НИЛЭП ОИСИ

Рекомендации

по применению
новых типов
защитно-конструкционных
полимеррастворов
для реставрации
и консервации памятников
и исторических зданий
из камня и бетона

Часть II



Москва 1987

gost.e-ecolog.ru

Научно-исследовательская лаборатория
экспериментального проектирования жилых и общественных зданий
Одесского инженерно-строительного института
(НИЛЭП ОИСИ)

Рекомендации

по применению новых типов защитно-конструкционных полимеррастворов для реставрации и консервации памятников и исторических зданий из камня и бетона

Часть II

Москва Стройиздат 1987

УДК 691.537:72.025.4

Рекомендованы к изданию решением Научно-технического совета НИЛЭП ОИСИ.

Рекомендации по применению новых типов защитно-конструкционных полимеррастворов для реставрации и консервации памятников и исторических зданий из камня и бетона. Ч. П/НИЛЭП ОИСИ. — М.:Стройиздат, 1987. — с.

Содержат общие положения по выбору значения системы нормируемых параметров цвета в стандартной колориметрической системе МКО (Международной комиссии по освещению), а также сведения по подбору пигментов, красителей и их цвето-физические свойства при приготовлении полимеррастворов для реставрационных работ.

Приведена классификация каменных материалов и рассматриваются их физико-механические и колористические характеристики, а также вопросы смешивания и структурообразования полимеррастворов с целью создания иммитирующих композиционных материалов.

Для архитекторов-реставраторов, материаловедов и искусствоведов реставрационных и научно-исследовательских организаций.

Табл. 24, ил. 31.

3203000000 – 214
Р ———————— Инструкт.-нормат., 1 вып. – 127 – 86
047 (01) – 87

©Стройиздат, 1987

ПРЕДИСЛОВИЕ

Вопросы реставрации архитектурных и исторических объектов из камня и бетона требуют совместного решения целого комплекса вопросов, в числе которых наиболее важными являются достижение цветового и фактурного подобия, а также обеспечение совместности работы материалов с различными коэффициентами линейного температурного расширения. Применение композиционных полимерных материалов в виде защитно-конструкционных полимеррастворов (ЗКП) с гибридными матрицами и сложноорганизованным наполнителем позволяет в ряде случаев решать эти задачи.

Настоящие Рекомендации составлены с учетом требования справочно-нормативных документов, регламентирующих проведение реставрационных работ, и являются частью II "Рекомендаций по применению новых типов защитно-конструкционных полимеррастворов для реставрации и консервации памятников и исторических зданий из камня и бетона", выпущенных в 1982 г.

Рекомендации разработаны НИЛЭП ОИСИ и лабораторией композиционных полимерных материалов в строительстве Одесского инженерно-строительного института Минвуза УССР (канд. техн. наук В.А. Лисенко, инж. В.И. Мосяк. Научный руководитель – канд. техн. наук В.А. Лисенко).

В Рекомендациях использованы материалы: НИИ камня и силикатов (Ацагорцян З.А.), ВНИИР (Сизов Б.Т.), УкрНИИпластмасс (Ярошевский С.А.), Государственного Русского музея (Никитин М.К.), Ленинградского филиала института "Спецпроектреставрация" (Афанасьев В.В., Шадрин С.А.), Академии изящных искусств НРБ (Л. Прашков), Болгарской Академии наук (Я. Иванов).

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. Рекомендации разработаны в соответствии с основными нормативными документами по проведению реставрационных работ.

Они уточняют и развивают разделы, касающиеся реставрации и консервации объектов из камня и бетона при помощи полимерных материалов.

1.2. Общей задачей методик реставрации и консервации, приведенных в Рекомендациях, является обеспечения долговечности, исторической и архитектурной достоверности памятника архитектуры с учетом цветовой и фактурной идентичности при условии надежной работы во времени соединяемых материалов и элементов конструкций.

1.3. При реставрации и консервации должна быть достигнута одна или совокупность следующих целей: охрана исторической, познавательной, эстетической или материальной ценности объекта при условии максимального сохранения его подлинности и выразительности.

1.4. Рекомендации распространяются на выполнение работ по реставрации и консервации зданий и памятников из камня и бетона, находящихся в условиях силовых и агрессивных воздействий во II и III климатических районах, а также в подрайонах IУБ, IУВ, IУГ (СНиП 2.01.01-82).

1.5. Положения Рекомендаций следует применять при реставрации и консервации зданий из каменных материалов пород группы гранитов, габбро, мраморов, известняков, доломитов, базальтов, вулканических туфов, а также кирпича и бетона. Вид материала, рисунок, цвет, фактура и т.п. устанавливаются проектом реставрации и утверждаются заказчиком.

1.6. Сушка реставрируемых (облицовываемых) поверхностей должна осуществляться естественным путем. Для просушки отдельных участков допускается использовать временные системы отопления, преимущественно калориферного типа, обогрев при помощи инфракрасного теплового облучения, а также временной вентиляции. Применение открытых жаровен и печей-времянок не допускается.

1.7. Материалы, применяемые при реставрации и консервации (каменные материалы, рецептурные компоненты ЗКП), должны быть проверены

на соответствие требованиям действующих стандартов и технических условий по размеру, виду, качеству и комплектации: при поступлении на склад; при несоблюдении условий хранения; при нарушении целостности упаковки или маркировки, по истечении гарантийного срока хранения (для ЗКП), перед производством работ.

2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. По происхождению природные камни классифицируют следующим образом:

изверженные породы: глубинные – породы группы гранитов (граниты, гранодиориты, диориты, сиениты, граносиениты и др.) и группы габбро (габбро, лабрадориты и др.); излившиеся – породы группы базальтов (базальты, андезито-базальты, андезиты, дациты, диабазы и др.); обломочные спекшиеся – вулканические туфы;

осадочные породы: химические осадки (гипс, некоторые известняки, известковые туфы – травертин, доломит, кварцит, мраморный оникс); органогенные (некоторые известняки, ракушечники, опоки); обломочные сцементированные (конгломерат, брекчия, песчаник и др.);

метаморфические породы – мраморы, кварциты, гнейсы и др.

2.2. Природные камни по химическому составу представляют собой в основном силикаты или карбонаты. Изверженные породы (силикатного состава) в зависимости от содержания двуокиси кремния SiO_2, разделяют на пять групп: ультраосновные (менее 40%), основные (40–52%), средней основности (52–65%), кислые (65–75%) и ультракислые (более 75%).

По основной петрографической характеристике камни делят на кристаллические, состоящие из кристаллических зерен различных минералов, аморфные – стекловатные и промежуточного типа – частично кристаллизованные. По величине кристаллических зерен породы условно делят на крупнозернистые, среднезернистые и мелкозернистые.

По твердости, трудоемкости добычи и обработки природные камни подразделяют условно на твердые (граниты, габбро, базальты, кварциты), средней твердости (мраморы, известняки, туфы) и мягкие (гипсовый камень, мягкие известняки и туфы).

Природные камни классифицируют на легкие (стеновые с плотностью до 2200 кг/м^3, сравнительно просто поддающиеся машинной распиловке (пильные камни), и тяжелые с плотностью более 2200 кг/м^3.

В зависимости от назначения природные камни, применяемые в строительстве в виде штучных изделий, делятся на две основные категории: стеновые и облицовочные.

2.3. Для стенового камня главными качественными признаками являются легкость и малая теплопроводность, которые обеспечиваются при наличии достаточной его пористости, а для облицовочного – декоративность и долговечность. Последний признак важен только для камней, применяемых в наружной облицовке, поэтому облицовочные камни следует подразделять еще на камни для наружной и для внутренней облицовок (отделок).

К облицовочным относятся также камни, применяемые для настилки полов, площадок и ступеней. Основным требованием, предъявляемым к ним, является сопротивление истиранию. К этой разновидности примыкают камни бортовые и брусчатка.

2.4 Применяемые в строительстве каменные породы в некоторых случаях являются одновременно и стеновыми, и облицовочными (вулканические туфы, известняки, породы группы базальтов). В других случаях имеем дело с исключительно облицовочными камнями (граниты, диориты, сиениты, лабрадориты, габбро, мраморы, кварциты и др.) или даже с камнями, пригодными в основном только для внутренней облицовки (цветные мраморы, гипсовый камень и др.).

В дальнейшем характеристики облицовочных камней даны по группам пород.

Для удобства все породы облицовочного камня сведены в 7 групп: гранитов, габбро, мраморов, известняков и доломитов, бальзатов, вулканических туфов, прочих пород.

ПОРОДЫ ГРУППЫ ГРАНИТОВ

2.5. К породам группы гранитов отнесены изверженные глубинные (интрузивные) породы полнокристаллической структуры кислого и среднего химического состава: гранит, гранодиорит, диорит, сиенит, кварцевый диорит и др. Эти породы образовались из раскаленной магмы при внедрении ее в земную кору в условиях медленного остывания каменного расплава и его кристаллизации под давлением.

Породы группы гранитов целиком состоят из кристаллов (зерен) различных минералов, крепко сцепленных без какого-либо вяжущего вещества. Они весьма плотны, прочны, поддаются полировке и имеют красивую, чаще всего массивную текстуру.

2.6. Гранит состоит из полевого шпата (ортоклаз и плагиоклаз) – 40–60%, кварца – 20–40% и железо-магнезиальных минералов (слюда, реже амфибол и очень редко пироксен). В зависимости от содержания в граните цветного минерала выделяют биотитовые, роговообманковые, пироксеновые и другие граниты. Вредными примесями являются сульфиды (пирит, халькопирит), окисление которых вызывает появление ржавых пятен и местных разрушений. Цвет гранита большей частью серый, розовый или красный, встречается также зеленоватый и желтоватый гранит.

Диорит состоит главным образом из полевого шпата (плагиоклаз и ортоклаз) и роговой обманки. Кварц отсутствует или содержится в незначительном количестве (кварцевый диорит). Цвет диорита серый и зеленовато-серый.

Гранодирит по минералогическому составу занимает среднее место между гранитом и диоритом.

Кварцевый монцонит содержит плагиоклаз, ортоклаз, кварц, роговую обманку, биотит. Цвет от светло- до темно-серого.

Сиенит содержит те же минералы, что и гранит за исключением кварца. Цвет его более светлый. При содержании в сиените 8–12% щелочей он называется щелочным, а при еще большем содержании – нефелиновым.

Рисунок пород группы гранитов, выявляемый при полировке, не отличается разнообразием, он обусловлен скоплением темно-цветных минералов или полевых шпатов и кварца. Наиболее ценными в декоративном отношении являются цветные породы крупнозернистого и порфировидного строения.

По величине зерен различают три структуры пород группы гранитов: мелкозернистую до 2 мм, среднезернистую – от 2 до 5 мм, крупнозернистую – сверх 5 мм. Чем меньше величина зерен, тем больше прочность и долговечность породы. Строение этих пород чаще всего равномернозернистое, нередко встречаются порфировидные и полосчатые разновидности. По химическому составу породы группы гранитов (табл. 1) делятся на: кислые с содержанием SiO_2 более 65% (граниты, кварцевые диориты, плагиограниты); средние с содержанием SiO_2 от 65 до 52% (сиениты, диориты, кварцевые монцониты, гранодиориты).

Кислые породы обычно содержат значительное количество кварца, породы же среднего состава содержат его в небольшом количестве. Чем больше кварца, тем больше твердость породы и тем труднее он обрабатывается.

ПОРОДЫ ГРУППЫ ГАББРО

2.7. В эту группу входят изверженные глубинные породы основного и среднего химического состава (с содержанием SiO_2 от 42 до 56%), а именно: габбро, лабрадорит, габбро-лабрадорит, габбро-анортозит, монцонит, тенценит и др. (см. табл. 1).

Габбро содержит основной плагиоклаз, пироксен, роговую обманку и биотит. Цвет темно-серый или черный.

Таблица 1

Породы	Содержание компонентов, %								Потери при прокаливании
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O+Na_2O	SO_3	
Породы группы гранитов									
Кислого состава:									
среднее	70,43	0,61	15,04	1,78	0,93	2,36	6,32	1,23	0,71
наименьшее	65,18	Следы	12,15	0,3	0,04	0,4	2,15	Следы	0,14
наибольшее	78,4	1,65	18,23	5	2,55	3,69	8,4	1,76	3,63
Среднего состава:									
среднее	61,42	0,87	16,92	4,36	2,47	4,96	6,57	0,15	1,08
наименьшее	57,96	Следы	15,02	2,27	1,22	3,28	4,56	Следы	0,28
наибольшее	64,79	1,55	20,14	9,58	3,73	7,3	9,6	0,29	1,34
Породы группы габбро									
Среднего состава:									
среднее	54,34	2,54	20,54	3,89	4,49	7,18	4,37	0,25	0,74
наименьшее	52,5	Следы	13,4	1,51	1,04	0,55	0,7	0,05	0,29
наибольшее	56,47	3,55	26,77	10	9,11	10,91	5,6	0,49	1,2
Основного состава:									
среднее	48,75	1,72	16,08	5,75	5,31	9,99	4,03	0,47	1,38
наименьшее	41,62	0,42	11,36	2,03	2,37	7,6	2	Следы	0,04
наибольшее	51,94	3,35	24,58	11,74	13,03	14,49	6,75	0,64	3,57

Лабрадорит является одним из разновидностей габбро, в котором плагиоклаз представлен минералом лабрадор. Отличают темные, почти черные и светлые лабрадориты. Они обладают синеватым или зеленоватым оттенком и ирризацией, т.е. свойством образовывать радужные отсветы на полированной поверхности. Ирризация вызывается включением титанистого железняка в кристаллы лабрадора. Чем больше ирризирующих кристаллов, тем выше декоративность породы (число их иногда доходит до 1000–2000 на 1 $м^2$ поверхности).

Тешенит состоит наполовину из минералов пироксена (титанавгита) и амфибола (барневинита) и содержит в существенных количествах зональный плагиоклаз и анальцим. Цвет от серого до темно-серого.

ПОРОДЫ ГРУППЫ МРАМОРОВ

2.8. Породы группы мраморов принадлежат к метаморфическим горным породам. Они образовались из известняков, подвергшихся видоизменению в результате тектонических движений земной коры под действием высокого давления и температуры. По химическому составу мраморы близки к известнякам. Разница их в петрографической характеристике: мраморы раскристаллизованы и состоят в основном из зерен кальцита той или другой крупности. Вследствие кристаллической зернистой структуры мраморы хорошо полируются.

