

Conceptual approaches of improvement of technical supply level of farms are provided. Peculiarities and possibilities of standard methods application for determining of the optimum amount of machinery in farms are estimated critically.

**Keywords:** agriculture, farms, machinery, standard, effectiveness.

УДК 666.972

Аспір. Л.Б. Демидчук – Львівська КА;

проф. М.М. Гивлюд, д-р техн. наук – НУ "Львівська політехніка"

### ФОРМУВАННЯ СКЛАДУ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Досліджено закономірності процесів взаємодії силіційорганічних сполук на основі наповнених поліметилфенілсилоксанів з оксидами-наповнювачами та можливості розроблення ефективних методів їх заміни з врахуванням рецептур вихідних композицій для температуро- і вогнетривких захисних покриттів будівельних конструкційних матеріалів.

**Ключові слова:** високотемпературне захисне покриття, вихідна композиція, механічне диспергування, прогнозований рівень якості.

Дослідження проблеми створення захисних покриттів спеціального функціонального призначення з високими механічною і корозійною міцністю, ударною в'язкістю, атмосферо-, термо- і жаростійкістю та поєднання цих властивостей із властивостями силікатів, які характеризується значною вогнетривкістю і стійкістю до окисного руйнування, потребує подальшої роботи над розробленням складів покриттів, стійких до дії високих температур і корозійноактивних середовищ, здатних захищати будівельні конструкційні матеріали та зберігати їх функціональні властивості.

Напрями розвитку матеріалознавства на сучасному етапі визначені значними досягненнями в галузі створення принципово нових типів покриттів для будівельних конструкційних матеріалів, які експлуатуються в умовах комплексної дії агресивних атмосферних факторів, високих температур, вогню тощо. Серед них значне місце посідають нові перспективні композиційні покриття на основі силіційорганічних зв'язок та мінеральних наповнювачів, зокрема, силіційелементоорганічних сполук (у т.ч. полісилоксанів) [1].

Вихідні компоненти таких захисних покриттів повинні мати високу адгезійну здатність до матеріалу підкладки, бути технологічними в процесі одержання і нанесення на вироби, забезпечувати ізолювальну здатність в широкому інтервалі температур. Під час створення покриттів комплексного захисту також необхідно враховувати реакційну здатність функціональних груп вихідних компонентів, можливість їх взаємодії з утворенням нових стабільних атмосферо-, термо- і жаростійких фаз.

Важливими факторами, які впливають на поведінку будівельних конструкційних матеріалів під час нагрівання, є фазовий склад, термічні характеристики покриття, структурні перетворення та зміни фазового складу в процесі експлуатації. У формуванні їх прогнозованого рівня якості, зокрема, функціональності та довговічності покриттів, важливе місце займають вид

плівкоутворювача вихідної композиції, вид наповнювача та структура покриття, оскільки його можна синтезувати з використанням силіційорганічних і силіційелементоорганічних лаків, тугоплавких оксидів і силікатів, які в процесі нагрівання утворюють термо- і жаростійкі керамічні фази [2, 3].

**Метою дослідження** є вивчення закономірностей процесів взаємодії силіційорганічних сполук на основі наповнених поліметилфенілсилоксанів (ПМФС) з оксидами-наповнювачами та можливості розроблення ефективних методів їх заміни з врахуванням рецептур вихідних композицій для температуро- і вогнетривких захисних покриттів будівельних конструкційних матеріалів.

**Об'єктом дослідження** обрано розроблене захисне покриття на основі поліметилфенілсилоксану (лак КО-08) яке, враховуючи структуру та фазовий склад використаних компонентів (табл. 1), запропоновано для захисту металевих конструкцій та бетону у процесі експлуатації та дії атмосферних і температурних чинників зовнішнього навколишнього середовища.

