

Експериментально визначена температура спалаху (табл.4) зв'язних сумішей з врахованим відхиленням ($\pm 0,04$) цілком підтверджує розрахункові результати, адже в розрахунку можливе середнє квадратичне відхилення до 9°C .

Таким чином, на основі розрахункового та експериментального методів визначення пожежонебезпечних властивостей зв'язних сумішей для фарбових композицій проведено оцінку їх небезпеки. Зв'язні суміші, приготовані на розчинниках з низькою температурою спалаху будуть відноситися до матеріалів підвищеного ступеня пожежонебезпечки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ:

1. Закон України „Про правові засади цивільного захисту”, 2006.
2. Закон України “Про пожежну безпеку”, 2003.
3. ГОСТ 12.1.004-91 Пожарная безопасность. Общие требования.
4. ГОСТ 12.1.044-89 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов» Номенклатура показателей и методы их определения.
5. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ. изд.: В 2-х кн./А.Н. Баратов, А.Я. Корольченко, Г.Н. Кравчук и др.- М.: “Химия”, 1990. Кн. 1- 496 с. Кн. 2 - 384 с.
6. www.ximuk.ru/encyclopedia.
7. www.inchem.org.
8. Демидов П.Г., Шандиба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ. - М. «Химия», 1973. – 248 с.
9. Прохоров Г.В., Колбеев В.В., Желнов К.И., Леднев М.А. Математический пакет Maple V Release 4: Руководство пользователя.- Калуга: Облиздат, 1998.- 200 с.

УДК 667.613.3

*Павлюк Ю.Е., к.т.н., (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності),
Бачинський В.В., к.т.н., (Одеський інститут сухопутних військ)*

МЕТОДОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОПТИМІЗАЦІЇ СКЛАДІВ ЗАХИСНО-АКУМУЛЮЮЧИХ ПОКРИТТІВ, ПРИЗНАЧЕНИХ ДЛЯ ЗАХИСТУ БЕТОННИХ І ЗАЛІЗОБЕТОННИХ КОНСТРУКЦІЙ

Стаття присвячена методологічним засадам оптимізації складів захисно-акумулюючих покриттів (ЗАП), призначених для захисту будівельних конструкцій, у тому числі бетонних і залізобетонних.

Запропоновано новий підхід до вирішення завдання щодо захисту будівельних конструкцій від дії отруйних речовин. Він полягає у превентивному нанесенні на їхню поверхню ЗАП, плівка яких здатна незворотно поглинати сильнодіючі отруйні речовини (СДОР).

Актуальність задачі і концепції розрахунку параметрів розчинності токсичних речовин. Сучасний розвиток техніки і технологій сприяють появі нових агресивних речовин і їх різних сполук, які діють на декоративно-захисні покриття будівельних конструкцій. Щорічно їх кількість збільшується на 200-1000 нових речовин.

Аналіз причин крупних аварій, супроводжуваних викидом (витоком) сильнодіючих отруйних речовин (СДОР), показує, що на сьогодні не можна виключити можливість виникнення аварій, що призводять до ураження виробничого персоналу, населення, а також сил і засобів, що знаходяться в районі функціонування хімічно небезпечних об'єктів. Так, в

США щорічно відбувається більше 10 тисяч інцидентів на об'єктах із хімічними компонентами, від яких уражається до 900 чоловік і гине до 80 чоловік в рік.

В зв'язку з цим у функції будівельних матеріалів слід включити їх здатність незворотно поглинати шкідливі рідкі речовини з метою створення безпечних умов життєдіяльності людей. Як правило, отруйні речовини є агресорами по відношенню до матеріалів будівельних конструкцій, що робить необхідним захищати їх стійкими по відношенню до дії отруйних речовин, захисними покриттями. Тому важливою і актуальною задачею є створення захисно-акумуляуючих покриттів (ЗАП) здатних незворотно поглинати рідкі отруйні речовини, забезпечуючи безпеку і охорону навколишнього середовища, і одночасно бути бар'єром для проникнення агресивних речовин до будівельних конструкцій і технологічного обладнання.