2.9. В строительстве под мраморами подразумевают не только собственно мраморы в петрографическом смысле, представляющие собой полнокристаллические породы, но и неполностью кристаллизованные или скрытокристаллические известняки, поддающиеся полировке. Вообще под названием мраморов объединяют все полирующиеся породы карбонатного состава мраморовидные известняки и доломиты, мраморный оникс, мраморный конгломерат и др. Более правильно их называть породами группы мраморов.

2.10. По цвету породы группы мраморов разделяют на два вида: белые, серые и цветные. К последним относят розовые, желтые, голубоватые, коричневые, красные, черные и др. Цветным мраморам свойственны неоднородность цвета, а также наличие прожилковой окраски, придающей мрамору каждого месторождения свой характерный рисунок. Мраморные конгломераты отличаются пестроцветностью. В мраморном ониксе ценится его просвечиваемость.

По величине зерен различают мелко-, средне- и крупнозернистые мраморы с крупностью зерен соответственно до 0,25 0,25–1 и более 1 мм. Наибольшей прочностью и долговечностью обладают мелкозернистые мраморы.

По данным химического анализа 30 месторождений пород группы мраморов, их состав колеблется в следующих пределах (табл. 2).

Таблица 2

Породы	Содержание компонентов, %						
	CaO	MgO	Потери при прокаливании	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3
Мрамор:							
среднее	52,73	1,85	41,96	2,64	0,94	0,31	0,17
наименьшее	30,67	0	36,66	0	0	0	0
наибольшее	56,5	19,48	44,32	33,12	3,93	1,25	1,6
Мраморизованный известняк:							
среднее	53,51	0,36	41,61	3,27	1,17	0,51	0,48
наименьшее	51,98	0	36,48	0,15	0,6	0,02	0
наибольшее	54,86	1,1	44,07	9,72	3	1,16	1,5
Мраморный оникс и конгломерат:							
среднее	52,2	1,3	42,82	0,72	2,43	–	–
наименьшее	48,44	0,59	42,7	0,23	0,53	–	–
наибольшее	54,65	2,14	42,95	1,60	3,65	–	–

2.11. К группе мраморов можно отнести также тяжелые разновидности травертинов – известковых туфов, принимающих полировку. Они образовались в виде осадков углекислых источников, поэтому имеют ограниченное распространение. Травертин с крупными порами, образующими рисунок, вытянутый в одном направлении, имеет высокое декоративное качество. Легкие же разновидности известковых туфов представляют собой хороший стеновой материал.

ИЗВЕСТНЯКИ И ДОЛОМИТЫ

2.12. Известняки относятся к осадочным породам и состоят в основном из карбоната кальция. По генетическим признакам известняки делятся на два типа – хемогенные и органогенные. Первые являются химическими осадками, вторые – скоплениями панцирей мелких и мельчайших морских животных и окаменелых растений Минералогически известняки редко бывают чистыми. Все они кроме кальцита содержат разное количество полевых

шпатов, авгитов, роговых обманок и более всего кварца, а также глинистых примесей. Иногда встречаются также известняки в смеси с вулканическими выбросами.

Так называемые пильные известняки, применяемые широко в качестве стенового материала, отличаются сравнительной чистотой состава. На их пильные свойства оказывает существенное влияние содержание зерен посторонних твердых минералов, в частности кварца. Общим для пильных известняков является их значительная пористость, наличие контактового цемента, развитого в пунктах соприкосновения зерен.

Известняки имеют белый цвет, во многих случаях с различными оттенками: кремовым, желтоватым, сероватым, буроватым и др. В качестве облицовочного камня предпочтение отдается светлым разновидностям. Пористость и размер пор известняков колеблются в широких пределах. По внешним признакам различаются плотные, мелкопористые, крупнопористые, ноздреватые и пещеристые разновидности. Для наружных стен без штукатурки обычно применяются плотные и мелкопористые разновидности.

2.13. По структуре различаются следующие основные типы известняков: оолитовые, ракушечные, нуммулитовые, мшанковые и детритусовые.

Оолитовые известняки – грубозернистые породы с ясно видными оолитами и бобовинами диаметром от 0,2 до 1–2, иногда 3 мм. Величина оолитов обычно хорошо выдержана в каждом месторождении. Цемент, образованный за счет раскристаллизации периферических участков оолитов, преимущественно контактовый. Основная составляющая породы – оолиты концентрически скорлупового строения, внешне округлые и эллипсоидальные. Оолитовые агрегаты сложены преимущественно микрокристаллическим кальцитом и реже арагонитом. Этот тип известняка по происхождению является химическим осадком, в отличие от всех остальных, представляющих собой органогенные породы. Оолитовые известняки и их разновидности представлены в месторождениях пильного камня и использованы в постройках Молдавской ССР, юга УССР.

Ракушечные известняки, или известняки-ракушечники, представляют собой породу, состоящую из раковин моллюсков или их обломков различной крупности, скрепленных известковым или известково-глинистым цементом. Порода сложена из кальцита от скрытокристаллической до крупнокристаллической структуры с некоторым содержанием пелитового вещества, а также посторонних минералов – кварца и плагиоклаза в количестве 1–10%. Ракушечные известняки широко распространены во многих районах СССР.

Нуммулитовые известняки получили свое название в связи с нахождением в них раковин нуммулитов, по форме напоминающих монету, и представлены несколькими разновидностями. Одна из них встречается в виде грубого неоднородного известняка, сложенного крупными раковинами нуммулитов и детритусовым материалом, заполняющим пространство между ними. Противоположной разновидностью является однородный мелкодетритусовый, сравнительно мягкий известняк. Имеются и промежуточные разновидности. Месторождения нуммулитовых известняков находятся в Крыму.

Мшанковые известняки сложены колониями мшанок, срепленных известковым цементом с примесью глинистого вещества. В зависимости от степени перекристаллизации, иногда – окремнения, а также от количества глинистого материала меняются свойства породы. Слоистость выражена неясно и обычно проявляется лишь при процессах выветривания. Основные месторождения мшанковых известняков расположены в Крыму (Инкерманское и Бодракское).

Детритусовые известняки внешне грубозернистые, сильно пористые породы неоднородного состава, состоящие из микрофауны. Цементирующее вещество контактового типа состоит из мелкокристаллических зерен доломита. Вследствие малого количества цемента известняк сильно пористый.

2.14. К известнякам примыкают известковые туфы, отличающиеся своим происхождением. Они образовались в виде осадков углекислых источников (холодных и термальных).

В химическом составе известняков преобладает карбонат кальция, содержание которого в большинстве случаев колеблется в пределах 80–99%. В пильных известняках содержание $CaCO_3$ составляет в среднем около 95%. Остальные компоненты – карбонат магния (обычно 1–5%) и нерастворимый остаток. Содержание серы в пересчете на SO_3 обычно незначительно – от нуля до 0,5%.

Доломиты относятся к осадочным породам и состоят в основном из двойного карбоната кальция и магния – $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Встречаются доломитизированные известняки, состоящие из кальцита и доломита с переменным химическим составом.

ПОРОДЫ ГРУППЫ БАЗАЛЬТОВ

2.15. В процессе вулканических извержений излившиеся на земную поверхность лавовые потоки после застывания образовали так называемые эффузивные горные породы, среди которых наибольшее распространение имеют базальты и близкие к ним породы – андезиты, дациты, диабазы, а также промежуточные разновидности – андезито-базальты, андезитодациты и другие, которые объединены под общим наименованием пород группы базальтов.

Базальты имеют основной химический состав. Структура большей частью равномерно-зернистая (микролитовая), иногда порфировая.

В нормальных базальтах главным компонентом является основный плагиоклаз, содержание которого колеблется от 50 до 65%. По значимости второе место занимает моноклинный пироксен. Содержание оливина непостоянно – в некоторых случаях он или отсутствует, или присутствует в незначительном количестве. Вулканическое стекло в нормальных базальтах обычно содержится в небольших количествах, но иногда в значительных, что меняет структуру породы.

В составе мелано-базальтов плагиоклаз отсутствует или содержится в незначительном количестве. Они состоят главным образом из оливина, пироксена, роговой обманки и вулканического стекла.

2.16. По структурным и другим петрографическим признакам и по относительной прочности базальты подразделены на четыре типа (от более прочных к менее прочным):

I – мелкокристаллический базальт без содержания стекла или с незначительным его содержанием. Беспорядочно расположенные игольчатые микролиты плагиоклаза шириной 0,01–0,02 мм, длиной 0,1–0,2 мм образуют решетчатую систему с угловатыми промежутками, заполненными железомагнезиальными минералами. В количественном отношении преобладают плагиоклазы. Вулканическое стекло наблюдается лишь в виде тонких пленок между кристаллическими компонентами. Порфировые вкрапленники имеют спорадический характер;

II – среднекристаллический базальт с малым содержанием стекла. Преобладающие размеры плагиоклаза: ширина 0,03–0,1 мм, длина 0,1–0,3 мм. Микролиты таблитчатые, отношение ширины к длине колеблется в пределах 1:3–1:4. Содержание вулканического стекла до 10%;

III – кристаллический базальт (долериты, долеритовые базальты без содержания стекла) и неравномернозернистый базальт со значительным содержанием стекла.

Размеры кристаллических компонентов более 0,3 мм. Долеритовые базальты характеризуются полнокристаллической структурой с размерами кристаллов 0,3–0,4 мм. Долериты отличаются еще большими размерами кристаллов плагиоклаза – 0,5–1 мм и более. Форма кристаллов таблитчатая. Порфировые выделения как в долеритах, так и в долеритовых базальтах почти отсутствуют. Промежутки между кристаллами плагиоклаза заполнены цветными минералами.

Неравномернозернистый базальт состоит из микролитов двух поколений. Микролиты первого поколения имеют таблитчатую форму и в большинстве случаев не соприкасаются друг с другом; они разобщены мелко- и скрытокристаллическими образованиями второго поколения, которые

Таблица 3

Породы	Содержание компонентов, %								Потери при прокаливании
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O+Na_2O	SO_3	
Закавказье									
Базальты (нормальные)	51,58	1,3	19,55	8,91	5,4	9,06	4,6	0,21	0,44
	47,7–54,6	0,71–2,04	16,64–23,6	4,43–12,36	3,39–7,22	6,56–10,82	2,23–6,09	0–0,68	0–1,63
Меланобазальты	43,66	1,03	15,56	10,54	8,81	12,42	4,23	0,16	2,75
	43,11–44,51	0,93–1,11	14,32–16,91	9,67–11,26	6,39–10,81	11,87–13,15	2,73–6,6	Следы– 0,48	1,21–5,04
Андезитобазальты	57,8	1,16	19,95	7,16	4,48	7,01	6,51	0,19	0,61
	54,16–60,28	0,62–2,75	16,18–24,85	5,84–8,6	2,5–5,67	5,6–8,31	6,38–6,68	0,08–0,43	0,19–0,94
Андезиты	60,9	0,57	18,1	5,7	2,08	5,32	6,53	0,13	0,4
	60,28–61,52	0,53–0,62	17,55–18,66	6,24–6,16	1,65–2,5	5,04–5,6	6,38–6,68	0,01–0,26	0,19–0,6
Дацит	67,45	0,29	18,67	1,93	0,85	3,44	4,96	0,47	1,33
Дальний Восток									
Базальты	47,73	1,48	15,79	5,98	7,04	7,9	3,93	0,07	1,88
	43,63–50,62	1,06–2,01	14,56–16,82	3,36–7,36	5,24–8,68	6,51–9,19	2,94–4,67	0,01–0,24	0,86–3,04
Андезитобазальты	53,95	1,23	16	4,17	5,55	6,51	4,02	0,07	1,13
	50,70–55,86	0,60–1,83	14,28–18,09	2,59–5,68	3,64–8,75	5,44–8,03	2,98–5,06	0,02–0,24	0,44–1,83

Примечание. Над чертой приведены средние показатели, под чертой – колебания.

склеены вулканическим стеклом и образуют базис. Содержание вулканического стекла колеблется от 10 до 50%;

ГУ – скрытокристаллический базальт с порфировыми выделениями (мелано–базальт). Основная масса настолько тонкозерниста, что минеральные индивиды неразличимы. Количество порфировых выделений колеблется в широких пределах – от нескольких процентов до 25–35% и более. По сравнительно низкой прочности к этому типу базальтов примыкают стекловато-порфировые базальты (гиалобазальты). Вулканическое стекло в них составляет основной фон породы, в которой погружены редкие кристаллы плагиоклаза и цветных минералов.

Цвет базальтов темно-серый, синеватый или черный. Базальты обычно представляют собой плотные и высокопрочные породы, но имеются и пористые разновидности, мелкопористые и крупнопористые – вплоть до шлаковидных.

Андезиты относятся к породам средней кислотности. Структура порфировая с вкрапленниками различных размеров, доходящих до 5 мм. Последние представляют собой зерна плагиоклаза, пироксена и роговой обманки, а в некоторых случаях биотита и апатита. Основная масса породы состоит из микролитов плагиоклаза и других минералов, погруженных в вулканическое стекло. Содержание последнего иногда превалирует над кристаллической частью. Цвет андезитов серый и темно-серый. По плотности и прочности они уступают базальтам.

Дациты отличаются от описанных выше пород более кислым составом. В их состав входят, кроме указанных выше минералов и вулканического стекла, также зерна кварца. Цвет дацитов светло-серый и серый.

Переходные породы – андезито-базальты и андезито-дациты – разнообразны по составу.

Диабазы являются древними аналогами базальтов и соответствуют им по химическому составу. Они состоят обычно из лабрадора и авгита, иногда оливина; структура офитовая. Цвет темно-серый или зеленовато-черный. Плотные, высокопрочные породы.

Для характеристики колебаний химического состава пород группы базальтов приведены данные по месторождениям (табл. 3).

Как видно из приведенных данных, нормальные базальты и меланобазальты относятся к основным породам, они содержат 42–52% SiO_2. Андезито-базальты и андезиты представители средних по кислотности пород: содержание SiO_2 в них находится в пределах 52–65%. Дациты – породы кислые.

Кислотостойкость базальтов и андезитов колеблется в пределах 95,6–96,9%.

ВУЛКАНИЧЕСКИЕ ТУФЫ

2.17. Вулканические туфы являются пористыми каменными породами, состоящими из сцепленных друг с другом обломочных продуктов вулканических выбросов.

Наилучшими показателями обладают спекшиеся или сваренные вулканические туфы, образованные из отложений раскаленного и насыщенного газами мелкообломочного (пирокластического) материала или вспученной лавы без присутствия постороннего цемента. Туфы Армении принадлежат к категории спекшихся, в отличие от сцементированных, в которых вулканический обломочный материал скреплен природным цементом различного состава.

