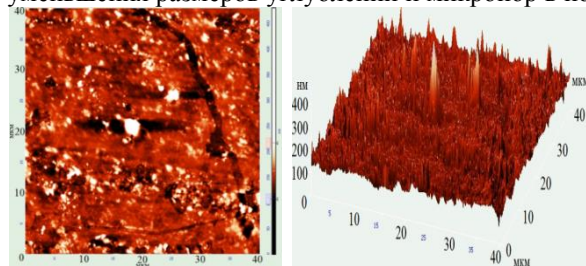
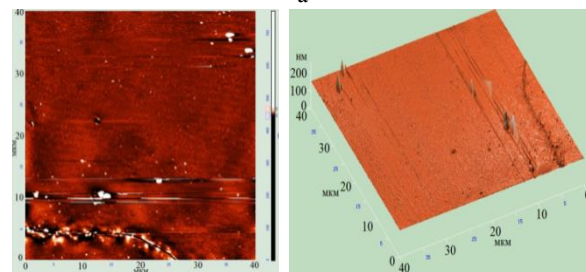


Рисунок 13 – Микроструктура наноструктурированного покрытия: а – без добавок; б – 0,1% УНТ; в – 0,1% УНТ и 1% оксидом висмута

ми поверхность становится более гладкой и уменьшается количество и величина выступов, нанометровая шероховатость уменьшается с 50–60 нм (рис. 14 а) до 20–30 нм. При совместном введении оксида висмута и углеродных нанотрубок количество и величина выступов сводятся к минимуму и нанометровая шероховатость уменьшается до 10–15 нм (рис. 14 б), что говорит об усиливающем эффекте при совместном введении и соответственно упрочнении покрытия за счет уменьшения размеров углублений и микропор в поверхности.



а



б

Рисунок 14 – АСМ изображения наноструктурированных покрытий:

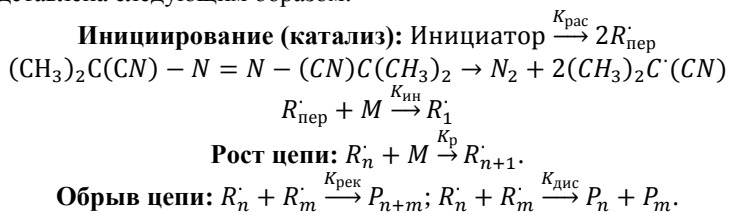
а – без добавок; б – 1% оксид висмута + 0,1% УНТ

Сканирование различных участков поверхностей образцов лакокрасочных покрытий на атомно-силовом микроскопе показало, что при модификации наночастицами оксида висмута и углеродными нанотрубка-

Таким образом, микроструктурный анализ позволил доказать существование рационального содержания наноматериалов и подтвердить ранее полученный другими методами исследований усиливающий эффект по повышению качественных показателей лакокрасочных покрытий строительных металлоконструкций.

Происходящие процессы в лакокрасочном материале при его 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. Акрилаты и метакрилаты в большинстве случаев полимеризуются под действием катализаторов в реакциях радикального и анионного типа. При этом, поскольку в рамках данной 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. Согласно Х.С. Багдасарьяну, процесс радикальной полимеризации может быть разделен на три фазы, которым соответствуют определенные химические реакции: инициирование (катализ), рост цепи и обрыв цепи. Таким образом, для акрилатов, в случае химического катализа эта схема может быть представлена следующим образом:



где $K_{\text{рек}}$, $K_{\text{дис}}$ – константы скорости обрыва путем рекомбинации и диспропорционирования, соответственно.

Степень полимеризации вещества, характеризуется длиной цепей полимера (чем длиннее цепи (длина молекул), тем больше у них точек соприкосновения между соседними молекулами и тем большая требуется сила, чтобы разорвать образовавшиеся между цепями связи), и наряду с его структурными особенностями оказывает значительное влияние на физические свойства полимерных соединений.