Для досягнення умов поглинання сильнодіючих отруйних речовин (СДОР) і утримання їх в об'ємі плівки покриттів необхідно, перш за все, щоб виконувалася умова їх сумісності. Для оцінки сумісності покриттів із СДОР найбільш прийнятна концепція параметрів розчинності.

При виборі методу розрахунку параметрів розчинності враховувалися характерні особливості системи покриття - СДОР: по-перше, покриття не є індивідуальними речовинами і в їх склад входять, як правило, два плівкоутворювачі та інші компоненти; по-друге, молекули СДОР і повторювані ланки плівкоутворювачів мають функціональні групи і схильні до міжмолекулярної взаємодії з утворенням водневих зв'язків.

Оскільки покриття не є індивідуальними речовинами, то задача полягає в тому, щоб метод розрахунку параметрів розчинності дозволяв визначати їх значення для індивідуальних речовин і сумішей плівкоутворювачів, що мають різноманітну структуру.

Останніми роками знаходить все більше застосування метод, розроблений Аскадським А.А. [1,2] який також заснований на адитивній схемі розрахунку фізичних властивостей полімеру, але враховує тип міжмолекулярної взаємодії, природу оточення кожного атома в ланці полімеру, що повторюється, і інші фактори, і дає можливість визначати параметри розчинності, як індивідуальних речовин, так і їх сумішей. Крім того, молекула знаходиться в оточенні інших молекул, і велику роль при цьому грає коефіцієнт їх упаковки, який повинен бути врахований при розчленовуванні енергії когезії на інкременти, що їх складають.

Це пов'язано з тим, що одні і ті ж пари взаємодіючих атомів можуть знаходитись на різних відстанях один від одного.

Для індивідуальних речовин визначається по формулі:

$$\delta^2 = \frac{\sum \Delta E_A^*}{N_A \sum \Delta V_i} \quad (1)$$

де N_A – число Авогадро; ΔE_A^* - внесок кожного атома і типу молекулярної взаємодії.

Метод Аскадського виявився найбільш інформативним. Проте він дозволяє визначити тільки інтегральне значення параметра розчинності. В той же час відомі випадки, коли місце нерозчинності двох компонентів, не дивлячись на однакові значення параметрів розчинності. Це, очевидно, можна пояснити тим, що міжмолекулярна взаємодія полімерів відбувається за рахунок сил трьох типів: дисперсійних сил, які зв'язують молекули насичених вуглеводнів, полярних сил, обумовлених зв'язками диполів і сил, які викликаються водневими зв'язками.

У зв'язку з цим, С.N.Hansen запропонував тривимірну концепцію параметра розчинності, в якій кожний з типів взаємодії представлений в єдиній формі як компонент загального параметра

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (2)$$

де δ_d , δ_p , δ_h - параметри розчинності за рахунок дисперсійної, полярної і водневої взаємодії.

Концепція параметрів розчинності знайшла досить широке застосування при аналізі як подвійних, так і потрійних систем і практично реалізована при вивченні пластифікації і модифікації полімерів, мікрокапсулюванні, розробці сумішевих розчинників для лакофарбових покриттів [3].

Аналіз концепції С.Н. Хансена і Аскадського параметрів розчинності плівкоутворювачів покриттів і СДОР показує, що доцільно для розрахунків використовувати обидва методи. Це дозволяє розрахувати параметр розчинності і його складових не тільки для індивідуальних речовин, але і для будь-яких сумішей різних компонентів. Крім того, ці методи можуть бути використані для розрахунку параметрів СДОР.

Методика розрахунку параметрів розчинності покриттів і отруйних середовищ

Відповідно до методу Аскадського і Хансена для розрахунку параметра розчинності покриттів необхідні наступні вихідні дані.