Табл. Склад вихідної композиції для захисного покриття

| Вміст компонентів, мас. % |                                |                  |        |                   |              |
|---------------------------|--------------------------------|------------------|--------|-------------------|--------------|
| КО-08                     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrO <sub>2</sub> | каолін | каолінове волокно | шамотний бій |
| 30                        | 30                             | 22               | 12,5   | 3,5               | 2,0          |

Проведений рентгенофазовий аналіз (використаний рентгенівський дифрактометр ДРОН-3 за CuK<sub>α</sub> випромінювання з рентгенівською трубкою БСВ-1) заполімеризованих поліметилфенілсилоксанів показав, що на дифрактограмі вихідного матеріалу (рис. а, крива 1) будь-які рефлекси відсутні, оскільки структура полімеру є рентгеноаморфною і нагрівання взірця до 874 К (криві 2-4) істотних змін не відбувається.

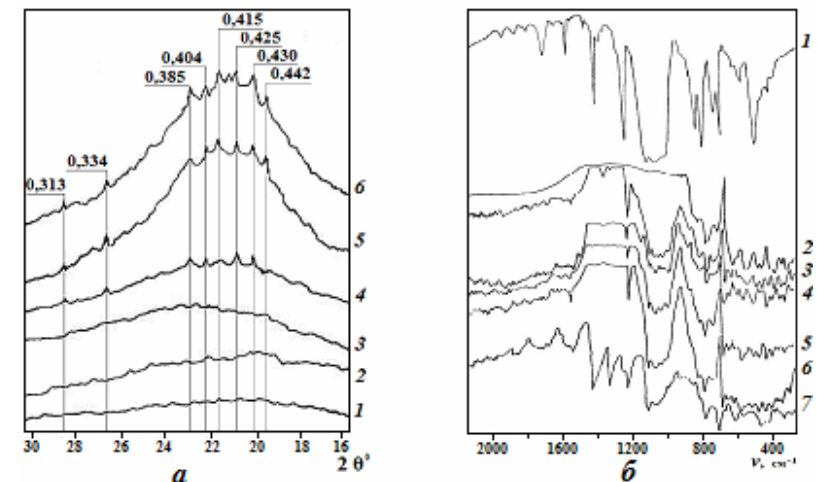


Рис. Результати рентгенофазового аналізу (а) та ІЧ-дослідження (б): а) ПМФС в процесі нагрівання в інтервалі 273 (1)...1373 (6) К; б) композиції КО-08-Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> в процесі механохімічного оброблення

Характер кривих 5-6 (1074...1373 К) свідчить про інтенсивну термоокисну деструкцію полімеру з відривом метильних радикалів (наявність на дифрактограмі рефлексів  $\alpha$ -кварцу ( $d/n = 0,425; 0,334$ ; нм),  $\alpha$ -тридиміту ( $d/n = 0,403; 0,385$  нм),  $\alpha$ -кристаліту ( $d/n = 0,404; 0,313$  нм)), що свідчить про сильну розпорядкованість структури, високу дисперсність і слабку закристалізованість отриманого в процесі термоокисної деструкції  $\text{SiO}_2$ .

Можна зробити висновок, що за термоокисної деструкції поліметилфенілсилоксану, зокрема в інтервалі температур 573...1073 К, відбувається поступове руйнування і вигорання його органічного обрамлення з утворенням  $\text{SiO}_2$  в аморфному стані. Оскільки досліджуваний полімер використовують як зв'язку для виготовлення органосилікатних композицій, то роль зв'язного за температури вищої за його термічну стійкість переходить до силіційкисневого каркасу і досліджувана композиційна система стає силікатним матеріалом.

Як відомо [3], суміщення наповнювачів із силіційорганічними зв'язками найбільш повно відбувається під час механо-хімічного диспергування. На сьогодні досить детально вивчені процеси диспергації оксидів і силікатів в середовищі силіційорганічних лаків під час помелу в кульових млинах. У нашому випадку інтерес викликає вплив механо-хімічного оброблення композицій на основі силіційорганічних лаків, наповнених оксидом алюмінію та цирконію (IV) оксидом. Враховуючи особливу жорсткість і твердість, значно більшу величину зерен, що підтверджено результатами ситового аналізу, кристали вихідного шамотного бою до складу композиції вводили після попереднього сухого подрібнення протягом 50 годин.