2.18. На основе обобщения материалов по изучению состава и петрографических характеристик, а также физико-механических, физико-химических и других свойств вулканических туфов Армении приводится следующая их классификация: анийский, артикский, ереванский, бюроканский, фельзитовый. По возрасту образования первые четыре типа туфа относятся к четвертичному периоду, последний – к третичному.

2.19. **Цвет и внешний вид.** Туфы анийского типа имеют желтый или оранжевый цвет, мелкопористы. В туфовой массе выделяются светлые пемзовые включения.

Туфы артикского типа, называемые также туфолавами, в основном имеют фиолетово-розовый и розоватый цвет с различными оттенками. Характерно наличие в них пемзо-шлаковых гнезд темного цвета, вытянутых в одном направлении. Наряду с мелкой пористостью наблюдаются и видимые простым глазом поры, а иногда и раковины. Поры вытянуты и придают камню струйчатый вид.

Туфы ереванского типа равномерно мелкопористы. Характерен комплекс цветов по вертикальному разрезу туфового пласта: красный различных оттенков в верхней зоне, постепенно переходящий в коричневый и черный к низу пласта. В туфовой массе простым глазом наблюдаются мелкие кристаллические включения светлых тонов и обломки пород.

Туфы бюроканского типа отличаются пятнистостью: смоляно-черные пятна сплюснутого вулканического стекла на розовато-красном (малиновом) фоне мелкопористой туфовой массы. В нижней части вертикального разреза пласта основной розовато-красный цвет переходит в черный. Наблюдается много включений обломков пород.

Фельзитовые туфы окрашены преимущественно в светлые тона: зеленовато- или синевато-белый, кремовый, розовый и другие, иногда с узорами. Они внешне однородны, плотны (тонкопористы).

2.20. Структура и текстура. По количественному соотношению включений (вулканического стекла, минералов и обломков пород) и основной кластической (обломочной) массы характерны следующие структуры: витрокластическая (туф анийского типа), витро-кристаллокластическая (туф артикского типа), кристалло-лито-витрокластическая (туф ереванского типа), витро-кристалло-лито-кластическая (туф бюроканского типа), порфировая (туф фельзитовый).

2.21. Основная масса туфов анийского типа представляет собой флюидально-пенистое вулканическое стекло с волокнистой и пузырьковой структурой. В туфах артикского типа основная масса пепловая и флюидально-пенистая, мелкопористое вулканическое стекло на больших глубинах частично кристаллизовано. Туфы ереванского типа имеют явно кластическую, пепловую основную массу с характерными формами частиц пепла – серповидными, червеобразными и др. Туфы бюраканского типа по основной массе мало отличаются от туфов ереванского типа, однако форма частиц пепла здесь менее определенна. Основная масса фельзитовых туфов микрофельзитовая, состоящая из тончайшего вулканического стекла с такими же тонкими зернами кварца, полевого шпата, хлорида и глинистого вещества.

2.22. Кристаллические включения минералов в четвертичных вулканических туфах однотипны – это главным образом плагиоклаз и пироксен. Плагиоклаз в туфах анийского типа представлен андезином, в туфах артикского типа принадлежит к ряду андезин-олигоклаз, а в туфах ереванского и бюраканского типов к ряду андезин – лабрадор. Зерна плагиоклаза в большинстве оплавлены и проплавлены вулканическим стеклом, вследствие чего имеют изъеденные очертания, иногда клочкообразны. Размеры зерен плагиоклаза колеблются в пределах 0,01–4 мм, в среднем 0,8 мм. Содержание плагиоклаза в туфах ереванского типа в среднем 12%, в других типах туфов – меньше. В фельзитовых туфах наблюдается плагиоклаз, калиевый полевой шпат, кварц, гидроокислы железа.

2.23. Обломки инородных пород в четвертичных туфах принадлежат к эффузивным. Размеры обломков колеблются от 0,01 до 5 мм, а иногда (особенно в туфах бюраканского типа) доходят до 2–3 см. В фельзитовых туфах обломки пород встречаются реже, и их размеры гораздо меньше. Кроме эффузивных пород, среди них присутствуют и осадочные.

2.24. Включения вулканического стекла в отчетливой форме наблюдаются во всех четвертичных туфах. В туфах анийского типа в виде крупных включений пемзы, артикского типа – в виде пемзошлаковых гнезд, ереванского типа – мелких включений пористого или сплошного стекла, бюраканского типа – больших включений сплошного стекла. В фельзитовых туфах отчетливых включений вулканического стекла не наблюдается, но имеют место изменения самой туфовой массы, а именно: частичная карбонатизация, лимонитизация, каолинитизация, окварцевание.

Таблица 4

Типы туфов	Содержание компонентов, %								Потери при прокаливании
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	$K_2O + Na_2O$	SO_3	
Анийский	67,83	0,15	14,97	3,3	0,38	3,09	6,71	0,45	3,17
	66,15–68,99	0,05–0,25	14,05–15,6	2,33–4,8	0,02–0,73	2,03–4,7	6,19–7,23	0,4–0,51	1,93–4,32
Артикский	65,15	0,67	19,96	4,2	1,42	3,11	7,95	0,51	0,71
	64,44–67,88	0,5–0,91	15,41–17,74	3,13–5,07	0,82–2,3	1,45–4,2	7,06–9,06	0,08–0,98	0,22–1,01
Ереванский	63,27	0,76	17,48	4,20	1,56	3,68	6,88	0,33	2,35
	60,94–65,53	0,49–1,2	12,95–22,04	2,26–8,02	0,22–2,72	2,64–4,97	4,25–9,84	0–1,07	0,85–3,47
Бюраканский	61,36	0,9	17,20	5,43	1,84	4,24	7,50	–	1,74
	57,2–64	0,66–1,06	14,3–18,85	3,49–9,51	1,6–2,12	2,86–7,08	6,1–9,04		0,32–4,06
Фельзитовый	64,66	0,44	16,69	4,62	1,33	3,3	5,15	0,49	6,12
	49,3–73,24	0,18–0,88	12,52–22,76	1,95–10,74	0,12–3,5	0,59–7,4	0,65–9,66	0–1,51	1,11–12,2

Примечание. Над чертой приведены средние показатели, под чертой – колебания.

Химический состав вулканических туфов Армении различных типов приведен в табл. 4.

По данным химических составов вулканические туфы Армении в основном являются производными дацитовой и андезито дацитовой лавы.

Кислотостойкость вулканических туфов довольно высокая: туфов анийского типа 94,18%, артикского – 93,98%, ереванского – 92,60%, бюраканского – 93,58%, фельзитового – 79,67%.

2.25. Вулканические туфы других районов СССР мало изучены. В большинстве они отличаются от туфов Армении своим более древним происхождением, измененностью состава, зачастую рыхлостью или сильной трещиноватостью.

Наиболее известны туфы Западной Украины (Закарпатье), которые по составу и свойствам приближаются к фельзитовым туфам Армении.

ПРОЧИЕ ГОРНЫЕ ПОРОДЫ

2.26. Гипсовые породы – гипсовый камень (гипс) и ангидрит – относятся к осадочным породам химического происхождения. По составу гипсовый камень представляет собой водную сернокислую соль кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, а ангидрит – безводную сернокислую соль кальция $CaSO_4$. Эти породы являются сырьем для производства гипсовых вяжущих, но применяются также в качестве облицовочного материала. Они представляют собой мягкие породы кристаллического строения белого, голубого, розового и других цветов, хорошо полируются.

Кварциты принадлежат к метаморфическим породам, образовавшимся из кварцевых песчаников под действием высокой температуры и давления. Они представляют собой массивную, в некоторых случаях слоистую, мелко- и среднезернистую породу, состоящую из зерен кварца, сцементированных кремнеземом. В химическом составе содержание SiO_2 доходит до 98%. В зависимости от незначительных примесей окислов металлов цвет кварцита бывает серый, желтоватый, красноватый и белый. Кварциты хорошо полируются.

Песчаники – осадочные горные породы различного состава, обычно состоят из кварцевых песков, скрепленных природными цементами – кремнистым, кальцитовым, железистым, гипсовым или глинистым. Цвет песчаников – желтый, серый, красный.

Сланцы – метаморфические породы, состоящие из мельчайших зерен кварца, слюды, хлорита, окислов железа и углистых веществ. При большом количестве слюды цвет сланцев темно-серый с серебристым оттенком, при повышении содержания углистого вещества – черный, бархатистый; примесь хлорита дает зеленые оттенки, а окислов железа – бурые. Сланцы из-за параллельной ориентировки слюды обладают свойством раскалываться на тонкие плиты.

2.27. Основные физико-механические свойства камней по месторождениям приведены в табл. 5.

3. ОСНОВЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ПОДБОРА ЦВЕТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРРАСТВОРОВ И РЕСТАВРИРУЕМЫХ ОБЪЕКТОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ПОДБОР КОЛОРИСТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

3.1. Цвет как ощущение, воспринятое сознанием, передается глазом. Без света цвет не воспринимается; слишком слабый цвет объясняет нецветное восприятие окружающих предметов. Видимый свет представляет собой относительно небольшую часть спектра электромагнитных волн. С длинноволновой стороны он ограничен инфракрасной, с коротковолновой – ультрафиолетовой областью. Разложение света на участки спектра от 400 до 700 нм дает цветовые диапазоны спектра (рис. 1). При разло-

Таблица 5

Месторождение, порода и цвет камня	Плотность ρ, кг/м^3	Пористость p, %	Водопоглощение по массе w, %	Предел прочности при сжатии R, МПа	Коэффициент размягчения $K_р$	Коэффициент морозостойкости $K_м$ (25 циклов)
Породы группы гранитов						
Ак-Уленское, сиенит порфировидный, серый, темно-серый	2620–2750	0,36–1,8	0,07–0,35	91,5–188	0,93	25–110
Ангасольское, гранит, мигматит серо-розовый	2570–2990	0,4–2,3	0,08–0,38	87–293	0,82–0,92	–
Байкало-Амурская магистраль:						
Утесное, гранито-гейсы	2610–2650	0,64–2,49	0,21–0,35	100–182	–	35–50
Карьер 293 км, грано-сиенит, темно-серый	2650	–	0,21–0,26	174,5–217	0,75–0,84	–
Карьер 298 км, грано-сиенит, зелено-серый	2650	–	0,21–0,28	96,6–217	–	–
Богуславское, гранит, серый, розово-серый	2620–2710	0,4–1,9	0,11–0,28	108–154	0,81–0,97	–
Бородинское, гранит, розовый	2570–2670	–	До 0,1	1350–2560	–	–
Возрождение (Ковент-Саари), гранит, серый	2560–2710	0,27–5,09	До 0,1	82–242	0,81	100
Врангелевское, грано-диорит, серый с желтым, красный, зеленый с оттенками	2624–2760	0,22–1,8	0,08–0,76	88–251	0,9	0,86–1
Герман Остров (Сюскюян-Саари), гранит, красный, розово-красный	2620	0,53	0,08	115–305	0,87	–
Головыренское, гранит с различными оттенками	2550–2610	3,32	0,30–0,39	136–270	–	35
Гольцы, гранит, темно-серый, зелено-серый	2670	0,53	0,08	102–230	0,91	–
Гурманское, грано-диорит, светло-серый	2650	3,17	0,45	99	0,71	–
Емельяновское, гранит, мясно-красный, оранжево-красный	2540–2610	0,61–4,3	0,20–0,33	127,5–145	0,75–0,99	0,87–50
Жежелевское, гранит, серый, темно-серый	2570–2720	2,03	0,17–0,41	131–156	0,97	0,74–0,94

Продолжение табл. 5

Месторождение, порода и цвет камня	Плотность ρ, кг/м^3	Пористость p, %	Водопоглощение по массе w, %	Предел прочности при сжатии R, МПа	Коэффициент размягчения $K_р$	Коэффициент морозостойкости $K_м$ (25 циклов)
Злынковское, гранит, розово-красный	2570–2740	0,4–7,5	До 0,98	905–149	0,73–0,91	35
Изербельское, гранит, розово-серый, светло-серый	2600–2610	1,17–1,52	0,42–0,54	105–191	0,9	–
Импиниемское, гранит, серый, розово-серый, темно-серый	2680	1,12	0,20	245	0,96	100
Исетское, гранит, серый	2650	1,42	2,75	153	0,84	0,94
Каарлахтинское, гранит, красный, серый, розово-серый	2650	1,51	0,1	99–220	0,71	1
Кайрактинское, грано-диорит, серый, светло-серый	2580–2760	0,73–5,15	0,16–1,69	96–230	0,75–0,95	0,88
Каменногорское, гранито-гнейс, розово-серый	2650–2710	0,37–2,61	0,10–0,41	77–240	0,71	0,61
Капустинское, гранит, ярко-красный, розовый, красный	2620–2650	1,6	0,16–0,23	181–217	0,88	0,78
Кашина Гора (Шальское), гранит, серый, розовый	2620	0,53	0,08	115,3–248	0,87	–
Клесовское, кварцевый диорит, темно-серый	2580–2730	0,36–3,30	0,08–0,51	98–145	0,78–0,98	0,98
Климентовическое, гранодиорит, серый, темно-серый	2600–2730	0,4–3,7	0,11–0,44	106–209	–	25
Колыванское, гранодиорит, светло-серый	2610–2810	До 5	0,06–1,3	100–235	–	50
Константиновское, серый, розово-серый	2650	1,27	0,13	108–196	0,81	–
Корнинское, гранит, серый, темно-серый, розово-серый	2630–2730	2,22	0,01–0,60	128–163	0,74–0,9	0,71–0,97
Коростышевское, гранит, серый с голубым оттенком	2560–2660	0,40–4,1	0,05–0,7	111–116	0,75–0,97	–
Корбовское, гранодиорит, светло-серый	2690	2,04	0,33	158–223	0,85	–
Крошнянское, гранит, серый, светло-серый	2600–2710	2,6–4,9	0,22–0,46	120–195	0,77	–
Кудашевское, гранит, серый	2580–2690	0,75–2,45	0,30–0,53	100–140	0,82–0,99	0,83
Курдайское, гранит, бледно-розовый, розовый до красного	2640	1,49	0,27	100	0,85	–
Кыртавалга, гранит, розовый, буро-красный	2600	1,5–2,8	0,3–0,4	100–120	–	35
Лезниковское, гранит, красный, розовый	2620–2650	0,26–1,08	–	138–270	83–0,95	0,92–1
Майкульское, гранит, зелено-серый, серо-голубой, красно-бурый	2610	1,9	0,35	130	0,85	1
Михайловское, гранит, розово-серый, коричнево-серый	–	–	0,1–0,3	230	–	–
Могол-Тау, гранодиорит, желто-розовый	2580–2670	0,80–2,0	0,19–0,33	79–152	–	–
Ново-Даниловское, гранит, розово-серый, серый	2620–2780	1,11–2,21	0,01–0,15	104–167,5	0,93	50
Ореховское (Ново-Украинское), ярко-красный, розово-красный	2580–2670	–	2,26–2,73	91–273	–	–
Памбакское, кварцевый монолит (гранодиорит), серый	2750–2840	0,46–2,63	0,11–0,42	139–188	0,72–0,86	0,82
Райковское, гранит, серый	2600–2720	0,40–1,50	0,06–0,5	137–216	0,85–0,9	–
Рассохинское (Орленок), гранодиорит, серый	2720	1,49	1,19	130	0,93	1
Рыбалкинское, кварцевый диорит, светло-серый до темно-серого	2770–2800	0,35–3,48	0,22–0,24	98–196	0,83–0,88	100
Севайское, гранит, розовый	2610	1,51–2,25	0,34	74	0,81	–
Северное, гранодиорит, серый	2690	0,80	0,29	138,5	0,93	–
Сибирское, гранит, светло-серый	2640	2,30	0,30–0,5	124–209	0,91	0,97
Соколовское, (Соколова Гора), гранит, серый, розово-серый	2590–1600	1,2–3,0	0,13–0,35	115–164	0,8–0,98	0,75–0,79
Старо-Бабанское, гранит, серый, светло-серый	2550–2640	0,4–3,8	0,03–0,6	129–174	0,8–0,98	0,75–0,96
Стрелецкое, граносиенит, темно-серый темно-зеленый	2680–2760	0,36–1,46	0,20–0,34	109–155	–	–
Судилковское, гранодиорит, серый, темно-серый	2620–2940	2,35	0,04–0,46	109–243	0,92	0,77
Сычевское, гранит, красно-розовый, серо-розовый	2620–2700	1,85–3,68	0,10–0,34	109–149	–	–
Танское, гранит, серый с синим оттенком	2510–2640	0,4–4,6	0,05–0,78	98–150	0,77–0,98	50
Токовское, гранит, розово-красный, розово-серый	2620–2650	0,6–3,10	0,07–0,34	125,5–149,5	0,77–0,96	0,86

