

**ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет»**

**На правах рукописи**

**Гончарова Татьяна Павловна**

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ РУЛОННЫХ  
КРОВЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БАЗАЛЬТОВЫХ  
НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК**

**Специальность 05.17.06**

**Технология и переработка полимеров и композитов**

**Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор,  
Артеменко С.Е.**

**Саратов 2007**

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b> .....	5
<b>ГЛАВА 1. Литературный обзор</b> .....	10
1.1. Полиэтиленовые пленки.....	10
1.1.1. Общие сведения о полиэтилене и полимерных пленках.....	10
1.1.2. Свойства и модификация полиэтиленовой плёнки.....	14
1.1.3. Применение полиэтиленовой плёнки.....	20
1.1.4. Производство изделий методом каландрования.....	26
1.2. Базальтоволоконистые наполнители для армирования ПКМ.....	29
1.2.1. Свойства базальтовых волокон.....	29
1.2.2. Производство базальтовых волокон.....	34
1.2.3. Области применения базальтовых волокон.....	36
1.2.4. Базальтовые волокна и ткани – эффективный наполнитель ПКМ .....	40
1.2.5. Модификация базальтопластиков. ....	47
1.3. Кровельные материалы в России и за рубежом.....	49
1.3.1. Состояние проблемы кровельных материалов.....	49
1.3.2. Устройство кровель из рулонных материалов.....	63
<b>ГЛАВА 2. Объекты, методики и методы исследования</b> .....	67
2.1. Объекты исследования.....	67
2.2. Методы исследования.....	69
2.2.1. Методики испытания по ГОСТ.....	69
2.2.2. Метод термогравиметрического анализа.....	70
2.2.3. Метод ступенчатой газовой хроматографии.....	71
2.2.4. Метод инфракрасной спектроскопии.....	72
2.2.5. Метод рентгеноструктурного анализа.....	72
<b>ГЛАВА 3. Изучение влияния технологических параметров на свойства полимерного композиционного материала</b> .....	73
3.1. Технология процесса производства рулонных материалов.....	73
<b>ГЛАВА 4. Модификация БТ с целью повышения комплекса физико-</b>	

<b>химических и механических свойств рулонированного материала.....</b>	<b>77</b>
4.1. Изучение влияния различных методов модификации на свойства базальтопластика.....	77
4.2. Технологическая схема производства рулонного материала.....	89
4.3. Изучение сфер использования базальтовой ваты.....	90
<b>Основные выводы.....</b>	<b>94</b>
<b>Список использованной литературы.....</b>	<b>95</b>

## Список сокращений

ПКМ - полимерный композиционный материал

СВ – стеклянное волокно

БВ – базальтовое волокно

БН – базальтовая нить

БТ – базальтовая ткань

СН – стеклянная нить

СП – стеклопластик

БП – базальтопластик

ПЭ – полиэтилен

ПЭНП - полиэтилен низкой плотности

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности

ПЭВД – полиэтилен высокого давления

ПЭНД – полиэтилен низкого давления

ПЭСД – полиэтилен среднего давления

ФГ - фосфогипс

ХП – хлорированный парафин

ООПГ - олигооксипропиленгликоль

## Введение

Полимерные композиционные материалы обладают уникальным комплексом свойств, не имеющих аналогов среди традиционных конструкционных материалов. Они нашли применение в различных областях промышленности, транспорта, бытового сектора. В связи с этим, неуклонно растут темпы производства полимерных материалов и расширяются области их применения.

Широкое разнообразие свойств пластмасс, в частности полиэтилена, определяет его использование в промышленности. Выбор данного сырья связан с доступной и широкой сырьевой базой, большим выбором способов и простотой переработки, а также относительно низкой стоимостью. Большая часть выпускаемых полимеров используется для получения полиэтиленовой пленки, которая находит применение практически во всех отраслях промышленности.

Основным путем получения пленочных материалов с заданным комплексом свойств является конструирование композиционных пленочных материалов.

Армированные пластики являются одним из наиболее перспективных полимерных композиционных материалов (ПКМ). Сочетание высокой прочности с малым удельным весом обеспечивает их успешное применение в различных конструкциях, особенно там, где требуется экономия веса.

В настоящее время среди армирующих материалов доминирует стеклянное волокно. По ряду таких важных характеристик, как теплостойкость или удельная прочность, стекловолокно намного уступает углеродному. Но из-за дешевизны и вполне приемлемых свойств около 60% объема выпуска стекловолокна используется для изготовления композитов на его основе.

Рулонированные кровельные материалы на основе стеклянных и других волокон применяются во многих отраслях промышленности и сельского хозяйства: для защиты от повышенных температур и теплового излучения ; для защиты от воды в качестве укрывного материала; для теплиц в сельском хозяйстве.

ве; для тепловой защиты промышленного оборудования ; для защиты древесины и всех видов электрокабелей, эксплуатируемых как на открытом воздухе, так и внутри жилых и производственных помещений; для гидроизоляции строительных конструкций ; в вагоностроении применяется в качестве паронепроницаемой прокладки в пассажирских вагонах, а так же в полках и креслах вагонов, влагостойких изоляционных покрытий и др.; в электротехнической промышленности используется как изоляционный материал для водо- и грязезащиты и т.д.

В последнее время к самым эффективным и перспективным волокнам для армирования ПКМ относят базальтовые волокна (БВ), полученные из природного минерала базальта.

Базальты – многокомпонентная физико-химическая система, состав которой характеризуется широким спектром окислов и в зависимости от месторождения различается незначительно.

К настоящему времени исследовано значительное количество месторождений базальтов. По данным института «Теплопроект» (г. Москва) Россия и СНГ обладают практически неограниченными запасами базальтов, диабазов, габбро и их аналогов, суммарный запас которых 197 млн.м<sup>3</sup>. Так, месторождения базальтов широко распространены на Камчатке, Курильских островах, в Хабаровском и Приморском краях, в Биробиджанской и Амурской областях, практически повсеместно в СНГ – в Армении, Грузии, Киргизии. В настоящее время суммарная добыча базальта составляет 29 тыс.м<sup>3</sup> в год. По данным геологов в бывшем СССР разведано более 150 месторождений, пригодных к промышленным разработкам. Наиболее перспективны в РФ месторождения базальта «Мяндуха» (Архангельская обл., Плесецкий р-н), «Голодай гора» (Карелия), «Круторожино» (Оренбургская обл.), «Учалинское» (Башкортостан), т. к. в этих регионах более развита промышленность.

**Актуальность темы:** В настоящее время в России наблюдается резкое увеличение объемов капитального строительства. Строительство жилых, промышленных и гражданских зданий, подземных и гидротехнических сооружений, требует быстрого развития и постоянного технического совершенствования традиционных высокочувствительных технологий изоляции зданий и сооружений.

Более 40% повреждений зданий приходится на кровли. Анализ отечественного и зарубежного опыта показывает, что один из путей решения проблем устройства и эксплуатации мягких кровель - повышение их надежности и долговечности - может быть успешно осуществлен при использовании полимеров.

Кровли, выполненные из традиционных материалов с применением битума, сложны в устройстве. Из-за специфических свойств битумов работы по наклейке многослойного ковра выполняются сезонно. Они сложно поддаются механизации (уровень механизации не превышает 10-20%).

Наибольшее распространение найдут в ближайшее время гидроизоляционные материалы с применением полиэтилена. Полиэтиленовые пленки имеют перед традиционными битумными материалами преимущество в том, что они гнилостойки и не разрушаются бактериями. Кроме того, полиэтиленовые пленки значительно эластичнее и тоньше рубероида, пергамина, гидроизола и поэтому гидроизоляция из них хорошо сочетается с основным материалом конструкции.

В последнее время к самым эффективным и перспективным волокнам для армирования полимерных композиционных материалов относят базальтовые волокна, полученные из природного минерала базальта. Россия обладает огромными запасами горных пород габбро-базальтовой группы. Разработаны технологии переработки базальта в высококачественные минеральные волокна, нити, ровинги, нетканые холсты, ткани и др. ассортимент.

В настоящее время возросло количество предприятий, выпускающих базальтовые волокна. На сегодняшний день в Российской Федерации БВ выпускают

кают в г.г. Красноярске, Брянске, Москве, Дубне, в то время как производство стеклянных волокон в РФ по разным причинам развивается слабо. Выбор базальтовой ткани БТ обусловлен возможностью создания на ее основе рулонированных материалов с большими прочностными свойствами и долговечностью в сравнении с битумными рулонными материалами на основе стеклоткани.

**Целью настоящей работы** является создание научно-обоснованной технологии получения рулонированных ПКМ на основе полиэтиленовых пленок и базальтовой ткани, обладающих необходимым комплексом свойств для его использования в строительстве, сельском хозяйстве, строительстве дорог и др.

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

- установление закономерностей и параметров технологии армирования полиэтиленовых пленок (ПЭ) базальтовой тканью (БТ) методом каландрования;
- изучение современными методами исследования механизма взаимодействия и структуры ПКМ в системе полимерная матрица – базальтовая ткань ;
- определение физико-химических и механических характеристик немодифицированных и модифицированных ПКМ на основе БТ и пленок из первичного и вторичного ПЭ.

**Научная новизна работы** заключается в том, что впервые доказана целесообразность и эффективность формования рулонированного ПКМ на основе БТ и ПЭ пленок методом каландрования и установлено :

- установлен механизм взаимодействия в системе ПЭ-БТ, выразившийся в образовании водородных связей между кислородом базальтового волокна и водородом ПЭ ;
- доказано повышение степени кристалличности сформированного ПКМ с 54 до 66% за счет повышения подвижности структурных образований при воздействии температур ;
- определено увеличение термостойкости (на 20-30<sup>0</sup>С) ПКМ на основе модифицированной отжигом БТ ;



- показана возможность регулирования свойств рулонированного БП различными способами модификации.

**Практическая значимость работы** состоит в получении рулонного материала на основе БТ и ПЭ пленок, который может быть рекомендован в качестве кровельного и гидроизоляционного материала в строительстве, сельском хозяйстве, при строительстве дорог и т.д. и изучены свойства ПКМ на основе БТ и пленок из первичного и вторичного ПЭ.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Полиэтиленовые пленки

#### 1.1.1. Общие сведения о полиэтилене и полимерных пленках

Промышленность полиолефинов в нашей стране является самой крупной и по объему производства занимает ведущее место среди других пластических масс [1]. Благодаря доступности сырья, сочетанию ценных свойств со сравнительно низкими затратами на его получение полиэтилен по объему производства занимает среди пластмасс первое место [2,3].

**Полиэтилен (ПЭ)** - полимер этилена :  $\sim\text{CH}_2\text{-CH}_2\sim$

В зависимости от условий полимеризации получают марки ПЭ, различающиеся по разветвленности или по содержанию сомономера, вводимого для регулирования степени кристалличности.

*Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)* получают радикальной полимеризацией в присутствии кислорода и инициаторов (пероксидных соединений) при температуре 200-300°C и давлении 100-350 МПа.

Марочный состав определяется способом получения, плотностью (от 910 до 935 кг/м<sup>3</sup>) и показателем текучести расплава ПТР (от 0,3 до 20 г/10 мин). Комплекс свойств ПЭНП определяется разветвленной структурой его макромолекул (15-25 ответвлений на 1000 атомов углерода цепи). Короткие боковые ответвления в ПЭВД – метильные, этильные и бутильные группы. В ПЭ может содержаться очень незначительное число группы –ОН. Молекулярная масса  $M = 30 \div 50$  тыс. ПЭНП выпускается стабилизированным в виде гранул, реже - в виде порошка.

ПЭНП способен кристаллизоваться. Наличие разветвлений ограничивает степень кристалличности (40-60%). Температура плавления составляет 108-110°C. Высокая скорость кристаллизации обеспечивает величину степени кристалличности и, следовательно, свойства ПЭ мало зависящими от режима охлаждения. Температура деструкции - 320 °С. При перегреве возможно сшивание ПЭ, приводящее к образованию «геликов».

ПЭ является неполярным полимером. При 20°C вследствие кристалличности он не растворяется в известных органических растворителях ; при нагревании выше 80°C растворяется в ароматических растворителях. Стоек к кислотам и щелочам, не стоек к сильным окислителям.

ПЭНП относят к термопластам общетехнического назначения. Он отличается сравнительной дешевизной и технологичностью, морозостоек, сохраняет эластичность до -70°C, обладает высокой химической стойкостью, что позволяет использовать его в изготовлении тары для агрессивных жидкостей ; имеет низкое водопоглощение. ПЭ инертен к физиологическим средам и пищевым продуктам, кроме жиров. Он является прекрасным электроизоляционным материалом и используется для низко- и высокочастотной изоляции [4].

ПЭНП может сшиваться при воздействии ионизирующих излучений. Ниже приведены некоторые характеристики ПЭНП :

$\sigma_p$ , МПа.....	12-16	$T_m$ , °C.....	50
$\epsilon_p$ , %.....	150-600	$\rho_v$ , Ом×м.....	$10^{16}$
$T_v$ , °C.....	80-100	$\text{tg}\delta$ (при $10^6$ Гц).....	$(2\div 2,5) 10^{-4}$

(здесь  $T_v$  - теплостойкость по Вика,  $T_m$  - теплостойкость по Мартенсу).

К недостаткам этого полимера следует отнести низкие предельные температуры эксплуатации (невозможность термической стерилизации), сравнительно высокую газопроницаемость и низкую маслостойкость. Он не стоек к УФ-излучению, имеет низкие прочностные характеристики и твёрдость, отличается способностью накопления электростатических зарядов.

ПЭНП перерабатывается всеми основными методами, используемыми для термопластов, не склеивается без специальной обработки поверхности, но хорошо сваривается [4].

Структура потребления ПЭНП показывает, что наибольшее потребление наблюдается в производстве пленок и пленочных изделий – около 50% объема рынка, для изготовления кабелей потребляется порядка 17%, для производства

изделий экструзией с раздувом – 13%, литевых изделий - 11%, листовой продукции – 3%, другие области потребления составляют 3% [5].

*Полиэтилен высокой плотности* (ПЭВП) получают полимеризацией на катализаторах типа Циглера-Натта, протекающей по ионно-координационному механизму при 80°С и давлении 0,3-0,5 МПа в суспензии или газовой фазе. Плотность изменяется от 945 до 955 кг/м<sup>3</sup>, а ПТР - от 0,1 до 17 г/10 мин. Выпускается стабилизированным в виде гранул или порошка.

Способ полимеризации обуславливает малую разветвлённость ПЭВП (количество ответвлений на 1000 атомов углерода составляет 3-6). Молекулярная масса = 50 - 3500 тыс., однако, обычно значение молекулярной массы не превышает 800 тыс. При молекулярной массе > 2 млн. ПЭ хотя и имеет хороший комплекс свойств, но практически теряет текучесть (высокомолекулярный полиэтилен). Предел прочности при растяжении превышает 40 МПа.

Низкая разветвлённость приводит к высокой степени кристалличности, которая составляет 70-80%, а температура плавления равна 120 - 125°С. ПЭВП обладает большой стойкостью к растворителям, чем ПЭНП, растворяется при повышенной температуре в ароматических растворителях и их галогенопроизводных. Стоек к кислотам и щелочам, не стоек к сильным окислителям.

Вследствие более высокой степени кристалличности ПЭВП имеет более высокие прочностные показатели : теплостойкость, жёсткость и твёрдость. Он имеет высокую морозостойкость, химическую и радиационную стойкость. Наличие остатков катализаторов не позволяет использовать его в контакте с пищевыми продуктами (требуется отмывка от катализаторов). Несколько хуже, чем у ПЭНП (из-за остатков катализаторов), высокочастотные электрические характеристики, однако это не ограничивает применение ПЭВП в качестве электроизоляционного материала. Ниже приведены некоторые характеристики ПЭВП:

$\sigma_p$ , МПа.....	22-30	$T_B$ , °С.....	110-120
$\sigma_H$ , МПа.....	20-35	$T_M$ , °С.....	100

$$\begin{array}{ll} \varepsilon_p, \% \dots\dots\dots 300-800 & \rho_v, \text{Ом}\times\text{м} \dots\dots\dots 10^{16} \\ \text{tg}\delta \text{ (при } 10^6 \text{ Гц)} \dots\dots\dots (2\div 5) \cdot 10^{-4} & \end{array}$$

ПЭВП перерабатывается в изделия всеми основными методами, наиболее часто - литьём под давлением. Хорошо сваривается [4].

В структуре потребления ПЭВП для производства труб - 39% общего объема, производство изделий экструзией с раздувом – 25%, производство пленок и пленочных изделий -19%, литевых изделий -12%, листовой продукции – 3%, другие области потребления – 2% [5].

*Полиэтилен среднего давления (высокой плотности)* — ПЭСД — получают полимеризацией в растворителе в присутствии оксидов Со, Мо, V при 130-170°С и давлении 3,5 - 4 МПа.

Разветвлённость ПЭСД - менее 3 на 1000 атомов углерода основной цепи. Молекулярная масса = 70 - 400 тыс. Линейный ПЭСД имеет ещё больше, чем у ПЭВП, значение плотности (от 950 до 976 кг/м<sup>3</sup>) и высокую температуру плавления (от 128 до 132°С), ПТР - от 0,3 до 20 г/10 мин.

По большинству эксплуатационных и технологических свойств он близок к ПЭВП, однако, большая упорядоченность надмолекулярной структуры делает его более прочным, жёстким и теплостойким. Вот его некоторые характеристики:

$$\begin{array}{ll} \sigma_p, \text{МПа} \dots\dots\dots 20-40 & \rho_v, \text{Ом}\times\text{м} \dots\dots\dots 10^{16} \\ \varepsilon_p, \% \dots\dots\dots 200-1000 & \text{tg}\delta(\text{при } 10^{16} \text{ Гц)} \dots\dots\dots (2\div 4) \cdot 10^{14} \end{array}$$

При сополимеризации этилена с наибольшими количествами  $\alpha$ -олефинов-пропилена, бутилена и др. [0,2-3 % (мол.)] - можно получать линейные полиэтилены средней (930-940 кг/м<sup>3</sup>) и низкой (менее 937кг/м<sup>3</sup>) плотности (ПЭСП и ЛПЭНП) с регулируемыми в широких пределах разветвлённостью и молекулярной массой. Эти модификации ПЭ в настоящее время получают всё более широкое применение, так как совмещают положительные качества ПЭНП и

ПЭВП. Так, пленка из ЛПЭНП, сохраняя эластичность, характерную для пленок из ПЭНП, имеет большую прозрачность. Экструзионные плёнки, изготовленные из ПЭСП, по внешнему виду подобны бумаге (шероховатость, мутность), а прочностные характеристики их такие же, как у плёнок из ПЭВП, однако, они более эластичны [4].

### **1.1.2. Свойства и модификация полиэтиленовой плёнки**

Полимерные пленочные материалы нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства в виде покрытий, свободных пленок или изделий из них [7]. Они способствуют развитию различных отраслей промышленности : пищевой, электротехнической и др.

Высокая эффективность применения полимерных пленочных материалов для решения многих задач технического прогресса, предопределили постоянно растущий спрос и высокие темпы развития их производства.

В последние годы наблюдается значительный прогресс в использовании армированных полимерных пленок. Основные области использования армированных полимерных пленок : покрытие теплиц и парников, создание временных укрытий грузов, укрытия при проведении ремонтных работ и в строительстве, изоляционные материалы, укрепление откосов при проведении земляных работ, упаковка при силосовании и сенаже сельхозпродукции, изоляционные материалы при создании современных кровельных конструкций и т. д. [6,7].

Например, в пищевой промышленности, полиэтиленовые пленки позволяют совершенствовать и автоматизировать технологические процессы, увеличивают сроки хранения продуктов и сокращают их потери. Использование полимерных материалов высвобождает значительное количество металлов, стекла, кожи, бумаги и других более дорогих материалов. В настоящее время основную массу многотоннажной промышленной продукции составляют пленки из полиолефинов и поливинилхлорида. Растет потребление многослойных плёноч-

ных материалов с высокими барьерными свойствами (низкая проницаемость по отношению к кислороду, воде, жирам и т.д.) в пищевой промышленности. Поэтому создание новых модифицированных плёнок представляет актуальную проблему [8].

В табл 1. приведены механические свойства полиэтиленовых пленок.

Таблица 1

## Физико-механические свойства полиэтиленовых пленок

Показатель	ПЭНП	ПЭСП	ПЭВП
Разрушающее напряжение при растяжении, кгс/см <sup>2</sup> (МПа)	105-120 (10,5-21)	140-245 (14-24,5)	170-430 (17-43)
Относительное удлинение при разрыве, %	100-700	100-650	100-650
Прочность при продавливании по Мюллеру, кгс/см <sup>2</sup> (МПа)	10-12 (1-1,2)	-	-
Прочность на раздир по Эльмендорфу, кгс/см <sup>2</sup> (кН/м)	13-100 (12,9-98)	-	-
Стойкость к многократному двойному изгибу	Очень высокая	Очень высокая	Очень высокая
Морзостойкость, °С	минус 57	минус 57	минус 46
Горючесть	медленно горит	медленно горит	медленно горит

Полиэтиленовые пленки должны обладать высокой механической прочностью. Плоскостная ориентация цепных молекул полиэтилена в пленке благоприятно влияет на ее механическую прочность в сравнении с прочностью того

же полиэтилена, например, в виде прессованных пластин. В процессе раздувания действуют взаимно перпендикулярные ориентационные усилия продольной вытяжки (валками) и поперечной раздувки (замкнутым объёмом воздуха). При этом предел прочности на разрыв увеличивается до 14,0-20,0 МПа при исходной прочности материала 11,0-14,0 МПа.

Прочностные (физико-механические) свойства полиэтиленовой плёнки находятся в прямой зависимости от температуры испытаний. Известно, что физико-механические - предел текучести и предел прочности полиэтиленовой плёнки - увеличиваются с понижением температуры испытания, а относительное удлинение, наоборот, понижается [6].