Действие модифицирующих добавок, в случае каталитического механизма гетерогенного типа эффективно тогда, когда адгезия полимера к введенным частицам модификатора значительно выше когезии самого полимера. Тогда, чем выше адгезия тел, тем больше возможностей создать в системе высокое напряжение, то есть растянуть молекулы (путем ориентации цепей) и тем эффективнее будет действие вводимых добавок, а сама полимерная система будет переведена в растянутое (напряженное) состояние, в котором останется после снятия нагрузки. 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, при этом наблюдаются максимальные значения прочности. Увеличение данного коэффициента свыше 800 мало отражается на механических свойствах полимера.

Помимо межмолекулярного взаимодействия значительную роль в когезионной прочности полимера играет электровалентное взаимодействие. Увеличение количества межмолекулярных связей в полимере приводит к упрочнению системы. Таким образом, ещё лучший результат достигается при сшивании цепей полимера за счет химического взаимодействия, то есть образования между цепями

электровалентных связей, благодаря чему вся система начинает работать как единое целое.

В соответствии с этим, представлена модель формирования полимерных цепей наноструктурированных лакокрасочных покрытий за счет применения наноматериалов (рис. 15), 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 ЛКМ. 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 ЛКМ, 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 полимера. 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.

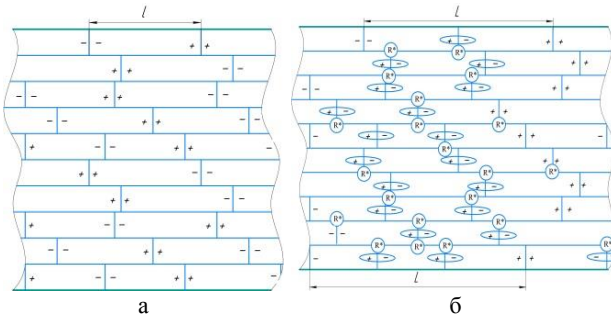


Рисунок 15 – Схема формирования полимерных цепей лакокрасочных покрытий (R^* – образовавшиеся свободные радикалы, участвующие в роли структурообразующих центров; $\oplus \ominus$ – электровалентная связь между анионами и катионами молекул полимера; l – длина макромолекул полимера до введения наноматериалов;

L – длина макромолекул 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 по-

крытия 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.

По совокупности результатов исследований установлено, что вводимые в ЛКМ 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.

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.

Разработка решений для практического применения результатов исследования заключается: в составлении рекомендаций по выбору наноматериалов для ЛКМ, учитывающих стойкость наноструктурированных покрытий в различных эксплуатационных условиях промышленных предприятий (табл. 8 – показаны наиболее рациональные сочетания модификаторов в составе ЛКМ и степень улучшения эксплуатационных показателей); в создании рецептур и формировании технологических карт по получению и технических условий на производство наномодифицированных ЛКМ, в том числе защищенных патентом РФ № 2787758.

Таблица 8 – Эксплуатационные показатели наноструктурированных покрытий для строительных металлоконструкций

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, $^{\circ}\text{C}$	110–120	180–185 (УНТ 0,1% Bi_2O_3 1%)	>150%

Эксплуатационная характеристика	Параметр оценки	Показатель эксплуатационной характеристики покрытия		Степень улучшения
Электрозащита	Тангенс угла диэлектрических потерь	0,017	0,007 (УНТ 0,1% Bi ₂ O ₃ 1%)	>240%
	Электрическая проводимость, Ом	10 ⁻¹²	<10⁻⁵ (УНТ 0,1% Bi ₂ O ₃ 1%)	>760%
Тепловая защита	Интервал задержки тепла, С°	30–32	1) 63–65; 2) 65–67 (1. УНТ 0,1% Bi ₂ O ₃ 1% 2. УНТ 0,1% SiO ₂ 1%)	1) >200%; 2) >200%
Радиационная защита	Радиационная загрязненность поверхности, 1) Альфа част./см ² ; 2) Бета част./см ²	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 ₂ O ₃ 1%)	>150%

Технико-экономическая эффективность разработанных наномодифицированных составов обеспечивается повышением адгезионно-когезионного взаимодействия лакокрасочных покрытий, что создает условия для увеличения их срока службы и межремонтных периодов; сокращением ресурсо- и энергозатрат без потери качества покрытий за счет введения малого количества бинарных и комплексных наноматериалов. Экономический эффект от применения наноструктурированного лакокрасочного покрытия при окрашивании 1 м² строительных металлоконструкций составляет 448,4 рубля, по сравнению с традиционной краской, обладающей специальными свойствами.