Продолжение табл. 5

Месторождение, порода и цвет камня	Плотность ρ, кг/м^3	Пористость p, %	Водопоглощение по массе w, %	Предел прочности при сжатии R, МПа	Коэффициент размягчения $K_р$	Коэффициент морозостойкости $K_м$ (25 циклов)
Трикратненское, гранит, серый, желто-розовый, розово-красный	2550–2640	0,40–4,80	0,20–0,90	122–176	0,72	35
Тывровское, гранит, темно-серый с зеленым или синим оттенком	2610–2920	0,8–2,4	0,02–0,35	123–232	0,89	0,89
Уксуныахти, гнейсогранит, розовый, серый	2560–2680	–	0,10	155–332	–	–
Уллу-Камское (Актюбинское), гранит, светло-серый	2600–2670	0,1–1,9	0,2–0,8	95–152	–	0,70–0,90
Ципское, диорит, светло-серый	2500–2650	0,47–0,61	0,16–0,24	115–172	0,75–0,88	0,90–0,98
Чаркасарское, гранит, темно- серо-красный	2520–2620	0,74–3,18	0,29–1,19	150	0,80	0,83
Чимганское, гранит, светло-розовый, серый	2580	0,39	0,69	–	–	–
Шавазсайское, гранодиорит, розово-серый	2670–2690	0,31–1,5	0,12–0,5	111–207	0,80–0,97	–
Шайданское, гранит, розовый, красный	2460–2610	1,9–6,87	0,42–2,44	124–158	1	50
Шарташское, гранит, серый	2510–2700	–	0,17–1,6	102–237	0,8	0,84–0,96
Эхилканское, гранит, розовый, серый	2560–2620	5–7	0,3–1,7	90–192	0,75–0,79	0,67–0,86
Янцевское, гранит, серый, светло-серый с голубым или розовым оттенком	2580–2800	0,37–2,66	0,16–2,24	94–233	0,78–0,98	0,86–0,97
Породы группы габбро						
Брониславское, габбро, темно-серый, черный	2730–3020	0,3–4,7	0,12–1,67	96–158	0,82–0,99	0,7–0,96
Букинское, габбро, лабрадорит, темно-серый, черный, серый	2770–3190	0,4–4,2	0,02–0,3	122–267	0,78–1	50
Васьковичевское, лабрадорит, габбро-норит, серый, зелено-серый	2690	0,4–0,8	0,14	50–91	–	–
Головинское·						
лабрадорит, темно-серый до черного	2700–2800	0,4–4,8	0,1–0,33	114–130,5	0,80–1	0,8–1,01
габбро-норит, темно-серый до черного	2790–2900	0,70–1	0,1–0,2	167–251	0,9	0,8–1
Горбулевское, габбро, темно-серый до черного, серый	2710–2990	0,4–0,8	0,1–0,57	–	–	–
Городищенское, лабрадорит, темно-серый черный	2750–2780	1,4–2,2	0,15–0,3	120–120	0,89–0,92	0,85–0,87
Гута-Добрыньское, лабрадорит, габбро-лабрадорит, темно-серый	2670–2950	0,35–1,46	0,03–0,24	96–262	0,8–0,9	35
Джорквальское, габбро-диабаз, темно-серый, зелено-серый	2840–2940	–	0,03–0,3	63–139	0,6–1	0,71–1
Исаковское, лабрадорит, габбро-анортозит, серый, темно-серый	2680–2900	0,4–3,7	0,02–0,63	108–150	0,98–1	35
Каменная Печь, лабрадорит, габбро-анортозит, серый, темно-серый до черного	2530–2640	0,25–0,48	0,03–0,16	35–77	–	–
Каменный Брод, габбро, темно-серый, местами зеленый	2880–3010	0,34–1,36	0,03–0,16	121–141	0,87–0,96	0,78–0,89
Когесское, габбро-сиенит, темно-серый, светло-серый	2710–2900	0,82–3,26	0,21–0,76	100–150	0,73–0,91	0,82–0,94
Курсебское, тешенит, серый	2540–2860	1,75–10,5	0,05–1,7	89–180	0,7–1	0,75–1
Лекаревское, лабрадорит, серый	2670–2760	0,4–0,8	0,01–0,09	117–153	0,84–0,96	0,76–0,9
Лермонтовское, габбро, темно-серый до черного	3080	1,02	0,27	134	0,82	0,89
Опручхетское, тешенит, серый, темно-серый	2540–2980	0,08–5,64	0,04–2,2	59–217	0,86–1	0,86–1
Рикотское, габбро, серый, зеленый	2900–3200	1–1,76	0,2–0,5	118–147,5	0,82–0,97	0,76–1
Ропручейское, габбро-диабаз, темно-серый до черного	3080	0,81	0,06	183–221	0,72	–
Слипчицкое, габбро-норит, лабрадорит, темно-серый до черного	2880–2980	–	0,04–0,74	110–227	0,88–0,99	0,87
Слободское, габбро-лабрадорит, от темно-серого до черного	2700–2810	0,36–3,36	0,05–0,29	87–100	0,74	–
Топарское, габбро-диорит, темно-зеленый, темно-серый	2450–3230	0,08–0,95	0,03–0,6	158–289	0,92–0,98	0,94
Тулунское, габбро-диорит, темно-серый	2980–3030	0,20–5,21	0,07–0,46	74–238	–	50
Усть-Нюра, долерит, темно-серый, зеленый	2960–3080	–	0,1–1,19	103–207	0,8	50

Продолжение табл. 5

Месторождение, порода и цвет камня	Плотность ρ, кг/м^3	Пористость p, %	Водопоглощение по массе w, %	Предел прочности при сжатии R, МПа	Коэффициент размягчения $K_р$	Коэффициент морозостойкости $K_м$ (25 циклов)
Породы группы мраморов						
Агверанское, мрамор, розово-белый, светло-серый, желтый, красный, бурый	2700–2710	0,21–0,55	0,04–0,07	84–111	0,85–0,93	0,91–0,99
Агурское, мраморизованный известняк, черный	2700	0,30–1,8	0,10	132	–	35
Айрикское (Армикское), мраморизованный, известняк, светло-серый, бледно-розовый	2630–2690	1,05–3,29	0,16–0,69	58–106	0,72–0,99	0,77–0,99
Актауссское, мрамор белый, светло-серый	2670–2750	0,74–3,6	0,05–0,5	63–85	0,73–0,97	0,72–1
Анчинское, мраморизованный известняк, доломит, светло-серый, темно-серый, желтый, коричневый, красный, розовый	2700	1,55	0,1–0,24	72–157	0,8	0,87
Амамчайское (Дашкесанское), мрамор, мраморизованный известняк, белый, светло-серый	2740–2880	0,11	0,07–0,65	23–66	0,82	0,82
Аманкутанское, мрамор, серый, розовый	2640–2760	–	–	85–126	–	25
Араратское (Давалинское), мраморизованный известняк, темно-серый до черного	2700	0,95	0,15	174	0,83	1
Арзаканское, мрамор, белый, светло-серый, темно-серый, розовый	2700	1,3	0,52	77	0,94	1
Артаваздское (Вединское):						
травертин, светло-коричневый, желтый	1980–2700	3,49–28,3	0,45–5,50	22–89	0,72–0,97	0,75–0,96
цветная мраморная брекчия, белый, кремовый, розовый, бурый, светло-серый	2220–2630	5,79–17,71	0,68–4,67	14–86	0,7–0,92	0,74–0,96
ониксовидный мрамор белый, светло-желтый	2500–2710	1,03–8,33	0,17–1,41	24–61	0,71–0,99	0,75–0,98
Бадамзарское, мраморизованный известняк, черный, темно-серый	2600–2700	0,5–2	0,1–1	50–130	0,73–0,95	0,81–0,92
Базаихское, мраморизованный известняк, белый, светло-серый, темно-серый	2380–2740	–	0,05–0,26	55–113	0,88–0,94	50
Белогорское, мрамор доломитовый белый, бледно-розовый, местами лиловый, красный	2840	0,86	0,07	82–334	0,96	–
Бираканское, мрамор доломитовый, белый, розовый, розово-сиреневый, серый	2840	1,39	–	101–170	–	–
Биркуклинское, мрамор, белый, серый, светло-серый, темно-серый	2650–2750	–	0,05–0,5	50–158	0,71–1	–
Биюк-Янкойское (Мраморное), мраморизованный известняк, светло-коричневый розовый, розово-коричневый, зеленоватый	2630–2680	1,1–3,3	0,1–0,61	42–118	1	–
Большекаменецкое (Вульховическое), мраморизованный известняк, темно-красный, серо-розовый, зелено-розовый, голубой, серый, розово-коричневый	2620–2690	0,2–2,88	1,83–3,28	55–109	0,84–0,97	0,87–0,97
Большеугольское, мраморизованный известняк, светло-серый, темно-коричневый, красно-пятнистый	670–2700	1,1–1,3	0,07–0,21	96–210	0,8–0,93	0,74–0,99
Бугульдейское, мрамор серый, белый, розовый	2680–2810	0,24–4,05	0,05–0,49	55–151	0,84	50
Бузевское, известняк серый, темно-серый	2270–2780	2,2–7,6	0,12–8,05	28–121	0,78–0,99	0,73–0,99
Буровщина, мрамор, розовый, белый	2700–2730	0,1–0,38	0,40–1,53	46–93	0,83	0,74
Вардашатское, мраморная конглобрекчия, серый, редко кремовый, желтый	2410–2660	2,59–10,8	0,35–2,35	54,5–101	0,77–0,92	0,78–0,94
Вежа-Монастырское, мраморизованный известняк, коричнево-серый, красно-коричневый	2710–2740	0,73–2,92	0,1–8,23	62–104	0,67–0,9	0,64–0,75
Газганское, мрамор, светло-розовый, светло-желтый, серый	2640–2710	0,5–2,58	0,15–0,68	101,5–144	0,9	0,97
Горовское, мраморизованный известняк, светло-розовый	2460–2640	1–3,35	0,09–0,51	29–101	0,74–0,93	0,75–1
Гюлаблинское, мраморизованный известняк, розовый, кремовый, красноватый	2600–2640	0,1–1,5	0,16–0,95	73–115	0,86–0,99	0,88–0,95