Полиолефины и в частности, полиэтилен, обладая рядом уникальных свойств, таких, как высокая морозостойкость, эластичность, химическая инертность, являются легковоспламеняемыми полимерами. Высокая горючесть полиолефинов обусловлена специфическим характером их термической деструкции, протекающей с образованием газов, отличающихся высокой теплотой сгорания ( $\Delta H_{ст} = 40-46$  кДж/кг), практически не сопровождающейся реакциями коксообразования [9].

Из данных табл. 2 следует, что коэффициент эффективности огнезащитного действия (повышение кислородного индекса полимера при введении 1% фосфора) выше для композиций, содержащих антипирен Т-2 в поливинилтриэтоксисилановой оболочке. Это объясняется тем, что происходит значительное снижение максимальной скорости разложения композиций, содержащих указанный микрокапсулированный ЗГ, и увеличение карбонизованного остатка (КО) по сравнению с исходными полимерами. Образующийся КО препятствует диффузии кислорода и активных частиц к разлагающемуся полимеру, в результате чего снижается возможность протекания термоокислительной деструкции, и скорость пиролиза падает. Наличие КО препятствует выходу продуктов деструкции полимера в зону горения [9].



### Огнезащитные характеристики композиций ПЭ

Полимер	ЗГ, вводимый в полимер (25%)	Т <sub>макс раз- ложе- ния, °С</sub>	V <sub>макс раз- ложе- ния, мг/мин</sub>	КИ, %	Коэффициент эффективности	КО, %
ПЭ	-	490	17	17,5	-	10
	Антипирен Т-2	472	13	25,4	2,2	74
	МИК антипирен Т-2 в ПЭ	465	11	25,0	2,5	75
ПЭ	МИК антипирен Т-2 в ПВТЭС	462	9,5	28	3,1	78

Примечание: ЗГ – замедлитель горения; КИ – кислородный индекс; КО – коксовый остаток; МИК - микрокапсулированный ЗГ

Метод модифицирования полимеров с помощью легирующих добавок представляет большой практический интерес [10-13]. Этот метод эффективен для модифицирования аморфно-кристаллических полимеров различного строения. Введение модификаторов возможно на стадии получения полимерного материала, т.е. при смешении полимера со стабилизаторами, красителями, наполнителями и другими компонентами, или на стадии гомогенизации и грануляции.

Учитывая особенности влияния легирующих добавок на свойства полимеров, а в первую очередь на скорость релаксационных процессов, можно было ожидать, что в композиционных материалах с замедленной релаксацией на границе полимер-наполнитель эти добавки также обеспечат значительный эффект. Исследования [10], проведённые с использованием различных видов наполни-

телей, подтвердили возможность увеличения содержания наполнителя, облегчение процессов получения и переработки, а также заметного повышения прочностных характеристик легированных наполненных полиолефинов и полиамидов и уменьшения разброса их значений. Это обуславливает перспективность применения малых добавок полимеров и олигомеров при создании полимерных материалов со стабильными улучшенными свойствами для различных отраслей промышленности [10].

В связи с широким использованием полимерных плёнок необходимо улучшение их эксплуатационных свойств [14] и повышение срока работоспособности. Для достижения этих целей матричные плёнкообразующие полимеры обычно модифицируют введением в них фторсодержащих эластомеров. Это позволяет улучшить механические свойства плёнок (повысить эластичность и сопротивляемость истиранию), повысить термостойкость (в ряде случаев с появлением негорючести), стойкость к действию агрессивных сред, различных растворителей (жидкостей и масел), окислению.

При физико-химическом модифицировании плёнок в исходные макромолекулярные вещества (матрицу) вводят низкомолекулярные (пластификаторы) или высокомолекулярные (эластичные дисперсные фазы) добавки. В обоих случаях облегчается подвижность структурных элементов и, следовательно, повышается ударная прочность и уменьшается хрупкость плёнок. При физическом модифицировании (термообработке, механической вытяжке) за счёт структурной упорядоченности, а также ориентации фибрилл и отдельных макромолекул прочность плёнок также повышается. Однако при этом возможно возникновение остаточных напряжений, что ухудшает эксплуатационные свойства плёнок, приводя к уменьшению срока их работоспособности. Это свидетельствует о том, что старение плёнок определяется целым комплексом факторов, важнейшими из которых (наиболее часто встречающимися в условиях эксплуатации) являются температура, влага и ультрафиолетовое облучение.

При химическом модифицировании плёнок в результате вулканизации или прививки возникает пространственная сетка из поперечных валентных связей, что приводит к упрочению структуры плёнки [14].

Работоспособность полимерных плёнок может изменяться как при модифицировании (химическом, физико-химическом, физическом), так и при старении. В первом случае, как правило, свойства плёнок улучшаются (увеличиваются адгезионные и прочностные характеристики или возрастает срок их эксплуатации), а во втором случае они ухудшаются и соответственно уменьшается срок их эксплуатации. Этим определяется важность изучения внешних факторов (в том числе действия температуры, влаги и облучения) на старение полимерных плёнок [14].

Для обеспечения надёжного хранения изделий необходимо повысить огнестойкость и антистатические свойства плёнки при сохранении её физико-механических свойств (низкой паропроницаемости, хорошей свариваемости, высоких прочности и эластичности и т. д.). При этом плёнка не должна оказывать вредное воздействие на организм человека и вызывать коррозию контактирующих с ней металлов. Кроме того, плёнка должна обладать светостойкостью и сохранять эксплуатационные свойства длительное время.

Для придания полимеру огнестойкости в его состав вводят антипирены [15]. Они оказывают на полимер двойное действие : препятствуют пиролизу полимера и замедляют выделение горючих газов пиролиза ; образуют слаболетучие и негорючие газы, препятствующие воспламенению газов пиролиза. А для снижения удельного поверхностного электрического сопротивления - антистатики. В качестве антистатиков применяют электропроводящие материалы (порошки металлов и их оксиды, хлориды металлов, графит, сажу) ; плёнкообразующие полимеры с хорошими антистатическими свойствами, наносимые на поверхность изделий ; поверхностно-активные вещества, также наносимые на поверхность изделий или вводимые в состав полимерных композиций.

Установлено [15], что модифицированная трудногорающая антистатическая плёнка сохраняет свои эксплуатационные свойства в течение 15 лет (14 лет хранения в отапливаемом помещении и 1 год экспозиции на открытой площадке с защитой от солнечной радиации) ; не вызывает коррозию у контактирующих материалов (олова, свинца, золота, никеля, анодированных сплавов АМГ-3 и алюминия, латуни с покрытиями, кадмиевого покрытия по стали). Сохраняет эксплуатационные свойства после воздействия плесневых грибков при незначительном обрастании ими. Не оказывает вредного воздействия на организм человека, так как количество выделяющихся из плёнки летучих веществ не превышает ПДК. Не накапливает статического электричества, в связи с этим не искрит и не вызывает неприятных ощущений при использовании ; обладает способностью затухать при удалении источника зажигания.

Таким образом, модифицирование полиэтиленовой плёнки позволило придать ей огнестойкость и антистатичность при сохранении основных эксплуатационных свойств. Применение трудногорающей антистатической плёнки для зачехления изделий позволит повысить надёжность их хранения и транспортирования [15].

### **1.1.3. Применение полиэтиленовой пленки**

Полимерные пленочные материалы применяются практически во всех отраслях народного хозяйства. Происходит значительный рост использования пленочных материалов в качестве конструкционных материалов. Крупнейшей областью потребления пленочных материалов является производство тары и упаковки. Преимуществом пластмасс перед традиционными упаковочными материалами является меньшая плотность, прочность, переработка в изделия при более низких температурах, экономичность [16,17].

В пищевой промышленности применяется около 50% полимерных материалов для упаковки. Перспективным является применение полимерной упаковки в сочетании с асептическим консервированием [18].

Созданы ПЭ композиции, позволяющие изготавливать многослойные молочные контейнеры, которые выдерживают жесткие условия стерилизации молока автоклавированием, дающие возможность хранить молоко при комнатной температуре и на свету до 12 месяцев.

Перспективными считаются пленки обладающие определенной проницаемостью к кислороду, углероду и водяным парам, которые применяются для упаковки резанных овощей, салатов и т.п. Высокими показателями обладают соэкструзионные пленки из стиролбутадиеновых сополимеров с современными линейными ПЭНП [6].

Среди материалов, применяемых для изготовления пластиковых бутылок для жидких молочных продуктов, наибольшей популярностью пользуется полиэтилен высокой плотности. Сегодня в бутылки из ПЭВП разливают молоко пастеризованное, стерилизованное, с увеличенным сроком хранения, высокотемпературной обработки, а также сливки, йогурты, кефиры и т. д. Благодаря материалу бутылка обладает хорошей ударопрочностью, что немаловажно при транспортировке [19].

Полиэтиленовая упаковка во-первых, значительно дешевле, во-вторых, затраты на упаковочные линии, работающие с полиэтиленом, ниже при покупке и обслуживании, в-третьих, современная полиэтиленовая упаковка обладает повышенными барьерными свойствами, в том числе по светопропусканию, благодаря специальным добавкам, увеличивающим объёмную плотность полиэтилена за счёт уплотнения его молекулярной структуры. При этом превосходное скольжение и высокая прочность на растяжение и разрыв позволяют использовать такие пленки на высоких скоростях фасования [19].

Антистатическая обработка полиэтиленовой упаковки дешевле и быстрее [20]. Прочность пакетов из неё при правильной настройке термосваривающего

импульсного оборудования такова, что если на пакет с молоком встанет одной ногой взрослый мужчина весом 80 кг и более, пакет не лопнет. Такой пакет также стоек к проколам, поэтому потери молока при доставке в торговые предприятия ничтожны [20].

Полиэтиленовая пленка используется в строительстве для гидроизоляции, укрытия от дождя складов и платформ со строительными механизмами и материалами, для временного заполнения оконных проемов вместо стекла и других целей. За рубежом ПЭ пленка чаще всего применяется для изоляции строительных конструкций и крыш, как подстилающий слой под кровельную черепицу, для устройства кровельных навесов [21].

Полиэтилен применяется для изоляции проводов и кабелей, как диэлектрик в высокочастотных и телевизионных установках. Из него изготавливают емкости для хранения агрессивных веществ, трубы, конструкционные детали, арматуру и т.д., а также плёнки технического и бытового назначения.

На основе полиэтилена высокого и низкого давления изготавливают композиции для изоляции, оболочек и защитных покровов проводов, кабелей методом экструзии.

Можно изготавливать композиции с разнообразными свойствами : самозатухающие, стойкие к растворению, с высоким электрическим сопротивлением, электропроводящие, антистатические, для производства труб, плёнки, технических изделий, детских игрушек и т.д.

На основе полиэтилена с полиизобутиленом выпускаются композиции, обладающие повышенными диэлектрическими показателями [4].

Полиэтиленовая пленка применяется для защищённого грунта. Она поставляется главным образом нестабилизированная марки СК (ГОСТ 10354 - 82). Количество стабилизированной плёнки марки СТ (ГОСТ 10354 - 82) очень невелико [22].

Пленка марки СК характеризуется низкой атмосферостойкостью. Через 5 месяцев эксплуатации на теплицах она начинает разрушаться, куски ее разно-

сятся ветром на большие расстояния, загрязняя окружающую среду. Чтобы сохранить урожай в теплицах с порванной пленкой, их вторично закрывают новой плёнкой. По подсчётам, на повторное перекрытие теплиц расходуется не менее 20% плёнки, что составляет 16 тыс. т этого материала, следовательно, при простом увеличении поставки сельскому хозяйству пленки марки СК для удовлетворения полной потребности в ней (160 тыс. т/год) одновременно в 2 раза возрастет загрязнение ее остатками окружающей среды [22].

Пленка марки СТ (композиция на основе полиэтилена низкой плотности) предназначена для использования в сельском хозяйстве (ГОСТ 10354 - 73). Многолетние исследования показали, что пленка марки СТ на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) марки 10803 - 020 может эксплуатироваться на теплице непрерывно 1,5 года. После эксплуатации ее можно снять с теплицы и переработать в гранулы, из которых получают вторичную пленку. Из гранул на основе пленки марки СК нельзя получить вторичную пленку [22].

Плётка для защиты грунта широко используется в коллективном садоводстве, огородничестве и на приусадебных участках населения. В настоящее время общая площадь защищённого грунта в этих категориях хозяйств уже достигла площади защищённого грунта в совхозах и колхозах. Следовательно, здесь также необходимо уделять большое внимание экологической чистоте применения плёнки. Между тем для продажи населению поступает ПЭ - плёнки марки Н, атмосферостойкость которой даже ниже, чем у плёнки марки СК. Недолговечная плётка марки Н является дополнительным источником загрязнения плёночными остатками сельскохозяйственных и лесных угодий и водоёмов [22].

В настоящее время при выращивании сельскохозяйственных культур в условиях закрытого грунта в качестве покрытий используются фотокорректирующие полиэтиленовые плётки, в том числе плётки, содержащие в своём составе люминофоры на основе комплексных соединений редкоземельных элементов. Их отличительной особенностью является способность преобразовы-

вать ультрафиолетовую составляющую солнечного света в красную область спектра. Увеличение доли красной составляющей солнечного спектра под плёнкой повышает интенсивность фотосинтетически-активной радиации и способствует увеличению урожайности сельскохозяйственных культур и сокращению сроков их созревания [23].

В связи с непрерывным увеличением объёма перевозимых грузов в контейнерах, а также в пакетированном виде резко возрастает потребность в полимерных упаковочных плёнках [24].

Для закрепления тяжёлых грузов на поддонах используют термоусаживающиеся плёнки на основе кристаллизующихся полиолефинов. Наряду с термоусаживающимися плёнками всё большее применение для пакетирования грузов на поддонах находят растягивающиеся плёнки. К преимуществам таких плёнок перед термоусаживающимися плёнками относятся меньшие энергоёмкость и расход плёнки, более низкая стоимость упаковочного оборудования, а также экономия производственных площадей.

Несмотря на большое количество используемых для производства растягивающихся плёнок полимеров (в основном сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефинами), ни один из них не удовлетворяет полностью требованиям автоматического упаковывания, а в первую очередь по прочности адгезионной связи последовательных слоев плёнки в сформированном пакете. В нашей стране из сополимеров на основе этилена освоен промышленный выпуск сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА).

В связи с этим представляло интерес оценить возможность применения СЭВА для получения растягивающихся плёнок с повышенными адгезионными характеристиками.

К плёнкам для автоматического упаковывания предъявляются специфические требования : они должны обладать высокими прочностными, релаксационными характеристиками и обеспечивать прочность соединения слоев плёнки в процессе упаковывания.



Таким образом, растягивающиеся плёнки на основе модифицированного СЭВА удовлетворяют требованиям автоматического упаковывания и сохраняют свойства при длительной эксплуатации [24].

Плёнки (и другие полимерные материалы) используют в аллопластике с целью замены живых тканей человеческого организма ; в хирургии и терапии, например при лечении ожогов, обмороженных участков кожи, для покрытия операционного поля, закрытия мелких ран ; для изготовления отдельных деталей медицинских аппаратов и приборов ; для упаковки инструмента, медицинских препаратов и лекарственных средств ; в технологии лекарственных форм.

К полимерным плёнкам, предназначенным для упаковки лекарственных средств, предъявляются дополнительные требования : они должны быть химически и токсически индифферентны по отношению к лекарственным веществам; непроницаемы для бактерий, вирусов, грибков ; мало проницаемы для паров и газов ; выдерживать стерилизацию, применяемую при упаковке стерильных лекарственных форм [25].

Для производства плёночных материалов, предназначенных для упаковки лекарственных средств, рекомендуются следующие полимеры : полиэтилен низкой и высокой плотности, нестабилизированный и неокрашенный ; полипропилен изотактический, нестабилизированный и неокрашенный ; полистирол ударопрочный ; фторопласт-4 ; поликарбонат ; композиция на основе полиэтилена и полиизобутилена ; целлофан лакированный ; комбинированная плёнка целлофан - полиэтилен [25].

Пленки из полиэтилена получают методом экструзии из гранулированного полиэтилена, причем формующие головки применяются как с кольцевым зазором, так и с плоской щелью. Основное количество ПЭ пленки (более 85%) выпускается в виде рукавной пленки и лишь 15% в виде полотна [26].

Процесс переработки ПЭ можно разделить на следующие стадии :

- пластификация материала в экструдере ;

- процесс формования расплава, заключающийся в том, что материалу с помощью головки (фильеры) придается определенная форма ;
- приемка (отвод), отделка, резка и намотка продукта ;
- вторичная переработка отходов производства [27].

Особый интерес представляет идея совмещения реактора для синтеза полимера с экструдером. При этом отпадает необходимость в промежуточной стадии – грануляции полимерного материала. Благодаря этому экономится энергия, улучшаются свойства самого материала [28].

#### **1.1.4. Производство изделий методом каландрования**

Каландрованием называют непрерывный процесс, при котором размягченный термопластичный полимерный материал, будучи, однократно, пропущенным через зазор между валками, образует бесконечную ленту. При необходимости неоднократного воздействия на материал ленту пропускают между несколькими валками одной валковой машины – каландра [29].

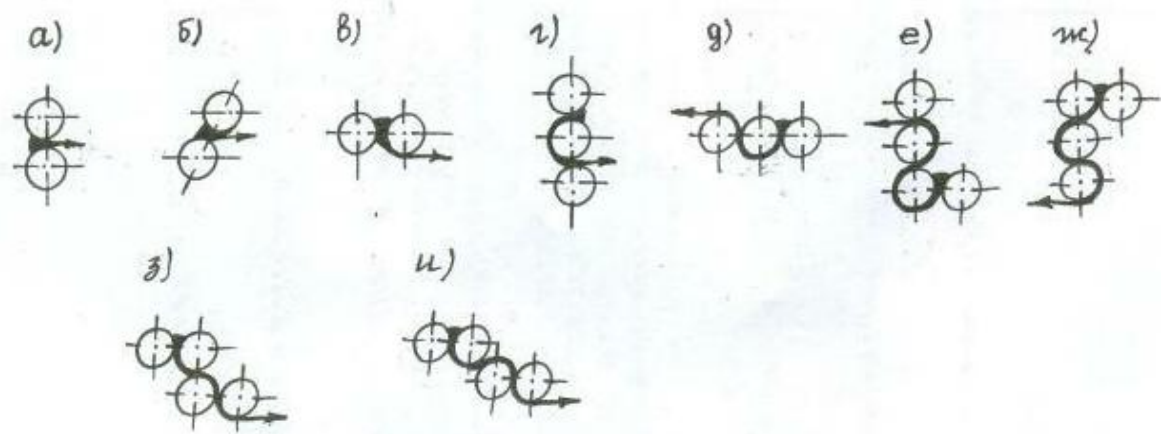
Методом каландрования получают пленки, тонкие листы из жесткого или пластифицированного поливинилхлорида, полиэтилена, ацетатов целлюлозы, ударопрочного полистирола и других полимеров. Каландрование обычно используют для формования пленки из термопластов с высокой вязкостью расплава. Особенно оно удобно для переработки полимеров с низкой термостойкостью или содержащих большое количество твердых частиц наполнителя. Широкое применение находит каландрование для получения линолеума из высоконаполненных композиций на основе поливинилхлорида. Производительность каландра достигает 4000 кг/час. Скорость процесса может достигать 250 м/мин, а минимальная толщина пленки составлять 10 мкм, ширина изделий, полученных каландрованием, обычно не превышает 2500 мм [29].

Универсальные и дублировочные каландры позволяют производить многослойные пленки и листы из термопластов, а также выполнять операции по

нанесению полимерного слоя на тканевую основу. Для улучшения внешнего вида изделия с лицевой поверхности наносят плёнку с декоративным рисунком. Поверхности листа или пленки может быть придан операцией тиснения на двухвалковом тиснительном каландре рельеф с определенном рисунком [29].

Каландрование применяют также для точной калибровки листов, получаемых экструзией, и придания им глянцевой поверхности. С этой целью применяют специальные трехвалковые гладильные каландры. Плёнки толщиной до 0,25 мм без особых затруднений можно получать со скоростью до 60 м/мин. Скорость каландрования тонких эластичных плёнок толщиной до 40 мкм может достигать 100 м/мин, а на приёмных валках до 125 м/мин.

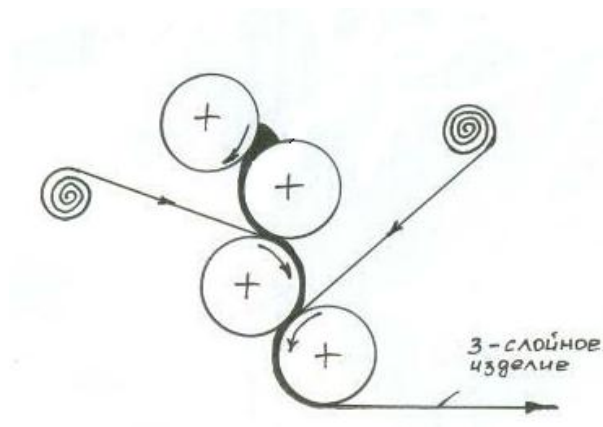
Покрытия для полов (линолеумы) получают на 2-4-валковых каландрах ; дублировочные, тиснильные и листовальные операции выполняют на 3-4-валковых машинах, профилированные и тонкоплёночные изделия из жестких пластиков получают на четырехвалковых каландрах (рис.1).



**Рис.1.** Схема расположения валков каландра

Каландры, построенные по схемам а – г, применяют в комбинированных экструзионно-каландровых технологиях. Валковые L-образные (е), Г-образные (ж), Z-образные (з) и S-образные (и) машины используют наиболее часто, поскольку они делают возможным визуальный контроль за процессом и обеспе-

чивают большую длительность соприкосновения материала с горячими валками, чем достигается лучший его прогрев, способствующий повышению качества изделий. Четырехвалковые каландры позволяют получать многослойные декоративные плёнки (рис.2) [30-32].



**Рис.2.** Схема получения многослойных дублированных пленок

## 1.2. Базальтоволокнистые наполнители для армирования ПКМ

### 1.2.1. Свойства базальтовых волокон

Базальтовые волокнистые материалы в настоящее время представляют интерес как перспективные армирующие наполнители для получения композитов с различными органическими и неорганическими матрицами [33-36].

