

На правах рукописи



Барахтенко Вячеслав Валерьевич

**СТРОИТЕЛЬНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ
НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И
ЗОЛЫ УНОСА ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ**

Специальность: 05.23.05– Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный технический университет» на кафедре обогащения полезных ископаемых и инженерной экологии имени профессора С.Б. Леонова

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
ЗЕЛИНСКАЯ Елена Валентиновна

Официальные оппоненты: **МАТВЕЕВА Лариса Юрьевна**, доктор технических наук, профессор, ФГУП «Ордена Ленина и Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева» (ФГУП «НИИСК»), ведущий сотрудник, ученый секретарь, г. Санкт-Петербург;

Кравченко Татьяна Петровна, кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», ведущий научный сотрудник кафедры технологии переработки пластмасс, г. Москва

Ведущая организация: **ФГБОУ ВПО "Московский государственный строительный университет"**

Защита диссертации состоится 24 июня 2014 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д **212.223.01** при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» по адресу: 190005, Санкт-Петербург, ул. 2-я Красноармейская, д. 4, зал заседаний диссертационного совета (аудитория 219).

Тел./Факс: (812) 316-58-72; E-mail: rector@spbgasu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» и на сайте <http://dis.spbgasu.ru/specialtys/personal/barahtenko-vyacheslav-valerevich>

Автореферат разослан «___» апреля 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук,
профессор

Казаков Юрий Николаевич

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. В условиях роста объемов строительства жилья возрастает потребность в обеспечении строительной индустрии высокоэффективными, экологически чистыми и относительно дешевыми строительными материалами. Необходимо, чтобы разрабатываемые материалы отвечали современным требованиям пожарной и экологической безопасности. Другой важной проблемой требующей срочного решения, является накопление отходов производства и потребления. Использование минеральных и полимерных отходов производства, как сырья для предприятий строительного комплекса является экономически целесообразным и технически оправданным. Однако, чтобы новые материалы являлись конкурентоспособными, необходима оптимизация составов полимерно-минеральных композиций и технологических режимов их переработки для получения строительных материалов заданного качества. Данная работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № 02.740.11.5080 «Разработка новых материалов на основе использования крупнотоннажных отходов») и при поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)» ГЗ № 3.2091.2011 от 11.01.12 г.

Степень разработанности темы исследования. Теоретическими основами работы стали исследования российских ученых, посвященных проблеме вовлечения промышленных отходов в производство строительных материалов: Пухаренко Ю.В., Тихонова Ю.М., Хозина В.Г., Огрель Л.Ю., Клесова А.А., Симонова-Емельянова И.Д., Шутова Ф.А., Низамова Р.К., Абдрахмановой Л.А.

Цель и задачи исследования.

Цель исследования – разработка составов композиций и технологических параметров процесса экструзии для производства группы высоконаполненных золой уноса теплоэлектростанций полимерно-минеральных строительных материалов и изделий с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Задачи исследования:

1. Обоснование целесообразности использования золы уноса в качестве наполнителя для производства полимерно-минеральных строительных материалов.
2. Оптимизация составов полимерно-минеральных материалов с высоким наполнением поливинилхлорида (ПВХ) золой уноса теплоэлектростанций (ТЭЦ).
3. Оптимизация технологических параметров производства строительных изделий из высоконаполненной золой уноса полимерно-минеральной композиции.
4. Исследование влияния наполнения на структуру полимерно-минеральных композиционных материалов.
5. Изучение свойств высоконаполненных полимерно-минеральных композиционных материалов и изделий из них.

6. Изучение рынка потребления полимерных композиционных строительных материалов и изделий – террасной доски и монтажной лаги с учетом экономических показателей производства и условий рынка (Анализ конкурентоспособности нового материала).

Объектом исследования являются полимерно-минеральные композиты (ПМК) на основе отходов ПВХ и зол уноса ТЭЦ.

Предметом исследования являются составы полимерно-минеральной композиции со сверхвысоким наполнением ПВХ золой уноса, технологические параметры экструзионной технологии получения изделий из разработанных композиционных материалов, физико-технические и потребительские характеристики полученной продукции.

Научная новизна исследований

1. Установлено влияние характеристик золы уноса ТЭЦ: химического состава, распределения частиц по размерам, величины удельной поверхности, характера упаковки частиц, влажности на свойства наполненного строительного композитного материала на основе ПВХ.

2. Впервые разработаны составы сверх высоконаполненных полимерно-минеральных композитов на основе ПВХ с содержанием до 170 массовых частей золы уноса на 100 массовых частей поливинилхлорида, из которых получены конкурентоспособные строительные изделия, превосходящие аналоги по прочности, твердости, ударной вязкости, влагостойкости, пожаробезопасности.

3. Определены закономерности изменения технологических характеристик экструзионного процесса (температура, давление) получения новых строительных изделий из композита на основе ПВХ в зависимости от степени наполненности золой уноса: увеличение степени наполнения минеральной составляющей на 10% приводит к увеличению температуры экструзии на 10 °С и давления на 9 МПа.

4. Установлено наличие слоистой структуры и развитого пограничного слоя полимерной матрицы на частицах золы уноса металлической природы, представляющего собой шипообразную оболочку из молекул ПВХ, с размерами глобулярных образований - шипов ~ 250-2000 нм.

Методологической основой диссертационного исследования послужили основные положения строительного материаловедения в области полимерных композиционных материалов с учетом современных тенденций в части ресурсо- и энергосбережения, в процессе выполнения работы применялись методы исследований: гамма-спектрометрия для изучения элементарного состава золы и образцов ПМК, микроскопия для исследования структуры материала, динамический механический анализ (ДМА) для выявления влияния состава композиции на качество получаемых материалов, физико-механические испытания, определение пожаробезопасности.

Область исследования соответствует требованиям паспорта научной специальности ВАК: 05.23.05 – Строительные материалы и исследования, а именно: п. 7. «Разработка составов и принципов производства эффективных

строительных материалов с использованием местного сырья и отходов промышленности».

Практическая ценность и реализация результатов исследований.

1. Получена серия строительных материалов на основе отходов энергетики (золы уноса ТЭЦ), используемых в качестве наполнителя, и ПВХ – в качестве связующего. Полученные материалы отличаются от аналогичных повышенной огнестойкостью и влагостойкостью, низким коэффициентом линейного теплового расширения, более низкой себестоимостью.

2. Разработан технологический регламент, в соответствии с которым выпущена экструзионным методом опытно-промышленная партия террасной доски и монтажной лаги из новых сверх высоконаполненных композитов.

3. Предложен способ совместной утилизации отходов энергетики (золы уноса ТЭЦ) и отходов ПВХ, который защищен «ноу-хау» и патентом РФ № 2469976. По результатам исследований создано опытное производство террасной доски из разработанных сверх высоконаполненных композитных материалов.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференции-семинаре «Инновационные технологии использования золошлаковых материалов в стройиндустрии и дорожном строительстве», Иркутск, 2010 г.; Международной конференции GPES 2010 Global Plastics Environmental Conference 2010 Orlando, Florida, USA, 2010 г.; III Международном научно-практическом семинаре «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», г. Москва, 2010 г.; Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести», Вологда, 2011 г.; Международном совещании «Плаксинские чтения», Верхняя Пышма 2011 г.; Всероссийской научно-практической конференции «Ресурсоэнергосбережение, Экологические чистые технологии», Иркутск, ИрГТУ, 2011; Международном интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии» УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, г. Екатеринбург, 2011 г., V Всероссийский инновационный молодежный конвент. Москва, «Сколково», 2012 г.; Межрегиональной научно-исследовательской конференции «Молодые инноваторы Байкальского региона» 2013 г. Иркутск.

