

В печать  
9.02.2021.

*На правах рукописи*

Нефедов Владислав Васильевич



**ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ  
ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И  
МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЗОЛЫ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ**

05.23.05 – строительные материалы и изделия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание учёной степени**  
**кандидата технических наук**

Работа выполнена на кафедре технологий строительных конструкций, изделий и материалов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка.

**Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор  
**Зайченко Николай Михайлович,**  
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»,  
ректор, заведующий кафедрой  
технологий строительных конструкций,  
изделий и материалов.

**Официальные оппоненты:** **Кондращенко Валерий Иванович,**  
доктор технических наук, старший научный  
сотрудник, ФГАОУ ВО «Российский  
университет транспорта», профессор кафедры  
«Строительные материалы и технологии»,  
г. Москва;

**Золотарева Виктория Владимировна,**  
кандидат технических наук, доцент,  
ГО ВПО «Донецкий национальный  
университет экономики и торговли имени  
Михаила Туган-Барановского», доцент  
кафедры товароведения, г. Донецк.

**Ведущая организация:** ГОУ ВО ЛНР «Луганский государственный  
университет имени Владимира Даля»,  
г. Луганск

Защита состоится «15» апреля 2021 г. в 13<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 01.006.02 при ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» по адресу: 286123, г. Макеевка, ул. Державина, 2, зал заседаний учёного совета. Тел. факс: +38(0623) 22-77-19  
e-mail: d01.006.02@donnasa.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» по адресу: 286123, г. Макеевка, ул. Державина, 2 (<http://donnasa.ru>).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Учёный секретарь диссертационного  
совета Д 01.006.02

Лахтарина Сергей Викторович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Основными преимуществами полимерных композиционных материалов (ПКМ) являются высокая прочность и жёсткость, повышенная усталостная прочность, коррозионная стойкость, в сочетании с низкой средней плотностью. Это достигается, как правило, за счёт рационального соотношения полимерной матрицы и структурирующего наполнителя. Использование золошлаковых отходов ТЭС в качестве наполнителя матрицы из термопластичного полимера привлекает в последнее время повышенное внимание исследователей, что обусловлено доступностью, дешевизной и, как результат, низкой стоимостью композита – с одной стороны, а также возможностью регулирования физико-механических и эксплуатационных свойств ПКМ – с другой. Кроме того, все большее значение приобретает проблема утилизации и рационального использования бытовых полимерных отходов, в частности, полиэтилен-терефталатного пластика, объёмы которого на свалках стремительно растут.

Высокие физико-механические и эксплуатационные свойства ПКМ во многом определяются прочностью адгезионной связи полимера и наполнителя, которая зависит от размеров, формы частиц и характеристик поверхности наполнителя, а также энергии взаимодействия на границе раздела фаз «полимер – наполнитель». Основными недостатками золы ТЭС в сравнении с коммерческими минеральными наполнителями в структуре полимерного композиционного материала являются её достаточно крупная гранулометрия, гладкая сферическая поверхность и присутствие силанольных, алюминольных и других типов  $\text{ОН}^-$  групп, которые имеют слабое кислотно-основное взаимодействие с полярными группами вторичного полиэтилен-терефталата (ВПЭТФ). Эту проблему можно преодолеть, модифицируя поверхность золы подходящими химическими реагентами, известными как связующие агенты, например, органосиланами, однако такие добавки усложняют технологический процесс и повышают стоимость готовой продукции. При модифицировании золы ТЭС растворами серной кислоты различной концентрации на поверхности частиц будет происходить разрушение связей кремнекислородных тетраэдров  $\text{Si-O}$  и  $\text{Al-O}$ , в результате чего повысится дисперсность частиц золы, а на их поверхности образуется множество дефектов. Кроме того, изменится состав функциональных групп на поверхности золы, ответственных за межфазное кислотно-основное взаимодействие и, как результат, повысится прочность адгезионного контакта на границе раздела фаз «полимер – наполнитель» и прочность ПКМ в целом.

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках кафедральной научно-исследовательской тематики «Ресурсо- и энергосберегающие технологии производства эффективных строительных материалов и изделий на основе отходов промышленности Донбасса» (№ 0117D000265, 2017-2020 гг.).

**Степень разработанности темы исследования.** Работа основана на результатах теоретических и экспериментальных исследований отечественных и зарубежных учёных в области полимерных композиционных материалов: А.А. Аскадского, Г.М. Бартенева, А.А. Берлина, Э.Л. Калинчева, М.Л. Кербера,

В.И. Кондращенко, Ю.С. Липатова, Дж. А. Мэнсон, В.Г. Хозина, И.З. Чернина, S. Anandhan, F.C. Campbell, K.K. Chawla, D.W. van Krevelen, A. Pizzi, R.S.N. Sahai, D.J. White, H. Zweifel и др.

В работах Ю.С. Липатова, И.А. Соковой, О.В. Старостиной, Н.В. Стоянова, М.М. Сычева, F. Awaja, E.J. Berger, M.F. Finlayson, F.M. Fowkes, L.H. Lee, E. McCafferty, K.L. Mittal, C.J. van Oss, B.A. Shah, K. Tanabe и др. рассмотрено влияние кислотно-основных межфазных взаимодействий на адгезию в гетерогенных системах. Применительно к полимерным композиционным материалам на основе дисперсных алюмосиликатных наполнителей (химически модифицированная зола ТЭС) и термопластичных полимерных связующих (вторичный полиэтилентерефталат) влияние кислотно-основных взаимодействий на силу межфазных адгезионных связей и физико-механические свойства полимерных строительных материалов на их основе изучено недостаточно.

**Цель исследования** – теоретическое и экспериментальное обоснование получения полимерного композиционного материала с использованием вторичного полиэтилентерефталата и модифицированной золы теплоэлектростанций на основе установления закономерностей влияния кислотно-основных взаимодействий на силу межфазных адгезионных связей и свойства композита.

**Задачи исследования:**

- обосновать возможность использования золошлаковых отходов ТЭС в качестве дисперсного наполнителя полимерного композиционного материала, связующей матрицей которого выступает вторичный полиэтилентерефталат, получаемый переработкой ПЭТФ-тары;
- выполнить анализ существующих представлений об адгезионном взаимодействии между материалами фаз в полимерных композитах и влиянии межфазного кислотно-основного взаимодействия на прочность адгезионной связи в наполненном полимере;
- исследовать влияние химического модифицирования наполнителя – золы ТЭС, на его гранулометрический и химико-минералогический состав, кислотно-основные свойства поверхности;
- выполнить расчёт значений термодинамической работы адгезии в системе «полимер – наполнитель» при использовании в качестве адгезива вторичного полиэтилентерефталата, адгерента – золы ТЭС, модифицированной растворами серной кислоты различной концентрации;
- исследовать влияние содержания наполнителя (исходный и модифицированный) на степень кристалличности полимера;
- оптимизировать состав полимерного композиционного материала, определить физико-механические и эксплуатационные свойства;
- разработать технологический регламент производства строительных мелкоштучных изделий (фигурные элементы мощения, бордюрный камень) из полимерного композиционного материала;
- осуществить опытно-промышленное внедрение результатов исследования и оценить их технико-экономическую эффективность.

*Объект исследования* – полимерный композиционный материал на основе вторичного полиэтилентерефталата и химически модифицированной золы гидроудаления ТЭС.

*Предмет исследования* – процессы и явления, характеризующие межфазные адгезионные взаимодействия в системе «вторичный ПЭТФ – зола гидроудаления ТЭС» и определяющие физико-механические и эксплуатационные свойства полимерного композиционного материала.

**Научная новизна** полученных результатов заключается в следующем:

- установлено, что химическое модифицирование золы гидроудаления ТЭС приводит к изменению её гранулометрического состава: уменьшение максимального ( $d_{98}$ ) (139,15 и 84,79 мкм – исходная и модифицированная зола, соответственно) и среднего ( $d_{50}$ ) (27,66 и 18,55 мкм) размеров частиц на 64,10 и 49,13 %, соответственно, а также увеличение содержания частиц меньше 2 мкм на 2,85 %; величина удельной площади поверхности повышается на 36,49 %;

- по результатам рентгенофазового и спектрометрического анализа установлено повышение степени кристалличности полимерной матрицы – вторичного полиэтилентерефталата, при введении модифицированной золы в сравнении с ненаполненным полимером на 24,39 %;

- установлено, что при обработке золы раствором серной кислоты с концентрацией 5 % кислотный и основной параметры поверхности повышаются в сравнении с параметрами для немодифицированной золы на 43,12 и 7,78 %, соответственно. При обработке наполнителя раствором с концентрацией 10 % параметры увеличиваются на 88,35 и 14,65 %, соответственно. При этом расчётное значение термодинамической работы адгезии при использовании в качестве адгерента золы, обработанной раствором  $H_2SO_4$  с концентрацией 5 и 10 %, имеет большую величину на 1,29 и 2,14 %, соответственно, в сравнении с показателем для немодифицированного наполнителя;

- на основе анализа прочностных свойств полимерного композиционного материала с различным содержанием немодифицированного наполнителя (55...75 %) определён концентрационный оптимум – 65,5 %. В случае модифицирования наполнителя раствором серной кислоты с концентрацией 4,7 %, значения предела прочности при сжатии и изгибе при содержании наполнителя 65,5 % выше в сравнении с образцами композита, содержащего немодифицированный наполнитель, на 18,96 и 12,29 %, соответственно. Повышение концентрации раствора  $H_2SO_4$  до 10 и 15 % приводит к резкому снижению прочностных свойств полимерного композиционного материала.