1. Тип покриття і його плівкоутворююча основа. Відомості про типові покриття, які можуть використовуватися для фарбування споруд.
2. Структурні формули повторюваних ланок полімерів, які входять до складу покриття.
3. Визначення мольної частки полімеру.
4. Інкременти різних атомів і типів зв'язків для визначення енергії когезії

$$\sum \Delta E_i^* = \alpha_1 \cdot \Delta E_1^* + \alpha_2 \cdot \Delta E_2^* + \dots + \alpha_n \cdot \Delta E_n^* \quad (3)$$

За відсутності табличних значень $\sum \Delta E_i^*$ вони визначалися непрямым методом. Зокрема, при визначенні параметра розчинності речовини - фосфату виявилось, що відсутні дані по енергії когезії для фосфору. Для визначення даної величини була взята для розрахунку структурна формула речовини-фосфату, розчиненої у гексаметанолі.

За даними [1] параметр розчинності гексаметанолу відомий. Невідомі інкременти ван-дер-ваальсового об'єму розраховувалися по формулі, а бракуючий інкремент ΔE_p^* для визначення енергії когезії отруйної речовини V_x був знайдений із відповідності

$$\Delta E_p^* + \Delta E^* = \delta^2 N_A \cdot \sum_i \Delta V_i \quad (4)$$

де ΔV_i - ван-дер-ваальсів об'єм атома.

5. Інкременти об'ємів різних атомів для визначення власного (ван-дер-ваальсового) об'єму

$$\sum_i \Delta V_i = \alpha_1 \cdot \Delta V_1 + \alpha_2 \cdot \Delta V_2 + \dots + \alpha_i \cdot \Delta V_i \quad (5)$$

Розрахунок інтегрального параметра розчинності і його складових проводиться за такою схемою.

1. Визначення інтегрального параметра розчинності

$$\delta = \frac{\alpha_1 \sum_i \Delta E_i^* + \alpha_2 \sum_j \Delta E_j^* + \dots + \alpha_s \sum_l \Delta E_l^*}{N_A \left[\alpha_1 \sum_i \Delta E_i^* + \alpha_2 \sum_j \Delta E_j^* + \dots + \alpha_s \sum_l \Delta E_l^* \right]} \quad (6)$$

2. Визначення параметра плівкоутворювача ψ через рефракцію атомів і зв'язків

$$\psi = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} = \frac{\alpha_1 \sum_i \Delta R_i + \alpha_2 \sum_j \Delta R_j + \dots + \alpha_s \sum_l \Delta R_l}{N_A \frac{1}{K} \left[\alpha_1 \sum_i \Delta V_i + \alpha_2 \sum_j \Delta V_j + \dots + \alpha_s \sum_l \Delta V_l \right]} \quad (7)$$

де n_D - показник заломлення;

Ri - молярна рефракція i -го атома або зв'язку;

K - коефіцієнт упаковки полімерів.

3. Визначення додаткового моменту μ через діелектричну постійну ε

$$\mu \approx \left[\frac{1}{20.6} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \psi \cdot V \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

де

$$\varepsilon = \frac{\delta}{3.3} \quad (9)$$

$$V = \frac{N_A \cdot \left(\sum_i \Delta V_i \right) X_i}{K} \quad \text{- молярний об'єм суміші.} \quad (10)$$

4. Визначення специфічних параметрів розчинності

$$\begin{aligned} \delta_d &= 62.94 \cdot \psi \quad \text{при } \psi \leq 0.28 \\ \delta_d &= -4.59 + 108.24 \cdot \psi - 119.31 \cdot \psi^2 + 45.1 \cdot \psi^3 \quad \text{при } \psi > 0.28 \end{aligned} \quad (11)$$

$$\delta_p = 102.71 \cdot \frac{\mu}{V^{0.75}} \quad (12)$$

$$\delta_h = \left(\delta^2 - \delta_d^2 - \delta_p^2 \right)^{0.5} \quad (13)$$

Для перевірки вибраного методу визначення параметрів розчинності проведений розрахунок на прикладі плівкоутворювача покриття ХС-744, що є одним з основних покриттів в будівельних матеріалах. Послідовність розрахунку полягала в наступному.