Публикации. Результаты работы нашли отражение в 30 научных публикациях общим объемом 12 п.л., лично автором – 3 п.л., из них 8 работ в изданиях перечня ВАК, ноу-хау, патент на изобретение № 2469976.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключение и приложений, содержит 236 страниц текста, в том числе 57 рисунков, 47 таблиц, список литературы из 139 наименований.

Личный вклад автора. Формулировка идеи, цели и задач исследования, проведение аналитического обзора научно-технической информации, выполнение экспериментальных и теоретических исследований по изучению

состава и свойств отходов и разработке технологического процесса производства ПМК, внедрение процесса получения группы композитов в производство, изучение физико-технических характеристик разработанных материалов строительного назначения обсуждение результатов и формулировка выводов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулирована проблема и обоснована актуальность проводимых исследований, приведена краткая характеристика научной новизны и практической значимости работы.

В первой главе проведен анализ перспектив применения полимерных материалов в строительстве, преимуществ и недостатков полимерных композиционных материалов. Показана эффективность использования отходов в строительной индустрии, в том числе применения золы уноса в качестве наполнителя для композиционных материалов. Проанализированы условия применимости золы уноса в качестве наполнителя ПВХ-композиции.

Во второй главе представлены результаты анализа состава и характеристик углей Иркутской области и свойств золы уноса. Определено соответствие характеристик зол уноса основным критериям их применимости как наполнителей для производства ПМК. Доказана экспериментальным путем возможность использования золы в ПМК. В качестве технологии производства выбран процесс экструзии. Изложены результаты апробирования технологии получения новых материалов с наполненностью 10 - 25%.

В третьей главе сформулированы основы технологии методом экструзии промышленного производства новых высоконаполненных строительных материалов на основе ПВХ и золы уноса. Разработана технологическая схема производства строительных изделий – террасной доски и лаги. Оптимизированы режимы технологического процесса экструзии ПМК с наполнением золой уноса до 60% с целью получения композиционного материала с заданными свойствами. Установлены зависимости между составом композиции и технологическими параметрами процесса экструзии.

В четвертой главе определены свойства террасной доски из полученных ПМК, в том числе: физико-механические и эксплуатационно-технические характеристики, химический состав, морфология структуры, температура стеклования композита, пожарная безопасность.

Пятая глава посвящена маркетинговым исследованиям предлагаемых на рынок новых материалов. Представлены его конкурентные преимущества по сравнению с отечественными и зарубежными аналогами. Определены перспективы широкого спектра применения изделий из разработанного ПМК.

II. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ДИССЕРТАЦИИ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

1. Установлено влияние характеристик золы уноса ТЭЦ: химического состава, распределения частиц по размерам, величины удельной поверхности, характера упаковки частиц, влажности на свойства наполненного строительного композитного материала на основе ПВХ.

Возможность использования остатка от сжигания углей на ТЭЦ, а именно сухой золы уноса, для изготовления композиционных строительных материалов с полимерным связующим была показана нами в процессе проведения экспериментальных исследований.

С целью выработки критериев применимости золы для композиционного материала был проведен анализ состава и свойств зол уноса с различных ТЭЦ, полученных при сжигании различных типов углей и их влияния на свойства высоконаполненного композитного материала на основе ПВХ.

Лабораторные исследования позволили установить значения основных характеристик зол уноса, определяющие возможность использования их для производства строительных материалов. Основные критерии выбора наполнителя в ПМК: химический состав; форма частиц; распределение частиц по размерам; удельная поверхность; насыпная и истинная плотность наполнителя; а также, используемая зола должна иметь паспорт и соответствовать СанПиН 2.6.1.2523-09 (п.5.3.4.), НРБ-99/2009; влажность золы не должна превышать 0,5%.

Проведенные в сертифицированных лабораториях исследования подтверждают соответствие зол по химическому составу и классу опасности (отсутствие высоких концентраций тяжелых металлов), а также по принадлежности к I классу радиационной безопасности. Все изученные характеристики исследуемых зол уноса, взятых с разных ТЭЦ Иркутской области, указывают на принципиальную возможность использования данных отходов для производства нового материала. Применение золы в качестве сырья в стройматериалах способствует улучшению их физико-механических характеристик: прочности, твердости, плотности, пожаробезопасности; снижению стоимости материала и нагрузки на окружающую среду в результате утилизации отхода. В соответствии с описанными требованиями для получения ПМК, и с целью утилизации отходов, были использованы:

- для апробации возможности применения в качестве наполнителя в ПМК золы уноса ТЭЦ – 7 (ТИ и ТС ТЭЦ-6, г. Братск) и Усть-Илимской ТЭЦ;
- в дальнейших исследованиях по оптимизации составов для промышленной технологии – зола ТЭЦ-9 (г. Ангарск).

2. Впервые разработаны составы сверх высоконаполненных полимерно-минеральных композитов на основе ПВХ с содержанием до 170 массовых частей золы уноса на 100 массовых частей поливинилхлорида, из которых получены конкурентоспособные строительные изделия, превосходящие аналоги по прочности, твердости, ударной вязкости, влагостойкости, пожаробезопасности.

В процессе разработки промышленной технологии получения ПМК использовалась смесь первичного ПВХ и отходов от производства оконных профилей. В качестве базовых аддитивов (БА, добавок для облегчения переработки и качества полученного профиля) использовались: компаунд стабилизатор-смазка (двухосновный фосфит свинца) для повышения термостабильности и стойкости к свету; модификаторы перерабатываемости

(хлорированный полиэтилен, смесь акриловых сополимеров), модификатор ударопрочности (сополимеризат метилметакрилата со стиролом, бутадиеном и акрилатом); внешняя смазка (стеариновая кислота). Помимо БА использовались вспенивающий агент (ВА) - азодикарбонамид, пигмент (П) – красный железистый оксид и пластификатор (Пл) – диоктилфталат, дибутилфталат. Количество БА не менялось и составляло 14 массовых частей на 100 частей ПВХ. Количество золы уноса (ЗУ) в композициях: 30, 40, 55 и 60%. Состав композиций; первые образцы: **ПМК 1** – БА, ВА, 25% ЗУ; **ПМК 2** – БА, ВА, Пл, 25% ЗУ; **ПМК 3** – БА, ВА, Пл, 25%; **ПМК 4** – БА, ВА, 25 % ЗУ; **ПМК 5** – БА, 25% ЗУ; после оптимизации режимов: **ПМК 6** – БА, П, 30% ЗУ; **ПМК 7** – БА, П, 40% ЗУ; **ПМК 8** – БА, ВА, П, 40% ЗУ; **ПМК 9** – БА, П, Пл, 40% ЗУ; **ПМК 10** – БА, ВА, П, Пл, 40% ЗУ; **ПМК 11** – БА, П, 55% ЗУ; **ПМК 12** – БА, 60% ЗУ.

В результате оптимизации технологии промышленного производства террасной доски **ПКМ** определены параметры процесса экструзии (табл. 1).

