

Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова

УДК 677.21

На правах рукописи

ДЖАКИПБЕКОВ ЕРЖАН ОРМАНБЕКОВИЧ

**Разработка технологии получения полимерных композитов и их
применение для повышения огнестойкости конструкций и
транспортировки биопрепаратов**

6D072100 – Химическая технология органических веществ

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научный консультант
кандидат технических наук,
ассоциированный профессор
С.А. Сакибаева

Зарубежный консультант
доктор технических наук
профессор
Б.А. Дмитриевский
(Санкт-Петербург:
Санкт-Петербургский
технологический университет)

Республика Казахстан
Шымкент, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....	5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПОЛУЧЕНИЮ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЮ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ОГНЕСТОЙКОСТИ КОНСТРУКЦИЙ И ТРАНСПОРТИРОВКИ БИОПРЕПАРАТОВ.....	12
1.1 Анализ современного состояния получения полифункциональных покрытий (краски) для повышения огнестойкости конструкции.....	12
1.2 Анализ современного состояния получения полимерных реагентов для антибактериальных составов.....	18
1.2.1 Анализ современного состояния получения полимерных реагентов	18
1.2.2 Анализ современного состояния получения антибактериальных препаратов.....	21
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАСЧЕТА ПОЛИМЕРНОГО РЕАГЕНТА МПАА, ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И ПОКРЫТИЙ.....	25
2.1 Результаты лабораторных исследований полимерного реагента МПАА.....	25
2.2 Объекты исследования.....	25
2.3 Методы исследования полимерного реагента МПАА, его водных растворов и покрытий.....	26
2.3.1 Методы исследования полимерного реагента МПАА и его водных растворов (вискозиметрия, спектрофотометрия, кондуктометрия)	26
2.3.2 Методы исследования антибактериальных составов.....	31
2.3.3 Методы исследования огнезащитной эффективности краски с добавками полимерного реагента МПАА.....	32
2.4 Моделирование процесса применения полифункциональных покрытий для повышения огнестойкости конструкций и антибактериальных свойств.....	33
3 ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО РЕАГЕНТА МПАА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК ДЛЯ ПОКРЫТИЙ (КРАСКИ) И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СОСТАВОВ (МАЗЕЙ).....	41
3.1 Подбор состава и исследование свойств полимерного реагента (добавок) для покрытий.....	41
3.1.1 Изучение состава полимеров методом ИК-спектроскопии.....	44
3.1.2 Изучение термостабильности полимеров методом динамической термогравиметрии.....	48
3.2 Изучение водных растворов полимера МПАА.....	51
3.2.1 Изучение водных растворов полимера МПАА - электропроводность	51

3.2.2	Изучение водных растворов полимерных ингибиторов МПАА методом спектротурбодиметрии.....	56
3.2.3	Изучение вязкостных свойств водных растворов МПАА методом вискозиметрии.....	57
3.3	Подбор состава и исследование свойств покрытий обработанных краской (ВС), с добавкой полимерного реагента МПАА.....	67
3.3.1	Химический способ огнезащиты деревянных и металлических конструкций.....	67
3.3.2	Химический способ огнезащиты металлических конструкций.....	77
3.3.3	Повышение огнестойкости деревянных конструкций методом поверхностной пропитки.....	79
3.3.4	Подбор состава и исследование свойств добавок для покрытий, в виде антибактериальных составов и их водных растворов.....	81
3.3.5	Подбор состава добавок для покрытий с антибактериальной активностью.....	82
4	РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДОБАВОК (ПОЛИМЕРНЫХ РЕАГЕНТОВ) ДЛЯ ОГНЕСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ (КРАСКИ) И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СОСТАВОВ.....	87
4.1	Рекомендации по технологии получению огнестойких покрытий (краски) с добавками.....	87
4.2	Расчет экономической эффективности применения технологии полифункциональных покрытий (краски) и антибактериальных составов с использованием добавок (полимерных реагентов).....	93
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	95
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	97
	ПРИЛОЖЕНИЕ А – Патент.....	105
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Акты внедрения.....	108
	ПРИЛОЖЕНИЕ А – Справка о наличии публикации.....	113

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:
ГОСТ Р 53292-2009. Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на её основе. Общие требования. Методы испытаний.

ГОСТ 25130-82. Покрытие по древесине вспучивающееся огнезащитное ВПД. Технические требования.

ГОСТ 25131-82. Покрытие по стали вспучивающееся огнезащитное ВПМ-2. Технические требования.

ГОСТ 16363-76 (СТ СЭВ 4686-84). Средства защитные для древесины. Метод определения огнезащитных свойств.

СТ СЭВ 2437-80. Пожарная безопасность в строительстве. Возгораемость строительных материалов. Метод определения группы трудногораемых материалов.

ГОСТ 15140-78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии.

ГОСТ 6992-68. Материалы лакокрасочные. Метод определения устойчивости покрытий в атмосферных условиях.

ГОСТ 9.104-79. Покрытия лакокрасочные. Группы условий эксплуатации.

ГОСТ 4204.77. Стандартная реактивная серная кислота.

ГОСТ 10678-75. Серная кислота.

ГОСТ 21458-75. Сульфат натрия.

ГОСТ 3118-77. Соляная кислота.

ГОСТ 6709-72. Дистиллированная вода.

ГОСТ 1770-71. Мерная колба и мерный цилиндр.

ГОСТ 25336-82. Эксикатор.

ГОСТ 24104-80. Аналитические весы.

ГОСТ 7328-82. Гири.

ГОСТ 9147-80. Фарфоровая посуда.

ГОСТ 25336-82. стакан.

ГОСТ 20292-74. Бюретка.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Полимер – неорганическое и органическое, аморфное и кристаллическое вещество, состоящее из «мономерных звеньев», соединённых в длинные макромолекулы химическими или координационными связями.

Высокомолекулярные соединения (полимеры) – характеризуются молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких (иногда многих) миллионов. В состав молекул высокомолекулярных соединений (макромолекул) входят тысячи атомов, соединённых химическими связями.

Вязкость – это внутреннее трение, свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой.

Синтез – процесс соединения или объединения ранее разрозненных вещей или понятий в целое.

Вспучивающие добавки – огнезащитная краска представляет собой полимерную матрицу с включением связующего, антипиренов и газообразующих агентов.

Огнезащитные покрытие – белые с ненормируемым оттенком, но зачастую специальные условия эксплуатации либо желание потребителя вынуждают окрашивать конструкции в определенный цвет.

Электропроводность – величина электропроводности и её механизм зависят от природы (строения) данного вещества, его химического состава, агрегатного состояния, а также от физических условий, прежде всего таких, как температура.

Оптическая плотность – характеризует ослабление оптического излучения в слоях различных веществ (красителях, растворах, полимерах).

Антибактериальный состав – при получении мази полимерный реагент выполняет роль носителя для транспортировки антибиотиков.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ПЭ	– полиэлектролиты
ВМС	– высокомолекулярные соединения
ПАВ	– поверхностно-активное вещество
ММ	– молекулярная масса
КЧ	– кислотное число
ММР	– молекулярно-массовое распределение
ИКС	– инфракрасный спектр
СНГ	– содружество независимых государств
Н.О.	– нерастворимый остаток
ГОСТ	– государственный стандарт
$\eta_{кин}$	– вязкость кинематическая
$\eta_{эф}$	– вязкость эффективная
$\eta_{уд}$	– удельная вязкость
$[\eta]$	– характеристическая вязкость
$\eta_{уд}/C$	– приведенная вязкость
χ	– удельная электропроводность
σ	– поверхностное натяжение
τ	– напряжение сдвига
pH	– водородный показатель
ρ	– плотность
ВС	– вспучивающий состав
МПАА	– модифицированный полиакриламид
МЭА	– моноэтаноламин
ПВ	– перекись водорода
ТЭА	– триэтаноламин
С	– сульфанол

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика диссертационного исследования. В диссертационной работе показано, возможность разработки технологии получения полимерных композитов и их применение для повышения огнестойкости конструкций и транспортировки биопрепаратов.

Актуальность темы исследования. В данной работе использован полимерный реагент в качестве связующего в краске. В закрытых помещениях используется большое количество деревянных конструкций, обработанных легко-сгораемым составом и представляющих значительную пожарную опасность. Полимерный реагент, которые ввели в состав огнезащитного покрытия позволит улучшить свойства краски при эксплуатации.

Огнестойкости деревянных конструкций можно повысить химическим способом – добавить полимерный реагент.

Химические средства огнезащиты облегчают пожаротушение, препятствуя развитию огня, а также исключают возможность возникновения пожара.

В проведенном исследовании рассматриваются различные способы огнезащиты деревянных конструкций, изучается влияние этих составов на некоторые свойства используемых материалов, рассматриваются условия эксплуатации и хранения огнезащищенных конструкций.

В настоящее время ученые и исследователи разрабатывают огнезащитные краски и обмазки в состав которых входят огнеупорные наполнители, органические, неорганические связующие.

Широко известны работы по производству и разработке огнезащитных покрытий «Pyro - Tech LS» (Англия), «Барриер-87» (Италия), «МС» (Россия), и.т.д. Эти составы обладают хорошими свойствами при эксплуатации, однако основным их недостатком является необходимость адаптации к современным требованиям противопожарной безопасности и высокая стоимость.

Исследования по получению отечественных огнезащитных покрытий не проводились тщательно и систематически. В целом работы носили чисто технологический и описательный характер и ограничивались рядом исследований по заказу конкретных производителей. В данной диссертационной работе предлагается взамен импортных полимерных реагентов использовать в качестве добавки полимеры, синтезированные на кафедре «Нефтепереработка и нефтехимия» ЮКУ им. М. Ауэзова. Диссертантом получены 2 патента на состав для покрытий (№4873 10.12.2019 и №2020/1072.2 от 30.11.2020).

Другая важная область применения полимерных реагентов – получения антибактериальных составов.

Полимерный реагент выполняет роль носителя для транспортировки антибиотиков.

Результаты исследований физико-химических свойств водорастворимых полимерных реагентов и их совместимость с антибиотиками. Получение новых полимерных препаратов начиная от синтеза в лабораторных условиях до применения и выпуска их промышленностью в качестве мази - процесс относительно дорогой и длительный.

Поэтому наиболее перспективным и оправданным является расширение ассортимента полимерных реагентов за счет модификации известных базовых образцов. Были изучены полимеры МПАА-ПВ (модифицированный полиакриламид – перекись водорода), МПАА-МЭА (модифицированный полиакриламид - моноэтаноламин), МПАА-ТЭА (модифицированный полиакриламид - триэтаноламин). Синтезированные полимеры были предложены в качестве мягких носителей для транспортировки лекарственных препаратов.

Цель и задачи исследования. Разработка технологии получения полимерных композитов и их применения для повышения предела огнестойкости конструкций и материалов (краска) и для транспортировки биопрепаратов.

Для реализации поставленной цели были определены следующие задачи исследования:

- обобщение известных сведений о современном состоянии теории и технологии получения огнезащитных покрытий, технологических решениях по обработке деревянных, стальных конструкций огнезащитными красками;

- анализ состояния современной теории и технологии получения антибактериальных форм, технологических решениях по обработке поверхности с антимикробным эффектом;

- синтез полимерных реагентов для добавления их в покрытия и определение оптимальных условий их получения;

- исследование свойств полимерного реагента МПАА (модифицированный полиакриламид) и их водных растворов;

- исследование свойств покрытий обработанных краской (вспучивающий состав), с добавкой полимерного реагента МПАА;

- исследование свойств полимерных носителей в комплексе с антибактериальными составами;

- повышение огнестойкости деревянных конструкций методом поверхностной пропитки;

- повышение антибактериальной активности с использованием полимерных реагентов;

- математическое планирование эксперимента;

- технология получения полифункционального покрытия (краски) и антибактериальных составов;

- эколого-экономическая эффективность применения полифункциональных покрытий (краски) и мягких лекарственных форм (мази) с использованием полимерных реагентов.

Объект исследования: объектами исследования данной докторской диссертационной работы являются: полимерный реагент МПАА, ряд огнезащитных покрытий (краска), образцы деревянных брусков и образцы металлических пластин, антибактериальные составы.

Предмет исследования: процесс получения огнезащитных вспучивающих составов (красок), процесс получения мягких полимерных носителей (мазей) для лекарственных препаратов.

Методы исследования. Для решения задач, поставленных в работе, выбраны экспериментальные физико-химические и аналитические методы исследования: электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, элементный анализ, спектрофотометрия, вискозиметрия, потенциометрия, термогравиметрия, седиментационный анализ, микрофотосъемка, метод диффузии в агар, а также ряд методов математического анализа (статистический анализ, планирование эксперимента).

Научная новизна данного диссертационного исследования:

- установлен новый состав, на основании данных ИК-спектроскопии, полимерных реагентов, выявлено наличие основных реакционно-способных групп;

- получена новая качественная оценка термостабильности полимерных добавок, потеря веса составляет 32,1% в 1,5 раза меньше базового полимера;

- показано, что электропроводность водных растворов полиэлектролитов увеличивается с увеличением концентрации: полимеры в водном растворе можно представить в виде гигантского полииона, с увеличением концентрации ионов в единице объема растет ионная сила растворов, а следовательно, и удельная электропроводность;

- установлено, что оптическая плотность водных растворов полиэлектролитов растет медленно с ростом концентрации, можно объяснить конформационными превращениями макромолекул;

- показано, что изменение вязкости при постоянной ионной силе, создаваемой добавками электролита, который подавляет ионизацию функциональных групп и соответственно, изменяет конформационное состояние макромолекулярных клубков, обеспечивает линейную зависимость приведенной вязкости от концентрации;

- установлено, что новые полимерные реагенты являются водорастворимыми полиэлектролитами с амфолитными свойствами;

- показано, что покрытие, обработанное огнезащитной краской с новым полимерным реагентом позволяет, перевести древесину из группы горючих материалов в группу слабогорючие материалы;

- показано, что предел огнестойкости металлоконструкции с краской содержащей новый полимерный реагент (180 минут), увеличивается по сравнению с пределом огнестойкости металлоконструкции без краски (7 минут);

- предложен механизм действия полимерных добавок на состав огнезащитной краски;

- установлено совместимость новых полимерных реагентов с антибактериальными препаратами и выявлена антимикробная активность, оптимальное соотношение полимера и воды дистиллированной составило 1:5.

Практическая значимость работы заключается в разработке технологии получения огнезащитного вспучивающего состава (краска) (патент РК №4873 от 10.12.2019 г.) и антибактериальных составов с добавками полимерного реагента МПАА и его применения на промышленных объектах области.

Синтез полимерного реагента МПАА и получение образцов краски были выполнены на кафедре университета, исследования огнестойкости деревянных и

металлических конструкций в лаборатории департамента противопожарной службы ЮКО, часть исследовательской работы была выполнена во время стажировки на кафедре «Технология переработки нефти», факультета «Химической технологии и экологии» в Санкт-Петербургского технического Университета (Россия), под руководством зав.кафедрой, к.х.н., доцента Антипова А. и д.т.н профессора Дмитриевского Б.А с 15.05. – 15.06.2019 проведен литературный обзор по теме диссертации, проведена интерпретация экспериментальных данных.

Исследования полимерных реагентов в качестве антибактериальных составов проведены совместно с доцентом кафедры «Технология фарм производства» ЮКГФА Тарлановой Б.О.

Основные положения, выносимые на защиту:

- предложены новые способы получения полимерных реагентов;
- разработано условия получения новых полимерных реагентов;
- предложены новые способы получения полифункциональных покрытий (краски);
- предложены новых антибактериальных составов с использованием полимерных реагентов;
- методика расчета, проектирования и эксплуатации реагентного режима технологии полифункциональных покрытий (краски);
- результаты опытно-промышленных испытаний полученных покрытий и экономическая эффективности разработанной технологии.

Связь работы с научно-исследовательскими программами.

Диссертационная работа проводилась в соответствии с темами государственных бюджетных работ НАО «Южно-Казахстанский университет им.М.Ауэзова», кафедры «Технология неорганических и нефтехимических производств» по теме: Б-16-02-03 «»

Апробация работы. Образцы из опытной партии были апробированы во время испытаний в лабораторных условиях в ТОО «Малика».

Достоверность результатов работы определяется применением современных физико-химических методов исследования, обобщением и внедрением в научный оборот новых теоретических и эмпирических материалов, использованием наиболее точных методов анализа. При работе над диссертационным исследованием были рассмотрены и проанализированы отечественные и зарубежные источники научной литературы. Информация, полученная на основании имеющихся результатов, дополнена результатами, полученными в ходе проведения работы.

Публикации результатов исследований. По материалам докторской диссертации опубликовано 20 научных статей, имеются 3 акта испытаний (Приложение А) и получены 2 патента (Приложение Б). Результаты по применению полимерных реагентов в антибактериальных составах были изложены в виде 3 статей в журнале с высоким импакт-фактором: 2 статьи - процентиль 46, 1 статья - процентиль 34, (Приложение В).

Структура и объем диссертации. Результаты по применению полимерных реагентов в составе мягких лекарственных форм (мазей) были

изложены в виде 3 статей в журнале с высоким импакт-фактором (Процентиль 46 - 2 статьи, процентиль 34 - 1 статья). Диссертация состоит из введения, литературного обзора, основной части, заключения, списка использованных источников. Работа изложена на 103 страницах компьютерного текста, включает 25 рисунков, 17 таблиц и 106 наименований цитируемых источников литературы, 2 приложения.

1 СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПОЛУЧЕНИЮ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЮ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ОГНЕСТОЙКОСТИ КОНСТРУКЦИЙ И ТРАНСПОРТИРОВКИ БИОПРЕПАРАТОВ

1.1 Анализ современного состояния получения полифункциональных покрытий (краски) для повышения огнестойкости конструкции

Данная диссертация посвящена исследованию полифункциональных покрытий, которые повышают огнестойкость деревянных и металлических покрытий.

В настоящее время широко используются огнезащитные покрытия, в качестве средств, повышающих степень огнестойкости конструкций зданий и сооружений, так как они обладают высокой огнезащитной эффективностью и производительностью. При этом под воздействием повышенных температур краска вспучивается, не горит, многократно увеличиваясь в объеме и образуя при этом пористый слой, наделенный теплоизоляционными свойствами [1-8].

Огнезащитную краску можно представить, как полимерную матрицу, в которой включены связующее, антипирен и газообразующие агенты – вспучивающие добавки. Область применения огнезащитной краски довольно широка: это повышение пределов огнестойкости металлических конструкций, снижение пожароопасности кабельных изделий и деревянных конструкций [9].

Параметры, характеризующие долговечность и качество:

а) адгезия (сцепление с предыдущим покрытием) и огнезащитная эффективность, которую можно представить, как совокупность физических характеристик (теплопроводность и др.) как самого материала, так и образующегося пеноматериала. В порядке уменьшения по важности можно назвать следующие параметры:

- время затвердевания связано с реологическими закономерностями и пропорциями в рецептуре отвердителя;
- другие физико-механические параметры, среди них твердость и эластичность;
- сохранение цвета.

Обычно огнезащитные покрытия – белые с широким оттенком, но при специальных условиях применения или по желанию потребителя конструкции окрашивают в определенный цвет [10]. Можно отметить, что огнезащитные краски содержат большое количество (5-20%) диоксида титана, что не позволяет проводить их интенсивную окраску, при этом не снижая огнезащитные свойства. В итоге можно получить только материалы светлых и пастельных оттенков.

Обычно, современные вспучивающиеся покрытия, способны сохранять свои эксплуатационные свойства в течение 5-10 лет.

На снижение надежности влияют следующие факторы:

1. Сами условия, при которых эксплуатируются конструкции. К примеру, применение материалов, не предназначенных для проведения работ в зимний период.

2. В условиях низкой температуры среды.

3. Высокой влажности.

За счет аккумуляции влаги, различных агрессивных паров и газов теряют свою огнезащитную эффективность на 50-100% Гидрофобные огнезащитные покрытия (легкие штукатурные смеси, огнезащитные обмазки с крупнодисперсным наполнителем) через месяц после нанесения [11, 12].

Эксплуатация полифункциональных покрытий - красок в помещениях с блуждающими электротоками - снижает их адгезию к металлу. Использование же материалов, в которых без специально нанесенного слоя финишного покрытия в промышленной среде (присутствие взвесей и сернистого газа) при атмосферных воздействиях (солнечная радиация, влага и т.д.) негативно сказывается на огнезащитных свойствах. Можно сделать вывод, что при разработке огнезащитных составов прежде всего необходимо оценивать влияние на свойства покрытий внешних условий - высокой и низкой температур, влажности воздуха, агрессивных паров и газов, атмосферных осадков.

Для испытания вспучивающихся полифункциональных покрытий были использованы стандартные методы, разработанные для лакокрасочных материалов. Были исследованы способность к влагопоглощению, физико-механические свойства (адгезия, истирание и т.д.) в различных условиях применения с моделированием ускоренных процессов испытаний.

Нами были расширены методы исследования за счет таких как, например, термический и рентгенофазовый анализ, исследование теплофизических характеристик – коэффициентов кратности вспучивания в зависимости от процентного содержания воды, рецептуры, исследование коэффициентов теплопроводности как покрытия, так и образующегося в результате температурных влияний пен.

Для того чтобы оценить и предсказать поведение полифункциональных покрытия - огнезащитного состава, уже используемого или вновь разрабатываемого, необходим набор соответствующих показателей, о которых нами упоминалось ранее.

Это определяется путем сравнения образцов огнезащитного покрытия непосредственно с объекта и с данными, полученными после проведения исследований по методике искусственного старения образцов. К примеру, при сравнении двух образцов огнезащитной краски «Терма»TM (контрольному и подвергнутому искусственному старению, смоделированному на интервал в 15 лет) в ходе термического анализа было установлено, что полимерная матрица сохранила показатели композиции, и пики остались практически без изменений, что позволяет говорить о сохранении огнезащитной эффективности покрытия. Данные работы проводятся для анализа огнезащитных покрытий, нанесенных на строительные конструкции промышленных предприятий.

В трудах [12, с.40-45] показано опыт лаборатории «МНИЦСиПБ» (Санкт-Петербург), распределение по размерам и данные термогравиметрического анализа – потеря массы и ее скорость при определенных фиксированных температурах, особенно в интервале от 100 до 600°C. Согласно данным, предоставленным лабораторией, в дальнейшем достаточно высокие показатели огнезащитной эффективности можно прогнозировать при кратности

вспучивания в интервале 40-50 мм. Еще одна цель подобных исследований – это определить надежность вышеуказанных составов при тепловом воздействии их в зависимости от различного процентного соотношения компонентов, входящих в рецептуру огнезащитного материала.

Подтверждены сходность показателей и прогнозирования сроков эксплуатации, близких к реальным в работах [13] на основании оценки реальных и экспериментальных данных (независимо от модели, фрагмента конструкции, подложки материала) с помощью дифференциально-термического анализа, значений эффективного коэффициента теплопроводности.

При разработке составов и выполнении огневых испытаний авторами [14] проведен теоретический анализ влияния различных факторов на огнезащитную способность полифункциональных покрытий, это позволяет учесть их в части химического и минералогического составов (принимая во внимание коэффициент теплопроводности матрицы), подбора вспучивающего компонента (для получения наибольшей кратности вспучивания) и формы пор (за счет исключения деформирования состава при огневом воздействии).

В работах [15] показано, что пределов огнестойкости сложных конструкций при определенных температурных режимах, отличаются от стандартного. Учет этих отличий необходим как во избежание серьезных ошибок при проектировании конструкций, приводящих к большому материальному ущербу в случае пожара, так и с целью оптимизации огнезащиты конструкций и их структуры (например, схемы армирования) с учетом особенностей конкретного подземного сооружения.

В работах [16] показана, что необходимо также учитывать повышенную влажность бетона в конструкциях подземных сооружений, существенно влияющую на их огнестойкость.

Проведенный авторами [17] анализ показал, что обеспечить достаточную точность расчета в таких случаях можно только при использовании численных методов, свободных от упрощающих допущений геометрической и физической природы, обычно применяемых при расчетах относительно простых конструкций.

Авторами [18] рассмотрена методика решения задачи определения огнестойкости составных конструкций сложной формы в трехмерной постановке с учетом нелинейности граничных условий, влияния температуры на тепло-физические и физико-механические характеристики материалов, а также особенностей их упругопластического поведения в условиях пожара. Методика основана на рациональном сочетании современных методов численного решения краевых задач математической физики – метода конечных разностей (МКР), используемого при расчете температурных полей в исследуемых конструкциях, и метода конечных элементов (МКЭ), посредством которого решается задача определения несущей способности конструкций.

Расчет пределов огнестойкости строительных конструкций по мнению [19] состоит из двух взаимосвязанных частей – теплотехнической и статической.

Теплотехническая часть расчета железобетонных конструкций сложной структуры и формы основана на численном решении задачи их нестационарного

прогрева под действием пламени с переменной температурой. Оригинальность принятого подхода заключается в учете в явной форме физических и теплотехнических изменений в конструкциях при высокотемпературном нагреве, в частности, выделения адсорбционной и кристаллической воды из бетона и фильтрация образующегося пара в сообщающихся порах и трещинах конструкции. Математическая модель тепломассопереноса в конструкциях при наличии физико-химических превращений включает известные уравнения сохранения энергии и массы материала, а также количества движения пара в проницаемой пористой среде и его состояния, с замыкающими соотношениями для кинетики термического разложения:

$$(1-\varphi)\rho'c'\frac{\partial T}{\partial t} - \varphi v_i \rho'' c_p \frac{\partial T}{\partial x_i} = \operatorname{div}(\lambda_{\Sigma} \nabla T) - \sum_{\beta=1}^B Q_{\beta} \dot{R}_{\beta} \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial(\varphi \rho'')}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho'' \varphi \bar{v}) = \sum_{\beta=1}^B \dot{R}_{\beta} \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial(\varphi \bar{v})}{\partial t} + (\bar{v} \nabla) \varphi \bar{v} = -\frac{1}{\rho''} \nabla(\varphi p) - \frac{\varphi^2 v}{\kappa} \bar{v} \quad (1.3)$$

$$p = \frac{\rho'' RT}{M''} \quad (1.4)$$

Выражение для объемной мощности источников массы, входящее в систему уравнений (1.1)-(1.3), может быть представлено в виде [4, с.3,4].

$$R_{\beta} = \rho_0 (1 - K_{\beta}) \frac{\partial \chi}{\partial t} \quad (1.5)$$

Выражение для текущей пористости, учитывающее термическое разложение в усадку каркаса, имеет вид [20]

$$\varphi = \frac{1 - (1 - \varphi) \left[1 - \sum_{\beta=1}^{\beta} (1 - K_{\beta}) \chi_{\beta} \right] \cdot \rho'_0}{\rho(1 - e)} \quad (1.6)$$

Для бетона $K_{\beta} = 1 - \omega_0$ $\beta = 1, 2$ (1 - выход адсорбционной воды, 2 - выход кристаллизационной воды).

Зависимость степени завершенности термического разложения от температуры находится по экспериментальным данным об изменении массы представительных образцов материала в процессе нагрева [20, с.35- 39].

$$\chi = \frac{m_0 - m(T)}{m_0 - m_k} = \frac{1 - m(T)/m_0}{\omega} \quad (1.7)$$

$$\omega = \frac{m_0 - m_k}{m_0}$$

В последней формуле

Относительная объемная деформация усадки зависит от степени завершенности термического разложения. Эту зависимость можно представить в виде [20, с.40-43]

$$e_i = \beta_y \chi \quad (1.8)$$

Проведенные оценки показали возможность принятия для условий пожара следующих допущений:

1. Фильтрация газа (пара) в проницаемой пористой среде квазистационарна и безынерционна.
2. Пар является ненасыщенным и подчиняется закономерностям идеального газа.

Проведенные исследования [21] показали, что для значительной части типовых строительных конструкций достаточную точность дает одно- или двумерное решение задачи теплопроводности. Решение разрешающей системы алгебраических уравнений метода конечных разностей находится методом прогонки.

По мнению авторов [22] была проведена статическая часть расчета, которая основана на использовании в качестве базового метода конечных элементов в варианте перемещений.

Метод позволяет эффективно решать задачи об огнестойкости многосвязных многократно статически неопределимых систем, естественным образом учитывая их теоретически сколь угодно сложную геометрию и переменную жесткость, многообразие их составных элементов и нетривиальные граничные условия. Авторы показали, что [23] для вывода разрешающих уравнений метода конечных элементов используется известный вариационный экстремальный подход, позволяющий обойтись без введения традиционных упрощающих гипотез относительно кинематики деформирования конструкций, а также с максимальной точностью учесть структурные неоднородности конструкций (наличие внутренних армирующих элементов, отверстий и т.п.), переменность физико-механических характеристик материала, обусловленную нагревом, и разницу в тепловых расширениях компонентов.

Наряду с описанными выше решениями теплотехнической и статической задач с целью учета пространственного распределения влаги в конструкциях подземных сооружений при их эксплуатации (до пожара) нами получено аналитическое решение соответствующей задачи влагопереноса и проведены экспериментальные исследования фактической влажности бетона основные конструкций типичного подземного сооружения - подземной автостоянки.

В частности, производилось сравнение полученных на основе предлагаемой методики результатов с данными обширных экспериментальных исследований, проведенных известным ученым в области огнестойкости строительных конструкций [24]. Исследовалась огнестойкость изгибаемой железобетонной плиты размером 120x1200x3000 мм из керамзитобетона плотностью 1530 кг/м³, армированной стальной сеткой. Рабочая арматура Ø20мм из стали класса А-III устанавливалась вдоль длинной стороны плиты с шагом 150 мм; расстояние от ее центра до ближайшей грани - 30 мм. Распределительная (поперечная) арматура выполнена из стали того же класса Ø6мм и установлена с шагом 250 мм. Интенсивность приложенной нагрузки $q=22950$ Н/м.

Приведены распределения температуры по толщине плиты в различные моменты времени от начала огневого воздействия. Кроме распределений, полученных по описанной выше методике, здесь для сравнения показаны экспериментальные точки и значения, полученные по упрощенной методике, описанной в [24].

Экспериментальные и теоретические данные показанные авторами [25] удовлетворительно согласуются между собой. Кривая, построенная на основе полученных по предлагаемой методике данных, имеет горизонтальный участок, соответствующий температуре армирующего элемента. Эта «полка» иллюстрирует постоянство температуры по сечению арматурного стержня, который явно моделировался в расчете, в отличие от большинства приближенных методик, предполагающих осреднение теплофизических характеристик материала конструкции.

Методика расчета пределов огнестойкости строительных конструкций предложенная авторами [26] апробирована при проектировании основных строительных конструкций. К числу наиболее сложных расчетов, проведенных с ее помощью, относятся расчеты огнестойкости.

Применение на практике разработанной методики расчета пределов огнестойкости строительных конструкций сооружений позволяет сократить затраты на разработку конструкций, проектирование и строительство подземных сооружений и избежать ошибок, приводящих к большому материальному ущербу и негативным экологическим последствиям в случае природных и техногенных катастроф [26, с.6-9].

Выводы. Анализ современного состояния получения полифункциональных покрытий (краски) для повышения огнестойкости конструкции показывает, что необходимо расширить ассортимент огнестойких покрытий за счет добавления в состав краски полимерных добавок которые позволят увеличить время и предел огнестойкости конструкции.

1.2 Анализ современного состояния получения полимерных реагентов для антибактериальных составов

1.2.1 Анализ современного состояния получения полимерных реагентов

В настоящее время широкое применение нашли полимерный реагент К-9 и ГПАА. Хорошо смешиваясь с водой, образуют вязко текучие массы. Их свойства и консистенция представляют интерес для проведения исследований возможности их использования в качестве вспомогательных веществ в фармацевтической технологии при приготовлении наружных лекарственных форм.

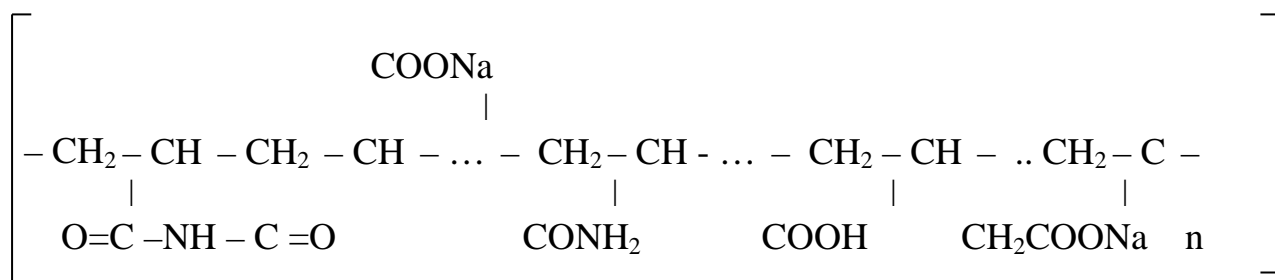
Препараты прошли токсикологический контроль. На основании проведенных токсикологических исследований и анализа полученных данных был сделан вывод о том, что полимеры обладают незначительной функциональной кумуляцией. Не проявляют кожно-резорбтивного и аллергического действия.

Сополимер К-9

Сополимер К-9 получают омылением отходов волокна «Нитрон» раствором гидроксида натрия при их соотношении 1:0,43 и времени омыления 3 ч.

Разные виды отходов (сухие и мокрые) остаются в процессе получения полиакрилонитрильных волокон из тройного сополимера акрилонитрила. Метилакрилата и итаконовой кислоты, содержащих не менее 85% акрилонитрилата (на ПО «Навои азот» - г. Навои. Республика Узбекистан – имеются в количестве 5-200 тыс. тон в год).

Как показали комплексные химические и физико-химические исследования, проведенные методами кондуктометрии, вискозиметрии, потенциометрии и ИК-спектроскопии, а также аналитическими методами, водорастворимый полимер К-9 в своем составе содержит карбоксильные, карбоксилатные, циклические имидные и амидные группы.

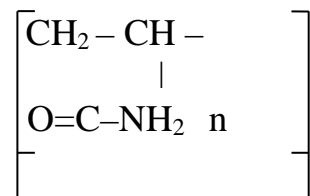


Сополимер К-9 (м.в. $1,62 \cdot 10^5$) представляет собой сухую волокнистую массу желто-коричневого цвета без запаха. При растворении в воде набухает, образуя вязкую массу. В спирте не растворяется и при добавлении 95% спирта к его водному раствору полимер коагулируется и выпадает в осадок. рН 1% раствора составляет 8,5 [27].

Вязкость ($\eta_{\text{отн}}$) 0,2% раствора 4,12 – 5,64. С течением времени вязкость увеличивается. Через 24 часа после синтеза она 5,64; после истечения 30 суток – $\eta=4,12$, то есть увеличивается в .36 раз [28]. Это свойство можно использовать при получении пленок.

Гранулированный полиакриламид (ГПАА)

ГПАА представляет собой гранулы неправильной формы желтоватого или слабо-коричневого цвета, массовая доля полимера в продукте составляет 50-56%, влаги 10-14%, аммония сернокислого 30-40%. рН 0,1% водного раствора 7-8. Кинематическая вязкость 0,1% водного раствора не менее $(1,7-2) \cdot 10^{-6}$ [27, с.263-265].