Продолжение табл. 5

Месторождение, порода и цвет камня	Плотность ρ, кг/м^3	Пористость p, %	Водопоглощение по массе w, %	Предел прочности при сжатии R, МПа	Коэффициент размягчения $K_р$	Коэффициент морозостойкости $K_м$ (25 циклов)
Джемагатское, мрамор, белый, серый	2620–2730	0,1–1,11	0,02–0,73	31–120	0,75–0,97	0,7–0,96
Дизское (Десское), мраморизованный известняк, серый, полосчатый	2600–2760	0–3	0,–0,88	41–98,5	0,81	0,4
Довгоруньское, мраморизованный известняк, серо-зеленый, серый	2640–2810	0,33–0,84	0,16–0,54	48–114	0,78–0,98	0,9–0,96
Дятловское, мраморизованный известняк, цветной	2640–2720	0,11	0,1–0,6	56–152	0,61–0,97	1
Иджеванское, мраморизованный известняк, светло-коричневый, красно-коричневый с серыми и белыми пятнами	2680	1,36	0,23	72	0,85	0,9
Каратаусское, мрамор, сочетание цветов: черного, серого, желтого, розового	2700	0,37–0,74	0,06–0,25	141	0,89	–
Кваркенское, мрамор, темно-серый, черный, полосчатый	2680–2740	0–2	0,05–0,34	82–174	0,7–1	0,8–1
Кибик-Кордонское, мрамор, розово-белый, серый	2720	0,37–0,49	0,06–0,14	52–142	0,82	0,93–0,96
Кноррингское, мраморный конгломерат, розовый, коричневый, серый, белый	2660	1,48	0,33	73	0,87	0,94
Коелгинское, мрамор, светло-серый, белый	2630–2720	0,4–3,31	0,12–0,59	40–112	0,8	0,87
Корейское, кальцифир, зеленый, желтый, темно-зеленый, серый	2610–2700	3–3,6	0,03–0,15	70–276	0,75–0,94	0,66–0,88
Кричевское, мраморизованный известняк, розовый, серо-розовый	2520–2690	1,1–9	0,17–0,83	55–100	0,82	–
Куйбышевское (Джархечское), мраморный конгломерат, серый, розовый, красно-коричневый	2620–2700	0,96–3,89	0,15–0,7	57–131	0,88	0,92
Лопотское, мрамор, светло-серый, серый, белый, черный	2580–2750	0,21–2,4	0,26–0,38	55–153	0,72–0,97	0,98
Маймехское, мрамор, белый, серо-белый	2680	0,85–2,11	0,19–0,5	37–98	0,59–0,98	0,95–0,97
Медведевское (Шишимское), доломитовый мрамор, белый, редко серый, голубой	2760–2850	0,30–2,80	0,34	81–181	0,84–0,88	0,92–1
Молитское, мраморизованный известняк, серый, розово-коричневый, розово-серый, кирпично-красный	2660–2700	0,85–0,86	0,11–0,43	50–85	0,92–1	0,94
Морозовское, известняк, светло-серый	2660–2680	1,6–1,8	0,25–0,36	45–55	0,70–0,85	0,90–0,98
Мраморское, мрамор, светло-серый, пятнистый	2600–2700	1,1–4	0,15–0,4	11–85	0,72–0,9	50
Насынкольское, мрамор доломитовый	2790	До 1,34	0,36	150	0,79	–
Негребовское, мрамор доломитовый, белый	2830	–	–	157–170	–	–
Нижне-Тагильское (Сапальское), мраморизованный известняк, сургучно-красный, розовый, серый	2680–2720	0,7–2	0,03–0,27	105–158	–	–
Ново-Ивановское, мрамор серый, темно-серый, желтый, белый	2640–2710	–	0,05–0,36	78–124	0,61–1	25
Ново-Павловское, мраморизованный известняк, серый, местами черный	2550–2830	2,20–5	0,19–2,55	40–90	0,75–0,92	0,75–0,93
Нор-Харбердское, ониксовидный мрамор, янтарно-желтый, полосчатый	2630–2900	1,20–4,33	0,21–1,53	50–79	0,69–0,89	–
Ороктойское, мрамор, белый, желтый с розовыми полосками	2690	1,18	0,15	97	0,84	0,80
Пиртти-Ярви, доломит, белый, розовый, желто-зеленый	2610–2840	0,14–1,76	0,1–0,4	140–340	0,86–0,94	50
Полевское, мрамор, белый, местами с розовым оттенком	2670–2720	0,08–0,78	0,06–0,19	50–113	–	–
Поповхуторское, известняк, серый с коричнево-голубым оттенком	2600–2700 (2670)	0,13–4,77	0,12–1,36 (0,44)	43–105 (66)	0,66–0,96	25–50
Прибуйское, мраморизованный известняк, черный, темно-серый	2700–2740	2,16–2,52	0,27–0,55	63–84	0,84–0,96	25
Прохоро-Баландинское, мрамор, белый, желтый, голубовато-белый, серо-белый	2680–2780	До 1,42	0,05–0,23	78–166	0,84–0,88	–
Пуштулимское, мрамор, белый, сургучно-красный, малиновый	2700–2720	2,95	0,1–0,25	83	0,86	0,85
Рускеальское, мрамор доломитовый, светло-серый, серый, полосчатый, пятнистый	2650–2750	1,25	0,05–0,14	69–120	0,88	–

Продолжение табл. 5

Месторождение, порода и цвет камня	Плотность ρ, кг/м^3	Пористость p, %	Водопоглощение по массе W, %	Предел прочности при сжатии R, МПа	Коэффициент размягчения $K_р$	Коэффициент морозостойкости $K_м$ (25 циклов)
Садахлинское, мраморизованный известняк, серый	2660–2690	0,98–1,34	0,25–0,77	53–118	0,71–0,96	0,75–0,93
Сакасрийское, мраморизованный известняк, красный, черный	2640–2690	1,58–4,1	–	94–145	0,76–0,97	–
Салиетское, мраморизованный известняк, красный	2620	2,93	0,47	74–120	0,81–0,89	0,83–0,9
Спасское, мраморизованный известняк, розовый, редко зеленый	2730	–	0,74	21–86	–	–
Среднее Такели, мраморный конгломерат, серый, красно-бурый, розово-серый	2660–2700	0,4–2	0,14–0,32	48–136	0,93	25
Таскольское, мраморизованный известняк, светло-розовый, розово-сургучный	2690–2710	0,03–1,4	0,2–1,4	91–169	0,99	0,94
Тивское, мраморный известняк песчаный, серый, темно-серый	2612–2753	0,11–0,54	0,03–0,20	88–207	0,89	0,94
Требушанское мрамор, серо-белый, светло-розовый, зелено-серый	2700	0,7	0,32	114	0,99	0,96
Улья-Норашенское, мраморизованный известняк, темно-серый, черный	2200–2700	0,29–3,6	0,1–1,8	41–141	0,93	1
Усть-Мунское, мрамор	2720	До 1,8	0,06–0,32	56–164	–	–
Урефтинское, брекчия мраморная, светло-серый, белый	2660–2730 (2695)	0,4–1,9	0,03–0,45 (0,17)	55–123	0,72–1	50
Уфалейское, мрамор белый, серый	2650–2800	–	0,29–0,75	49–135	0,82–1	0,79–1
Фоминское, мрамор, желтый, голубовато-серый	2640	3,63	0,12–0,79	44–88	0,82–0,9	50
Хорвирапское, мраморизованный известняк, серый, черный	2620–2710	0,50–5,1	0,17–1,05	61–199	0,88	0,94
Черновское, мрамор, темно-серый, полосчатый	2730	1,6	0,24	57–96	0,87	0,93
Чобаретское, мраморизованный известняк бледно-розовый	2570–2690	0,7–1,77	0,07–0,54	89–106	0,96	35
Шабровское, мрамор, светло-серый, темно-серый с голубым оттенком	2640–2700	0,8–3,9	0,03–0,68	45–69	0,78–0,99	0,98–0,99
Шахтахтинское, травертин, кремово-белый, серый	2170–2490	5,6–19	1–10	20–60	0,86	0,92
Шрошинское, мраморизованный известняк, красный, буро-красный	2610–2710	1,1–6,74	0,13–1,46	48–165	0,71–1	0,98
Шушинское, мраморизованный известняк, серый, розово-серый	2650	–	0,57	70–100	–	–
Экпендинское, мраморизованный известняк, серый, белый	2710	0,3	0,09–0,2	80–94	0,84–0,88	–
Известняки и доломиты						
Алексинское (Жаличнинское), известняк	2100–2700	1,8–10	0,3–4	43–117	0,75	25
Алкунское, известняк, серый	2530–2670	1,8–5,8	0,1–3,07	58–129	0,84–0,96	0,92–0,96
Белогорское, известняк	1700–2200	–	5,5–15,8	29–23	0,61–0,99	10
Бодрако-Альминское, известняк	1770–2180	–	8,1–16,8	6,6–16	0,5–1	0,82–0,96
Боракское, известняк, светло-серый, белый	1,9	29–48	11,68	14	0,75–0,85	10
Бранештское, известняк	1400–2000	–	8,3–19,8	1,5–7,5	0,60–0,9	–
Верхне-Мячковское, известняк, доломит, белый	1900–2400	13–29	3–13	10–35	–	25
Волховское (Очковы-Горы), известняк, серый	1900–2400	–	2,6–7	23–97	0,60–1,17	0,6–1
Гординештское, известняк, белый, светло-серый, желто-серый	1547	–	2,39–16,22	2,5–12,5	0,8	15
Гоянское, известняк	1500–2100	–	3,9–20	2,5–12,5	0,6–0,9	–
Гурьевское, известняк, серый	2000–2500	7–22	08–8	20–100	–	–
Гюздекское, известняк-ракушечник, светло-желтый, светло-серый	1450–2280	15–43	0,78–11,3	3–28	–	–
Гюльбахтское, известняк, желтый, серый	1720–1890	33,6	1,25–4,48	9–19	0,70–0,75	1
Даш-Салахлинское, известняк	1740–2000	–	6,2–16	23,5	0,9	–
Дубенское, доломит, светло-серый, кремовый	2300–2500	8–14	3,50–6,5	63–130	–	–

Продолжение табл. 5

Месторождение, порода и цвет камня	Плотность ρ, кг/м^3	Пористость p, %	Водопоглощение по массе W, %	Предел прочности при сжатии R, МПа	Коэффициент размягчения $K_р$	Коэффициент морозостойкости $K_м$ (25 циклов)
Жетыбайское, известняк-ракушечник	1400–2100	21–38	2,38–4,97	13–20	0,66	15
Инкерманское, известняк	1520–2360	–	1,6–18,7	4–40	0,7	15
Каарма, доломит	2030–2110	25,47–23,6	8,74–10,29	36–37	0,70–0,74	25
Карадагское, известняк, светло-серый, светло-желтый	1410–2180	25–42	До 8,3	2–27	0,71–0,76	–
Каракушханинское, известняк	2290	–	–	До 36	–	–
Кеджерлы-Каинское, известняк, кремовый, серый	1800–2000	–	2–29,6	3–32	–	–
Коробчеевское, известняк, светло-серый	1870–2490	1,74–12,74	–	23–99	0,56–0,92	25
Красноводское, известняк	1600–1800	–	–	5–23	–	–
Криковское, известняк	1500–2000	–	5,6–18,2	2–7,5	0,6–1	0,77–0,88
Мангышлакское, известняк-ракушечник, серый, розово-серый	1340–2000	40,8–44	4,75–19,7	1–11	0,6–0,73	–
Шахинбахское, известняк	1550–2080	36,6–40,8	1–6,77	2–17	0,67–0,73	–
Экларское, известняк, серо-белый, светло-розовый	1980–2330	2,74–2,6	2,74–7,96	15–63	0,43–0,97	25
Вулканические туфы						
Ахавнасарское, туф, ереванского типа, красный, бурый, черный	1640	36,4	14,1	17	0,93	25
Ахавнатунское, туф, бюраканского типа, оранжевый, коричневый, черный	1370–1990	17,22–47	6,61–28,8	7–59	0,7–0,98	0,7–0,99
Агаракадзорское, туфопесчаник, от желто-серого, до желто-фиолетового	2230	17,21	5,5	63	0,73	0,79
Агаракское, туф, бюраканского типа, светло-розовый	1410–1910	27,8–44,5	8,2–27,2	4–26	0,91	0,91
Анийское, туф, ереванского типа, бурокрасный, серо-бурый, черный	1600–1660	33,99–37,5	15,42–15,83	21	0,82–1	0.82–1
Анипемзенское, туф, анийского типа, желтый, оранжевый	1170–1740	28,2–50,6	11–32	8–81	0,92	0,94
Артикское, туф, розовый до фиолетового, серый:						
артикского типа	966–1860	27,9–65	6,6–41,6	5–43	0,82	0,84
дацитоподобный	1639–2200	14,1–37,7	3,1–18,2	15–65,5	0,85	0,87
ереванского типа	1413–2100	17,1–47	2,6–21,9	8–64,5	0,86	0,85
Беретянское, туф, фельзитовый, зеленый, голубовато-зеленый, серый	1810–2410	2–26,67	0,9–11,23	31–210	0,50–0,96	0,63–0,91
Болнисское, туф, фельзитовый, желтый с коричневыми разводами	2040–2420	13–22	0,75–6,6	40–123	0,85–0,95	–
Бюраканское, туф, бюраканского типа, серый, розовый, фиолетовый	345–2000	20,6–49,1	5,3–25,7	4–31	0,84	0,77
Ваграмабердское, туф, ереванского типа, красно-оранжевый, бурый, черный	1160–2090	17,7–54,46	5,76–27	5,5–33	0,83	0,91
Верин-Базмабердское, туф, артикского типа, розово-фиолетовый	1248–2128	20–40,5	7,79–28,9	5–21	0,72–0,89	0,77–0,94
Гюллибулагское, туф, ереванского типа, красно-оранжевый, бурый, черный	1220–1730	35,4–51,5	10,6–30,1	5–35	0,83	0,85
Дараликское, туфопесчаник	2070–2520	–	1,09–6,8	17–59	0,9–0,93	15
Джарташское, туф, липаритовый, фельзитовый, сиренево-фиолетовый, розово-красный, светло-серый	2170–2300	11–17,5	4,72–7,92	90–120	0,53–0,99	0,43–0,99
Джухтакванское, туф, фельзитовый, серый, зеленый, розовый	2140–2360	11,4–19,9	2,8–6,2	85–127	0,86	0,95
Ервандакертское, туф, ереванского типа, коричнево-красный, коричнево-черный	1180–1580	36,3–52,1	15,55–30,32	4–22	0,71–0,99	0,72–1
Заюковское, туф	1500–1900	30–45	7,40–18,8	8–39	0,6–0,85	25
Какавадзорское, туф, артикского типа, розовый, коричневый, серый	1090–2090	18,19–57,4	4,26–31,75	7–55	0,94	0,75–0,94
Каменское, туф, серый, светло-серый	1260–1500	–	12,68–25,9	3–17	0,6–2,47	–
Капсское, туф ереванского типа	1380–1520	38,7–45,4	21,2–26,6	5–14	0,9	0,92
Кармрашен-Мастаринское, туф, ереванского типа, коричнево-бурый, бурый, черный	1450–1820	23,4–44,7	7,5–26,7	5–52	0,82–0,88	0,91–0,97
Керплинское, фельзитовый туф, светло-желтый, грязно-желтый	1460–2050	22,2–39,8	9,33–24,9	48–78	0,72–0,83	6–16