Таблица 1

Технологические параметры экструзии

№ рецептуры		6	7 (ТД)	8	9	10	11	12
Температура зон экструдера, °С	1	141	146	139	148	148	165	170
	2	143	149	143	150	150	167	173
	3	146	151	146	152	152	170	176
	4	148	153	158	154	154	172	179
Температура адаптер, °С		156	159	156	150	150	164	167
Температура фильеры, °С		156	162	156	160	160	156	165
Обороты шнеков, об/мин		21,1	20,1	21,1	20,3	18	8,2	16
Обороты дозатора об/мин		16,4	15,7	16,4	16,2	14,7	6,7	13,1
Скорость выхода профиля, м/мин		0,57	0,61	0,57	0,52	0,46	0,2	0,41
Давление массы расплава, МПа		6,9	7,3	7,25	1,1	1	8,8	9

Испытания показали, что в результате экструзии указанных смесей получался профиль с правильной (ненарушенной) геометрией по всей длине.

Использование золы ТЭЦ-9 также показало целесообразность и перспективность ее применения в качестве наполнителя ПВХ. Из композиции с различным содержанием золы уноса (от 30 до 60 %) получены образцы строительных изделий (террасная доска и монтажная лага). Рецепт 7 террасной доски (ТД) выбрана для физико-механических испытаний, т.к. имела оптимальное содержание наполнителя.

Свойства и структура полимерных композитов зависят от состава используемого сырья и технологии производства. Следовательно, для получения изделий с заданными, необходимыми для потребителя характеристиками, требуется изучение свойств материалов и их зависимости от состава композиции.

Испытания физико-механических свойств образцов пористого ПМК (1,2,3,4), непористого ПМК 5 и ненаполненного ПВХ проведены в ИЦ «МЦК-ИСПЫТАНИЯ» г. Обнинск. Аналогичные испытания террасной доски (ТД) из ПМК проведены в НИЦ «ДПК» г. Москва. Результаты испытаний, (средние

значения показателей) представлены в таблице 2, для сравнения были взяты образцы ПМК 4 (пористый) и ТД (непористый) с одинаковым количеством наполнителя.

Таблица 2

Технические характеристики террасной доски из ПМК

Показатели	Технические характеристики	Значения			Норма	
		ПМК 4	ПМК 5	ТД		
Водостойкость при вымачивании в воде 24 часа при 20 ±1 °С	Водопоглощение, %	0,2	0,85	0,2	<2	
	Разбухание по длине, по ширине, по толщине, %	-	-	0,24; 0,31;0,37	<1	
Водостойкость при кипячении 2 часа	Водопоглощение, %	-	-	0,36	<5	
	Усадка по длине, по ширине, по толщине %	-	-	-1,1;0,62;0,62	<1,5	
Физико-механические характеристики материала	Плотность, кг/м	1182	1516	1637	-	
	Твердость при вдавливании шарика, Н/мм ²	-	-	200	>90	
	Ударная вязкость по Шарпи без надреза, кДж/м ²	17,24	34,11	10	>3,5	
	Предел прочности при изгибе, МПа	35	35	52	>25	
	Предел прочности при растяжении, МПа	-	-	18,9	>10	
	Удельное сопротивление выдергиванию шурупов,Н/мм	-	-	330	>120	
Несущая способность профильной доски	Разрушающая нагрузка доски при расстоянии между опорами 400 мм	кг	-	-	540	-
		Н	-	-	5292	>2000

Прим. Приведены средние значения измерений для каждого показателя

Предел прочности при изгибе наполненных образцов **ПМК** в 1,7–1,9 раз ниже по сравнению со значением ненаполненного ПВХ. Значение данного показателя у **ПМК 5** составляет 35,36 МПа. Самым высоким значением обладает **ПМК 4**, наименьшим – **ПМК 3**. Пластификатор улучшает ударную вязкость наполненного золой уноса материала. Ударная вязкость по Шарпи пористых материалов значительно ниже, чем у **ПМК 5**, показатель которого 34,11 кДж/м². В данном случае сказывается использование вспенивающего агента.

Образец **ТД** обладает низкими значениями водопоглощения и разбухания при вымачивании в воде 24 ч., что характеризует достаточно хорошую водостойкость и обеспечивает геометрическую стабильность изделия. В то же время, при кипячении образцов в течении 2-х часов наблюдается некоторая усадка по длине, что говорит о внутренних напряжениях в материале и релаксацией принудительно вытянутых в процессе экструзии молекул.

Образец материала террасной доски характеризуется высокой плотностью, по данным ИЦ оптимальная плотность – 1100-1300 кг/м³. При этом изделие обладает значительной твердостью и повышенными по сравнению с менее наполненными композитами значениями прочности при изгибе – 52 МПа. Разрушающая нагрузка конструкции – 5292 Н. Материал достаточно пластичен при отрицательных температурах. Ударная вязкость по Шарпи -10 кДж/м².

Исследование физико-механических свойств материалов показывают, что образец, выпущенный по оптимизированной промышленной технологии (рецептура **ТД**) имеет более высокие прочностные характеристики, чем образцы первой партии (рецептуры **ПМК 1,2,3,4**).

Образец **ТД**, изготовленный по промышленной технологии производства из нового высоконаполненного ПМК, с непористой структурой, имеет самый

высокий удельный вес, среди испытуемых (1637 кг/м^3). Террасная доска имеет физико-механические характеристики, значительно превышающие нормативные значения (см. табл. 2) для данного вида изделий, а также незначительные деформации расширения в диапазоне температур от $+40$ до $+80$ °C (рис. 1).