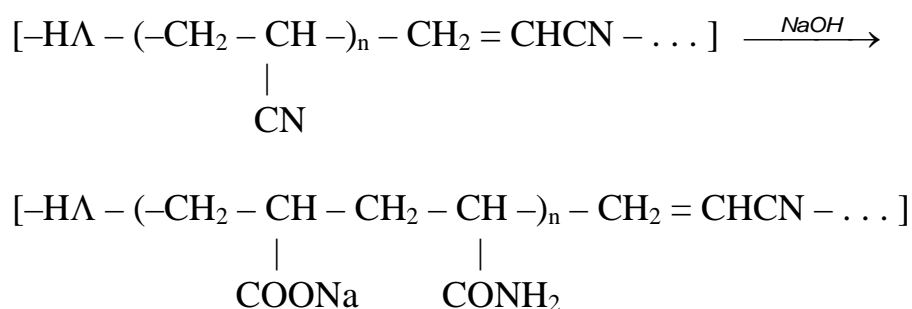
Полиакриламид взаимодействовал с гидроксидом натрия в результате был получен препарат – гидролизованный полиакриламид ГПАА.

Широкое применение получили водорастворимые полимерные реагенты на основе гидролизованного полиакрилонитрила. В качестве модификаторов были использованы нитролигнин и кубовые остатки жирных кислот.

Механизм процесса. Модификация полимерного реагента нитролигнином может быть представлена по следующей схеме:

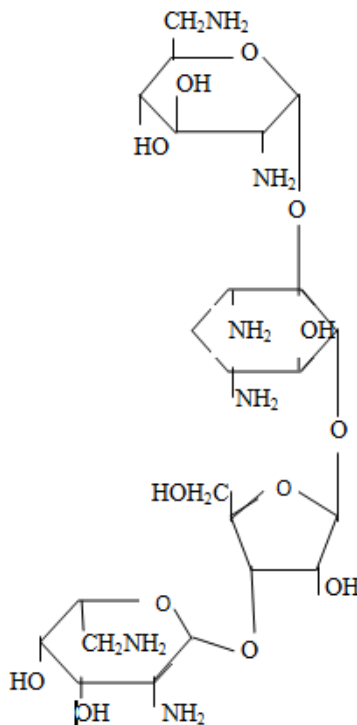
1. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \xrightarrow{349-523\text{K}} 2\text{KO}_3\text{SO}$ (распад инициатора)
2. $\text{CH}_2 = \text{CHCN} + \text{KO}_3\text{SO} \rightarrow -\text{CH}_2 - \text{CHCN}-$
3. $-\text{CH}_2 = \text{CHCN} + n(\text{CH}_2 = \text{CHCN}) \rightarrow -(\text{CH}_2 - \text{CHCN})_n - \text{CH}_2 - \text{CHCN} -$
4. $\text{HA} + \text{KO}_3\text{SO} - \text{HL}$ (атака исходного полимера)
5. $\text{HA} + \text{CH}_2 = \text{CHCN} \rightarrow -\text{HA} - \text{CH}_2 - \text{CHCN}$ (прививка)
6. $\text{HA} - \text{CH}_2 - \text{CHCN} + n\text{CH}_2 = \text{CHCN} \rightarrow -\text{HA} - (\text{CH}_2 - \text{CHCN})_n - \text{CH}_2 - \text{CHCN}$ (рост цепи)
7. $\text{HA} - (\text{CH}_2 - \text{CHCN})_n - \text{CH}_2 - \text{CHCN} + \left\{ \begin{array}{l} \text{KO}_3\text{SO} \\ \text{CH}_2\text{CHCN} - \text{HA} - (\text{CH}_2 - \text{CHCN})_n - \text{CH}_2 = \text{CHCN} \end{array} \right.$ (обрыв цепи)

далее в присутствии NaOH идет неполное омыление нитрильной группы



Неомицина сульфат- Neomycini sulfas

Неомицин является комплексом антибиотиков (неомицина А, В, С), образующихся в процессе жизнедеятельности лучистого гриба *Streptomyces fradiae*: в виде сульфатов они входят в состав препарата неомицина сульфата [30, с.55-57].



Главным компонентом неомицинового комплекса (более 90%) является неомицин В, который обладает небольшой антимикробной активностью. Антибиотик активен в отношении патогенных стафилококков, коринебактерий, листерии, сибиреязвенной палочке и большинства грамотрицательных бактерий (кишечная палочка, шигелла, сальмонелла и др.)

Неомицина сульфат – белый и желтовато-белый мелкокристаллический порошок почти без запаха, легко растворим в воде, малорастворим в спиртах и нерастворим в других органических растворителях Гигроскопичен. Водный раствор рН 2,0-9,0 стабилен (при рН 8,0 стабилен в течение года).

Характерна физическая константа – удельное вращение от +50 до +58° (5%-ный водный раствор препарата) [31, с.211-213].

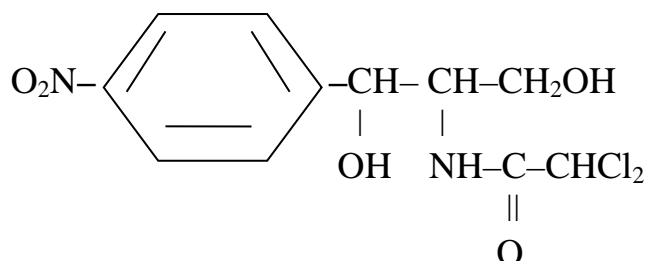
Для испытания подлинности неомицина сульфата используют цветную реакцию со спиртовым раствором орцина и концентрированной соляной кислотой в присутствии хлорида железа (III). Препарат образует окрашенное и зеленый цвет вещество при нагревании реакционной смеси [31, с.293-298]. Биологическую активность устанавливают методом диффузии в агар с тест-микробами [31, с.299-302]. В качестве тест-микроба используется *Bacillus cereus* var *mycoides* [31, с.450-452].

Антибактериальный состав необходим, так как активен в отношении большинства грамотрицательных бактерий.

Левомецитин – Levomycetinum

Синтетическое вещество, идентичное природному антибиотику хлорамфениколу, являющемуся продуктом жизнедеятельности микроорганизма *Streptomyces venezuelae* [28 - 30, с.49-52]. В промышленных масштабах получение антибиотика осуществляется преимущественно путем химического синтеза [31, с.89-93].

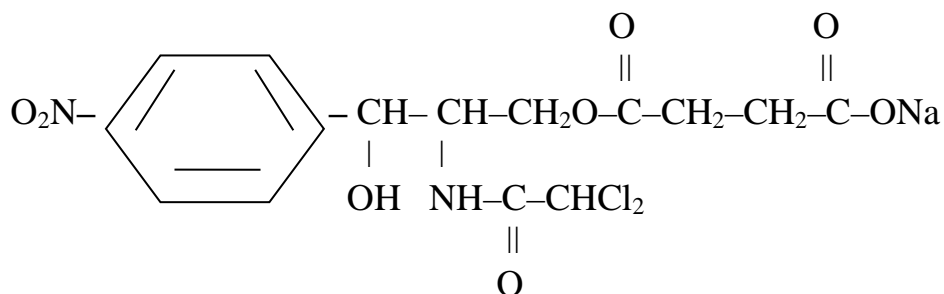
Химическая структура препарата представляет собой Д-(-)-трое-1-пара-Нитрофенил-2-дихлорацетиламино-прондиол-1,3.



Это белый или белый со слабым желтовато-зеленоватым оттенком кристаллический порошок горького вкуса. Малорастворим в воде, легко в спирте [31, с.315-320].

Левомицитина сукцинат растворимый – *Laevomycetini succinas solubile* – является растворимой формой левомицетина.

В химическом отношении представляет собой Д-(-)-трое-1-пара-Нитрофенил-2-дихлорацетиламино-1,3-прондиол-3 сукцинат натрия:



Это сухая пористая масса белого или белого с желтоватым оттенком цвета со слабым специфическим запахом, горького вкуса. Очень легко растворим в воде, малорастворим в спирте. Гигроскопичен. рН 30% водного раствора 6,4-7,5 [30, с.16-18].

Препараты обладают широким спектром антимикробного действия, активны в отношении многих грамположительных и грамотрицательных бактерий, риккетсий, спирохет, хламидий [30, с.61-63].

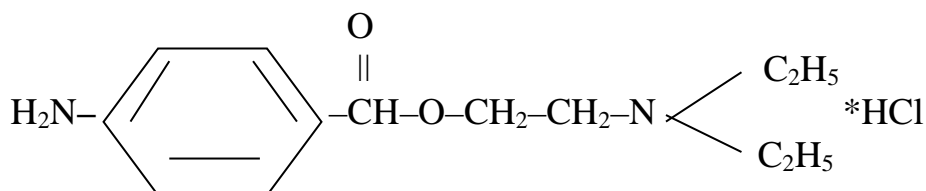
Для испытания подлинности обоих препаратов используют реакции гидролитического расщепления в щелочной и кислой среде с последующей идентификацией образующихся продуктов.

Для качественного и количественного определения левомицетина и асвомицетина сукцината используются спектрофотометрию в УФ-области при длине волны 278 нм и 275 нм соответственно.

Количественное определение левомицетина по ГФ СССР X изд. Выполняют нитритометрическим методом после предварительного восстановления в кислой среде цинковой пылью [31, с. 95-97].

Новокаин – Novocainum

β -диэтиламиноэтилового эфира парааминобензойной кислоты гидрохлорид:



Бесцветные кристаллы или белый кристаллический порошок без запаха, горького вкуса. Очень легко растворим в воде (1:1), легко растворим в спирте (1:8). Температура плавления 154-156°C.

Подлинность устанавливают по реакции образования азокрасителя с β -нафтолом, также с помощью некоторых осадительных (общееалкалоидных) реактивов (пикриновой, фосфорновольфрамовой, фосфорнолибденовой кислотами).

Количественное определение по ГФ СССР X изд. Проводят нитритометрическим методом.

Препарат представляет гидрохлорид и может быть количественно определен по связанной соляной кислоте методом нейтрализации [31, с. 133].

Выводы. Для получения антибактериальных составов можно использовать препараты неомицин, левомицитин, новокаин. В качестве полимерных добавок ранее применялись полимерные реагенты на основе гидролизованного полиакрилонитрила.

Возможно расширение ассортимента антибактериальных составов за счет использования модифицированных полимерных реагентов.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАСЧЕТА ПОЛИМЕРНОГО РЕАГЕНТА МПАА, ЕГО ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И ПОКРЫТИЙ

2.1 Результаты лабораторных исследований полимерного реагента МПАА

Перед нами стояла задача – сделать выбор в пользу покрытия, которое бы отвечало всем предъявляемым требованиям и обеспечивало эффективную огнестойкость при различных условиях. Необходимо было учесть, что в изделиях с полимерным покрытием будет удачно сочетаться прочность и жесткость, присущие металлам с химической стойкостью, износостойкостью и рядом других специальных свойств, характерных для полимеров, все наши исследования направлены на получение огнестойких полимерных покрытий для металлических и деревянных конструкций (краски).

Второй, не менее сложной задачей, является подбор полимерных покрытий которые не проявляли кожно-резорбтивного и аллергического действия и возможности их использования в качестве вспомогательных веществ в фармацевтической технологии при приготовлении антибактериальных составов.

2.2 Объекты исследования

Ниже приведен перечень основных материалов, отобранных для исследований сырья для получения покрытий различного назначения и экспериментальной проверки рабочих гипотез по совместимости компонент в отдельном составе и различных составов в покрытии для повышения огнестойкости конструкций (краски) и для приготовления покрытий, в виде мягких лекарственных форм (мази)

1. Полимерный реагент МПАА – модифицированный полиакриламид.
2. Огнестойкая краска (BC) диаммоний фосфат (технический), сульфат аммония, вода.
3. Огнестойкая краска (BC) с полимерным реагентом МПАА.
4. Образцы деревянных брусков размером 150x60x30 мм с нанесенной огнезащитной краской ВОСК-1 толщиной 0,5-0,6 мм.
5. Образцы металлических пластин размером 200x200x2 мм с нанесенной огнезащитной краской ВОСК-1 толщиной 3,5 и 7 мм [32, с.98-101].

*Характеристика антибактериальных составов используемых в работе
Антибактериальные препараты*

Неомицин сульфат- Neomycini sulfas

Неомицин является комплексом антибиотиков (неомицин А, В, С), образующихся в процессе жизнедеятельности лучистого гриба *Streptomyces fradiae*: в виде сульфатов они входят в состав препарата неомицин сульфата .

Главным компонентом неомицинового комплекса (более 90%) является неомицин В, который обладает небольшой антимикробной активностью. Антибиотик активен в отношении патогенных стафилококков, коринебактерий,

листерии, сибирязвенной палочке и большинства грамотрицательных бактерий (кишечная палочка, шигелла, сальмонелла и др.)

Биологическую активность устанавливают методом диффузии в агар с тест-микробами. В качестве тест-микроба используется *Bacillus cereus* var *mycoides* [33].

2.3 Методы исследования полимерного реагента МПАА, его водных растворов и покрытий

2.3.1 Методы исследования полимерного реагента МПАА и его водных растворов (вискозиметрия, спектротурбиметрия, кондуктометрия)

Для решения поставленных задач выбраны экспериментальные физико-химические и аналитические методы исследования: фотоколориметрия, вискозиметрия, потенциометрия, кондуктометрия, ИК-спектроскопический анализ на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR Prestige-21 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Miracle фирмы Pike Technologies, анализ на рентгеновском энергодисперсионном микроанализаторе INCAEnergy (OxfordINSTRUMENTS), установленном на растровом электронном микроскопе ISM-6490LV(IED) и другие.

ИК-спектроскопический анализ [34] проводили на спектрометре ИР-20 (в вазелиновом масле) в области $700-4000 \cdot 10^{-2} \text{ м}^{-1}$ на призмах KBr и NaCl.

Электропроводность полимерного реагента МПАА и его растворов изучали [35] на приборе, собранном по мостиковой схеме, при частоте 1000гц; источником напряжения служил звуковой генератор марки ЗГ-6М. Выходное напряжение составляло 6В. В эксперименте электрическая ячейка имела вид цилиндрического сосуда, емкостью 25 мл. Термостатирование ячейки осуществляют в водяном термостате. Постоянная ячейки (К) при 298 К была равна 0,37.

Удельную электропроводность (χ) для полимерного реагента МПАА рассчитали по формуле (2.1):

$$\chi = K/R \times (\text{Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}) \quad (2.1)$$

где R – сопротивление (Ом^{-1}) исследуемого раствора;

K – константа ячейки.

Потенциометрическое титрование полимерного реагента МПАА проводили на лабораторном рН метре – милливольтметре ЛПМ-60 м с датчиком Дл-01 при $298 \pm 0,1 \text{ К}$ в токе азота. Измерителем служил стеклянный электрод ЭСЛ ПГ-0,4, а электродом сравнения каломельный электрод [36].

Электропроводность. Далее по формуле (2.2) определяли электропроводность (χ) полимерного реагента МПАА:

$$\chi = \frac{\alpha}{R_x}; \quad (2.2)$$

где α – постоянная ячейки, ее определяли по формуле:

$$\alpha=0,000147 \text{ м}^{-1}\text{см}^{-1}, \text{ при } T=250^{\circ}\text{C}$$

Вязкость разбавленных и концентрированных растворов ВРП изучали с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда [37] в интервале температур 298-363 К.

Для определения вязкости растворов полимерного реагента МПАА были использованы вискозиметры типа Уббелюде, с висязчим уровнем. Для исследований применялись переосажденные и подготовленные полимеры МПАА.

Вискозиметр был помещен в термостат и температура поддерживалась с точностью $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$.

Концентрацию раствора полимерного реагента МПАА после разбавления рассчитывали по формуле (2.3):

$$C = \frac{gV_i - 100}{V(V_i + V_j)} P_i / P_2 = \frac{c_i V_i}{V_i + V_j} \quad (2.3)$$

где g – навеска полимера, г;

V – объем мерной колбы, мл;

V_i – объем раствора залитого в вискозиметры, мл;

V_j – объем добавленного растворителя, мл;

P_i/P_j – отношение плотностей растворителя.

Вычисление относительной $\eta_{отн.}$, удельной $\eta_{уд.}$, приведенной $\eta_{прив.}$ вязкостей проводилось по следующим формулам $\eta_{отн.}$ (а), $\eta_{уд.}$ (б), $\eta_{прив.}$ (с) (2.4):

$$\begin{aligned} \eta_{отн.} &= \frac{\tau_i}{\tau_0}; \quad (а) \\ \eta_{уд.} &= \eta_{отн.}^{-1}; \quad (б) \\ \eta_{прив.} &= \frac{\eta_{уд.}}{c} \quad (с) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Характеристическая вязкость (η) водных растворов полимерных реагентов мы находили из графической зависимости $\eta_{прив.} = t(C)$ экстраполяцией прямых к нулевой концентрации полимера.

Оптическую плотность полимерных реагентов определяли на спектрофотометре СФ-26.

Поверхностное натяжение (σ) водных растворов полимерных реагентов определяли методом наибольшего давления пузырьков [38] на приборе Ребиндера.

Для описания кинетики поверхностного натяжения водных растворов полимерного реагента по методу Окубо-Веберрейтора мы проводили исследования на специальной установке. Измерение поверхностного натяжения полимерного реагента проводили по методу Вильгельми:

– непрерывно измерялась сила погружения пластин в жидкость. В выполненной нами работе в качестве измерительной пластины применялась стеклянная пластинка.

Расчет проводили следующим образом:

$$\sigma = \frac{p+shd}{2(1+b)} \text{ дин./см}, \quad (2.5)$$

где p – вес пластины, г;

s – площадь ее поперечного сечения, см;

l – ширина пластины, см;

b – толщина пластины (-), см;

h – глубина погружения, см;

d – плотность измеряемой жидкости, г/см;

g – ускорение силы тяжести.

Во многих случаях глубина погружения пластин h была практически одинаковой. Для этого совершалось поднятие сосуда с измеряемой жидкостью до момента соприкосновения ее поверхности с горизонтальным краем пластинки. Затем вслед за втягиванием пластинки она приходила в исходное положение и производился первый отсчет силы, которая удерживала ее на границе раздела поверхности, пропорциональной весу Γ изучаемая жидкость разбавленный водный раствор с плотностью $d=1$. При этом нами учитывалось постоянство величин S , l , b , h , d , g и диаметра чашки, уравнение дм определения исследуемого раствора приводили в следующий вид [39]:

$$\sigma_x = \frac{\sigma_0 x P_0}{P_x} \quad (2.6)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение воды;

σ_x – поверхностное натяжение исследуемого раствора;

P_0 – сила, удерживающая пластинку в воде;

P_x – сила, уравнивающая пластинку в исследуемом растворе.

Поверхностное натяжение мы измеряли в термостатируемой стеклянной ячейке с крышкой при температуре 25°C, при этом постоянство температуры поддерживалось с помощью ультра термостата И-2 с точностью +/-0,02°C. Отсчет значений P_x мы производили с помощью торсионных весов типа ВТ-500 с точностью +/-1 мг.

Коллоидно-механические свойства полимерных реагентов.

Для изучения свойств образцов полученных полимеров было проведено очищение от свободных и слабосвязанных примесей методами диализа и переосаждения.

Для этого готовили 1,5% раствор полимера и 0,15% соляной кислоты. При постоянном перемешивании к 1,5% раствору полимера добавляли раствор соляной кислоты. Нами достигнуто, что значение рН снижалось, выпадал полимер, который 3 раза промывали водой. Также проводили осаждение

техническим этиловым спиртом. Во время эксперимента остатки исходных продуктов растворяли в этиловом спирте, а полимер в виде геля выпадал в осадок. Промытые и осажденные образцы мы высушивали в вакуум-эксикаторе.

В целлулоидных пакетах проводили диализ 1,5%-ного раствора полимера периодически меняя воду (в течение 1-2 суток). Затем осажденные и диализованные образцы сушили в сушильном шкафу при $t=40-45^{\circ}\text{C}$ в течение 8-10 часов. Чтобы определить состав полимеров проводили ИК-спектроскопический анализ [40].

Коллоидно-химические исследования растворов полимеров. Для измерения вязкости растворов полиэлектролитов готовились растворы различной концентрации из переосаженных и тщательно высушенных полимеров. Вычисление относительной $\eta_{\text{отн.}}$, удельной $\eta_{\text{уд.}}$, приведенной $\eta_{\text{прив.}}$ вязкостей проводились по следующим формуле (2.7) [41]:

$$\eta_{\text{отн.}} = \frac{\tau_p}{\tau_0}; \quad \eta_{\text{уд.}} = \eta_{\text{отн.}} \cdot c; \quad \eta_{\text{прив.}} = \eta_{\text{уд.}} / c \quad (2.7)$$

где τ_p – время истечения раствора, с;

τ_0 – время истечения растворителя, с;

c – концентрация раствора полиэлектролита, %.

По вычисленным данным построили зависимости $\eta_{\text{прив.}}$, $\eta_{\text{уд.}}$ от концентрации растворов полиэлектролитов.

Полиэлектролиты – высокомолекулярные соединения, содержащие ионогенные группы, способные в растворах распадаться на ионы. По природе содержащихся ионогенных групп они разделяются на три класса – поликислоты, полиоснования и полиамфолиты. Полиамфолиты содержат одновременно кислотные и основные группы. Для каждого полиамфолита, содержащего в цепи кислотные и основные группы, существует определенное, зависящее от его состава, значение рН, при котором число положительных и отрицательных зарядов в цепи равны. Иными словами, суммарный заряд полиамфолита в этой изоэлектрической точке (ИЭТ) равен нулю.

Были построены кривые зависимости вязкости от рН.

Свойства на границе раздела фаз изучали по методу П.А. Ребиндера [42].

Для измерения электропроводности растворов полимеров был использован мост переменного тока Р5066, с точностью $\pm 0,01$. Далее по формуле (2.8) определяли электропроводность [43].

$$S = \frac{K}{R_x} \quad (2.8)$$

где $K = 0,78$ – постоянная ячейки.

Оптическую плотность определяли по спектрофотометру СФ-26 при длинах волн $\lambda=320$ нм и $\lambda=540$ нм. В качестве раствора сравнения использовали

дистиллированную воду.

Для получения полной характеристики исследуемых образцов был произведен рентгенографический анализ. Анализ проведен на рентгеновском дифрактометре «Дрон–3М». Излучение рентгеновской трубки медное ($\text{CuK}\alpha$), фильтрованное напряжение на трубке 40 кВ, сила тока 40 мА [44].

Дифференциальный термический анализ осуществляли на дериватографе Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей, который позволяет вести одновременно запись четырех кривых нагревания. ДТА – кривая дифференциального термического анализа, показывающая изменение энтальпии исследуемого образца, ТГ – термогравиметрическая, фиксирующая изменение массы, ДТГ – дифференциальная, термогравиметрическая, характеризующая изменение массы, Т – температурная, показывающая изменение температуры во времени. Нагрев проводили со скоростью 4,5 градусов в минуту, в атмосферном воздухе, навеска образца – 150 мг. Относительную термическую стойкость образцов характеризовали температурой начала разложения, которая соответствовала началу потери из-за деструкции основной цепи. Используя известные методы обработки, полученные дериватографом, применяли следующие уравнения [45]:

$$E = \frac{\ln \ln X}{Q} \cdot RT; \quad (2.9)$$

$$X = \frac{W_0 - W_t}{W - W_t} \quad (2.10)$$

где W_0, W_t, W – масса начальная, конечная при данной температуре разложения;

T, Q – разница между абсолютной температурой (Т);

X – концентрация исследуемого вещества при температуре Т;

T_s – температура, соответствующая максимуму;

R – универсальная газовая постоянная.

Электронно-микроскопическое исследование проводилось методом суспензии. Результаты исследования тонкодисперсных систем позволили определить форму, размеры, характер сочетания частиц в агрегатах и структуры их поверхности. Микрофотографии образцов снимались с помощью электронного микроскопа ЭМ-3 с разрешающей способностью 3,0-4,0 нм.

Регистрацию ИК-спектров выполняли на приборе Shimadzu ИК-Фурье спектрометр IR Prestige-21 Miracle of Pike Technologies [34].

Методы исследования суспензий глин. Реологические характеристики глинистых суспензий измеряли ротационными вискозиметрами типа REOTEST -2 и РВ-8 [46-48].

С помощью полученных данных вычисляли реологические параметры, предельное динамическое напряжение сдвига P_{K_2} , вязкость предельно неразрушенной структуры – η_m , вязкость предельно разрушенной структуры η_0 , пластическую вязкость – η_m^* . Пластическую прочность измеряли методом конического пластомера. Предельное статическое напряжение сдвига глинистых

суспензий определяли ротационным вискозиметром типа СНС-2.

Структурно-механические константы и характеристики определяли методами физико-химической механики, основанной П.А. Ребиндером, Ф.Д. Овчаренко [43] и др. на приборе Вейнера - Ребиндера с тангенциальным смещением пластинки, кривые деформация - время $\varepsilon = f(\tau)$ при постоянной нагрузке. Упруго-пластичновязкие свойства глинистых суспензий определяли на основании графической обработки кривых $\varepsilon(\tau) = f(P)$.

Реологические характеристики определяли на вискозиметре ВСН-3.

Стабильность полученных полимеров к термоокислительному воздействию изучали на дериватографе.

Скорость нагрева – 6 град/мин, интервал – 293-870К.

2.3.2 Методы исследования антибактериальных составов

Микробиологический метод прямой диффузии в агар

Для установления совместимости МПАА с антибиотиками левомецетина сукцинатом натрия и гентамицина сульфатом необходимо выявить антимикробную активность антибиотиков, которая определяется методом диффузии в агар.

Методика выполнения данного исследования подробно описана в [49]. Вследствие того, что она не учитывает некоторых особенностей проводимого нами эксперимента (например, определение антимикробной активности в мазях). Мы модифицировали метод в целях возможности применения его в нашей работе.

На сравнении степени угнетения зоны роста тест-микроба определенными концентрациями антибиотика в испытуемом материале с угнетением его зоны роста известными концентрациями стандарта антибиотика основан метод диффузии в агар. За счет диффузии антибиотика из исследуемого материала в плотную питательную среду осуществляется подавление роста тест-микроба.

Чтобы получить воспроизводимые результаты мы использовали строгую стандартизацию опытов. Нами было учтено что скорость диффузии растворов в агар зависит от химической природы антибиотика, состава, рН агаровой среды, буфера, в котором готовят рабочие растворы стандарта и испытуемого материала температуры. Были подготовлены оптимальные по составу и рН питательные среды, буферные растворы, обеспечивающие максимальную диффузию растворов антибиотика в среду и четкость очертания зон. Определение состава было проведено по общей методике для всех антибиотиков [50].

Спектрофотометрическое количественное определение левомецетина сукцината натрия в антибактериальных мазях и в растворе изложен во ВФС-42-737-78.

Оптическую плотность мы измеряли 0,002% раствора препарата на СФ при длине волны 275 нм в сравнении с водой в кювете с толщиной слоя 1 см. Такое же измерение мы повторяли с 0,002 % раствором стандартного образца при длине волны 278 нм.

Содержание левомецетина в препарате в процентах (X) вычисляют по формуле (2.12):

$$X = \frac{D \cdot C_0 \cdot 100}{D_0 \cdot C} \quad (2.12)$$

где D – оптическая плотность испытуемого раствора;

D_0 – оптическая плотность раствора стандартного образца;

C – концентрация испытуемого раствора;

C_0 – концентрация раствора стандартного образца.

В препарате содержание левомицетина должно быть не менее 65%. От количества, указанного на этикетке каждый флакон должен содержать не менее 90% и не более 110% [51].

Примечание: стандартным образцом является левомицетин (ГФХ стр 371).

Дробная стерилизация (тиндализация).

Объекты, подвергаемые стерилизации, нагревают при температуре 30°C в течении 1 часа через каждые 24 часа. В промежутках между нагреваниями объект выдерживают в термостате при температуре, благоприятной для прорастания спор (25-37°C).

Трех циклов достаточно, чтобы все содержащийся в объекте споры успели прорасти и погибнуть при последующем нагревании.

Метод равновесного диализа по Кривчинскому.

Прибор для диализа предложенный Кривчинским состоит из химического стакана, который помещает 50 мл модельной среды, диализной трубки с внутренним диаметром 32 мм и высотой 160 мм. На нижний конец трубки помещают по 1,0 г исследуемого образца мази. опускают ее в стакан с диализной средой на глубину 2 мм. В стакан опускают термометр для контроля температуры и пипетку для забора пробы. Стакан устанавливают термометру водяной бане при температуре 35°C.. Отбор проб количестве 2 мл. Для лекарственных форм местного употребления является наличие не более 100 микроорганизмов в 1 г лекарственного препарата.

2.3.3 Методы исследования огнезащитной эффективности краски с добавками полимерного реагента МПАА

Огнезащитную эффективность краски для древесины мы испытывали на деревянных брусках размером 150x60x30 мм с нанесением покрытием ВОСК-1 толщиной 0,5-0,6 мм в сухом слое. За критерий оценки нами принималось потеря массы образцов после 2-х минутного огневого воздействия.

Огнезащитную эффективность краски для металлоконструкций мы испытывали на металлических пластинах толщиной – металлических пластин размером 200x200x2 мм с нанесенной огнезащитной краской ВОСК-1 толщиной 3,5 и 7 мм в сухом слое. За критерий потери предела огнестойкости мы принимали потеря несущей способности металла, т.е. достижение температуры согласно нижеуказанного ГОСТа, 500°C, на необогреваемой поверхности образца.

Для древесины огнезащитную эффективность мы определяли по ГОСТ 16363-98 «Средства защитные для древесины. Метод определения огнезащитных свойств». По потере массы брусков после огневого воздействия определялось группа огнезащитной эффективности. При потере массы не более 9% устанавливается I группа огнезащитной эффективности В соответствии с указанным ГОСТом. При потере массы более 090, не более 2596 устанавливается II группа огнезащитной эффективности.

Предел огнестойкости образцов металлических пластин определялся согласно ГОСТ 30247.0-94 «Конструкции строительные. Методы испытаний на огнестойкость. Общие требования».

В соответствии с указанным ГОСТ предельным состоянием по огнестойкости для конструкций являются:

Потеря несущей способности R (достижение критической температуры 500°C), огнезащитная эффективность (предел огнестойкости) в минутах определяют как среднее арифметическое результатов испытаний двух образцов и приводят к ближайшей меньшей величине из ряда приведенных чисел.

Нами были исследованы способы огнезащиты деревянных и металлических конструкций различными составами и способ огнезащиты, рассматривается влияние этих составов на некоторые свойства применяемых материалов, условия хранения и эксплуатации огнезащищенных материалов.

Свойства, которыми обладают составы для огнезащиты:

- 1) безвредны для здоровья;
- 2) при местном воздействии источника зажигания обеспечивают полную невозгораемость материалов;
- 3) в отличие от аналогов, предлагаемые составы «ВС» (вспучивающий состав) поверхностной пропитки вымываются водой.

2.4 Моделирование процесса применения полифункциональных покрытий для повышения огнестойкости конструкции и антибактериальных свойств

Для моделирования процесса применения полифункциональных покрытий с целью повышения огнестойкости конструкции и антибактериальных свойств были учтены доминирующие механизмы, которые совместно действуют при тушении [52]: Поэтому в идеале компьютерная модель должна объяснять некоторые кинетические эффекты.

Мы рассмотрим только некоторые из возможных механизмов тушения, а именно охлаждение пламени распыленной водой и вытеснение кислорода. При применении воды для подавления пожара тепло поглощается в основном в двух областях: в зоне пламени и конвективной струи горячего газа и на поверхности топлива [53-54]. Последний механизм включается, когда капли воды попадают на горящую поверхность твердого топлива. Однако в большинстве экспериментов использовались готовые матричные горелки, в которых топливо поступало через большое количество маленьких отверстий, просверленных в стальных трубках. В этой ситуации тушение пожара может быть достигнуто только отводом тепла из области пламени. Кроме того, простое расширение

модели позволило нам проанализировать также и охлаждение твердого топлива и описать точку перехода между главными механизмами повышения огнестойкости.

CFD модель

Математической моделью, использованной для выполнения расчетов, являлась модифицированная версия программы FURNACE, которая активно использовалась для моделирования горения в точках пожаров. Течение описывалось трехмерными усредненными по Фавру уравнениями переноса массы, импульса, удельной концентрации газовых компонент, массовой доли пара и теплосодержания. Турбулентность моделировалась с использованием $k-\varepsilon$ приближения, которое было модифицировано посредством включения дополнительных членов, учитывающих возникновение турбулентности вследствие плавучести и влияние тепловой стратификации на скорость турбулентной диссипации. Основные уравнения переноса были записаны в следующей форме:

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \nabla(\rho U\phi) = \nabla(\Gamma_\phi \nabla_\phi) + S_\phi + S_{p\phi}$$

Переменные, коэффициенты обмена и источниковые члены даются в таблице 1.

Таблица 1 – Коэффициенты обмена и источниковые члены для уравнений сохранения

ϕ	Γ_ϕ	S_ϕ	$S_{p\phi}$
1	2	3	4
1	0	0	$-\frac{dm_p}{dt}$
u	μ_e	$-\frac{dp}{dx} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\mu_e \frac{\partial u}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\mu_e \frac{\partial v}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\mu_e \frac{\partial w}{\partial x}\right)$	$-\frac{d(m_p u_p)}{dt}$
v	μ_e	$-\frac{dp}{dy} + \frac{\partial}{\partial x}\left(\mu_e \frac{\partial u}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\mu_e \frac{\partial v}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\mu_e \frac{\partial w}{\partial y}\right)$	$-\frac{d(m_p v_p)}{dt}$
w	μ_e	$-\frac{dp}{dz} - a_g(\rho - \rho_{ref}) + \frac{\partial}{\partial x}\left(\mu_e \frac{\partial u}{\partial z}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\mu_e \frac{\partial v}{\partial z}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\mu_e \frac{\partial w}{\partial z}\right)$	$-\frac{d(m_p w_p)}{dt}$
k	μ_e / σ_k	$P + G - \rho\varepsilon$	0
ε	$\mu_e / \sigma_\varepsilon$	$\frac{\varepsilon}{k} C_1 [P + C_3 \max(G, 0)] - C_2 \rho\varepsilon$	0
f	μ_e / σ_f	0	0
Y_F	μ_e / σ_Y	$-C_k \frac{\varepsilon}{k} \min(Y_f, Y_0 / S)$	0

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
---	---	---	---

Y_f	μ_e	0	$-\frac{dm_p}{dt}$
h	μ_e / σ_h	$-Q_R$	
$P = \mu_e \left\{ 2 \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 \right] \right\}, G = a_g \frac{\mu_e}{\sigma_h} \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z}$			
$\sigma_k = 0,9, \sigma_\varepsilon = 1,22, \sigma_f = 0,7, \sigma_Y = 0,7, \sigma_h = 0,7,$ $C_\mu = 0,09, C_1 = 1,44, C_2 = 1,92, C_3 = 1,0, C_g = 4,0$			

Горение моделировалось посредством модели распада вихрей (Eddy-Breakup (EBU) Model), которая широко использовалась при моделировании пожара, как это обсуждалось [55]. Согласно этой модели решались уравнения сохранения для консервативной скалярной переменной и массовой доли топлива. Эти уравнения позволяют определить массовые доли кислорода и продуктов горения. Теоретические соображения Drysdale подсказывают, что диффузионное пламя не может существовать, если адиабатическая температура пламени падает ниже некоторой критической величины, которая для большинства углеводородных топлив приблизительно равна 1600K [56]. Это значение использовалось, чтобы учесть тушение пламени таким образом, что член, описывающий потребление топлива в модели EBU, занулялся, если локальная температура падала ниже этого значения. Теплопередача излучением моделировалась с использованием дискретного метода [56]. Следующее уравнение решалось для теплообмена

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -(K_g + K_s)I + \frac{\sigma}{\pi} (K_g + K_s)I^4$$

Это уравнение дает изменение интенсивности излучения I с расстоянием из-за поглощения и испускания излучения газом и мелкодисперсной сажей. Значения коэффициентов поглощения можно найти в работе [56].