**Теоретическая и практическая значимость работы:**

- теоретически обосновано повышение прочности адгезионного контакта на границе раздела фаз «полимерная матрица (ВПЭТФ) – минеральный наполнитель (зола гидроудаления ТЭС)» в результате усиления межфазного кислотно-основного взаимодействия при использовании метода химического модифицирования (обработка раствором серной кислоты) поверхности наполнителя;

- разработан и оптимизирован состав полимерного композиционного материала, сырьевыми компонентами которого являются местные коммунальные

(ПЭТФ-тара) и промышленные отходы (зола гидроудаления ТЭС), что позволяет производить конкурентоспособные мелкоштучные изделия строительного назначения – плиты тротуарные (фигурные элементы мощения);

– установлено, что разработанный состав полимерного композиционного материала удовлетворяет требованиям по физико-механическим свойствам для тротуарных плит согласно ГОСТ 17608-2017 «Плиты бетонные тротуарные. Технические условия»;

– разработан «Технологический регламент производства изделий из полимерного композиционного материала»;

– составлен бизнес-план производства композитной тротуарной плитки с производительностью технологической линии 41472 м<sup>2</sup>/год. Себестоимость продукции составляет 337,04 руб., прибыль предприятия в сутки при 100 %-ной реализации составляет 28475,05 руб., валовая выручка за сутки – 69120,00 руб.;

– результаты исследования внедрены в учебный процесс ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» при подготовке бакалавров и магистров по направлению 08.03.01 (08.04.01) «Строительство», профили «Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций» и «Перспективные строительные материалы, изделия, конструкции и технологии их производства» в курсах дисциплин «Технология полимерных строительных материалов» и «Модифицированные композиционные материалы общестроительного и специального назначения».

**Методология и методы исследования.** Экспериментальные исследования выполнены с использованием аттестованных средств измерительной техники и испытательного оборудования. Для анализа кислотно-основных свойств материалов применён ряд стандартных и специальных методик – спектрофотометрический метод адсорбции индикаторов Гаммета (спектрофотометр «ПЭ-5400УФ») и методы определения параметров свободной поверхностной энергии, основанные на явлении смачивания поверхности тестовыми жидкостями (тензиометр «KRUSS K100»). Свойства наполнителя и ПКМ исследованы с применением следующих методик: лазерный дифракционный анализ размера частиц («Analyzette 22 compact»), волнодисперсионная рентгеновская флуоресцентная спектрометрия («ARL OPTIM"X 200W»), инфракрасная спектроскопия («Agilent Cary 630»), рентгенофазовый анализ («ARL X'TRA», «ДРОН-4-07»), термогравиметрический и дифференциальный термический анализ («SETARAM Labsys DTA/TGA/DSC») (исследования выполнены в Национальном исследовательском Московском государственном строительном университете в рамках научной стажировки).

Оптимизация состава ПКМ выполнена с помощью математических моделей. Для обработки и анализа результатов экспериментов применены методы математической статистики.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

– обоснование возможности получения полимерного композиционного материала с применением отходов полиэтилентерефталата и золы теплоэлектростанций на основе установления закономерностей влияния кислотно-основных взаимодействий на силу межфазных адгезионных связей и свойства композита;

- закономерности влияния кислотно-основных свойств поверхности химически модифицированного наполнителя, показателей свободной поверхностной энергии на расчётную величину термодинамической работы адгезии между фазами полимерного композиционного материала;
- результаты экспериментальных исследований влияния рецептурных факторов на физико-механические и эксплуатационные свойства полимерного композиционного материала;
- технико-экономические показатели опытного апробирования результатов исследования.

**Достоверность результатов работы** обеспечивается проведением экспериментов на современном исследовательском оборудовании с достаточной воспроизводимостью результатов; применением стандартных методик, обеспечивающих достаточную точность полученных результатов; статистической обработкой полученных данных с заданной вероятностью и необходимым количеством повторных испытаний; сопоставлением результатов с аналогичными результатами, полученными другими авторами; положительными результатами опытного внедрения составов и технологии изготовления полимерного композиционного материала.

**Апробация результатов исследования.** Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных семинарах кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов ГОУ ВПО «ДОННАСА» (2014-2020 гг.); научно-технических конференциях: VII, X международные молодёжные форумы «Образование, наука, производство» (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 2015, 2018 гг.); XXIV-XIX международные конференции «Здания и сооружения с применением новых материалов и технологий» (г. Макеевка, ДОННАСА, 2015-2020 гг.); Конференция молодых учёных, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых учёных строительно-архитектурной отрасли» (г. Макеевка, ДОННАСА, 2016 г.); XIX, XX международные межвузовские научно-практические конференции «Строительство – формирование среды жизнедеятельности» (г. Москва, НИУ МГСУ, 2016, 2017 гг.); VI международная научно-практическая конференция «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона» (г. Саратов, СГТУ им. Ю.А. Гагарина, 2018 г.); International Scientific Conference on Energy, Environmental and Construction Engineering (EECE-2018) (г. Санкт-Петербург, СПбПУ, 2018 г.); Международная конференция «Научные чтения памяти доцента кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов А.Д. Лазько» (г. Макеевка, ДОННАСА, 2018 г.); Международная научно-практическая конференция «Научкоёмкие технологии и инновации» (г. Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 2019 г.); XV Международный форум-конкурс студентов и молодых учёных «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, СПбГУ, 2019 г.); Научно-практическая конференция «Молодые учёные и специалисты – науке и практике страны» (г. Оренбург, ОГУ, 2019 г.); Республиканский семинар «Энерго- и ресурсосбережение» (г. Макеевка, ДОННАСА, 2020 г.).

**Публикации.** Основные положения диссертации опубликованы автором самостоятельно и в соавторстве в 11 научных работах, в том числе четыре статьи

– в рецензируемых научных изданиях; статья – в зарубежных изданиях, индексируемых международной реферативной базой цитирования SCOPUS; шесть публикаций – в сборниках научных конференций и семинаров.

Общий объем публикаций – 4,44 п.л., из которых – 3,08 п.л. принадлежат лично автору.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, выводов, списка использованных источников (185 наименований) и трёх приложений. Общий объем работы составляет 153 страницы, в том числе 120 страниц основного текста, 10 полных страниц с рисунками и таблицами, 19 страниц списка использованных источников, четыре страницы приложений, 46 рисунков и 43 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведена информация по структуре и объёму диссертации, публикациям и апробации работы.

**В первом разделе** проанализировано современное состояние вопроса по направлению темы диссертации, изложены теоретические предпосылки исследования, на основе которых сформулирована научная гипотеза диссертационного исследования.

Анализ литературных источников по направлению исследования показывает, что основными преимуществами полимерных композиционных материалов являются их высокая прочность в сочетании с низкой средней плотностью, что обеспечивает повышенное значение коэффициента конструктивного качества (ККК) (например, для тяжёлого цементного бетона класса В10 ККК составляет 0,06, а для ПКМ – 2,2) (И. И. Овчинников, Ф. С. Campbell, М. G. Icduygu, Е. А. Nekliudova и др.). Это достигается, как правило, за счёт рационального сочетания основных составляющих – непрерывной полимерной матрицы и структурирующего наполнителя.

К наполнителям, используемым для производства ПКМ, предъявляются специальные требования – способность диспергироваться в связующем с образованием однородной структуры, хорошая смачиваемость расплавами полимеров, а также стабильность свойств. Выбор дисперсных наполнителей определяется большим комплексом характеристик, в том числе размерами частиц, распределением по размерам, а также их формой (А. Ю. Алентьев, Г. С. Кац, Д. А. Милевски). Не менее важной является также совместимость с полимерным связующим, под которой часто подразумевается присутствие относительно сильного адгезионного взаимодействия между материалами фаз на границе раздела (Ю. С. Липатов, L. H. Lee, A. Rudawska). Более прочная адгезионная связь на границе раздела фаз наблюдается при наличии у наполнителя и полимера функциональных групп, которые образуют прочные межфазные связи (Э.Л. Калинин, F. La Mantia).



Известно, что на образование межфазных связей влияют кислотно-основные взаимодействия. Наиболее сильное межфазное взаимодействие достигается, когда один из материалов обладает кислотными свойствами, а другой – основным (A. J. Kinloch, K. L. Mittal, C.J. Van Oss, M.K. Chaudhury, R.J. Good).