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 °С 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–

66°C), повышение радиационной защиты по показателю радиационной загрязненности поверхности, которая снижается с 0,72 до 0,26 альфа-част/см² и с 0,85 до 0,43 бета-част/см², 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 характеристики 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 деформации с 180–220 °C до 250–270 °C на термомеханической кривой при сниже-

нии 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 °С до 225–240 °С, 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 65–66°С, 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/см² и с 0,85 до 0,43 бета-част/см², 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 диэлектриче-

ским 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 лакокрасочного 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК

1. Пичугин, А.П. Технологические аспекты обеспечения качества защитных покрытий строительных металлоконструкций / А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков, **А.В. Пчельников** // Строительные материалы. – 2024. – № 1–2. – С. 22–28. (К1, RSCI, CA(pt), ИФ–0,832)
2. Пичугин, А.П. Обеспечение механической прочности защитных лакокрасочных покрытий стальных металлоконструкций / А.П. Пичугин, **А.В. Пчельников** // Строительные материалы. – 2023. – № 10. – С. 73–77. (К1, RSCI, CA(pt), ИФ–0,832)
3. **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. (К1, RSCI, CA(pt), ИФ–0,832)
4. **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. (К1, ИФ–0,647)

5. **Пчельников, А.В.** Методические основы оценки качества защитных покрытий / А.В. Пчельников, А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2023. – №9. – С. 5–19. (*KI, RSCI, CA(pt), ИФ–0,214*)
6. **Пчельников, А.В.** Оптимальность использования нанодобавок в лакокрасочных материалах / А.В. Пчельников // Эксперт: теория и практика. – 2023. – № 2 (21). – С. 12–18. (*KI, ИФ–0,647*)
7. **Пчельников, А.В.** Оценка эффективности защиты от статического электричества наномодифицированными покрытиями / А.В. Пчельников // Строительные материалы. – 2023. – № 3. – С. 27–32. (*KI, RSCI, CA(pt), ИФ–0,832*)
8. **Пичугин, А.П.** Оценка эффективности использования нанодобавок в защитных покрытиях / А.П. Пичугин, **А.В. Пчельников**, В.Ф. Хританков, А.К. Туляганов // Строительные материалы. – 2023. – № 3. – С. 20–26. (*KI, RSCI, CA(pt), ИФ–0,832*)
9. **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. (*KI, ИФ–0,647*)
10. **Пчельников, А.В.** Концепция повышения качества защитных покрытий металлических конструкций агропромышленного комплекса / А.В. Пчельников // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2022. – № 11(767). – С. 38–52. (*RSCI, CA(pt), ИФ–0,214*)
11. **Пичугин, А.П.** 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. (*RSCI, CA(pt), ИФ–0,214*)
12. **Пчельников, А.В.** 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. (*RSCI, CA(pt), ИФ–0,832*)
13. **Пичугин, А.П.** Реологические свойства полимерсодержащих композиций с наноразмерными добавками / А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков, **А.В. Пчельников**, О.Е. Смирнова // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2022. – №4. – С. 5–13. (*RSCI, CA(pt), ИФ–0,214*)
14. **Илясов, А.П.** Теплозащитные свойства полимерных композиций с наноразмерными и специальными добавками / А.П. Илясов, **А.В. Пчельников**, А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков, Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2022. – №3. – С. 15–24. (*RSCI, CA(pt), ИФ–0,214*)
15. **Пчельников, А.В.** Дизъюнктивный анализ эксплуатационных характеристик и процесса старения защитных покрытий / А.В. Пчельников, А.П. Пичугин, Р.В. Луиц, С.Е. Ткаченко // Эксперт: теория и практика. – 2022. – № 1(16). – С. 14–22. (*ИФ–0,647*)
16. **Пичугин, А.П.** 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. (*RSCI, CA(pt), ИФ–0,279*)
17. **Пичугин, А.П.** Концепция формирования свойств материалов для архитектурно-декоративного оформления / А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков, **А.В. Пчельников** [и др.] // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2021. – № 9(753). – С. 21–32. (*RSCI, CA(pt), ИФ–0,279*)
18. **Пчельников, А.В.** 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. – С. 103–113. (*RSCI, CA(pt), ИФ–0,279*)
19. **Пчельников, А.В.** Моделирование процесса и способы оценки горения защит-