1. Визначення структури ланок плівкоутворювачів, що повторюються, їх молекулярної маси і мольних часток.

До складу ХС-744 входить суміш співполімеру вінілхлориду (ВХ) із вінілацетатом (ВА) - А-15 і співполімером гліфталевої смоли з бутілметакрилатом і метилметакрилатом - АС-4. Проте, технологія отримання співполімеру А-15 така, що на 85% (мас) вінілхлориду припадає 15% (мас) вінілацетату. Тому слід враховувати мольні частки гомополімерів, які при молекулярних масах $VX=62,5$ і $VA=86$ складають $XVX=0,89$ і $XVA=0,11$ відповідно.

В той же час в емалі співвідношення співполімерів А-15 і АС-4 складає 10:0,4 і відповідно їх мольні частки рівні

$$X_{AC-4} = 0,035; \quad XVX = 0,859; \quad XVA = 0,107.$$

2. Визначення енергії когезії по інкрементах різних атомів і типів зв'язків [4]

$$\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_{AC-4} = 42\Delta E_C^* + 62\Delta E_H^* + 11\Delta E_O^* + \Delta E^* + \Delta E_{\pm}^* + 8\Delta E_{d^*} = 165,13 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Відповідно

$$\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_{VX} = 11,01 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_{VA} = 18,49 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

3. Визначення власного (ван-дер-ваальсового) об'єму по інкрементах об'єму різних атомів.

$$\begin{aligned} \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{AC-4} &= 2\Delta V_{C1} + 2\Delta V_{C6} + 16\Delta V_{C10} + 4\Delta V_{C13} + 2\Delta V_{C16} + 4\Delta V_{C18} + 2\Delta V_{C19} + \Delta V_{C38} \\ &+ \Delta V_{C39} + \Delta V_{C40} + 3\Delta V_{C47} + 2\Delta V_{C48} + 6\Delta V_{O125} + 5\Delta V_{O135} + 62\Delta V_{H120} = 734 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Відповідно

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{BX} = 49,1 A^{\circ^3}$$

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_{BA} = 79,7 A^{\circ^3}$$

4. Розрахунок параметра розчинності плівкоутворювача з урахуванням мольних часток вхідних в нього компонентів.

$$\text{Параметр розчинності ХС-744, визначений по залежності рівний } 19,5 \left(\frac{МДж}{М^3} \right)^{0,5}$$

5. Визначення молярної рефракції повторюваних ланок полімерів через рефракцію атомів і зв'язків.

$$\left(\sum_i R_i \right)_{AC-4} = 42R_c + 62R_H + 6R_{O<} + 5R_{O=} + 4R = 197,6 \frac{см^3}{моль}$$

Відповідно

$$\left(\sum_i R_i \right)_{BX} = 14,03 \frac{см^3}{моль}$$

$$\left(\sum_i R_i \right)_{BA} = 20,12 \frac{см^3}{моль}$$

При цьому параметр плівкоутворювача ψ , з урахуванням залежності рівний 0,30.

Слід відмітити, що при розрахунку ψ середнє значення коефіцієнта упаковки K за даними [5] прийнято рівним 0,653.