Моделирование струи

Струя была представлена ансамблем капель, рассматриваемых в Лагранжевой форме как, например, описано Chow и Fong [56]. Решалось следующее уравнение движения капли

$$m_d = \frac{dV}{dt} = C_D \rho (U - V) |U - V| \frac{A_d}{2} + m_d g.$$

Коэффициент сопротивления для капли зависит, прежде всего, от числа Рейнольдса, рассчитанного по относительной скорости газ-капля

$$Re = \rho \frac{|U - V| d}{\mu}$$

Коэффициент сопротивления может быть представлен достаточно хорошо корреляцией, данной [57]

$$C_d = \frac{24}{Re} (1 + 0,15 Re^{0,687})$$

для чисел Рейнольдса до 1000.

Уравнение баланса тепла для капли принималось в виде

$$m_d C_d \frac{dT_d}{dt} = q + L \left(\frac{dm_d}{dt} \right),$$

где скорость теплоотдачи к капле вычислялась из $q = Nu \pi k d (T_g - T_d)$ и число Нуссельта полагалось изменяющимся от числа Рейнольдса и числа Прандтля как

$$Nu = 2 + 0,6 Re^{0,5} Pr_{0,33}.$$

Массовая доля пара у поверхности капли задавалась как

$$X_v = \frac{P m_v}{P_g m_g - (m_g - m_v) P_v}$$

и предполагалось, что капля будет испаряться медленно, так, что парциальное давление пара у поверхности будет соответствовать условию насыщения при температуре капли.

Процедура численного решения

Было сделано сравнение модели с экспериментальными данными по тушению пожара пропана в помещении [57]. Помещение моделировалось как прямоугольная призма длиной 5 м, шириной 5 м и высотой 2,4 м. Вычисления выполнялись с использованием вычислительной сетки с тридцатью ячейками вдоль области вычисления, двадцатью пятью ячейками поперек и двадцатью пятью ячейками в вертикальном направлении. Топливо моделировалось как пропан, и скорость выгорания топлива выбиралась так, чтобы дать мощность пожара в 1 МВт.

При отсутствии распыленной воды сходимость достигалась приблизительно на 2000 итерациях. Обычно еще 500 итераций требовались при моделировании струи с данным средним диаметром капель.

Для моделирования тушения пожара сначала было получено решение в отсутствии струи.

Поведение струи весьма зависит от начальных углов траекторий капель. Угловое распределение меняется от спринклера к спринклеру, и не было возможности получить характеристики для спринклера, использовавшегося в экспериментах [58]. В данном исследовании начальные углы были выбраны так,

чтобы в отсутствии пожара все капли падали в пределах площади очага пожара. Скорость вентиляции также не приведена в [58] и была установлена в 2 м/с.

Моделирование струи осуществлялось с различными средними размерами капель, и было обнаружено, что взаимодействие пожар/струя очень чувствительно к среднему «диаметру» капель. Относительно большие капли испытывают незначительное испарение и достигают поверхности, в то время как струя с мелкими каплями испаряется полностью в области пламени.

Особый интерес представляет зависимость требуемого для тушения пожара расхода воды от среднего диаметра капель.

Наилучшее соответствие было достигнуто для относительно больших диаметров порядка 1300 мкм. Для меньших капель ($d \sim 600 \mu\text{м}$) модель переоценила требуемый расход. Предполагается, что это является следствием, в основном, двух причин.

Самые маленькие капли испытывают наибольшее влияние потоков газа, и поэтому следует ожидать, что соответствие для маленьких капель будет хуже. Детальные характеристики спринклера также не были смоделированы из-за недостатка данных об эксперименте. Эта неопределенность также может оказать сильное влияние на решение.

Вытеснение кислорода – среди таких механизмов, поскольку маленькие капли испаряются полностью в факеле пожара. Хотя этот эффект принят во внимание в представленном исследовании, моделирование было не полно. В модели присутствие водяного пара воздействует на концентрацию топлива и кислорода, уменьшая таким образом скорость реакции и способствуя повышению огнестойкости по критерию критической температуры. Однако, если бы была смоделирована реальная кинетика, реакция прекратилась бы при некоторых достаточно больших концентрациях пара. Этого не происходит в представленной модели. Следовательно, недооценивается эффект вытеснения кислорода, и, соответственно, вычисленная критическая скорость расхода воды для маленьких капель больше, чем в эксперименте.

Представленная выше модель использовала несколько неопределенных параметров. Основные из них это температура, при которой пламя прекращало существовать, и распределение размеров капель в струе. Чтобы оценить чувствительность предсказаний модели к изменению этих параметров был выполнен анализ чувствительности.

Температура повышения огнестойкости менялась от 1500 К до 1700 К. Численные эксперименты показали довольно слабую зависимость результатов от этого параметра. Точнее, различие в предсказанной критической скорости расхода было около 22 процентов и было приблизительно одинаковым во всем диапазоне средних диаметров капель.

Чтобы исследовать чувствительность к распределению капель в струе, «хвосты» распределения были изменены так, чтобы струя представлялась каплями с размерами от $0,1 D_m$ до $2,0 D_m$. Эффект этого изменения наблюдался главным образом для относительно распыленных струй ($D_m < 1000 \mu\text{м}$) и составлял приблизительно 30% от критической скорости расхода воды, в то

время как для более грубых струй ($D_m > 3000 \mu\text{м}$) он был значительно ниже (приблизительно 10%). Следовательно, предсказания модели проявили себя достаточно нечувствительными к неопределенностям в основных параметрах.

Результаты, полученные выше, связаны только с повышением огнестойкости в газовой фазе. Было показано, что критическая скорость расхода воды является функцией среднего диаметра капли в струе.

Будем ссылаться на эту функцию как на кривую повышения огнестойкости. Кривая повышения огнестойкости для газовой фазы ранее моделировалась с помощью их простейшей модели [59]. Такая кривая имеет минимум, который соответствует оптимальному диаметру капли. Для капель с диаметром меньшим, чем оптимум, критическая скорость подачи воды возрастает, поскольку мелкие капли уносятся горячими продуктами горения и не могут испаряться в пламени, приводя к его погасанию. Большие капли также не могут обеспечить достаточную скорость парообразования, поскольку они быстро проникают к поверхности.

Однако если принять во внимание поверхностное повышение огнестойкости из-за охлаждения топлива, поведение кривой повышения огнестойкости резко изменяется. При некотором диаметре капли достаточное число капель испаряется на поверхности, останавливая реакцию пиролиза. Это изменение в механизме повышения огнестойкости приводит к спаду в критической скорости подачи воды.

Чтобы получить общий график кривой повышения огнестойкости, мы рассматривали модель, описанную выше, и в дополнение к критерию повышения огнестойкости газовой фазы принимали среднюю критическую скорость расхода воды $2 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ по всей площади топлива как критерий прекращения пиролиза для твердой фазы. Согласно экспериментальным результатам, изложенным в [60], и теоретическим соображениям [60], вышеупомянутая цифра дает практически точные результаты для прекращения горения охлаждаемого топлива. Такая расширенная модель применима к повышению огнестойкости твердого горючего материала в отличие от матричной горелки, рассматривавшейся в предыдущих разделах.

Моделирование продолжено в область малых диаметров капли (до - 100 $\mu\text{м}$). В области средних диаметров капли $100 \mu\text{м} < d < 300 \mu\text{м}$ повышения огнестойкости все еще происходит в газовой фазе. К сожалению, никаких экспериментальных данных для этой области не было найдено.

Скачок в кривой повышения огнестойкости указывает на переход к поверхностному режиму повышения огнестойкости. Этот переход происходит до того, как скорость подачи водтребуемая для повышения огнестойкости в газе, начинает повышаться. Таким образом, кривая становится монотонной.

Такой тип кривой соответствует результатам [61], которые также обнаружили, что кривая повышения огнестойкости будет монотонно убывающей. Подобно [61], переход между кривыми, которые соответствуют газовому и поверхностному повышению огнестойкости, происходит именно вблизи минимума кривой повышения огнестойкости для газовой фазы.

Однако имеются значительные различия между двумя исследованиями. По мере того как капли становятся больше, кривая для поверхностного повышения огнестойкости в работе [61] спадает гораздо медленнее. Напротив, в настоящем исследовании наблюдается резкий переход. По-видимому, это результат различий в критериях повышения огнестойкости между [61] и данным исследованием. [61] используют температуру поверхности 200°C , усредненную по всей внутренней поверхности (а не только поверхности топлива) как критерий того, что огонь будет сбит благодаря охлаждению топлива. Этот критерий позволил авторам [61] получить универсальные зависимости для помещений различных размеров, однако очевидно, что такая процедура весьма переоценивает критический расход воды.

Настоящее исследование использует гораздо более строгий критерий для поверхностного повышения огнестойкости, основанный на экспериментальных результатах [62] и теоретических соображений [61]. Этот критерий связан с площадью топлива, которая только и является параметром, по сути относящимся к подавлению пламени на поверхности.

В действительности кривая повышения огнестойкости не должна иметь разрыв. Этот разрыв - результат отсутствия в данном исследовании сопряжения между газовой и твердой фазами. В будущем планируется рассмотреть полностью сопряженную модель горения. Однако результат можно легко предугадать благодаря результату настоящего исследования, что при среднем диаметре капли ~ 100 дм вода не достигает поверхности. Поэтому разрыв кривой повышения огнестойкости сглаживался бы на узкой области диаметров капли между ~ 100 дм и ~ 270 дм. Следовательно, кривая повышения огнестойкости, полученная при полной взаимосвязи между фазами, также проявляла бы резкое убывание.

К сожалению, нет достаточных экспериментальных данных относительно перехода между различными механизмами повышения огнестойкости. Имеющиеся в распоряжении данные ограничены повышением огнестойкости в газовой фазе при относительно больших средних диаметрах капли и повышением огнестойкости на поверхности. Однако настоящее исследование подтверждает тот факт, что изменение в режиме повышения огнестойкости приводит к значительному (~ 10 раз) уменьшению требуемого расхода воды. Это означает, что большие капли намного эффективнее для повышения огнестойкости на открытых поверхностях.

Несмотря на значительное количество экспериментов по повышению огнестойкости распыленной водой в помещении, компьютерное моделирование этого явления все выше представляет значительную проблему.

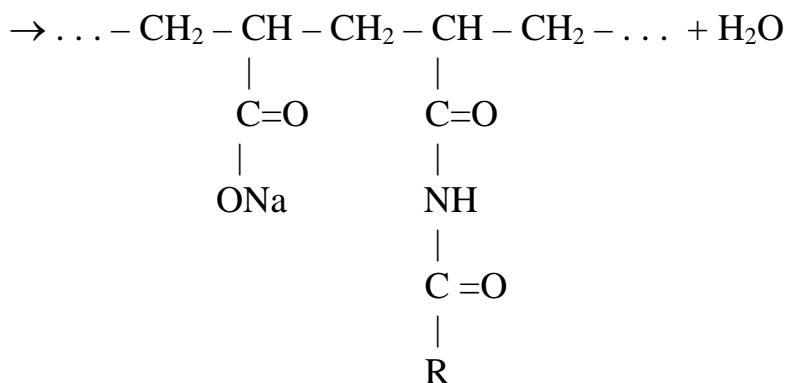
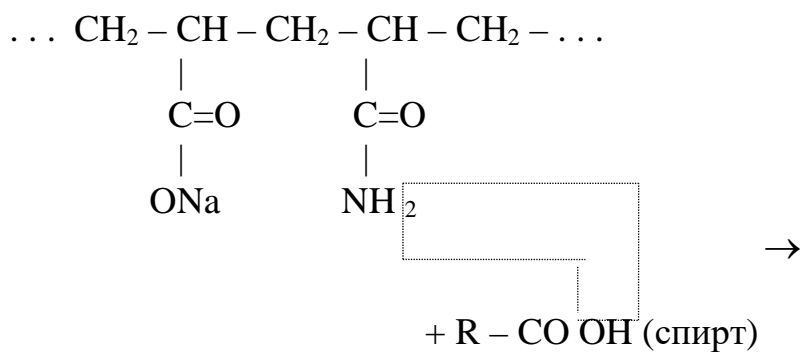
Данная работа представляет возможность проникновения в суть вероятных механизмов повышения огнестойкости. Относительное хорошее согласие с экспериментом показало, что модель воспроизводит взаимодействие распыленная вода/пожар с достаточной точностью, особенно для больших капель. Неопределенность в условиях эксперимента приводит к возможной погрешности в воспроизведении течения, которое влияет на качество предсказаний. Кроме того, использованный способ моделирования эффекта

вытеснения кислорода имеет некоторые недостатки. В результате, предсказание для мелких капель является менее точным.

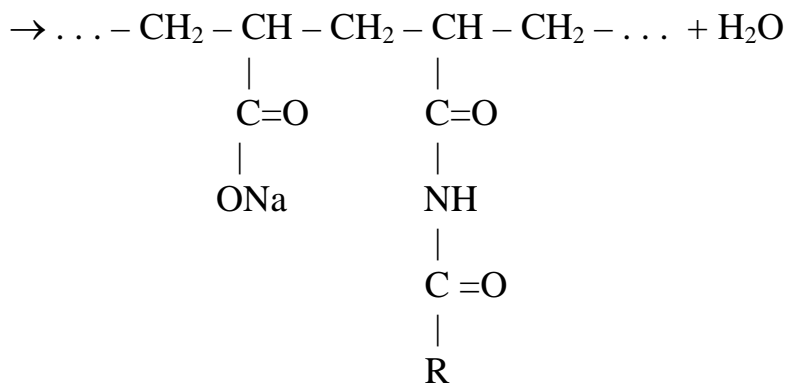
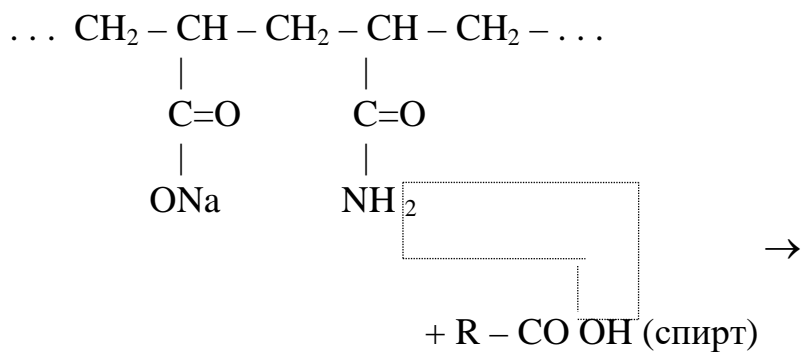
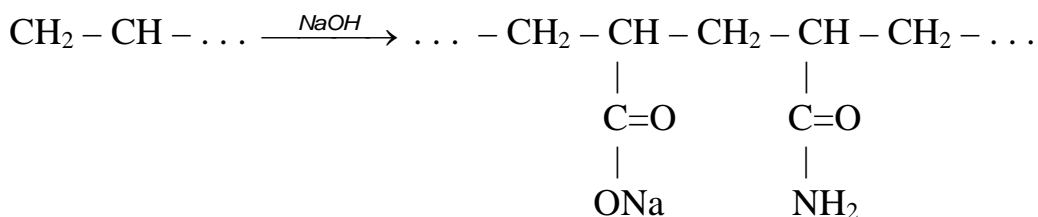
Была исследована и определена количественно чувствительность вычислений к неопределенным параметрам. Этот анализ показывает, что неизбежная погрешность во входных параметрах, типа распределения размеров капель в струе, не влияет значительно на предсказания модели. Следовательно, модель может применяться в достаточно широких пределах физических условий.

Однако для более точного моделирования должна быть разработана компьютерная модель, которая бы учитывала кинетические эффекты и взаимодействие струи с поверхностью горящего материала.

Используя CFD методику, был также смоделирован переход между основными механизмами повышения огнестойкости. Показано, что тушение из-за охлаждения поверхности требует приблизительно в 10 раз меньшего количества воды, чем подавление пожара в газовой фазе. Переход между режимами, как показано, происходит более резко, чем полагали ранее. Получено численное значение для точки перехода.



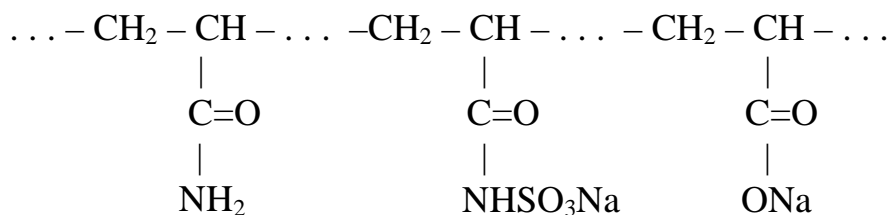
Модификация полимерного реагента триэтаноламином (МПАА-ТЭА):



На основании данных ИК-спектроскопии, элементного, функционального анализов установлен химический состав и строение полимеров серии МПАА с различной плотностью гидрофильных групп с одной стороны, и достаточно массивной гидрофобной частью – с другой [63-67].

Полимерные реагенты серии МПАА получили на основе гидролизованного полиакриламида и природных солей (галита и глауберовой соли).

Модификация гидролизованного полиакриламид природными солями – NaCl, Na₂SO₄ (МПАА).



Выбор исходных мономеров был продиктован их высокой реакционной способностью, возможностью проведения реакции в водной среде (что очень важно для практики) и типом реакции синтеза дифильных макромолекул.

На основании данных ИК-спектроскопии, элементного анализа установлен химический состав и строение полимеров серии МПАА [68,69]

Подбор оптимальных соотношений компонентов

а) полимерных реагентов МПАА, МПАА-ПВ, МПАА-С

Полимерные реагенты получали по следующей методике: в 3-х горлую круглодонную колбу емкостью V 500 мл, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещали измельченные отходы волокна нитрон, добавляли *a* % гидроксид натрия. Температуру поднимали до T₁–T₂ К и проводили процесс набухания τ₁–τ₂ минут. По окончании набухания добавляют модификатор *b*, инициатор *c*, температуру поднимали до T₃–T₄ К и в течение τ₃–τ₄ часов проводят процесс омыления (таблица 1);

б) полимерных реагентов МПАА, МПАА-ПВ, МПАА-С

Полимерный препарат получали по следующей методике: в колбу, емкостью 500 мл, помещали раствор МПАА, МПАА-ПВ, МПАА-С, содержащий ряд компонентов, смесь хорошо перемешивали и довели температуру до T₁ К. Температуру довели до необходимой величины, добавляли примеси, перемешивали. Критерием для выбора оптимальных соотношений компонентов служили характеристики, показывающие наибольшую эффективность полимерных реагентов на суспензии глин (таблица 2).

Таблица 2 – Стабилизирующее действие полимерных реагентов на глинистые дисперсии

Полимерный реагент	Раствор	Объем V, мл	T ₁ , К	Отходы х	T ₂ , К	τ, час.	Инициатор
МПАА-С	Сульфанол + кауст. сода + глауберова соль + галит	250	313	Полиакрилонитрил	369-371	2	

Подбор оптимальных условий

Подбор оптимальных соотношений компонентов. Разработка оптимальных способов получения полимеров, показало, что наиболее эффективным является соотношение полиакриламид и щелочь как 1 : 0.4

Процесс проводили в термостате. Начальная стадия набухание (30-40 минут), вторая стадия – омыление (1,5-2 часа), третья стадия – модификация (25-35 минут), добавляли модификатор. После проведения трех стадии образовался вязкий, гелеобразный продукт.

В термостате проводили гидролиз полиакриламида в три стадии: набухание, омыление, модификация. Время омыления сократилось МПАА-С в колбу помещали полиакриламид и добавляли щелочь, затем модификатор.

3.1.1 Изучение состава полимеров методом ИК-спектроскопии

Изучение состава полимеров методом ИК-спектроскопии проводилось на приборе Shimadzu ИК-Фурье спектрометр IR Prestige-21 Miracle of Pike Technologies (рисунки 1, 2, 3, 4, 5) [70].

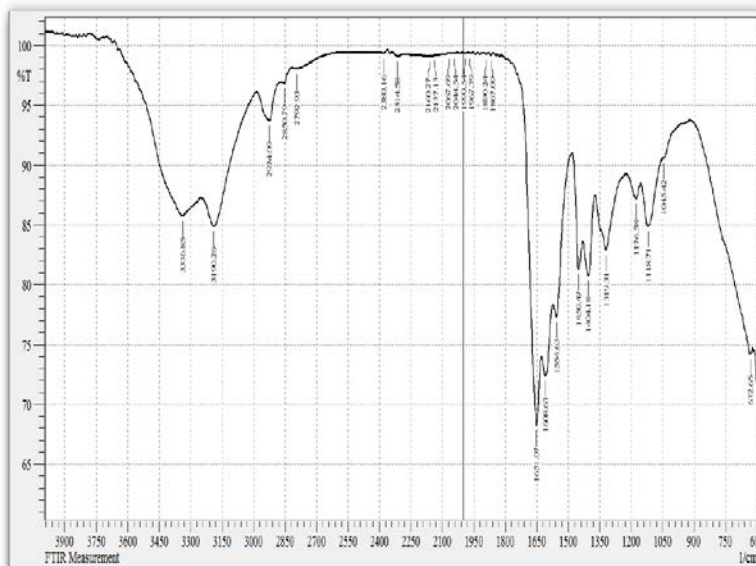


Рисунок 1 – Базовый полимер ПАА (полиакриламид)

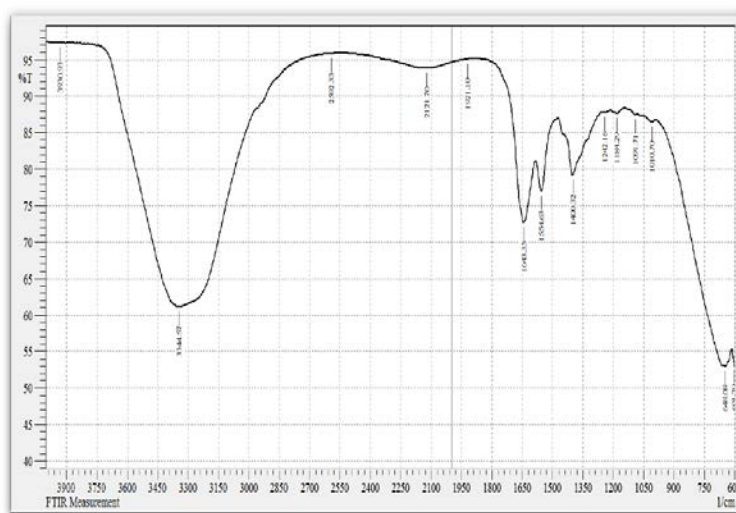


Рисунок 2 – ПАА-МЭА 1% (безцветный, вязкий, жидкий раствор)

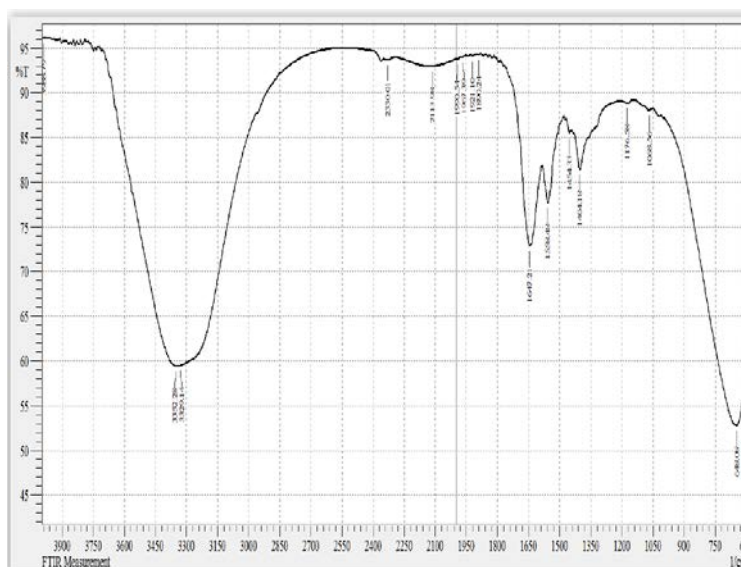


Рисунок 3 – ПАА-ТЭА 2.5%, желтоватого цвета, вязкий, раствор

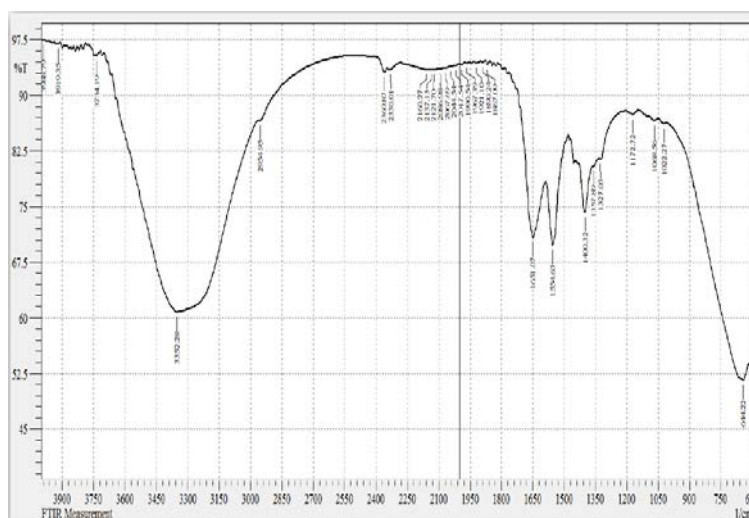


Рисунок 4 – ПАА-ПВ безцветный, вязкий, раствор

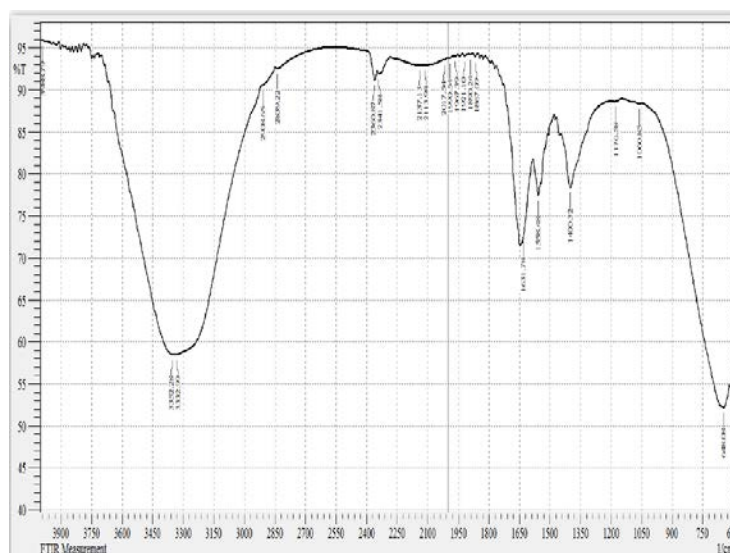


Рисунок 5 – ПАА-С желтого цвета вязкий, раствор

По мнению некоторых ученых нитрогруппа, входящая в ядро, способствует увеличению устойчивости первого к деструкции. Полосы поглощения в интервале $1600-1630\text{ см}^{-1}$ можно описать как колебания – $\text{C}=\text{C}$ – связей, довольно четкие полосы валентных колебаний – CH_2 – групп показано в коротковолновой части спектра ($2940-2970\text{ см}^{-1}$).

В интервале $3200-3500\text{ см}^{-1}$ максимум поглощения может быть отнесен к гидроксильным группам спиртового и фенольного характера, как свободных, так и связанных водородной связью.

В целом можно констатировать, что инфракрасные спектры исследуемых образцов аналогичны спектру полиэлектролита ПАА по форме (рисунок 6).

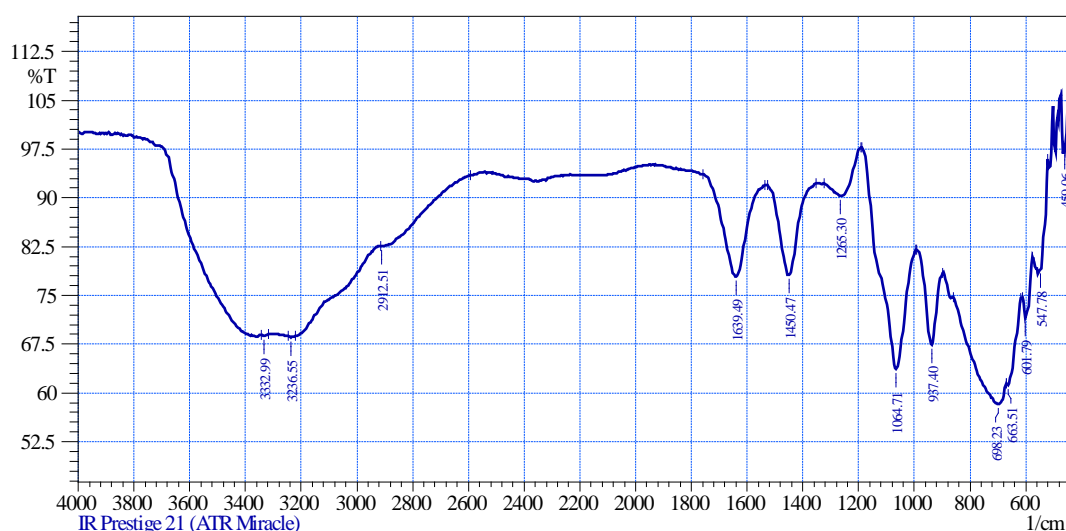


Рисунок 6 – ИКС - Огнестойкая краска (BC)

Выявлены реакционноспособные группы $(\text{CO})_2\text{NH}-$, CONH_2 -. ИК-спектры изученных нами образцов содержат полосы поглощения в интервале $3200-3500\text{ см}^{-1}$, их можно отнести к гидроксильным группам спиртового и

фенольного характера, как свободных, так и связанных водородной связью (рисунок 7).

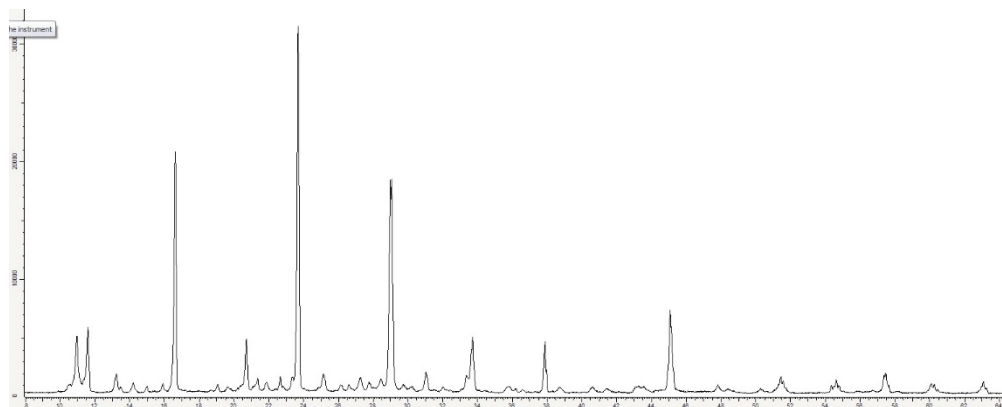


Рисунок 7 – Результаты рентгено-структурного анализа огнестойкой краски (BC)

Результаты анализа показали, что в состав огнестойкой краски входят щелочной раствор силикатов натрия $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ и (или) калия $\text{K}_2\text{O}(\text{SiO}_2)$.

Физико-химические свойства полимерных реагентов серии МПАА. ИК-спектры полученных полимеров серии МПАА при частоте $1600\text{-}1650\text{ см}^{-1}$ имеют достаточно разрешенные максимумы поглощения, по-видимому, обусловленные плоскостными колебаниями – $\text{C} = \text{C}$ – связей. Отчетливый максимум обнаруживается во всех спектрах в интервале $1700\text{-}1730\text{ см}^{-1}$, поглощение в этой области может быть обусловлено валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}$. Менее четко выражены участки спектра, характеризующие деформационные колебания в интервале $1380\text{-}1400\text{ см}^{-1}$. Однако мнение исследователей в этом вопросе расходятся. Некоторые авторы [71] относят эти полосы поглощения к CH_2 – и CH_3 – группам.

В длинноволновой части спектра имеются максимумы в области 3200 см^{-1} , обусловленные гидроксильными группами. Появление в спектрах новых полос поглощения при частотах 1045 см^{-1} , 1350 см^{-1} , которые можно идентифицировать как SO_3 группы.

По мнению некоторых ученых [72-74] нитрогруппа, входящая в ядро, способствует повышению устойчивости первого к деструкции.

Присутствие мостичного кислорода ($1140\text{-}1180\text{ см}^{-1}$) говорит о существовании простых эфирных связей. К скелетным колебаниям – $\text{C} = \text{C}$ – связей могут быть отнесены полосы поглощения в интервале $1600\text{-}1630\text{ см}^{-1}$. В коротко-волновой части спектра ($2940\text{-}2970\text{ см}^{-1}$) наблюдаются довольно четкие полосы валентных колебаний – CH_2 – групп. Пики при частотах $780\text{-}790\text{ см}^{-1}$ являются характерными для – CH – групп. Максимум при частоте 1370 см^{-1} может быть отнесен к деформационным колебаниям – CH – группы.

3.1.2 Изучение термостабильности полимеров методом динамической термогравиметрии

Результаты, полученные методом динамической термогравиметрии,

свидетельствуют о стабильности новых водорастворимых полимеров к термоокислительному воздействию (таблица 2).

Для количественной оценки процесса термодеструкции нами был рассчитан основной кинетический параметр – энергия активации, значения которых даны в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристика термостабильности полимеров МПАА-ПВ, МПАА-С и К-9

Название полимеров	T экзoeffекта, К	E активн., кДж/моль	Потери веса, %	Начальная навеска, 10 ⁻⁶ кг
МПАА	706,7	97,8	32,1	551,8
МПАА-ПВ	685,3	90,5	34,2	550,9
МПАА-С	680,4	89,6	36,8	552,7
К-9	670,01	78,4	49,5	550,3

Из данных таблицы 3 видно, что потеря веса при термогравиметрии К-9 составляет 49,5%, а полученного ВРП МПАА 32,1% в 1,5 раза меньше.

Потеря веса остальных ВРП, условно названных МПАА-ПВ, МПАА-С, также меньше, чем К-9 и составляет соответственно 34,2 и 36,8%.

Как видим, экзотермические реакции наблюдаются в разных интервалах температур. Для МПАА составляет 706,7К, для МПАА-ПВ и МПАА -С – 685,3К и 680,4К соответственно.