ных покрытий металлических конструкций и оборудования / А.В. Пчельников, А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков, Е. А. Волобой // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2020. – № 6(738). – С. 81–90. (*RSCI, CA(pt), ИФ-0,318*)

20. Пичугин, А.П. Термомеханические исследования защитнопропиточных композиций с наноразмерными и специальными добавками / А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков, **А.В. Пчельников** // Инженерно-строительный вестник Прикаспия. – 2020. – № 3(33). – С. 53–58. (*ИФ-0,034*)

В изданиях, индексируемых в базе данных Scopus

21. Pichugin, A. Influence of Surface Tension Forces of Modifiers on Some Properties of Composite Materials / A. Pichugin, **A. Pchelnikov**, O. Smirnova, S. Tkachenko // Proceedings of the 6th International Conference on Construction, Architecture and Technology Safety. ICCATS 2022. Lecture Notes in Civil Engineering. – 2023. – vol 308. Springer, Cham. – P. 268–276. DOI: 10.1007/978-3-031-21120-1_26.

22. Pichugin, A.P. 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**, V.N. Khryanin, R.V. Lutsik // Steel in Translation. – 2023. – Vol. 53. – P. 97–100. DOI: 10.3103/S096709122302016X.

23. **Pchelnikov, A.** Strengthening of the contact layer of protective coatings with metal nano-additives / A. Pchelnikov, A.Pichugin, V.Hritankov // AIP Conference Proceedings. – 2023. – Vol. 2791. – Article number 020004. DOI: 10.1063/5.0143536.

Объекты интеллектуальной собственности

24. Пат. 2792698 Российская Федерация МПК G 01 R 27/02. Способ экспресс-оценки состояния защитных покрытий / **А.В. Пчельников**, А.П. Пичугин, А.П. Илясов, Р.В. Луцки, В.И. Пчельников; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ. – № 2022112676. Заявл. 05.05.2022. Оpubл. 23.03.2023. – Бюл. № 9. – 8 с.

25. Пат. 216841 Российская Федерация МПК G 01 N 3/56. Устройство для определения истираемости композиционных материалов / А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков, **А.В. Пчельников**; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ. – № 2022115601. Заявл. 08.06.2022. Оpubл. 03.03.2023. – Бюл. № 7. – 5 с.

26. Пат. 2787758 Российская Федерация МПК C 09 D 5/08, C 09 D 131/00, C 09 D 133/08. Модифицированный лакокрасочный материал / **А.В. Пчельников**, А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков, А.П. Илясов, Р.В. Луцки; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ. – № 2022115424. Заявл. 06.06.2022. Оpubл. 12.01.2023. – Бюл. № 2. – 10 с.

27. Пат. 2785532 Российская Федерация МПК G 01 N 19/04. Способ определения адгезионной прочности лакокрасочных покрытий / **А.В. Пчельников**, А.П. Пичугин, В.Ф. Хританков, Т.А. Жигулин, Р.В. Луцки; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ. – № 2021133564. Заявл. 17.11.2021. Оpubл. 08.12.2022. – Бюл. № 34. – 7 с.