Базальт - распространённая порода, занимающая более 30% объёма изверженных пород. Это многокомпонентная система, содержащая (в % по массе):  $\text{SiO}_2$  – 48-52,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 12-16,5,  $\text{TiO}_2$  – 2,5-3,0,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - 4,0-7,5,  $\text{FeO}$  – 7,5-10,  $\text{MnO}$  – 0,2-0,3,  $\text{CaO}$  – 8,0-12,0,  $\text{MgO}$  – 4,0-7,0,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,3-0,6,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 2,4-2,6,  $\text{SO}_3$ ~0,2,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,3-0,5, различных примесей – 1,0-2,6[37,41].



Рис.3. Массивы магматических горных пород – базальтов

Во времена СССР сырье для производства минеральных волокон завозилось преимущественно из Украины. Сегодня установлено, что Россия обладает отличной сырьевой базой для производства минеральных волокон : Карелия, Урал, Сибирь, Дальний Восток богаты собственными месторождениями магматических горных пород высокого качества [40,41].

К настоящему времени исследовано значительное количество месторождений базальтов. Базальтовые волокна, полученные формованием из однокомпонентного сырья, различаются по свойствам в зависимости от состава месторождения. В пределах одного месторождения породы базальтов характеризуются однородностью состава, поэтому волокна с заданными свойствами можно получать подбором соответствующего месторождения [38]. По вязкости расплавов, составы горных пород можно разделить на группы :

- 1 группа - высоковязкие расплавы, с вязкостью 150 пуаз при температуре 1450°C и более 1000 пуаз при температуре 1300°C (переработка высоковязких расплавов технологически затруднена в связи с узким температурным интервалом переработки, для формования такого типа требуется сложное дополнительное обогревающее устройство на выходе из фильеры) ;
- 2 группа - вязкие расплавы с вязкостью 50-150 пуаз при температуре 1450°C, 200-1000 пуаз при температуре 1300°C (эту группу рационально использовать в производстве непрерывного волокна) ;
- 3 группа - средневязкие расплавы, имеющие вязкость 30-50 пуаз при 1450°C, 100-200 пуаз при 1300°C (применяются для получения супертонких волокон) ;
- 4 группа - низковязкие расплавы, имеющие менее 30 пуаз при 1450°C, а при 1300°C - менее 100 пуаз (эту группу можно использовать для производства волокон методом вертикального раздува воздухом (ВРВ), а также для получения волокон вагранчным способом) [39].

Наиболее распространены следующие виды базальтовых волокон : штапельное волокно, непрерывные волокна, а также базальтовая вата.

В настоящее время налажен массовый выпуск базальтовых волокон, это - микро-, ультра- и супертонкие волокна диаметром от 0,6 до 3 мкм, тонкие штапельные (9-15 мкм), грубые волокна (100-500 мкм).

Холсты из микро- (0,6 мкм), ультра- (0,1 мкм) и супертонких волокон (2,0-3,0 мкм) - это слой перепутанных штапельных волокон.

Они могут использоваться в качестве эффективной теплоизоляции в интервале температур 260-700°С. Теплоизоляционные свойства их зависят от диаметра элементарного волокна и объёмной массы (0,024-0,032 ккал/м.час.град.°С). Наименьшим коэффициентом теплопроводности обладают микротонкие волокна до 0,6 мкм при объёмной массе 100-130 кг/м<sup>3</sup> - 0,0237 ккал/м.час.град.°С.

Специальной термообработкой повышают область температурного использования волокон на 200°С. Несмотря на некоторое снижение прочности в процессе термообработки прочность и термовиброустойчивость остаются достаточно высокими, теплопроводность - 0,03-0,034 ккал/м.час.град, коэффициент звукопоглощения таких волокон колеблется в диапазоне частот 100-8000 Гц от 0,15 до 0,95 [38-41].

Базальтовые супертонкие волокна (БСТВ) характеризуются высокой водо- и паростойкостью. Из них готовят фильтры для тонкой очистки газообразных продуктов, волокно выдерживает многократную обработку острым паром. На основе БСТВ получены образцы бумаги. Внедрено и выпускается промышленностью штапельное волокно диаметра 9-15 микрон для создания теплоизоляционных материалов, коэффициент их теплопроводности при 300°С и объёмной массе 140 кг/м<sup>3</sup> составляет 0,0930, при температуре 200°С - 0,0029 ккал/м.час.град.

Непрерывные базальтовые волокна (НБВ) по-прежнему являются перспективным материалом, особенно с учетом ужесточения требований к современным композитам. Основным фактором, сдерживающим применение НБВ, было ограниченное производство исходных волокон, изготовителями которых были два предприятия в России и Украине. В последние годы наметился значительный рост объемов производства НБВ, выпуск которых с 2000 года удваивался ежегодно. Расширению рынка НБВ способствует появление на рынке базальтовых наполнителей. В 2000-2001г. на Украине были разработаны и внедрены в серийное производство базальтовые нитепрошивные ткани пропитанные фе-

нолформальдегидным связующим, которые применяются при армировании дорожных покрытий. Базальтовые нитепрошивные ткани могут также применяться для армирования композиционных оболочек, которые эксплуатируются в условиях повышенной влажности и температуры [42].

Производство непрерывного базальтового волокна заключается в плавлении кускового базальта в ваннах печах с последующей выработкой расплава в волокна многофильными платинородиевыми питателями и намоткой на бобины. Исходным сырьём служит базальт с размером кусков до 25 мм [41-46].

Непрерывные волокна из горных пород имеют определенные преимущества перед стеклянными :

- а) они изготавливаются из недефицитных материалов ;
- б) горные породы для их производства распространены широко и их запасы неограниченны ;
- в) химический состав их характеризуется достаточной однородностью и стабильностью.

Одним из важнейших показателей непрерывного волокна является диаметр, уменьшение которого повышает эластичность, следовательно, позволяет осуществлять текстильную переработку. В связи с этим исследовалось влияние некоторых технологических параметров (температуры фильерного поля и скорости вытягивания) на диаметр волокон.

С повышением температуры фильерного поля диаметр волокна увеличивается. С увеличением скорости вытягивания от 3000 до 4800 об/мин диаметр волокна уменьшается от 15 до 9 мкм.

Непрерывные базальтовые волокна отличаются высокой химической стойкостью (потеря веса после кипячения в течение 2 часов в воде и 2Н растворе NaOH составляет 0,3 и 4,2%), в кислоте потеря веса при кипячении составляет 18%. В первые 2 часа обработки волокон в 0,5Н и 2Н растворах NaOH прочность при растяжении снижается на 6-12%, затем повышается до исходного значения. При более длительном воздействии щёлочи прочность базальтовых



волокон уменьшается на 30-40%. При обработке кислотой в течение первых 20-30 минут наблюдается упрочнение волокон на 15-20% в результате удаления поверхностно-дефектного слоя волокна, при более длительном пребывании в кислоте прочность снижается на 50% за 100 часов [47].

Прочность при растяжении находится в пределах 220-280 кг/мм<sup>2</sup>, при плотности 2,8 г/см<sup>3</sup>. При нагреве волокон диаметром 12-13 микрон до 200-250°C прочность при растяжении повышается на 30%, воздействие температуры 300-400°C не влияет на прочность, нагрев до 700°C вызывает потерю прочности до 50-60%. В настоящее время ведутся работы по повышению прочности волокон термической и химической обработкой.

Коэффициент теплопроводности базальтового шнура при его плотности 1,35-5,00 г/см<sup>3</sup> лежит в пределах 0,04-0,045 ккал/м.час.град., что в три раза выше теплоизоляционных свойств асбестовых шнуров той же плотности. За 60 суток при 100% относительной влажности свойства непрерывных волокон не изменяются, поэтому их можно длительно хранить. В противоположность асбесту базальтовые волокна - хорошие диэлектрики и радиопрозрачные материалы, сохраняющие эти свойства в условиях повышенной влажности. При действии водяного пара в течение двух часов в последующем вибровоздействии в течение трёх часов потеря массы волокна составляет не более 3% [48,49].

Из непрерывных волокон изготовлены пластики методом протяжки в форме профиля или прутка с однонаправленным распределением волокон и из базальтовой ткани прессованием пакетов (таким же методом получены пластики на основе базальтовой бумаги) [50].

Ткани базальтовые конструкционные нашли широкое применение в различных областях народного хозяйства. Базальтовые ткани с поверхностной плотностью от 160 до 470 г/м<sup>2</sup> могут быть использованы для изготовления рулонированного базальтопластика (табл.3) [51-54].

### Характеристика базальтовых тканей

Марка ткани	Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	Толщина, мм	Плотность ткани, нитей/см		Разрывная нагрузка, Н, не менее		Наименование переплетения
			основа	уток	основа	уток	
БТ-5	160	0,15	10	5	882	539	полотняное
БТ-8	210	0,18	10	8	931	882	полотняное
БТ-10	225	0,17	10	12	931	980	сатин
БТ-11	345	0,27	22	13	1715	980	сатин
БТ-13	250	0,22	16	8	1225	784	сатин
ТБК-100	210	0,19	10	8	784	784	сатин

#### 1.2.2.Производство базальтового волокна

**Производство штапельных сверхтонких волокон (микро-, ультра- и супертонких)** из расплавов горных пород основывается на известном в производстве способе раздува первичных волокон высокоскоростным потоком раскалённых газов (способ РПВ). По этому способу получение расплава осуществляется как в стеклоплавильном сосуде, так и в ванной плавильной печи с подачей расплава в фильерный сосуд. Последний способ является наиболее прогрессивным. Расплав получают в плавильной печи, а затем подают в фильерный питатель, в котором его температура стабилизируется, и из него формируются грубые первичные волокна.

С использованием фильерного сосуда в качестве плавильного агрегата способ РПВ малопроизводителен, и в дальнейшем была разработана техноло-

гия производства супертонких волокон из расплавов, полученных в ваннах печах : дроблёная горная порода подаётся с помощью загрузочного устройства в плавильную печь, где плавится. Из печи расплав попадает в выработочную часть - фидер с установленными в данной части струйными питателями, с помощью которых расплав попадает в фильерные сосуды. Из расплава, вытекающего из фильер-сосуда, с помощью специального механизма вытягиваются первичные волокна, которые затем попадают в раздув. Волокна вместе с потоком горячих газов попадают в камеру волокноосаждения и собираются на движущейся сетке приёмного конвейера, а газы отсасываются через слой волокна и сетку с помощью вентиляционной системы и удаляются в атмосферу [55].

Одним из способов повышения производительности установки является интенсификация процесса раздува первичных волокон за счёт повышения температуры и скорости газового потока, выходящего из сопла камеры сгорания. Кроме того, повысить производительность можно путём увеличения количества фильер-сосудов и повышения до определённых пределов диаметра первичных волокон.

Диаметр волокон существенно влияет на важнейшие свойства штапельных волокон: теплопроводность, звукопоглощение, плотность и др. Поэтому в зависимости от назначения и от предъявляемых к волокну требований оно вырабатывается различного диаметра. В зависимости от диаметра волокно используется для различных целей :

*микротонкое* — для фильтров очень тонкой очистки газовой среды и жидкостей, изготовления тонкой бумаги и специальных изделий ;

*ультратонкое* - для изготовления сверхлёгких теплоизоляционных и звукопоглощающих изделий, бумаги, фильтров тонкой очистки газовой среды и жидкостных сред ;

*супертонкое* - для изготовления прошивных теплоизоляционных и звукопоглощающих изделий, картона, плит, фильтров и других изделий.

*Базальтовое стекломикрористаллическое супертонкое волокно.* После термической обработки представляет собой стекломикрористаллический материал со свойствами, отличающимися от стекловидных волокон. Стекломикрористаллическое базальтовое супертонкое волокно диаметром 1-2 мкм является высокотемпературоустойчивым безусадочным материалом.

Процесс получения стекломикрористаллического волокна осуществляется путём специальной термической обработки супертонких базальтовых волокон, приводящей к их кристаллизации. При кристаллизации волокна образуются кристаллические фазы в виде авгита и диопсида, магнетита и гематита. Основным преимуществом этого вида базальтового волокна является отсутствие усадки при эксплуатации.

Стекломикрористаллические базальтовые волокна превосходят стекловидные базальтовые волокна по температуре применения (на 200°С), кислотоустойчивости - в 2,5 раза, а гигроскопичность их в 2 раза ниже. Из стекломикрористаллического базальтового волокна изготавливаются высокотемпературоустойчивые теплоизоляционные маты, плиты, а также фильтры для фильтрации агрессивных сред при высоких температурах [41-45].

### **1.2.3. Области применения базальтовых волокон**

**-применение БВ в качестве фильтрующего материала.** До последнего времени основным типом фильтров мелиоративных сооружений как у нас, так и за рубежом, являлись многослойные песчано-гравийные фильтры. Однако эти фильтры громоздки и дороги, работы по их укладке во многих случаях практически не поддаются механизации. Фильтры из базальтового штапельного волокна позволяют заменить несколько переходных слоев песчано-гравийных фильтров одним слоем войлока из этого волокна или плитой толщиной 2,5-10 см. При этом в несколько раз уменьшается количество затрачиваемых для фильтров материалов и потребность в транспортных средствах, изготовление и

укладка фильтров может быть полностью механизирована. В результате стоимость строительства таких фильтров уменьшается на 30-50% по сравнению с принимающимися песчано-гравийными фильтрами.

Оптимальный диаметр штапельного базальтового волокна в этом случае равен 17-25 мкм. Войлок из волокна такого диаметра обладает достаточной водопроницаемостью и гибкостью.

Волокно, используемое для фильтров дренажей мелиоративных систем, расположенных в зонах избыточного увлажнения, помимо хороших гидравлических характеристик, обладает достаточной устойчивостью к действию хлорид-сульфатных и сульфат-хлоридных грунтовых вод и не подвергается химической коагуляции (отложению солей на волокнах).

Базальтовое штапельное волокно показало достаточную устойчивость при испытании его в стоячей воде и непрерывной фильтрации в течение длительного времени, при многократном поочерёдном замораживании и оттаивании, намокании и высушивании, а также устойчивость к длительному действию атмосферных влияний [41].

БВ прошло успешные испытания как фильтрующий материал при высоких температурах. На его основе изготовлены эффективные фильтры для очистки воздуха во всем диапазоне рабочих температур [55].

**-применение базальтового волокна в качестве хладоизоляции.** Базальтовое волокно может быть использовано как эффективный изоляционный материал при низких температурах. Прочность волокон ВРВ после 40 ч пребывания в жидком азоте ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) не снижается. Коэффициент теплопроводности очень низок и составляет для волокон ВРВ  $\lambda = 140 \text{ кг/м}^3 - 0,027$ , а для РПВ при  $\lambda = 60 \text{ кг/м}^3 - 0,026 \text{ ккал/м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$ . [56,57].

**-использование волокна в качестве звукопоглощающего материала.** Волокно из базальта является высокоэффективным звукопоглощающим материалом. Нормальный коэффициент его звукопоглощения при объёмном весе  $15 \text{ кг/м}^3$  и толщине 30 мм составляет при нулевом зазоре между материалом и жё-

сткой стенкой 0,05-0,15 для частот 100-300 Гц; 0,22-0,75 для 400-900 Гц; 0,85-0,93 для 1200-7000 Гц, при зазоре 100 мм - 0,15 для частот 100-200 Гц; 0,86-0,99 для 300-900 Гц; 0,74-0,99 для 1000-6000 Гц [58].

**-применение БВ для производства труб.** Трубы, изготовленные из полимерных композиционных материалов на основе базальтовых нитей пригодны для работы в условиях разнообразных рабочих сред. Они устойчивы к кислотам, щелочам, газовому конденсату, нефтепродуктам, обладают высокой коррозионной и биологической стойкостью, пожаробезопасны, не нуждаются в электрозащите, удобны в монтаже. Базальтопластиковые трубы большого диаметра, рассчитанные на высокое давление, имеют ряд преимуществ по сравнению со стальными и чугунными трубами, а также с трубами из термопластичных материалов (полиэтилен, поливинилхлорид, полипропилен). Они могут применяться в магистральных трубопроводах систем газо-, водо- и теплоснабжения, в системах водослива и канализации, для транспортировки молока, минеральных вод и др. видов пищевой продукции, а также химических стоков [59,60].

**-производство арматуры из БВ.** Арматура из базальтопластика применяется в качестве армирующего материала в строительных несущих и ограждающих конструкциях. Она имеет 100% адгезию с бетоном, устойчива к агрессивным средам и в несколько раз долговечнее арматуры из металла.

Замена железной арматуры базальтопластиковой обеспечивает экономию металла при одновременном уменьшении массы и продлении срока службы строительных конструкций [61-63].

**-применение БВ для теплоизоляции.** Эффективность базальтоволокнистой изоляции определяется тем, что волокна формируются в массе беспорядочно, образуя рыхлую высокодисперсную структуру с большим количеством воздушных промежутков [64].

Исследования и длительная эксплуатация базальтовых волокон показали возможность применения их в интервале температур от -196 до +700°C [41]. Базальтоволокнистая изоляция успешно применяется во многих отраслях про-

мышленности взамен теплоизоляции на основе кремнеземных волокон. Базальтовое супертонкое волокно, получаемое при температуре 1450-1550°C, не горит ни при каких температурах, а только плавится в зоне высоких температур, не выделяя при этом никаких вредных газов [65].

Базальтовое ультратонкое волокно благодаря низкому коэффициенту теплопроводности в диапазоне температур 300-77°K и вакууме  $133,3 \cdot 10^{-5} \text{Н/м}^2$  можно успешно применять в качестве низкотемпературной теплоизоляции в различных криогенных установках.

Базальтовое волокно отвечает требованиям пожарной безопасности, т. е. является огнестойким материалом и поэтому может быть рекомендовано при оборудовании залов кинотеатров, киностудий и других помещений [41,65 -71].

**- применение БП в строительстве.** Высокая механическая прочность и способность окрашиваться в любой цвет заданной интенсивности позволяет широко использовать БП в области строительства в виде рулонных кровельных материалов, плоских и гофрированных листов, арматуры, трехслойных панелей (сэндвич), гибких связей для кирпичной кладки и монолитного строения [59,61].

**Базальтовая вата** - это новый эффективный холодо- и теплоизоляционный материал. Её получают из горных пород способом вертикального раздува воздухом без подшихтовки. Плавится базальт в неглубоких ваннах печах, отапливаемых природным газом. Формуется волокно в окислительной атмосфере при использовании платинородиевых питателей, обогреваемых электротоком. Диаметр волокна полученной ваты 7- 14μ, длина его 30-40 мм; содержание не волокнистых включений размером более 0,5 мм не более 5%. Объёмный вес ваты в свободном состоянии 40-50 кг/м<sup>3</sup>, при приложении нагрузки он увеличивается и составляет 110-135 кг/м<sup>3</sup>, при удельной нагрузке - 20-40 г/см<sup>2</sup> [41]. Температура спекания базальтовой ваты при нагрузке 20 г/см<sup>2</sup> составляет 1050 - 1075°C, т.е. на 450°C выше стеклянной. Огнестойкость базальтовой ваты ~ 1000°C [72,73].

Коэффициент возвратимости (упругости) такой ваты (85-90%) практически не зависит от диаметра волокна.

При кристаллизации базальтовой ваты вследствие фазовых превращений, сопровождающихся изменением объёма, происходит усадка, величина которой зависит от температуры и исходного объёма ваты. Так при 700°С эта усадка при объёмном весе 100 кг/м<sup>3</sup> составляет около 10%, при 150 кг/м<sup>3</sup> - 2%, а при 180 кг/м<sup>3</sup> она практически отсутствует.

В связи с тем, что в ряде случаев волокно в процессе службы подвергается кроме теплового воздействия ещё и вибрации. Условия испытания были следующими: амплитуда 1 мм, частота 50 Гц, время испытаний 6 часов. Потери в весе при температуре изолируемой поверхности 650° составляли только 2-3%.

Приведённые выше сведения показывают, что базальтовая вата ВРВ может служить в качестве теплоизоляционного материала в условиях вибрации до 600-650°С, без вибрации - до 700-750°С, а также при низких температурах до -200°С [41].

#### **1.2.4. Базальтовые волокна и ткани – эффективный наполнитель ПКМ**

Базальтовые волокна также являются эффективным армирующим наполнителем полипропилена, поскольку не только повышают механические свойства композитов, но также улучшают их триботехнические характеристики. По своим технологическим, экономическим, токсикологическим характеристикам базальтовые волокна могут конкурировать с традиционными наполнителями полипропилена – стеклянными и асбестовыми волокнами [74].

Исследователи изучили влияние технологических параметров процесса получения базальтопластиков на основе полипропилена методом комбинированной экструзии на механические свойства композитов и установили, что температура экструзии является основным параметром, определяющим уровень прочностных характеристик базальтопластиков : с повышением температуры от 180



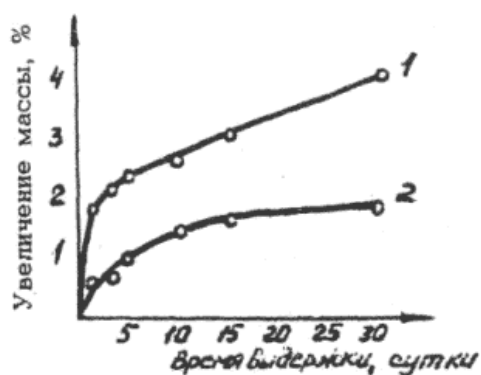
до 240°C снижается вязкость расплава полимерной матрицы, что способствует увеличению адгезионной прочности в системе полимер-волокно, а также увеличивается остаточная длина базальтовых волокон в композите. Прочность при растяжении пластиков увеличивается от 35 до 42 МПа, а модуль упругости при изгибе – от 3,2 до 4,2 ГПа. Выявлено, что повышение монолитности композитов приводит к росту их хрупкости. Таким образом, более высокая температура экструзии позволяет получать материалы, работающие на растяжение и изгиб, а более низкая – композиты, стойкие к ударным воздействиям. Влияние величины рабочего зазора на механические свойства базальтопластиков не столь существенно, как влияние температуры. Увеличение рабочего зазора между корпусом и диском от 2 до 8 мм способствует улучшению качества пропитки волокон полимерным связующим, но производительность экструдера снижается. Таким образом, варьируя параметры комбинированной экструзии, можно целенаправленно изменять механические свойства базальтопластиков на основе полипропилена [75].