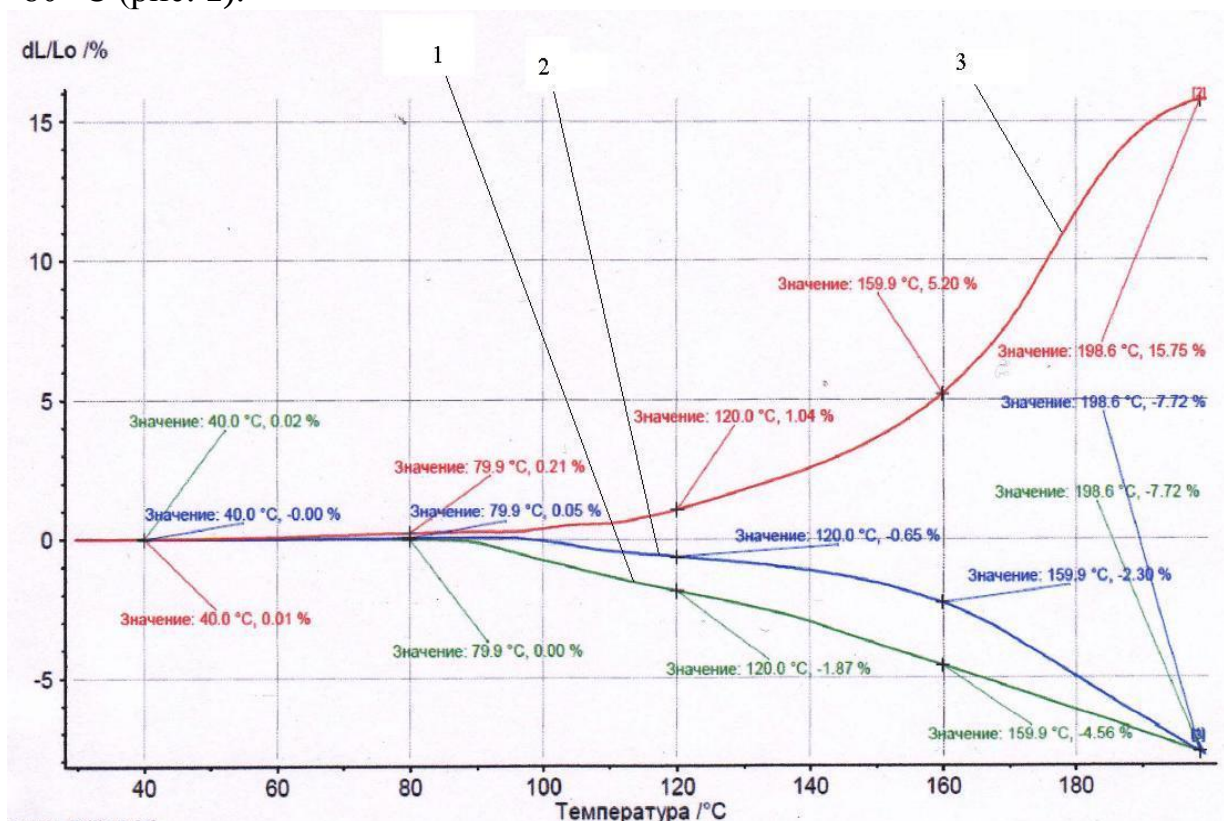


Рис. 1. Зависимость относительного изменения линейных размеров образцов террасной доски от температуры: 1 – по длине; 2 – по ширине; 3 – по толщине.

При повышении температуры более 100°C наблюдается некоторое изменение линейных размеров террасной доски во всех направлениях, как в сторону увеличения (по толщине), так и в сторону уменьшения (по длине, по ширине) (табл. 3).

Полученные данные могут использоваться для расчета величины деформации напольных покрытий при монтаже при нагревании, например, солнечными лучами, которые, как видно из результатов испытания, будут весьма незначительны, а также для определения необходимых зазоров между досками во избежание коробления напольных покрытий.

Таблица 3

Значения коэффициентов линейного термического расширения

№	Температура, °C	По толщине	По длине	По ширине
1	80°C	$\alpha = 5,25 \times 10^{-5} \times ^{\circ}\text{C}^{-1}$	$\alpha = 0$	$\alpha = 1,25 \times 10^{-5} \times ^{\circ}\text{C}^{-1}$
2	120°C	$\alpha = 1,3 \times 10^{-4} \times ^{\circ}\text{C}^{-1}$	$\alpha = - 3,12 \times 10^{-4} \times ^{\circ}\text{C}^{-1}$	$\alpha = - 8,13 \times 10^{-5} \times ^{\circ}\text{C}^{-1}$
3	160°C	$\alpha = 4,33 \times 10^{-4} \times ^{\circ}\text{C}^{-1}$	$\alpha = - 3,8 \times 10^{-4} \times ^{\circ}\text{C}^{-1}$	$\alpha = - 1,92 \times 10^{-4} \times ^{\circ}\text{C}^{-1}$

Проведены лабораторные испытания материала на твердость по шкале Бринеля портативным твердомером по ГОСТ 22761-77. Значения твёрдости материалов для настилов в сравнении с ПМК представлены на рисунке 2.

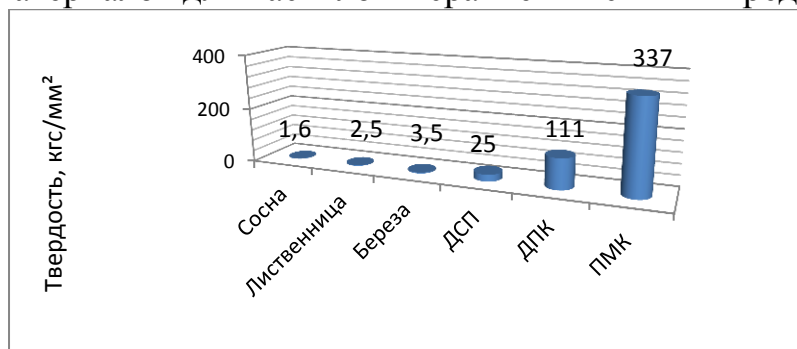
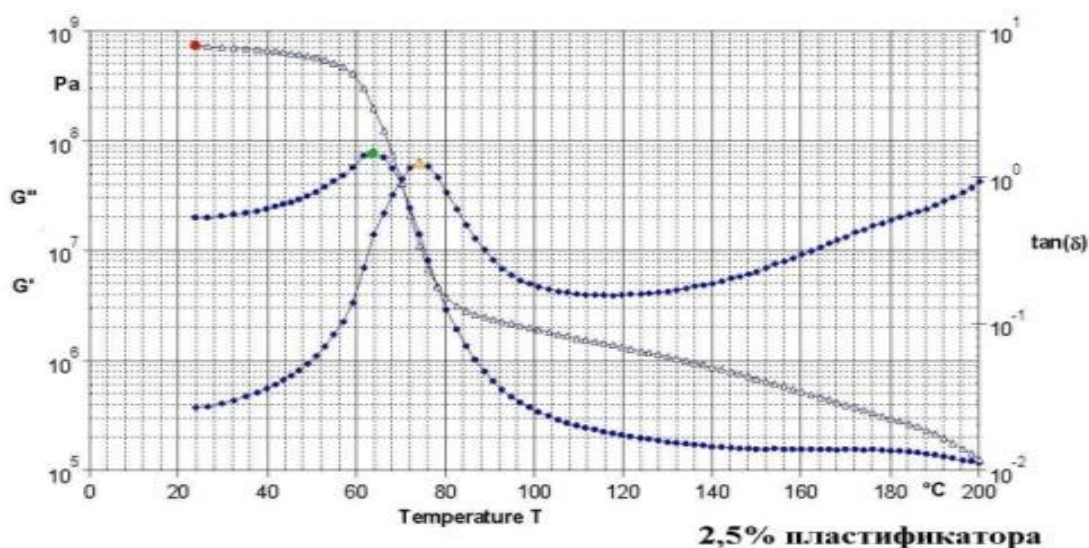
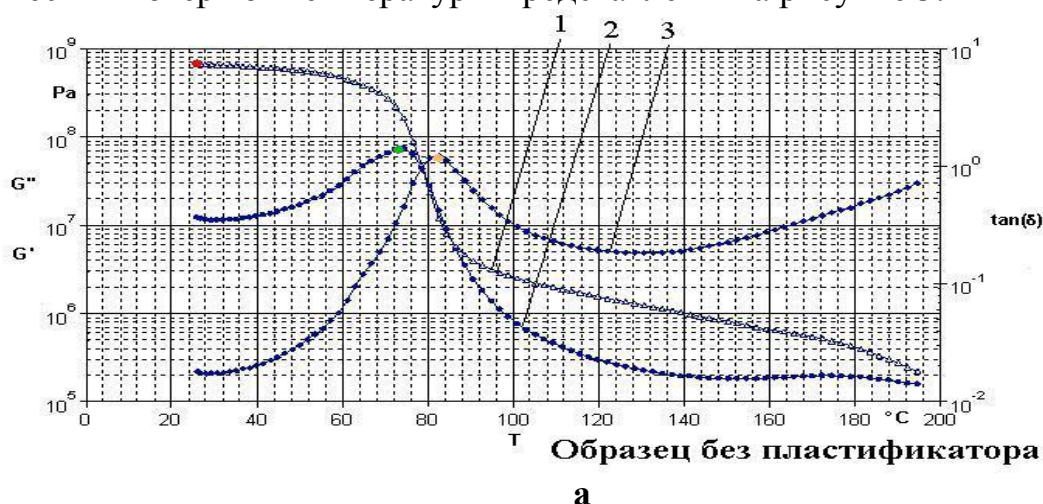