6. Визначення додаткового моменту.

$$\mu = \left[\frac{1}{20,6} (0,3866 - 0,3007) \cdot 70,4 \right]^{0,5} = 0,54$$

7. Визначення специфічних параметрів покриття ХС-744.

$$\delta_d = 18,39; \quad \delta_p = 2,28; \quad \delta_h = 6,07.$$

Таким чином, плівкоутворювач покриття ХС-744, що вклучає співполімери А-15 і АС-4, має наступні значення параметра розчинності і його складових $(МДж \cdot з^{-3})^{0,5}$:

$$\delta = 19,50; \quad \delta_d = 18,39; \quad \delta_p = 2,28; \quad \delta_h = 6,07.$$

Вибір методики оцінки поглинання покриттями отруйних середовищ

Нами запропоновано проводити оцінку сумісності полімерів із розчинниками по параметру сумісності R_A , що розраховується за формулою

$$R_A = \left[(\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 + 4\chi_H^2 \right]^{0,5}$$

Проте в літературі відсутні умови допустимості значень R_A , тобто критеріального значення даного параметра. Відомо лише, що при виборі пластифікаторів для покриттів приймають ті системи, для яких параметр R_A має найменше значення.

Оцінка умов поглинання отруйних речовин захисно-декоративними покриттями

Відомо, що після зараження захисно-декоративних покриттів СДОР дифузійний потік, який десорбується з півки ДЗП, в 10-15 разів перевищує допустимі норми. Цим власне визначається необхідність застосування заходів щодо захисту органів дихання.

Виходячи із закономірностей десорбції речовин, розчинених в полімерних матеріалах [1,2,6] надто високі значення дифузійного потоку можуть бути обумовлені великою концентрацією СДОР в плівці покриття. Однією з причин тому може бути висока локальна щільність зараження поверхні. Дійсно, приймаючи для СДОР ві-екс середню щільність зараження 1г/м², масу часток 0,1 міліграм і діаметр площі плями контакту краплі з поверхнею 2 мм, локальна щільність речовини на одиницю поверхні складає 30 г/м², тобто в 30 разів вище за середню щільність зараження. При цьому, якщо прийняти частку плівкоутворювача в ДЗП 0,65, а щільність полімеру 1,50 г/см³, то при товщині плівки покриття 60 мкм відношення маси СДОР до маси плівкоутворювача, що контактує з ним в об'ємі плівки покриття складає 3:1. Це в 20 разів перевищує частку пластифікаторів в ЛФП, що і обумовлює високий дифузійний потік. Оскільки основна задача зводиться до зниження дифузійної рухливості СДОР в ДЗП, то її вирішення повинно бути пов'язано з аналізом процесів, що протікають при зараженні СДОР пофарбованої поверхні.

Визначення параметрів розчинності покриттів

Згідно запропонованій методиці і використанні розробленої програми були отримані значення параметрів розчинності типових покриттів, які приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Параметри розчинності типових покриттів, вживаних для фарбування

Марка покриття	Значення параметрів розчинності $(MДж \cdot z^{-3})^{0,5}$			
УР-176	21,55	18,41	1,71	11,07
ЕП-140	21,38	18,94	1,51	9,80
ЕП-51	20,95	18,94	1,66	8,79
ПФ-115	18,35	18,13	1,00	2,85
МС-17	18,92	18,79	1,32	1,78
МЛ-12	22,56	19,03	1,70	12,00
АС-1115	20,24	17,92	1,56	9,28
НЦ-1200	20,08	18,49	1,70	7,64
ХВ-518	20,41	19,04	1,75	7,14
ХС-744	19,36	17,87	1,98	7,18
АК-070	20,02	18,64	1,98	7,03
ВЛ-02	22,36	17,73	2,55	13,12

Визначення критеріального значення параметра поглинання для системи покриття - отруйне середовище

Розрахунок параметра поглинання R_A для системи покриття - розчинник труднощів не складає, оскільки значення χ_H і δ_H вже розраховані. Проте необхідно визначити критеріальне значення R_A .

$$R_A = 3,57 + 3,51\chi_1 \quad (14)$$

із коефіцієнтом кореляції $r = 0,87$.

Це дає можливість визначити критеріальне значення R_A по заданому значенню χ_1 .

Очевидно, що ідеальна сумісність полімеру з розчинником має місце при $\chi_1 < 0,5$. Проте для ідеальної сумісності полімерів з розчинниками приймали значення $\chi_1 < 0,3$. Згідно формулі (16) цій умові χ_1 відповідає критеріальне значення $R_A < 4,6$.