Проведено исследование [76] влияния базальтового волокна на температуры релаксационных переходов и установлено заметное изменение температуры стеклования фенолформальдегидного связующего, что ведёт к расширению температурного диапазона применения базальтопластиков. Таким образом, особые свойства поверхности базальтовых волокон приводят к изменению процесса взаимодействия полимерной матрицы с армирующим компонентом в двух аспектах. Во-первых, изменяет химизм процесса отверждения, что обеспечивает большую глубину процесса отверждения полимерного связующего. Во-вторых, меняется физико-химическое взаимодействие по границе раздела, и соответственно изменяются физико-химические свойства полимерного связующего за счёт взаимодействия с поверхностью базальтового волокна. В качестве образцов базальтопластиков изготовлены на основе ткани из базальтовых волокон и фенолформальдегидного, кремнийорганического, полиимидного связующих. Эти материалы характеризуются расширением температурного диапазона примене-

ния. Для пластиков на основе фенолформальдегидном связующем при армировании стеклянными волокнами характерно понижение прочности уже при 180°C, для базальтовых волокон температура падения прочности сдвигается почти на 60°C, что объясняется влиянием химических свойств поверхности базальтового волокна на процесс более глубокого отверждения фенолформальдегидного связующего. Для пластика на кремнийорганическом связующем рост температуры эксплуатации объясняется тем, что для базальтового волокна свойственна кислая реакция среды в отличие от стеклянного волокна, дающего в большинстве случаев щелочную реакцию. Так, в присутствии кислой среды циклизация кремнийорганических смол сводится к минимуму, создаются более благоприятные условия для регулярного соединения олигомера в сетчатый полимер, что ведёт к увеличению прочности и термостойкости кремнийорганических композитов [76].

Базальтопластики на полиимидном связующем обладают работоспособностью в интервале температур до 350°C, отличаются сохранением при столь высокой температуре 80% исходной прочности. В этом случае, конечно, в первую очередь сказывается непосредственный вклад термостойкости базальтовых волокон. Значительное влияние базальтовых волокон на процессы, происходящие в связующих, подтверждается и понижением водопоглощения. На рис.4 приведена зависимость водопоглощения стекло- и базальтопластиков на фенолформальдегидном связующем.

Как следует из рис.4, базальтопласты существенно меньше поглощают воду, а следовательно, и более работоспособны в свойствах материала. Это обеспечивается как за счёт пониженной гигроскопичности самих базальтовых волокон, так и за счёт процессов, происходящих в связующем в присутствии базальтового волокна. В данном случае, несомненно, основную роль играет более глубокое отверждение связующего.



**Рис.4.** Зависимость водопоглощения стеклопластиков (1) и базальтопластиков (2) на фенолоформальдегидном связующем от времени выдержки в воде.

В настоящее время освоен выпуск широкой гаммы базальтопластиков и представляет интерес исследовать возможность получения базальтопластов при различной схеме армирования. В качестве базальтоволоконистых наполнителей использовали вязально-прошивной материал на основе супертонкого волокна – ВП БСТВ, ткань из базальтового ровинга – БТ, рубленый базальтовый ровинг – РБВ. Материалы, армированные рублёным базальтовым ровингом, получены в условиях, аналогичных для изготовления пресс-материалов ДСВ (дозированных стекловолоконистов), и названы по аналогии – ДБВ (дозированными базальтоволоконистыми). На лабораторной установке изготовлены опытные партии материалов на базальтовом волокне с использованием фенолформальдегидного и полиимидного связующих. Базальтопласты, армированные тканью, супер тонким волокном и рубленым ровингом, изготавливали прямым прессованием при температурах, соответствующих режимам отверждения связующих, и оптимальных для каждого вида образцов давлениях прессования. Для каждого типа базальтоволоконистого наполнителя и полимерного связующего рассчитана степень наполнения, обеспечивающая максимальные прочностные свойства композита [76].

Из приведенных в табл.4 данных видно, что при нормальных условиях пластики, армированные базальтовыми волокнами, по основным физико-

механическим свойствам находятся на уровне стеклопластиков. Пластики, армированные тканью и рубленым ровингом, по прочностным показателям значительно выше армированных ВП БСТВ. Однако БСТВ характеризуется низкой стоимостью и, кроме того, существуют изделия, для которых требования высокой прочности не являются основополагающими, но очень необходима стабильность свойств эксплуатации.

Одноосноармированные базальтокомпозиты на эпоксидном связующем хорошо зарекомендовали себя при замене металла в гидротехнике, отличаясь повышенной химической устойчивостью.

Базальтопласты на полиимидном связующем работоспособны в интервале температур до 350-400°C. Они отличаются от других композитов тем, что сохраняют при 350°C 80% исходной прочности, 90% ударной вязкости и 70% модуля упругости. Диэлектрические их показатели, практически, не меняются до 300°C и сохраняют стабильность при эксплуатации во влажной среде. Базальтопласты на полиимидном связующем хорошо фольгируются и могут найти применение при изготовлении изделий радиотехнического назначения, длительно эксплуатирующихся в условиях повышенных температур. Это особенно актуально при изготовлении, несущих диэлектриков с учётом растущей плотности монтажа, вызывающего перегрев и отказы систем.

Базальтопласты на кремнийорганическом связующем могут быть использованы в конструктивных элементах, работающих при температурах до 300°C в тропических условиях. Из этих материалов можно изготавливать каркасы катушек, корпуса приборов, микровыключатели, штепсельные разъемы и т. д.

Базальтопласты на формальдегидных связующих могут быть рекомендованы для применения в изделиях конструкционного радио- и электротехнического назначения в тех случаях, когда требуется повышенная термо- и химостойкость. В настоящее время изучается вопрос полной замены асбеста в изделиях фрикционного назначения. Использование асбеста на мировом рынке запрещено постановлением ЕЭС 83/478 со второй половины 1988 года. На заводе

АТИ (г. Белая Церковь) наработаны опытные партии материалов для производства фрикционных изделий, в состав которых введено базальтовое волокно (взамен асбестового). Из указанных материалов изготовлены изделия, испытанные в заводской лаборатории в условиях, близких к натуральным испытаниям. Результаты испытаний показали, что фрикционный материал с использованием базальтового волокна не уступает асбофрикционному материалу [76].

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования базальтового волокна при создании фрикционных материалов. Это является одним из решений актуальной проблемы современного машиностроения, которая заключается в создании безасбестовых фрикционных материалов, не уступающих по прочности и износостойкости, сохраняющих стабильные свойства в различных условиях эксплуатации.

Перспективность применения базальтоволоконитов в качестве наполнителей для композиционных материалов обусловлена не только свойствами базальтовых волокон, как таковых, но и существенным их влиянием на свойства полимерного связующего (химического и физического). И, как следствие этого, можно считать целесообразным использованием базальтовых волокон не только в тех изделиях, где требуется повышенная теплостойкость, а и в изделиях, эксплуатируемых длительное время в агрессивных средах, в условиях тропиков и в нормальных условиях [76].

## Физико-механические свойства базальтопластиков

Свойства	Состав базальтокомпозигов									
	ФФС			ЭС		КОС		ПИС		
	БТ	ВП БСТВ	ДБВ	БТ	ВП БСТВ	БТ	ВП БСТВ	БТ	ВП БСТВ	ДБВ
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,83	1,33	1,72	1,8	1,36	1,54	1,28	1,88	1,36	1,75
Разрушающее напряжение, МПа при растяжении изгибе сжатии	340	30	320	430	40	250	25	360	40	290
	580	130	310	560	96	280	60	480	120	240
	360	90	290	440	-	230	40	380	95	
Модуль упругости при растяжении, ГПа	300	-	230	390	-	200	-	370	-	275
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 <sup>3</sup> Гц	0,02	0,01	0,02	0,014	0,012	0,012	0,008	0,004	0,003	0,0039
Диэлектрическая проницаемость	4,6	-	4,5	4,3	-	4,0	-	4,2	-	4,4

Примечание: ФФС – фенолформальдегидное связующее; ЭС – эпоксидная смола; КОС – кремнийорганическое связующее; ПИС – полиимидное связующее

### 1.2.5. Модификация базальтопластиков

Регулирование свойств полимерных материалов возможно различными физическими и химическими методами модификации.

Литературные данные [77,74] свидетельствуют, что при модификации БП все прочностные и физико-химические свойства превышают аналогичные свойства немодифицированных образцов. Это связано с улучшением подвижности, текучести и гибкости образующихся макромолекул фенолформальдегидного олигомера (ФФО), лучшей их ориентации по рельефу поверхности пор и самих нитей и, как следствие, формирование более плотной структуры ПКМ.

С целью повышения эксплуатационных свойств базальтопластиков была рассмотрена возможность модификации поверхности базальтовых волокон уротропином. Уротропин участвует непосредственно в отверждении полимерной матрицы, нанесение его на поверхность базальтовых волокон позволит повысить прочность связи полимер-волокно.

Для модификации базальтовых волокон готовился водный раствор уротропина, в который и помещались волокна [77]. Затем влага выпаривалась и проводилась сушка волокон. Температура сушки составляла  $80\pm 5^\circ$ , волокна сушили до постоянной массы. Методом прямого прессования были изготовлены и испытаны образцы базальтопластика.

Исходя из данных испытаний композитов, волокна которых обработаны уротропином, можно сделать вывод, что их физико-механические свойства по сравнению с исходным материалом выше. Обработка базальтовых волокон раствором уротропина позволила повысить прочность при изгибе на 15%, а теплоустойкость по Мартенсу на 5%.

В табл. 5 показаны физико-механические свойства базальтопластика, волокна которого обработаны уротропином.

Проведённые исследования показали эффективность такой обработки, так как на поверхности модифицированных волокон образуются центры полимери-

зации, что приводит к повышению физико-механических свойств композита. Обработка базальтовых волокон уротропином повышает долговечность материала [77].

Таблица 5

### Физико-механические свойства модифицированных БП

Свойства	Базальтопластик	Базальтопластик армированный обработанными волокнами
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1707	1758
Прочность на изгиб, МПа	93,1	103,0
Прочность на сжатие, МПа	60,9	62,3
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	39,0	39,5
Теплостойкость по Мартенсу, °С	185	194
Коэффициент трения*	0,21	0,21
Интенсивность истирания*, мг/км·см <sup>2</sup>	0,61	0,45

\* - условия измерения фрикционных характеристик: V=0.3 м/с; P=0.5 МПа.



### 1.3. Кровельные материалы в России и за рубежом

#### 1.3.1. Состояние проблемы кровельных материалов

В настоящее время в России наблюдается резкое увеличение объемов капитального строительства [78]. Строительство жилых, промышленных и гражданских зданий, подземных и гидротехнических сооружений, требует быстрого развития и постоянного технического совершенствования традиционных высокозатратных технологий изоляции зданий и сооружений. От качества кровель зависят надежность и долговечность не только самих кровель и кровельных покрытий, но и зданий и сооружений в целом.

Хорошее состояние и долговечность зданий, а также расходы на их содержание во многом зависят от качества кровли. Покрытие крыши подвержено суточным и сезонным колебаниям температуры, солнечной радиации, воздействию атмосферных осадков в сочетании с температурными изменениями, вредными осадками, выбрасываемыми промышленными предприятиями. Поэтому для нормальной эксплуатации зданий и сохранения их долговечности большое значение имеют качество кровельных материалов и их рациональное применение.

При кровельных работах применяют разнообразные природные и искусственные кровельные материалы как минерального, так и органического происхождения. Существующие кровельные материалы можно условно разделить на:

- штучные (черепица, природный шифер, асбоцементная плитка и др.) ;
- листовые (асбоцементные, металлические плоские и профилированные и др.) ;
- рулонные (пергамин, рубероид и их современные модификации) ;
- пленочные (резиновые и полимерные мембраны) ;
- мастичные (битумные и полимерные мастики).

В группу материалов под названием “мягкая кровля” относят многие кровельные и гидроизоляционные материалы, изготовленные либо в виде полос гибкого материала, свернутых в рулон, либо в виде мастики. Рулонные материалы используют для кровель и гидроизоляции. Резкой границы между материалами кровельными и гидроизоляционными провести нельзя, особенно в конструкциях плоских крыш [79].

В промышленности мягких кровельных материалов (МКМ) порядка 150 предприятий. Доля госсобственности составляет около 5%. Выпускается около 60 видов МКМ, в том числе 8 видов штучных и листовых, 12 видов мастичных. Мощности по выпуску МКМ нового поколения составляют всего около 70 млн.м<sup>2</sup>. Основной потребитель МКМ – новое строительство (около 40%), на ремонтные нужды расходуется до 20% производимых МКМ, население потребляет 30%, экспортируется 1,6% от общего объема производства. В страны дальнего зарубежья свои материалы поставляют АО «Ульяновсккровля», АО «Полимеркровля» (Смоленская обл.), ЗАО «Рязанский КРЗ», АО «Омсккровля». Покупателями отечественных МКМ являются Украина, Беларусь, Казахстан, Молдова. Импорт МКМ составляет около 10% [80].

Долевое соотношение кровельных материалов на 1997г. (по кроющей поверхности) : АЦЛ (асбоцементные листы) – 52,4%, МКМ – 42,4%, прочие – 5,2%. [80].

Согласно сценарным условиям Минэкономики России [80] производство МКМ составит:

в 2000г. – 390 млн. м<sup>2</sup>

в 2001г. – 410 млн. м<sup>2</sup>

в 2002г. – 440 млн. м<sup>2</sup>

в 2005г. – 600 млн. м<sup>2</sup>

В настоящее время около 80% кровельных покрытий из рулонных МКМ требуют ремонтно-восстановительных работ. С каждым годом состояние кро-

вель ухудшается. Основными причинами малой долговечности кровельных покрытий из рулонных МКМ являются :

- неэффективная система эксплуатации ;
- низкое качество каппроительства ;
- низкое качество применяемых материалов ;
- недостаточный профессионализм у ИТР и кровельщиков ;
- отсутствие независимых институтов контроля качества за производством

кровельных работ и эксплуатации кровель [81].

Наибольшее распространение с 30-х годов и по настоящее время получили рулонные материалы. Среди них патриархами являются пергамин, рубероид и толь. В основе этих материалов лежит картон. Недостаток пергамина и рубероида – невысокая долговечность (5 – 7 лет), которая обусловлена низкой прочностью и биостойкостью картонной основы, низкой теплостойкостью и быстрым старением битумного вяжущего. Кроме того, из-за охрупчивания битумного вяжущего на холоде, устройство кровли невозможно зимой. В некоторых странах Западной Европы битумные материалы на картонной основе не применяются для устройства кровельных покрытий. В России с введением СНиП 2-26-99 рубероид запрещен для капитального ремонта и устройства новых кровель [82].

Научно-производственное объединение «Кровля 2001» специализируется на выпуске рулонного кровельного и гидроизоляционного материала (рис.5) – гидростеклоизол (ГСИ). В качестве армирующей основы используется стеклоткань, что исключает процесс гниения основы, повышает прочность материала.

Кровельный материал применяется для устройства кровли зданий и сооружений гражданского и промышленного назначения, объектов сельского хозяйства, при сооружении мостов, тоннелей, изоляции фундаментов и стен зданий, металлических трубопроводов. Способ укладки – наклейка на горячих битумных мастиках ; наклейка методом наплавления ; крепление гвоздями к деревянной обрешетке.

В табл.6 приведены технические характеристики рубероида и гидростеклоизола.

Таблица 6

## Сравнительные характеристики рубероида и гидростеклоизола

Материал	Разрывная сила при растяжении, Н	Гибкость (отсутствие трещин) на брусе R=20мм при температуре, °С	Теплостойкость, °С	Водопроницаемость при 0,001МПа в течение 72 час.	Водопоглощение за 24 часа, %
Рубероид	220 - 340	5	70	отсутствует	5
ГСИ	700	0	80	отсутствует	2

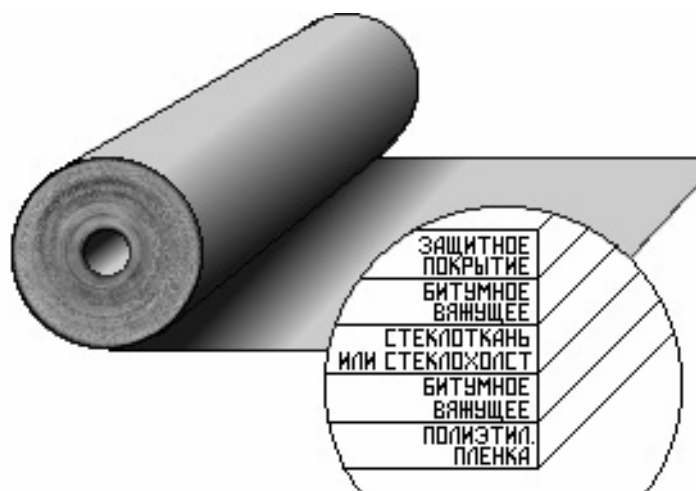


Рис.5. Рулонный кровельный материал гидростеклоизол

При выборе технического решения для устройства и ремонта кровель необходимо учитывать не только первоначальную стоимость работ и кровельных материалов, но и стоимость эксплуатации кровли, ее долговечность. На первый взгляд выгодными являются кровельные системы из рубероида. Однако минимальные вложения в устройство, оборачивается максимальными ежегодными расходами на эксплуатацию. Самая дешевая при первоначальных вложениях кровельная система из рубероида становится самой дорогой за 20 лет службы [81].

Рулонные кровли дают достаточно легкое и тонкое покрытие на крышах практически любой формы. Удельный вес стоимости работ по устройству рулонных кровель к общей стоимости зданий и сооружений составляет от 5 до 12%, а трудозатраты на их выполнение иногда превышают 25% из-за явно недостаточной механизации этих работ (не превышает 30%) [83-85].

Промышленность рулонных кровельных материалов является материалоемкой отраслью. Затраты на картон, битумы и дегтепродукты составляет в общих издержках производства 75-85%. Одной из важнейших задач отрасли является комплексная механизация и снижение трудоемкости производства [86,87].

Для улучшения свойств рулонных материалов используют три пути :

- модификация битумного связующего ;
- замена картона более прочной и долговечной основой ;
- использование новых видов армирующих посыпок.

Битумные кровельные материалы занимают доминирующее положение в гражданском и промышленном строительстве. Разнообразие наименований кровельных материалов и производящих их фирм велико, но действительное число модификаций материалов по структуре, применяемым основам и связующим ограничено. Модификацию битумного вяжущего осуществляют СБС, АПП и поли-альфа-олефинами. Для замены картона применяют основы типа «полиэстер», стеклоткань, стеклохолст [88,89].

Исследования, проведенные еще в 70-х годах под руководством Д.Д. Сурмели, показали, что улучшение некоторых традиционных свойств материалов и вяжущего не всегда повышает долговечность этих материалов [90,91].

На основе СБС-модифицированного битумного вяжущего, компания «ТехноНИКОЛЬ» производит битумно-полимерный кровельный и гидроизоляционный материал. В качестве армирующей основы используется стеклоткань, стеклохолст, полиэстер [92].

Использование рулонных материалов предполагает устройство многослойного кровельного ковра [86,88,93]. Ряд фирм выпускают многослойные композиционные материалы – два слоя основы и три слоя модифицированного битума. Подобный материал выпускается в Финляндии под названием «Катепал-Тупла» с использованием одновременно стекловолоконистой и полиэфирной основы [82].

Современные кровельные и гидроизоляционные материалы должны обеспечивать не только эффективную защиту строительных конструкций от воды на длительное время, но и обладать другими не менее важными качествами: экологической безопасностью, удобоукладываемостью, долговечностью, ремонтнопригодностью и др. [95].

Более 40% повреждений зданий приходится на кровли. Анализ отечественного и зарубежного опыта показывает, что один из путей решения проблем устройства и эксплуатации мягких кровель - повышение их надежности и долговечности - может быть успешно осуществлен при использовании полимеров [96]. Номенклатура пластических масс, применяемых в настоящее время в большом количестве для изготовления кровельных материалов, по-видимому не является окончательно установившейся. При современных темпах развития производства пластических масс можно считать, что кровли из пластмасс вытеснят кровли из традиционных материалов во многих областях строительства [97,103].

До настоящего времени более 80% объема выпуска мягких кровельных материалов составляет традиционный рубероид [94-96]. Однако с 1991г. прекратился выпуск технологических линий для производства кровельного картона и рубероида. На российском строительном рынке появилось большое количество новых рулонных кровельных и гидроизоляционных материалов. Постепенно расширяется выпуск битумно-полимерных материалов, материалов на основе каучука [80].

Рулонные материалы подразделяются на группы: битумные, битумно-полимерные, а также в зависимости от деформативности (эластичности), наличия основы, способа укладки (наплавляемые, наклеиваемые и др.) [79,94].

В последние годы в мире быстро развивается производство и потребление полимерных рулонных кровельных материалов в виде резиновых полотен толщиной 1-2мм на основе высоконасыщенных эластомеров : хлорсульфированный полиэтилен - ХСПЭ, бутилкаучук – БК, этиленпропиленовый каучук - СКЭПТ. Свыше 13% мирового производства СКЭПТ (более 80 тыс. т) используется в кровлях. Высокой газонепроницаемостью отличаются материалы на основе бутилкаучука, но они недостаточно стойки к УФ-излучению. Резины на основе ХСПЭ обладают стойкостью к УФ-излучению и озону, долговечностью. Однако они используются ограниченно из-за высокой стоимости [90,108].

Ведущими странами по производству и применения эластомерных кровельных материалов являются США, Япония, Италия, Канада, Венгрия. Одним из перспективным направлений применения кровель из СКЭПТ в США и Италии являются сборные быстромонтируемые ковры площадью 600-900 м<sup>2</sup>.