Основными недостатками золы ТЭС в сравнении с распространёнными коммерческими минеральными наполнителями для полимерных материалов являются её относительно крупный гранулометрический состав, сферическая форма частиц с гладкой и инертной по отношению к полимеру поверхностью. Плохая адгезия не позволяет перераспределять напряжение от полимерной матрицы к наполнителям (S. Anandhan, S. Bonda, S. Guhanathan, J. E. P. Reyes). Одним из эффективных способом повышения реакционной способности поверхности минеральных алюмосиликатных наполнителей по отношению к полимерной матрице является модифицирование поверхности частиц растворами кислот, в частности серной. В ранее выполненных исследованиях установлено, что кислота разрушает стекловидную алюмосиликатную структуру (связи кремнекислородных тетраэдров Si-O и Al-O) поверхности частиц, в результате чего площадь удельной поверхности золы увеличивается. Вследствие образования на поверхности частиц множества дефектов она становится шероховатой, что усиливает адгезионный контакт с полимером (механическое зацепление). Кроме того, усиливаются поверхностные силанольные группы, ответственные за генерирование кислотности Брёнстеда (M. Qiu, Z. Sarbak, A. Sharma). Их наличие является одним из основополагающих принципов создания полимерных композиционных материалов (А. А. Берлин и др.).

Таким образом, на основании вышеизложенного предложена **научная гипотеза исследования**, которая заключается в следующем. Усиление адгезионного межфазного взаимодействия и, наряду с этим, повышение прочностных свойств композита, полимерную матрицу которого представляет вторичный полиэтилентерефталат, а наполнитель – зола ТЭС, возможно при использовании метода кислотного модифицирования поверхности наполнителя.

**Во втором разделе** на основании поставленных в работе задач разработана структурно-логическая схема теоретических и экспериментальных исследований, которая включает пять последовательных блоков: I – теоретические предпосылки получения ПКМ на основе ВПЭТФ и золы ТЭС; научная гипотеза; II – обоснование выбора сырьевых материалов; методы исследований; III – разработка состава ПКМ: изучение физико-химических свойств сырьевых компонентов; модифицирование поверхностных кислотно-основных свойств наполнителя; анализ адгезионного межфазного взаимодействия; определение оптимального содержания наполнителя; IV – экспериментальные исследования свойств полимерного композиционного материала; V – внедрение результатов исследований; разработка технологического регламента производства строительных изделий из полимерного композиционного материала; разработка бизнес-плана производства тротуарной плитки на основе ПКМ.

При проведении экспериментов в качестве исходных материалов были приняты:

– наполнитель: зола Зуевской тепловой электростанции (г. Зугрэс) с размером частиц меньше 0,16 мм, извлечённая из золошлаковой смеси путём ситового сепарирования;

– полимерное связующее: вторичный полиэтилентерефталат, полученный путём переработки ПЭТФ-тары, соответствующей ГОСТ 32686-2014.

Модифицирование поверхности наполнителя осуществлялась обработкой растворами серной кислоты с концентрацией 1, 3, 5, 10 и 15 %.

Образцы полимерного композиционного материала были изготовлены методом термоформования в соответствии с требованиями ГОСТ 26277-84.

Экспериментальные исследования выполнены с использованием аттестованных средств измерительной техники и испытательного оборудования. Для анализа кислотно-основных свойств сырьевых материалов был применён ряд стандартных и специальных методик, включающих спектрофотометрический метод адсорбции индикаторов Гаммета (спектрофотометр «ПЭ-5400УФ») и методы определения параметров свободной поверхностной энергии, основанных на явлении смачивания тестовыми жидкостями (тензиометр «KRUSS K100»). Для оценки влияния кислотной обработки на свойства наполнителя и ПКМ применены следующие методики: лазерный дифракционный анализ размера частиц («Analyzette 22 compact»), волнодисперсионная рентгеновская флуоресцентная спектрометрия («ARL OPTIM"X 200W»), инфракрасная спектроскопия («Agilent Cary 630»), рентгенофазовый анализ («ARL X'TRA» и «ДРОН-4-07»), термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный термический (ДТА) анализ («SETARAM Labsys DTA/TGA/DSC»).

Экспериментальные исследования физико-механических свойств композиционного материала выполнены в соответствии с ГОСТ 32588-2013 «Композиты полимерные. Номенклатура показателей» и ГОСТ Р 57921-2017 «Композиты полимерные. Методы испытаний. Общие требования».

Оптимизация состава ПКМ выполнена с помощью математических моделей. Для обработки и анализа результатов экспериментов применены методы математической статистики.

**В третьем разделе** представлены результаты исследования влияния кислотного модифицирования на свойства наполнителя и полимерного композиционного материала.

Результаты химического анализа (таблица 1) исходной и модифицированной (обработанная раствором  $H_2SO_4$  с концентрацией 5 %) золы гидроудаления ТЭС свидетельствуют об изменении элементного и оксидного состава после кислотной обработки. Отмечено снижение содержания всех оксидов, в большей мере кремнезёма и глинозёма, а также увеличение содержания фосфорного и, особенно, серного ангидридов.

Кислота разрушает стекловидную алюмосиликатную структуру поверхности частиц, ослабляет связи кремнекислородных тетраэдров Si-O и Al-O, что приводит к образованию поверхностных дефектов, каверн, разрушению связанных агломератов частиц, в результате чего изменяется гранулометрический состав модифицированной золы.

Таблица 1 – Элементный и оксидный состав исходной и модифицированной золы гидроудаления ТЭС

Элемент	Содержание в золе, %		Оксид	Содержание в золе, %	
	исходной	модифицированной		исходной	модифицированной
Si	26,740	23,730	SiO <sub>2</sub>	57,19	50,76
Al	13,260	11,030	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,05	20,85
Fe	6,250	5,880	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,94	8,41
K	2,570	2,470	K <sub>2</sub> O	3,09	2,97
Ca	1,280	1,160	CaO	1,79	1,62
Mg	0,876	0,670	MgO	1,45	1,11
Ti	0,632	0,604	TiO <sub>2</sub>	1,05	1,01
Na	0,501	0,357	Na <sub>2</sub> O	0,68	0,48
P	0,118	0,123	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,27	0,28
S	0,072	4,890	SO <sub>3</sub>	0,18	12,22
			другие	0,31	0,29
			Σ	100	100

Наблюдается уменьшение максимального (d<sub>98</sub>) (139,15 и 84,79 мкм – исходная зола и модифицированная зола, соответственно) и среднего (d<sub>50</sub>) (27,66 и 18,55 мкм) размеров частиц на 64,10 и 49,13 %, соответственно, а также увеличение содержания частиц меньше 2 мкм на 2,85 % (рисунок 1). Расчётная удельная площадь поверхности частиц при этом увеличивается на 36,5 %. С одной стороны, это позволяет увеличить общую площадь контакта наполнителя с полимерной матрицей, с другой – шероховатая поверхность наполнителя обеспечит более высокую адгезию с полимером за счёт механического зацепления.

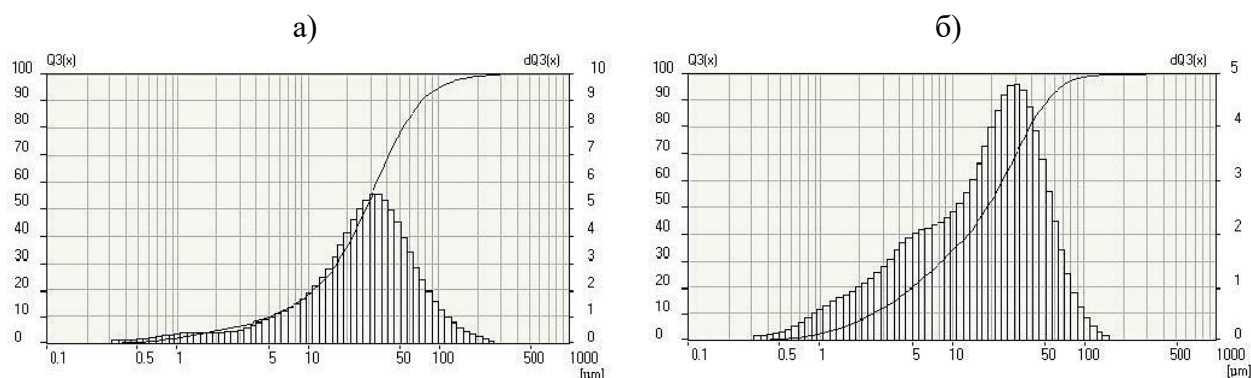


Рисунок 1 – Интегральное и дифференциальное распределение частиц наполнителя по размерам: а) исходная зола; б) модифицированная зола

Для определения влияния обработки слабыми растворами серной кислоты различной концентрации (1, 3 и 5 %) на поверхностные свойства золы гидроудаления рассчитано содержание активных центров адсорбции, эквивалентное количеству адсорбированных индикаторов Гаммета по результатам спектрофотометрического метода исследований (рисунок 2). Исходя из полученных результатов, для исходной золы гидроудаления преимущественными являются кислотные центры адсорбции Льюиса ( $pK_a = -4,4$ ;  $-0,3$ ), кислотные ( $pK_a = +2,5$ ) и основные ( $pK_a = +7,3$ ) центры Брэнстеда. После химического модифицирования поверхности наполнителя с ростом концентрации кислоты наблюдается значительное увеличение концентрации кислотных центров ( $pK_a = +1,3$ ;  $2,1$ ;  $2,5$ ) Брэнстеда, а также снижение концентрации основных центров ( $pK_a = +7,3$ ).