Продолжение табл. 5

Месторождение, порода и цвет камня	Плотность ρ, кг/м^3	Пористость p, %	Водопоглощение по массе W, %	Предел прочности при сжатии R, МПа	Коэффициент размягчения $K_р$	Коэффициент морозостойкости $K_м$ (25 циклов)
Маисянское, туф, ереванского типа, красный, коричнево-красный, бурый	1230–1900	26,3–46,5	9,8–30,5	2–49	0,85–0,94	0,88
Макарашенское, туф, ереванского типа, черный	1730	33,61	11,16	18	0,8	0,8
Мартиросское (Азизбековское), фельзитовый туф, желтый, полосчатый	1780–2190	16,9–33	3,2–11,7	22–105	0,69	–
Медовское, фельзитовый туф, желтый, кремовый с коричневыми разводами	2000	20	10	44	0,68	0,8
Мужиевское, туф, фиолетовый, белый, серый	1100–1930	19,9–52,75	7,38–33,36	13–54	0,7–0,96	0,71–0,96
Мурутуское, туф, красно-розовый, сиреневато-красный	1800–2280	13,4–26,5	–	22–60	–	–
Огланданское, туф, ереванского типа, розово-красный, желтый, черный	1450–2240	10,61–45,8	2,63–24,82	10–76	0,6–0,92	0,6–0,99
Октемберянское, туф, ереванского типа, красный, оранжевый, бурый, черный	1360–2080	18,7–45,8	5,7–34	3–48	0,8	0,79
Сараартское, туф, ереванского типа, кирпично-красный, черный, желто-красный	1400–1980	18,4–43,2	5,50–26,5	7–49	–	25
Сарнахпюрское, туф, артикского типа, розовый, светло-розовый, фиолетово-розовый, коричневый, серый	1280–1890	27,4–52,94	9,92–25,24	82–322	0,73–0,96	0,8–0,94
Спитакаарское, туф, ереванского типа, оранжево-красный, черный	1320–1660	35,03–47,8	13,58–29,49	6–19	0,7–1	0,64–1
Субатанское, туф, артикского типа, розово-красный	1352–1438	41,6–43,8	20,9–24,2	8–14	0,81	0,78
Талин-Мастаринское, туфы, красный, розово-серый, бурый:						
артикского типа	1100–1740	33–58,1	8,8–31,8	6–20	0,88	0,97
ереванского типа	1660	35	10,5	21	0,91	0,9
Талинское, туф, ереванского типа, кирпично-красный, коричневый, черный, розовый, серый	1310–1900	23,6–47,3	5–29	2–59,2	0,82	1
Уджанское, туф, ереванского типа, от черного до коричневого	1640–1930	25,39–37,31	8,79–13,78	14–24	0,69–0,94	0,76–0,97
Харьковское (АрмССР), туф, анийского типа, желтый, кремовый, светло-коричневый	1090–1710	29,3–54,6	11,3–37,1	6–51	0,84–0,86	0,9
Хачкарское, туф, ереванского типа, черный, коричневый, красный	1370–2260	12,6–47	2,9–26,5	9–80	0,85–0,99	0,93
Цатер-Качаганское, фельзитовый туф, розовый, кремовый, белый	1780–2120	12–33,6	5,9–14,1	24–60	0,76	5–25
Чивчивское, туф, желтый, зеленый	1940	2,15	4,19–8,06	24–56	0,64–0,98	0,52–1
Породы группы базальтов						
Абовянское, базальт, оливиновый, серый, темно-серый	2370–2710	7,74–19,26	0,97–2,33	54–96	0,7–0,91	0,76–0,99
Азатанское, базальт, долеритовый, серый с голубым оттенком, бурый, черный	1910–2600	8,25–38,28	–	28–113	0,67–0,91	0,71–0,92
Ангехакотское, базальт, серый, темно-серый	2220	2,17	3,36	62	0,88	0,91
Арамусское, базальт, светло-серый, серый	2610–2760	5,49–10,31	0,53–1,61	77–109	0,74–0,96	0,88
Арзаканское, базальт, серый	2110	25,19	3,51	46	0,88	1
Вохчаберское, базальт, серый, местами с розовым оттенком	2370–2650	8,64–17,46	0,88–1,96	31–97	0,74–0,97	0,8–0,98
Гуакагюхское, андезитовый порфир, серый, розоватый	2250	15,71	3,39	60	0,77	0,84
Гямрезское, андезитобазальт, темно-серый, черный, серый с розовым оттенком	2120	24,01	2,9	63	0,85	–
Джермукское, базальт, светло-серый, темно-серый, синеватый	2220	22,07	3,2	55,5	0,89	0,93
Джрвежское, базальт, серый, темно-серый	2601	9,58	11,34	92	0,76	0,75
Ийское, долерит, темно-серый	2955–3117	1,53–4,01	0,12–0,22	110–208	0,77	0,93
Карахачское, андезитобазальт, розово-серый, светло-серый	2397	8,58	1,46	90	0,84	0,86

Продолжение табл. 5

Месторождение, порода и цвет камня	Плотность ρ, кг/м^3	Пористость p, %	Водопоглощение по массе W, %	Предел прочности при сжатии R, МПа	Коэффициент размягчения $K_р$	Коэффициент морозостойкости $K_м$ (25 циклов)
Карашамбское (Лусакертское), андезитобазальт, серый, темно-серый	1960–2260	20,27–31,56	3,5–5,2	32–66	0,70–0,88	0,81 - 0,89
Карнутское, дацит, светло-серый, местами с голубым и розовым оттенками	2300–2420	5,5–10,4	1,5–2,7	109–188	0,78	0,79
Кахсинское, базальт, оливиновый, темно-серый, коричневый	1790	36,07	4,81	43	0,85	0,88
Кошское, базальт, светло-серый, темно-серый	2090	21,99	3,19	46	0,83	0,87
Красносельское, андезитодацит, светло-серый, розовый	2250	15,5	4,02	65	0,64	1
Ланджахпюрское, базальт, серый, светло-серый, темно-серый	2070	26,58	3,86	56	0,82	0,83
Лчашенское, базальт, серый, темно-серый до черного	2060–2230	17,65–25,83	1,41–3,08	60–93	0,75–0,95	0,78–0,97
Марнеульское, базальт, оливиновый, серый, темно-серый, розовый	2590–2660	10–13	1,31	68,5–88	0,8	0,96
Мартунинское, базальт, серый, серый с розовым оттенком, темно-серый	1860–2260	20,86–33,52	2,89–5,66	24–67	0,8–0,95	0,8–0,98
Мерцаванское, базальт, серый, темно-серый	2580	9,4	1,36	68–168 (107)	0,84	0,88
Норадузское, базальт:						
плотный, темно-буро-коричневый	1140	59,93	32,56	7	0,87	1
пористый, серый, темно-серый	1900–2150	22,18–31,51	4,36–6,56	39,5–58	0,86–0,93	0,84–1
Паракарское, базальт:						
крупнопористый	2360	18,49	2,32	54	0,8	0,96
мелкопористый	2640	9,73	1,64	148	0,49	1
Ратеванское, базальт серый, темно-серый	2450–3150	–	0,12–2,35	83–115	0,83–0,99	0,87–0,99
Саралское, андезитобазальт, светло-серый с розовым оттенком	2160–2390	13,5–21,3	2,70–4,6	67–97	0,86	0,92
Саратовское, базальт оливиновый, темно-серый	2320–2620	10,8–19,9	0,7–4	50–143	0,35–0,96	0,5–1
Степанаванское, базальт, темно-серый	2390–2630	7,48–16,03	1,13–2,52	51–102	0,79–0,96	0,79–0,97
Халаджское, мелано-базальт	2670–2780	6,9–10,3	2,4–3,6	68–112	0,72–0,8	0,75–0,81
Хонзорутское, андезит	2140–2500	8,6–20,2	2,3–5,8	49–151,5	0,79	0,8
Шакийское, андезитобазальт, серый, темно-серый	1800–2200	21,24–35,9	3,2–7,8	27–50	0,79–1	0,79–1
Прочие породы						
Айкуайвенчор, хибинит, зелено-серый	2420–2740	0,1–3,3	0,1–0,9	96–310	0,91	0,9
Акбастаусское, порфирит, темно-серый	2680–2740	0,3–2,9	0,05–0,57	124–220,5	0,74–0,99	0,9
Косоуцкое, песчаник, серый, светло-серый, желтоватый	2160–2500	–	0,8–8,4	50–85	0,74–0,83	15
Саткинское, офикальцит, зеленый, светло-черный, темно-зеленый	2770	0,72	0,19	152	1	–
Егоровское, песчаник, серый, светло-серый	1850–2150	–	–	30–50	0,6–0,9	25
Нигозерское, шунгит, черный, темно-серый	2800–2860 (2830)	0,21	До 0,2	119–176	0,78	50
Шокшинское, кварцит-песчаник, красный, малиновый, розовый	2640	0,33	0,08	122–329	0,95	–

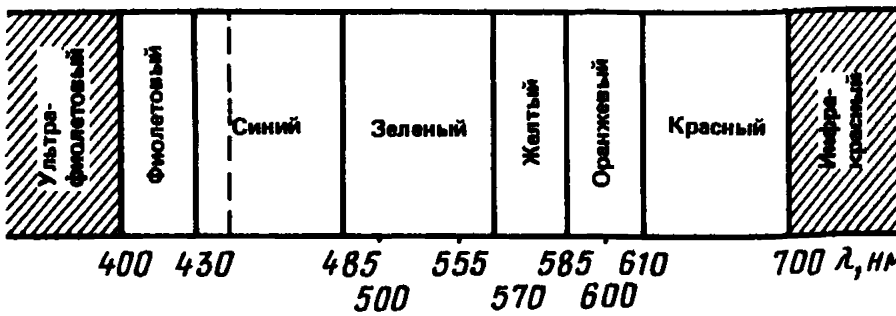


Рис. 1. Спектр видимого диапазона длин волн

жении света с помощью призмы образуется совокупность монохроматических излучений (рис. 2).

Совмещение отдельных цветов в пропорциональных количествах дает белый цвет. Смесь нескольких различных цветов воспринимается как новый цвет. Такое суммирующее смешение цветов на отдельном примере показано на рис. 3. Большая часть цветовых ощущений исходит от несветящихся тел. В этом случае следует говорить о цвете предмета.

3.2. Цветной предмет содержит мелкие частицы, неразличимые невооруженным глазом, которые отражают свет во все стороны. Частицы могут иметь показатель преломления, сильно отличающийся от показателя преломления полимерной матрицы, чаще всего они рассеивают свет по всем направлениям, в том числе и в глубь тела. Для лучшего понимания данного вопроса отметим следующее:

белые пигменты преимущественно рассеивают свет;

неорганические цветные пигменты поглощают и рассеивают обычно сильно;

органические цветные пигменты поглощают и рассеивают, как правило, слабо;

растворимые пигменты только поглощают;

черный цвет только поглощает.

Непрозрачность слоя, называемая укрывистостью, может быть достигнута в результате сильного поглощения или рассеивания или одновременно и того и другого.

Смешение различных поглощающих красящих веществ дает новые цветовые тона. Такое явление называется субтрактивным смешением цветов и проиллюстрировано на рис. 4.

3.3. Цветовое воздействие на наблюдателя зависит не только от цвета рассматриваемой поверхности и вида освещения, но и окружающего цветового фона. Так, один и тот же серый цвет на черном фоне выглядит светлым, а на белой или желтой подложке кажется слабым и неинтересным, а на синем или черном фоне воспринимается как светящийся "живой" тон.

Одинаковое отклонение тонов двух окрашенных поверхностей различными наблюдателями может оцениваться по-разному.

3.4. При измерении цвета образец так же, как и при визуальном сопоставлении, должен быть соответствующим образом освещен. При анализе цветных полимеррастворов измеряют преимущественно диффузное отражение, реже пропускание, так как полимеррастворы чаще всего сами непрозрачны или пигментированы.

3.5. Для освещения образцов при работе в видимой части спектра от 400 до 700 нм достаточно вольфрамовой лампы. При измерении флуоресцирующих проб для возбуждения используется близкая к дневному свету по спектральному составу ксеноновая лампа.

Пространственное расположение освещения и фотоэлектрического приемного устройства называют геометрией измерения.

Блестящие поверхности, как известно, отражают часть падающего на них

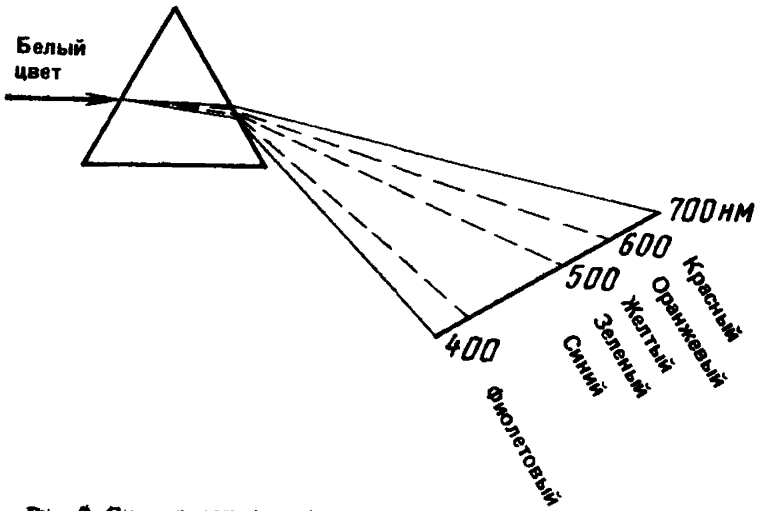


Рис. 2. Спектральное разложение света призмой

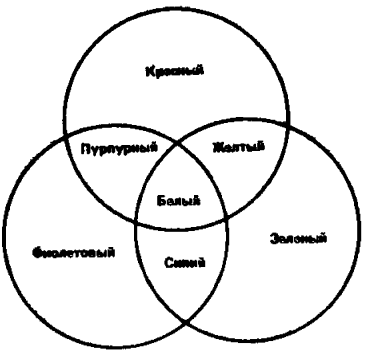


Рис. 3. Аддитивное смешение цветов

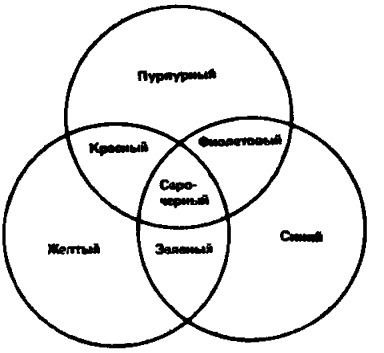


Рис. 4. Субтрактивное смешение цветов

света, причем угол отражения равен углу падения. Интенсивность $I_{отр}$ отраженного света связана с интенсивностью I_0 падающего света и в случае полимерной матрицы равна по Френелю:

$$I_{отр} = I_0 \left[(n_{пл} - n_в)/(n_{пл} + n_в)\right],$$

где n – показатель преломления. Если для полимерной матрицы принять $n = 1{,}5$ и для воздуха $n=1$, получим $I_{отр} = 0{,}04$, т.е. 4% падающего света отражается независимо от цвета образца (рис. 5).

3.6. При определении точного цвета образца его следует рассматривать изолированно, без влияния окружающих цветов, или в стандартизованных условиях, например на белом или нейтральном сером фоне.