Таблица 4 – Стабильность полученных полимеров к термоокислительному воздействию

Название полимеров	T экзoeff., К	E активн., кДж/моль	Потери веса, %	Начальная навеска
МПАА-ТЭА	693,8	84,1	30,3	551,6
К-9	670,5	78,7	49,8	552,3
МПАА-МЭА	704,2	85,3	38,6	549,7

Был проведен термогравиметрический анализ образцов базового полимера и его модификатора, который показал, что у модификатора потеря веса 1,5 раза меньше (таблица 4). Также показано, температура начала активного разложения у модификатора заметно повышается по сравнению с базовым.

Была показана, что нами получена более термостабильная модификация полимера. Для того, чтобы оценить термополимера количественно мы рассчитали энергию активации и деструкции [75].

Результаты эксперимента показали, что для термоокислительной деструкции базового полимера требуется 78,7 кДж/моль, в то же время как для деструкции модификатора –85,3. Поэтому, мы можем отнести полученный нами полимер к термостабильным.

Математическое моделирование термостабильности полимеров

Математическое моделирование – метод исследования процессов или явлений на математических моделях с применением ЭВМ. Современный

уровень развития вычислительной техники расширяет возможности использования метода математического моделирования при исследовании кинетики гомогенных и гетерогенных химических реакций, лежащих в основе промышленных процессов; выборе типа химического реактора, теплообменного и массообменного оборудования; получении оперативных прогнозов и решении задач оптимизации технологических режимов ведения промышленных процессов действующих производств в условиях меняющегося состава сырья и производительности, а также при проектировании технологических схем новых и модернизируемых производств химической промышленности.

Поскольку математические модели могут быть представлены линейными, нелинейными, дифференциальными уравнениями, уравнениями в частных производных и их системами, в зависимости от сложности моделируемых явлений, необходимо знать и уметь применять численные методы для их решения. Чтобы решение задач оптимизации было реализуемо, нужно правильно определить критерии оптимальности, представить функцию цели, задать ограничения на оптимизирующие параметры и грамотно выбрать метод оптимизации. (Рисунок 8) И наконец, чтобы воспользоваться вычислительной техникой и решить уникальную задачу, связанную с моделированием конкретного химико-технологического процесса, необходимо знать какой-либо из современных языков программирования и уметь работать в соответствующей среде, создавая удобный для пользователя интерфейс. (Рисунок 9)

Результаты, полученные методом динамической термогравиметрии, свидетельствуют о стабильности новых водорастворимых полимеров к термоокислительному воздействию (таблица 2).

Для количественной оценки процесса термодеструкции нами был рассчитан основной кинетический параметр – энергия активации, значения которых даны в таблице 3.

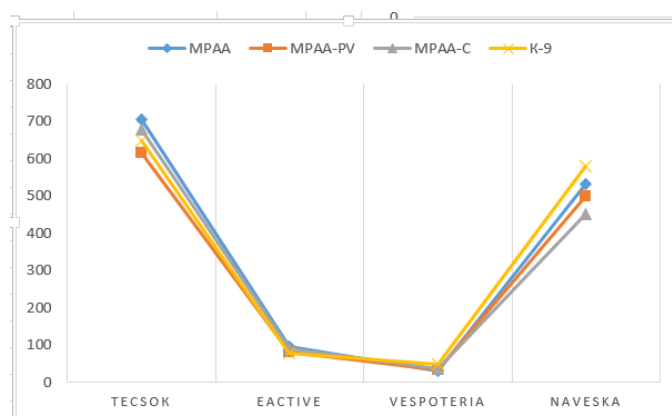


Рисунок 8 – Графическое представление характеристики термостабильности полимеров

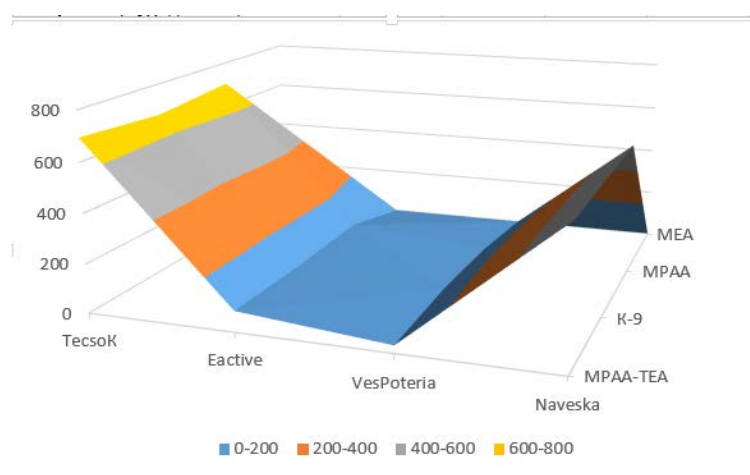


Рисунок 9 – Стабильность полученных полимеров к термоокислительному воздействию

Был проведен термогравиметрический анализ образцов базового полимера и его модификатора, который показал, что у модификатора потеря веса 1,5 раза меньше (таблица 4). Также показано, температура начала активного разложения модификатора заметно повышается по сравнению с базовым.

Была показана, что нами получена более термостабильная модификация полимера. Для того, чтобы оценить термополимера количественно мы рассчитали энергию активации и деструкции [76].

Результаты эксперимента показали, что для термоокислительной деструкции базового полимера требуется 78,7 кДж/моль, в то же время как для деструкции модификатора – 85,3. Поэтому, мы можем отнести полученный нами полимер к термостабильным.

Выводы:

- на основании данных ИК-спектроскопии нами выявлено наличие основных реакционно-способных групп как: $-\text{COONa}$, $-\text{COOH}$, $(\text{CO})_2\text{NH}-$, CONH_2 – группы у полимерного реагента МПАА-МЭА, МПАА-ПВ, МПАА –С;

- нами получена качественная оценка термостабильности полимерных добавок. Так для термоокислительной деструкции базового полимера К-9 требуется 78,7 кДж/моль, в то же время как для деструкции полимера МПАА-МЭА – 85,3, МПАА-ПВ – 84,1. Потеря веса при термогравиметрии К-9 составляет 49,5%, а полученного ВРП МПАА 32,1% в 1,5 раза меньше. Потеря веса остальных ВРП, условно названных МПАА-ПВ, МПАА-С, также меньше, чем К-9 и составляет соответственно 34,2 и 36,8%. Это дает основание отнести полимерные добавки к термостабильным полимерам;

- на основании данных ИК-спектроскопии выявлено наличие в объекте огнестойкая краска - при частотах 1480 и 1670 cm^{-1} в спектрах исследуемых образцов отмечены новые полосы, которые можно идентифицировать как вторичный амид – $(\text{CO})_2\text{NH}$ – и карбамид – CONH_2 – при частотах 1560 cm^{-1} , которые можно идентифицировать как ароматическое кольцо.

ИК-спектры изученных нами образцов содержат полосы поглощения в интервале 3200-3500 cm^{-1} , их можно отнести к гидроксильным группам

спиртового и фенольного характера, как свободных, так и связанных водородной связью;

– результаты рентгено-структурного анализа показали, что в состав огнестойкой краски входят щелочной раствор силикатов натрия $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ и (или) калия $\text{K}_2\text{O}(\text{SiO}_2)$.

3.2 Изучение водных растворов полимера МПАА

3.2.1 Изучение водных растворов полимера МПАА - электропроводность

Электропроводность рН растворов полимеров измеряли на потенциометре рН-340 с точностью $\pm 0,05$ рН в термостатируемой ячейке, в которой температура поддерживалась с точностью $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$. Далее по формуле (3.1) определяли электропроводность (χ):

$$\chi = \frac{\alpha}{R_x} \quad (3.1)$$

где α – постоянная ячейки, ее определяли по формуле (3.2):

$$\alpha = 0,000147 \text{ м}^{-1} \text{ см}^{-1}, \text{ при } T = 250^\circ\text{C} \quad (3.2)$$

Электропроводность растворов ВРП изучают [77] на приборе, собранном по мостиковой схеме, при частоте 1000Гц; источником напряжения служил звуковой генератор марки ЗГ-6М.

Удельную электропроводность (χ) рассчитывают по формуле (3.3):

$$\chi = K/R \times (\text{Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}) \quad (3.3)$$

где R – сопротивление (Ом^{-1}) исследуемого раствора;

K – константа ячейки.

То обстоятельство, что полимеры МПАА диссоциируют в водном растворе, позволяет изучать электропроводность водных растворов полимеров и судить об ионизируемости макромолекул в растворе. Как известно, электропроводность зависит от концентрации полимеров. С ростом концентрации исследуемых образцов ВРП, удельная электропроводность повышается, а затем это зависимость носит экспоненциальный характер. При этом величина $\chi_{\text{уд}}$ зависит от соотношения функциональных групп полимеров.

В таких системах считают, что распределение подвижных ионов между областями, занятыми полиионами, и в окружающем пространстве не регулируется Доннановским равновесием. Коэффициенты активности ионов должны сжиматься за счет действующих электростатических сил, что приводит к уменьшению потенциала и соответственно, их электропроводности. Кроме того, возможно образование ионных пар, ассоциатов, образование за счет водородных связей комплексов типа хелатов.

Таким образом, изучение коллоидно-химических свойств водных растворов исследуемых полимеров позволило установить взаимосвязь между

полиэлектrolитными эффектами и функциональным составом, степенью гидролиза. Определены условия получения полимеров - МПАА, наиболее ярко проявляющих полиэлектролитные свойства.

У всех образцов ВРП МПАА зависимость рН- η имеет S-образный вид с точками перегиба в кислой (3,5-4,0) и щелочной (9-10). В кислой среде (рН=3,5-4,0) СООН-группы мало диссоциированы, находятся в свернутом состоянии и при добавлении щелочи, нейтрализация водородных ионов в основном идет при более высоких рН. Реакция нейтрализации сопровождается появлением зарядов на макромолекуле, что сказывается на кривой титрования и на форме цепи.

Для амфотерных полимеров МПАА кривая титрования выглядит сложнее, чем для поликислот и полиоснований.

Карбоксильные группы МПАА, МПАА оттитровываются в интервале рН=4-9, а при рН ниже четырех, видимо, соляная кислота присоединяется к амидной и имидной группам с образованием соли солянокислого полиамида, рН при этом изменяется до трех.

Ранее установлено, для полипептидной цепи электролитическое взаимодействие близко расположенных групп различается для спиральной и клубкообразной конформаций и в области перехода спираль-клубок при изменении рН раствора степень ионизации макромолекулы должна резко возрастать.

Изучена электропроводность растворов МПАА [78].

Увеличение концентрации растворов МПАА приводит к увеличению удельной электропроводности до определенной концентрации, а затем эта зависимость носит экспоненциальный характер. Это может быть объяснено тем, что ионизации полимер подвергается не по всем ионогенным группам, или переносу ими электричества мешают какие-то факторы.

В данных системах считают, что распределение подвижных ионов между областями, занятыми полиионами, и в окружающем пространстве не регулируется Доннановским равновесием. Коэффициенты активности ионов должны снижаться за счет действующих электростатических сил, что приводит к уменьшению потенциала Доннана и соответственно, их электропроводности. При этом возможно образование ионных пар, ассоциатов за счет межмолекулярных взаимодействий, посредством образования за счет водородных связей комплексов типа хелатов.

Проведенные нами исследования водных растворов и образцов полимеров, их физико-химических и коллоидно-химических свойств показали, что полученные нами образцы являются полиэлектролитами, то есть их можно представить как высокомолекулярные ПАВ.

С ростом концентрации полимеров растет удельная электропроводность, это можно объяснить тем, что в макромолекулярном клубке полимера растет число ионных групп поли-анионов и поли-катионов.

Было показано, что электропроводность не исчезает при бесконечном разбавлении.

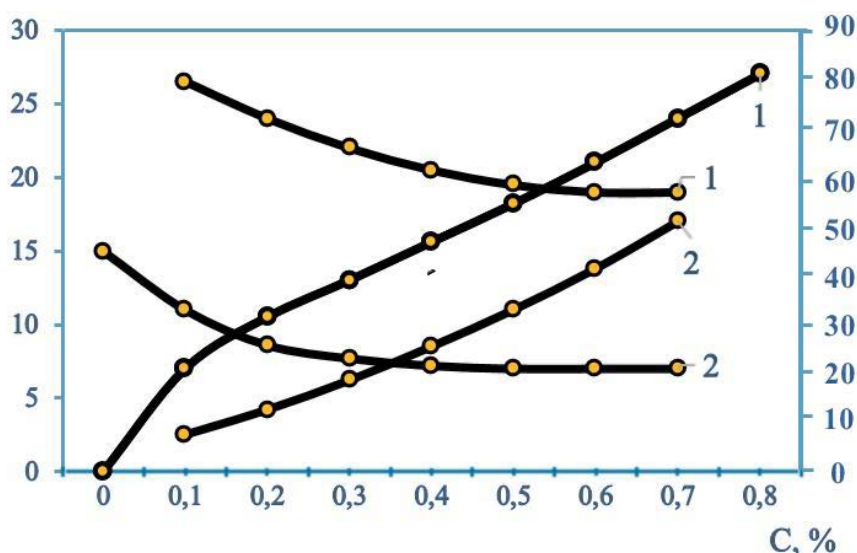
Электропроводность водных растворов полиэлектролитов МПАА, МПАА (С) и МПАА (ПВ) увеличивается с увеличением концентрации: полимеры в

водном растворе можно представить в виде гигантского полииона, с увеличением концентрации ионов в единице объема растет ионная сила растворов, а следовательно, и удельная электропроводность.

Транспортировка в дальние районы и другие климатические условия, предполагает определенное время, это увеличивает сроки хранения – в это время в растворе полиэлектролитов происходит гидролиз за счет свободной щелочи и температуры, это в свою очередь увеличивает количество карбоксильных групп и меняется соотношение карбоксильно-амидных групп, то есть снижаются стабилизирующие свойства полимеров.

То обстоятельство, что полимеры МПАА-ПВ, МПАА-МЭА, МПАА-ТЭА диссоциируют в водном растворе, позволяет изучать электропроводность водных растворов полимеров и судить об ионизируемости макромолекул в растворе. Как известно, электропроводность зависит от концентрации полимеров. С ростом концентрации исследуемых образцов ВРП, удельная электропроводность повышается, а затем эта зависимость носит экспоненциальный характер. При этом величина $\chi_{уд}$ зависит от соотношения функциональных групп полимеров.

В таких системах считают, что распределение подвижных ионов между областями, занятыми полиионами, и в окружающем пространстве не регулируется Доннановским равновесием. Коэффициенты активности ионов должны сжиматься за счет действующих электростатических сил, что приводит к уменьшению потенциала и соответственно, их электропроводности. Из рисунка 10 видно, что первый участок кривой, соответствует полной ионизации, а второй участок прямолинейный можно описать как термодинамической устойчивой.



Удельная (1, 2) и эквивалентная (1', 2') электропроводность растворов: 1 – МПАА-ПВ; 2 – МПАА-МЭА

Рисунок 10 – Зависимость удельной и эквивалентной электропроводности растворов полимеров МПАА-ПВ, МПАА-МЭА

У всех образцов МПАА-ПВ, МПАА-МЭА имеются точки перегиба в различных средах, кислой и щелочной. Это можно объяснить в различном состоянием макромолекулярного клубка.

Потенциометрическое титрование показало наличие как кислотных так и основных функциональных групп (рисунок 11).

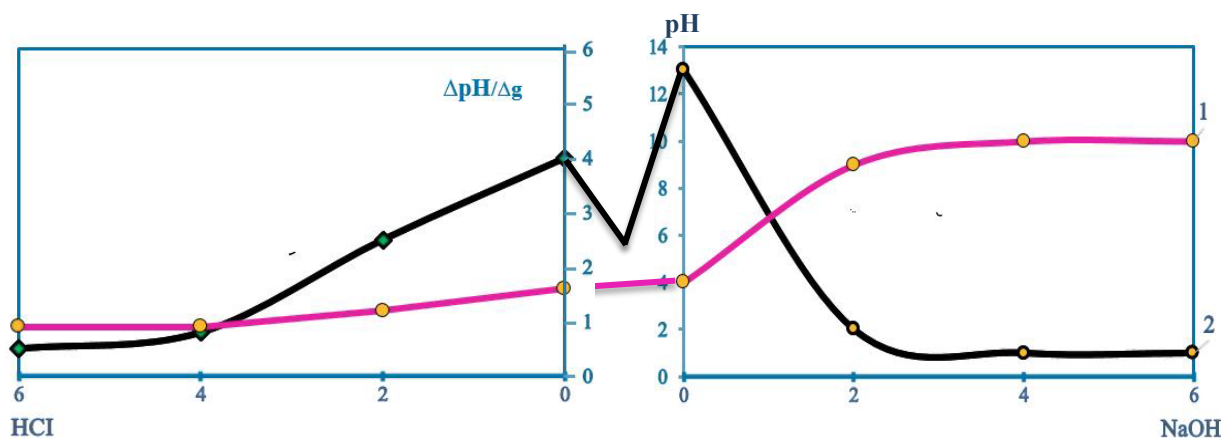


Рисунок 11 – Интегральные (1) и дифференциальные (2) кривые потенциометрического титрования 0,1%-ного раствора смеси дисперсий МПАА-ПВ, МПАА-МЭА

Для амфотерных полимеров МПАА-ПВ, МПАА-МЭА кривая титрования выглядит сложнее, чем для поликислот и полиоснований.

Карбоксильные группы МПАА-ПВ, МПАА-МЭА оттитровываются в интервале $pH=4-9$, а при pH ниже четырех, видимо, соляная кислота присоединяется к амидной и имидной группам с образованием соли солянокислого полиамида, pH при этом изменяется до трех.

Ранее установлено, для полипептидной цепи электролитическое взаимодействие близко расположенных групп различается для спиральной и клубкообразной конформаций и в области перехода спираль-клубок при изменении pH раствора степень ионизации макромолекулы должна резко возрастать [79,80].

Была рассмотрена физико-химическая характеристика раствора – электропроводность. Увеличение концентрации полимеров показало увеличение удельной электропроводности до определенной величины. Далее она не менялась. Видимо ионизация проходила по некоторым ионогенным группам. В данных системах считают, что распределение подвижных ионов между областями, занятыми полиионами, и в окружающем пространстве не регулируется Доннановским равновесием. За счет межмолекулярных взаимодействий и образование водородных связей электропроводность водных растворов полимеров снижалась, изучение физико-химических свойств можно представить, как высокомолекулярные ПАВ (рисунок 12).

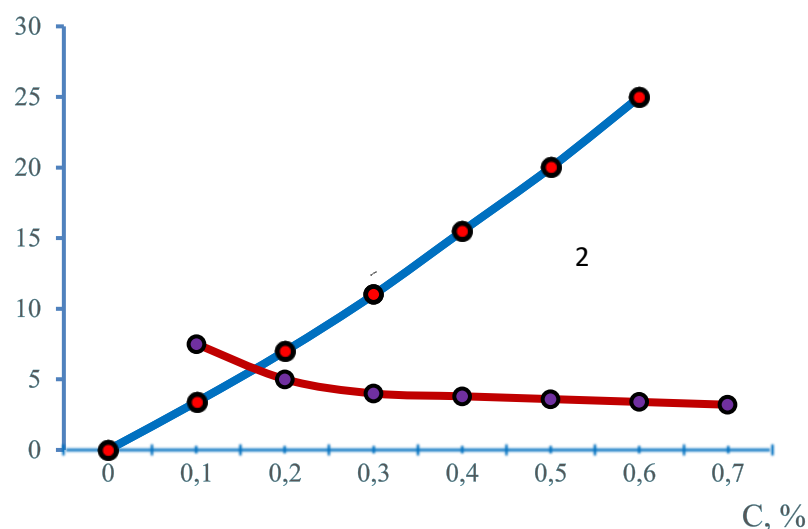


Рисунок 12 – Зависимость удельной (1) и эквивалентной электропроводности (2) растворов смеси дисперсий МПАА-ПВ, МПАА-МЭА.

Кривую можно разделить на два участка. Первой участок соответствует термодинамической устойчивости (падающий участок), второй участок (прямолинейный) описывает область в котором макромолекулы, представлены в виде ассоциатов. Излом на кривой можно считать началом структурообразования в растворах полиэлектролитов МПАА-ПВ, МПАА-МЭА и возможностью образования надмолекулярных структур в концентрированных растворах полимеров МПАА-ПВ, МПАА-МЭА.

3.2.2 Изучение водных растворов полимерных ингибиторов МПАА методом спектротурбодиметрии

Для определения оптической плотности растворов МПАА использовали спектрофотометре СФ-26.

Для определения оптических свойств водных растворов полимеров мы использовали колориметр ФЭК-56 ($\alpha=434\text{Нм}$) [81].

Была показано, что с увеличением концентрации модификатора наблюдается увеличения оптической плотности. (Таблица 5) В той же время при уменьшении содержания полиэлектролита оптическая плотность не меняется.

Таблица 5– Оптических свойств водных растворов полимеров

Полимер	% раствор	Добавка	Плотность
1	2	3	4
МПАА	2,5	МЭА	1-0,1159 2- 0,1161 3-0,1169
МПАА	5	МЭА	1-0,1166 2-0,1194 3- 0,1198

Продолжение таблицы

1	2	3	4
МПАА	2,5	ТЭА	1-0,1160 2- 0,1163 3-0,1169
МПАА	5	ТЭА	1-0,1166 2-0,1194 3- 0,1198
МПАА	2,5	ПВ	1-0,1114 2 – 0,1156 3- 0,1162
МПАА	5	ПВ	1-0,1121 2- 0,1148 3- 0,1154
МПАА	2,5	С	1-0,1115 2 – 0,1156 3- 0,1162
МПАА	5	С	1-0,1121 2- 0,1148 3- 0,1154

Повышение оптической плотности у полиэлектролитов ПАА можно объяснить конформационными превращениями макромолекул. Термодинамическая устойчивость и гомогенность растворов была показана тем что оптическая плотность растворов менялся незначительно при всех интервалах концентрации. Оптическая плотность МПАА (С) образцов увеличивается и кривые имеют нелинейный характер. При этом оптическая плотность растет медленно в зависимости от концентрации.

3.2.3 Изучение вязкостных свойств водных растворов МПАА методом вискозиметрии

Для измерения вязкостных свойств водных растворов модификатора мы использовали кискозиметр Уббелодде. Нами были использованы тщательно высушенные образцы полимеров [82].

Для исследования вязкостных свойств использовали термостат в котором находился вискозиметр и поддерживалась температура с точностью $\pm 0,01^\circ\text{C}$.

Для определения концентрацию раствора мы использовали уравнения в следующем виде:

$$C = \frac{gV_i - 100}{V(V_i + V_j)} P_i / P_2 = \frac{c_i V_i}{V_i + V_j} \quad (3.4)$$

где g – навеска полимера, г;

V – объем мерной колбы, мл;

V_i – объем раствора залитого в вискозиметры, мл;

V_j – объем добавленного растворителя, мл;

P_i/P_j – отношение плотностей растворителя.

Вычисление относительной $\eta_{отн.}$, удельной $\eta_{уд.}$, приведенной $\eta_{прив.}$, вязкостей растворов полимерных реагентов проводилось по следующим формулам, $\eta_{отн.}$, (а), $\eta_{уд.}$, (б), $\eta_{прив.}$, (с), (3.5):

$$\begin{aligned} \eta_{отн.} &= \frac{\tau_i}{\tau_0}; \text{ (а)} \\ \eta_{уд.} &= \eta_{отн.}^{-1}; \text{ (б)} \\ \eta_{прив.} &= \frac{\eta_{уд.}}{c} \quad \text{(с)} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Характеристическая вязкость (η) находилась из графической зависимости $\eta_{прив.} = t(C)$ экстраполяцией прямых к нулевой концентрации полимера [50].

Таблица 6 – Результаты вискозиметрического исследования

Полимер	% раствор	Добавка	Время истечения, с	η
1	2	3	4	5
МПAA	2,5	Пероксид водорода	1-16	1,45
			2-10,46	0,95
			3-12,39	1,12
			4-11,39	1,03
			5-11,26	1,02
			Дист вода-11 с	
МПAA	5	Пероксид водорода	1-28,90	1,49
			2-14,82	0,97
			3-12,72	1,14
			4-12,14	1,09
			5-11,85	1,07
МПAA	2,5	МЭА	1-25,37	1,48
			2-18,93	0,97
			3-19,91	1,14
			4-14,37	1,06
			5-13,09	1,05
МПAA	5	МЭА	1-1м 36с	1,46
			2-51,31	0,93
			3-49,35	1,17
			4-21,53	1,05
			5-24,40	1,04
МПAA	5	С	1-3м 46с	1,44
			2-32,52	0,99
			3-14,39	1,18
			4-15,12	1,06
			5-13,06	1,04
МПAA	2,5	С	1-4м 54с	1,49
			2-36,88	0,91
			3-14,57	1,10
			4-14,56	1,07
			5-13	1,05

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5
МПАА	2,5	ТЭА(1 мл)	1-2,31с 2-1,23с 3-1,22с 4-1,19с 5-1,18с	1,51 0,90 1,11 1,06 1,04
МПАА	5	ТЭА(1 мл)	1-2,20 2-1,33 3-1,33 4-1,29 5-1,20	1,52 0,96 1,14 1,09 1,07
МПАА	2,5	ТЭА(0,5 мл)	1-1,43 2-1,30 3-1,25 4-1,24 5-1,23	1,50 0,91 1,16 1,08 1,04
МПАА	5	ТЭА(0,5 мл)	1-2,05 2-1,31 3-1,24 4-1,23 5-1,22	1,53 0,92 1,14 1,05 1,03

Нами было изучено влияние удельной и приведенной вязкости ($\eta_{уд}/с$) от концентрации растворов, было показано, что кривые имеют аномальный ход - это характерно для высокомолекулярных полиэлектролитов. Мы можем это объяснить влиянием ионизируемых гидрофильных функциональных групп на макромолекулярный клубок [83,84].

С разбавлением водных растворов полимеров усиливается диссоциация ионогенных групп, поэтому мы наблюдаем отклонение приведенной вязкости от линейной зависимости. При разбавлении водных растворов полимера усиливается диссоциация ионогенных групп. Кроме того, мы наблюдаем что усиливается электростатическое отталкивание одноименно заряженных функциональных групп в полимерной цепочке. В результате макромолекулярный клубок разворачивается, увеличивается объем [85-87].

Нами была показано, что изменение вязкости изменяет конформационное состояние макромолекулярных клубков. Это позволяет обеспечить линейную зависимость приведенной вязкости от концентрации.

На гидродинамические свойства растворов полиэлектролитов особенно полиамфолитов, значительное влияние оказывает рН среды и степень ионизации [88-90]. На гидродинамический объем макромолекулы существенное влияние оказывает ионизация функциональных групп. Изменение рН для раствора -ПАА создается добавками кислоты и щелочи. В области рН= 7,5 зависимости $\eta_{уд}/с$ - рН макромолекула разворачиваются вдоль цепи и это соответствует оптимальному значению ионной силы. Все препараты в этой области рН проявляют свойства полианионов [91-93].

В ходе проведения эксперимента было отмечено, что у раствора МПАА наблюдается уменьшение вязкости с увеличением его ионной силы в щелочной области $\text{pH} > 10$, что связано с избытком ионов электролита и увеличением ионной силы раствора, в зависимости от pH среды макромолекулярный клубок принимает различные конформационные превращения, это влияет на вязкостные свойства полимеров. Для образцов полимеров, в которых базовый полимер, модифицирован перекисью водорода, наблюдается похожая картина - в водном растворе гидроокиси натрия выпадает осадок и далее, при снижении pH до 3 идет растворение осадка [94].

При $\text{pH} = 1,97 - 3,0$ наблюдается увеличение вязкости и при pH меньшем 1,95, наблюдается снижение вязкости.

При увеличении количества соляной кислоты наблюдается сворачивание макромолекулы полимера и образуется осадок в виде хлопьев, а затем осадок растворяется. При низких значениях pH (изоэлектрическая точка) макромолекулы находятся в плотно свернутых клубках или в виде плотных фибрилл за счет внутренних и межмолекулярных водородных связей, которые можно легко разрушить при ионизации и макромолекула разворачивается, что ведет к увеличению размеров клубков и соответственно, увеличивается вязкость растворов ВРП [40].

При изменении pH макромолекулы реагента переходят из одного состояния в другое. В кислой области макромолекулы выпрямляются, это способствует увеличению вязкости. В щелочной области макромолекула достигает максимальную значению вязкости.

Физико-химические свойства водных растворов акрилсодержащих полимерных реагентов

Изучение зависимость удельной вязкости растворов полимерных реагентов, модифицированных сульфанолами и природными солями, изучали в зависимости от концентрации, было показано, что увеличение вязкости растет, проходит через максимум, что по-нашему мнению это свидетельствует о совместном специфическом взаимодействии между молекулами К-9 и сульфанолами и природными солями.

Нелинейный характер изменения приведенной вязкости от концентрации ($\eta_{\text{уд}} / \text{с} - \text{С}$) связан с различной ионной силой растворов полиэлектролитов и неодинаковой возможностью взаимодействия макромолекул друг с другом.

Была изучена приведенная вязкость с изменением концентрации у растворов образцов МПАА (время омыления - 1,5 час), МПАА-3 (время омыления - 2,5 часа), МПАА - 4 (время омыления - 4,5 часа), МПАА-5 (время омыления - 8,5 часов), МПАА -С (образцы МПАА с различным содержанием сульфанола) в отличие от образцов МПАА-1 (время омыления 30 мин) и МПАА-7 (образец синтезированный в присутствии сульфанола, МПАА-8 (образец синтезированный в присутствии H_2O_2) также проходят через максимум. Нами было показано, что с увеличением времени гидролиза в цепи макромолекула полимера возникают новые функциональные группы степень диссоциации которых больше, чем амидных групп [95]. Было показано, что электростатическое отталкивание одноименно заряженных групп приводит к

выпрямленную макромолекулы. И усиливает взаимную направленность макромолекул. Все это, в конечном итоге влияет на вязкостные свойства полимера, изучение вязкости полимеров в кислой среде уменьшается, это связано с явлениями гидратации полярных карбоксильных групп. При добавлении NaOH повышается pH и макромолекула принимает промежуточные положение от клубка до полного разворота цепи. При этом на кривых в области pH=10-12 образуются максимумы.

Если рассматривать соотношение $\eta_{уд}/c$ то образец со временем омыления 4 часа имеет показатель в 2 раза меньше, чем полимеры у которых время омыления в пределах 0,5-2,5 часа. Степень ионизации соответственно меньше. Имея одинаковую концентрацию раствора полиэлектролитов имеют более высокую относительную вязкость, чем у базового К-9. Это объясняется тем, что в результате нагрева в присутствии персульфата калия происходит сшивка молекул полимера через циклические имидные группы. Зависимость удельной вязкости от концентрации растворов исследуемых полимеров объясняется увеличением взаимодействия макромолекул друг с другом и характерным для всех полимеров увеличением удельной вязкости с увеличением концентрации.

Нами были исследованы полимеры, которые подчиняются также общим закономерностям, характерным для растворов реагентов. Вязкость увеличивается так как растет число кинетических единиц. Одинаковая концентрация растворов показывает, что удельная вязкость отличается, это видимо связано с разницей в молекулярной массе образцов. Зависимость приведенной вязкости и концентрации меняется нелинейно. С увеличением концентрации водорастворимых полимеров образуется водородной связи, степень диссоциации макромолекулы с ростом концентрации уменьшается и это ведет к уменьшению вязкости полимера. Изменение вязкости полимера показало, что макромолекулярные клубки разворачиваются и это приводит к увеличению вязкости. Изучено влияние температуры на вязкость растворов полимеров. С увеличением температуры вязкость менялась незначительно.

Молекулярную массу реагента определяли по кривым (экстраполяция прямых к оси ординат). Молекулярная масса МПАА выше базового полимера. Было изучено зависимость приведенной вязкости для различного времени омыления.

Нами было изучено, влияние кислотных и основных групп на ИЭТ. Было определено значения pH при котором число положительных и отрицательных зарядов в цепи равно. Если pH ниже ИЭТ в цепи преобладают положительные заряды полиамфолит превращается в полиоснование. Если pH выше ИЭТ полиамфолит превращается в поликислоту. Это позволила нам регулировать свойства полученных полимеров. Максимальный свернутый макромолекулярной клубок полимер имеют pH=2-4.

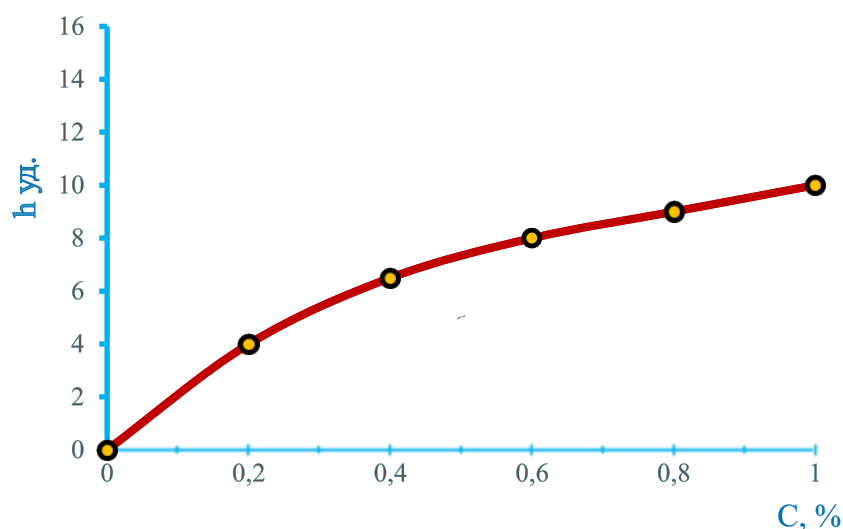


Рисунок 13 – Зависимость удельной вязкости (1) и приведенной вязкости (2) от концентрации растворов смеси дисперсий МПАА-ПВ

При разбавлении водных растворов усиливается диссоциация ионногенных групп и электростатическое отталкивание одноименно заряженных групп. Это ведет к распрямлению макромолекулярного клубка, увеличению объема последовательно вязкого сопротивления среды.

Изменение вязкости а следовательно и конформационное состояние клубков обеспечивают линейную зависимость приведенной вязкости от концентрации. (Рисунок 13)

Так как полиэлектролиты имеют амфотерный характер, меняя в качестве добавок кислоту и щелочь, можно менять объем макромолекул. Зависимость гидродинамических свойств растворов полиэлектролитов от рН среды показана на рисунке 14.