Дослідження впливу терміну диспергування на структурні зміни композицій проводили методом ІЧ-спектроскопії (рис. б). Для отримання седиментаційностійкої суспензії з зернами відповідної величини проводили попередній помел шамотного бою в кульових млинах протягом 50 годин за сухим способом, з подальшим завантаженням глинозему та поліметилфенілсилоксану згідно зі складом та механо-хімічним оброблення протягом 50...150 год.

ІЧ-спектр поліметилфенілсилоксану (крива 1, рис. б) характеризується широкою розмитою смугою поглинання в інтервалі 1150...1000  $\text{cm}^{-1}$ , що належить до валентних коливань Si–O–Si зв'язків і смуг 1592, 1488, 1432, 1260, 844, 804, 700, 570, 500  $\text{cm}^{-1}$ , які належать до зв'язків Si–CH<sub>3</sub>, Si–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> та деформаційних коливань Si–O–Si зв'язків.

У спектрі суміші оксидів-наповнювачів (рис. б, крива 2) є смуги характерні як для глинозему, так і для шамотного бою та  $\text{ZrO}_2$ , а саме 832, 656, 630, 572, 456  $\text{cm}^{-1}$ , які належать до  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та 796, 740, 600, 480  $\text{cm}^{-1}$ , які належать до  $\text{ZrO}_2$  і Si–O груп. У спектрі композиції на основі поліметилфенілсилоксану та оксидів – наповнювачів спостерігаються смуги як поліметилфенілсилоксану, так і оксидів-наповнювачів (рис. б, крива 3).

Після 50-годинного диспергування композиції (рис. б, крива 4), інтегральна інтенсивність смуги, яка характерна для Si–O–Si зв'язку зростає, хоча ширина її звужується. З інших смуг полімеру істотно виявляються 1592, 1488, 1432, 1260, 844, 804, 700, 570, 500  $\text{cm}^{-1}$ . Однак інтенсивність смуг поглинання за 1592 і 804  $\text{cm}^{-1}$  істотно не змінюється.

ІЧ-спектри поглинання композиції на основі поліметилфенілсилоксану (рис. б, крива 4) наповненого оксидом алюмінію та  $\text{ZrO}_2$  і шамотним боєм в процесі механо-хімічного оброблення знижується. В діапазоні поглинання наповнювачів 950...400  $\text{cm}^{-1}$  проявляються вище вказані смуги  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{ZrO}_2$ , до того ж частоти поглинання дещо змінені. Так, наприклад, смуга поглинання за 572  $\text{cm}^{-1}$ , яка характерна для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  змінює свою частоту на 592  $\text{cm}^{-1}$ . Інтенсивність розщеплення при 452  $\text{cm}^{-1}$  зростає, а інтенсивність смуги 420  $\text{cm}^{-1}$  – зменшується. Також змінюється конфігурація і частота поглинання розщеплень за 524 та 480  $\text{cm}^{-1}$ , які характерні для  $\text{ZrO}_2$ .

Під час диспергування протягом 100 годин (рис. б, крива 5) не спостерігається появи нових смуг, лише можна відзначити закономірність збільшення інтегральної інтенсивності смуги поглинання, характерної для валентних коливань Si–O–Si зв'язків, а також зміну конфігурації та смуг поглинання, характерних для оксидів наповнювачів.

Після 150-годинного помелу (рис. б, крива б) спостерігається для смуг поглинання валентних коливань Si–O–Si зв'язків подальше збільшення їх інтегральної інтенсивності. Одночасно збільшується інтенсивність смуг поглинання 1592, 1264 та 804  $\text{cm}^{-1}$ , які характерні для зв'язків Si–CH<sub>3</sub>, Si–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> та деформаційних коливань Si–O–Si зв'язків. Щодо оксидів наповнювачів, то смуга поглинання 480  $\text{cm}^{-1}$  для  $\text{ZrO}_2$  стає 488  $\text{cm}^{-1}$ . Аналогічно відбувається із розщепленнями 656  $\text{cm}^{-1}$ . Його інтенсивність падає, натомість зростає пік при 630  $\text{cm}^{-1}$ . Розщеплення 604 та 572  $\text{cm}^{-1}$  перетворюються в смугу поглинання за 586  $\text{cm}^{-1}$ . Також подібна картина з розщепленнями 832, 750 та 740  $\text{cm}^{-1}$ , які переходять в смуги поглинання 820, 740 і 730  $\text{cm}^{-1}$  відповідно.