В России впервые полимерные кровельные ковры были разработаны ВНИИ Стройматериалы и внедрены в строительство в 1980г. в объединении «Комитяжстрой» в г. Усинске и в г. Сыктывкаре. Материалом для изготовления сборных ковров являлся армогидробутил на основе бутилкаучука и хлорсульфополиэтилена.

Использование материалов на основе СКЭПТ и бутилкаучука дает существенный экономический эффект, особенно в условиях Севера. По оценке экспертов, перспективная потребность в полимерных кровельных материалах в России составляет 50 млн. м<sup>2</sup>, в том числе для районов Севера свыше 10 млн. м<sup>2</sup>. Кровельные материалы на основе СКЭПТ имеют следующие физико-технические показатели (табл.7) [90].

Таблица 7

## Физико-механические характеристики на основе СКЭПТ

Показатель	Кровлен	Поликром	Ярокром	Эластокров	ЕПДМ
Прочность при растяжении, МПа	5,4	5,8	9,3	8,6	9,9
Относительное удлинение, %	431	580	489	628	662
Гибкость на брусе радиусом 10 мм, °С	-65	-65	-65	-65	-65
Водопоглощение, %	1,5	0,4	0,3	0,45	0,15

Компания «Гидрол-Руфинг» (г. Москва) специализируется на создании и производстве материалов нового поколения с эластичной структурой. Перспективный материал на основе каучука СКЭПТ Элон\* - двухслойный полимерный материал, верхний слой которого вулканизированная резина, нижний – дублированная синтетическая ткань или нетканая основа. Толщина его составляет 1,1 – 1,3 мм, прочность при разрыве 6 – 8 МПа, водопоглощение за 24 ч. не более 0,1 – 0,5% ,сохраняет эластичность в диапазоне температур (-55 до +120°С ). Крепится к основанию в один слой мастикой «Унимаст», которая выполняет функцию приклеивания и герметизации. Стоимость Элона\* в 1,5-2 раза ниже стоимости наплавляемых материалов [96].



Полимерно-битумные мембраны Carisma компании «Sika-Trokal AG» (Германия) находят широкое применение в России. Это битумосовместимые и битумонесовместимые, УФ-стабилизированные и УФ-нестабилизированные пленки различной толщины (табл. 8) [98].

Одним из главных преимуществ мембранных покрытий является быстрота устройства кровель больших площадей. Полотнища подаются на крышу в сложенном виде, разворачиваются и укладываются на основание. Возможна укладка мембран по старому кровельному ковру [82].

Таблица 8

Физико-механические характеристики полимерно-битумных мембран  
компании «Sika-Trokal AG»

Показатели	CrismaCl	Crisma ClK
Толщина, мм	2	2
Условная прочность, МПа	6,9	7,8
Водопоглощение за 24ч. %	0,2	0
Водонепроницаемость за 72ч., МПа	0,3	0,3
Гибкость на брусе R =5мм, °С	-55	-55
Долговечность, усл. лет	30	30

Основным недостатком полимерных кровельных материалов на основе каучуков является образование усталостных трещин [99].

Устройство кровли из рулонных материалов с применением горячих битумных мастик увеличивает расход материала и трудоемкость работ. Упрощает приклейку полотен применение наплавляемых материалов, хотя это требует использование дополнительного оборудования. Однако разогрев материала горелками с нерегулируемой температурой пламени (до 600°С) может приводить к недостаточному прогреву или пережогу битумосодержащего слоя с потерей им клеящих и деформативных свойств. Имеющийся опыт эксплуатации таких

кровель, особенно материалов рубероидного типа, подтверждает у них наличие значительных дефектов, что вынудило видных специалистов-кровельщиков выступить против массового применения огневого способа наклейки кровельных материалов[79].

Кровли, выполненные из традиционных материалов с применением битума, сложны в устройстве [91]. Из-за специфических свойств битумов работы по наклейке многослойного ковра выполняются сезонно. Они сложно поддаются механизации (уровень механизации не превышает 10-20%) [93,96].

Известно [91], что под влиянием гидростатического напора битумное вяжущее рулонного материала начинает ползти, продавливаясь через основу материала, и вдавливаясь в трещину в бетоне до тех пор, пока не происходит разрушение гидроизолирующего слоя. Проблемы надежности и долговечности кровель актуальны во всем мире. Опыт показывает: чем больше операций в технологии устройства кровли, тем больше шансов выполнить их некачественно, так как первоочередную роль играет человеческий фактор. Процесс устройства рубероидных кровель состоит из 17 операций. В результате - протечки через 3-5 лет, а то и сразу после устройства кровель. Вывод – чем меньше операции, тем больше шансов сделать кровлю надежной. При разработке новых материалов и технологий устройства кровель необходимо сократить число операций [96,104].

Анализ имеющихся кровельных материалов показывает, что для скатных кровель могут использоваться только пергамин кровельный, толь, рубероид, гидростеклоизол, выпускаемые длительный период и имеющие в качестве основы картон или асбестовую бумагу. Вновь разработанные и освоенные в производстве материалы стеклорубероид, армобит являются гидроизоляционными и могут быть использованы только для плоских крыш, т.к. при использовании на наклонных крышах происходит стекание полимерного покрытия с основы при высоких летних температурах из-за малой адгезии покрытия и основы. То

же относится и к зарубежным аналогам : поверхностным рубероидам, изоляционным рубероидам, эластомерным материалам [100].

Проблему качества долговечности кровельных материалов можно решить не только за счет модификации битумного вяжущего различными полимерными добавками (типа СБС и АПП), но и за счет применения основ, изготовленных на полимерной матрице. В таких материалах пластические свойства в значительной мере обеспечиваются самой полимерной матрицей, армированной стеклянными волокнами длиной 15-20 мм. Хаотичное расположение стеклянных волокон обеспечивает равномерные физико-механические характеристики по всем направлениям полотна стеклохолста. Важно понять, что стеклохолст – не эквивалентная замена стеклоткани и картона. Это материал, позволяющий создать принципиально новую единую конструкцию кровельного материала, в которой увязаны свойства битумного вяжущего и стеклохолстовой основы за счет близости их природных свойств.

Интересно применение стеклохолстов в качестве промежуточного слоя, обеспечивающего качественную приклейку вулканизированных резиновых или чисто полимерных кровельных материалов с помощью битумных или иных мастик к рабочей поверхности. Для этого резиновое или полимерное полотно дублируется при изготовлении по поверхности с одной стороны стеклохолстом. В дальнейшем такое покрытие обеспечивает гарантированную адгезию гидроизоляционного полотна к строительным конструкциям [101].

Наибольшее распространение найдут в ближайшее время гидроизоляционные материалы с применением полиэтилена. Полиэтиленовая пленка не пропускает влагу и пары и поэтому является хорошим гидро- и пароизоляционным материалом. Для гидро- и пароизоляционных работ применяют пленку толщиной 0,20, 0,085 и 0,06 мм. Полиэтиленовые пленки имеют перед традиционными битумными материалами преимущество в том, что они гнилостойки и не разрушаются бактериями. Кроме того, полиэтиленовые пленки значительно

эластичнее и тоньше рубероида, пергамина, гидроизола и поэтому гидроизоляция из них хорошо сочетается с основным материалом конструкции [95,102].

Склонность полиэтилена к сравнительно быстрому старению ограничивает и сдерживает использование этой пленки для открытой гидроизоляции, доступной для воздуха (окисление) и света (световая деструкция). Старение пленки в значительной мере предотвращается при изготовлении пленки из стабилизированного полиэтилена.

Полиэтиленовая пленка используется в строительстве для гидроизоляции, для устройства водонепроницаемого ложа каналов и водохранилищ, укрытия от дождя складов и платформ со строительными механизмами и материалами, для временного заполнения оконных проемов вместо стекла и других целей.

Полиэтиленовая пленка может приклеиваться к дереву, металлу и пр. с помощью специальных средств – сложной полиэфиракриловой кислоты с метанолом или с помощью терпенфеноловых смол, битумо-латексного клея, бензинового раствора смеси полиизобутиленов 20 и 118.

Вместо применения клеев более широкое применение получила сварка, т.е. самослипание под влиянием аутогезии – диффузии одного слоя в другой. Разработан ряд практических способов сварки, но проще термоконтатная сварка с помощью горячего инструмента и особенно газового теплоносителя. Швы пленки соединяются через бумажную ленту с помощью металлического утюга (гладила) при температуре 100-130°C.

За рубежом ПЭ пленка чаще всего применяется для изоляции строительных конструкций и крыш, как подстилающий слой под кровельную черепицу, для устройства кровельных навесов. В Италии полотнища пленки укладывают внахлестку и сваривают горячим воздухом при температуре 85-90°C.

Применение ПЭ пленки в жилищном строительстве Чехии стало обычным явлением. Здесь пленку используют для изоляции (2-3слоя) фундаментов зданий от агрессивных и нейтральных грунтовых вод, для покрытия кровли,

временной зашивки дверных и оконных проемов, при отделочных работах и т.п.

Полиэтиленовые пленки нередко используются за рубежом не только в качестве гидроизоляционного материала, но и в виде мембран для экранов при изготовлении других изоляционных слоев, например битумных или многослойных материалов [95].

Большим спросом в мире пользуются тентовые материалы – это пленочно-тканевые рулонные материалы малой толщины и большой гибкости, используемые в виде растянутых мембран. Они используются для устройства легчайших конструкций временных или сезонных зданий, сооружений. Высокая мобильность, малая материалоемкость, способность к трансформации и ряд других достоинств, сделали эти сооружения весьма эффективными в промышленности, спортивных и выставочных комплексах, в сельском хозяйстве и во многих объектах другого назначения. Для изготовления таких материалов используется, в том числе и ПЭ пленка, армированная стеклосеткой, стеклотканью, капроновой тканью и др. Основным свойством тентовых материалов, является механическая прочность, поскольку определяет существование тентовых материалов вообще [106,107].

В последние годы повышенный интерес вызывает устройство инверсионных кровель, в которых расположение элементов кровли обратно традиционному, а именно : гидроизоляционный слой располагается ниже теплоизоляции, находясь под ее защитой. Кровельное пространство в этом случае можно использовать для создания зеленых и пешеходных зон, автомобильных стоянок, вертолетных площадок и др., что актуально для крупных городов. Конструкция инверсионной кровли обеспечивает большую сохранность гидроизоляционного покрытия по сравнению с обычной кровлей, существенно увеличивает срок ее службы. Инверсионное исполнение рекомендуется в первую очередь для плоских крыш с динамическими нагрузками или находящихся в зонах сурового климата.

Для предотвращения всплытия слоя утеплителя под воздействием дождевой или талой воды его пригружают слоем балласта (мытый щебень). Для защиты слоя утеплителя от механических повреждений на него укладывают слой геотекстильного материала [109].

Геотекстильные материалы в последнее время находят все большее применение в различных областях строительства. При строительстве транспортных магистралей, взлетно-посадочных полос, гидротехнических сооружений приходится решать вопросы повышения несущей способности грунта или покрытия, укрепления оснований и склонов, особенно на слабых грунтах. Перспективным решением данной проблемы является использование геосинтетиков, которые за рубежом применяются уже более 30 лет.

Геосинтетика – это тонкий и гибкий материал, изготавливаемый из синтетических полимеров и применяемый при производстве земляных работ с целью улучшения физико-механических свойств грунтов. Геотекстильные материалы по структуре и функциям классифицируют на геотекстиль, геосетки, георешетки, геокомпозиты, геотекстильные мембраны и геокамеры.

Геотекстильные материалы, изготавливаемые из полимеров могут применяться как фильтрующие, дренирующие и гидроизоляционные слои в промышленном строительстве.

В строительстве автомобильных и железных дорог геотекстильные материалы применяют при :

- стабилизации слабых грунтов ;
- усилении конструкций автомобильных и железных дорог ;
- строительстве транспортных сооружений ;
- необходимости охраны окружающей среды в зоне проведения строительных работ.

При строительстве автомобильных и железных дорог геотекстильные материалы выполняют следующие функции :

- разделение разных по свойствам слоев материалов дорожных конструкций ;
- армирование дорожных покрытий для увеличения их прочности и долговечности ;
- гидроизоляция для предотвращения попадания влаги в слои конструкций, требующих изоляции .

К геотекстильным материалам предъявляются следующие требования :

- химическая стойкость к агрессивным соединениям в окружающей среде;
- устойчивость к биологическому воздействию разного рода микроорганизмов, микрофауны и др., присутствующих в грунтах ;
- безвредность геотекстильных материалов для окружающей среды и людей ;
- простота транспортировки, технологичность и безопасность при проведении работ.

Применение геотекстильных материалов позволяет увеличить прочность и долговечность конструкций, сокращая расходы на их эксплуатацию [110-112].

### 1.3.2 Устройство кровли из рулонных материалов.

Покрытия зданий и сооружений выполняют двух типов: бесчердачные (содержащие чердачное перекрытие и крышу) и чердачные (с отапливаемым или холодным чердаком). Тип покрытия выбирают в зависимости от назначения здания, района строительства и технических возможностей. Покрытие выполняют из следующих конструктивных слоев-элементов, располагаемых один над другим со следующим назначением:

- 1) **несущая конструкция** для восприятия всей нагрузки, действующей на покрытие, и передачи ее нижерасположенным частям здания ;
- 2) **выравнивающий** слой для сохранности пароизоляции, укладываемый на верхнюю поверхность несущей конструкции ;

- 3) **пароизоляция** для препятствия прохождению водяных паров из помещения и предохранения теплоизоляции от увлажнения при их конденсации ;
- 4) **теплоизоляция** для защиты помещения от внешних температурных воздействий и создания необходимой степени утепления покрытия ;
- 5) **основание под кровлю** (выравнивающая стяжка) для создания ровной, прочной и жесткой постели для кровли с целью обеспечения ее сохранности ;
- 6) **грунтовка** (пленка) для улучшения сцепления основания с рулонной или мастичной изоляцией ;
- 7) **кровля** (водоизолирующий слой) для обеспечения водонепроницаемости путем нанесения рулонной или мастичной изоляции ;
- 8) **защитный слой** для предохранения кровли от атмосферных повреждений.

Основанием под такие кровли могут быть несущие монолитные или сборные плиты покрытия, сплошной деревянный настил, цементно-песчаные или асфальто-бетонные стяжки, устанавливаемые по теплоизоляционному слою. Перед устройством кровли основание (стяжка) должно быть просушено, обеспылено и огрунтовано. Бетонные и цементно-песчаные основания грунтуют холодной битумной или дегтевой (в зависимости от вида применяемого кровельного материала) грунтовкой ; деревянные - горячей мастикой. Если основание выполнено из литого асфальтобетона, то его не огрунтовывают.

Количество основных слоев рулонных материалов в кровле зависит от уклона крыши. При уклоне 15% кровли выполняют двухслойными; 7÷5% - трехслойными; 2,7÷7% - четырехслойными и до 2,5% - пятислойными. Для кровель с уклоном до 3% следует применять биостойкие рулонные материалы [88].

Все современные мягкие кровли в зависимости от применяемого материала можно подразделить по способу укладки – приклеиваемые, наплавливаемые, балластные, механические системы.

Приклеиваемые:

- на горячих битумных мастиках (рубероид, гидроизол, изол) ;



- на горячих дегтевых и гудрокамовых мастиках (рулонный гудрокам, толь) ;

- на холодных резинобитумных, битумо-полимерных и полимерных мастиках и клеях (элон, армогидробутил, бутерол, кровлен, ЕРДМ и др.).

Наплавляемые :

- на обычных битумах (гидростеклоизол, стекломаст, и др.) и на модифицированных битумах (битулин, изоэласт, сопрален и др.).

Укладка производится двумя способами :

- горячим (огневым) способом с помощью газовых горелок на пропане или бутане ;

- холодным (безогневым) способом, т.е. растворением утолщенного слоя битума.

Балластные (неприклеиваемые).

При этом способе материалы (Кровлен, ЕРДМ и др.) укладывают на сухую поверхность, а соединение с основанием кровли осуществляется только по периметру крыши, на основной площади кровли создается пригруз в виде защитного слоя из окатанного гравия или бетонной плитки с давлением 490 Па для избежания парусности материала.

Самоклеющиеся битумные битумно-полимерные или полимерные материалы, содержащие клеящий слой покрытый силиконовой пленкой или бумагой. К таким материалам относится икопал, бардолин.

Механические системы. Таким образом могут крепиться следующие материалы: ЕРДМ, кровлен и др. Эти системы применяют на кровлях, которые выдерживают давление балласта. Они подразделяются на :

- системы, скрепляемые с помощью рейки внахлест («рейка в шве»), т.е. полосы шириной 19 см, прикрепленные рейками, установленными по швам прилегающих друг к другу полотен, крепление производят шурупами;

- механически закрепленные системы. Для них используют более широкие полотна с рейками, размещенными поверх полотна, которые защищены лентами с клеящим слоем;

- армированные системы с механическим соединением. При этой системе используют армированную полиэстеровой сеткой пленку. Пленка крепится шурупами с шайбами вдоль шва соединения полотен. Смежные полотна укладывают внахлест, чтобы закрыть крепежные детали, а затем склеивают, что создает герметичность ковра [87,93].

Таким образом, анализ и обобщение литературных данных свидетельствует:

- об эффективности применения в качестве связующего для базальтовых наполнителей термопластичных материалов;
- о практической необходимости эффективного производства БП методом каландрования рулонированного материала с высокими эксплуатационными характеристиками;
- о целесообразности с экономической и экологической точек зрения применения БТ и ПЭ для производства рулонированного материала.

Учитывая необходимость разработки базальтопластика методом каландрования необходимо:

- установление закономерностей и параметров технологии армирования полиэтиленовых пленок базальтовой тканью методом каландрования;
- изучение современными методами исследования механизма взаимодействия и структуры ПКМ в системе полимерная матрица – базальтовая ткань;
- определение физико-химических и механических характеристик немодифицированных и модифицированных ПКМ на основе БТ и пленок из первичного и вторичного ПЭ.

## ГЛАВА 2. Объекты, методики и методы исследования

### 2.1 Объекты исследования

При выполнении исследований в качестве исходных компонентов использовались: полиэтиленовая пленка (ГОСТ 10354-82), изготовленная из первичного и вторичного (отходы) полиэтилена высокого давления марки 15803-020 (ГОСТ16337-77) (табл.9).

Таблица 9

#### Физико-механические характеристики ПЭ пленки

Пленка		Толщина, мкм	Разрушающее напряжение при растяжении, $\sigma_p$ , МПа	Относительное удлинение, $\Delta l$ , мм
Первичный ПЭ	продольное направление	50	13	250
	поперечное направление		11	300
Вторичный ПЭ	продольное направление	90	12	270
	поперечное направление		10	320

Для армирования применяли базальтовую ткань БТ (ТУ 5952-031-00204949-95) (табл.10).

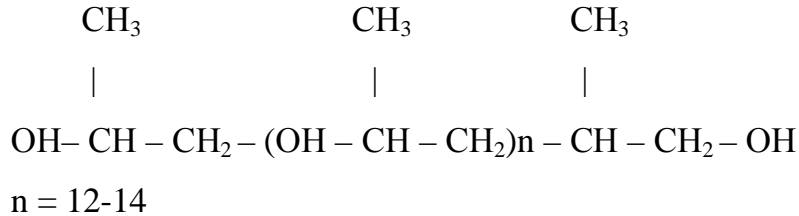
Таблица 10

#### Физико-механические характеристики базальтовой ткани БТ

Базальтовая ткань	Толщина, мкм	Разрушающее напряжение при растяжении, $\sigma_p$ , МПа
по основе	12,3	47
по утку	11,4	33

В качестве модифицирующей добавки БТ применяли олиглоглоксипропиленгликоль (лапрол) (ТУ 2226-023-104880-57-95):

химическая формула лапрола;



- внешний вид	прозрачная вязкая жидкость
- плотность, кг/м <sup>3</sup>	1014
- молекулярная масса, г/моль	840-960
- кислотное число, мг КОН/г, не более	0,08
- гидроксильное число	102-112,6
- рН, в пределах	7
- динамическая вязкость при 25 <sup>0</sup> С, МПа·с	120-200

В качестве замедлителей горения применялись:

- хлорированный парафин ХП 1100 (ТУ 2993-211-05763458-97);

химический состав хлорированного парафина:

массовая доля хлора, %	70,8
температура начала плавления, <sup>0</sup> С	75
массовая доля четыреххлористого углерода	1,2
термостабильность в пересчете на:	
отщепленный HCl	1,3

- карбонат кальция CaCO<sub>3</sub> (ТУ 6-09-895-71).

Карбонат кальция получен способом рекарбонизации и по своей структурной модификации относится к арагониту.

Внешний вид – белое кристаллическое вещество без запаха.

химический состав рекарбонизации карбоната кальция в % :

CaCO <sub>3</sub>	98,2
-------------------	------

Mg CO <sub>3</sub>	1,2
SiO <sub>2</sub>	0,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,016
H <sub>2</sub> O	< 10
MnO <sub>2</sub>	0,0035
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2600-2900
pH	9 - 9,5
Температура разложения, °C	920
Модуль упругости, МПа	6000

- фосфогипс (отход производства фосфорной кислоты) ;

химический состав фосфогипса, % масс :

SiO<sub>2</sub>≈2,89÷4,08 ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≈0,54÷0,95 ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≈0,46÷0,64; CaO≈33,09÷42,15 ;  
MgO ≈ 0,58÷0,92 ; SO<sub>3</sub>≈34,8÷49,6 ; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>≈2,11÷4,02 ; прочие 6,93÷9,37.

## 2.2. Методы исследования

### 2.2.1 Методики испытания по ГОСТ

Физические, физико-химические свойства определяли в соответствии со стандартными методиками, а также согласно ГОСТ 2678-94 «Материалы рулонные кровельные и гидроизоляционные. Методики испытаний».

- |   |                  |
|---|------------------|
| 1. Разрушающее напряжение при растяжении ( $\sigma_p$ ) | ГОСТ 12.1.044-89 |
| 2. Определение кислородного индекса (КИ)                | ГОСТ 12.1.044-89 |
| 3. Определение водопоглощения ( $W_{24}$ )              | ГОСТ 4650-80     |

Оценка достоверности результатов измерений физико-механических показателей проводилась по ГОСТ 14359-69.