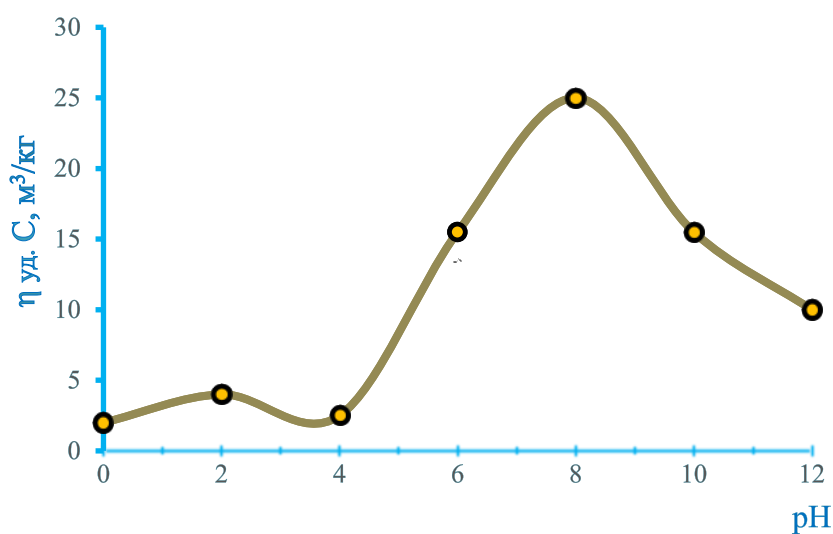


Рисунок 14 – Зависимость приведенной вязкости от рН растворов смеси дисперсий МПАА-ПВ

В этой области рН макромолекулы принимают наиболее развернутую конформацию благодаря ионизации функциональных групп и оптимальному значению ионной силы. Все препараты в этой области рН проявляют свойства полианионов [96,97].

У всех ВРП МПАА-ПВ наблюдается уменьшение вязкости с увеличением ионной силы в щелочной области рН>10 (за точкой максимума), что связано с избытком ионов низкомолекулярного электролита и увеличением ионной силы раствора. Избыток ионов вызывает экранирование зарядов цепи макромолекул полимера и следствием этого является частичное сворачивание макромолекулярных клубков, что приводит к уменьшению вязкости. С повышением у образцов МПАА-ПВ кислотности среды степеней диссоциации кислотных групп подавляется, усиливается внутримолекулярное взаимодействие за счет образования водородных связей между амидными и карбоксилатными группами, макромолекулярные клубки уплотняются, уменьшается взаимодействие с растворителями, что приводит к падению вязкости при рН=3. Аналогичная картина наблюдается у образцов ВРП МПАА-ПВ, полученных в водном растворе гидроокиси натрия и в различных спиртах (нормальный изобутиловый и нормальный изопропиловый спирт) в кислой области при рН=3,5; затем выпадает осадок в виде хлопьев, а при рН=2,5-3,0 начинается растворение осадка.

При рН=2,01-3,0 наблюдается увеличение вязкости и при рН меньшем 2,01, вязкость снижается.

Дальнейшее увеличение количества соляной кислоты приводит к сворачиванию макромолекул полимера и образованию осадка в виде хлопьев, а затем к растворению осадка. Интересно было изучить макромолекулу при низких значениях рН. Так как макромолекула находится в свернутом состоянии и при ионизации эти клубки выпрямляются. Нами было изучено изменение свойств полимеров от времени хранения.

При хранении за 30 суток физико-химические свойства полиэлектролитов изменяются незначительно. Это можно объяснить следующим образом: избыток щелочи, ответственный за термоокислительную деструкцию полимеров, нейтрализуется модификатора, вследствие этого полимеры сохраняют стабилизирующие свойства при длительном хранении (таблица 7).

Таблица 7 – Изменение коллоидно-химических свойств ВРП

Концентрация полиэлектролитов, %	Относительная вязкость, $\eta_{отн.}$	Удельная вязкость, $\eta_{уд.}$	Приведенная вязкость, $\eta_{уд/с}$	Удельная электропроводимость, $10^{-4} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	рН	Плотность
1	2	3	4	5	6	7
К-9						
0,01	1,2	0,2	20	4,1	10,35	0,003
0,02	1,6	0,6	30	7,6	10,65	0,005
0,04	2,1	1,1	27,5	15,5	10,95	0,01
0,06	2,5	1,5	25	26,2	11,20	0,012

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6	7
0,08	2,8	1,8	22,5	28,8	11,30	0,02
0,1	3,2	2,2	22	36,9	11,38	0,045
0,2	4,2	3,2	16	73	11,65	0,1
0,4	6,1	5,1	12,7	139,5	11,70	0,1
0,6	7,9	6,9	11,5	200	11,80	
МПИАА (С)						
0,01	1,6	0,6	60	3,3	8,75	0
0,02	2,1	1,1	55	4,8	9,25	0,003
0,04	2,9	2,0	47,5	11,7	9,60	0,005
0,06	3,7	2,7	45	21,6	9,80	0,01
0,08	4,2	3,2	40	23,4	10,0	0,015
0,1	4,7	3,7	37	28,7	10,08	0,03
0,2	7,4	6,4	32	58,1	10,15	0,05
0,4	12,4	11,4	28,5	107,7	10,45	0,14
0,6	18,4	17,4	28	156,9	10,65	0,225
МПИАА (ПВ)						
0,01	1,48	0,48	48,5	3,9	8,5	0
0,02	1,84	0,84	42,4	7,8	9,0	0
0,04	2,49	1,49	37,4	16,5	9,25	0,005
0,06	3,17	2,18	36,3	23,4	9,6	0,005
0,08	3,67	2,67	33,4	27,5	10,0	0,01
0,1	4,02	3,02	30,2	28,0	10,1	0,02
0,2	6,64	5,64	28,2	45,6	10,2	0,04
0,4	11,44	10,44	26,1	78,1	10,4	0,09
0,6	16,24	15,24	25,4	145,2	10,5	0,14
МПИАА (МЭА)						
0,01	1,28	0,28	28,2	4,1	8,4	0
0,02	1,54	0,54	27,1	6,5	8,6	0,02
0,04	2,01	1,012	25,3	12,3	9,0	0,025
0,06	2,41	1,41	23,5	15,8	9,2	0,035
0,08	2,80	1,80	22,5	17,5	9,4	0,03
0,1	2,84	1,84	128,4	20,7	9,7	0,035
0,2	4,22	3,22	15,6	50,5	9,8	0,035
0,4	4,77	3,77	9,42	75,3	10,4	0,055
0,6	6,82	5,82	9,70	92,0	10,5	0,05
МПИАА (ТЭА)						
0,01	1,29	0,29	28,4	4,3	8,6	0
0,02	1,53	0,56	27,3	6,7	8,7	0,04
0,04	2,04	1,011	25,5	12,5	9,1	0,027
0,06	2,45	1,43	23,7	15,9	9,3	0,037
0,08	2,82	1,83	22,5	17,7	9,5	0,05
0,1	2,86	1,86	128,6	20,9	9,8	0,037
0,2	4,24	3,25	15,7	50,7	9,9	0,037
0,4	4,79	3,78	9,45	75,5	10,5	0,056
0,6	6,85	5,85	9,71	92,1	10,6	0,06

Изучение водных растворов полимерного реагента МПАА методом потенциометрии, спектрофотометрии, вискозиметрии позволяет сделать вывод, что данный полимер можно отнести к полиэлектролитам.

Математическая модель коллоидно-химических свойств МПАА в зависимости от времени хранения

Реализованная на компьютере математическая модель называется компьютерной математической моделью, а проведение целенаправленных расчетов с помощью компьютерной модели называется вычислительным экспериментом. В модели должны быть учтены все наиболее существенные факторы, влияющие на процесс, и вместе с тем она не должна быть загромождена множеством мелких, второстепенных факторов, учет которых только усложнит математический анализ.

В зависимости от конкретной реализации процесса и его аппаратного оформления, все многообразие химико-технологических процессов можно разделить на четыре класса:

- процессы, переменные во времени (нестационарные);
- процессы, не меняющиеся во времени (стационарные);
- процессы, в ходе которых их параметры не изменяются в пространстве;
- процессы с учетом пространственного изменения параметров.

Изучение водных растворов полимерного реагента МПАА методом потенциометрии, спектрофотометрии, вискозиметрии позволяет сделать вывод, что данный полимер можно отнести к полиэлектролитам.

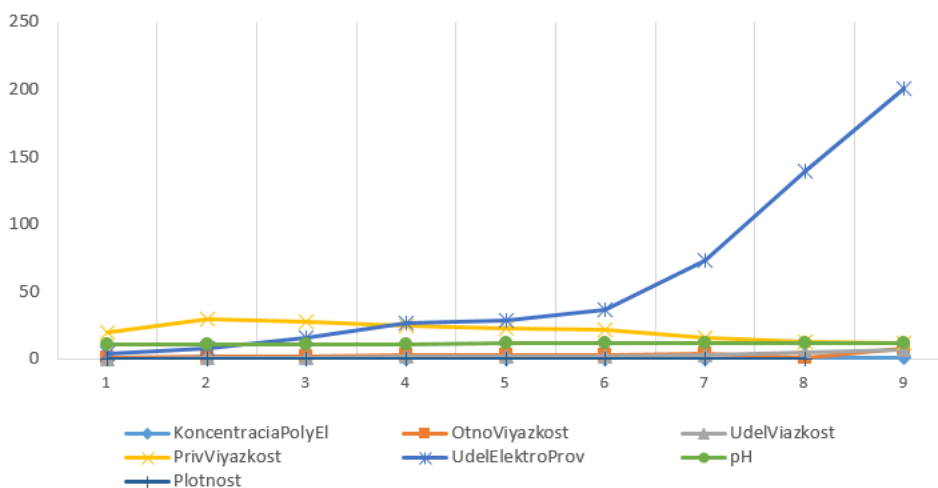


Рисунок 15 – Изменение коллоидно-химических свойств ВРП при К-9

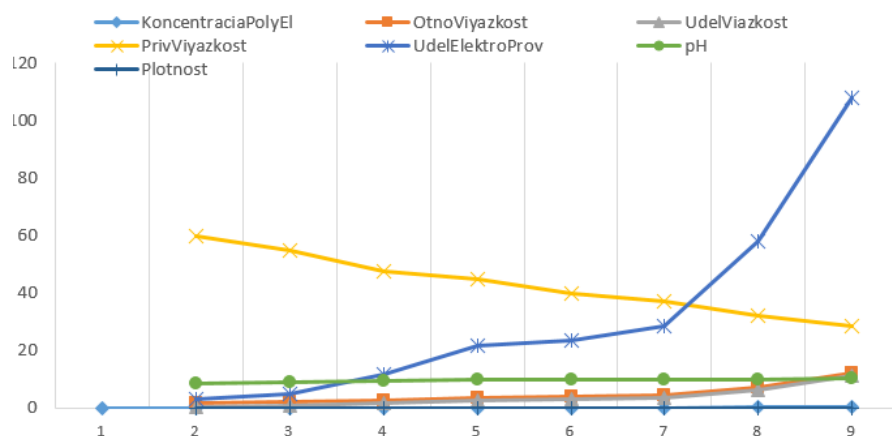


Рисунок 16 – Изменение коллоидно-химических свойств ВРП при МПАА(С)

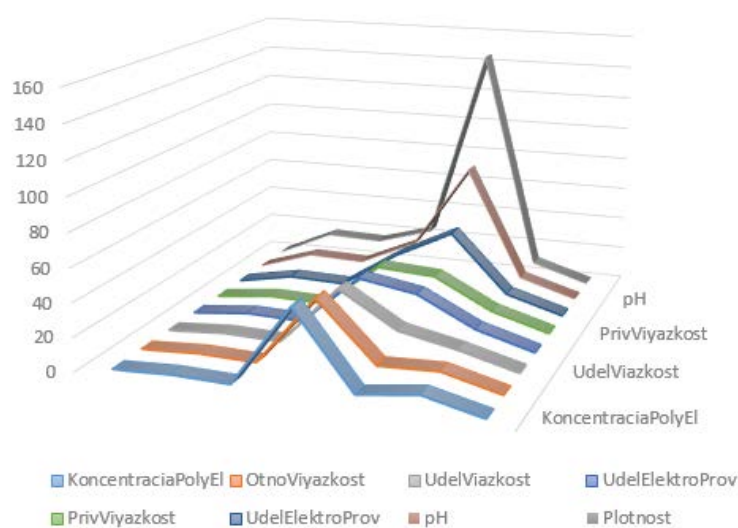


Рисунок 17 – Изменение коллоидно-химических свойств ВРП при МПАА(ПВ)

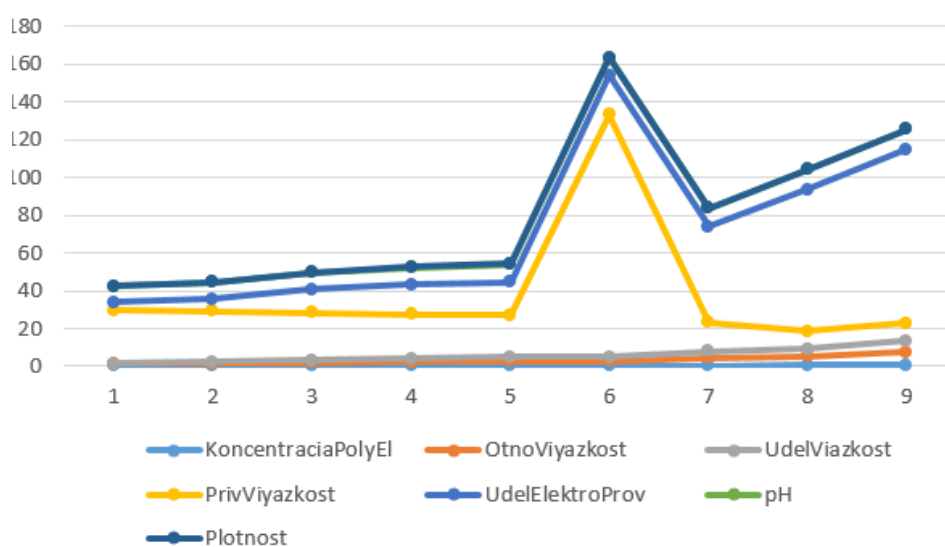


Рисунок 18 – Изменение коллоидно-химических свойств ВРП при МПАА(МЭА)

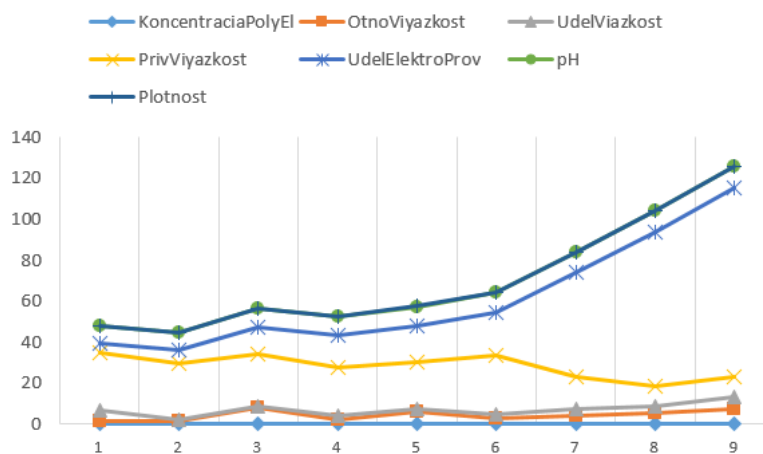


Рисунок 19 – Изменение коллоидно-химических свойств ВРП при МПАА(ТЭА)

Пояснение: рисунки 15, 16, 17, 18, 19 были построены на основе данных в таблице 7.

Задачами регрессионного анализа являются установление формы зависимости между переменными, оценка функции регрессии, оценка неизвестных значений зависимой переменной. Переменные могут быть экзогенными – у либо эндогенными – х. В математическом моделировании используются пространственные и временные переменные.

Пространственные данные характеризуют разные объекты за один и тот же период времени. Временные данные характеризуют данные по одному и тому же объекту за разные периоды времени. Число наблюдений должно как минимум 7 раз превышать количество экзогенных переменных.

В реальных процессах изменение искомой величины обычно зависит от совместного влияния множества факторов.

Множественная регрессия $y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ – уравнение связи с несколькими регрессорами. Для идентификации неизвестных параметров множественной регрессии, линейно зависящей от неизвестных параметров, применим метод наименьших квадратов. Нормальная форма системы линейных уравнений примет вид:

$$\begin{cases} an + b_1 \sum x_1 + b_2 \sum x_2 + \dots + b_k \sum x_k = \sum y, \\ a \sum x_1 + b_1 \sum x_1^2 + b_2 \sum x_1 x_2 + \dots + b_k \sum x_k x_1 = \sum x_1 y, \\ \dots \\ a \sum x_k + b_1 \sum x_1 x_k + b_2 \sum x_2 x_k + \dots + b_k \sum x_k^2 = \sum x_k y. \end{cases}$$

Её решения по формулам Крамера: $a = \Delta a / \Delta$, $b_1 = \Delta b_1 / \Delta$, $b_2 = \Delta b_2 / \Delta$, ..., $b_k = \Delta b_k / \Delta$, где определитель системы

$$\Delta := \begin{vmatrix} n & \sum x_1 & \sum x_2 & \cdots & \sum x_k \\ \sum x_1 & \sum x_1^2 & \sum x_2 x_1 & \cdots & \sum x_k x_1 \\ \sum x_2 & \sum x_1 x_2 & \sum x_2^2 & \cdots & \sum x_k x_2 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sum x_k & \sum x_1 x_k & \sum x_2 x_k & \cdots & \sum x_k^2 \end{vmatrix} \neq 0.$$

Для случая 2 регрессоров x_1 и x_2 можно преобразовать МНК параметры к виду:

$$b_1 = \frac{\text{Cov}(x_1, y)\text{Var}(x_2) - \text{Cov}(x_2, y)\text{Cov}(x_1, x_2)}{\text{Var}(x_1)\text{Var}(x_2) - \text{Cov}^2(x_1, x_2)},$$

$$b_2 = \frac{\text{Cov}(x_2, y)\text{Var}(x_1) - \text{Cov}(x_1, y)\text{Cov}(x_1, x_2)}{\text{Var}(x_1)\text{Var}(x_2) - \text{Cov}^2(x_1, x_2)},$$

Выводы

– электропроводность водных растворов полиэлектролитов МПАА, МПАА (С) и МПАА (ПВ) увеличивается с увеличением концентрации: полимеры в водном растворе можно представить в виде гигантского полииона, с увеличением концентрации ионов в единице объема растет ионная сила растворов, а следовательно, и удельная электропроводность;

– оптическая плотность водных растворов полиэлектролитов МПАА, МПАА (С) и МПАА (ПВ) растет медленно с ростом концентрации, можно объяснить конформационными превращениями макромолекул.

Изучение вязкости электролитов показала, что полимерные реагенты являются полиамфолитами.

3.3 Подбор состава и исследование свойств покрытий обработанных краской (ВС), с добавкой полимерного реагента МПАА

Полученный нами полимерный реагент был предложен в качестве добавки для получения вспучивающего состава (покрытия), с целью повышения огнестойкости деревянных и металлических конструкций. В жилых помещениях используется легкогораемые материалы- они представляют высокую пожарную опасность. Исследования причин возникновения пожара показало, что используемые элементы для оформления помещений деревянные и металлические конструкции [98,99] не только способствуют быстрому распространению огня, но также при пожаре являются источником ряда удушьяющих газов.

Для уменьшения пожарной опасности можно использовать химические способы защиты деревянных и металлических конструкций [100].

Такие составы химического способа защиты деревянных и металлических конструкции для наружного и внутреннего окрашивания зданий. В этих составах используются добавки (полимерные реагенты МПАА) [101]. Сначала рассмотрим полимерные добавки для составов используемых для покрытий деревянных конструкций.

3.3.1 Химический способ огнезащиты деревянных и металлических конструкций

Нами были изучены деревянные и металлические конструкций, которые мы покрывали огнезащитным составом с добавками полимерного реагента МПАА.

Первыми рассмотрим составы, которые применяются для обработки в сухих помещениях. Состав 1. Деревянные и металлические конструкций, огнезащищенные составом – вспучивающий состав с добавкой полимерного реагента МПАА, обычно эксплуатируются и содержатся в сухих помещениях. Если материалы хранить в сырых помещениях, то их при хранении прочность материалов значительно снижается и происходит осыпание красок. Если материалы обработать огнестойким составом, в котором имеется добавка МПАА и поверхностная пропитка, то такие материалы обычно хранятся в условиях которые исключают соприкосновение с водой.

Материалы обработанные составами «ВС» (вспучивающий состав) и «ВС 2» при транспортировке необходимо предохранять от действия влажных осадков.

Конструкции, которые были подвергнуты к обработке составами ВС и ВС 2 с добавками после их промывания водой, могут снова пропитываться огнестойким составом.

Огнезащитную краску можно представить как смесь, которую входят технический диаммоний фосфат, вода, сульфат аммония.

Для приготовления краски необходимо выполнить следующие этапы:

В теплую воду при температуре 40°С при тщательном перемешивании добавляют сульфат аммония и диаммония фосфат.

Некоторое время приготовленный раствор отстаивают (чтобы осели нерастворимые в воде вещества), так как соли технические.

Необходимо контролировать рН среду состава, так как нарушения нейтрального значения среды может привести к снижению механической прочности поверхности, которую обработали составом.

Состав 2. Для приготовления состава для покрытий, мы использовали водорастворимое связующее, МПАА, аммофос, асбестовое волокно и воду, дополнительно дополнительно состав содержит мел и гидроокись алюминия, а также в качестве водорастворимого связующего – жидкое стекло при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Жидкое стекло с плотностью 1,05 г/см³, (в пересчете на сухое вещество) 0,75-0,85.

Предлагаемый состав измельчали в шаровой мельнице до величины 70 ед. по «клину».

Измельченный продукт переносили краскотерку, добавляли аммофос и продолжали измельчение в течение 35 минут. За 5 минут до окончания добавляли волокно. Готовую краску распределяли в тару для доставки к месту проведения красочных работ.

Готовый состав для покрытия перед применением мы тщательно перемешивали в таре и затем наносили на защищаемую поверхность. Для защиты деревянных поверхностей и поверхностей на основе древесины (ДСП,

ДВП, древесно-слоистые материалы) краску наносили за 2-3 раза с просушкой каждого слоя, обеспечивая привес сухого покрытия каждого слоя не менее 0,6 кг/м² (толщина – 0,65 мм) при общей толщине слоя 1,3~2,0 (1,2~1,8 кг/м²). Для защиты металлических поверхностей общая толщина покрытия должна была быть от 3 до 7 мм (2,7~6,5 кг/м²) в зависимости от требуемой огнестойкости. Покрытие наносили пневмораспылением при помощи краскораспылителя или кистью. Данные приведены в таблицах 9-11.

Оценку огнезащитной эффективности проводили по ГОСТ 16363-70. Результаты испытаний показывают, что покрытие обработанное огнезащитной краской с полимерным реагентом МПАА позволяет перевести древесину из группы горючих материалов в группу Г1 – слабогорючие материалы. При этом потеря веса образцов после испытания составляет в среднем 3-5% мас. Соответственно, при толщине покрытия 2 мм и 1,3 (3 и 2 слоя).

Известное жаропрочное покрытие позволяет защитить древесину с потерей веса от 4,7 до 6,11%.

Таблица 8 – Результаты испытаний образцов краски с добавкой МПАА на деревянных брусках по ГОСТ 16363-98

Определяемый параметр	Норма по НД	Образец №			Средне-арифметическое значение
		1	2	3	
Максимальное превышение температуры T _{max} °С	-	0	0	0	0
Потери массы образцов, Δm% до 9-1 группа, более 9, но не более 25% - 2 группа	Δm ≤ 9	6	7	6	6

Таблица 9 – Результаты испытаний образцов краски с добавкой МПАА на металлических пластинах по ГОСТ 30247.0. Образец 1, толщина покрытия 5 мм

Время, мин	Температура в печи, °С		Температура на необогреваемой образца, °С		Примечание
0	20	-	20	-	
5	556		130		Наблюдалось вспучивание покрытия 3-5 мм
10	658		175		Вспучивание достигло 10-15 мм
15	719		230		то же
20	761		255		
25	795		275		
30	822		300		
35	845		320		
40	865		350		
45	880		440		
47*	885		505		

* – на 47 минуте температура на необогреваемой стороне образца достигла 505°С

Построим матрицу планирования. В нашей задаче 2 регрессора: X1- температура в печи и X2- температура на необогреваемом образце.

	a_{11}	a_{12}	a_{13}
a_{11}	1		
a_{21}	0,79762878	1	
a_{31}	0,96848359	0,849978827	1

Вычисленные коэффициенты матрицы показывают плотность связи между факторами. Чем больше их абсолютная величина, тем ближе соответствующий фактор к результату.

Анализ матрицы планирования состоит из двух этапов:

1. Если в первом столбце матрицы имеются элементы для которых выполняется условие $|r| < 0,5$, соответствующие этому факторы исключаются из модели. У нас таких элементов нет.

2. При анализе тесной взаимосвязи коэффициентов, взвешенных в матрице факторов ($r_{X_i X_j}$), необходимо оценить их независимость друг от друга. Это необходимое условие регрессионного анализа.

Показатели адекватности регрессионной модели:

- коэффициент множественной корреляции (R);
- коэффициент множественной детерминации R^2 .

Коэффициент множественной корреляции – это мера линейной связи зависимой переменной с множеством независимых переменных, включенных в модель. На практике коэффициент множественной корреляции можно определить как коэффициент парной корреляции между теоретическими и эмпирическими значениями результативного признака.

$$R^2 = 1 - \frac{SSe}{SSy} \quad SSy = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

$$R^2 = \frac{SS_R}{SSy} \quad SS_R = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$$

$$SSy = SS_R + SSe$$

Вычисляем параметры, проверяющие уравнение регрессии на адекватность:

1. R множественный - индекс корреляции множественной регрессии.

2. R квадрат - коэффициент детерминации квадратичной регрессии. Точность аппроксимации высока, если значение $> 0,95$, точность аппроксимации достаточна, если $0,6 < R < 0,95$, точность аппроксимации недостаточна, если $R < 0,5$ и требуется улучшение модели.

По нашим расчетам значения всех параметров находятся на достаточном уровне.

Регрессионная статистика	
Множественный R	0,969698282
R-квадрат	0,940314758
Нормированный R-квадрат	0,925393447
Стандартная ошибка	4,411206809
Наблюдения	11

В ходе дисперсионного анализа рассчитаем следующие параметры:

1) df – степень свободы регрессии-равна числу коэффициентов регрессии.

$$df = \frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{(s_1^2/n_1)^2/(n_1 - 1) + (s_2^2/n_2)^2/(n_2 - 1)}$$

2) SS – средний квадрат регрессии

$$SS = SS_a + SS_e,$$

где SS – общая сумма квадратов отклонений;

SS_a – сумма квадратов отклонений под действием фактора а;

SS_e – сумма квадратов отклонений ошибок

В общем случае рассчитывается по следующей формуле (SS_e):

$$\begin{aligned} SS_e &= \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^{n_i} (X_{ij} - \bar{X}_i)^2 = \sum_{i=1}^a (n_i - 1) s_i^2 = \\ &= (n_1 - 1) s_1^2 + (n_2 - 1) s_2^2 + \dots + (n_a - 1) s_a^2, \end{aligned}$$

где MS – средние остаточные квадраты регрессии. Рассчитывается по следующим формулам MS_a (a), MS_e (b) :

$$MS_a = \frac{SS_a}{a - 1} \quad (a) \quad MS_e = \frac{SS_e}{n - a} \quad (b)$$

F – Коэффициент критерия Фишера, вычисляемый через средние остаточные коэффициенты регрессии:

$$F = \frac{MS_a}{MS_e}$$

Результаты расчетов следующие:

Дисперсионный анализ					
	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Значимость F</i>
Регрессия	2	2452,511854	1226,255927	63,01824165	1,26902E-05
Остаток	8	155,6699641	19,45874551		
Итого	10	2608.181818			

Проверяем достоверность результатов регрессионного анализа по критериям Стьюдента. t-критерий Стьюдента используется для определения статистической значимости различий между средними значениями. Независимые выборки могут использоваться как при сравнении, так и при связи регрессоров. Данные в столбце t-статистика в расчетах дают значения критериев Стьюдента и определяются по следующей формуле t (a):

$$t = \frac{X_1 - X_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (a)$$

Результаты регрессионного анализа:

Таблица 9 (a)

	<i>Коэффициенты</i>	<i>Стандартная ошибка</i>	<i>t-статистика</i>	<i>P-Значение</i>
Y-пересечение	-4,7881678	4,313417765	1,110063553	0,299220619
Переменная X 1	-0,0059415	0,010576756	0,561749459	0,589673444
Переменная X 2	0,123683	0,019372612	1,384427041	0,000212635

Полученное значение t-критерия Стьюдента должно быть правильно проанализировано. Для этого берем количество изученных факторов в каждой группе (n_1 и n_2). число степеней свободы f находим по формуле f (b):

$$f = (n_1 + n_2) - 2 \quad (b)$$

После этого определяем критическое значение t-критерия Стьюдента на требуемый уровень значимости и количество степеней свободы f по заданной таблице.

Необходимо сравнить критические и расчетные значения критерия:

- если расчетное значение t-критерия Стьюдента равно или больше критического значения, найденного в таблице, делаем вывод о статистической значимости различий между сравниваемыми величинами;

- если значение расчетного t-критерия Стьюдента меньше значения в таблице, то различия сравниваемых величин статистически не значимы.

По результатам проведенных расчетов приведенные значения t-статистики в таблице 9(а) статистически значимы, так как факторы имеют около 1 значений. Получим уравнение регрессии следующего вида:

$$y = -4.788 - 0.006x_1 + 0.124x_2 \quad (1)$$

Для решения и графического объяснения результатов уравнения регрессии мы используем программный пакет MatLab.

MatLab-это высокоуровневый интерпретируемый язык программирования с пакетом прикладных программ и интегрированной средой для разработки, выполнения инженерных и математических вычислений, работы с матричными базами данных, визуализации.

MatLab имеет широкие возможности для графического представления решений уравнений, векторов и матриц, а также для создания комментариев и печати графиков.

Решили уравнение регрессии (1) в программном пакете MatLab и получили результаты следующего вида:

```

Command Window
>> Term1

y =

Columns 1 through 10

-2.3080 -2.3380 -2.3680 -2.3980 -2.4280 -2.4580 -2.4880 -2.5180 -2.5480 -2.5780
-1.6880 -1.7180 -1.7480 -1.7780 -1.8080 -1.8380 -1.8680 -1.8980 -1.9280 -1.9580
-1.0680 -1.0980 -1.1280 -1.1580 -1.1880 -1.2180 -1.2480 -1.2780 -1.3080 -1.3380
-0.4480 -0.4780 -0.5080 -0.5380 -0.5680 -0.5980 -0.6280 -0.6580 -0.6880 -0.7180
0.1720 0.1420 0.1120 0.0820 0.0520 0.0220 -0.0080 -0.0380 -0.0680 -0.0980
0.7920 0.7620 0.7320 0.7020 0.6720 0.6420 0.6120 0.5820 0.5520 0.5220
1.4120 1.3820 1.3520 1.3220 1.2920 1.2620 1.2320 1.2020 1.1720 1.1420
2.0320 2.0020 1.9720 1.9420 1.9120 1.8820 1.8520 1.8220 1.7920 1.7620
2.6520 2.6220 2.5920 2.5620 2.5320 2.5020 2.4720 2.4420 2.4120 2.3820
3.2720 3.2420 3.2120 3.1820 3.1520 3.1220 3.0920 3.0620 3.0320 3.0020
3.8920 3.8620 3.8320 3.8020 3.7720 3.7420 3.7120 3.6820 3.6520 3.6220
4.5120 4.4820 4.4520 4.4220 4.3920 4.3620 4.3320 4.3020 4.2720 4.2420
5.1320 5.1020 5.0720 5.0420 5.0120 4.9820 4.9520 4.9220 4.8920 4.8620
5.7520 5.7220 5.6920 5.6620 5.6320 5.6020 5.5720 5.5420 5.5120 5.4820
6.3720 6.3420 6.3120 6.2820 6.2520 6.2220 6.1920 6.1620 6.1320 6.1020
6.9920 6.9620 6.9320 6.9020 6.8720 6.8420 6.8120 6.7820 6.7520 6.7220
7.6120 7.5820 7.5520 7.5220 7.4920 7.4620 7.4320 7.4020 7.3720 7.3420
8.2320 8.2020 8.1720 8.1420 8.1120 8.0820 8.0520 8.0220 7.9920 7.9620
8.8520 8.8220 8.7920 8.7620 8.7320 8.7020 8.6720 8.6420 8.6120 8.5820
9.4720 9.4420 9.4120 9.3820 9.3520 9.3220 9.2920 9.2620 9.2320 9.2020
10.0920 10.0620 10.0320 10.0020 9.9720 9.9420 9.9120 9.8820 9.8520 9.8220
10.7120 10.6820 10.6520 10.6220 10.5920 10.5620 10.5320 10.5020 10.4720 10.4420
11.3320 11.3020 11.2720 11.2420 11.2120 11.1820 11.1520 11.1220 11.0920 11.0620
11.9520 11.9220 11.8920 11.8620 11.8320 11.8020 11.7720 11.7420 11.7120 11.6820

```


Command Window									
12.5720	12.5420	12.5120	12.4820	12.4520	12.4220	12.3920	12.3620	12.3320	12.3020
13.1920	13.1620	13.1320	13.1020	13.0720	13.0420	13.0120	12.9820	12.9520	12.9220
13.8120	13.7820	13.7520	13.7220	13.6920	13.6620	13.6320	13.6020	13.5720	13.5420
14.4320	14.4020	14.3720	14.3420	14.3120	14.2820	14.2520	14.2220	14.1920	14.1620
15.0520	15.0220	14.9920	14.9620	14.9320	14.9020	14.8720	14.8420	14.8120	14.7820
15.6720	15.6420	15.6120	15.5820	15.5520	15.5220	15.4920	15.4620	15.4320	15.4020
16.2920	16.2620	16.2320	16.2020	16.1720	16.1420	16.1120	16.0820	16.0520	16.0220
16.9120	16.8820	16.8520	16.8220	16.7920	16.7620	16.7320	16.7020	16.6720	16.6420
17.5320	17.5020	17.4720	17.4420	17.4120	17.3820	17.3520	17.3220	17.2920	17.2620
18.1520	18.1220	18.0920	18.0620	18.0320	18.0020	17.9720	17.9420	17.9120	17.8820
18.7720	18.7420	18.7120	18.6820	18.6520	18.6220	18.5920	18.5620	18.5320	18.5020
19.3920	19.3620	19.3320	19.3020	19.2720	19.2420	19.2120	19.1820	19.1520	19.1220
20.0120	19.9820	19.9520	19.9220	19.8920	19.8620	19.8320	19.8020	19.7720	19.7420
20.6320	20.6020	20.5720	20.5420	20.5120	20.4820	20.4520	20.4220	20.3920	20.3620
21.2520	21.2220	21.1920	21.1620	21.1320	21.1020	21.0720	21.0420	21.0120	20.9820
21.8720	21.8420	21.8120	21.7820	21.7520	21.7220	21.6920	21.6620	21.6320	21.6020
22.4920	22.4620	22.4320	22.4020	22.3720	22.3420	22.3120	22.2820	22.2520	22.2220
23.1120	23.0820	23.0520	23.0220	22.9920	22.9620	22.9320	22.9020	22.8720	22.8420
23.7320	23.7020	23.6720	23.6420	23.6120	23.5820	23.5520	23.5220	23.4920	23.4620
24.3520	24.3220	24.2920	24.2620	24.2320	24.2020	24.1720	24.1420	24.1120	24.0820
24.9720	24.9420	24.9120	24.8820	24.8520	24.8220	24.7920	24.7620	24.7320	24.7020
25.5920	25.5620	25.5320	25.5020	25.4720	25.4420	25.4120	25.3820	25.3520	25.3220
26.2120	26.1820	26.1520	26.1220	26.0920	26.0620	26.0320	26.0020	25.9720	25.9420
26.8320	26.8020	26.7720	26.7420	26.7120	26.6820	26.6520	26.6220	26.5920	26.5620
27.4520	27.4220	27.3920	27.3620	27.3320	27.3020	27.2720	27.2420	27.2120	27.1820
28.0720	28.0420	28.0120	27.9820	27.9520	27.9220	27.8920	27.8620	27.8320	27.8020
28.6920	28.6620	28.6320	28.6020	28.5720	28.5420	28.5120	28.4820	28.4520	28.4220
29.3120	29.2820	29.2520	29.2220	29.1920	29.1620	29.1320	29.1020	29.0720	29.0420
29.9320	29.9020	29.8720	29.8420	29.8120	29.7820	29.7520	29.7220	29.6920	29.6620
30.5520	30.5220	30.4920	30.4620	30.4320	30.4020	30.3720	30.3420	30.3120	30.2820

Command Window									
86.9720	86.9420	86.9120	86.8820	86.8520	86.8220	86.7920	86.7620	86.7320	86.7020
87.5920	87.5620	87.5320	87.5020	87.4720	87.4420	87.4120	87.3820	87.3520	87.3220
88.2120	88.1820	88.1520	88.1220	88.0920	88.0620	88.0320	88.0020	87.9720	87.9420
88.8320	88.8020	88.7720	88.7420	88.7120	88.6820	88.6520	88.6220	88.5920	88.5620
89.4520	89.4220	89.3920	89.3620	89.3320	89.3020	89.2720	89.2420	89.2120	89.1820
90.0720	90.0420	90.0120	89.9820	89.9520	89.9220	89.8920	89.8620	89.8320	89.8020
90.6920	90.6620	90.6320	90.6020	90.5720	90.5420	90.5120	90.4820	90.4520	90.4220
91.3120	91.2820	91.2520	91.2220	91.1920	91.1620	91.1320	91.1020	91.0720	91.0420
91.9320	91.9020	91.8720	91.8420	91.8120	91.7820	91.7520	91.7220	91.6920	91.6620
92.5520	92.5220	92.4920	92.4620	92.4320	92.4020	92.3720	92.3420	92.3120	92.2820
93.1720	93.1420	93.1120	93.0820	93.0520	93.0220	92.9920	92.9620	92.9320	92.9020
93.7920	93.7620	93.7320	93.7020	93.6720	93.6420	93.6120	93.5820	93.5520	93.5220
94.4120	94.3820	94.3520	94.3220	94.2920	94.2620	94.2320	94.2020	94.1720	94.1420
95.0320	95.0020	94.9720	94.9420	94.9120	94.8820	94.8520	94.8220	94.7920	94.7620
95.6520	95.6220	95.5920	95.5620	95.5320	95.5020	95.4720	95.4420	95.4120	95.3820
96.2720	96.2420	96.2120	96.1820	96.1520	96.1220	96.0920	96.0620	96.0320	96.0020
96.8920	96.8620	96.8320	96.8020	96.7720	96.7420	96.7120	96.6820	96.6520	96.6220
97.5120	97.4820	97.4520	97.4220	97.3920	97.3620	97.3320	97.3020	97.2720	97.2420
98.1320	98.1020	98.0720	98.0420	98.0120	97.9820	97.9520	97.9220	97.8920	97.8620
98.7520	98.7220	98.6920	98.6620	98.6320	98.6020	98.5720	98.5420	98.5120	98.4820
99.3720	99.3420	99.3120	99.2820	99.2520	99.2220	99.1920	99.1620	99.1320	99.1020
99.9920	99.9620	99.9320	99.9020	99.8720	99.8420	99.8120	99.7820	99.7520	99.7220
100.6120	100.5820	100.5520	100.5220	100.4920	100.4620	100.4320	100.4020	100.3720	100.3420
101.2320	101.2020	101.1720	101.1420	101.1120	101.0820	101.0520	101.0220	100.9920	100.9620
101.8520	101.8220	101.7920	101.7620	101.7320	101.7020	101.6720	101.6420	101.6120	101.5820
102.4720	102.4420	102.4120	102.3820	102.3520	102.3220	102.2920	102.2620	102.2320	102.2020
103.0920	103.0620	103.0320	103.0020	102.9720	102.9420	102.9120	102.8820	102.8520	102.8220
103.7120	103.6820	103.6520	103.6220	103.5920	103.5620	103.5320	103.5020	103.4720	103.4420
104.3320	104.3020	104.2720	104.2420	104.2120	104.1820	104.1520	104.1220	104.0920	104.0620
104.9520	104.9220	104.8920	104.8620	104.8320	104.8020	104.7720	104.7420	104.7120	104.6820

Мы используем трехмерные графические возможности программы MatLab для графического представления этих решений. MatLab имеет ряд инструментов для представления графиков в трехмерном пространстве.