Описані вище закономірності вказують на те, що в процесі механо-хімічного оброблення відбуваються процеси подрібнення та збільшення дефектності кристалічної структури оксидів-наповнювачів, а також руйнування ланцюга силіційорганічної зв'язки.

ІЧ-спектр відмитої композиції після 150-годинного помелу (рис. б, крива 7) в гарячому толуолі характеризується, крім наявності смуг поглинання оксидів-наповнювачів в інтервалі 950...400  $\text{cm}^{-1}$ , ще й присутністю смуг поглинання 1150...1000  $\text{cm}^{-1}$ , що відноситься до валентних коливань Si–O–Si зв'язків і смуг 1592, 1264, 844 та 804  $\text{cm}^{-1}$ , які відносяться до зв'язків Si–CH<sub>3</sub>, Si–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> та деформаційних коливань Si–O–Si зв'язків. Це є свідченням хімічного прививання силіційорганічної зв'язки до оксидів-наповнювачів.

Згідно з аналізом попередніх результатів дослідження проводити подальше диспергування суміші недоцільно. Порівнюючи спектри поглинання після 150 і 175-годинного диспергування, можна сказати про завершення прищеплення фрагментів полімеру на поверхні подрібнених зерен глинозему і цирконію (IV) оксиду, оскільки істотної різниці між ними немає.

**Висновки.** Вибрано компонентний склад вихідних композицій для захисних покриттів на основі наповненого поліметилфенілсилоксану відповідно до наведених у табл. (мас %) даних.

Встановлено, що під час нагрівання поліметилфенілсилоксану до 1373 К утворюється високодисперсний реакційноздатний силіційкисневий

залишок, який є каркасоутворювальним компонентом. Досліджено можливість отримання вихідних композицій для захисних покриттів методом сумісного диспергування компонентів у кульових млинах.

### Література

1. Передрій О.І. Стан та перспективи застосування температуро- і вогнестійких захисних покриттів на основі наповнених силіційелементоорганічних сполук / О.І. Передрій // Вісник Хмельницького національного університету : наук. журнал. – Сер.: Технічні науки. – Хмельницький : Вид-во ХНУ. – 2010. – № 1 (144). – С. 248-251.

2. Гивлюд М.М. Температуростійкі силікатні захисні покриття для металів та сплавів на основі наповненого поліметилфенілсилоксану / М.М. Гивлюд, О.І. Башинський, С.Я. Вовк // Вісник Львівського державного університету БЖД : зб. наук. праць. – Львів : Вид-во Львівського ДУ БЖД. – 2011. – № 18. – С. 40-45.

3. Гивлюд М.М. Високотемпературні захисні покриття на основі наповнених поліорганосилоксанів / М.М. Гивлюд, І.В. Ємченко // Науковий вісник НЛТУ України : зб. наук.-техн. праць. – Львів : РВВ НЛТУ України. – 2007. – Вип. 17.6. – С. 95-99.

### *Демидчук Л.Б., Гивлюд М.М. Формирование состава высокотемпературных защитных покрытий строительных конструкционных материалов*

Исследованы закономерности процессов взаимодействия силицийорганических соединений на основе наполненных полиметилфенилсилоксанов с оксидами-наполнителями и возможности разработки эффективных методов их замены с учетом рецептур исходных композиций для температуро- и огнестойких защитных покрытий строительных конструкционных материалов.

**Ключевые слова:** высокотемпературное защитное покрытие, исходная композиция, механическое диспергирование, прогнозируемый уровень качества.

### *Demydchuk L.B., Gylyud M.M. Forming of composition of the high temperature sheeting of build construction materials*

Investigational conformities to law of processes of co-operation of silicio-organic connections on the basis of gap-filling polymethylphenylsilorsan with oxides-fillers and possibilities of development of effective methods of their replacement are taking into account compounding of initial compositions for temperature- and fireproof sheeting of build construction materials.