ВИСНОВКИ

Метод оцінки сумісності полімерів з низькомолекулярними речовинами повною мірою дає можливість адаптувати його стосовно систем покриття - СДОР, тобто дозволяє оцінювати сумісність покриттів з СДОР і розчинниками через сумісність останніх з плівкоутворювачами.

На підставі розглянутої вище методики розрахунку параметрів розчинності відомих отруйних речовин [8] і поглинання для системи покриття - отруйне середовище, В.В.Бачинським були проведені оптимізація складів і дослідження властивостей ЗАП, в т.ч. для захисту бетонних і залізобетонних конструкцій [7].

Були розраховані значення параметрів розчинності різних ЗАП по складу і властивостям плівкоутворювачів, які використовуються для фарбування будівельних конструкцій і виробів. Розрахунок параметрів розчинності отруйних речовин проводився з урахуванням їх структурних формул. Оцінка сумісності ЗАП із СДОР проводилася згідно параметра Чена (15), який враховує всі їхні специфічні взаємодії.

У зв'язку з тим, що в літературі відсутні критеріальні значення для ЗАП і СДОР, вони були розраховані на підставі експериментальних значень термодинамічного параметра χ_1 . Обробка отриманих даних дозволила визначити критеріальні значення параметра Чена ($R_A = 4,60$), на підставі якого автор [7] зробив оцінку сумісності ЗАП і СДОР. Пропонована методика дає можливість проводити швидкий підбір складу ЗАП, здатних акумулювати в своєму об'ємі СДОР.

Розроблені склади ЗАП захищені патентами України [9,10] і застосовані в 2003р. для забезпечення екологічної безпеки будівельних об'єктів, як захисні покриття тамбурів (шлюзових камер), підвалів, внутрішніх поверхонь складів і сховищ отруйних речовин на підприємстві «Монтажхимзащита» СМУ 245, загальною площею 1200 м².

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Об оценке параметров растворимости низкомолекулярных жидкостей и полимеров / Аскадский А.А., Тагер А.А., Коршак В.В., и др. // ДАН СССР. – 1976. –Т.226 № 4. – С. 857 – 859.*
2. *Аскадский А.А., Матаев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. – М.: Химия, 1983. – 197 с.*
3. *Hansen C.N. The three demenesional solubility parametr - key to component offinities. I. Solvonts plastcirecs, polymers and resins // I. Point. Techol. – 1967. - № 505. Pp. 104 – 117*
4. *Об оценке плотности энергии когезии низкомолекулярных жидкостей и полимеров / Аскадский А.А., Колмакова Л.К., Солонский Г.Л. и др. // Высокомолекулярные соединения. А. – 1977. - № 5. – С. 1004 – 1013.*
5. *Тагер А.А., Аскадский А.А., Цилипоткина М.В. Соотношения, существующие между свободным объемом полимеров, его коэффициентом упаковки и параметрами пористой структуры // Высокомолекулярные соединения. А. -1975. – т. ХУП № 6. – С. 1346 – 1352.*
6. *Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. – К.: Наукова думка, 1984. – 298 с.*
7. *Бачинський В.В. Захисно-акумулюючі покриття: Дис...канд. наук: 05.23.05. Одеса, 2004. – 186 с.*
8. *Сильнодействующие ядовитые вещества и защита от них / Под ред. В.А. Владимирова. – М.: Воениздат, 1989. – 176 с.*
9. *Бачинський В.В., Оленев В.М., Шилов В.І., Копит Н.Х. та ін. Емаль. // Патент України на винахід № 58965 А від 02.12.2002.*
10. *Бачинський В.В., Вировий В.М., Оленев В.М., Дем'янчук Б.О. Спосіб отримання покриття капілярно-пористої структури // Патент України на винахід № 63392 А від 15.01.2004.*