С помощью функции Mesh () получается график, созданный путем интерполяции точек массивов X, Y и Z линиями на осях Oх и Oу. Кроме того, цвет показывает точечный уровень по оси Oz: от наименьшего значения (синий) до наибольшего (желтый), а "невидимые" линии удаляются. Если необходимо отобразить "прозрачный" график, то необходимо отключить режим удаления "невидимых" линий.

На основе полученных результатов построили график уравнения регрессии (рисунки 20, 21, 22):

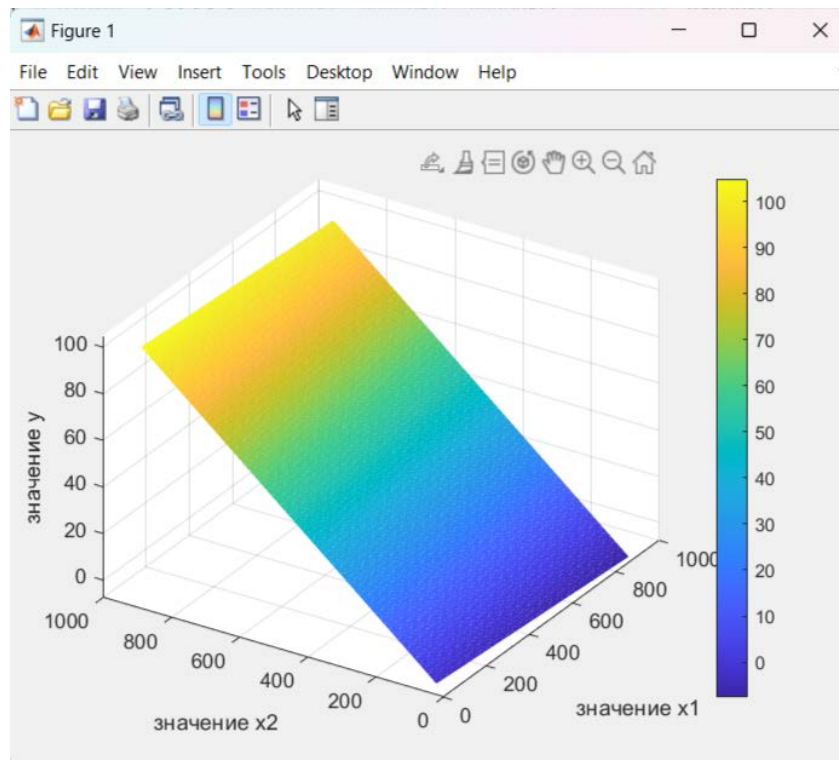


Рисунок 20 – График уравнения регрессии (1)

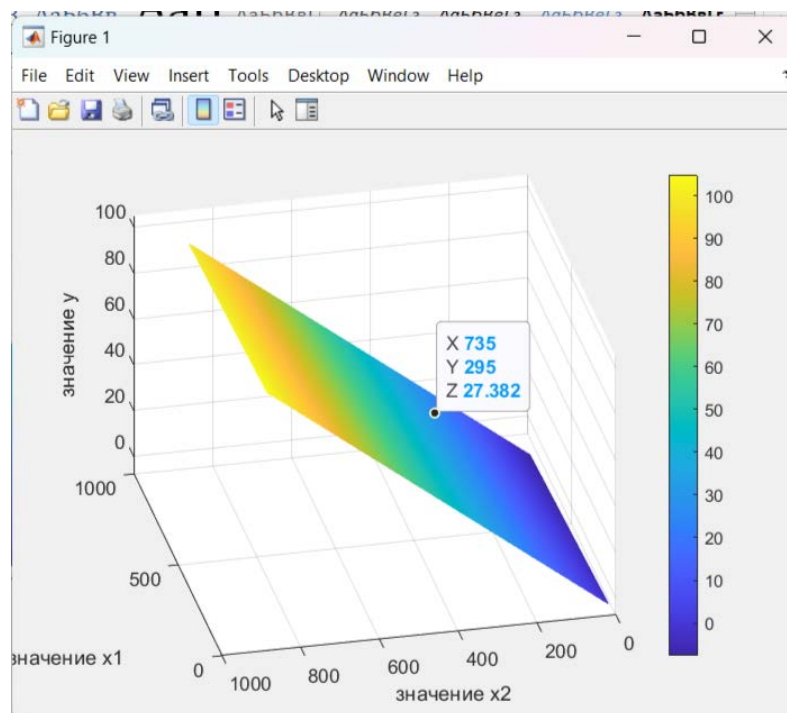


Рисунок 21 – График уравнения регрессии (2)

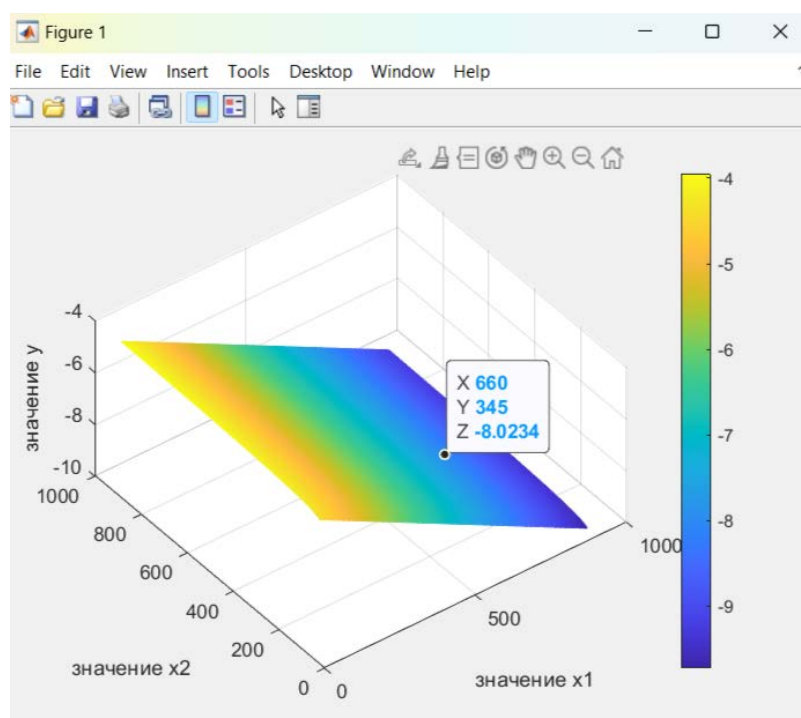


Рисунок 22 – График уравнения регрессии (3)

На рисунках 20, 21, 22 (графики) значения факторов X1 и X2 изменяются в интервале от 0 до 885. В соответствии с этим строится график по значениям, заданным в уравнении регрессии. Коэффициенты уравнения регрессии очень малы, поэтому значения переменной y также малы. По мере увеличения значений факторов значение переменной y также увеличивается.

Уравнение в целом признается статистически значимым, но нельзя отрицать возможности улучшения модели, работая над спецификацией модели. Это касается не только выбора факторов, но и выбора функции. Результатом работы является модель, которая имеет статистически значимые параметры, хорошо аппроксимирует исходные данные и удовлетворяет предпосылкам метода наименьших квадратов, который мы использовали в этом отчете для оценки параметров модели.

Таблица 10 – Результаты испытаний образцов краски с добавкой МПАА на металлических пластинах по ГОСТ 30247.0. Образец 2, толщина покрытия 7 мм

Время, мин	Температура в печи, °С		Температура на необогреваемой стороне образца, °С		Примечание
	2	3	4	5	
1	2	3	4	5	6
0	20		20		
5	556	-	130		наблюдалось вспучивание покрытия 3-5 мм
10	658		175		вспучивание достигло 10-15 мм
15	719		230		

20	761		255		наблюдается отслоение покрытия
25	795		275		

Продолжение таблицы 10

1	2	3	4	5	6
30	822		300		
35	845		320		
40	865		350		появление трещин в покрытии, отслоение
45	880		390		частично отслоение покрытия
50	895		410		
55	910		440		
60	930		475		
65	885		505		

Вывод:

Покрытие обработанное огнезащитной краской с полимерным реагентом МПАА позволяет перевести древесину из группы горючих материалов в группу Г1 – слабогорючие материалы. При этом потеря веса образцов после испытания составляет в среднем 3-5% мас. Соответственно, при толщине покрытия 2 мм и 1,3 (3 и 2 слоя) (таблицы 8, 9, 10).

3.3.2 Химический способ огнезащиты металлических конструкций

Также нами были изучены возможности повышения огнестойкости металлических конструкций с добавками полимерного реагента МПАА. Защита зданий от пожара включает в себя комплекс технических решений [21,22]. Одно из таких решений - пассивная огнезащита конструкций специальными материалами, обеспечивающими повышение огнестойкости защищаемых конструкций. Здания с необработанными металлоконструкциями имеют низкую степень огнестойкости [101,102].

При очень высоких температурах металлоконструкции теряют свою несущую способность. Металлоконструкция – балка, ферма рушится [102].

Полимерные добавки позволяют повысить огнестойкость металлоконструкции, это позволяет обеспечить эвакуацию людей и тем самым сохранить их жизни и сохранить материальные ценности [102].

Таблица 11 – Предлагаемая композиция, таким образом, содержит количества, мас. %

Жидкое стекло с плотностью 1,05 г/см ³ (в пересчете на сухое вещество) 10%-ный раствор натриевой соли	0,75-0,85
МПАА (в пересчете на сухое вещество)	2,8-3,3
Аммофос	39,0-44,0
Мел	5,0-6,0
Гидроксид алюминия	9,0-10,0
Асбестовое волокно	2,0-3,0
Вода	41,45-32,85

На рисунках 23, 24 (график) приведены данные которые показывают огнестойкость незащищенной металлоконструкции и металлоконструкции, которая защищена огнестойкой краской.

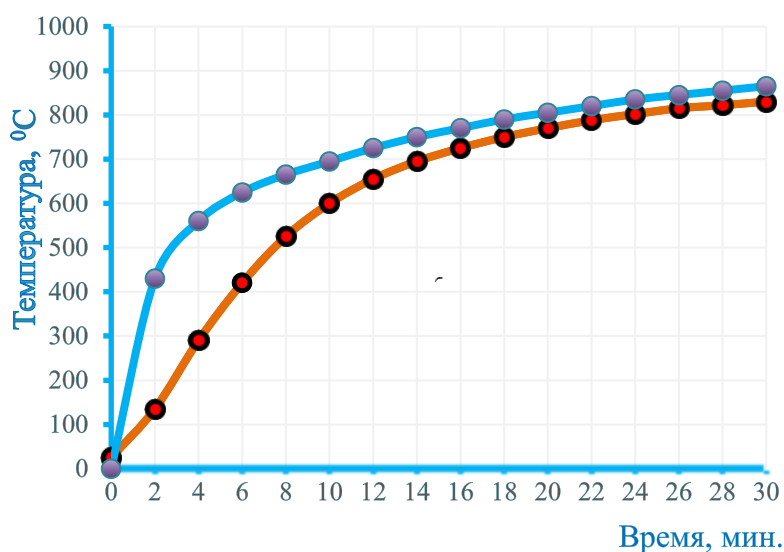


Рисунок 23 – Различия огнестойкости незащищенной металлоконструкции и этой же конструкции, но защищенной огнезащитной краской, с добавкой МПАА

Примечание – Предел огнестойкости металлоконструкции без огнезащиты (7 минут)

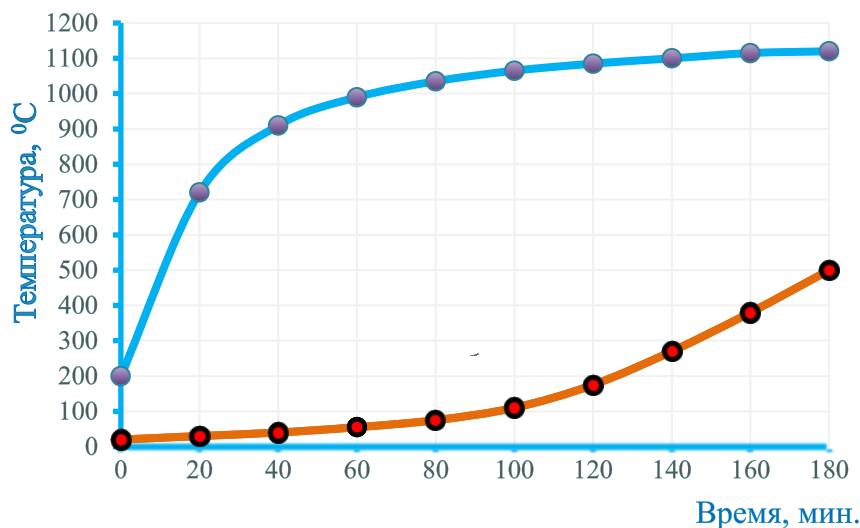


Рисунок 24 – Различия огнестойкости незащищенной металлоконструкции и этой же конструкции, но защищенной огнезащитной краской, с добавкой МПАА

Примечание – Предел огнестойкости металлоконструкции с огнезащитой (180 минут - огнезащитная краска)

Вывод:

По данным приведенным на графике (рисунок 7) показано, что обработка металлических конструкции огнезащитной краской [101] повышает огнестойкость конструкций и увеличивает время устойчивости конструкции [24].

3.3.3 Повышение огнестойкости деревянных конструкций методом поверхностной пропитки

Для повышения эффективности действия предлагаемые нами краски деревянные конструкции обрабатывали пропиточным раствором [102].

Огнезащитная пропитка деревянных конструкций проводилась следующим составом:

- фосфорнокислый аммоний (100%) – 20% (весовых);
- сернокислый аммоний (техн.) – 5% (весовых);
- керосиновой контакт – 3% (весовых);
- МПАА – 3% (весовых);
- вода – 69% (весовых).

Для получения пропитки комбинированного (огнезащитного и противогнилоустойчивого) действия добавляли на каждые 97 кг готового раствора 3 кг фтористого натрия.

Для приготовления пропиточного раствора применялись следующие вещества:

а) технический аммоний фосфат (ГОСТ 8515-57) или аммофос, представляющий собой смесь аммонийных солей фосфорной кислоты (диаммоний фосфат и моноаммоний фосфат). В аммофосе в среднем содержится 75% суммарного количества указанных солей;

б) сернокислый аммоний (ГОСТ НКТП 2466 или ГОСТ 894-41);

в) керосиновый контакт (ГОСТ 463-53 г.), представляющий собой смесь сульфокислот и получающийся при обработке (сульфировании) керосинового дистиллята дымящей серной кислотой или серным ангидридом.

г) фтористый натрий, ГОСТ 2871-45.

Расчет количества продуктов для приготовления пропиточного раствора, проводится по формуле (а):

$$\Phi = 20 \cdot 100 / Б + 1,38А \quad (а)$$

где Φ – количество технического диаммония фосфата или аммофоса в кг;

Б – содержание в продукте NH_3 в % по данным аналитического паспорта;

А – содержание в продукте P_2O_5 в % по данным аналитического паспорта.

Для приготовления пропиточного раствора в теплой воде растворяли сухой технический фосфат или аммофос.

При температуре 20° к пропиточному раствору добавляли керосиновый контакт (удельный вес раствора 1,170). Керосиновый контакт предварительно проверяли на смачивающие свойства. С этой целью 200 мл 3% раствора контакта в воде с температурой 20° заливают в химический стакан объемом 500 мл. После

этого поверхность жидкости в горизонтальном положении кладется круглый образец диаметром 74 мм и весом 1,11-1,15 г и по секундомеру засекается время начала намокания образцов. Секундомер останавливают в момент, когда образец полностью покрывается жидкостью и начнет погружаться на дно раствора. Смачивающая способность контакта определяется по времени замкания образца. Если это время не превышает 35 сек. (среднее время 10 испытываемых образцов), то контакт удовлетворяет требованиям на смачиваемость и может быть использован для изготовления пропиточного раствора.

С целью перевода в диаммоний фосфат моноаммоний фосфата, содержащегося в технических продуктах, к растворенной смеси фосфатов аммония и контакта приливали 25%-ный раствор аммиака до слабозащитного окрашивания его на индикатор-фенолфталеин. После этого загружается при перемешивании до растворения сернокислый аммоний, реагент МПАА.

Недостающие по рецепту количество теплой воды приливали к раствору с учетом воды, израсходованной на разбавление керосинового контакта, содержащейся в фосфорнокислом аммонии и добавленной при введении раствора аммиака.

Приготовленный пропиточный раствор хорошо перемешивают и затем ему дают отстояться в течение суток.

Отстоявшийся раствор сливают при помощи резинового шланга в подготовленную тару (ведро или бочку) и используют для пропитки.

Для контроля за проведенной пропиткой защищаемых поверхностей к пропиточному раствору могут добавляться водорастворимые анилиновые красители в количествах, обеспечивающих лишь окраску раствору.

Для приготовления пропиточного раствора, обладающего огнезащитными и противогнилостными свойствами, добавляли в пропиточный раствор, после растворения сернокислого аммония, фтористый натрий.

Качество огнезащитной пропитки древесины и ее сохранность во времени оценивается по горючести стружки, получаемой путем состругивания в отдельных местах верхнего тонкого слоя защищенного материала. При хорошей пропитке стружки не горят.

При пропитке рекомендуемым рецептом методом пульверизации расходуется на 1 м² площади, примерно 1,1 кг раствора. Из этого количества на фосфорнокислый аммоний с 92% содержанием чистого продукта приходится 240 г, на сернокислый аммоний – 55 г, на керосиновый контакт – 33 г.

Пропитанные детали не подвергаются механической обработке. Если при сборке конструкции защитный слой снимается, тогда необходимо конструкцию не менее 3 раз обработать пропиточным раствором.

Разведение красок

Краски замешивали на теплой или горячей проклейке и пропускали через краскотерку. В зависимости от степени измельчения краски пропускаются через краскотерку один или несколько раз. Протертые краски процеживаются через сито. Готовые краски имеют вид сметаны. При растирания между пальцами не должны чувствоваться крупинки.

Вывод:

Пропиточные растворы с добавкой МПАА повышают эффективность действия предлагаемой нами краски в результате комбинированного (огнезащитного и противогнилостного) действия. Деревянные конструкции приобретают устойчивость не только к пожару, но и устойчивость к разрушению и гниению.

3.3.4 Подбор состава и исследование свойств добавок для покрытий, в виде антибактериальных составов и их водных растворов

Разработка оптимального состава антибактериальной основы

При разработке оптимального состава антибактериальной основы 1,0 г полимера МПАА растворяли в разных объемах воды дистиллированной: 1 мл, 2 мл, 3 мл, 4 мл, 5 мл и 6 мл.

При этом выяснилось, что для получения антибактериальной основы с необходимой консистенцией оптимальное соотношение полимера МПАА и воды дистиллированной составило 1:5.

Предварительно измельченный и просеянный через мелкое сито порошок полимера МПАА отвешивали на весах ВР-1 в количестве 1,0 г, переносили в ступку и растирали с 5 мл воды дистиллированной, добавляющий по частям в результате десятиминутного перемешивания получили густую, клейкую, гелеобразную, прозрачную массу без запаха, желтовато-кремового цвета. Основа легко наносится на кожу, при подсыхании образует на ней тонкую защитную пленку, легко снимающуюся ватным тампоном, смоченным водой. Основа не пачкает белья и одежды, не оказывает раздражающего действия и при высыхании не стягивает кожу.

Таким образом, технология приготовления данной синтетической гидрофильной основы предельно проста, не требует специальных приемов приготовления и соблюдения ряда условий, удобно и быстро в использовании.

Определение устойчивости новой синтетической гидрофильной основы МПАА к микробной контаминации

Многие известные антибактериальной основы легко подвергаются микробному обсеменению (жиры гидрогенизированные, масла жирные и растительные, желатиновые гели и другие). Действие исследуемых нами антибактериальных мазей направлено на уничтожение патогенных микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности, которые являются причиной инфекционных и воспалительных процессов в поверхности. Поэтому одним из важнейших требований предъявляемых к антимикробным основам, является устойчивость к микробной контаминации, т.к. последняя может значительно снизить концентрацию антимикробных составов, уменьшив тем самым антимикробный эффект перепаратов, а также является причиной вторичного инфицирования поверхности.

В связи с изложенным выше представляется необходимым проведение исследований в данном направлении, используя микробиологический агаровый метод.

Для этого в две пробирки, содержащие по 4 мл расплавленной и охлажденной до температуры 50°C питательной среды вносили 1 г основы

МПАА. Содержимое пробирки быстро и тщательно перемешивали и переносили в чашку Петри, содержащую 20 мл застывшей агазированной питательной среды.

Равномерно распределили верхний слой агара быстрым покачиванием чашки Петри. После застывания среды чашки инкубировали в термостате в течении 5 суток при температуре 35°C.

По истечении этого времени роста бактерии не было обнаружено. Следовательно, в 1 г полимерной основы менее 10 бактерий. Допустимым пределом содержания микроорганизмов для лекарственных форм местного употребления является наличие не более 100 микроорганизмов в 1 г лекарственного препарата [103-105].

3.3.5 Подбор состава добавок для покрытий с антибактериальной активностью

Микробиологический метод прямой диффузии в агар

Для установления совместимости МПАА с антибиотиками левомецетина сукцинатом натрия и гентамицина сульфатом необходимо выявить антимикробную активность антибиотиков, которая определяется методом диффузии в агар.

Методика выполнения данного исследования подробно описана в [106]. Вследствие того, что она не учитывает некоторых особенностей проводимого нами эксперимента (например, определение антимикробной активности в составах). Мы модифицировали метод в целях возможности применения его в нашей работе.

При использовании методы в агар сравнивают степень угнетения зоны роста микробов определенными концентрациями антибиотиков. При этом зоны роста сравнивают у испытуемого материала с концентрациями стандарта антибиотиков.

Подавление роста микроба осуществляется за счет применения антибиотика из экспериментального материала в питательную среду.

Была проведена строгая стандартизация опытов, что позволила воспроизвести результаты эксперимента. Скорость процесса диффузии определяется многими факторами - химическая природа антибиотика, состава, рН агаровой среды, буфера, температуры, оптимальные по составу и рН питательные среды, и четкость очертания зон. Определение проводят по общей для всех антибиотиков методике, которая состоит из нескольких этапов.

Этап 1. Приготовление питательной среды.

Основной перевар Хоттингера разводят в 5 раз дистиллированной водой, добавляя 0,5% раствор натрия хлорида, 0,1% раствора однозамещенного фосфата калия, устанавливают рН 7,4-7,6 и кипятят 20 минут.

Приготовления таким образом бульон фильтруют через ватномарлевый фильтр. Затем к нему прибавляют агар-агар. «Тафунский» (из расчета 15 г агара на 1000 мл бульона). Бульон разливают во флаконы и стерилизуют под давлением при температуре 120°C в течении 30 минут.

Этап 2. Приготовление чашек со средами.

Питательную среду во флаконах расплавляют в водяной бане (сняв предварительно бумажные колпачки). После того, как среда станет жидкой, сосуд берут в правую руку, левой рукой над огнем вынимают пробку и держат её между мизинцем и ладонью, а края флакона оюжигают. Открытую посуду со средой держат в наклонном положении, чтобы избежать попадания в среду микроорганизмов из воздуха. В это время левой рукой приподнимают с одной стороны крышку на стерильной чашке Петри и выливают в нее питательную среду 20 мл, слегка покачивая чашку, чтобы среда распределилась равномерным слоем по всей ее поверхности. Толщина слоя при этом 5 мм. При застудневании агара образуется большое количество конденсационной воды, которая оседает на внутренней стороне крышки чашки, увлажняя поверхность среды. Затем после застудневания среды чашки подсушивают в течении 30 минут с приоткрытыми крышками.

Этап 3. Приготовление посевного материала и заражение чашек.

Определение активности антибиотиков в изучаемых основах проводят с чистыми культурами *Escherichia coli* (АТСС 25922) *Staphylococcus aureus* (АТСС 25923)? *Pseudomonas aeruginosa* (АТСС 27853). При выделении чистой культуры микроорганизмов из патологического материала использовался метод механического разъединения микробов по Дригальскому позволяющий получать изолированные колонии на поверхности питательной среды.

Для этого патологический материал распределяется пустыми параллельными штрихами по всей чашке в одном направлении. Затем повернув чашку на 180°, той же петлей, прожигая ее и не набирая нового материала, проводят штрихи в направлении перпендикулярным первым штрихам. В результате на поверхности питательной среды вычерчивается густая сетка. При таком способе посева патологический материал, содержащийся на петле, расходуется постепенно, и по линиям сетки, нанесенном в конце посева, вырастают изолированные колонии микробов.

После выделения чистой культуры 5-10 однородных ее колоний суспензируют в 2 мл жидкой среды (бульон на переваре Хоттингера).

Плотность суспензии должна соответствовать стандарту мутности №10 (1 млрд. микробных тел в 1 мл). Бактериальную смесь наливают на поверхность среды и равномерно распределяют путем покачивания чашки. Избыток жидкости удаляют пипеткой. Чашки подсушивают при комнатной температуре в течении 30 минут.

Этап 4. Приготовление стандарта антибиотика экспериментального материала.

Для приготовления растворов стандарта антибиотика делали навеску образца, которую растворяли в соответствующем растворителе. Для левомицетина сукцината натрия и гентаимцина сульфата в качестве растворителя использовали буфер (рН 6,0-6,2); калия фосфат I -8,0 гр., калия фосфат II - 2 гр., вода дистиллированная; 1 мг навески или 1000 ЕД растворяли в 1 мл фосфатного буфера (основной раствор). Далее разведение готовили путем последующего разбавления основных растворов до необходимых концентраций.

Для проведения точного эксперимента, необходимо чтобы концентрация растворов стандарта антибиотиков была подобрана аккуратно и точно. Для стандарта каждого антибиотика определяется такая концентрация, которая обеспечит образование оптимальных зон задержки роста. Для левомицетина сукцината натрия и гентамицина сульфата такими концентрациями являются 30 мкг/мл и 55 мкг/мл.

Этап 5. Приготовление лунок питательной среде.

На расстоянии 2,5 см от центра чашки и на равном расстоянии друг от друга в застывшем агаре делают пробочным сверлом круглые лунки правильной формы диаметром 8 мм и глубиной 4 мм. Приготовленные растворы стандарта антибиотика и исследуемого образца вносят в лунки, выдерживают в течении 3 часов при комнатной температуре. Затем чашки термостатируют в течении 18 часов при температуре 37°C вверх дном, чтобы образующаяся конденсационная вода не попала на поверхность посева, что могло бы исказить результаты опыта.

Этап 6. Учет результатов.

Проводят измерение зон задержки роста тест-микроба, образованные испытуемыми образцами и стандартными растворами и сравнивают их между собой. По результатам опыта судят об изменении антибактериальной активности антибиотиков в исследуемых образцах составов.

Спектрофотометрическое количественное определение левомицетина сукцината натрия в антибактериальных составах.

По данному методу измеряли оптическую плотность раствора препарата (0,002%) на спектрофотометре при длине волны 275 нм. Такое же измерение проводили при длине волны 278 нм.

Содержание антибиотика в препарате в процентах (X) вычисляют по формуле (3.1):

$$X = \frac{D * C_0 * 100}{D_0 * C} \quad (3.1)$$

где D – оптическая плотность испытуемого раствора

D₀ – оптическая плотность раствора стандартного образца

C – концентрация испытуемого раствора

C₀ – концентрация раствора стандартного образца.

Содержание левомицетина в препарате должно быть не менее 65%. Каждый флакон должен содержать не менее 90% и не более 110% от количества, указанного на этикетке.

Примечание: стандартным образцом является левомицетин (ГФХ стр 371).

Дробная стерилизация (тиндализация).

Объекты, подвергаемые стерилизации, нагревают при температуре 30°C в течении 1 часа через каждые 24 часа. В промежутках между нагреваниями объект выдерживают в термостате при температуре, благоприятной для прорастания спор (25-37°C).

Трех циклов достаточно, чтобы все содержащийся в объекте споры успели прорасти и погибнуть при последующем нагревании.

Метод равновесного диализа по Крувчинскому.

Прибор для диализа предложенный Крувчинским состоит из химического стакана, который помещает 50 мл модельной среды, диализной трубки с внутренним диаметром 32 мм и высотой 160 мм. На нижний конец трубки помещают по 1,0 г исследуемого образца мази. Опускают ее в стакан с диализной средой на глубину 2 мм. В стакан опускают термометр для контроля температуры и пипетку для забора пробы. Стакан устанавливают на терморегулируемой водяной бане при температуре 37,0±0,2 С. Отбор проб количестве 2 мл диализата через каждые полчаса от начала опыта и вносят такое же количество среды, подогретой температуре опыта.

В качестве модельной среды используют дистиллированную воду. В диализате определяет количественное содержание препарата.

Разработка оптимального состава антибактериальной основы

При разработке оптимального состава антибактериальной основы 1,0 г полимера МПАА растворяли в разных объемах воды дистиллированной: 1 мл, 2 мл, 3 мл, 4 мл, 5 мл и 6 мл.

При этом выяснилось, что для получения антибактериальной основы с необходимой консистенцией оптимальное соотношение полимера МПАА и воды дистиллированной составило 1:5.

Предварительно измельченный и просеянный через мелкое сито порошок полимера МПАА отвешивали на весах ВР-1 в количестве 1,0г, переносили в ступку и растирали с 5 мл воды дистиллированной, добавляющий по частям в результате десятиминутного перемешивания получили густую, клейкую, гелеобразную, прозрачную массу без запаха, желтовато-кремового цвета. Основа легко наносится на кожу, при подсыхании образует на ней тонкую защитную пленку, легко снимающуюся ватным тампоном, смоченным водой. Основа не пачкает белья и одежды, не оказывает раздражающего действия и при высыхании не стягивает кожу.

Таким образом, технология приготовления данной синтетической гидрофильной основы предельно проста, не требует специальных приемов приготовления и соблюдения ряда условий, удобно и быстро в использовании.

Определение устойчивости новой синтетической гидрофильной основы МПАА к микробной контаминации

Многие известные антибактериальной основы легко подвергаются микробному обсеменению (жиры гидрогенизированные, масла жирные и растительные, желатиновые гели и другие). Действие исследуемых нами антибактериальных основы направлено на уничтожение патогенных микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности, которые являются причиной инфекционных и воспалительных процессов в ране. Поэтому одним из важнейших требований предъявляемых к антибактериальным основам, является устойчивость к микробной контаминации, т.к. последняя может значительно снизить концентрацию антибиотиков в составах, уменьшив тем самым антибактериальный эффект препаратов, а также является причиной вторичного инфицирования поверхности.