**Keywords:** high temperature sheeting, initial composition, mechanical dispersing, forecast level of quality.

УДК 674.04

*Доц. Б.Я. Кишинецький, канд. техн. наук;  
ст. викл. Л.В. Салапак – НЛТУ України, м. Львів*

## ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА МЕХАНІЗМ ФОРМУВАННЯ ТА РУЙНУВАННЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ КЛЕЙОВИХ З'ЄДНАНЬ ДЕРЕВИНИ

Розглянуто механізм формування та руйнування термопластичних полівінілацетатних клейових з'єднань деревини залежно від зміни температури. Висунуто теоретичні припущення щодо впливу плюсових і мінусових температур на зміну міцності та довговічність термопластичних клейових з'єднань деревини.

У термопластичних клейових з'єднаннях деревини механізм формування клейового шва та процеси його руйнування за дії вологості і температури, будуть відрізнятися від термореактивних клейових з'єднань. Термопластичні полівінілацетатні (ПВА) клеї можуть формувати лінійну або рідко-

сітчасту структуру клейового з'єднання деревини, а його руйнування буде залежати, в основному, від напружень та деформацій, які виникатимуть у клейовому з'єднанні деревини під час експлуатації.

У рідкосітчастих клейових з'єднаннях деревини зшивки, в окремих сегментах макромолекул, відбуваються за допомогою затверджувача, який додається до клею перед склеюванням. Кількість затверджувача в клеї може бути в межах від 1 до 5 %, залежно від умов експлуатації клейового з'єднання. Збільшення затверджувача у клею до 5 %, має давати максимальну кількість зшивок сегментів у макромолекулі, і цим самим підвищувати водо- і теплостійкість клейового з'єднання до ступеня навантаження D4 згідно з європейським стандартом DIN 204.

У разі підвищення температури у макромолекулах з рідкосітчастою структурою клейового шва, посилюється тепловий рух та амплітуда внутрішнього руху окремих сегментів макромолекул, тобто збільшується гнучкість макромолекул. Амплітуда внутрішнього руху макромолекул зростає з підвищенням температури, і цим самим збільшується віддаль між сегментами у макромолекулі. Це може призвести до того, що молекули, маючи певну потенціальну енергію, будуть безперервно змінювати свою форму, переходячи з однієї рівноважної форми в іншу, змінюючи положення окремих сегментів у макромолекулі. За відсутності зшивок у макромолекулі гнучкість її збільшується, прикладом може бути клейове з'єднання зі ступенем навантаження D1 – D2, яке формується термопластичними ПВА клеями без затверджувача. Із збільшенням зшивок у макромолекулі гнучкість зменшується (клей із ступенем навантаження D3 – D4), оскільки рідкосітчаста структура полімеру дає змогу макромолекулі змінювати свою конформацію лише частково. Тому, деякі властивості клейового шва, зокрема і деформація і релаксація, будуть змінюватися та впливати на адгезійну і когезійну міцність.

Усі процеси, пов'язані зі зміною форми макромолекули (зміна конформації), відбуваються в часі, оскільки цей процес пов'язаний з накопиченням енергії, необхідної для подолання потенціального бар'єру і сил міжмолекулярної взаємодії, тобто зміни конформації макромолекул мають релаксаційний характер. Тому, зі зміною температури одночасно буде змінюватись не лише вологість деревини і клейового шва, але і час релаксації.

Збільшення вологості у клейовому шві і деревині відбувається завдяки сорбції вологи з повітря, переважно через торці деревини [1,2]. Додаткова волога, яка потрапляє у деревину і клейовий шов, приведе до утворення додаткових міжмолекулярних водневих зв'язків, що збільшить когезійну і частково адгезійну міцність клейового шва. Насичення клею і деревини вологою до межі гігроскопічності дасть змогу утворити максимальну кількість водневих зв'язків, тобто прореагувати всім можливим реакційноздатним центрам, які є у клейовому шві і деревині.

Висока сорбційна здатність деревини і клейового шва можлива за відносної вологості повітря  $\varphi=1$ . Досягнути такої вологості повітря у реальних атмосферних умовах за високих температур неможливо. Тому можна констатувати, що тривала висока плюсова температура зменшить кількість сорбційної вологи у деревині і не дасть змогу утворитись додатковим водневим