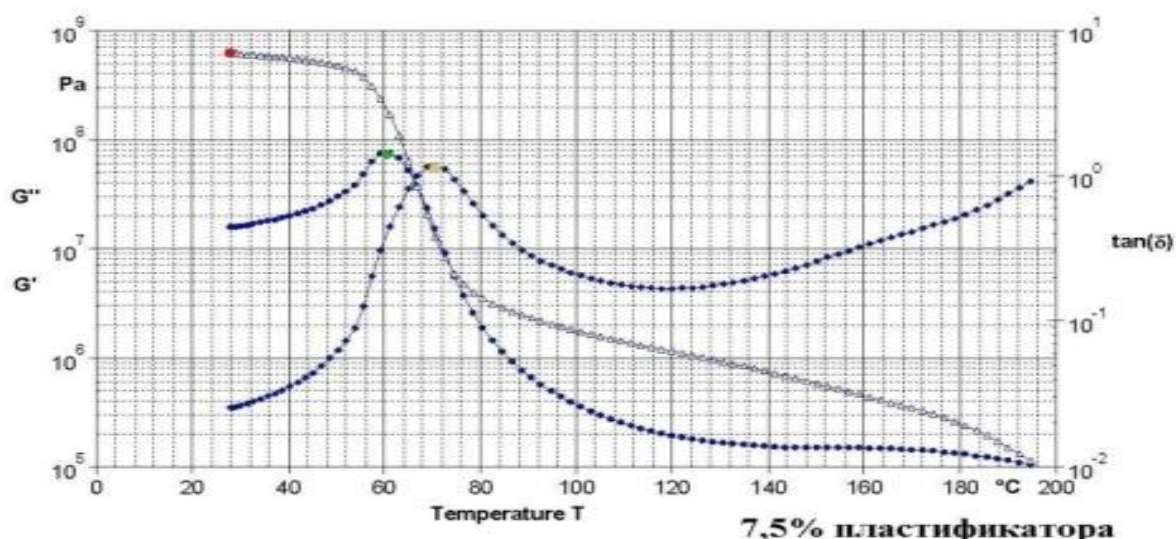
Рис. 2. Сравнение твердости по Бринеллю некоторых материалов и ПМК

Анализ измерений показал, что с увеличением количества наполнителя повышается твердость, максимальная – 337 НВ.

Для проведения ДМА с целью выявления влияния состава композиции на качество

получаемых материалов использовались три образца исследуемого композиционного материала с 40% содержанием минерального наполнителя, вспенивающим агентом и пластификатором в количестве 0; 2,5; 7,5%. Зависимости динамического модуля, модуля потерь и тангенса угла механических потерь от температуры представлены на рисунке 3.





В

Рис. 3. Зависимость динамического модуля упругости G' (1); модуля потерь G'' (2) и тангенса угла потерь (3) от температуры нагрева образцов с различным содержанием пластификатора в композите (а – 0 %, б – 2,5 %, в – 7,5 %)

Максимальные значения модуля потерь и тангенса угла механических потерь соответствуют температуре стеклования. Анализ полученных результатов подтвердил, что при увеличении массы пластификатора в композите, как и в ПВХ-изделиях, температура стеклования – уменьшается. Следовательно, количеством пластификатора можно регулировать технологические параметры экструзии изделия, менять рабочие температуры экструдера в условиях высоко наполненных композиций. Введение золы уноса в состав смеси в количестве до 40% масс. почти не изменяет температуру стеклования ПВХ, которая составляет 75-80 °С.

Ускоренные климатические испытания образцов террасной доски (рецептура ТД цвет «терракот») из ПМК проводились с целью прогнозирования срока службы путем оценки изменения декоративных свойств и потери прочности. Дополнительно определено изменение массы, толщины стенок и потеря прочности при статическом изгибе. Результаты ускоренных климатических испытаний образцов террасной доски из ПМК представлены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты климатических испытаний

Показатель	Образец ТД		
Цвет	Ц1, незначительное посветление ($\Delta E-1,7$).		
Блеск	Б1 Блеск без изменений		
Декоративные свойства	АД1		
Потеря прочности при статическом изгибе, %	3,09		
Изменение массы образца, %	Увеличение на 0,14%		
Изменение геометрических размеров профиля	длина, 0,055%	ширина, -0,1%	толщина, 0,065%

Образец террасной доски из ПМК в условиях открытой промышленной атмосферы умеренно-холодного климата (УХЛ 1) сохраняет свои декоративные

свойства до балла АД1 в течение 2 лет, прогнозируемый срок службы без существенной потери прочности (менее 5%) – более 10 лет.

Определение устойчивости к воздействию УФ-облучения (потеря цвета, «выветривание») террасной доски из ПМК (ТД, цвет «терракот») проводилось в соответствии с ГОСТ 21903. Результаты показаны в таблице 5.

Таблица 5

Устойчивость террасной доски к воздействию УФ-облучения

Время	Изменение цвета/блеска
24 ч	Ц1; Цвет визуально без изменений ($\Delta E=1,38$). Блеск без изменений
240ч	Ц2; Потемнение пятнами по всей поверхности. $\Delta E=3,72-5,4$. Б2 незначительное (20-40%)
500 ч	Ц2-Ц3 потемнение пятнами по всей поверхности. Цвет образца от светло-коричневого до темно-коричневого. $\Delta E=3,5-7,06$. Б3 значительное изменение блеска (40-60%)

После экспонирования в испытательной световой камере в течение 500 часов у образцов наблюдается некоторое изменение цвета и снижение степени блеска, однако на экспонируемой поверхности не обнаружено признаков разрушения материала основы (выветривания, выкрашивания поверхности), поэтому образец считается выдержавшим испытание.

Испытания пожарной опасности выявили принадлежность полученного композиционного материала к следующим группам: Д2 – с умеренной дымообразующей способностью; Т2 – умеренно опасный при испытаниях токсичности продуктов горения; В2 – умеренно воспламеняемый; РП1 – не распространяющий пламя, Г2 – умеренно горючий. Следовательно, материал соответствует требованиям №123-ФЗ (глава 3, статья 13) к строительным материалам, которые могут использоваться для большинства типов помещений.

Таким образом, в работе определены зависимости физико-механических свойств ПМК от вида и состава золы уноса, количества наполнителя, состава композиции, которые включают повышение твердости, плотности, увеличение прочности при изгибе, изменение ударной вязкости, влагостойкости, влияние пластификатора на вязкоупругие характеристики материала. Дана оценка долговечности террасной доски ПМК, устойчивости к УФ-излучению и пожаротехнических характеристик.

3. Определены закономерности изменения технологических характеристик экструзионного процесса (температура, давление) получения новых строительных изделий из композита на основе ПВХ в зависимости от степени наполненности золой уноса: увеличение степени наполнения минеральной составляющей на 10% приводит к увеличению температуры экструзии на 10 °С и давления на 9 МПа.

Экспериментальные исследования по подбору параметров производства террасной доски из ПМК показали, что с увеличением содержания наполнителя (до 40%) необходимо повысить температуру в среднем на 5°С на каждой зоне экструдера, при этом возрастает давление расплава в адаптере.