В связи с изложенным выше представляется необходимым проведение исследований в данном направлении, используя микробиологический агаровый метод.

Для этого в две пробирки, содержащие по 4 мл расплавленной и охлажденной до температуры 50°C питательной среды вносили 1 г основы МПАА. Содержимое пробирки быстро и тщательно перемешивали и переносили в чашку Петри, содержащую 20 мл застывшей агазированной питательной среды.

Равномерно распределили верхний слой агара быстрым покачиванием чашки Петри. После застывания среды чашки инкубировали в термостате в течении 5 суток при температуре 35°C.

По истечении этого времени роста бактерии не было обнаружено. Следовательно, в 1 г полимерной основы менее 10 бактерий. Допустимым пределом содержания микроорганизмов для антибактериальных форм местного употребления является наличие не более 100 микроорганизмов в 1 г антибактериального препарата.

Выводы

1. Таким образом, изучение коллоидно-химических свойств водных растворов исследуемых полимеров позволило установить взаимосвязь между полиэлектролитными эффектами и функциональным составом, степенью гидролиза. Определены условия получения полимеров - МПАА-ПВ, МПАА-МЭА, наиболее ярко проявляющих полиэлектролитные свойства

2. Таким образом, на основании исследований физико- и коллоидно-химических свойств выявлен их полиэлектролитный характер и они относятся к высокомолекулярным поверхностно-активным веществам.

3. Установлена совместимость МПАА с антибактериальными препаратами и выявлена антимикробная активность.

4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДОБАВОК (ПОЛИМЕРНЫХ РЕАГЕНТОВ) ДЛЯ ОГНЕСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ (КРАСКИ) И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СОСТАВОВ

Технология получения водорастворимого полимера МПАА (С). На основании лабораторных исследований нами отработана технология получения полиэлектролита МПАА (С).

В реактор загружаются необходимые компоненты, которые поступают из мерника, температура и время проведения реакции соответствуют оптимальным величинам. Реакционная смесь из сборника подается в реактор. В реактор загружается реагент, поднимается температура и ведется перемешивание. Готовый продукт выдерживают и затем получается гелеобразная масса. Конечный продукт представляет собой полимерную суспензию, которую после специальной обработки отправляют на склад. Технология получения полимера МПАА (ПВ). Исходная реагирующая смесь в количестве 25 м³ акрилонитрила поступает из емкости через плунжерный насос в реактор (содержание акрилонитрила должно быть не менее 10%), где проводится процесс полимеризации. Сюда же из емкости подается дистиллированная вода в количестве 150 м³. Чтобы провести процесс полимеризации мы должны довести рН реакционной среды до 1-2, для этого из емкости подается H₂SO₄.

Обеспечивало огнестойкость. Так как вспучивающий состав вместо горения обеспечивает необходимое время для эвакуации населения.

Полученный продукт имеет бежевый цвет. Постепенно включаем. Полученный материал сушат, измельчают распределяют в специальные формы и отправляют на хранение

4.1 Рекомендации по технологии получению огнестойких покрытий (краски) с добавками

Номенклатура, предполагаемый объем выпуска

Огнезащитная краска с минеральным наполнителем. Объем выпуска – 0,5 т в день или 182,5 т в год.

Характерные свойства продукции

Огнестойкий состав – это смесь которая способна, к затвердению в нее входят пигмент, наполнитель и связующий. В результате образуется пленка которая служит для огнезащиты и декоративных целей.

Огнезащитный состав готовят на основе силикатного стекла. В состав огнезащитных силикатных красок входят огнестойкие наполнители [102]. Состав силикатных красок можно представить следующим образом - цветной пигмент, калиевое жидкое стекло, белила и специальные добавки. Для наполнителя использует молотый вермикулит, тальк, волокна каолиновой ваты, перлит.

Огнезащитные краски выпускают в специальной упаковке. Сухую смесь смешивают с связующим (жидкое стекло со средней плотностью – 1,3-1,4 г/куб. см с кремнийорганической краской типа ВН-30) на месте выполнения покрасочных работ. При этом краска может употребляться в течение 6-12 часов.

Огнестойкие составы на основе жидкого стекла применяют для внутренних отделочных работ; для повышения огнестойкости деревянных конструкций из ДВП и ДСП.

Для повышения предела огнестойкости конструкций и материалов нами была разработана технология огнезащитного вспучивающегося покрытия (краски).

Технология производства

Разработана рецептура предлагаемого покрытия, технология получения его в лабораторных условиях; изготовлено и исследовано покрытие толщиной 1 мм, которое показывает огнезащитную эффективность. Данные испытания были проведены испытательным центром ТОО «Калита» г. Шымкент.

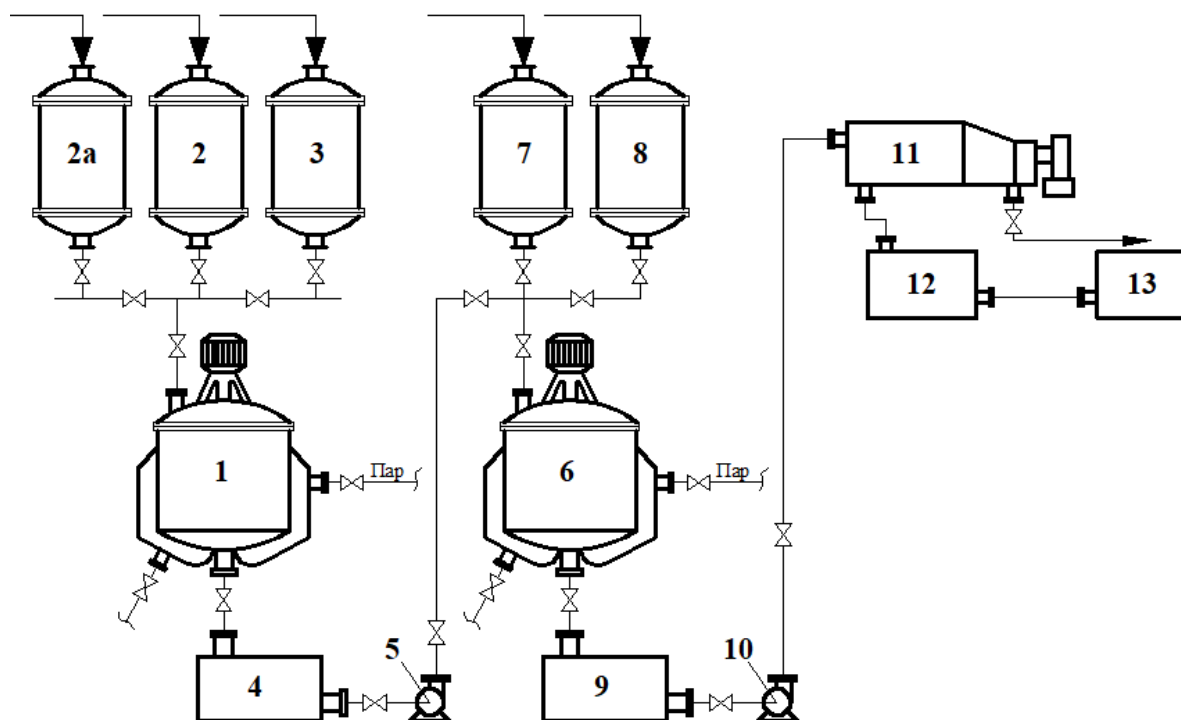


Рисунок 25 – Технологическая схема процесса производства огнезащитной краски

В соответствии с рисунком 25, реактор (1), представляющий собой емкость, снабженной якорной мешалкой, обогреваемой при водяной рубашке (вода в рубашке обогревается при помощи термоэлементов) 39-44 весовая часть аммофос (2а), 5-6 весовая часть мел(2), 9-10 весовая часть гидроокись алюминия (3) и заливается водой, затем перемешивается 2,0-2,5 часов. Затем реакционная смесь на сборнике (4) при помощи насоса (5) поступает в реактор (6)-краскотер. В краскотер поступает из мерника (7) в количестве 0,75-0,85 весовых частей жидкое стекло и мернике (8) в количестве 2,8-3,3 весовых частей 10%-ного раствора МПАА, осуществляется интенсивное перемешивание и измельчение в течение 30-60 минут. Полученный продукт представляет собой с характерным запахом аммиака белового цвета, легко отделяемые от дисперсионной среды.

Готовый продукт из реактора (6) собирается в сборнике (9), с помощью дозатора разливается по емкости.

Технологическая схема производства включает такие стадии производства:

1. Подготовка реакционной смеси (измельчение, просеивание, взвешивание).
2. Смешивание ингредиентов в реакторе.
3. Получение реакционной смеси.
4. Перемешивание и измельчение реакционной смеси в краскотере с добавлением жидкого стекла и МПАА.
5. Сбор готового продукта в сборнике.
6. Фасовка и упаковка.

Огнезащитный вспучивающийся состав для покрытий

Была предложена краска, которая относится к огнезащитным вспучивающимся покрытиям, применяемым как средства защиты строительных конструкций от пожаров в промышленном и гражданском строительстве, в авиа- и судостроении.

Известно огнезащитное покрытие (Романенков И.Г., Левитес Ф.А. Огнезащита строительных конструкций. М.: Стройиздат, 1991, с. 219), содержащее вес части: жидкое стекло - 65,0; мочевино-формальдегидную смолу - 21,3; дициандиамид - 1,5; окись цинка - 7,0 и вспученный перлит - 5,2.

Ввиду низкой долговечности и плохой его адгезионной способности, состав не получил практического применения.

Наиболее близким по технической сущности к изобретению является состав огнезащитного покрытия (а.с. СССР №568270, кл.С 09 К 3/28, 1983), состоящий из следующих компонентов, вес. %: водорастворимое полимерное связующее - 13,5-18,0; натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы - 0,62-0,8; дициандиамид - 5,5-8,3; аммофос - 23,0-29,7; триаминогептазин (мелем) - 16,5-20,5; смесь асбестового волокна со стекловолокном в соотношении 1:1, в количестве - 5,0-6,0.

Основными недостатками известного покрытия, как свидетельствует опыт строительства, являются:

- ограниченное производство триаминогептазина (мелема);
- сложность использования состава на строительных площадках: состав к месту производства работ доставляется в виде двух компонентов – пасты и аммофоса, смешиваемых перед нанесением на конструкции для получения рабочего состава покрытия. Причем рабочий состав, согласно ГОСТу 25 131-82 п. 2.3, должен готовиться в строго определенных типах оборудования и его срок хранения даже в закрытой емкости не должен превышать одних суток;
- низкие огнезащитные свойства покрытия, не превышающие 45 мин. или 0,75 часа.

Технической задачей полезной модели является повышение огнезащитных свойств покрытия, исключение из его состава дефицитного сырья, упрощение процесса использования состава покрытия на строительных площадках.

Техническая задача достигается тем, что огнезащитный вспучивающийся состав для покрытий, включающий водорастворимое полимерное связующее, аммофос, асбестовое волокно и воду, согласно полезной модели, дополнительно содержит мел, гидроокись алюминия и жидкое стекло, а в качестве водорастворимого полимерного связующего - гидролизированный полиакрилонитрил с добавкой глауберовой соли, при следующем соотношении компонентов, масс. %:

– гидролизированный полиакриламид с добавкой:

а) глауберова соль ГПАН - ГС – 2,5-3,1;

б) аммофос – 39,0-43,0;

в) асбестовое волокно – 2,0-3,0;

г) мел – 5,0-6,0;

д) гидроокись алюминия – 8,0-10,0;

е) жидкое стекло с плотностью – 1,05 г/см³, (в пересчете на сухое вещество) – 0,76-0,81;

ж) вода остальное.

Полимерный реагент получали следующим образом. В колбу емкостью 500 мл, помещали 4 г NaOH, 150 мл H₂O, 15 г ПАН, 30 мл H₂O. Колбу при интенсивном перемешивании реакционной смеси нагревали в термостате (85-95°С). Температуру поднимали до 95°С и проводили процесс гидролиза 1,5-2 часа. Через 25 минут после начала гидролиза добавляли модификатор в количестве 0,5 мл, 1мл или 2 мл.

Композиция по полезной модели готовится по следующей технологии(примеры составов, используемых для покрытия металла и их огнестойкость в зависимости от содержания компонентов и толщины сухого покрытия представлены в таблице 2): мел, гидроокись алюминия, жидкое стекло с плотностью 1,05 г/см³, полимерный реагент «ГПАН-ГС» и воду затирают в шаровой мельнице до величины частиц не более 70 ед. по «клину». Полученный полупродукт перемещают в краскотерку, куда добавляют аммофос, и перетирают в течение 30-40 минут. За 4-5 минут до окончания перетирания вводят распушенное на пару асбестовое волокно. Полученную смесь (готовую краску) разливают в герметичную тару и доставляют к месту проведения огнезащитных работ.

Готовый состав для покрытия перед применением необходимо тщательно перемешать в таре изготовителя и затем нанести на защищаемую поверхность. Для защиты деревянных поверхностей и поверхностей на основе древесины (ДСП, ДВП, древесно-слоистые материалы) краску наносят за 2-3 раза с просушкой каждого слоя, обеспечивая привес сухого покрытия каждого слоя не менее 0,6 кг/м²(толщина - 0,65 мм) при общей толщине слоя 1,3÷2,0 мм (1,2÷1,8 кг/м²). Для защиты металлических поверхностей общая толщина покрытия должна быть от 3 до 7 мм (2,7÷6,5 кг/м²) в зависимости от требуемой огнестойкости. Покрытие наносят пневмо-распылением при помощи краскораспылителя или кистью.

Оценку огнезащитной эффективности препарата проводили по ГОСТ 16363-70. Проведенный нами эксперимент (таблица 12) показал, что состав

позволяет перевести древесину из группы горючих материалов в группу Г1 - слабогорючие материалы. Нами была показано, что потеря веса образцов после испытания составляет в среднем 3-5% мас. соответственно, при толщине покрытия 2 мм и 1,3 мм (3 и 2 слоя).

Таблица 12 – Результаты испытаний огнезащитного вспучивающегося состава для покрытий

Все образца, г			Привес г/м ²	Потеря веса		Самостоятельное	
до окрашивания	после окрашивания перед испытанием	после испытания		г	% мас.	горение	тление
132,7	168,1	161,5	1250	8,25	4,85	Нет	Нет
135,1	171,5	163,2	1230	8,30	4,75	Нет	Нет
130,5	165,4	159,1	1180	8,35	5,01	Нет	Нет
135,4	173,2	165,7	1255	8,20	4,65	Нет	Нет
137,6	175,1	166,3	1239	8,39	4,75	Нет	Нет
132,3	186,4	181,5	1695	5,75	3,06	Нет	Нет
134,7	190,5	184,4	1801	5,71	3,05	Нет	Нет
140,5	197,2	190,01	1760	6,3	3,05	Нет	Нет
137,5	191,7	185,7	1785	5,8	3,03	Нет	Нет
133,6	185,1	181,8	1760	6,3	3,28	Нет	Нет

Граничные значения содержания компонентов обусловлены максимальной огнестойкостью металлоконструкций (составы 1-4, таблица 13). При использовании составов, содержащих компоненты за пределами граничных значений, огнестойкость металлоконструкций снижается (составы 5-7, таблица 13).

Экономический эффект достигается за счет использования более доступного и дешевого сырья: жидкое стекло, мел и гидроокись алюминия, вместо дефицитных и дорогостоящих: водорастворимого полимерного связующего, триаминогептазина и дициандиамида, стоимость которых в 5-10 раз выше применяемых компонентов по предлагаемому техническому решению.

Было предложено огнезащитное покрытие, которое позволяет исключить из его состава дефицитное сырье, повысить огнезащитные свойства покрытия, упростить процесс использования состава покрытия на строительных площадках.

Таблица 13 – Составы огнезащитного вспучивающегося покрытия, и их огнестойкость в зависимости от содержания компонентов и толщины сухого покрытия

Состав	Содержание компонентов, % мас.							огнестойкость по металлу, мин.	толщина слоя покрытия, мм	расход краски на 1 кв. метр, кг
	жидкое стекло с плотностью 1,05 г/см ³ в пересчете на сухое	гидролизированный полиакрилонитрил с добавкой глауберова соль «ГПАН-ГС»	аммофос	мел	гидроокись алюминия	асбестовое волокно	вода			
Предлагаемые										
1	0,76	3,3	39,00	6,00	8,00	3,00	38,95	30	3	2,75
2	0,81	3,15	40,00	5,00	9,00	2,00	38,22	31	3	2,78
3	0,81	2,9	42,00	5,00	10,00	3,00	35,28	30,5	3	2,77
4	0,79	2,65	42,00	6,00	9,00	2,00	35,35	30	3	2,77
								45,5	5	4,62
5	0,69	2,35	47,00	3,00	7,00	5,00	33,80	60	7	6,46
								24	3	2,77
6	0,59	3,9	35,00	8,00	12,00	1,00	38,45	41	6	4,62
								51	7	6,46
7	0,85	4,15	36,5	7,00	8,00	4,00	39,00	21	3	2,77
								29	5	4,61
Известный 8	Содержание компонентов ГОСТ 25131 – 82 «Покрытие по стали вспучивающееся огнезащитное ВПМ – 2»							47	7	6,46
								22	3	2,78
								38	6	4,61
								48	7	6,45
								45	6	6,0

Огнезащитный вспучивающийся состав для покрытий, включающий водорастворимое полимерное связующее, аммофос, асбестовое волокно и воду, отличающийся тем, что он дополнительно содержит мел, гидроокись алюминия и жидкое стекло, а в качестве водорастворимого полимерного связующего - гидролизированный полиакрилонитрил с добавкой глауберовой соли «ГПАН-ГС», при следующем соотношении компонентов, масс. % [102]:

- гидролизированный полиакриламид с добавкой
 - а) глауберова соль «ГПАН-ГС» – 2,6-3,1;
 - б) аммофос – 39,0-42,0;
 - в) асбестовое волокно – 2,0-3,0;
 - г) мел – 5,0-6,0;
 - д) гидроокись алюминия – 8,0-10,0;
 - е) жидкое стекло с плотностью – 1,05 г/см³, (в пересчете на сухое вещество) – 0,76-0,81;
 - ж) вода остальное.

4.2 Расчет экономической эффективности применения технологии полифункциональных покрытий (краски) и антибактериальных составов с использованием добавок (полимерных реагентов)

Характеристика сырьевых и иных факторов производства

Исходным сырьем для получения огнезащитной краски с минеральным наполнителем являются жидкое стекло, 10%-ный раствор МПАА, аммофос, мел, гидроокись алюминия, асбестовое волокно и вода. Все эти ингредиенты имеются в наличие на рынке РК по приемлемым ценам и в необходимом объеме (таблица 14).

Аналогичная продукция в РК

Таблица 14 – Основные производители в РК по производству (продаже) огнезащитной краски

Марка краски	Производитель	Цена (тг/кг)
Огнезащитная краска «Феникс» FTS-2	Фирма Партнер (Алматы)	1850 тг./кг
Огнезащитные краска БИРЛИК-2 м	ИП «Фирма Партнер» (Алматы)	1950 тг./кг
Огнезащитная краска, для металла, "Pirex Metal Plus"	ТОО "Рогнеда Казахстан" (Астана)	1800 тг./кг
Огнезащитная краска "Оберег - ОМВ" исп. 1 (для металлоконструкций)	ИП "Семдел Group" (Караганда)	2500 тг./кг
Огнезащитная краска «ОБЕРЕГ – ОМВ» исп. 1 (обработка кабельных линий)	ИП "Семдел Group" (Караганда)	1850 тг./кг
Краска ЭМАТЕРМ 5112 огнезащитная	AKS Kazakhstan (АКС Казахстан) (Алматы)	2780 тг./кг
Огнезащитное покрытие X-FLAME	ТОО фирма "Карст" (Караганда)	2000 тг./кг

Преимущества технологии

Преимущество предлагаемой технологии перед аналогами заключается в использовании дешевого местного сырья, что удешевляет продукцию.

Оценка емкости рынка в количественном выражении

Номенклатура, предполагаемый объем выпуска

Огнезащитная краска с минеральным наполнителем. Объем выпуска – 0,5 т в день или 182,5 т в год.

Определение спроса и возможностей рынка

Область применения огнезащитной краски являются все промышленные предприятия, нуждающиеся в окраске деревянных и металлических конструкции с целью повышения их огнестойкости.

Затраты на производство, в том числе: проведение анализа рынков сырья, основные поставщики и программы поставки сырья, электроэнергия, вода и другие компоненты. Маркетинговые затраты, в том числе: рекламная компания, построение сети дистрибьюции и т.д. (таблица 15).

Таблица 15 – Затраты на оборудование

Наименование оборудования	Количество ед.	Цена за 1 ед., тенге	Сумма итоговая
---------------------------	----------------	----------------------	----------------

Сборник	2	910 000	1 820 000
Насос	2	780 000	1 560 000
Реактор-краскотер	2	2 600 000	5 200 000
Мерник	5	260 000	1 300 000
Дозатор	1	1 170 000	1 170 000
Итого	12	5 720 000	11 050 000

Приобретаемые материалы и комплектующих, их номенклатура и цены
(таблицы 16, 17, 18)

Таблица 16 – Затраты сырья (натуральные показатели)

Список затрат	Ед. изм.	На 1 кг	Годовой объем
Расход жидкого стекла с плотностью 1,05 г/см ³	кг	0,75	1368,75
Расход 10%-ный раствора МПАА	кг	2,8	5110
Расход аммофоса	кг	39,0	71175
Расход мела	кг	5,0	9125
Расход гидроокиси алюминия	кг	9,0	16425
Расход асбестового волокна	кг	2,0	3650
Расход воды	кг	41,45	75646,25
Итого			182500

Таблица 17 – Затраты сырья (финансовые показатели)

Список затрат	Ед. изм.	На 1 кг	Годовая
Цена жидкого стекла с плотностью 1,05 г/см ³	тг/кг	370	506437,5
Цена 10%-ный раствора МПАА	тг/кг	52	265720
Цена аммофоса	тг/кг	104	7402200
Цена мела	тг/кг	26	237250
Цена гидроокиси алюминия	тг/кг	97	1593225
Цена асбестового волокна	тг/кг	161	587650
Цена воды	тг/м ³	52	3933605
Итого		862	14526087,5

Таблица 18 – Выручка от реализации

Показатели	Ед. изм.	январь 2022	февраль 2022	За 1 год
Объем продаж	кг	-	-	182 500
Цена с НДС	тенге	1 500	1 500	1 500
Цена без НДС	тенге	1 339	1 339	1 339
Выручка с НДС	тенге	-	-	273 750 000
Выручка без НДС	тенге	-	-	244 367 500
НДС	тенге	-	-	29 382 500
Итого выручка от реализации без НДС	тенге	-	-	244 367 500
Итого НДС	тенге	-	-	29 382 500
Итого выручка накопленным итогом	тенге	-	-	273 750 000

Сырье планируется закупать у местных производителей.

Вывод

В этот момент предлагаемая технология покрывает все затраты и получает нулевую прибыль. Таким образом точка безубыточности находится на уровне 20 млн.тенге прибыли, при загрузженности производственной мощности на 25%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного исследования сделаны следующие **выводы**:

1. Обобщены известные сведения о современном состоянии теории и технологии получения огнезащитных покрытий, об известных технологических решениях по обработке деревянных, стальных конструкций огнезащитными красками для повышения огнестойкости.

2. Обобщены известные сведения о современном состоянии теории и технологии получения и применения полимерных реагентов для транспортировки мягких лекарственных форм (мази).

3. Исследованы свойства полимерного реагента МПАА и их водных растворов.

Оптимальное соотношение компонентов реагента МПАА-ПАА:NaOH:H₂O₂ равно 1:0,4:0,2; оптимальное время проведения синтеза 2-3 часа, оптимальная температура синтеза 348-368 К, установлен функциональный состав полимеров (Приложение Б).

Исследована стабильность полученных полимеров к термоокислительному воздействию

Показано, что МПАА можно отнести к термостабильным полимерам.

Исследованы физико-химические свойства водных растворов модифицированных акриловых полиамфолитов МПАА методами вискозиметрии, спектротурбодиметрии, колориметрии, кондуктометрии, рН-метрии – определены значения удельной и относительной вязкости ($\eta_{уд}=1,1$, $\eta_{отн}=2,1$), поверхностного натяжения ($\sigma=51,6 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$) и адсорбции ($\Gamma=10,5 \text{ С/г} \cdot 10^{-7}$), удельной электропроводности ($\chi=79 \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$) и эквивалентной электропроводности ($\lambda=16,5$), значения рН водных растворов полимеров.

4. Исследованы свойства деревянных и металлических покрытий обработанных краской (ВС) и антибактериальных составов, с добавкой полимерного реагента МПАА.

Показано, что деревянное покрытие обработанное огнезащитной краской с полимерным реагентом МПАА позволяет перевести древесину из группы горючих материалов в группу Г1 – слабогорючие материалы. При этом потеря веса образцов после испытания составляет в среднем 3-5% мас. Соответственно, при толщине покрытия 2 мм и 1,3 (3 и 2 слоя).

Показано, что обработка металлических конструкции огнезащитной краской с полимерным реагентом повышает огнестойкость конструкций и увеличивает время устойчивости конструкции.

Показано, что использование полимерных реагентов в качестве антибактериальных составов повышает антимикробную активность препаратов.

5. Изучено повышение огнестойкости деревянных конструкций методом поверхностной пропитки. Состав пропитки: технический аммоний фосфат (ГОСТ 8515-57) или аммофос, представляющий собой смесь аммонийных солей фосфорной кислоты (диаммоний фосфат и моноаммоний фосфат). В аммофосе в среднем содержится 75% суммарного количества указанных солей, патент РК №4873 от 10.12.2019 (Приложение А).

Показано, что пропиточные растворы повышают эффективность действия предлагаемой нами краски в результате комбинированного (огнезащитного и противогнилостного) действия. Деревянные конструкции приобретают устойчивость не только к пожару, но и устойчивость к разрушению и гниению.

6. Проведено математическое планирование эксперимента. Был смоделирован переход между основными механизмами повышения огнестойкости и антимикробной активности. Переход между режимами, как показано, происходит более резко, чем полагали ранее.

7. Разработана технология получения полифункционального покрытия (краски) и исследовано покрытие толщиной 1 мм, которое показывает огнезащитную эффективность. Данные испытания были проведены испытательным центром ТОО «Малика» г. Шымкент. Разработана технология получения антибактериальных составов.

8. Определена экономическая эффективность применения полифункциональных покрытий (краски) с использованием полимерных реагентов. Преимущество предлагаемой технологии перед аналогами заключается в использовании дешевого местного сырья, что удешевляет продукцию. Показано, что безубыточность производства находится на уровне 20 млн. тенге прибыли, при загруженности производственной мощности на 25%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 ГОСТ Р 53292-2009. Огнезащитные составы и вещества для древесины и материалов на её основе. Общие требования. Методы испытаний. – Введ. 2010-01-01. – М., 2019. – 16 с.
- 2 ГОСТ 25130-82. Покрытие по древесине вспучивающееся огнезащитное ВПД. Технические требования. – Введ. 1982-06-30. – М., 1982. – 4 с.
- 3 ГОСТ 25131-82. Покрытие по стали вспучивающееся огнезащитное ВПМ-2. Технические требования. – Введ. 1982-06-30. – М., 1982. – 6 с.
- 4 ГОСТ 16363-76 (СТ СЭВ 4686-84). Средства защитные для древесины. Метод определения огнезащитных свойств. – Введ. 1999-06-30. – М., 1999. – 7 с.
- 5 СТ СЭВ 2437-80. Пожарная безопасность в строительстве. Возгораемость строительных материалов. Метод определения группы трудносгораемых материалов. – Введ. 1982-01-01. – М., 1982. – 10 с.
- 6 ГОСТ 15140-78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. – Введ. 1979-01-01. – М., 1978. – 9 с.
- 7 ГОСТ 6992-68. Материалы лакокрасочные. Метод определения устойчивости покрытий в атмосферных условиях. – Введ. 1968-07-01. – М., 1968. – 4 с.
- 8 ГОСТ 9.104-79. Покрытия лакокрасочные. Группы условий эксплуатации. – Введ. 1983-07-01. – М., 1983. – 2 с.
- 9 Гендролис А. – Ю.А. Глазные лекарственные формы в фармации. Медицина, 1982, 496 с.
- 10 Дерягин Б.В. К вопросу об изложении в курсах коллоидной химии устойчивости коллоидов // Коллоидный журнал. – 1961. – №23(3). – С. 361-369.
- 11 Антонов А.В., Решетников И.С., Халтуринский Н.А. Горение коксообразующих полимерных систем // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, №7. – С. 663-667.
- 12 Фукс Г.И., Глазман Ю.М. Фактор агрегативной устойчивости коллоидных дисперсий // Успехи коллоидной химии: сб. ст. – М., 1973. – С. 140-158.
- 13 Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести. – М.: Химия, 1996. – 234 с.
- 14 Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. – М.: Наука, 1980. – 504 с.
- 15 Ребиндер П.А. Физико-химическая механика – новая область науки. – М.: Знание, 1958. – 64 с.
- 16 Дерягин Б.В., Яшин В.Н. Методы исследования кинетики структурообразования в низкоконтрированных тиксотропных растворах // Коллоидный журнал. – 1962. – №24(4). – С. 438-443.
- 17 Етумян А.С., Дудеров Н.Г., Константинова Н.И. и др. Огнезащита кровельных покрытий на основе синтетических каучуков // Полимерные материалы пониженной горючести: тез. докл. 5-й междунар. конф. – Волгоград, 2003. – 94 с.

18 Завьялов Д.Е., Зыбина О.А., Мнацаканов С.С. и др. Огнезащитные вспучивающиеся композиции - на основе интеркалированного графита // Химическая промышленность. – 2009. – Т. 86, №8. – С. 414-417.

19 Зыбина О.А., Варламов А.В., Чернова Н.С. и др. О роли и превращениях компонентов огнезащитных вспучивающихся лакокрасочных композиций в процессе термолитиза // Журнал Прикладной химии. – 2009. – Т. 2, №9. – С. 1445-1449.

20 Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репкин В.Ю. Органические покрытия пониженной горючести. – Л.: Химия, 1989. – 192 с.

21 Smith C.A. Flame resistant and intumescent paints Part I // Paint Manuf. – 1980. – Vol. 50, Issue 5. – P. 24-27.

22 Олейников К.В., Троценко П.А., Мащицкая А.В. и др. Основные компоненты огнезащитных вспучивающихся материалов и их роль в образовании защитных пенококсовых слоев // Химическая промышленность. – 2008. – Т. 85, №1. – С. 49-52.

23 Романенков И.Г., Левитес Ф.А. Огнезащита строительных конструкций. – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с.

24 Пат. 4873 РК. Огнезащитный вспучивающийся состав для покрытий / С.А. Сакибаева, Н.О. Джакипбекова и др.; опубл. 30.11.20.

25 Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1981. – 446 с.

26 Таубкин С.Н., Колганов М.Н., Левитес Ф.А. Огнезащитные вспучивающиеся краски // Полимерные материалы пониженной горючести: тез. докл. 5-й междунар. конф. – Волгоград: Политехник, 2003. – С. 6-9.

27 Сатаев И.К., Фролов С.Б., Тихонова Л.Е. Стабилизация глинистых суспензий водорастворимыми полиакрилонитрильными полиэлектролитами // В кн.: Устойчивость и структурообразование в дисперсных системах. – Ташкент: ФАН, 1977. – С. 257-271.

28 N.Dzhakipbekova, V.Torlanova. Physico- chemical investigation of aqueous solutions and their application as soft medicinal forms. Oriental Journal of Chemistry. ISSN: 0970-020X CODEN: OJCHEG 2019, Vol.35, №(2): Pg.

29 N.Dzhakipbekova, S.Sakibayeva, V.A.Dmitrievsky. Development and research of biologically active drugs and their application as an ointment. V International scientific practical conference “Industrial Technologies and Engineering” dedicated to the 75 th Anniversary of M.Auezov South Kazakhstan State University and 90 th Anniversary of Academician Sultan Tashirbayevich Suleyimenov Holding within 4.0 Industrial Revolution. ICITE – 2018, Shymkent, 2018

30 Навашин С.М., Фомина И.П. Рациональная антибиотикотерапия. 4-е издание. – М.: Медицина, 1991.

31 Государственная Фармакопея СССР: Вып. 2. – 11-е изд., доп. – М.: Медицина, 1989, 400 с.

32 Бартеlemi Б., Крюппа Ж. Огнестойкость строительных конструкций. – М.: Стройиздат, 1985. – 216 с.

33 Торланова Б.О., Анарбаева Р.М. К вопросу о возможности использования новых гидрофильных основ для мазей в антибиотиками // Матер.

1-й итог. науч. конф. молод. учен. Южно-Казахстанской государственной медицинской академии. – Шымкент, 1997. – С. 107-109.

34 Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / пер. с англ. – М.: Мир, 1965. – 216 с.

35 Сатаев И.К. Методические указания к лабораторным работам по коллоидной химии. – Шымкент, 1986. – 35 с.

36 Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. – Л.: Химия, 1979. – 61 с.

37 Шишковский Г.К., Серб-Сербина Н.Н., Урьев Н.Б. и др. Исследование структурообразования в водных дисперсиях бентонитов // Докл. АН СССР. – 1969. – №189(2). – С. 361-362.

38 Щукин Е.Д. Новые исследования физико-химических явлений в процессах деформации и разрушения твердых тел // Успехи коллоидной химии: сб. ст. – М.: Наука, 1973. – С. 159-174.

39 Щукин Е.Д. Лиофильность и самопроизвольное диспергирование // Успехи коллоидной химии: сб. ст. – М.: Наука, 1983. – С. 35-47.

40 Овчаренко Ф.Д., Куковский Е.Г., Ничипоренко С.П. и др. Коллоидная химия палыгорскита. – Киев: АН УССР, 1963. – 120 с.

41 Рид А. Химия кристаллов с дефектами / пер с англ. – М., 1956. – 135 с.

42 Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 351 с.

43 Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н., Ничипоренко С.П. и др. Исследование в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов. – Киев: Наукова думка, 1965. – 178 с.

44 Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. – Киев: АН УССР, 1961. – 291 с.

45 Паулик Ф., Паулик И., Эрдей А. Инструкция по использованию деривагографа. – Будапешт, 1964. – 277 с.

46. Мукольянц В.М., Панков М.А. Влияние полимерных препаратов и гуминовых удобрений на свойства почвы. – В сб.: Полимерные и гуминовые препараты в сельском хозяйстве. – Ташкент: Наука, 2004, с.91-113.

47. Бейнисович Б.С, Кутумова О.Ф, Смолина Л.Б. Влияние способа образования гуматных порошков на водопроницаемость грунтов разного механического состава. – В сб.: Полимерные и гуминовые препараты в сельском хозяйстве. – Ташкент: Наука, 2004, с.159-166.

48 Гирцаенко Г.С., Рудницкая Е.С., Горшков А.И. Электронная микроскопия минералов. – М.: Мир, 1965. – 158 с.

49 Dmitrieva VS, Semenov S.M. Microbiological analysis of antibiotic activity. -M.: Medicine, 1984, 284p.

50 Kashkin P.N, Bezborodov A.M, Elinov N.T. Antibiotics. -M.: Medicine, 1970

51 Pyatkin K.D. Microbiology with virology and immunology. - Moscow: Medicine, 1981, 347 p.

52 Halverson E., Panzer I.P. The chemistry of double bonded functional groups // In book: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. – Ed. 3rd. – NY.: Wiley, 1980. – Vol. 10. – P. 489.