### 2.2.2. Метод термогравиметрического анализа [114]

Изменение массы, скорости изменения массы и величины тепловых эффектов при нагреве образцов изучалось методом термогравиметрического анализа с использованием дериватографа системы “Паулк – Паулик - Эрдей” фирмы MOM марки Q - 1500D.

Условия эксперимента :

навеска – 200 мг ;

среда – воздух ;

интервал нагрева – до 1000<sup>0</sup>С ;

скорость нагрева ( $V_m$ ) - 10<sup>0</sup>С/мин.

Относительная ошибка не превышает 1%.

Энергия активации термодеструкции материалов определена методом Г.О.

Пилюяна по кривой ДТГ по формуле :

$$\ln V_m = B - \frac{E}{RT}, \quad (1)$$

где  $E$  – энергия активации, Дж/моль ;

$m$  – уменьшение веса вещества в результате удаления летучих продуктов реакции, мг ;

$V_m$  – скорость потери массы исходной пробы вещества, мг/мин ;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/град·моль ;

$T$  – температура, К ;

$B$  – константа.

Уравнение (1) можно представить в виде :

$$\ln \left[ \frac{1}{1-a} \times \frac{da}{dt} \right] = \ln k_0 - \frac{E}{RT}, \quad (2)$$

где,  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель.

Графическая интерпретация экспериментальных данных в соответствии с уравнением (2) в координатах  $\ln \frac{da/dt}{1-a} - \frac{1}{T}$  дает прямую, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс позволяет вычислить энергию активации процесса, а отрезок отсекаемый на оси ординат – предэкспоненту.

$$\operatorname{tg} a = - \frac{E}{2,3RT} \quad (4)$$

Отсюда  $E = 2,3 \times RT \times \operatorname{tg} a$ .

### 2.2.3. Метод ступенчатой газовой хроматографии [116]

Также газовую хроматографию образцов проводили на газовом хроматографе «Кристалл-2000М» (Россия) с программой обработки данных «Хроматэк - Аналитик». Насадочная колонка длиной 1 м, внутренний диаметр  $d = 3\text{мм}$ , сорбент - Полисорб – 1, объем проб 1 мкл. Газовый хроматограф управляется при помощи микропроцессора и включает хроматографы с насадочной наполненной колонной с одним детектором.

Образцы подвергались термической обработке на водяной бане при  $T = 50^{\circ}\text{C}$  и  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 30 минут.

*Условия газохроматографических исследований:*

модуль детекторов	ПИД- 1/2
рабочие детекторы	ПИД-1
время анализа, мин	0:10:00
температура детектора, $^{\circ}\text{C}$	$160 \pm 1$
температура колонки, $^{\circ}\text{C}$	$120 \pm 1$
температура испарителя, $^{\circ}\text{C}$	150
газ-носитель	гелий
объемная скорость гелия через колонку, $\text{см}^3/\text{мин}$	$1 \pm 0,01$

#### 2.2.4. Метод инфракрасной спектроскопии [115]

Для изучения взаимодействия полимеров с различными наполнителями и модификаторами применяли суспензионный метод ИК-спектроскопии с использованием спектрофотометра “Spercord” М-80 в области  $400\text{-}4000\text{см}^{-1}$ . Исследуемые образцы тщательно растирали в агатовой ступке и далее, полученную пасту помещали между двумя пластинами (одна - из NaCl, другая – из KBr). Для записи высококачественных спектров в качестве иммерсионной жидкости в области  $4000\text{-}2000$  и  $1500\text{-}1300\text{см}^{-1}$  использовали гексахлорбутадиен, в области  $2000\text{-}1500$  и  $1300\text{-}400\text{см}^{-1}$  – вазелиновое масло.

#### 2.2.5. Метод рентгеноструктурного анализа [116]

Метод предназначен для оценки степени кристалличности полимеров, в частности, кристаллизирующихся полимеров и основан на явлении дифракции рентгеновских лучей под большими углами. Съемка образцов для записи интенсивности рефлексов и угловых параметров дифракции проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3,0 на Cu- $\alpha$  излучении ( $\lambda_{\text{Cu}\alpha} = 1,54178\text{\AA}$ ), напряжение 25 кВ, сила тока  $I = 20$  мА.

Для определения фазового состава, образцы снимались со скоростью сканирования детектора 2 град/мин. Идентификация фазы осуществлялась с помощью картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).



## Глава 3. Изучение влияния технологических параметров на свойства полимерного композиционного материала

### 3.1. Технология процесса производства рулонных материалов

Широкое разнообразие свойств пластмасс, в частности полиэтилена, определяет его использование в промышленности. Выбор данного сырья связан с доступной и широкой сырьевой базой, большим выбором способов и простотой переработки, а также относительно низкой стоимостью.

Ткани базальтовые нашли широкое применение в различных областях народного хозяйства. Базальтовые нити и сформированные из них ткани успешно заменяют стекловолокна при производстве композитов, работающих в агрессивных средах и при повышенных температурах. Базальтовые ткани с поверхностной плотностью от 160 до 470 г/м<sup>2</sup> могут быть использованы для изготовления рулонированного базальтопластика. При этом, для совмещения базальтовой ткани и термопластичной матрицы ткань помещали между слоями ПЭ пленки (один или два слоя ПЭ с верхней и нижней сторон БТ) и пропускали сформованный пакет через нагретые валы каландра.

При выборе режима формования БП, с необходимыми эксплуатационными свойствами, изменяемыми параметрами служили: температура от 115 до 150<sup>0</sup>С, давление от 3 до 5 МПа, время каландрования  $\tau=30-70$ с, количество слоев ПЭ пленки.

Полученные результаты (табл.11) доказывают их достаточную тепло- и водостойкость. Но прочность материала соответствует прочности ткани, поэтому с целью повышения физико-механических характеристик изменяли технологические параметры изготовления образцов. В табл.12 приведены промежуточные прочностные характеристики при разных параметрах изготовления.

Таблица 11

Физико-механические свойства полиэтиленового пленочного материала, армированного базальтовой тканью

Состав композиции	Устойчивость к знакопеременным температурам $T=+35$ - минус $20^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов			Устойчивость к воздействию дистиллированной $\text{H}_2\text{O}$ в течение 24 часов		
	$\sigma_p$ до испытаний, МПа	$\sigma_p$ после испытаний МПа	% изменений	$\sigma_p$ до испытаний	$\sigma_p$ после испытаний	$W_{24}$ , %
слой ПЭ +слой БТ +слой ПЭ первичный	50,5	49	2,1	50,5	50,5	2,9

Примечание: параметры изготовления образцов:  $T=115^{\circ}\text{C}$ , давление 4МПа, продолжительность каландрования 60с.

Таблица 12

Физико-механические характеристики разработанного БП при разных параметрах изготовления

Композиция	Параметры изготовления			Разрушающее напряжение, $\sigma_p$ , МПа	Относительное удлинение, %
	Давление, Р, МПа	Температура, Т, $^{\circ}\text{C}$	Время, $\tau$ , с		
2слоя ПЭ	5	120	65	61	14
+ БТ	4	130	60	68	16
+2слоя ПЭ	3	140	50	80,7	15
первичный	3	150	50	80,8	15

Доказано, (табл.11,12), что более рациональными параметрами процесса каландрования являются температура  $T=140 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , давление  $P=3 \pm 0,2$  МПа,

время каландрования  $\tau = 45 \pm 5$ , так как получаемые при этих параметрах БП характеризуются высоким комплексом физико-механических свойств.

При выборе необходимого количества слоев ПЭ, армировали два или четыре слоя ПЭ базальтовой тканью, располагая БТ между слоями ПЭ, и полученный пакет пропускали между нагретыми валами каландра.

В результате проведенных исследований (табл.13) не наблюдается изменение физико-механических свойств разработанных пленочных материалов после испытания их на устойчивость к знакопеременным температурам, водонепроницаемость и гибкость при  $T = \text{минус } 20^{\circ}\text{C}$ . После выдержки разработанного материала в дистиллированной воде в течении 24ч. физико-механические свойства не изменяются. Испытание разработанных материалов на водонепроницаемость в течение 72ч. при давлении 0,001 МПа показало, что образцы отвечают требованиям, предъявляемым к кровельным материалам.

Использование ПЭ пленки из вторичного сырья не сопровождается снижением физико-механических свойств материала, что позволяет использовать ее в производстве рулонированных материалов и решать проблемы связанные с загрязнением окружающей среды.

Образцы ПКМ, изготовленные с двумя слоями ПЭ пленки (по одному с каждой стороны БТ) не выдержали испытания на водонепроницаемость, что исключает его использование в качестве кровельного и гидроизоляционного материала (табл.13).

Поэтому в дальнейших исследованиях формировался пакет следующей структуры : 2 слоя ПЭ + БТ +2 слоя ПЭ (способ 1), который прокатывался между валами каландра, либо ПЭ пленку внедряли в структуру БТ по одному слою с верхней и нижней стороны, а затем, в процессе каландрования, для придания материалу гладкой и ровной поверхности и увеличения гидроизолирующих свойств, полученный материал дополнительно покрыли ПЭ пленкой с верхней и нижней стороны (способ 2). Как видно, (табл.14), изменение способа совме-

щения ПЭ с БТ привело к резкому увеличению (на 37%) прочностных характеристик разработанного материала.

Таблица 13

Физико-химические и механические свойства рулонированного ПКМ с разным числом слоев ПЭ пленки

Состав композиции	Разрушающее напряжение при растяжении, $\sigma_p$ , МПа	Водопоглощение, $W_{24}$ , %	Водонепроницаемость за 72ч. при 0,001МПа	Гибкость на бруске R=5мм при минус 20°C
слойПЭ+БТ+слойПЭ первичный	80/78	2,9	не выдержал	отсутствие трещин
2слояПЭ+БТ+2слояПЭ первичный	80,7/79	1,1	выдержал	отсутствие трещин
слой ПЭ+БТ+слойПЭ вторичный	100/97	1,1	выдержал	отсутствие трещин

Примечание: в знаменателе – значения после испытания устойчивости материала к знакопеременным температурам (от +35°C до минус 20°C в течение бч.) и выдержке в воде в течение 24ч.

Таблица 14

Физико-механические свойства БП, полученных различными способами

Способ изготовления	Разрушающее напряжение при растяжении, $\sigma_p$ , МПа	Водопоглощение, $W_{24}$ , %	Водонепроницаемость за 72ч. при 0,001МПа	Гибкость на бруске R=5мм при минус 20°C
способ 1	80,7	1,1	выдержал	отсутствие трещин
способ 2	152	1,1	выдержал	отсутствие трещин

## **Глава 4. Модификация БТ с целью повышения комплекса физико-химических и механических свойств рулонированного материала**

### **4.1. Изучение влияния различных методов модификации на свойства базальтопластика**

Основной задачей при решении проблемы создания композиционных материалов на основе термопластичных и, особенно, неполярных материалов является организация эффективного взаимодействия компонентов на границе их раздела.

При производстве базальтовых нитей на их поверхность наносятся замасливатели, которые закрывают поры, дефекты и трещины на поверхности нитей. В связи с этим не в полной мере используется физико-химический потенциал базальтовой нити, что снижает комплекс свойств базальтопластиков.

С целью повышения активности к взаимодействию в системе ПЭ-БТ проводили модификацию БТ с применением инфракрасного облучения (ИК-облучения), воздействия сверхвысокими частотами (СВЧ), совместного воздействия СВЧ и ООПГ, а также осуществляли отжиг замасливателя с поверхности ткани при  $250^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин. Проведенные исследования свидетельствуют о значительном повышении разрушающего напряжения при растяжении разработанного материала после удаления замасливателя, что связано с большей возможностью проникновения связующего в освободившийся объем наполнителя.

Обработка БТ ИК-облучением излучения в тепловом модуле в течение 15с при температуре  $50^{\circ}\text{C}$  -  $100^{\circ}\text{C}$  малоэффективна (табл.15).

Модификация БТ воздействием СВЧ мощностью 750 вт в течение 1- 3 мин также оказался малоэффективным, по сравнению с отжигом замасливателя с поверхности БТ (табл.15).

Таблица 15

Физико-механические характеристики модифицированного рулонированного базальтопластика

Композиция	Вид модификации	Разрушающее напряжение, $\sigma_p$ , МПа	Относительное удлинение, $\varepsilon$ , %	Теплостойкость за 2 ч. ,при 100 <sup>0</sup> С	Воднепроцае-мость за 72ч. при давлении 0,001МПа	Гибкость на бруссе R5мм, при минус 20 <sup>0</sup> С
2слоя ПЭ+ слой БТ+ 2слоя ПЭ первич- ный	без модификации	152	15	без изменения	абсолютная	отсутствие трещин
	отжиг замасливателя	198	7			
	ИК-облучение	156	8,8			
	СВЧ 1мин	148	7			
	СВЧ 2мин	149	7,5			
	СВЧ 3мин	162	8,5			
	СВЧ 3мин+ООПГ	195	8,7			
слойПЭ+ слойБТ+ слойПЭ вторич- ный	без модификации	100	9	без изменения	абсолютная	отсутствие трещин
	отжиг замасливателя	123	6,7			
	ИК-облучение	108	7,5			
	СВЧ 1мин	102	7,8			
	СВЧ 2мин	102	8			
	СВЧ3 мин	106	8,5			

Таблица 16

Сравнительные характеристики разработанного рулонированного БП из первичного ПЭ с рулонным материалом на основе стекловолокон

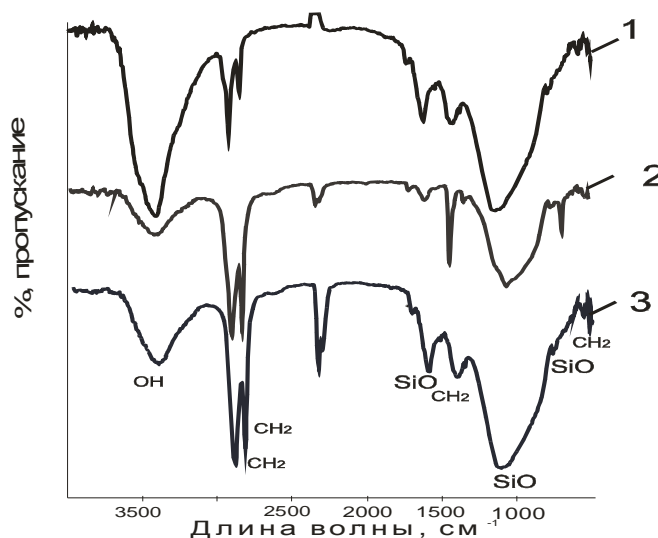
Слоистая композиция	Вид модификации	Разрушающие нагрузки, Н/ МПа*	Относительное удлинение, %	Теплостойкость за 2ч., при температуре, °С	Водопоглощение, W <sub>24</sub> ,	Гибкость на брус R=5мм при °С
2слоя ПЭ +слой БТ +2слоя ПЭ перичного	без модификации	1140/152	15	100	1,1	минус 20
	отжиг замаливателя	1540/198	7			
	ИК-облучение	1170/156	8,8			
	СВЧ3мин	1215/162	7			
	СВЧ 2мин	1117/149	7,5			
	СВЧ 1мин	1110/148	8			
	СВЧ 3мин + ООПГ	1462/195	8,7			
Рулонный битумный материал на основе стекловолокон по ГОСТ 30547-97	-	294/-		70	2	0

\* Примечание: в числителе – разрывное усилие при растяжении, Н, в знаменателе – разрушающее напряжение при растяжении  $\sigma_p$ , МПа

Эти данные позволяют считать целесообразным применение пленки как из первичного, так и вторичного ПЭ для получения рулонированного БП, так как образцы имеют существенно более высокие механические свойства, теплостойкость и меньшее водопоглощение, (табл.16), чем битумный материал на основе стекловолокон, выпускаемый в соответствии с ГОСТ 30547-97

Определение механизма взаимодействия между компонентами композиции проводили методом ИКС.

На ИК-спектре базальтовой ткани (табл.17, рис.6, кр.1) наблюдаются относительно интенсивная полоса поглощения с максимумом при  $3417 \text{ см}^{-1}$ , обусловлена валентными колебаниями  $\nu_s$  адсорбированных на поверхности базальтовых нитей молекул воды. Полоса сравнительно широкая вследствие того, что поверхность базальтовой ткани химически и энергетически неоднородна и, следовательно, распределение адсорбированных молекул воды по энергиям водородных связей неоднородно.



**Рис.6.** ИК-спектры: 1- базальтовая ткань; 2 – 2 слоя ПЭ + БТ с замасливателем + 2 слоя ПЭ первичного; 3 - 2 слоя ПЭ + БТ отжиг + 2 слоя ПЭ первичного



Характеристика полос поглощения БТ и образцов на основе БТ и пленок из первичного и вторичного ПЭ исследованных методом ИКС

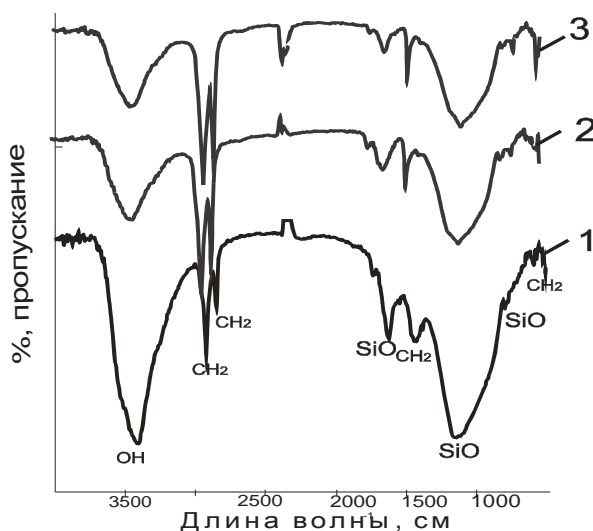
Базальтовая ткань №1		2слояПЭ +1слойБТ +2слояПЭ первичного №2		2слояПЭ +1слойБТ +2слояПЭ первичного отжигБТ №3		1слойПЭ +1слойБТ +1слойПЭ вторичного №4		1слойПЭ +1слойБТ +1слойПЭ вторичного отжигБТ №5	
Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	Относительная интенсивность	Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	Относительная интенсивность	Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	Относительная интенсивность	Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	Относительная интенсивность	Полоса поглощения, см <sup>-1</sup>	Относительная интенсивность
3417,1	1,0	3429,91	0,30	3426,86	0,38	3441,88	0,55	3409,55	0,53
2922,32	1,0	2920,55	2,20	2920,24	2,20	2920,15	2,22	292160	2,10
2852,44	1,0	2851,34	2,20	2851,34	2,20	2851,31	2,22	2851,55	2,10
1145,8	1,0	1087,74	0,74	1091,27	0,59	1089,13	0,67	1091,97	0,83
1627,07	ср.с	1636,08	ср.сл.	1635,13	ср.	1635,15	ср.	1631,15	ср.
1750,00	о.сл.	1739,06	сл.	1736,99	о.сл.	1735,0	сл.	1739,50	ср.
1429,59	ср.	1469,07	ср.с.	1469,14	ср.сл.	1469,10	ср.	1466,81	ср.
-	-	1375,18	сл.	1375,10	сл.	-	-	-	-
800	сл.	798,24	сл.	798,21	сл.	798,66	сл.	798,13	сл.
-	-	718,93	ср.	719,21	ср.сл.	718,71	ср.сл.	719,42	сл.
594,72	сл.	612,60	о.сл.	577,27	о.сл.	598,55	о.сл.	536,20	сл.
555,67	сл.	564,00	о.сл.	557,19	о.сл.	581,78	о.сл.	506,14	сл.

Примечание : сл. – слабый, ср. – средний, о. – очень.

Широкая интенсивная полоса с максимумом при 1145см<sup>-1</sup> обусловлена валентными колебаниями  $\nu_s$  связи Si-O в цепочечном кремнекислородном мотиве полевых шпатов плагиоклазовой серии : анортита  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , альбита

$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$  и битовнита – твердого раствора между ними. По числу тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , составляющих период повторяемости в цепочке  $[\text{SiO}_3]_\infty$ , различают цепи с одним, двумя, тремя, четырьмя, пятью, семью тетраэдрами. Основными активными группами являются связи Si-O, Al-O и кремнийкислородные мостики Si-O-Si и O-Si-O. В состав базальта в качестве примеси входит ортосиликат оливин  $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2 - 2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ , структурной единицей которого является изолированный тетраэдр  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Вследствие неоднородности распределения связи Si-O и других связей в структуре базальта полоса поглощения широкая. Очень слабый максимум при  $800\text{ см}^{-1}$  – валентные колебания связи Si-O в изолированных тетраэдрах. Очень слабый максимум при  $1750\text{ см}^{-1}$  обусловлен валентными колебаниями ионов гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Данные рис. 6, 7 и табл.17, показывают, что для всех образцов БТ+ПЭ более чем в два раза увеличивается относительная интенсивность полосы поглощения валентных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп с максимумами при  $2922\text{ см}^{-1}$  и  $2852\text{ см}^{-1}$ . Это объясняется наличием в образцах как первичного так и вторичного ПЭ. Однако смещения этих максимумов в ИК-спектрах всех образцов не наблюдается. Это значит, что взаимодействие ПЭ пленок с активными центрами поверхности БТ не отражается на силе связей -C-C-C- и -C-H-. Но деформация этих связей, т.е. изменение валентных углов между связями происходит и доказательством этому является присутствие в ИК-спектрах всех образцов максимумов при  $1466\text{ см}^{-1}$  и  $1469\text{ см}^{-1}$ , обусловленных деформационными ножничными колебаниями  $\text{CH}_2$ -групп. Имеется максимум при  $1375\text{ см}^{-1}$  также обусловленный деформационными колебаниями  $\text{CH}_2$ -групп. Наблюдается смещение полосы поглощения валентных колебаний связи Si-O в сторону больших длин волн, т.е. в сторону уменьшения частоты колебаний связи Si-O, что обусловлено взаимодействием активных групп поверхности Si-O с макромолекулами ПЭ.