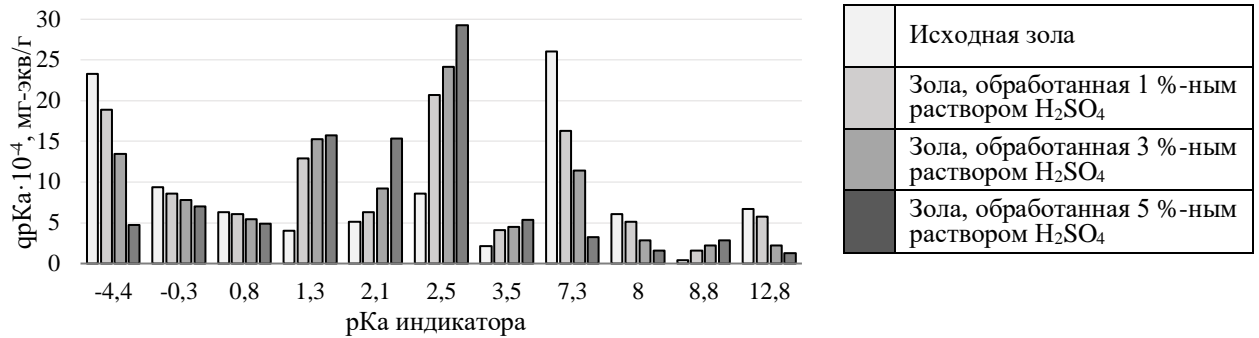


Рисунок 2 – Содержание активных центров на поверхности золы

Исходя из полученных экспериментальных данных по спектру распределения центров адсорбции, рассчитана функция кислотности поверхности,  $H_0$ , по формуле 1 (таблица 2).

$$H_0 = \frac{\sum(pK_a \cdot q_{pK_a})}{\sum q_{pK_a}} \quad (1)$$

Таблица 2 – Функция кислотности поверхности наполнителя

Материал	$H_0$
Зола исходная	2,78
Зола, обработанная 1 %-ным раствором H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,47
Зола, обработанная 3 %-ным раствором H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,23
Зола, обработанная 5 %-ным раствором H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,15

Уменьшение значения функции кислотности поверхности по мере увеличения концентрации растворов серной кислоты, применяемой для обработки золы гидроудаления, свидетельствует о возрастающем содержании кислотных центров адсорбции на поверхности наполнителя. Полученные результаты показывают возможность применения разработанного способа модифицирования минерального наполнителя для усиления межфазного взаимодействия на границе раздела фаз полимерного композиционного материала.

Свободная поверхностная энергия (СПЭ), компонента Лифшица – Ван-дер-Ваальса, кислотный и основной параметры СПЭ оценивались посредством измерения углов смачивания поверхности образцов тестовыми жидкостями и рассчитывались графическим методом (Сокорова Н. В., Старостина И. А., Стоянов О. В), в основе которого лежит уравнение для определения термодинамической работы адгезии согласно теории Van Oss-Chaudhury-Good (vOCG):

$$W_a = \gamma_L(\cos\theta + 1) = 2 \left( \sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right) \quad (2)$$

где  $\gamma_L$  – СПЭ тестовой жидкости;  $\cos\theta$  – косинус краевого угла смачивания тестовой жидкости исследуемой поверхности;  $\gamma_S^{LW}$ ,  $\gamma_L^{LW}$  – компонента Лифшица – Ван-дер-Ваальса СПЭ;  $\gamma_S^+$ ,  $\gamma_L^+$  – кислотная составляющая СПЭ;  $\gamma_S^-$ ,  $\gamma_L^-$  – основная составляющая СПЭ.

Согласно выбранной методике по уравнению (2), приведённому к уравнению плоскости в координатах  $\frac{\gamma_L(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L}} \left( \frac{\sqrt{\gamma_L^{LW}}}{\sqrt{\gamma_L}}; \frac{\sqrt{\gamma_L^+}}{\sqrt{\gamma_L}} \right)$ , для каждого материала строились трёхмерные диаграммы рассеяния, аппроксимированные линейной функцией  $z = Ax + By + C$ , по значениям коэффициентов которой определились компоненты СПЭ (таблица 3).

Таблица 3 – Компоненты свободной поверхностной энергии исследуемых материалов

Исследуемый материал	Компоненты СПЭ				
	$\gamma_S^{LW}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_S^+$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_S^-$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_S^{AB}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\gamma_S$ , мДж/м <sup>2</sup>
ВПЭТФ	35,00	0,07	3,00	3,50	38,51
Зола исходная	22,04	9,53	5,18	7,67	29,71
Зола, обработанная раствором H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> с концентрацией 5 %	21,04	13,64	5,58	8,77	29,80
Зола, обработанная раствором H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> с концентрацией 10 %	20,00	17,95	5,93	9,77	29,77

Рассчитанные согласно уравнению (2) значения термодинамической работы адгезии между полимерной матрицей и наполнителем (исходная и модифицированная зола ТЭС) (таблица 4) свидетельствуют об образовании относительно прочного адгезионного контакта между фазами разрабатываемого полимерного композиционного материала.

Таблица 4 – Термодинамическая работа адгезии между фазами полимерного композиционного материала

Адгезив	Адгерент	Термодинамическая работа адгезии, $W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>
ВПЭТФ	Зола исходная	67,41
	Зола, обработанная раствором H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> с концентрацией 5 %	68,28
	Зола, обработанная раствором H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> с концентрацией 10 %	68,85

Для определения влияния дисперсного наполнителя в виде золы гидроудаления на степень кристалличности вторичного ПЭТФ проведён сравнительный анализ для ВПЭТФ в исходном виде (флекс, полученные измельчением ПЭТФ-тары) и после процессов изготовления образцов полимерного композиционного материала способом термоформования. Степень кристалличности исходного ВПЭТФ определена по интенсивности характерных пиков: 790, 898, 1020, 1024 см<sup>-1</sup> – аморфная фаза; 848, 972 см<sup>-1</sup> – кристаллическая фаза) ИК-спектрограммы (рисунок 3). Для образцов ПКМ определена интенсивность пиков (2 $\theta$ ° = 17,5; 23,1 и 26,1°) по данным РФА (рисунок 4). Дополнительно для подтверждения результатов, полученных вышеуказанными методиками, степень кристалличности определена методом измерения плотности образцов с помощью гидростатического взвешивания.

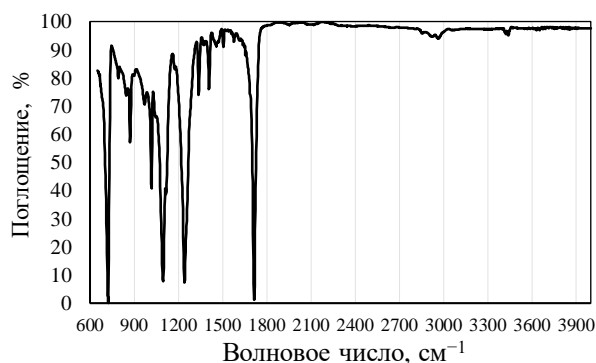


Рисунок 3 – ИК-спектрограмма ВПЭТФ

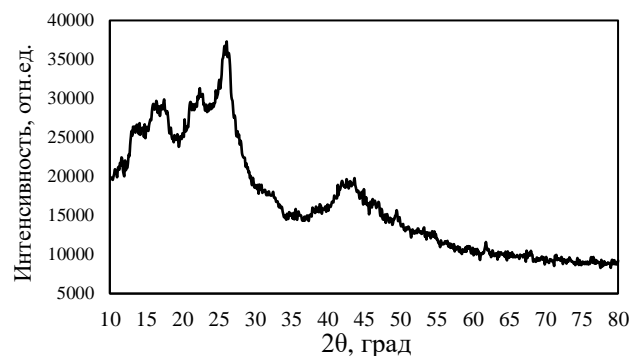


Рисунок 4 – РФА ВПЭТФ

Установлено повышение на 59,75 % среднего значения степени кристалличности образцов ПКМ, изготовленных методом термоформования, в сравнении с ненаполненным ВПЭТФ (таблица 5), что обусловлено увеличением интенсивности термически индуцированной кристаллизации при замедлении охлаждения расплава полимера, содержащего наполнитель. Более медленное охлаждение наполненного ВПЭТФ способствует образованию сферолитных структур и увеличению степени кристалличности наполненной полимерной матрицы.