53 Пат. 13675 РК. Огнезащитный вспучивающийся состав для покрытий / Горожанкин И.С., Мальнев В.И., Джакипбеков Е.О.; опубл. 14.11.03.

54 Пат. 14123 РК. Огнезащитный вспучивающийся состав для покрытий / Горожанкин И.С., Мальнев В.И., Джакипбеков Е.О.; опубл. 14.11.03.

55 Kurenkov V.E. Acrylamide Polymers // In book: Handbook of Engineering Polymeric Materials. – London: Marcel Dekker, 1997. – P. 61-72.

56 Мелкозеров В.М., Васильев С.И., Вельп А.Я. и др. Эксплуатационные свойства полимерных сорбентов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: техника и технологии. – 2011. – №4. – С. 369-379.

57 Rybinski W. Surface chemistry in detergency // In book: Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry. – Chichester: Wiley, 2001. – 1120 p.

58 Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 529 с.

59 Смолина Л.Б., Бейнисович Б.С. Водопроницаемость системы лессовый грунт-гуматы натрия. В сб.: Полимерные и гуминовые препараты в сельском хозяйстве. – Ташкент: Наука, 2004, с.152-158.

60 Jonson B., Lindman B., Holmberg K. Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions. – NY.: Willey, 2002. – 562 p.

61 Brackman J.C., Engberts J.B.F.N. Polymer–micelle interactions: physical organic aspects // Chem. Soc. Rev. – 1993. – Vol. 22. – P. 85-92.

62 Патент РК. № 2212 Огнезащитный вспучивающийся состав для покрытий/Астана (45), бюл. №11. Джакипбеков Е.О., Сакибаева С.А, Джакипбекова Н.О, Сатаев М.И, Оразымбетова А.О, Турабек Б.А.; 15.09.2017.

63 Куренков В.Ф. Водорастворимые полимеры акриламида // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №5. – С. 48-53.

64 Ребиндер П.А., Таубман А.Б. Замечания к вопросу об агрегативной устойчивости дисперсных систем // Коллоидный журнал. – 1961. – №23(3). С. 359-361.

65 Пат. 2 148 603 РФ. Антикоррозионное покрытие и способ обработки металлических конструкций / Юркина Л.П., Фришберг И.В. и др.; опубл. 10.05.00. – 8 с.

66 N.O. Dzhakipbekova, L.S. Eshenko, A.N. Isayeva, A.B. Issa. Physical – chemical and colloid-mechanical methods of research of modified polymer reagents of the M-PAA series and their application for obtaining of ointment. News of the academy of sciences of the republic of Kazakhstan JSC «D.V. Sokolsky institute of fuel, catalysis and electrochemistry» Series Chemistry and technology, 2 (434) March-April, 2019, Almaty, NAS RK.

67 Круглицкий Н.Н., Агабальянц Э.Г. Методы физико-химического анализа и промывочных жидкостей. Изд-во «Техника», 1992, с.94-95.

68 Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. –М.: Наука, 1988. – 268 с.

- 69 Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л.: Химия, 1991. – 220 с.
- 70 Спиваков Б.Я. Современные лабораторные методы разделения и концентрирования элементов // Рос. хим. журнал. – 1994. – Т. 38, №1. – С. 7-12.
- 71 Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
- 72 Осипова Е.А., Каменев А.И., Сладков В.Е. и др. Вольтамперометрическое определение Cu (II), Pb(II) и Ca(II) в водных растворах полиэтиленимина с использованием электродов из углеродных материалов // Журнал анал. химии. – 1997. – Т. 52, №3. – С. 273-279.
- 73 Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. – М.: Химия, 1981. – 272 с.
- 74 Parfitt G.D., Rochester C.H. Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface. – NY.: Academic Press, 1983. – 416 p.
- 75 Rosen M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena. – Ed. 2nd. – NY.: Wiley, 1989. – 448 p.
- 76 Куренков В.Ф. Полиакриламидные флокулянты // Соросовский Образовательный журнал. – 1997. – №5. – С. 48-53.
- 77 Лукашенко С.С., Юр А.В., Наширова Т.Н. и др. Системы на основе гидрофобно-модифицированных полиэтилениминов и поверхностно-активных веществ // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70, №3. – С. 351-361.
- 78 Тесленко В.Н. и др. Химические реагенты и термосолеустойчивые буровые растворы. – Ташкент: ФАН, 2007. 199 с.
- 79 Арипов Э.А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. – Ташкент: ФАН. 2001. -251 с.
- 80 Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. – М.: Химия, 1974. – 596 с.
- 81 Ахмедов У.К., Мирзаев А.Т. и др. Потенциометрическое и вискозиметрическое исследование растворов полиамфолитов // Узб. хим. журнал. – 1979. – №3. – С. 74-76.
- 82 Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохиетова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. – М.: АН СССР, 1963. – 334 с.
- 83 Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии, поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
- 84 Фролов Ю.Г., Гродский А.С., Назаров В.В. и др. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
- 85 Баран А.А. Полимерсодержащие дисперсные системы. – Киев: Наукова думка, 1986. – 203 с.
- 86 Полиакриламид / под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1992. – 192 с.
- 87 Kurenkov V.E., Myagchenkov V.A. Acrylamide Polymers // In book: Polymeric Materials Encyclopedia. – Boca Raton (Fla): CRC Press Inc., 1996. – Vol. 1. – P. 79-81

88 Косачева Э.М., Кудрявцев Д.Б., Бакеева Р.Ф. и др. Агрегация в водных системах на основе разветвленного полиэтиленimina и катионных поверхностно-активных веществ // Коллоидный журнал. – 2006. – Т. 68, №6. – С. 784-791.10

89 Забрамный Д.Т., Победоносцева О.И., Победоносцева Н.И., Умаров Т.Ж., Ипатов А.И., Адыгаева В.И. Использование бурых и окисленных углей для нетопливных целей. Сооб.2, Исследование сырья и процесса получения гуматов натрия и аммония. –Ташкент, 1976. 15с.

90 Власюк П.А. Улучшение условий питания растений отходами бурых углей. – В.сб.: Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Харьков: Изд- во Харьковского университета, 1957, №12, с.72-78.

91 Лернер Р.С., Мелехина П.А., Липкес Т.И., Шнапер Б.И. Гуматный реагент для обработки глинистых буровых растворов. ВНИЦ бур.тех.А.С.1159937.

92 Гирина Л.В., Шаранова И.Е., Кинк А.А., Суйц С.А. Механохимический способ получения сульфированных буроугольных гуматов. «Пути переработки углей Украины», Киев, 1988, с.107-115.

93 Арипов Э.А., Хамраев С.С., Сидорова Т.М., Ахмедов К.С. Процессы структурообразования в почвах под влиянием водорастворимых полимеров. К кн.: Физико-химическая механика-почв, грунтов, глин и строительных материалов. – Ташкент: ФАН, 1966. С.99-108.

94 Таубман А.Б., Яхнин Е.Д., Воронков В.А. О кинетике структурообразования и тиксотропных свойствах суспензий кварца как моделей наполненных полимерных систем. В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. – М.: Наука, 1966, с.48-53.

95 Воларович М.П., Лазовская Н.В. Ротационные вискозиметры для исследования реологических свойств дисперсных систем высокомолекулярных соединений и смазки // Коллоидный журнал. – 1966. – Т. 28, №2. – С. 198-213.

96 Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.И., Ничипоренко С.П. и др. Термоустойчивые промывочные жидкости на основе палыгорскита. – М.: Недра, 1970. – 200 с.

97 Дамаскин Б.Б. и др. Практикум по электрохимии. – М.: Высшая школа, 1991. – 287 с.

98 Cannon C.C., Sutherland G.B. The infra-red absorption spectra of coals and coal extracts // Trans. Faraday Soc. – 1945. – Vol. 41. – P. 279-288.

99 Скальская У.Л., Семенаш А.Ф., Ланчинский В.И., Радул Н.М. Применение гидролизованного полиакрилонитрила для стабилизации глинистых растворов// Бурение, 1994, №7, с.18-20.

100 Новое в методах исследования полимеров: сб. переводов и обзоров из иностр. период. литературы / под ред. З.А. Роговина, В.П. Зубова. – М.: Мир, 1968. – 375 с.

101 Воларович М.П., Лазовская Н.В. Ротационные вискозиметры для исследования реологических свойств дисперсных систем высокомолекулярных соединений и смазки // Коллоидный журнал. – 1966. – Т. 28, №2. – С. 198-213.

102 Мартынов Г.А., Лычников Д.С. Исследование механизма устойчивости ион-стабилизированных коллоидов в присутствии поверхностно-активных веществ. –В кн.: Исследование в области поверхностных сил. –М.: Наука, 1967, с.256-269.

103 Торланова Б.О., Анарбаева Р.М., Рысбеков К.К. и др. Исследование возможности использования новых полимерных ПАВ в фармацевтической технологии // Перспективные направления развития химии и технологии ПАВ: матер. республ. науч.-практ. конф. с междунар. уч., посв. 10-летию Независимости РК. – Шымкент, 2001. – С. 65-68.

104 Торланова Б.О., Рысбеков К.К., Сатаев К.И. Разработка и исследование различных лекарственных форм на основе новых синтетических гидрофильных сополимеров // Наука и образование Южного Казахстана. – 2001. – №26. – С. 225-228.

105 Dzhakipbekov E.O., Shingisbayeva Zh A., Dzhakipbekova N.O. et al. The study of physical and chemical properties of the water-soluble polymer reagents and their compatibility with antibiotics // Rasayan J/Chem. – 2020. – Vol. 13, №3. – P. 1417-1423.

106 Dzhakipbekov E.O., Dzhakipbekova N.O., Sakibaeva S.A. et al. The investagion of study of physical and chemical properties of the water solutions of polymers and their application in combination with drugs // Rasayan J/Chem. – 2021. – Vol. 14, №1. – P. 1-8.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Патент

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 4873

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL



(21) 2019/1084.2

(22) 10.12.2019

Қазақстан Республикасы Пайдалы модельдер мемлекеттік тізілімінде тіркеу күні / Дата регистрации в Государственном реестре полезных моделей Республики Казахстан / Date of the registration in the State Register of Utility Models of the Republic of Kazakhstan: 21.04.2020

(54) Конструкцияларды қаптауға арналған өрттен қорғайтын ісінгіш құрам
Огнезащитный вспучивающийся состав для покрытий конструкций
Intumescent fire-retardant composition for structural coatings

(73) Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің "М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті" шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Южно-Казахстанский государственный университет имени М.Ауэзова" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
"M.Auezov South Kazakhstan State University" Republican State Enterprise on the Right of Economic Management of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Джакипбеков Ержан Орманбекович (KZ)
Сакибаева Сауле Абдрақовна (KZ)
Джакипбекова Нағима Орманбековна (KZ)
Сагітова Гузалия Фаритовна (KZ)
Бекжігітова Куляш Асқарбековна (KZ)
Шингісбаева Жадра Атирханқызы (KZ)

Jakipbekov Yerzhan Ormanbekovich (KZ)
Sakibayeva Saule Abdrazakovna (KZ)
Jakipbekova Nagima Ormanbekovna (KZ)
Sagitova Guzaliya Faritovna (KZ)
Bekzhigitova Kulyash Askarbekovna (KZ)
Shingisbayeva Zhadra Atirkhankyzy (KZ)

ЭЦҚ қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed by EDS

Е. Қуантыров
Е. Қуантыров
Y. Kuantyrov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE



2 3 6 3 5 5 5

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ӘДІЛЕТ МИНИСТРЛІГІНІҢ
"ҰЛТТЫҚ ЗИЯТКЕРЛІК МЕНШІК
ИНСТИТУТЫ"
ШАРУАШЫЛЫҚ ЖҮРГІЗУ
КҰҚЫҒЫНДАҒЫ РЕСПУБЛИКАЛЫҚ
МЕМЛЕКЕТТІК КӘСПОРНЫ



РЕСПУБЛИКАНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ НА ПРАВЕ
ХОЗЯЙСТВЕННОГО ВЕДЕНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ»
МИНИСТЕРСТВА ЮСТИЦИИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Мәңгілік Ел даңғылы, ғимарат 57А, т.е.б. 8, Есіл ауданы,
Нұр-Сұлтан қаласы, Қазақстан Республикасы, 010000
Тел: (7172) 62 15 04 62 15 91
<http://www.kazpatent.kz>, e-mail: kazpatent@kazpatent.kz

Проспект Мәңгілік Ел, здание 57А, н.п. 8, район Есіл,
город Нур-Султан, Республика Казахстан, 010000
Тел: (7172) 62 15 04 62 15 91
<http://www.kazpatent.kz>, e-mail: kazpatent@kazpatent.kz

Номер заявки / Өтінімнің нөмірі: №2020/1072.2
Дата подачи заявки / Өтінімнің берілген күні: 30.11.2020

Саинов Абдилла Абибуллаевич
мкр. 18 10, 69, Енбекшинский р-н,
г. Шымкент, 160012
+77077224179
ippv.rm.sksu@gmail.com

ХАБАРЛАМА

(54) Көмкермеге арналған оттан қорғаушы ісінгіш құрам

№2020/1072.2 «Көмкермеге арналған оттан қорғаушы ісінгіш құрам» өтінімі бойынша Қазақстан Республикасының пайдалы модельге патент беру туралы «ҰЗМИ» РМК сараптама ұйымының шешімі қабылданғанын хабарлаймыз.

1. Мемлекеттік қызмет көрсетілетін стандарт (Қағиданың* 1-қосымшасына) талаптарына байланысты мемлекеттік көрсетілетін қызметті алу үшін www.egov.kz «электрондық үкімет» веб-порталы немесе www.newcab.kazpatent.kz жеке кабинеті арқылы келесі құжаттар жіберілуі тиіс:

- қағиданың 2-қосымшасына сәйкес қызмет алушының электрондық цифрлық қолтаңбасымен куәландырылған электрондық құжат нысанындағы өтініш;
 - сенімхаттың электрондық көшірмесі (егер мемлекеттік қызметті көрсетуге өтініш өкіл арқылы берілсе);
 - егер қызмет алушы Қазақстан Республикасының Патент Заңының 26-бабының 1-тармағында көзделген мерзімдерден бұрын мемлекеттік қызметті көрсетуге өтініш білдірсе, мерзімінен бұрын жариялау туралы қолдау хаттың электрондық көшірмесі.
- Егер мемлекеттік қызмет көрсетуге өтініш мерзімдерінен ерте жасалса, мерзімінен бұрын жариялау туралы қолдау хатсыз пайдалы модельге патент беру туралы мәліметтер он екі ай өткенде жарияланады.

2. Заңның** 23-бабының 2-тармағына сәйкес осы хабарлама өтініш берушіге жіберілген күннен бастап үш ай ішінде **33253,92 тенге** мөлшерінде төлем жүргізілуі қажет, соның ішінде ҚҚС. Өткізіп алған мерзімді үш айға қалпына келтіру үшін **31534,72 тенге** мөлшерінде төлем жүргізілуі қажет, соның ішінде ҚҚС.

www.newcab.kazpatent.kz ақпараттық жүйесімен интеграцияланған екінші деңгейдегі банктің төлем шлюзі арқылы жүзеге асырылады.

3. Қағиданың* 10-тармағына сәйкес автордың куәлігі патент беруге өтінімде көрсетілген өнеркәсіптік

УВЕДОМЛЕНИЕ

(54) Огнезащитный вспучивающийся состав для покрытий

Настоящим уведомляем Вас о том, что экспертной организацией принято решение о выдаче патента на полезную модель «Огнезащитный вспучивающийся состав для покрытий» по заявке №2020/1072.2

1. Согласно требованию Стандарта государственной услуги (приложение 1 к Правилам*), для получения государственной услуги посредством веб-портала «электронного правительства» www.egov.kz либо личного кабинета через www.newcab.kazpatent.kz необходимо направить следующие документы:

- заявление в форме электронного документа, удостоверенное электронной цифровой подписью услугополучателя, согласно приложению 2 Правилам*;
 - электронная копия доверенности (если заявление на оказание государственной услуги подается через представителя);
 - электронная копия ходатайства о досрочной публикации, если услугополучатель обращается за оказанием государственной услуги ранее сроков, предусмотренных пунктом 1 статьи 26 Патентного закона Республики Казахстан.
- В случае обращения за государственной услугой ранее их сроков, *без ходатайства* о досрочной публикации, сведения о выдаче патента на полезную модель публикуются по истечении двенадцати месяцев с даты подачи заявки.

2. В соответствии с пунктом 2 статьи 23 Закона** в течение *трех месяцев* с даты направления заявителю настоящего уведомления, необходимо произвести оплату в размере **33253,92 тенге**, в т.ч. НДС. Восстановление пропущенного срока на три месяца возможно при условии соответствующей оплаты в размере **31534,72 тенге**, в т.ч. НДС.

Оплата осуществляется безналичным способом через платежный шлюз банка второго уровня, интегрированного с информационной системой услугодателя www.newcab.kazpatent.kz.

3. В соответствии с пунктом 10 Правил* удостоверение автора выдается заявителю для

(74)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ о выдаче патента на полезную модель

(21) Заявка № 2020/1072.2

(22) Дата подачи заявки 30.11.2020

ПРИОРИТЕТ УСТАНОВЛЕН:

- (22) по дате подачи заявки
 (23) по дате поступления дополнительных материалов от _____ к более ранней заявке № _____
 (66) по дате подачи ранее поданной заявки № _____ от _____
 (62) по дате подачи первоначальной заявки № _____ от _____
 по дате подачи первой заявки в государстве-участнике Парижской конвенции

(31) № приоритетной заявки (32) Дата подачи приоритетной заявки (33) Код страны приоритетной заявки

(85) Дата перевода международной заявки на национальную фазу г.

(86) Регистрационные данные заявки РСТ

(71) Заявитель(и) "М.Әуезов ағындағы Оңтүстік Қазақстан университеті"
 коммерциялық емес акционерлік қоғамы (KZ)
 Некоммерческое акционерное общество "Южно-Казах-
 станский университет имени М.Ауэзова" (KZ)

(72) Автор (ы)

Джакипбеков Ержан Орманбекович (KZ); Сакибаева
 Сауле Абдразақовна (KZ); Джакипбекова Нағима Орман-
 бековна (KZ); Суйгенбаева Алия Жолдасбековна (KZ);
 Иса Азиза Бақытжанқызы (KZ)

(51) МПК

C08L 9/06 (2006.01)

(54) Название полезной
модели

(56)

Огнезащитный вспучивающийся состав для покрытий
 Көмкермеге арналған оттан қорғаушы ісінгіш құрам
 SU 568270 A1, 05.12.1978

На основании пункта 1 статьи 23 Патентного закона Республики Казахстан проверка соответствия заявленной полезной модели условиям патентоспособности, установленным пунктом 1 статьи 7 Патентного закона Республики Казахстан, не проводилась. Патент выдается на риск и под ответственность заявителя.

В результате экспертизы, проведенной в соответствии с пунктом 2 статьи 23 Патентного закона Республики Казахстан, установлено, что заявка относится к объектам, охраняемым в качестве полезных моделей и документы соответствуют установленным требованиям и выдается заключение о выдаче патента на полезную модель.

Подписано ЭЦП:
 Р. Хамитов (начальник управления)
 Т. Бектурганов (Эксперт)

Акты внедрения

Ф.7.07-15

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по ИР и И
ЮКУ им. М. Ауезова

Суллейменов У.С.

« 17 » 06 2022 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор ТОО «Ақ-Жалын»

Мауленов Ш.А.

« 17 » 06 2022 г.

АКТ

M181

22.06.22

внедрения результатов научно-исследовательских работ в производство для технических специальностей

Мы, нижеподписавшиеся представители ТОО «Ақ-Жалын», настоящим актом подтверждаем, что разработанные на основе ГБ НИР-21-04-03 «Разработка и получение полимерных ПАВ для повышения качества покрытий» научных исследований по подразделу «Получение водных растворов ПАВ и исследование их физико-химических свойств» исследователями Южно-Казахстанского университета им. М.Ауезова д.т.н., профессор Джакипбекова Н.О., докторант Джакипбеков Е.О., к.т.н., профессор Сакибаева С.А., к.т.н., доцент Суйгенбаева А.Ж., к.т.н., доцент Жунисбекова Д.А., ст.преподаватель Оразымбетова А.О. на кафедре «Химия и основы химической технологии» в 2021-2022 учебном году внедрены в ТОО «Ақ-Жалын».

Вид внедрения результатов: медные покрытия для восстановления емкости ламельных аккумуляторов, получение высокопористых электродов, декоративных узорчатых пленок, эффект декорирования которых можно усилить методами травления, тонирования и нанесения дополнительных покрытий.

Область и форма внедрения: В оборудование машиностроительной промышленности.

Эффект внедрения: Разработанные медные покрытия для восстановления емкости ламельных аккумуляторов применимы на практике, требуется лишь дополнение реальными данными из ТОО «Ақ-Жалын».

Выводы и предложения: Комиссия сделала вывод об обоснованности научной новизны и практической значимости результатов использования медных покрытий для металлизации диэлектриков с целью дальнейшего применения результатов исследования для получения высокопористых электродов, декоративных узорчатых пленок в машиностроительной промышленности.

Приложение: АКТ испытания (акт апробации)

От вуза

Директор ДАН
PhD, доцент

Назарбек У.Б.

Руководитель НИР
д.т.н., профессор

Джакипбекова Н.О.

Ответственный исполнитель
докторант

Джакипбеков Е.О.

Исполнители:
к.т.н., профессор

Сакибаева С.А.

к.т.н., доцент

Суйгенбаева А.Ж.

к.т.н., доцент

Жунисбекова Д.А.

ст. преподаватель

Оразымбетова А.О.

От предприятия

Главный инженер

Карабаев Ж.М.

Инженер по технике безопасности

Ахметбеков Т.С.

АКТ ИСПЫТАНИЯ (АКТ АПРОБАЦИИ)

Разработанных медных покрытий для металлизации диэлектриков, получения высокопористых электродов, декоративных узорчатых пленок, эффект декорирования которых можно усилить методами травления, тонирования и нанесения дополнительных покрытий для ТОО «Ақ-Жалын» составлен «15» июня 2022 года.

В ТОО «Ақ-Жалын» города Алматы была проведена апробация медных покрытий для металлизации диэлектриков, получения высокопористых электродов, декоративных узорчатых пленок.

В процессе апробации были выполнены следующие работы:

1) Проведен процесс меднения металлов и неметаллических материалов, поверхность которых была активирована с использованием полимерных ингибиторов.

Использование медных покрытий поверхностей деталей выгодно экономически, так как гальваническое меднение позволяет понизить металлоемкость изделий из дорогостоящих металлов.

В случае использования электролитов меднения при нанесении покрытия на более электроотрицательную основу (железо, цинк, алюминий) возникает еще одна очень серьезная проблема - процесс контактного обмена металлов, в результате которого происходит самопроизвольное осаждение меди без внешнего тока с одновременным растворением металла - основы. При этом происходит рост локальных разрушений в металле основы у основания пор, что приводит к нарушению механической связи между основным металлом и покрытием вследствие смыкания некоторых разрушений основы под слоем покрытия. Временной интервал этого процесса зависит от скорости контактного обмена, которая существенным образом определяется кислотностью электролита.

В кислых электролитах меднения скорость контактного обмена меди на железе очень велика, что приводит к неминуемому отслоению осадков, поэтому непосредственное нанесение меди на сталь не применяют. В этом случае осаждение меди проводят на промежуточный слой никелевого покрытия, предварительно нанесенный на покрываемый участок поверхности. При этом следует учитывать, что никелевый подслоя не должен иметь сквозных пор, поскольку их наличие приводит к протеканию процесса контактного обмена под порами и уменьшению адгезии покрытия к стальной основе. Необходимо также иметь в виду, что кислые электролиты меднения вызывают серьезные коррозионные разрушения стали в случае случайного пролива электролита и его контакта с не покрытой поверхностью. Однако, кислые электролиты применяются очень часто, поскольку позволяют получать медные осадки с высокой скоростью и высоким выходом по току. Такие положительные свойства электролитов определяются, в частности, высокой концентрацией ионов меди и наличием сильной кислоты, как буферизирующей добавки.

В химическом машиностроении эти виды защиты металлов применяются очень редко, главным образом для защиты от атмосферной коррозии, повышения износостойкости деталей, улучшения внешнего вида и т.п.

Обработка деталей в комплексных электролитах выполняется за счет комплексных ионов, для них требуется высокая катодная поляризация. Выход по току меньше, что способствует более равномерному осаждению, структура мелкокристаллическая. Используются пирофосфатные, цианидные, аммонийные, триполифосфатные, цитратные и другие растворы.



Рисунок 1. Меднение клеммы аккумулятора.

Активирующая пленка была получена в процессе контактной обработки в растворе соли меди с последующим электроосаждением меди из раствора сульфата меди.

Процесс химического меднения изучался в электролитах состава (г/л):

Сульфат меди - 160;

Серная кислота - 60;

pH= 4,5 - 6.

В присутствии добавки серии МПАА от $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ г/л.

В диапазоне плотностей тока 0,5-4 А/дм² при температуре 25⁰С для меди. Процесс электроосаждения меди проходит хорошо в присутствии полимерных ингибиторов. При этом скорость осаждения практически не зависит от материала основы, на которую нанесено данное покрытие. Получены полублестящие и блестящие медные покрытия. Полимеры рекомендованы в качестве ингибиторов.

2) Проведены дополнительные исследования по установленной схеме, позволившие подтвердить работоспособность полученных теоретически комплексных параметров процесса электроосаждения.

На основе исследования было установлено, что наиболее эффективной является разработанные медные покрытия, основанные в формировании на поверхности диэлектрика медных покрытий с использованием полимерных ингибиторов; установлена ингибиторная способность полимерных реагентов к процессам химического меднения, позволяющая упростить наращивание на эту пленку электропроводного слоя и исключить применение дорогостоящего реагента, обычно используемого для металлизации диэлектрических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Промышленные испытания показали возможность использования медных покрытий для металлизации диэлектриков, получения высокопористых электродов, декоративных узорчатых пленок, эффект декорирования которых можно усилить методами травления, тонирования и нанесения дополнительных покрытий. Полученные результаты позволяют предположить, что разработанные медные покрытия для восстановления емкости ламельных аккумуляторов могут быть внедрены в производство.

Главный инженер ТОО «Ақ-Жалын»

Инженер по технике безопасности



Карабаев Ж.М.

Ахметбеков Т.С.

Процесс химического меднения изучался в электролитах состава (г/л):

Сульфат меди - 160;

Серная кислота - 60;

pH= 4,5 - 6.

В присутствии добавки серии МПАА от $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ г/л.

В диапазоне плотностей тока 0,5-4 А/дм² при температуре 25⁰С для меди. Процесс электроосаждения меди проходит хорошо в присутствии полимерных ингибиторов. При этом скорость осаждения практически не зависит от материала основы, на которую нанесено данное покрытие. Получены полублестящие и блестящие медные покрытия. Полимеры рекомендованы в качестве ингибиторов.

2) Проведены дополнительные исследования по установленной схеме, позволившие подтвердить работоспособность полученных теоретически комплексных параметров процесса электроосаждения.

На основе исследования было установлено, что наиболее эффективной является разработанное медные покрытия, основанные в формировании на поверхности диэлектрика медных покрытий с использованием полимерных ингибиторов; установлена ингибиторная способность полимерных реагентов к процессам химического меднения, позволяющая упростить наращивание на эту пленку электропроводного слоя и исключить применение дорогостоящего реагента, обычно используемого для металлизации диэлектрических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Промышленные испытания показали возможность использования медных покрытий для металлизации диэлектриков, получения высокопористых электродов, декоративных узорчатых пленок, эффект декорирования которых можно усилить методами травления, тонирования и нанесения дополнительных покрытий. Полученные результаты позволяют предположить, что разработанные медные покрытия для восстановления емкости ламельных аккумуляторов могут быть внедрены в производство.

Главный инженер ТОО «Ақ-Жалын»

Инженер по технике безопасности



Карабаев Ж.М.

Ахметбеков Т.С.

Процесс химического меднения изучался в электролитах состава (г/л):

Сульфат меди - 160;

Серная кислота - 60;

pH= 4,5 - 6.

В присутствии добавки серии МПАА от $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ г/л.

В диапазоне плотностей тока 0,5-4 А/дм² при температуре 25⁰С для меди. Процесс электроосаждения меди проходит хорошо в присутствии полимерных ингибиторов. При этом скорость осаждения практически не зависит от материала основы, на которую нанесено данное покрытие. Получены полублестящие и блестящие медные покрытия. Полимеры рекомендованы в качестве ингибиторов.

2) Проведены дополнительные исследования по установленной схеме, позволившие подтвердить работоспособность полученных теоретически комплексных параметров процесса электроосаждения.

На основе исследования было установлено, что наиболее эффективной является разработанные медные покрытия, основанные в формировании на поверхности диэлектрика медных покрытий с использованием полимерных ингибиторов; установлена ингибиторная способность полимерных реагентов к процессам химического меднения, позволяющая упростить наращивание на эту пленку электропроводного слоя и исключить применение дорогостоящего реагента, обычно используемого для металлизации диэлектрических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Промышленные испытания показали возможность использования медных покрытий для металлизации диэлектриков, получения высокопористых электродов, декоративных узорчатых пленок, эффект декорирования которых можно усилить методами травления, тонирования и нанесения дополнительных покрытий. Полученные результаты позволяют предположить, что разработанные медные покрытия для восстановления емкости ламельных аккумуляторов могут быть внедрены в производство.

Главный инженер ТОО «Ақ-Жалын»

Инженер по технике безопасности



Карабаев Ж.М.

Ахметбеков Т.С.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Справка о наличии публикации

КАЗАХСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
ҒЫЛЫМ КОМИТЕТІ
«ҰЛТТЫҚ МЕМЛЕКЕТТІК ҒЫЛЫМИ-
ТЕХНИКАЛЫҚ САРАПТАМА ОРТАЛЫҒЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КОМИТЕТ НАУКИ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ГОСУДАРСТВЕННОЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ»

050026, Қазақстан Республикасы
Алматы қаласы, Бөгенбай батыр көшесі, 221
Тел.: +7 (727) 378-05-09
Email: info@ncste.kz <http://www.ncste.kz>

050026, Республика Казахстан
город Алматы, улица Бөгенбай батыра, 221
Тел.: +7 (727) 378-05-09
Email: info@ncste.kz <http://www.ncste.kz>

№ 2901/15-03-02 от 14.06.2023

НАО "Южно-Казахстанский университет имени М.Ауэзова"

На исх. № 01-06/3425 от 12 июня 2023 года

АО «НЦГНТЭ» предоставляет информацию о наличии публикаций Джакипбекова Ержана Орманбековича в научных изданиях, входящих в международный информационный ресурс Scopus (Elsevier).

«Rasayan Journal of Chemistry» (India), ISSN 0974-1496, годы охвата в Scopus с 2008 года по настоящее время. Предметная область – общая фармакология, токсикология и фармацевтика; общая энергетика; общая химия; общая химическая инженерия; биохимия, генетика и молекулярная биология: биохимия.

Статьи Джакипбекова Е.О.:

1. Dzhakipbekov E.O., Sakibayeva S.A., Dzhakipbekova N.O., Sagitova G.F., Bekzhigitova K.A., Shingisbayeva Zh.A. The investigation of physical and chemical properties of water solutions of polymers and their application in combination with drugs // Rasayan Journal of Chemistry. – 2021. – Vol. 14, Iss. 1. – P. 1-8.

Статья выявлена в базе данных Scopus. В момент ее опубликования в 2021 году журнал «Rasayan Journal of Chemistry» имел CiteScore за 2019 год равный 1,8, и процентиль по общей энергетике – 56; процентиль по общей фармакологии, токсикологии и фармацевтике – 51; процентиль по общей химической инженерии – 46; процентиль по общей химии – 45; процентиль по биохимии – 20.

2. Dzhakipbekov Erzhan, Sakibayeva Saule, Dzhakipbekova Nagima, Tarlanova Botagoz, Sagitova Guzaliya, Shingisbayeva Zhadra. The study of physical and chemical properties of water-soluble polymer reagents and their compatibility with antibiotics // Rasayan Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 13, Iss. 3. – P. 1417-1423.

Статья выявлена в базе данных Scopus. В момент ее опубликования в 2020 году журнал «Rasayan Journal of Chemistry» имел CiteScore за 2019 год равный 1,8, и процентиль по общей энергетике – 56; процентиль по общей фармакологии, токсикологии и фармацевтике – 51; процентиль по общей химической инженерии – 46; процентиль по общей химии – 45; процентиль по биохимии – 20.

**и.о. Председателя
Правления**

Д. Скаков

Исп.: Жандаулетова Ж.Р.

Тел.: 378 08 96

Согласовано

14.06.2023 10:44 Нусипова Жулдыз Аязбековна

14.06.2023 11:47 Мамытбаева Шолпанай Галкиевна

14.06.2023 11:59 Пернекулов Марат Мухтарович

14.06.2023 15:03 Елеукенова Камарсулу Агимедуллиевна







Подписано

14.06.2023 15:05 Скаков Данель Мажинович



Данный электронный документ DOC ID KZSLSG8202310009302B860205 подписан с использованием электронной цифровой подписи и отправлен посредством информационной системы «Казахстанский центр обмена электронными документами» Doculite.kz.

Для проверки электронного документа перейдите по ссылке: <https://doculite.kz/landing?verify=KZSLSG8202310009302B860205>

Тип документа	Исходящий документ
Номер и дата документа	№ 2901/15-03-02 от 14.06.2023 г.
Организация/отправитель	АО "НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ГОСУДАРСТВЕННОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ"
Получатель (-и)	НАО "ЮЖНО-КАЗАХСТАНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.АУЭЗОВА"
Электронные цифровые подписи документа	 <p>Согласовано: Нусипова Жулдыз Аязбековна без ЭЦП Время подписи: 14.06.2023 10:44</p>
	 <p>Согласовано: Мамытбаева Шолпанай Галкиевна без ЭЦП Время подписи: 14.06.2023 11:47</p>
	 <p>Согласовано: Пернекулов Марат Мухтарович без ЭЦП Время подписи: 14.06.2023 11:59</p>
	 <p>Согласовано: ЕлеуKENOVA Камарсулу Агимедуллиевна без ЭЦП Время подписи: 14.06.2023 15:03</p>
	 <p>Акционерное общество "Национальный центр государственной научно-технической экспертизы" Подписано: СКАКОВ ДАНЕЛЬ МШUcgYJ...kWFigT2xG Время подписи: 14.06.2023 15:05</p>
	 <p>Акционерное общество "Национальный центр государственной научно-технической экспертизы" ЭЦП канцелярии: МЭЛКОВА БЕКЗАТ МШVSwYJ...5QsDw/xzQ Время подписи: 14.06.2023 17:15</p>



Данный документ согласно пункту 1 статьи 7 ЗРК от 7 января 2003 года N370-П «Об электронном документе и электронной цифровой подписи», удостоверенный посредством электронной цифровой подписи лица, имеющего полномочия на его подписание, равнозначен подписанному документу на бумажном носителе.