28. Пат. 2778798 Российская Федерация МПК G 01 R 27/26. Способ определения состояния лакокрасочных покрытий по диэлектрическим характеристикам / А.П. Пичугин, **А.В. Пчельников**, А.П. Илясов, Р.В. Луцки, В.Ф. Хританков; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ. – № 2021123174. Заявл. 30.07.2021. Оpubл. 25.08.2022. – Бюл. № 24. – 10 с.

29. Пат. 2753261 Российская Федерация МПК G 01 N 25/50. Способ определения огнестойкости защитных покрытий / А.П. Пичугин, **А.В. Пчельников**, О.Е. Смирнова, В.Ф. Хританков, Е.А. Волобой; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ. – № 2020125786. Заявл. 28.07.2020. Оpubл. 12.08.2021. – Бюл. № 23. – 7 с.

30. Пат. 2740179 Российская Федерация МПК G 01 N 25/50. Устройство для определения показателей горючести защитных покрытий / А.П. Пичугин, **А.В. Пчельни-**

ков, О.Е. Смирнова, В.Ф. Хританков; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ. – № 2020118954. Заявл. 01.06.2020. Оpubл. 12.01.2021. – Бюл. № 2. – 8 с.

31. Пат. 201360 Российская Федерация МПК G 01 N 3/56. Устройство для определения прочности покрытий к истиранию падающим материалом / **А.В. Пчельников**, В.Н. Хрянин, Д.В. Ромашев, Е.А. Волобой, Д.Н. Русаков; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ. – № 2020118954. Заявл. 13.07.2020. Оpubл. 11.12.2020. – Бюл. № 35. – 5 с.

32. Пат. 197405 Российская Федерация МПК В 05 С 9/14. Устройство для приготовления и нанесения защитных составов / В.Н. Хрянин, **А.В. Пчельников**, А.М. Кадников, А.П. Илясов, М.А. Попов; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ. – № 2019145698. Заявл. 30.12.2019. Оpubл. 23.04.2020. – Бюл. № 12. – 6 с.

33. Пат. 189906 Российская Федерация МПК G 01 N 19/04. Устройство для определения адгезионной прочности покрытий методом отрыва / В.Н. Хрянин, **А.В. Пчельников**, Д.В. Обсоков; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ. – № 2019108634. Заявл. 25.03.2019. Оpubл. 11.06.2019. – Бюл. № 17. – 5 с.

34. Пат. 2573670 Российская Федерация МПК G 01 N 19/00. Устройство для определения прочности покрытий к истиранию / В.Н. Хрянин, **А.В. Пчельников**, А.А. Железнов, М.А. Попов; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ. – № 2014142860. Заявл. 23.10.2014. Оpubл. 22.12.2015. – Бюл. № 3. – 5 с.

35. Пат. 144098 Российская Федерация МПК G 01 N 19/00. Устройство для определения адгезионной прочности покрытий / В.Н. Хрянин, А.А. Железнов, **А.В. Пчельников**; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ. – № 2014106684. Заявл. 21.02.2014. Оpubл. 08.07.2014. – Бюл. № 22. – 5 с.

36. Пат. 138561 Российская Федерация МПК G 01 N 19/00. Устройство для испытания прочности покрытий к истиранию / В.Н. Хрянин, **А.В. Пчельников**, А.А. Железнов; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Новосибирский ГАУ. – № 2013140050. Заявл. 28.08.2013. Оpubл. 19.02.2014. – Бюл. № 8. – 5 с.

ПЧЕЛЬНИКОВ АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ

НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТРОИТЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ

Специальность 2.1.5. Строительные материалы и изделия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Подписано в печать 11.06.2024 г.
Формат 60х84/16. Усл. Печ. л. 2,33. Тираж 120 экз. Заказ № 57

Отпечатано в Издательском центре НГАУ «Золотой колос»
630039, Новосибирск, ул. Добролюбова, 160, каб. 106.