Таблица 5 – Степень кристалличности ВПЭТФ

Материал	Степень кристалличности, %, по результатам			Среднее значение, %
	ИКС	РФА	плотности	
Флексы ВПЭТФ	19,6	–	20,69	20,15
ПКМ	–	32,96	31,42	32,19

В пользу данного предположения свидетельствуют результаты РФА образцов ВПЭТФ с различной степенью наполнения полимерной матрицы. По мере увеличения содержания наполнителя от 55 до 65 % наблюдается повышение степени кристаллизации полимерной матрицы. Однако, при большем содержании наполнителя (70 %) степень кристалличности минимальна. Вероятно, в случае достаточно тонких слоёв полимера между частицами наполнителя при его высокой концентрации процесс кристаллизации полимерной матрицы ингибируется. Наибольшую относительную интенсивность характерных пиков имеет образец ПКМ с содержанием наполнителя 65 %, модифицированного 5 %-ным раствором  $H_2SO_4$ . Это свидетельствует о повышенной нуклирующей способности модифицированного наполнителя по отношению к матрице ВПЭТФ.

Известно, что степень наполнения полимерной матрицы дисперсными частицами оказывает существенное влияние на физико-механические свойства полимерного композиционного материала. С целью определения оптимального содержания золы в ПКМ рассчитан максимальный массовый коэффициент упаковки частиц наполнителя ( $m_{fmax}$ ) по адсорбции масла и плотности материалов фаз. Максимально плотная упаковка частиц теоретически достигается при концентрации золы 67,7 % по массе. Более точное значение концентрационного оптимума получено по результатам анализа прочностных свойств образцов ПКМ с различным содержанием наполнителя, составы которых приведены в таблице 6 (составы 1-5).

Таблица 6 – Состав образцов полимерного композиционного материала

Соотношение, %	Зола ТЭС		Концентрация раствора $H_2SO_4$ , %
	исходная	модифицированная	
1 – ВПЭТФ : 3 = 45 : 55	+	–	–
2 – ВПЭТФ : 3 = 40 : 60	+	–	–
3 – ВПЭТФ : 3 = 35 : 65	+	–	–
4 – ВПЭТФ : 3 = 30 : 70	+	–	–
5 – ВПЭТФ : 3 = 25 : 75	+	–	–
6 – ВПЭТФ : 3 = 35 : 65	–	+	5
7 – ВПЭТФ : 3 = 35 : 65	–	+	10
8 – ВПЭТФ : 3 = 35 : 65	–	+	15

По результатам определения предела прочности при сжатии и изгибе (рисунок 5) установлено, что концентрационный оптимум составляет 65 %. С целью подтверждения гипотезы о росте величины межфазной адгезии между полимерной матрицей и модифицированным кислотой наполнителем определены аналогичные прочностные свойства образцов ПКМ с наполнителем, обработанным растворами  $H_2SO_4$  с концентрацией 5, 10 и 15 % (составы 6-8).

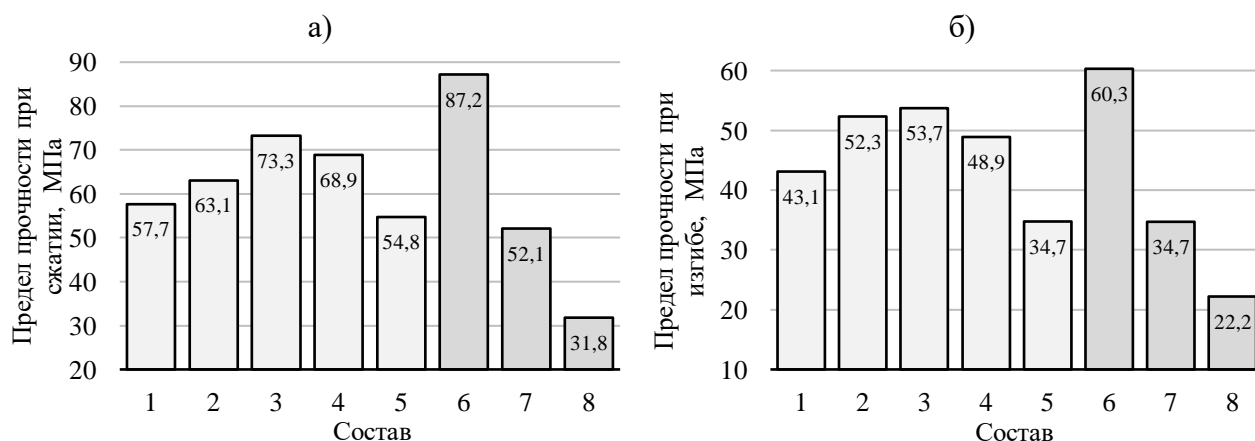


Рисунок 5 – Предел прочности образцов ПКМ:

а) при сжатии; б) при изгибе

В случае модифицирования наполнителя раствором  $H_2SO_4$  с концентрацией 5 % (состав 6), предел прочности при сжатии и изгибе образцов с оптимальным содержанием наполнителя выше в сравнении с составом № 3, содержащим немодифицированный наполнитель на 18,96 и 12,29 %, соответственно. Такой результат обусловлен усилением кислотно-основных адгезионных взаимодействий между модифицированной золой и полимерной матрицей, что согласуется с расчётными значениями термодинамической работы адгезии (таблица 4). Однако, показатели прочности образцов, наполненных модифицированной золой (обработка растворами  $H_2SO_4$  с концентрацией 10 и 15 %), значительно ниже показателей прочности образцов состава № 6, несмотря на более высокую термодинамическую работу адгезии. Вероятно, это связано с сильным деструктивным

влиянием кислоты на поверхностные слои золы, в частности увеличением содержания новообразований (серный ангидрид, алуноген), препятствующим образованию прочного адгезионного контакта между фазами ПКМ.

**В четвёртом разделе** выполнена оптимизация состава разрабатываемого полимерного композиционного материала по критерию прочности при сжатии; исследованы физические, механические и эксплуатационные свойства ПКМ.

Из анализа литературных источников следует, что основным «драйвером» роста потребления полимерных композиционных материалов выступает строительный сектор, на который с учётом транспортной и коммунальной инфраструктуры приходится 30 % общего объёма мирового потребления изделий из полимерных композитов. Номенклатура изделий и конструкций из полимерных композиционных материалов для транспортной инфраструктуры включает, прежде всего, элементы мостовых сооружений, тротуарные плиты и блоки, бордюрные камни и т.п.

В диссертационном исследовании на основе разработанного состава и технологии полимерного композиционного материала, содержащего в качестве связующего вторичный полиэтилентерефталат, наполнителя – золу ТЭС, принята область применения – производство мелкоштучных изделий строительного назначения, в частности тротуарных плит. Изготавливаемые плиты из тяжёлого и мелкозернистого цементного бетона согласно ГОСТ 17608-2017 должны удовлетворять следующим показателям качества бетона: класс по прочности при сжатии – не менее В22,5; В25, В30 и В40 (в зависимости от группы плит по эксплуатации), класс по прочности на растяжение при изгибе – не менее  $B_{tb}3,2$ ;  $B_{tb}3,6$ ;  $B_{tb}4,0$  и  $B_{tb}4,4$ , марка по истираемости, не более G3 ( $0,9 \text{ г/м}^2$ ), G2 ( $0,8 \text{ г/м}^2$ ), G1 ( $0,7 \text{ г/м}^2$ ), водопоглощение, %, не более (5-6, в зависимости от вида бетона). Указанные характеристики выбраны в качестве контрольных для получения ПКМ с показателями качества не ниже, указанных в ГОСТ 17608-2017.

Установлено, что при повышении содержания золы ТЭС в пределах 55-75 % линейно увеличиваются показатели средней плотности ПКМ (рисунок 6). Оптимальное содержание наполнителя для достижения минимальных значений водопоглощения по массе и истираемости (рисунок 7, 8) находится в пределах 60-65 и 55-60 %, соответственно.