Добавление вспенивающего агента (рецептура 8) привело к снижению температуры экструзии (рис. 4), так как в результате активного газообразования профиль изделия изменялся. В процессе изготовления изделия по данной

рецептуре (с использованием вспенивающего агента) дополнительно использован вакуум калибратора (0,02 МПа), а также применено максимальное охлаждение экструдата.

Показатели температуры процесса экструзии рецептуры **9** близки к параметрам рецептуры **7**, но давление расплава гораздо ниже. Это обусловлено наличием в композиции пластификатора, который снижает температуру перехода полимера в вязкотекучее состояние (рис. 5), следовательно, при тех же температурах давление расплава будет гораздо ниже.

Параметры переработки для рецептуры **10** соответствуют показателям предыдущего опыта, давление расплава - на том же уровне.

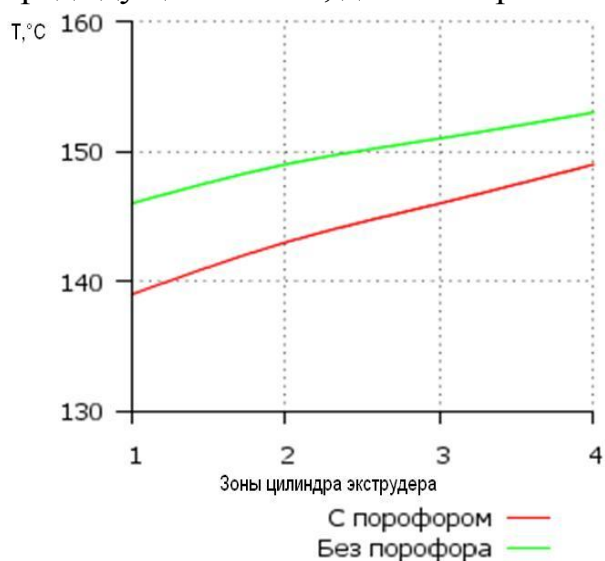


Рис. 4. Влияние наличия порофора в ПМК на температуры зон экструдера

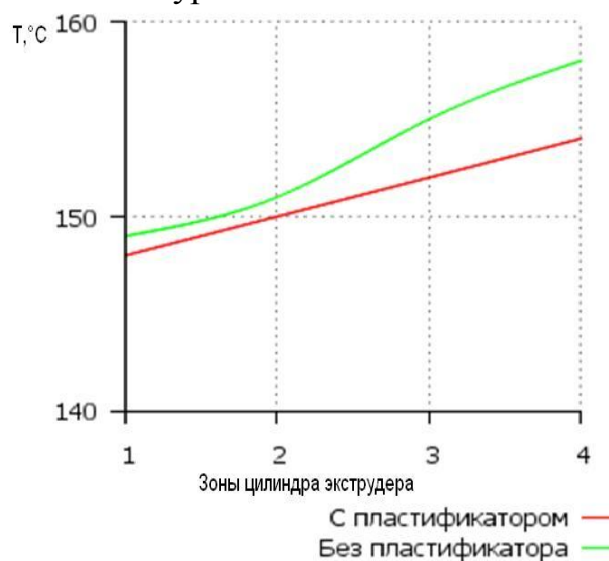


Рис. 5. Влияние пластификатора на температуры расплава в зонах экструдера

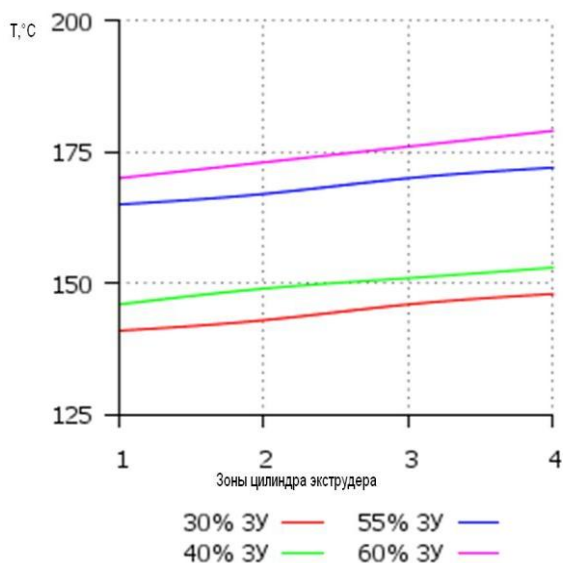


Рис. 6. Влияние содержания наполнителя на температуры расплава в зонах экструдера

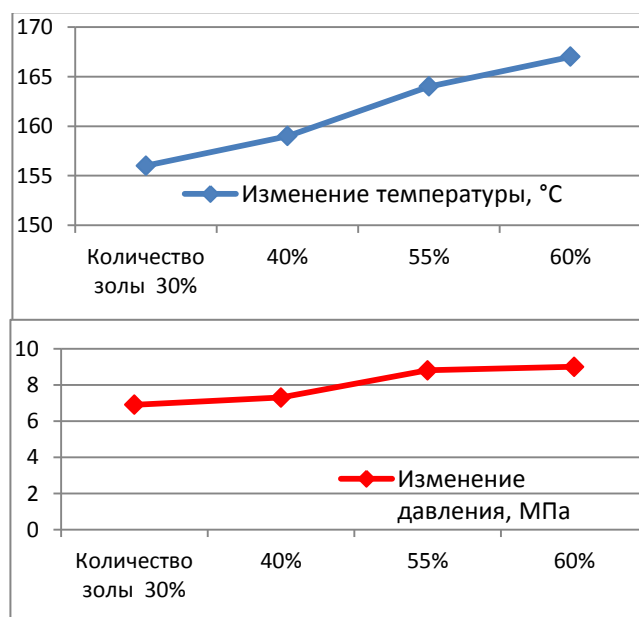


Рис. 7. Влияние степени наполнения композиции золой уноса на температуру и давление расплава в адаптере

С увеличением наполнения до 55% (11) повысилась температура переработки смеси, а также значительно возросло давление расплава в адаптере (см. табл. 1).

Разработанная технология апробирована на экструзионных линиях ОАО «Винпласт» и ООО «Озон» в г. Иркутске.

По результатам исследований введена в эксплуатацию опытная линия по производству террасной доски и монтажной лаги.

В результате проведенных экспериментов установлена практически линейная зависимость рабочих параметров (температуры и давления) экструзии от степени наполнения ПВХ золой уноса (рис. 7).

Как и следовало ожидать, температура переработки композиции возрастает с увеличением количества наполнителя в смеси (см. рис. 7).

Подтверждено, что высокое наполнение ПВХ золой уноса не влияет на снижение температуры текучести расплава с использованием пластификатора.

4. Установлено наличие слоистой структуры и развитого пограничного слоя полимерной матрицы на частицах золы уноса металлической природы, представляющего собой шипообразную оболочку из молекул ПВХ, с размерами глобулярных образований - шипов ~ 250-2000 нм.

Анализ микрофотографий ПМК, полученных методом электронной микроскопии, показал, что на изображении (рис. 8) материала с наполнением 40% отчетливо видны частицы наполнителя, в основном правильной, сферической формы размером 2–40 мкм, окруженные связующим. Сферические углубления являются отпечатками частиц золы уноса, оставшихся на отделённой части образца при его подготовке к исследованию. Видна частица сферической формы диаметром примерно 30-40 мкм в окружении полимерной матрицы (рис. 9). На поверхности частицы присутствуют глобулы связующего неправильной размерот от нескольких сотен нанометров, а также тончайшие «нити» наноразмеров, возможно являющиеся нановолокнами, или тяжами полимера.