Одним из рациональных способов определения цвета поверхности является способ, при котором рассматривается освещенный образец в полностью затемненной комнате. Принимая во внимание невозможность проведения подобного типа работ в полевых условиях, можно рассматривать поверхность через щель или круглое отверстие в черной панели, в то время как взгляд фокусируется на периметре отверстия (для этой цели можно использовать лист плотной черной бумаги с отверстием диаметром около 2 см посередине). Вид равномерно окрашенной поверхности, находящейся

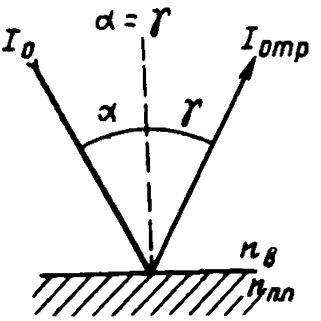


Рис. 5. Отражение на границе пластмасса – воздух

на некотором расстоянии за панелью, должен заполнять отверстие. Наблюдаемое цветовое восприятие не локализовано по глубине и называется нелокализованным цветом.

3.7. Цвет может быть измерен путем нахождения равенства с одним из серии стандартных образцов (например, оттисков типографских красок бумаги, окрашенных кусочков ткани и образцов красок) при стандартных условиях наблюдения.

Для большей точности следует использовать приборы, называемые колориметрами, которые обеспечивают непосредственное измерение цвета. В одном из типов колориметров в поле зрения помещается образец цвета и цвет сравнения. Последний изменяется с помощью трех видов настройки вплоть до достижения равенства цветов. Затем цвет выражается тремя числами, которыми (в случае применения определенного типа колориметров) являются координаты цвета МКО, принятые в международной практике или приводимые к ним координаты. Для расчетов цветовых характеристик используются два способа представления колориметрических параметров в стандартной колориметрической системе МКО.

3.8. При использовании первого способа следует оценивать следующие характеристики:

координаты цветности x, y, z – отношение каждой из трех координат цвета к их сумме (координаты цвета – количества трех основных цветов, необходимых для получения колориметрического равенства с измеряемым цветом);

коэффициент отражения ρ – отношение отраженного светового потока к падающему потоку – выражается в процентах.

3.9. При использовании второго способа оценке подлежат также характеристики:

доминирующая длина волны λ – длина волны монохроматического излучения, которое при сложении в определенных пропорциях со стандартным ахроматическим излучением дает цветовое равенство с рассматриваемым излучением, оценивается по диаграмме цветности x, y (рис. 6) и выражается в нанометрах (нм);

чистота цвета p – степень приближения рассматриваемого цвета к цвету монохроматического излучения, оценивается по диаграмме цветности xy (рис. 6) и выражается в долях единицы или процентах;

яркость L – выражается в канделах на квадратный метр (кд/м^2) и для поверхностей с рассеянным отражением определяется по формуле:

$$L = E\rho/\pi,$$

где L – яркость поверхности, кд/м^2; E – освещенность поверхности, лк; ρ – коэффициент отражения, %;

характеристики ощущения цвета – цветовой тон, насыщенность, светлота и основанные на них нормируемые параметры – количество цвета и цветовой контраст – определяются в равноконтрастной системе цветовых ощущений;

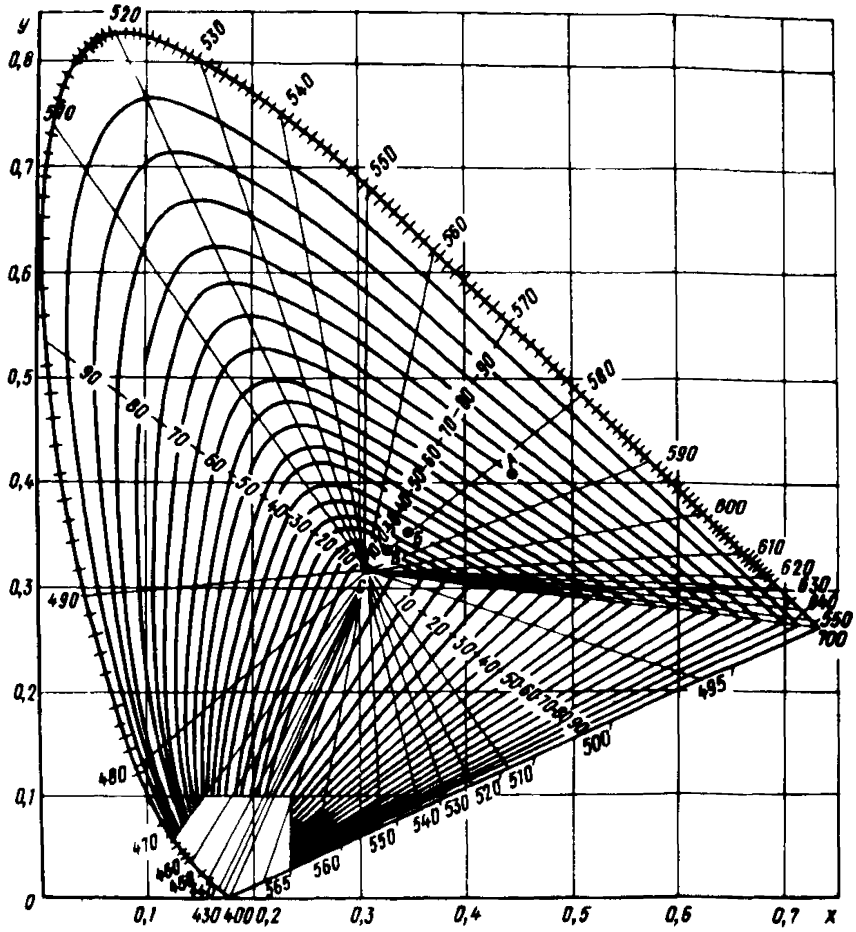


Рис. 6. Диаграмма цветности x, y (МКО)

цветовой тон – характеристика воспринимаемого цвета описывается словами: синий, зеленый, желтый, красный, пурпурный и т.д., приближенно соответствует колориметрическому понятию "доминирующая длина волны" и выражается в нанометрах (нм). Цветовой тон определяют по равноконтрастной диаграмме (рис. 7), проводя линию постоянного цветового тона – прямую линию из точки С через точку заданной цветности до пересечения с линией монохроматических излучений. На условном цветовом круге (рис.8) приведены наименования цветов, соответствующие этим наименованиям номера и их границы по λ ;

насыщенность цвета – характеристика зрительного ощущения, служащая для оценки отличия цветного объекта с $\alpha = 4^{\circ}$ от ахроматического объекта той же светлости на ахроматическом фоне, оценивается числом порогов цветоразличения от точки C по равноконтрастной диаграмме цветности (см. рис. 7) до точки заданной цветности.

Концентрические окружности на условном цветовом круге (см. рис. 8) разделяют цвета по насыщенности: центральный круг – малые насыщенности (№ 1–15), средняя кольцевая зона – средние насыщенности (№ 16–30), большая кольцевая зона – большие насыщенности (№ 31–40). Границы насыщенности принимаются по группам табл. 6.

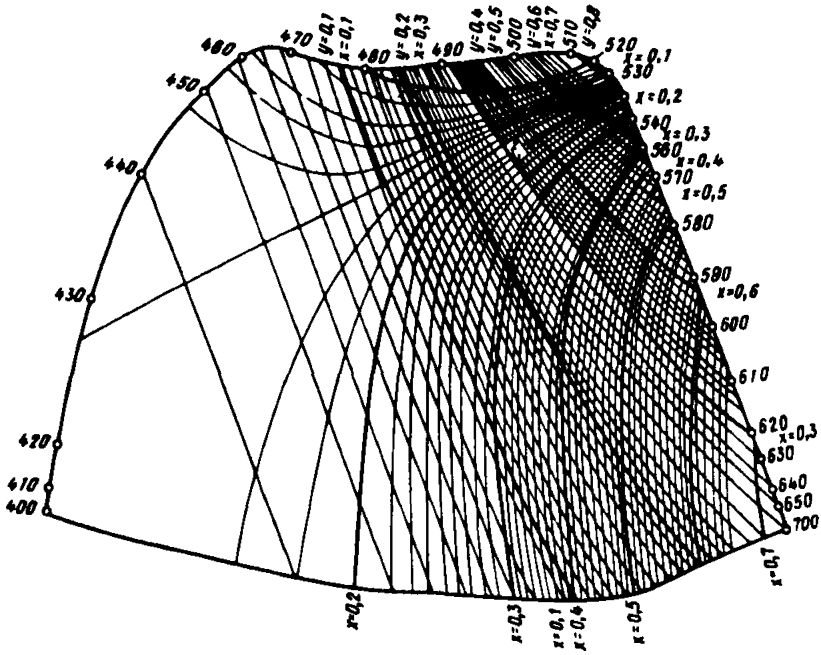


Рис. 7. Равноконтрастная диаграмма цветности (1 мм = 3,2 порога)

Значения насыщенности цвета поверхностей, окрашенных в цвете выкрасок из "Альбома колеров", представлены в табл. 7.

Порог цветоразличения – наименьшее цветовое различение, впервые замеченное человеком в определенных условиях наблюдения.

Таблица 6

Величина параметра, пороги	Группа	
Св. 0 до 10 включительно	Малая	М1
" 10 " 21 "		М2
" 21 " 32 "		М3
Св. 32 до 43 включительно	Средняя	С1
" 43 " 54 "		С2
" 54 " 65 "		С3
Св. 65 до 76 включительно	Большая	Б1
" 76 " 87 "		Б2
" 88		Б3

3.10. Насыщенность цвета H образца определяют:

при известных координатах цветности x и y, расстоянием (в порогах) на равноконтрастной диаграмме (см. рис. 7) между точкой C и точкой заданной цветности x, y;

при известных чистоте цвета p и цветовом тоне λ образца по графику (рис. 9);

при наличии аттестованных по насыщенности цвета образцов визуально-

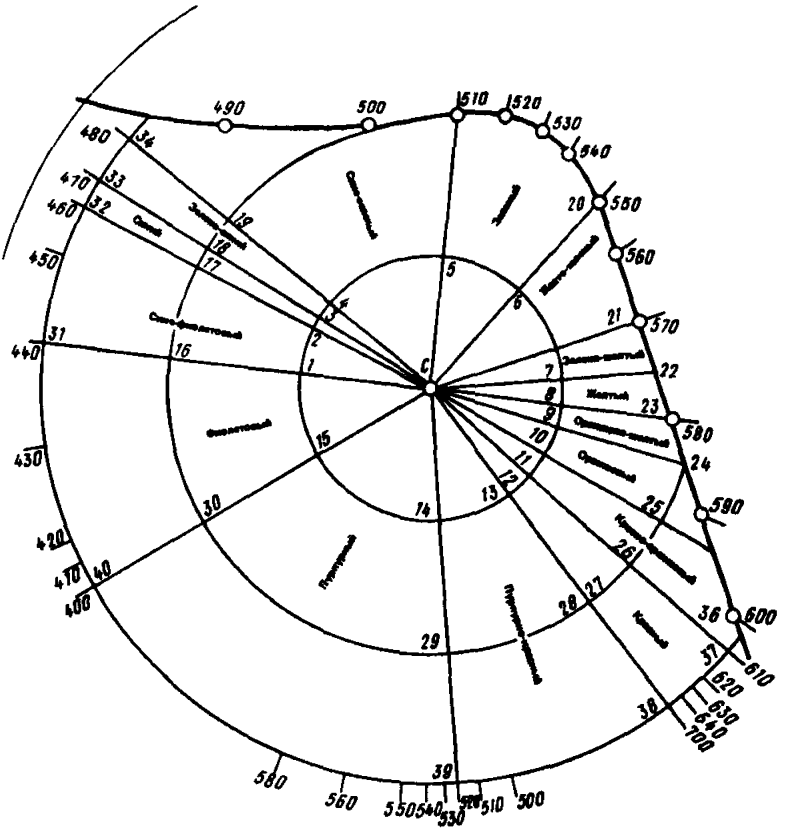


Рис. 8. Условный цветовой круг (1 мм = 2,3 порога)

го сопоставления с аттестованными образцами на ахроматическом фоне с коэффициентом отражения $\rho_ф = 20–40\%$.

Светлота B – уровень зрительного ощущения, производимого яркостью в зависимости от условий наблюдения, оценивается числом порогов от точки черного цвета.

Цветовой контраст ΔE – мера различения цветов по их цветовому тону, насыщенности и светлоте – выражается в порогах цветоразличения.

Количество цвета Q – характеристика зрительного ощущения, определяющая воспринимаемую насыщенность цвета объекта и зависящая от соотношения цветностей, яркостей и угловых размеров объекта и фона. Количество цвета определяется числом порогов цветоразличения. Градации насыщенности, количества цвета и цветового контраста приняты в соответствии с группами табл. 6.

Гармоничным называют сочетание цветов, вызывающих положительную психоэстетическую оценку. Цветовая гармония зависит от цвета фона, фактуры материала, предметного содержания цвета. Гармоничные сочетания цветов по типу принято делить на нюансные и контрастные.

Нюансные гармоничные сочетания составляются из цветов, находящихся в малом цветовом контрасте (М1, М2, М3) или в среднем (С1, С2).

Контрастные гармоничные сочетания составляются из цветов, находящихся в среднем цветовом контрасте (С3) или в большом (Б1, Б2, Б3).