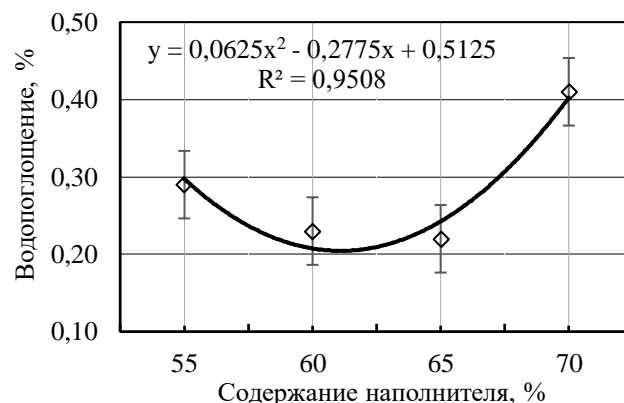
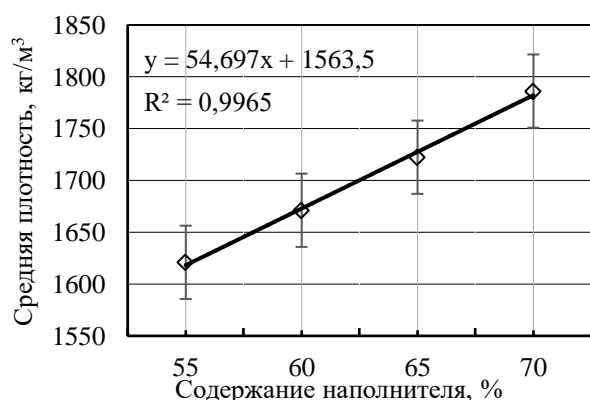


Рисунок 6 – Влияние содержания наполнителя на среднюю плотность ПКМ

Рисунок 7 – Влияние содержания наполнителя на водопоглощение ПКМ



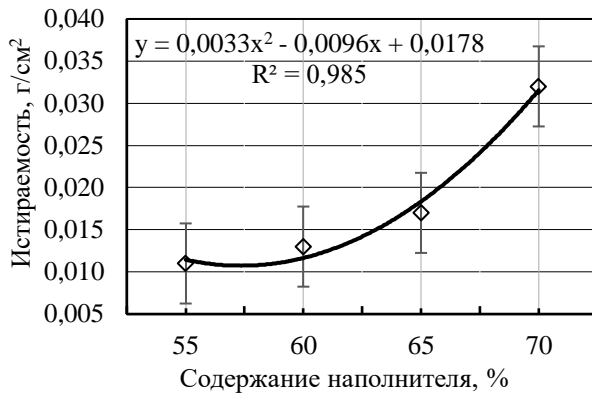


Рисунок 8 – Влияние содержания наполнителя на истираемость ПКМ

Оптимизация состава ПКМ выполнена с использованием полного трёхфакторного эксперимента по плану Бокса-Бенкена с уровнями варьирования -1, 0, +1. В качестве факторов варьирования для достижения граничного значения функции отклика (прочность при сжатии не менее 70 МПа) приняты: содержание наполнителя по массе, концентрация раствора серной кислоты для модифицирования наполнителя и длительность обработки (таблица 7).

Таблица 7 – Значения факторов варьирования

Код фактора	Физический смысл фактора	Единицы измерения	Интервал варьирования	Уровни фактора		
				-1	0	+1
X <sub>1</sub>	Содержание наполнителя	%	2,5	62,5	65,0	67,5
X <sub>2</sub>	Концентрация раствора H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%	2	3	5	7
X <sub>3</sub>	Длительность обработки наполнителя	мин.	30	30	60	90

Из оценки параметров полиномиальной модели второго порядка получено следующее уравнение регрессии:

$$Y = 87,3 + 2,113x_1 - 5,0625x_1^2 - 3,95x_2 - 13,988x_2^2 - 1,263x_3^2 - 0,875x_1x_3 - 1,6x_2x_3 \quad (3)$$

Анализ уравнения регрессии показывает, что для показателя предела прочности при сжатии ПКМ наиболее значимыми являются линейные и квадратичные эффекты факторов содержания наполнителя ( $x_1$ ) и концентрации раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $x_2$ ), а также квадратичный эффект для фактора длительности обработки ( $x_3$ ). Кроме того, наблюдается эффект взаимодействия факторов  $x_1x_3$  и  $x_2x_3$ . В результате оптимизации принят состав ПКМ, соответствующий значению экстремума функции отклика (87,81 МПа) с содержанием наполнителя – 65,5 % мас., модифицированного раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с концентрацией 4,7 % в течение 62 мин.

Сравнение физико-механических свойств ненаполненного ВПЭТФ и ПКМ оптимального состава приведено в таблице 8.

Таблица 8 – Сравнение свойств ненаполненного ВПЭТФ и ПКМ

Свойство	Наименование материала	
	ВПЭТФ	ПКМ
Средняя плотность, кг/м <sup>3</sup>	1380	1750
Водопоглощение по массе, %	0,31	0,19
Предел прочности при сжатии, МПа	63,4	87,8
Предел прочности при изгибе, МПа	51,7	61,4
Истираемость, г/см <sup>2</sup>	0,014	0,017

Для исследования влияния наполнителя в виде золы ТЭС на термические свойства ВПЭТФ были применены методы термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА). Результаты показывают, что

ПКМ с содержанием наполнителя 65,5 % имеет более высокие значения температуры стеклования ( $97 > 75^{\circ}\text{C}$ ), плавления ( $251 > 250^{\circ}\text{C}$ ) и деструкции ( $417 > 398^{\circ}\text{C}$ ) в сравнении с ненаполненным ВПЭТФ (рисунок 9). Это обусловлено более высокой степенью кристалличности наполненного ВПЭТФ (ПКМ), а также термоизолирующим эффектом наполнителя.

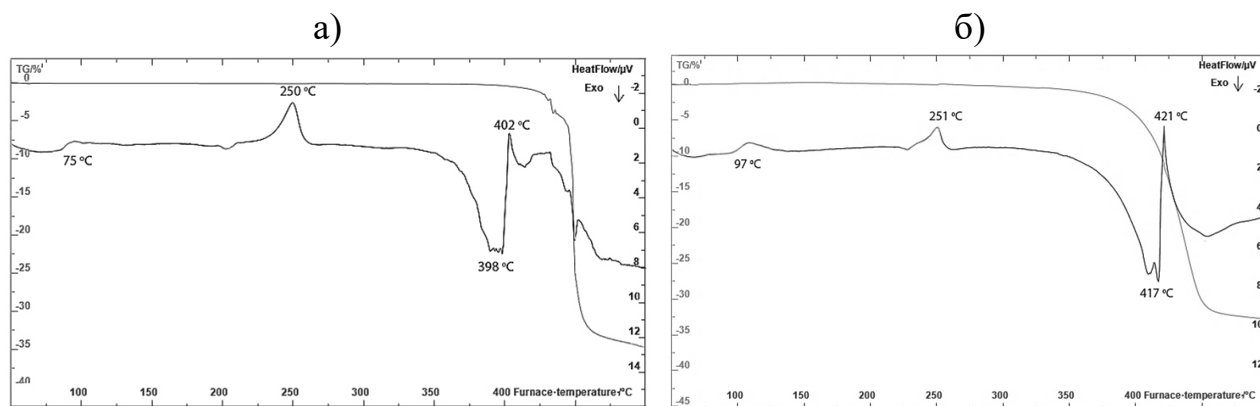


Рисунок 9 – ДТА/ТГА термограммы:

а) ненаполненный ВПЭТФ; б) ПКМ оптимального состава

Влияние воздействия искусственно созданных климатических факторов на прочностные характеристики и соответствующие им коэффициенты сохранения свойств ( $K_t$ ) после 72 ч ускоренных климатических испытаний образцов ВПЭТФ и полимерного композиционного материала представлены на рисунке 10.

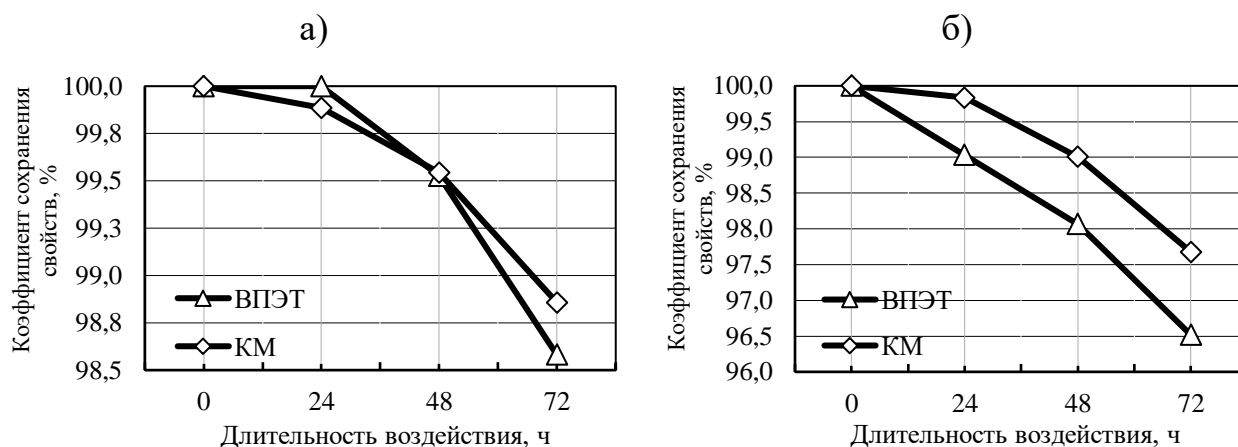


Рисунок 10 – Коэффициент изменения свойств:

а) предел прочности при сжатии; б) предел прочности при изгибе.