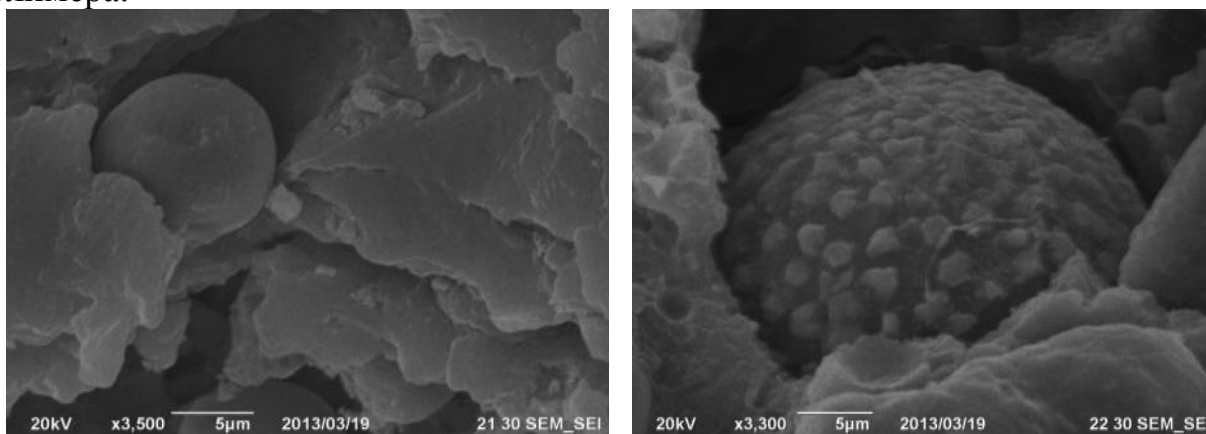


Рис. 8. Микрофотография структуры материала с 40 % наполнителя.

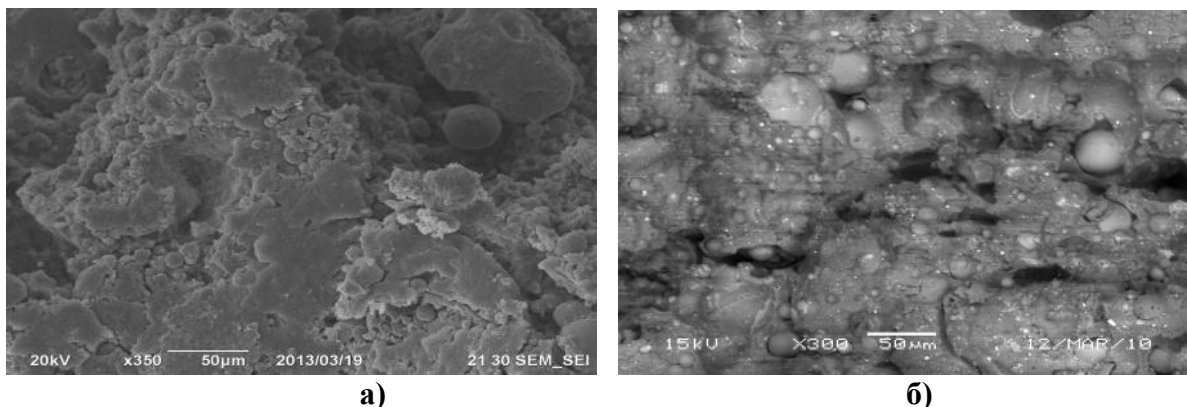


Рис. 9. Структура материала с 40 % (а) и 25 % (б) наполнителя.

Происходит образование слоисто - чешуйчатой структуры связующего с включениями частиц золы уноса межслойное пространство, которая образуется в результате значительного увеличения количества наполнителя и связанными с этим изменениями технологических режимов экструзии.

Увеличение показателя предела прочности при изгибе и отрицательные коэффициенты термического расширения исследуемого полимерно-минерального композита, рассмотренные выше, можно объяснить слоистой структурой.

Общие выводы

На основании результатов экспериментальных и теоретических исследований разработана группа высоконаполненных минерально-полимерных композиционных материалов на основе отходов энергетики – зол уноса в качестве наполнителя и ПВХ в качестве связующего и технологические параметры их производства.

1. Экспериментально установлена возможность и целесообразность производства экструзионным методом профильных строительных изделий из сверх высоконаполненных золой уноса полимерно-минеральных композитов (170 м.ч. наполнителя на 100 м.ч. поливинилхлорида).

2. Разработаны новые составы композиции и установлены технологические параметры для производства группы полимерно-минеральных композиционных материалов и изделий с улучшенными физико-механическими и потребительскими характеристиками.

3. Оптимизированы технологические параметры и модернизирована технологическая схема производства полимерно-минерального строительного материала для производства террасной доски в промышленных условиях: температура расплава в цилиндре экструдера – 140-180°C; давление массы расплава в адаптере – 7-9 МПа; температура воды для охлаждения 12°C; давление вакуума калибровочного стола 0,02 МПа.

4. Установлены зависимости между технологическими параметрами процесса экструзии и составом композиции, а именно, рост температуры переработки материала с увеличением количества наполнителя в смеси. Показано, что при высоком наполнении ПВХ золой уноса сохраняется способность пластификатора снижать температуру текучести расплава ПВХ-композиции.

5. Выполненный с помощью метода электронной микроскопии анализ полимерно-минеральных композиционных материалов с наполнением от 25 до 40 % (с 40 до 80 массовых частей на 100 массовых частей ПВХ) показал образование слоисто-чешуйчатой структуры композита. 4. Установлено наличие развитого пограничного слоя полимерной матрицы на частицах золы уноса металлической природы, представляющего собой шипообразную оболочку из молекул ПВХ, с размерами глобулярных образований - шипов ~ 250-2000 нм.

6. Испытания пожарной опасности выявили принадлежность полученного композиционного материала с наполнением 80 массовых частей золы уноса на 100 массовых частей ПВХ к следующим группам: Д2 – с умеренной дымообразующей способностью; Т2 – умеренноопасный при испытаниях токсичности продуктов горения; В2 – умеренновоспламеняемый; РП1 – нераспространяющий пламя, Г2 – умеренногорючий. Следовательно, полимерно-минеральный материал соответствует требованиям №123-ФЗ (глава 3, статья 13) к строительным материалам, которые могут использоваться для большинства типов помещений.

7. Установлено по результатам испытаний, что композиционные материалы соответствуют требованиям, предъявляемым к профильно-погонажным изделиям строительного назначения, (с учетом оценки долговечности и УФ-излучения в условиях климатических воздействий.)

8. Проведенные экспериментальные исследования показали, что использование золы уноса в качестве наполнителя ПВХ оказывает значительное влияние на физико-технические характеристики террасной доски:

- установлено значительное снижение значения коэффициента линейного теплового расширения-сжатия по длине по сравнению с ненаполненным ПВХ в температурном интервале до 80 °С - с $5 \times 10^{-5} \times ^\circ\text{C}^{-1}$ до 0.

- с увеличением количества наполнителя с 40 до 80 массовых частей на 100 частей ПВХ наблюдается увеличение показателя прочности при изгибе с 33 до 52 МПа, а также плотности материала от 1100 до 1637 кг/м³;

- с увеличением количества наполнителя в композиции возрастает значение твердости материала, наилучший показатель – 337,3 кгс/мм²;

- ударная вязкость по Шарпи материалов, содержащих вспениватель, значительно ниже, чем у невспененных образцов, наилучший показатель – 34,11 кДж/м²;

- содержание наполнителя практически не влияет на водопоглощение материала, показатель – 0,2 – 0,97%.