**Рис. 7.** ИК-спектры: 1- базальтовая ткань; 2 – слой ПЭ + БТ с замасливателем + слой ПЭ вторичного; 3 - слой ПЭ + БТ отжиг + слой ПЭ вторичного

Оценку термостойкости полученных материалов проводили методом термогравиметрического анализа.

Разработанные ПКМ характеризуются малыми потерями массы вплоть до 300<sup>0</sup>С (табл.18).

Данные термогравиметрического анализа свидетельствуют о том, что потери массы меньше на 24% для рулонированного материала на основе модифицированной методом отжига БТ, чем не модифицированной.

При применении вторичного ПЭ для получения кровельного ПКМ потери массы, по данным ТГА, снижаются по сравнению с ПКМ на основе первичного ПЭ и составляют 30 и 37% соответственно. Это свидетельствует о протекании процессов структурирования при переработке ПЭ и приводит к более высокой термостойкости, что еще раз свидетельствует об эффективности и целесообразности применения вторичного ПЭ для получения многослойных пленочных материалов.

## Дифференциально-термический анализ разработанных материалов

Состав	Основные стадии де- струкции		Потери массы, % при тем- пературах, °С						E <sub>акт.</sub> , кДж/моль
	$\frac{T_n - T_{к2}}{T_{max}}$ , °С	$\frac{m_n - m_{к2}}{m_{max}}$ %	100	200	300	400	500	600	
2слоя ПЭ + слой БТ + 2слоя ПЭ первичного	<u>160-240</u> 200 <u>330-540</u> 390;470	<u>0-4</u> 2 <u>10-37</u> 18;35	0	2	7	20	37	37	32,95
2слоя ПЭ + слойБТ с отжигом +2слоя ПЭ первичного	<u>170-240</u> 210 <u>340-530</u> 470	<u>0-3</u> 2 <u>8-28</u> 26	0	2	7	15	28	28	36,3
слойПЭ +слой БТ +слойПЭ вторичного	<u>150-240</u> 200 <u>360-530</u> 470	<u>0-4</u> 2 <u>11-30</u> 27	0	2	8	17	30	30	24,8
слойПЭ +слой БТ с отжигом +слойПЭ вторичного	<u>110-250</u> 210 <u>350-520</u> 460	<u>0-2</u> 0 <u>11-28</u> 26	0	0	7	15	28	28	26,9

Базальтовые волокна, в отличие от широко применяемых стеклянных, характеризуются более высокой способностью к кристаллизации и более высоки-

ми термо- и хемостойкостью [41]. ПЭ высокого давления относится к полимерам, содержащих кристаллические (40-60%) и аморфные области.

Результат исследования ПКМ методом рентгеноструктурного анализа (табл.19), показывает, что при совмещении ПЭ пленок с БТ повышается степень кристалличности сформованного БП, что объясняет их повышенную тепло-, термо- и водостойкость.

Таблица 19

## Степень кристалличности БП на основе первичного ПЭ

Композиция	Степень кристалличности, %
ПЭ исходный	54
2слоя ПЭ+ БТ +2слоя ПЭ	66

В последнее время значительно вырос интерес к вопросам защиты окружающей среды от вредных промышленных выбросов, загрязняющих атмосферу. В связи с этим разрабатываются малоотходные технологические процессы с использованием экологически чистых материалов

Учитывая, что БП представляют особый интерес как строительные материалы широкого назначения, проводили изучение их токсичности по выделению газообразных веществ в интервале температур 50 - 100<sup>0</sup>С методом ступенчатой газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл» (Россия).

При воздействии температур > 140<sup>0</sup>С на ПЭ возможно выделение формальдегида и ацетальдегида, содержание которых ГОСТом допускается в количестве 0,05 и 5 мг/м<sup>3</sup> соответственно. При исследовании образцов, изготовленных из первичного и вторичного ПЭ, выделения этих продуктов не обнаружено (рис.8 и 9).

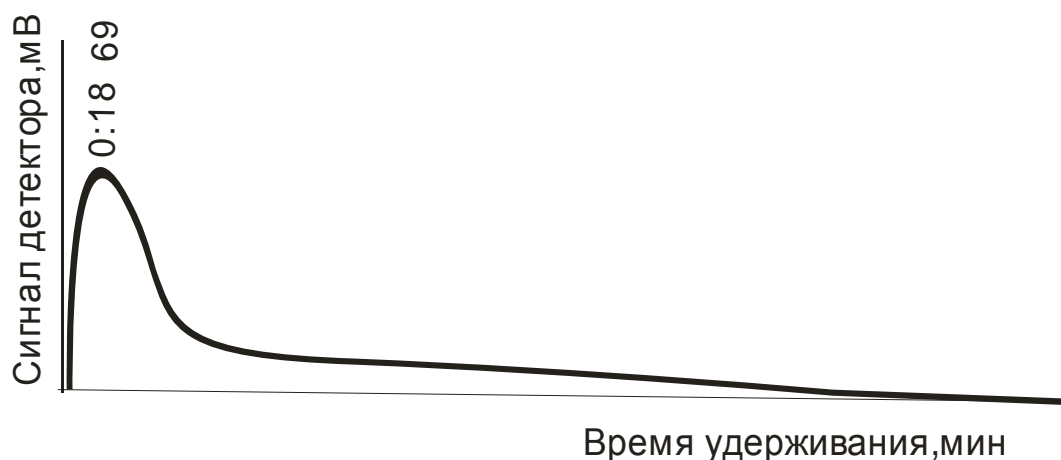


Рис.8. Хроматограмма образца: 2слояПЭпервичного+БТ+2слояПЭпервичного

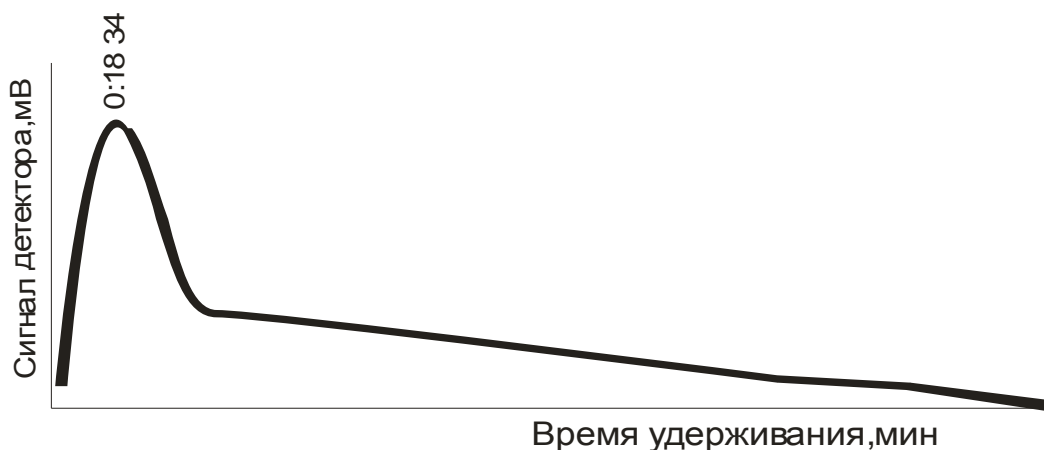


Рис.9.Хроматограмма образца: слой ПЭ вторичного + БТ +слой ПЭ вторичного

Так как ПЭ относится к группе горючих материалов (КИ=17,5), что ограничивает его применение в качестве кровельного материала то, с целью снижения горючести разработанного ПКМ, применялись различные модификаторы, содержащие ингибиторы процесса горения : [фосфогипс (ФГ), (отходы производства), хлорпарафин (ХП 1100)], а также соединения способные разлагаться с выделением негорючих газов - карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ). На лицевую сторону материала насыпали данные соединения, просеивая через сито с размером отверстий 0,063 мм, в количестве 25-30% от массы ПЭ.

При поджигании образцов, закрепленных вертикально, на воздухе в течение 120с пламенем газовой горелки потери массы составляют: для образцов без ис-

пользования модифицирующих добавок – 47% ; при введении : ФГ - 41%, смеси ХП и карбоната кальция - 43%. Кислородный индекс, характеризующий воспламеняемость материалов, увеличивается с 17,5 до 20-21% объем. при введении модифицирующих добавок. Такие показатели горючести не позволяют отнести материалы к классу трудногорюемых. Однако при испытании образцов на скорость распространения пламени по горизонтальной поверхности отмечено отсутствие воспламенения, что позволяет рекомендовать БП в качестве кровельных материалов (ГОСТ 30444-94).

Кровельное покрытие подвержено, воздействию атмосферных осадков в сочетании с температурными изменениями, вредными осадками, выбрасываемые промышленными предприятиями. Поэтому для нормальной эксплуатации кровельных покрытий и сохранения их долговечности большое значение имеет качество кровельных материалов.

Для изучения хемостойкости БП, образцы экспонировались в течение 100 часов в 2н HCl и в 2н NaOH (табл.20).

Таблица 20

Изменение механических характеристик БП после экспонирования в течение 100 ч в агрессивных средах

Композиция	Разрушающее напряжение при растяжении, $\sigma_p$ , МПа		
	исходный	2н HCl	2н NaOH
2слоя ПЭ + слой БТ + 2слоя ПЭ первичного	198	177	174
слой ПЭ + слой БТ + слой ПЭ вторичного	123	110	106

Как видно, прочность БП при экспонировании в водном растворе кислоты снижается на 11%, а в 2н NaOH - 14%, что значительно меньше, чем исходного волокна (потери прочности = 50%) [47]. Следовательно, можно сделать вывод, что защищенные полиэтиленом волокна более хемостойки и в целом повышается устойчивость БП в агрессивных средах.

Для испытания разработанного материала на долговечность образцы экспонировались в условиях внешних воздействий окружающей среды в течение 9 месяцев (табл.21).

Таблица 21

Изменение физико-механических характеристик БП после воздействия окружающей среды в течение 9 месяцев

Слоистая композиция	Вид модификации	Разрушающие нагрузки МПа*	Относительное удлинение, %	Теплостойкость за 2ч., при температуре, °С	Водонепроцаемость за 72ч. при 0,001МПа	Гибкость на бруссе R5мм, при температуре, °С
2слояПЭ+ слойБТ +2слояПЭ первичного	без модификации	152/142	15	100	абсолютная	минус 20
	отжиг за- масливателя	198/187	7			
	посыпка ФГ	198/190	6			
слой ПЭ+ слой БТ+ слой ПЭ вторичного	без модификации	100/93	9			
	отжиг за- масливателя	123/116	6,7			
	посыпка ФГ	123/117	6,5			

\* Примечание: в числителе – разрушающее напряжение до испытания, в знаменателе - разрушающее напряжение после испытания



Анализ данных табл.21, показывает, что воздействие климатических факторов незначительно (от 4,5 до 7%) снижает физико-механические характеристики разработанного материала. Наименьшие потери прочности (4,5%) отмечены для образцов с посыпкой из фосфогипса, это позволяет предположить, что фосфогипс не только понижает горючесть БП, но и защищает от вредного воздействия окружающей среды.

#### **4.2. Технологическая схема производства рулонных материалов**

Предложенная технология предусматривает создание долговечных, экологически чистых и технологичных материалов, что является в настоящее время важнейшей проблемой. Предложенная технология предусматривает максимально полное использование материала при достаточно простом технологическом оформлении.

Компоненты композиции (рис.10) (базальтовая ткань и полиэтиленовая пленка) разматываются с бобин 1-2 соответственно. Базальтовая ткань с бобины 2 поступает в термокамеру 3 для отжига замасливателя. Далее базальтовая ткань и полиэтиленовая пленка поступает на вальцы 4, где подогреваются и в виде непрерывной ленты подаются на питающий зазор четырехвалкового каландра 5. В процессе последовательного прохождения материала межвалковых зазоров каландра формируется рулонированный материал, поступающий на приёмный валок 6. На охлаждающем устройстве барабанного типа 7 температура материала снижается до значений, при которых возможна закатка плёнки в рулон. После охлаждения полимерная плёнка проходит через устройство непрерывного автоматического контроля толщины 8, например, радиационный толщиномер. После обрезки неровных кромок 9 плёнка поступает на многопетлевой компенсатор, с одной стороны, предназначен для согласования непрерывной работы каландровой линии, а с другой, он связан с необходимостью перио-

дической смены бобин на намоточном агрегате 13. Длина рулона определяется счетчиком метража 11, по команде с которого производится поперечная резка пленки 12.

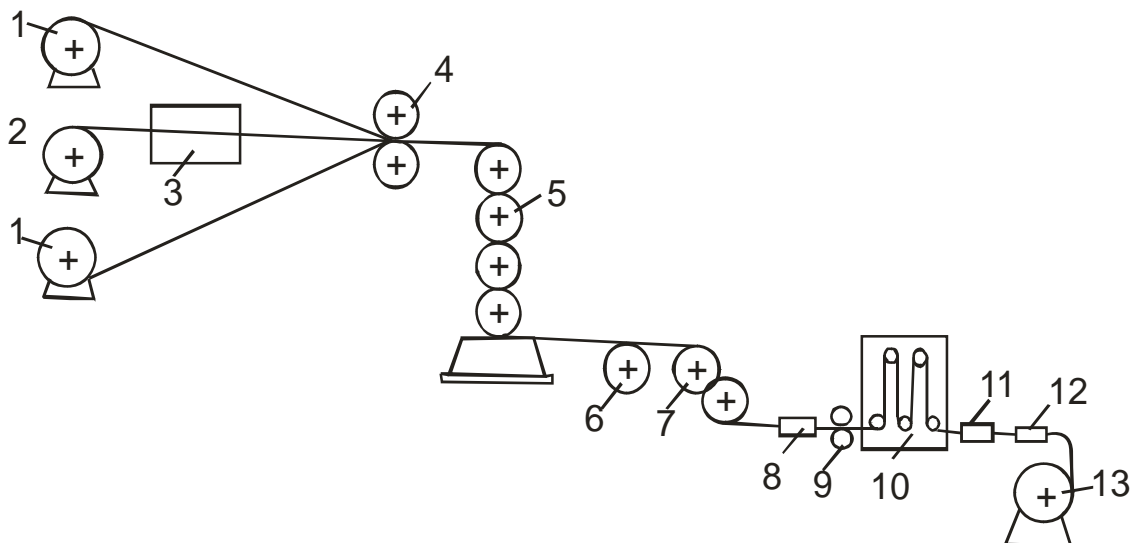


Рис.10. Технологическая схема получения рулонированного базальтопластика

1- бобины с ПЭ пленкой; 2 – бобина с БТ; 3 – термокамера; 4 – направляющие вальцы; 5 – каландр; 6 – приемный валок; 7 – охлаждающее устройство барабанного типа; 8 – устройство автоматического контроля толщины; 9 – устройство обрезки кромок; 10 – многопетлевой компенсатор; 11 – счетчик метража; 12 устройство поперечной резки пленки; 13 – намоточный агрегат.

### 4.3. Изучение сфер использования базальтовой ваты

Особый интерес представляет использование базальтовой ваты для армирования полиолефинов, учитывая ее значительно низкую стоимость и большую доступность.

Формование осуществляется методом прямого прессования при температуре  $+115^{\circ}\text{C}$ , давлении 5 МПа и продолжительности прессования 50с.

В качестве полимерной матрицы использовали полиэтилен ПЭ-15803-020 и полипропилен ПП-01003, как первичные, так и вторичные; в качестве армирующей системы – некондиционную (отработанную) базальтовую вату (производства г.Брянска). Оптимальная степень наполнения полимера базальтовой ватой (БВ) составляла 15% (табл.22). При более высокой степени наполнения полимера БВ повышается дефектность материала и снижаются его прочностные характеристики.

Таблица 22

**Физико-механические характеристики БП на основе первичного ПЭ и ПП, армированных 15% базальтовой ватой**

ПКМ	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Твердость по Бринеллю, МПа
ПЭ	910/990	17/28	20/35	25/44
ПП	920/980	30/49	30/43	33/56

Примечание: в числителе ненаполненный материал; в знаменателе наполненный 15% базальтовой ватой.

Из табл. 23 видно, что все исследуемые физико-механические свойства первичных ПЭ и ПП повышаются при введение в полимерную матрицу 15% базальтовой ваты :  $a_p$  на 63-74%,  $a_n$  на 43-75%, твердость на 69-76%.

Важно, что при использовании в качестве связующего вторичных полиолефинов физико-механические свойства снижаются незначительно (табл.23)

Таким образом, совмещение базальтовой ваты с ПЭ и ПП обеспечивает получение ПКМ с достаточно высокими механическими свойствами, а также

позволяет эффективно использовать в качестве полимерной матрицы вторичные полиолефины и некондиционную базальтовую вату.

Таблица 23

**Сравнительные физико-механические характеристики БП на основе первичного и вторичного ПЭ и ПП, армированных 15% базальтовой ваты**

ПКМ	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Твердость по Бринеллю, МПа
ПЭ	0,99/0,97	28/25	35/32	44/41
ПП	0,98/0,97	49/44	43/40	56/54

Примечание: в числителе первичный ПЭ и ПП, в знаменателе - вторичный ПЭ и ПП, наполненные 15% БВ.

Как видно (табл.23), разрабатываемый материал обладает достаточными физико-механическими свойствами, а по некоторым показателям превосходит отечественные кровельные материалы.

Таким образом, разработанный герметизирующий материал – БП, обеспечивает: высокую прочность, тепло- и звукопроницаемость, достаточную эластичность и морозостойкость, устойчивость к действию влаги, химических сред и др.

Простота использования и ценные свойства разработанного БП позволяют расширить сферу его использования и рекомендовать следующую область применения :

- для герметизации и теплоизоляции на аппаратах и трубопроводах ;
- при создании теплозащитных, звуко- и водонепроницаемых перегородок и панелей в строительстве, автотранспорте, вагостроении и др.;
- в качестве навесов и защитных покрытий в сельском хозяйстве и др. областях.

Сравнительные характеристики разработанного кровельного материала с аналогами

Марка кровельного материала	Тип материала	$\sigma_p$ , МПа	$P_p$ , Н	Относительное удлинение, $\varepsilon$ , %	Гибкость на бруссе при температуре $^{\circ}\text{C}$ на бруссе			Водопоглощение за 24ч, %	Водонепроницаемость при 0,001МПа за 72 ч	Теплостойкость в теч.2 ч., $^{\circ}\text{C}$
					R5 мм	R15 мм	R25 мм			
Требования ГОСТ 30547-97«Материалы рулонные кровельные и гидроизоляционные»	полимерные битумно-полимерные битумные	8 - -	- 294 294	200 - -	-20 - -		- -15 0	2	абсолютная	- +85 +70
Разработанный материал в СГТУ	ПЭ пленка +БТ	198	1540	15-7	-20			1,1	абсолютная	+100
Стеклогидроизол, ООО «Завод Кровельных Материалов» Кострома	СТ, битум	5	735	3	0					+65
Саратмаст, ОАО «Саратовский НПЗ»	СТ, битум		784				0		абсолютная	+85
Саркров, ОАО «Саратовский НПЗ»	битум, СТ битум, СХ		800 300				0 0		абсолютная	+85
Сарфлекс-К, «Саратовский НПЗ»	битум с ТЭП, СТ		300				-25			+85
Экофлекс, «ТехноНиколь» Москва	битум с ТЭП, СТ полиэстер		780 670				-5 -5		абсолютная	+120

Примечание: СБС – стирол-бутадиен-стирол, ТЭП – термоэластопласт, СТ – стеклоткань, СХ – стеклохолст

## Выводы

- Впервые разработана технология БП на основе БТ и ПЭ пленок, обеспечивающая резкое возрастание эксплуатационных характеристик БП по сравнению с битумсодержащими кровельными материалами выпускаемыми в промышленных масштабах.

- Установлено, что сформированные по разработанной технологии БП характеризуются повышенными физико-химическими и механическими свойствами, термостойкостью, хемостойкостью, водонепроницаемостью и долговечностью. Эти ценные свойства привносятся в БП главным образом структурой и химическим составом БТ, ее физическими и механическими характеристиками.

- Доказаны эффективность и целесообразность применения пленок из первичного и вторичного ПЭ (отходы производства) для формирования БП, которые по физико-механическим и химическим характеристикам превышают аналоги на основе битума и стеклоткани.

- Показана целесообразность и эффективность модификации БТ методом отжига замасливателя с поверхности нити, что обеспечивает повышенное взаимодействие компонентов в структуре БП и значительно повышает химические и физико-механические характеристики.

- Установлена возможность признания разработанного БП устойчивым к горению путем применения для посыпки фосфогипса – отхода производства химических удобрений.

- Впервые показана эффективность использования для формирования БП базальтовой некондиционной ваты и вторичных ПЭ и ПП.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поляков, А.В. Состояние и перспективы развития промышленности полиолефинов / А.В. Поляков, В.К. Бадаев. // Пластические массы. - 1990. - №10. – С.11.
2. Топчиев, А.В. Полиолефины – новые синтетические материалы / А.В. Топчиев, Б.А. Кренцель. – М.: Изд-тво АН СССР, 1958. – 102с.
3. Мусифулин, А.Г. Некоторые аспекты эффективного использования пластических масс в народном хозяйстве /А.Г. Мусифулин, В.А. Чернышев // Пластические массы. - 1976. - №8. – С.17-19.
4. Технология переработки полимеров. Основные технологии переработки пластмасс / под ред. В.Н. Кулезнёва, В.К. Гусева. - М.: Химия, 2004. - С. 14 - 17.
5. Чалая, Н.М. Производство и переработка полиолефинов в России / Н.М. Чалая // Пластические массы. – 2005. - №3. – С. 3-8.
6. Максимова, Н.В. Разработка стандартного образца предприятия — прочностные свойства плёнки полиэтиленовой / Н.В. Максимова // Пластические массы.- 2004. - № 5. - С. 43 - 46.
7. Чалая, Н.М. Экструзия : прогрессивные технологии и оборудование в производстве пластмассовой продукции: обзор научно-технического семинара Н.М. Чалая // Пластические массы. - 2005. - №6. – С. 4-6.
8. Гуль, В.Е. Физико-химические основы производства полимерных плёнок / В.Е. Гуль, В.П. Дьяконова. – М.: Химия, 1978. – 279с.
9. Тюганова, М.А. Трудногорючие полиэтилен и полипропилен / М.А. Тюганова, Н.Г. Бутылкина, Н.А. Халтуринский [и др.] // Пластические массы.- 1996. - № 5. - С. 35 - 36.
10. Гуль, В.Е. Технологические основы производства плёночных материалов с жидкокристаллической структурой / В.Е. Гуль // Пластические массы.- 1992. - № 1. - С. 13 - 15.