Установлено, что ПКМ оптимального состава имеет большую стойкость к УФ-излучению и температурному воздействию в сравнении с ненаполненным ВПЭТФ. Предел прочности при сжатии и изгибе после 72 ч испытаний: для ВПЭТФ снизился на 1,42 и 3,48 %, соответственно; для ПКМ – на 1,14 и 2,32 %, соответственно. Это можно объяснить изолирующим эффектом частиц наполнителя по отношению к УФ-излучению, а также эффектом теплопоглощения, который предотвращает деструктивные процессы в полимерной матрице, обусловленные повышенной температурой.

**В пятом разделе** рассмотрены вопросы практического применения результатов диссертационного исследования.

Разработан «Технологический регламент производства изделий из полимерного композиционного материала». ПКМ предназначен для изготовления мелкоштучных изделий различного строительного назначения, в том числе: фигурных элементов мощения, бордюрного камня, кровельной черепицы, стеновых блоков, облицовочных панелей, малых архитектурных форм (смена вида изготавливаемых изделий может быть выполнена с помощью замены пресс-формы, задающей форму и геометрические размеры изделия). В документе разработаны основные требования к готовым изделиям и сырьевым материалам, приведён состав оборудования технологической линии, описаны технологические процессы изготовления мелкоштучных изделий, методы выходного контроля качества продукции. Технология производства предполагает использование в качестве сырьевых компонентов для полимерного связующего как переработанных отходов полиэтилентерефталата в виде ПЭТФ-тары, так и готовых флексов или гранул полиэтилентерефталата.

Составлен бизнес-план производства композитной тротуарной плитки с производительностью технологической линии 41472 м<sup>2</sup>/год. Расчётная себестоимость продукции составляет 337,04 руб., прибыль предприятия в сутки при 100 % реализации составляет 28475,05 руб., валовая выручка 69120,00 руб./сут.

## **ВЫВОДЫ**

1. В выполненной диссертационной работе изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, имеющие существенное значение для развития отрасли производства строительных материалов и изделий Донецкой Народной Республики, которые заключаются в разработке состава и технологии полимерного композиционного материала с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами на основе коммунальных (ПЭТФ-тара) и промышленных (зола ТЭС) отходов.

2. Установлено, что после обработки золы ТЭС раствором серной кислоты 5%-ной концентрации (химическое модифицирование) отмечено снижение содержания оксидов кремния (на 11,2 %), алюминия (на 16,8 %) и железа (на 5,9 %) в сравнении с контрольным (немодифицированный) образцом. При этом происходит существенное увеличение содержания серного ангидрида. Это объясняется тем, что кислота разрушает стекловидную алюмосиликатную структуру поверхности частиц, ослабляет связи кремнекислородных тетраэдров Si-O и Al-O.

3. Химическое модифицирование золы ТЭС приводит к изменению её гранулометрического состава: наблюдается уменьшение максимального (d<sub>98</sub>) (139,15 и 84,79 мкм – исходная и модифицированная зола, соответственно) и среднего (d<sub>50</sub>) (27,66 и 18,55 мкм – исходная и модифицированная зола, соответственно) размеров частиц на 64,10 и 49,13 %, соответственно, а также увеличение содержания частиц меньше 2 мкм на 2,85 %. При этом величина удельной площади поверхности повышается на 36,49 %.

4. Показано, что уменьшение функции кислотности поверхности наполнителя, по мере повышения концентрации растворов серной кислоты (от 1 до 5 %)

свидетельствует о возрастающем содержании кислотных центров адсорбции на поверхности наполнителя. Это подтверждается увеличением значений кислотных и основных параметров СПЭ наполнителя по мере увеличения концентрации раствора  $H_2SO_4$  (5, 10 %). При обработке раствором с концентрацией 5 % кислотный и основные параметры увеличиваются в сравнении с немодифицированной золой на 43,12 и 7,78 %, с концентрацией 10 % – на 88,35 и 14,65 %, соответственно.

5. Установлено, что расчётное значение термодинамической работы адгезии при использовании в качестве адгерента золы ТЭС, обработанной раствором серной кислоты с концентрацией 5 и 10 %, имеет большую величину на 1,29 и 2,14 %, соответственно, в сравнении с показателем для немодифицированного наполнителя.

6. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о существенном влиянии наполнителя в виде золы ТЭС на надмолекулярную структуру ВПЭТФ, в частности, об увеличении степени кристалличности при наполнении ВПЭТФ модифицированной золой на 24,39 % в сравнении с ненаполненным полимером.

7. Выполнена оптимизация состава и режима технологии полимерного композиционного материала по критерию прочности при сжатии: для функции отклика наиболее значимыми являются линейные и квадратичные эффекты факторов содержания наполнителя ( $x_1$ ) и концентрации раствора серной кислоты ( $x_2$ ), а также квадратичный эффект для фактора длительности обработки ( $x_3$ ). Принят состав ПКМ, соответствующий значению экстремума функции (87,8 МПа) с содержанием наполнителя по массе – 65,5 %, который, в свою очередь, обработан раствором серной кислоты с концентрацией 4,7 % в течение 62 мин.

8. Установлено, что ПКМ оптимального состава имеет более высокие значения температуры стеклования ( $97 > 75$  °С), плавления ( $251 > 250$  °С) и деструкции ( $417 > 398$  °С) в сравнении с ненаполненным ВПЭТФ. Результаты ускоренных климатических испытаний показывают, что ПКМ имеет большую стойкость к УФ-излучению и температурному воздействию в сравнении с ненаполненным ВПЭТФ – снижение прочности при сжатии и изгибе после 72 ч испытаний составляет: для ВПЭТФ – 1,42 и 3,48 %, для ПКМ – 1,14 и 2,32 %, соответственно.

9. Разработан «Технологический регламент производства изделий из полимерного композиционного материала», составлен бизнес-план производства композитной тротуарной плитки с производительностью технологической линии 41472 м<sup>2</sup>/год. Расчётная себестоимость продукции составляет 337,04 руб., прибыль предприятия в сутки при 100 % реализации составляет 28475,05 руб., валовая выручка за сутки – 69120,00 руб.

## **ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ**

– публикации в рецензируемых научных изданиях:

1. Бачурин, А. Н. Полимерный композиционный материал на основе полимерных и золошлаковых отходов [Текст] / А. Н. Бачурин, **В. В. Нефедов** // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Современ-

менные строительные материалы : сб. науч. тр. – Макеевка : ГОУ ВПО «ДОННАСА», 2015. – Вып. 2015-1 (111). – С. 34-38. (*Проведён анализ свойств сырьевых материалов для изготовления полимерного связующего композиционного материала, наполненного золошлаковой смесью теплоэлектростанций*).

**2. Нефедов, В. В.** Композиционный строительный материал на основе полимерных и золошлаковых отходов [Текст] / В. В. Нефедов // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Здания и сооружения с применением новых материалов и технологий : сб. науч. тр. – Макеевка : ДОННАСА, 2016. – Вып. 2016-3(119). – С. 99-103. – [Электронный ресурс] – Режим доступа: [http://donnasa.ru/publish\\_house/journals/vestnik/2016/vestnik\\_2016\\_3\(119\).pdf](http://donnasa.ru/publish_house/journals/vestnik/2016/vestnik_2016_3(119).pdf) (*Проведён анализ механизмов взаимодействия дисперсных наполнителей с полимерной матрицей, определяющих свойства наполненных систем*).

**3. Нефедов, В. В.** Энергетические характеристики поверхности вторичного полиэтилентерефталата и шлака ТЭС [Текст] / В. В. Нефедов, Н. М. Зайченко // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Современные строительные материалы : сб. науч. тр. – Макеевка : ДОННАСА, 2017. – Вып. 2017-2(124). – С. 102-106. – [Электронный ресурс] – Режим доступа : [http://donnasa.ru/publish\\_house/journals/vestnik/2017/vestnik\\_2017-2\(124\).pdf](http://donnasa.ru/publish_house/journals/vestnik/2017/vestnik_2017-2(124).pdf) (*Изучены энергетические характеристики поверхности сырьевых компонентов для изготовления композиционного материала*)

**4. Нефедов, В. В.** Моделирование структуры композиционного полимерного материала на основе золы-уноса электростанций [Текст] / В. В. Нефедов, Н. М. Зайченко // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научно-технические достижения студентов строительно-архитектурной отрасли : сб. науч. тр. – Макеевка : ДОННАСА, 2018. – Вып. 2018-4(132), том 2. – С. 145-148. – [Электронный ресурс] – Режим доступа : [http://donnasa.ru/publish\\_house/journals/vestnik/2018/vestnik\\_2018-4\(132\)\\_tom\\_2.pdf](http://donnasa.ru/publish_house/journals/vestnik/2018/vestnik_2018-4(132)_tom_2.pdf) (*Выполнено моделирование макроструктуры композиционного материала, наполненного золой теплоэлектростанций*)

– издания, индексируемые международной реферативной базой цитирования SCOPUS:

**5. Zaichenko, N.** Composite material based on the polyethylene terephthalate polymer and modified fly ash filler [Текст] / N. Zaichenko, **V. Nefedov** // International Scientific Conference on Energy, Environmental and Construction Engineering (EECE-2018) : MATEC Web of Conferences. – 2018, Vol. 245, 03007 – [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://doi.org/10.1051/mateccconf/201824503007> (*Изучено влияние модификации наполнителя на кислотно-основные свойства поверхности и межфазную термодинамическую работу адгезии*)

– публикации по материалам конференций:

**6. Нефедов, В. В.** Полимерный композиционный материал на основе полимерных и золошлаковых отходов [Текст] / В. В. Нефедов // Образование, наука, производство : Материалы VII Международного молодёжного форума (20-21 октября 2015 г., Белгород). – Белгород : БГТУ им. В. Г. Шухова, 2015. – С. 709-713. – [Электронный ресурс] – Режим доступа :

<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25571522> (*Изучены физико-механические свойства полимерного композиционного материала*)

7. **Нефедов, В. В.** Оценка кислотно-основных свойств поверхности вторичного полиэтилентерефталата и шлака теплоэлектростанций [Текст] / В. В. Нефедов // Строительство – формирование среды жизнедеятельности : сб. трудов XX Международной межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых учёных (27-29 апреля 2017 г., Москва). – М. : НИУ МГСУ, 2017. – С. 866-868. – [Электронный ресурс] – Режим доступа : <https://mgsu.ru/resources/izdatelskaya-deyatelnost/izdaniya/izdaniya-otkr-dostupa/32393/> (*Изучены кислотно-основные свойства поверхности сырьевых компонентов*)

8. **Нефедов, В. В.** Влияние содержания наполнителя на свойства композиционного материала на основе вторичного полиэтилентерефталата [Текст] / В. В. Нефедов, Н. М. Зайченко // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона : сб. научных трудов по материалам VI Международной научно-практической конференции, т. 2. – Саратов : СГТУ, 2018. – С. 117-120. (*Изучено влияние степени наполнения на физико-механические и термические свойства композиционного материала*)

9. **Нефедов, В. В.** Определение поверхностных кислотно-основных центров золы-уноса теплоэлектростанций, обработанной растворами кислот [Текст] / В. В. Нефедов, Н. М. Зайченко // Научные чтения памяти доцента кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов А.Д. Лазько : сб. тез. докладов межд. конф. (27 декабря 2018 г., г. Макеевка) – Макеевка : ДОННАСА, 2019. – С. 11. – [Электронный ресурс] – Режим доступа : [http://donnasa.ru/publish\\_house/journals/studconf/2018/Nauchnie%20chtenia\\_2018.pdf](http://donnasa.ru/publish_house/journals/studconf/2018/Nauchnie%20chtenia_2018.pdf) (*Приведены результаты изучения концентрации поверхностных центров адсорбции модифицированного наполнителя*)

10. **Нефедов, В. В.** Кислотно-основные характеристики поверхности наполнителя полимерного композита на основе золы-уноса теплоэлектростанций [Текст] / В. В. Нефедов, Н. М. Зайченко // Научкоёмкие технологии и инновации : эл. сб. докладов Международной научно-практической конференции, посвящённой 65-летию БГТУ им. В.Г. Шухова (29 апреля 2019 г., г. Белгород). – Белгород : Изд-во БГТУ, 2019. – Ч.1 – С. 69-73. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38190870> (*Определение кислотно-основных характеристик поверхности наполнителя*)

11. **Нефедов, В. В.** Полимерный композит на основе золошлаковых отходов ТЭС и вторичного полиэтилентерефталата [Текст] / Сб. тез. докладов участников республиканского семинара «Энерго- и ресурсосбережение». – Макеевка : ДОННАСА, 2020 – С. 24-25. – [Электронный ресурс] – Режим доступа : [http://donnasa.ru/publish\\_house/journals/studconf/2020/sbornik\\_tezisov\\_tb\\_2020.pdf](http://donnasa.ru/publish_house/journals/studconf/2020/sbornik_tezisov_tb_2020.pdf) (*Приведены результаты изучения влияния наполнения на надмолекулярную структуру полимерной матрицы композиционного материала*)

## АННОТАЦИЯ

**Нефедов Владислав Васильевич. Полимерный композиционный материал на основе вторичного полиэтилентерефталата и модифицированной золы тепловых электростанций – Рукопись.**

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. – ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Макеевка, 2020.

В диссертации разработаны состав и технология полимерного композиционного материала, в котором в качестве связующего вещества использован полимер на основе вторичного полиэтилентерефталата, получаемый переработкой твёрдых бытовых отходов (ПЭТФ-тара), а наполнителем служит крупнотоннажный отход промышленности – химически модифицированная зола ТЭС.

Выполнено теоретическое и экспериментальное обоснование получения полимерного композиционного материала с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами за счёт усиления адгезионного межфазного взаимодействия в композите при использовании метода кислотного модифицирования поверхности наполнителя (зола гидроудаления ТЭС).

Установлено, что модифицирование золы гидроудаления растворами серной кислоты различной концентрации приводит к изменению её химического и минералогического состава (кислота разрушает стекловидную алюмосиликатную структуру поверхности частиц, ослабляет связи кремнекислородных тетраэдров Si-O и Al-O). В результате изменяется дисперсность: наблюдается уменьшение максимального (d<sub>98</sub>) и среднего (d<sub>50</sub>) размеров частиц, а содержание частиц меньше 2 мкм увеличивается, при этом растёт величина удельной площади поверхности.

Показано, что уменьшение функции кислотности поверхности наполнителя, по мере повышения концентрации растворов серной кислоты (от 1 до 5 %) свидетельствует о возрастающем содержании кислотных центров адсорбции на поверхности наполнителя. Установлено, что расчётное значение термодинамической работы адгезии при использовании в качестве адгерента золы ТЭС, обработанной раствором серной кислоты с концентрацией 5 и 10 %, имеет большую величину на 1,29 и 2,14 %, соответственно, в сравнении с показателем для немодифицированного наполнителя.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о существенном влиянии золы на надмолекулярную структуру ВПЭТФ, в частности, об увеличении степени кристалличности при наполнении ВПЭТФ модифицированной золой на 24,39 % в сравнении с ненаполненным полимером.

Выполнена оптимизация состава и режима технологии полимерного композиционного материала по критерию прочности при сжатии. Принят состав ПКМ, соответствующий значению экстремума функции (87,8 МПа) с содержанием наполнителя по массе – 65,5 %, который, в свою очередь, обработан раствором серной кислоты с концентрацией 4,7 % в течение 62 мин.

Установлено, что ПКМ оптимального состава имеет более высокие значения температуры стеклования, плавления и деструкции в сравнении с ненаполненным ВПЭТФ. Результаты ускоренных климатических испытаний показывают, что ПКМ имеет большую стойкость к УФ-излучению и температурному воздействию в сравнении с ненаполненным ВПЭТФ.

Разработан «Технологический регламент производства изделий из полимерного композиционного материала», составлен бизнес-план производства композитной тротуарной плитки.

**Ключевые слова:** полимерный композиционный материал, полиэтилентерефталат, зола гидроудаления, модифицирование, адгезия, прочность

## ABSTRACT

**Nefedov Vladislav Vasilievich. Polymeric composite material based on the recycled polyethylene terephthalate and modified ash from thermal power plants - Manuscript.**

The Thesis submitted for the scientific degree of Candidate of Technical Science on a specialty 05.23.05 – Building Materials and Products. – Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeyevka, 2020.

The formulation and technology of polymeric composite material (PCM) have been elaborated in the thesis. PCM is based on the recycled polyethylene terephthalate (rPET), obtained by processing solid household wastes (PET-bottles) and a large-scale industrial wastes – chemically modified ponded fly ash as a filler.

The theoretical and experimental substantiation of obtaining high-performance PCM by increasing the adhesive interfacial interaction in the composite using the method of acid modification of the filler surface has been performed.

It has been determined that the modification of ponded fly ash with sulfuric acid of various concentrations leads to modification of chemical and mineralogical composition as well as the particle size distribution.

It is shown that decreasing the function of acidity of the filler surface when the concentration of modifying agent – sulfuric acid, increases, indicates an increasing content of acid sites of adsorption on the filler surface. Therefore, the calculated value of the thermodynamic work of adhesion increases.

The results of X-ray diffraction analysis indicate a significant effect of modified ponded fly ash on the supramolecular structure of rPET, in particular, an increase in the degree of crystallinity by 24.39 % in comparison with unfilled polymer.

The optimized formulation of PCM was adopted, corresponding to the value of the extremum of the function (87.8 MPa) with a filler content by weight of 65.5 %, which, in turn, was treated with a sulfuric acid solution of 4.7 % concentration during 62 minutes.

The “Technological regulations for the production of units from polymer composite material” has been developed as well as a business plan for the production of composite paving slabs.

**Key words:** polymeric composite material, polyethylene terephthalate, ponded fly ash, modification, adhesion, strength