9. Анализ расчета экономических показателей и оценка конкурентоспособности показали высокую доходность производства: при себестоимости террасной доски 0,867 тыс. руб./м², срок окупаемости производства менее года. Производство террасной доски из нового материала займет существующую региональную нишу среди производителей, предложит рынку конкурентоспособную продукцию по выгодной цене из местного вторичного сырья и будет способствовать снижению техногенной нагрузки на окружающую среду.

III. ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ:

публикации в периодических научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. **Барахтенко, В.В.** Промышленные отходы – сырье для строительных материалов будущего: Иркутский регион / Е.О. Костюкова, В.В. Барахтенко, Е.В. Зелинская, Ф.А. Шутов // Экология урбанизированных территорий. – 2009. – № 4. – С. 73-78. (0,3 / 0,08 п.л.).

2. **Барахтенко, В.В.** Вторичное использование промышленных отходов поливинилхлорида в качестве сырья для получения нового строительного материала в Иркутском регионе / Е.О. Костюкова, Е.В. Зелинская, В.В. Барахтенко [и др.]. // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2010. – № 2. – С. 30-36. (0,4 / 0,06 п.л.).

3. **Барахтенко, В.В.** К вопросу рециклинга золы уноса теплоэлектростанций / Е.В. Зелинская, Н.А. Толмачева, В.В. Барахтенко [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2011. – №6. URL: www.science-education.ru/100-5017 (дата обращения: 25.10.2013). (0,5 / 0,1 п.л.).

4. **Барахтенко, В.В.** Физико-механические характеристики композиционных материалов на основе отходов производства с различными рецептурами / А.Е.Бурдонов, В.В. Барахтенко, Е.В. Зелинская и др. // Инженерно-строительный журнал. – 2012 – №9(35). – С. 14-22. (0,5 / 0,1 п.л.).

5. **Барахтенко, В.В.** Определение элементного состава композиционных материалов на основе промышленных отходов рентгенофлуоресцентным методом анализа / В.В. Барахтенко, Е.В. Зелинская, А.Е. Бурдонов [и др.]. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2013. – № 3S. – С. 7-13. (0,4 / 0,07 п.л.).

6. **Барахтенко, В.В.** Исследование свойств современных строительных материалов на основе промышленных отходов / В.В. Барахтенко, А.Е. Бурдонов, Е.В. Зелинская [и др.] // Фундаментальные исследования. - 2013.- №10(12). – С. 2599-2603. (0,25 / 0,04 п.л.).

7. **Барахтенко, В.В.** Изменение структуры полимерно-минерального композиционного материала при увеличении наполнения отходами ТЭС Иркутской области / В.В. Барахтенко // Вестник ИрГТУ. – 2014. – № 3. – С. 136-141 (0,4 п.л.)

8. **Барахтенко, В.В.** Оценка потребительских характеристик изделий из высоконаполненного полимерно-минерального композиционного материала на основе поливинилхлорида и отходов ТЭС / В.В. Барахтенко // Инженерно-строительный журнал. – 2014. – № 4(48).

патенты:

9. Патент на изобретение № 2469976 от 06.07.2012 г. Способ утилизации отходов с получением огнестойкого строительного материала и композиция для получения огнестойкого строительного материала. Заявка № 2011106608 от 22.02.2011. Решение о выдаче патента от 06.07.2012. В.В. Барахтенко, Е.В.Зелинская, Е.О. Костюкова [и др.].

публикации в других изданиях:

10. **Барахтенко, В.В.** Утилизация золы уноса для производства пористых строительных материалов нового поколения / В.В. Барахтенко, Е.В. Зелинская, Е.О. Костюкова [и др.] // Материалы III Международного научно-практического семинара «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование». / Москва: Издательский дом МЭИ. – 2010. – С. 60-63. (0,2 / 0,04 п.л.).

11. **Барахтенко, В.В.** Экструзионный метод получения пористой искусственной древесины / В.В. Барахтенко, С.А. Пронин, А.Е. Бурдонов и др. // Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств. / Иркутск: Изд-во ИрГТУ. – 2010. – С. 222-225. (0,2 / 0,04 п.л.).

12. **Барахтенко, В.В.** Технология получения инновационного строительного материала – «Пористой Искусственной Древесины» («Винизол») в Иркутском регионе / Е.О. Костюкова, Е.В. Зелинская, В.В. Барахтенко [и др.] // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 8. – С. 162-166. URL: www.rae.ru/snt/?section=content&op=show_article&article_id=6481. (0,25 / 0,06 п.л.).

13. **Barakhtenko, V.V.** Polymer Waste and Fly Ash Mixtures for Manufacturing of Artificial Wood / Co-Author Kostyukova E.O // Международная конференция GPEC. / Orlando, Florida, USA. – 2010. (0,6 / 0,03 п.л.).

14. **Барахтенко, В.В.** Технология промышленного получения строительных и теплоизоляционных материалов нового поколения на основе утилизации крупнотоннажных промышленных отходов / В.В. Барахтенко, Е.В. Зелинская, Ф.А. Шутов [и др.] // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Ресурсоэнергосбережение, Экологические чистые технологии». / Иркутск: Изд-во ИрГТУ. – 2011.

15. **Барахтенко, В.В.** Инновационный строительный материал пониженной горючести на основе полимерных и минеральных отходов / Е.О. Сутурина, Е.В. Зелинская, В.В. Барахтенко [и др.] // Полимеры пониженной горючести: труды VI Международной конференции. / Вологда: ВоГТУ. – 2011. – С. 154-157. (0,2 / 0,04 п.л.).

16. **Барахтенко, В.В.** Изучение структуры нового композиционного материала ВИНИЗОЛ методом электронной микроскопии / Е.О. Сутурина, В.В. Барахтенко, А.Е. Бурдонов [и др.] // Материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии, переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов». / Иркутск: Изд-во ИрГТУ. – 2011. – С. 167-169. (0,2 / 0,04 п.л.).

17. **Barachtenko, V.V.** New directions in waste management in the Baikal region. Okologische, Technologische und Rechtliche Aspekte der Lebensversorgung. / E.V. Zelinskaya, N.A. Tolmacheva, V.V.Barachtenko // Новые направления в сфере управления отходами в Байкальском регионе («Экологические, инженерно - экономические и правовые аспекты системы жизнеобеспечения»). / Hannover, Germany. – 2011. – P.127-128. (0,125 / 0,03 п.л.).

18. **Барахтенко, В.В.** Использование инновационного композиционного материала на основе минеральных отходов для производства декинга / В.В. Барахтенко, Е.В. Зелинская, А.Е. Бурдонов // Материалы 1-й Международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии». / Екатеринбург: УрФУ. – 2011. – С.151-154. (0,2 / 0,06 п.л.).

19. **Барахтенко, В.В.** Технология переработки поливинилхлорида с использованием микроструктурирующих добавок с целью создания композиционных строительных композитов / А.Е.Бурдонов, А.В. Бурдонова, В.В. Барахтенко // Материалы Всероссийского конкурса НИРС и аспирантов в области химических наук и наук о материалах. / Казань: Изд-во КИИТУ. – 2012.– С.128-129. (0,125 / 0,04 п.л.).