11. Николаева, Н.Ю. Влияние легирующих добавок на процесс ориентации и свойства ПЭВД / Н.Ю. Николаева, Е.Д. Лебедева, Н.Н. Филиппова // Пластические массы. - 1990.- №9. – С.51-54.
12. Шаровольская, Л.Н. Модификация ПЭ пленок серным ангидридом / Л.Н. Шаровольская, А.А. Дегтярева, А.А. Качан, В.А. Шрубович // Пластические массы. - 1976. - №8. – С.38-39.
13. Данилов, В.Р. Радиационно-модифицированные изделия из полиолефинов / В.Р. Данилов // Пластические массы. – 1999. - №10. – С.10-11.
14. Задорина, Е.Н. Прогнозирование свойств полимерных плёнок с учетом процессов их старения / Е.Н. Задорина, Е.М. Ткачева., Ю.В. Зеленев // Пластические массы.- 1995. - № 1. – С.35 .
15. Тюганова, М.А. Трудногорючие полиэтилен и полипропилен / М.А. Тюганова, Н.Г. Бутылкина, Н.А. Халтуринский [и др] // Пластические массы.- 1996. - № 5. - С. 35 - 36.
16. Муравин, Л.Г. Применение полимерных и комбинированных материалов для упаковки пищевых продуктов / Л.Г. Муравин, М.Н. Толмачева, А.М. Додонов. – М.: Агропромиздат, 1985. – С.53-74.
17. Иваненко, Т.А. Новые многослойные и комбинированные пленочные материалы для упаковки пищевых продуктов / Т.А Иваненко, Л.Б.Гумилевская // Пластические массы. - 1985. - №12. – С.20-21.
18. Каган, Д.Ф. Многослойные и комбинированные пленочные материалы / Д.Ф. Каган, В.Е. Гуль, Л.Д. Самарина. – М.: Химия, 1989. – 287с.15.
19. Яповецкий, А.В. Буылки из ПЭВП - прорыв на рынке упаковки молока / А.В. Яповецкий, В.Д. Альперин // Химическая промышленность.- 2002. - № 7. - С. 59 - 60.
20. Лисагорский, В.В. Полиэтиленовая упаковка молока / В.В Лисагорский // Молочная промышленность.- 2003. - № 3. – С.69.
21. Воробьев, В.А. Основы технологии строительных материалов из пластических масс / В.А Воробьев. – М.: Высшая школа, 1975. – С.255-237.



22. Котович, И.Н. Резервы повышения экологической чистоты и экономической эффективности применения ПЭ - плёнки в защищённом грунте / И.Н. Котович // Пластические массы.- 1991. - № 2. - С. 19-20.

23. Минич, А.С. Способы измерения интенсивности люминесценции фотокорректирующих ПЭ - плёнок сельскохозяйственного назначения / А.С. Минич, В.С. Райда., Р.А. Майер, А.П. Баталов // Пластические массы.- 1992. - № 6. - С.59-60.

24. Акутин, М.С. Материалы повышенной прочности на основе полиолефинов и полиамидов с регулируемой структурой / М.С. Акутин, М.Л. Кербер, Е.Д. Лебедева, Т.П. Кравченко// Пластические массы.- 1992. - № 4. - С. 10 - 22.

25. Применение плёночных материалов в медицине / В.Е. Гуль // Полимерные плёночные материалы. - М.: Изд-во Химия, 1976. - С. 97 - 99.

26. Такахаси, Г. Пленки из полимеров: пер. с яп. / Г. Такахаси . –Л.: Химия, 1971. – 151с.

27. Холмс-Уолкер, В.А. Переработка полимерных материалов: пер с англ./ В.А. Холмс-Уолкер. – М.: Химия, 1979. – 304с.

28. Шембель, А.С. Сборник задач и проблемных ситуаций по технологии переработки пластмасс /А.С. Шембель, О.М. Антипина.- Л.: Химия, 1990. – 272с.

29. Бортников, В.Г. Производство изделий из пластических масс: уч.пособие для вузов. / В.Г. Бортников. - Казань: Дом печати.- Т.2. - 2002. -399 с.

30. Производство изделий из полимерных материалов: уч. пособие / В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов [и др.] - СПб.: Профессия, 2004. - 464с.

31. Основы технологии переработки пластмасс: учебник для вузов / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев [и др.] - М.: Химия, 2004. - 600с.

32. Завгородний В.К. Оборудование предприятий по переработке пластмасс / В.К. Завгородний, Э.Л. Калинин, Е.Г. Махаринский. - Л.: Химия, 1972. – 463с.

33. Головкин, Г.С. Совмещение волокнистых наполнителей с термопластичными связующими / Г.С. Головкин // Пластические массы.- 1984. - №12. – С.23-25.

34. Шадчина, З.М. Базальтопласты – перспективные конструкционные материалы / З.М. Шадчина, В.В. Огороков, Е.Б. Тростянская // Новые материалы и технологии машиностроения: тез. докл. науч.-техн. конф., Москва, 18-19 нояб. 1993г. – М., 1993. – С.89

35. Наполнители для полимерных композиционных материалов : пер. с англ. под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия. – 1981. – 736с.

36. Имамутдинов М. Эффект «грязного» стекла /М. Имамутдинов, Г. Переходцев // Эксперт. – 2001.- №37. –С.64-67.

37. Андреевская, Г.Д. Адгезия эпоксидных смол к волокнам из базальта / Г.Д. Андреевская, Ю.А. Горбаткина, И.Д. Ладыгина // Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков: сб. науч. тр.- М.: Наука, 1966. – С.80-83.

38. Свойства расплавов основных магматических пород Украины и волокон на их основе / В.А. Дубровский, М.Ф. Махова, В.А. Рычко [и др.] // Волокнистые материалы из базальтов Украины: сб. статей. – Киев: Наукова думка, 1971.- С. 5-12.

39. Мясников, А.А. Выбор состава горных пород для получения волокон различного назначения /А.А. Мясников, М.С. Асланова // Стекло и керамика. - 1965. - №3. - С.12-15.

40. Земцов, А.Н. Базальтовые волокна в промышленности и природе /А.Н.Земцов, Е.Н. Граменицкий, А.М.Батанова // Современная экспериментальная минералогия: тез. докл. науч.- практ. конф., Черногоровка, Моск. обл., 2-4 окт. 2001г.- Черногоровка, 2001. - С.75-78.

41. Джигирис, Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий / Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 416с.
42. Уваров, А.С. Технология изготовления базальтового волокна и изделий на его основе / А.С. Уваров // Строительные материалы. - 1998. - №5. - С.4-5.
43. Пат.2105734 РФ МКИ 6 С 03 В 37/06. Способ получения супертонких базальтовых волокон / Н.В. Угреньев, Т.И. Войнаровская. - №95102508/03; заявлено 24.02.95; опубл.27. 02.98 // Изобретения. – 1998. - №6. – С.212.
44. А.с. 1821446 СССР, МКИ 5 С 03 В 37/06. Установка для производства базальтового волокна / Г.П. Исупов, О.А. Ермолаева, Л.В. Тимофеев (СССР). № 4921760/33; заявлено 26.03.91; опубл. 15. 06.93 // Изобретения. - 1993. - №22. - С.59.
45. Пат. 2118300 РФ, МКИ 6 С 03 В 37/06. Способ получения базальтового волокна и устройство для его осуществления / Л.Г. Асланова. - № 96122192/03; заявлено 19.11.96; опубл. 27.08.98 // Изобретения. – 1998. - №24. –С.212.
46. Соколинская, М.А. Базальтоволокнистые наполнители для композиционных материалов / М.А. Соколинская // Композиционные материалы и их применение в народном хозяйстве: тр. II Всесоюзной конф., Ташкент, 7-8 нояб., 1986. - Ташкент, 1986. - С.42-47.
47. Тростянская, Е.Б. Базальтопласты / Е.Б. Тростянская, Ю.В. Кутырев // Пластические массы. - №11. – С.44-46.
48. Соколинская, М.А. Прочностные свойства базальтовых волокон / М.А.Соколинская, Л.К.Забава, Т.М.Цибуля [ и др.] // Стекло и керамика. – 1991. - №10. – С.8-9.
49. Гужавин, О.В. Получение непрерывного волокна из базальта / О.В. Гужавин, С.В. Городецкая // Волокнистые материалы из базальтов Украины: сб. статей. – Киев, 1971. – С.5-12.
50. Тропинина, Л.В. Новые ткани из базальтовых волокон / Л.В. Тропинина, Г.Г. Васюк, В.Л. Корнюшина [и др.] // Химические волокна. - 1995. - №1. – С.60-61.

51. Карпова, Т.Я. Структура и технологический режим получения жгутовых тканей из базальтового волокна / Т.Я. Карпова // Волокнистые материалы из базальтов Украины : сборник статей. – Киев: Техника, 1971. – С.52-54.

52. Базальтовое непрерывное волокно / Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова, В.Д. Горбинская [и др.] // Стекло и керамика. – 1983. №9. – С.14-16.

53. Тутаков, О.В. Текстильная переработка базальтовой непрерывной нити, покрытой поливинилацетатной эмульсией / О.В. Тутаков, А.О. Тутаков [и др.] // Химические волокна. – 1992. - №6. – С.52-53.

54. Дубровский, В.А. Некоторые области применения базальтового штапельного волокна / В.А. Дубровский, М.Ф. Махова, В.А. Рычко [и др.] // Волокнистые материалы из базальтов Украины; сб. статей. - Киев, 1971. - С. 21-28.

55. Дубровский, В.А. Базальтовая вата – эффективный хладо- и теплоизоляционный материал / В.А. Дубровский, М.Ф. Махова // Стекло и керамика. - 1966. - №8. - С.17-19.

56. Дерикот, Л.З. Зависимость коэффициента теплопроводности базальтовой ваты от объемного веса / Л.З. Дерикот // Теплофизические свойства веществ: сб. статей. - Киев, 1966. – С.32-37.

57. Джигирис, Д.Д. Акустические гипсовые плиты, армированные и заполненные базальтовыми волокнами / Д.Д. Джигирис, М.Ф.Махова, Н.П. Гребенюк [и др.] // Строительные материалы. – 1975. - №7.- С.20-22.

58. Смерницкий, В.П. Трубы из базальтопластика для систем горячего водоснабжения / В.П. Смерницкий, Б.Е. Щербаков // Перспективные материалы. – 1999. - №3. – С.21-24.

59. Кабанов, С.С. Базальтопластиковые трубы / С.С. Кабанов, Э.Л. Губарь // Химическая технология. - 1994. - №2. - С.45-51.

60. Арматура из базальтопластов для бетонных конструкций / В.В.Окороков, Е.Б. Тростянская, З.М. Шадчина [и др.] // Пластические массы. - 1991. - №3. - С.61-62.

61. Пат.2054508 РФ, МКИ 6 С 04 В 5/07. Стержень для армирования бетона /Л.Г.Асланова. - №93047900/33; заявлено 14.10.93; опубл. 20.02.96 // Изобретения. - 1996. - №5. - С.177.

62. Композиционные материалы на основе базальтовых волокон и их применение в народном хозяйстве / М.А.Соколинская, В.Д. Горбинская, Е.Б. Тростянская [и др.] // II Всесоюзная конф. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве: тез. докл., Ташкент, 28-30 сент.1983г. - Ташкент, 1983. - С.103-104.

63. Иманкулова, А.С. Текстильный материал из базальта как армирующая основа в композитах / А.С.Иманкулова, Н.К. Турусбекова // Научный альманах. Текстильная промышленность. - 2005. - №7- 8. - С.26-28.

64. Теплоизоляционные плиты на основе базальтового супертонкого волокна / Д.Д. Джигирис, Ю.Н. Демьяненко, М.Ф. Махова [и др.] // Строительные материалы. - 1976. - №9. - С.30.

65. Джигирис, Д.Д. Основы технологии получения базальтовых волокон и их свойства / Д.Д. Джигирис, М.В. Махова. М.: Химия, - 2000. – 520с.

66. Огарышев, С.И. Базальтовое волокно - ценный материал из природного камня / С.И. Огарышев // Базальтовая вата: история и современность: сб. материалов. - Пермь, 2003. – С.85-89.

67. Базальтовые теплоизоляционные шнуры / Д.Д. Джигирис, В.И. Денисенко, П.П. Козловский [и др.] // Строительные материалы. - 1976. - №9. -С.30.

68. Боборов, Ю.Л. Долговечность теплоизоляционных минераловатных материалов / Ю.Л. Боборов. –М.: Стройиздат, 1987. - 168с.

69. Земцов, А.Н. Строительная теплоизоляция и энергосбережение / А.Н. Земцов, И.Л. Николаева // Базальтовая вата: история и современность: сб. материалов. - Пермь, 2003. - С.69-71.

70. Тобольский, Г.Ф. Минераловатные утеплители и их применение в условиях сурового климата / Г.Ф. Тобольский, Ю.Л. Бобров. – Л.: Стройиздат, 1981. - 176с.

71. Румянцев, В.А. Многослойная теплоизоляционная система «Шуба плюс» / В.А. Румянцев, В.Н. Овчинников, В.А. Белов // Строительные материалы. - 1998. - №9. - С.11.

72. Пат. 2102350 РФ, МКИ 6 С 04 В 26/02. Теплоизоляционный материал / В.И. Божко, О.М. Яценко, Л.В. Тимофеев. - №96101422; заявлено 10.01.96; опубл. 20.01.98 // Изобретения. - 1998. - №2. - С.248.

73. Земцов, А.Н. Минеральная вата на основе горных пород. Перспективы развития производства и применения в гражданском строительстве / А.Н. Земцов // Базальтовая вата: история и современность. - Пермь, 2003. - С.41.

74. Баштанник, П.И. Базальтопластики антифрикционного назначения на основе полипропилена / П.И.Баштанник, В.Г.Овчаренко // Механика композитных материалов. – 1997. - Т.33, №3 - С.417-421.

75. Баштанник, П.И. Влияние параметров комбинированной экструзии на механические свойства базальтопластиков на основе полипропилена / П.И. Баштанник, В.Г. Овчаренко, Ю.А. Бут // Механика композитных материалов. – 1997. – Т.33, №6. – С.845-850.

76. Соколинская, М.А.Свойства базальтопластиков и перспективы их применения / М.А. Соколинская, Л.К. Забава, В.В. Борисов // <http://www.basaltfibre.com/library/articles/svoystva2.htm>.

77. Третьяков, А.О. Влияние поверхностной обработки БВ уротропином на механические свойства полимерной композиции / А.О. Третьяков // Химическая промышленность. - 2005. - №11. – С.551-555.

78. Могилевский, В.Д. Полифункциональные изоляционные рулонные материалы / В.Д.Могилевский, Я.И. Зельманович, В.М. Иванов [и др.] // Строительные материалы. – 2002.- №12. - С.21-23.

79. Мазалов, А.Н. Некоторые нормативно-технические вопросы применения, оценки и выбора кровельных и изоляционных материалов / А.Н.Мазалов, А.М.Сергеев // Строительные материалы. - 2002. -№12. - С.24-26.

80. Елфимов, А.И. Состояние и перспективы развития производства кровельных материалов на период до 2005г. / А.И. Елфимов // Строительные материалы. - 1999. - №12. - С.16-17.
81. Валиев, Д.А. Экономический аспект выбора материалов для ремонта кровель / Д.А Валиев // Строительные материалы. - 2002. - №12. - С.17-18.
82. Попов, К.Н. Современные кровельные материалы / К.Н. Попов, М.Б. Кацко // Строительные материалы. - 1999. - №12. – С.5-6.
83. Соколовский, В.Т. Изоляционные работы / В.Т. Соколовский. – Л.-М.: Стройиздат, 1966. - 269с.
84. Попченко, С.Н. Справочник по гидроизоляции сооружений / С.Н. Попченко. – Л.: Стройиздат, 1975. – 230с.
85. Белевич, В.Б. Справочник кровельщика /В.Б. Белевич, Г.Н. Бурмистров. – М.: Высшая школа, 1995. – 207с.
86. Комар, А.Г. Строительные материалы и изделия / А.Г Комар. - М.: Высшая школа, 1983. – С.424-432.
87. Сокова, С.Д. Потенциальные возможности устройства и ремонт кровель и технологические решения по выбору кровельных материалов / С. Д. Сокова // Строительные материалы. - 1996. - №11. - С.2-4.
88. Технология строительного производства: справочник / под. ред. С.Я.Луцкого, С.С. Атаева, Л.И.Бланк [и др]. – М.: Высшая школа, 1991. - 384с.
89. Пат. 2263186 РФ, МПК 7 Е 04 В 1/62, В 32 В 11/00. Изоляционный материал /Я.И.Зельманович, В.Д.Могилевский (РФ) - №2004105796/03; Заявлено 27.02.2004; Опубл. 27.10.2005 // Изобретения.- 2005. - №30. – С.733-734.
90. Гликин, С.М. Потенциальный срок службы кровель из полимерных материалов на основе СКЭПТ / С.М. Гликин, А.В.Пешкова // Строительные материалы. - 2003. - №12. - С.2-5.
91. Могилевский, В.Д. Система показателей качества битумных гидроизоляционных материалов и покрытий на их основе / В.Д.Могилевский, Я.И.Зельманович // Строительные материалы. - 2003. - №12. - С.9-11.

92. Горелов, Ю.А. Перспективные материалы кровельной компании «ТехноНИКОЛЬ» / Ю.А. Горелов // Строительные материалы. - 2002. - №12. - С.16-17.
93. Никифоров, И.А. Устройство кровли из рулонных материалов / И.А. Никифоров. - М.: Стройиздат, 1981. - 141с.
94. Бурмистров, Г.Н. Кровельные материалы / Г.Н. Бурмистров. - М.: Стройиздат, 1984. - 145с.
95. Воробьев, В.А. Основы технологии строительных материалов из пластических масс / В.А. Воробьев. – М.: Высшая школа, 1975. – 280с.
96. Шульженко, Ю.П. Полимерные кровли – основные проблемы и опыт применения / Ю.П. Шульженко // Строительные материалы. - 2002. - №12. - С.2-
97. Гаплъ, Л. Пластмассы в строительстве: пер с чеш. / Л. Гаплъ. - М.: Стройиздат, 1969. – С.218.
98. Гуца, Е.В. Полимерные мембраны компании «Sika-Trokal AG» для гидроизоляции в строительстве / Е.В. Гуца // Строительные материалы. - 2002. - №12. - С.14-15.
99. Селефоненков, В.Е. Полимерные мембраны – новые горизонты / В.Е. Селефоненков, В.М. Оськин // Строительные материалы. - 2002. - №12. - С.12-13.
100. Струсевиц, В.Д. Высокообъемные ткани - основа гидроизоляционных материалов / В.Д. Струсевиц // Строительные материалы. - 1998. - №11. - С.38.
101. Вихрев, С. Материалы для повышения качества мягких кровель / С.Вихрев, С. Репин // Стройка. - 2000. - №40.- С.3.
102. Рыбьев, И.А. Технология гидроизоляционных материалов / И.А. Рыбьев. – М.: Высшая школа, 1964. – 301с.
103. Новиков, В.У. Полимерные материалы для строительства / В.У. Новиков. - М.: Высшая школа, 1995. – 448с.



104. Шульженко, Ю.П. К вопросу о долговечности кровель / Ю.П. Шульженко // Строительные материалы. - 2003. - №12. - С.4-11.
105. Бондарь К.Я. Полимерные строительные материалы: справочное пособие / под. ред. А.Г.Зайцева. - М. Стройиздат, 1974. – 271с.
106. Куприянов, В.Н. Пленочно-тканевые материалы для строительных конструкций: учебное пособие / В.Н Куприянов. – Казань: КИСИ, 1989. - 93с.
107. Блинов, Ю.И. Тентовые конструкции / Ю.И Блинов. – М.: Знание, 1985. – 48с.
108. Хакимуллин, Ю.Н. Эксплуатационная долговечность кровельных материалов из эластомеров / Ю.Н. Хакимуллин, Р.Г. Набиуллин, А.М. Сулейманов [и др.] // Строительные материалы. – 1998. - №11. – С.34.
109. Бацагин, В.С. Инверсионные кровли и материалы для их устройства / В.С. Бацагин // Строительные материалы. – 2002. - №12. – С.10-11.
110. Повилайтене, И. Геосинтетические материалы в строительстве и ремонте автомобильных и железных дорог / И. Повилайтене, Р. Огинскас // Строительные материалы. – 2005. - №10. – с.74-75.
111. Бек-Булатов, А.И. Применение Styrodur<sup>®</sup> С в автодорожном строительстве / А.И. Бек-Булатов // Строительные материалы. – 2000. - №12. – с.22-23.
112. Родькин, А.П. Геосинтетические материалы для дорожного строительства / А.П. Родькин // Строительные материалы. – 2000. - №12. – с.24-26.
113. Паулик, Е. Дериватограф / Е.Паулик, Ф.Паулик, М.Арнолд. - Будапешт: из-во Будапештского политех. ин-та. - 1981.-21 с.
114. Пилоян, О.Г. Введение в теорию термодинамического анализа. - М.: Наука, 1964. - 269с.
115. Тарутина, Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И.Тарутина, Ф.О. Позднякова. – Л.: Химия, 1986. – 248с.
116. Рабек, Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2-х частях. Ч.2. / Под ред. В.В.Коршака; пер с англ. Я.С.Выгодский. - М.: Мир, 1983. - 480с.