Таблица 7

Номер образца по "Альбому колеров"	Координаты цветности		Коэффициент отражения ρ, %	Цветовой тон λ, нм	Насыщенность цвета, H	
	x	y			пороги	группа по табл. 6
1	0,389	0,418	69,7	575	38	C1
2	0,386	0,411	71,4	575	37	C1
3	0,368	0,391	71,7	571	35	C1
4	0,393	0,419	63,8	577	40	C1
5	0,378	0,4	68,1	576	28	M3
6	0,339	0,354	78,1	574	10	M1
7	0,392	0,408	52,2	578	26	M3
8	0,383	0,414	63,4	574	30	M3
9	0,352	0,369	66,2	574	15	M2
10	0,401	0,405	61,3	579	35	C1
11	0,394	0,411	68,4	578	34	C1
12	0,368	0,385	67	578	24	M3
13	0,412	0,394	54,9	583	43	C1
14	0,39	0,387	66,9	581	29	M3
15	0,361	0,374	70,6	577	19	M2
16	0,418	0,380	46,8	588	37	C1
17	0,4	0,378	52,4	587	29	M3
18	0,387	0,375	58,9	583	27	M3
19	0,379	0,369	60,1	583	26	M3
20	0,362	0,357	65,4	582	19	M2
21	0,348	0,348	71,7	581	15	M2
22	0,407	0,386	48,6	584	35	C1
23	0,404	0,393	57,4	581	36	C1
24	0,401	0,394	55,2	581	29	M3
25	0,4	0,4	58,7	580	35	C1
26	0,399	0,394	56,9	581	34	C1
27	0,394	0,378	50,3	584	30	M3
28	0,385	0,372	57,1	584	24	M3
29	0,368	0,357	60,4	586	22	M3
30	0,394	0,373	44,4	585	29	M3
31	0,393	0,386	48	581	29	M3
32	0,373	0,371	47,2	580	21	M2
33	0,344	0,326	13,9	599	12	M2
34	0,347	0,333	22,6	592	11	M2
35	0,339	0,335	38,4	586	9	M1
36	0,339	0,333	49	588	11	M2
37	0,439	0,363	38,6	596	52	C2
38	0,444	0,365	37,4	595	42	C1
39	0,38	0,354	59	590	29	M3
40	0,336	0,338	72	583	8	M1
41	0,418	0,337	21,8	609	39	C1
42	0,4	0,345	26,4	599	28	M3
43	0,386	0,343	36,8	598	24	M3
44	0,368	0,341	46	596	18	M2
45	0,339	0,339	37	605	36	C1
46	0,391	0,346	48,1	597	25	M3
47	0,374	0,346	53,8	591	22	M3
48	0,37	0,344	54,8	593	19	M2
49	0,43	0,399	20,9	608	49	C2
50	0,442	0,333	23,9	610	57	C3
51	0,433	0,335	33,1	610	52	C3
52	0,405	0,336	39,6	607	40	C1
53	0,373	0,34	55	597	20	M2

Продолжение табл. 7

Номер образца по "Альбому колеров"	Координаты цветности		Коэффициент отражения ρ, %	Цветовой тон λ, нм	Насыщенность цвета, H	
	x	y			пороги	группа по табл. 6
54	0,36	0,336	60	596	15	M2
55	0,409	0,318	18,8	608	42	C1
56	0,395	0,326	27,6	615	29	M3
57	0,379	0,327	37,7	610	25	M3
58	0,395	0,328	43	607	21	M2
59	0,348	0,329	59	600	15	M2
60	0,374	0,311	26,6	700	26	M3
61	0,366	0,322	44,7	615	24	M3
62	0,353	0,322	52,4	614	19	M2
63	0,368	0,328	38,3	609	20	M2
64	0,36	0,33	43,3	605	20	M2
65	0,346	0,341	62	585	12	M2
66	0,304	0,311	76,1	448	1	M1
67	0,302	0,31	21,4	448	2	M1
68	0,311	0,32	43,3	562	1	M1
69	0,311	0,32	60,4	687	2	M1
70	0,31	0,296	11,7	545	5	M1
71	0,307	0,297	28,3	550	1	M1
72	0,312	0,313	50,7	514	2	M1
73	0,315	0,319	73,1	580	2	M1
74	0,297	0,262	15,8	554	19	M2
75	0,302	0,273	17,1	555	13	M2
76	0,293	0,273	26,5	410	14	M2
77	0,301	0,289	39,3	559	10	M1
78	0,315	0,3	48,7	516	8	M1
79	0,318	0,309	56	502	5	M1
80	0,347	0,289	13,3	502	20	M2
81	0,345	0,281	25,5	503,5	23	M3
82	0,365	0,305	30	493	21	M2
83	0,358	0,303	29,4	495	20	M2
84	0,346	0,307	39,4	495	15	M2
85	0,335	0,32	54,3	489	9	M1
86	0,291	0,298	14,2	440	5	M1
87	0,303	0,312	33,3	450	2	M1
88	0,31	0,319	54,5	545	4	M1
89	0,297	0,309	50,4	454	5	M1
90	0,298	0,313	64,5	480	5	M1
91	0,311	0,32	61,9	576	1	M1
92	0,255	0,285	15,7	463	26	M3
93	0,271	0,297	29,6	481	16	M2
94	0,289	0,314	43,1	484	9	M1
95	0,308	0,321	63,6	515	2	M1
96	0,317	0,33	71,2	562	2	M1
97	0,228	0,258	19,4	460	38	C1
98	0,244	0,275	36	459	26	M3
99	0,27	0,306	46,4	482	15	M2
100	0,294	0,315	64	487	5	M1
101	0,249	0,297	27,6	480	24	M3
102	0,272	0,307	44,8	482	14	M2
103	0,292	0,316	56,7	489	6	M1
104	0,312	0,328	72,7	565	2	M1
105	0,255	0,307	25,9	486	22	M3
106	0,278	0,322	41,6	493	14	M2

Продолжение табл. 7

Номер образца по "Альбому колеров"	Координаты цветности		Коэффициент отражения ρ, %	Цветовой тон λ, нм	Насыщенность цвета, H	
	x	y			пороги	группа по табл. 6
107	0,292	0,328	49,4	498	8	M1
108	0,318	0,346	18,2	555	9	M1
109	0,318	0,346	28,3	555	9	M1
110	0,331	0,352	48,9	574	11	M2
111	0,306	0,34	46,6	562	7	M1
112	0,314	0,337	54,8	564	6	M1
113	0,316	0,33	75,6	570	3	M1
114	0,316	0,371	37,2	550	15	M2
115	0,316	0,357	40,9	563	10	M1
116	0,315	0,345	57,2	554	7	M1
117	0,35	0,39	42,6	571	20	M2
118	0,345	0,382	53,3	570	13	M2
119	0,339	0,36	68,5	573	11	M2
120	0,335	0,356	43,1	572,5	9	M1
121	0.33	0,346	52,7	573,5	8	M1
122	0,329	0,340	57,6	576	8	M1
123	0.356	0,377	30	576	18	M2
124	0,363	0,373	37,5	578,5	19	M2
125	0,374	0,384	43,1	578,5	22	M3
126	0,369	0,38	49,4	578	21	M2
127	0,33	0,342	31	576	8	M1
128	0,34	0,349	48,4	579	9	M1
129	0,352	0,360	55,1	580	14	M2
130	0,343	0,343	55,9	580	11	M2

Примечание. Цветовой тон и насыщенность цвета определены по равноконтрастной диаграмме цветности (см. рис. 7) относительно источника C.

Уровень требований к гармоничности цветовой отделки может быть:

высоким – достигается гармоничным цветовым решением при выполнении высоких требований к цветопередаче источников света ($R_a \geq 85$);

средним – достигается гармоничным цветовым решением, спроектированным с учетом цветопередачи источников света ($R_a = 50–85$);

низким – достигается гармоничным цветовым решением, спроектированным с учетом цветопередачи источников света ($R_a = 30–50$).

Общий индекс цветопередачи R_a – мера соответствия зрительных восприятий цветного объекта, освещенного исследуемым и стандартным источниками света, при определенных условиях наблюдения. Общий индекс цветопередачи относится к группе различных по цвету объектов.

3.11. Для определения количества цвета объекта должны быть известны: насыщенность цвета H_0 и цветовой тон λ_0 объекта, а также фона H_Φ и λ_Φ, угловой размер объекта α, отношение коэффициентов отражения объекта и фона ρ_0 / ρ_Φ или яркостей объекта и фона L_0 / L_Φ. Данные характеристики получают на основании приборных замеров, расчетов, графиков или визуальных сопоставлений, используя способы определения цветовых параметров, изложенные выше.

Влияние ρ_0 / ρ_Φ или L_0 / L_Φ на насыщенность цвета учитывается умножением величины насыщенности соответственно объекта или фона на коэффициент n, найденный на графике рис. 10 по известным ρ_0 / ρ_Φ или L_0 / L_Φ.

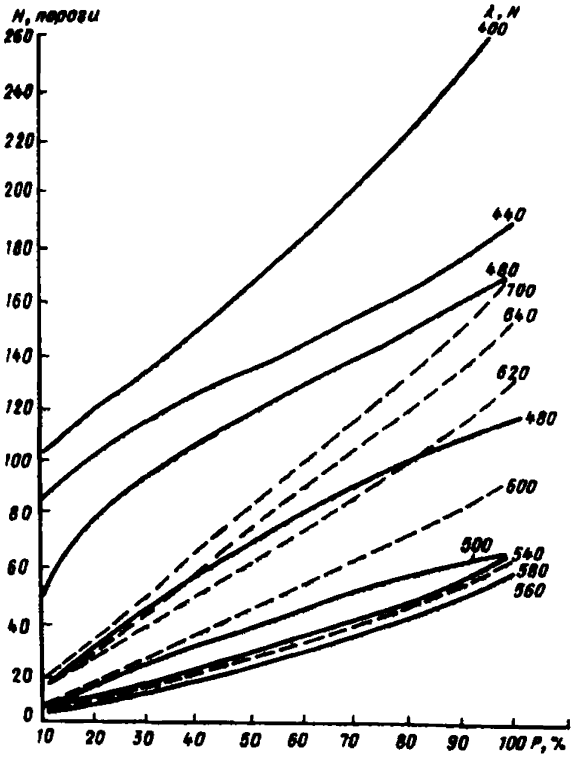


Рис. 9. Зависимость насыщенности цвета объекта от чистоты цвета

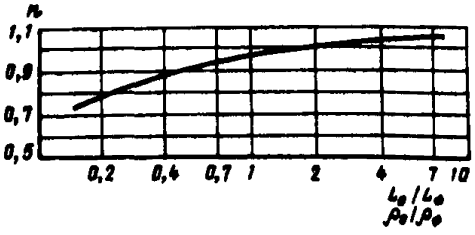


Рис. 10. Зависимость коэффициента h от отношения яркостей или коэффициентов отражения объекта и фона для определения количества цвета объекта

Ахроматический объект. Количество цвета, индуктируемого на ахроматическом объекте различных угловых размеров цветным фоном, определяется по графику рис. 11, в котором H_Φ берется с учетом влияния L_ϕ / L_Φ. Ахроматический объект на цветном фоне окрашивается в цветовой тон, контрастный фону.

Цветной объект. По известным значениям цветового тона объекта λ_ϕ и фона λ_Φ первоначально определяется контраст по цветовому тону между объектом и фоном $\Delta\lambda$, являющийся различием в градусах между линиями постоянного цветового тона на равноконтрастной диаграмме цветности (см. рис. 7). Количество цвета цветного объекта определяется по номограмме рис. 12 по параметрам: насыщенности цвета объекта H_ϕ и фона H_Φ, угловому размеру объекта α_ϕ и контрасту по цветовому тону $\Delta\lambda$. Значения H_ϕ и H_Φ берутся с учетом влияния L_ϕ / L_Φ. Пример нахождения Q по данной номограмме (для условий: $H_\phi = 10$ порогам, $H_\Phi = 15$ порогам,

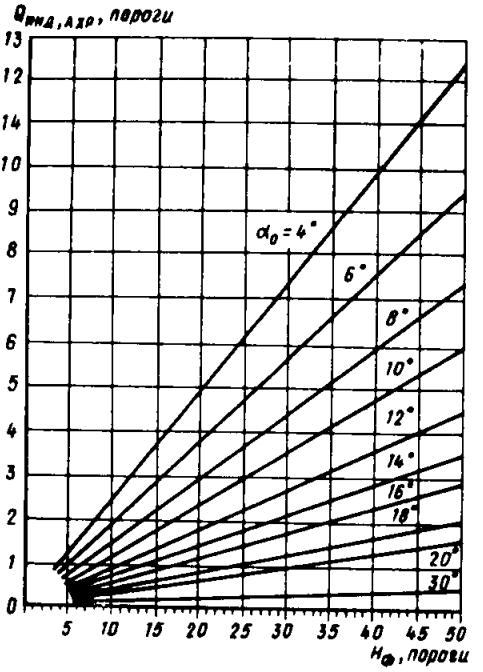
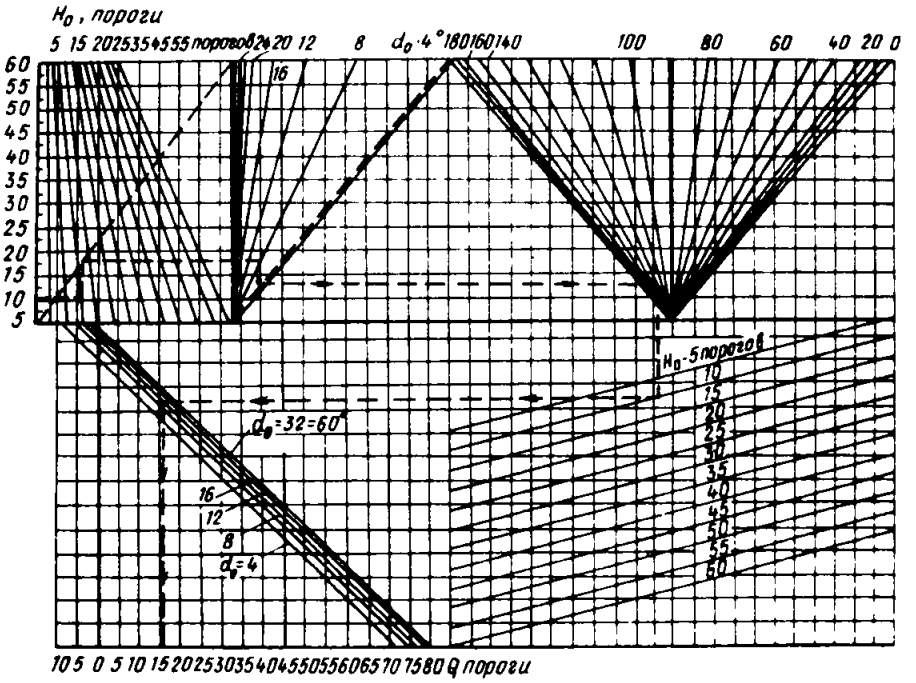


Рис. 11. Зависимость количества цвета, индуктируемого на ахроматическом объекте, от насыщенности фона

Рис. 12. Номограмма для определения количества цвета цветного объекта на цветном фоне



$\alpha_0 = 8^0$, $\Delta\lambda = 110^0$, $L_0/L_\Phi = 1$) приведены на рис. 12. Последовательность действий показана стрелками.

3.12. При определении параметра "цветовой контраст" ΔE, пороги, используют формулу:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta K_ц)^2 + (\Delta B)^2},$$

где $\Delta K_ц$ – контраст по цветности, пороги; ΔB – контраст по светлоте, пороги.

Для определения цветового контраста между объектом и фоном ΔE должны быть известны цветовой тон λ_0 и количество цвета объекта Q, цветовой тон λ_Φ и насыщенность цвета H_Φ фона, коэффициенты отражения объекта ρ_0 и фона ρ_Φ. Данные характеристики получают на основании приборных замеров, расчетов, графиков или визуальных сопоставлений, используя способы определения цветовых параметров, изложенные выше.

Для определения контраста по цветности $\Delta K_ц$ по известным λ_0, Q_0, λ_Φ, H_Φ на равноконтрастной диаграмме (рис 7) находят положение соответствующих точек. Для этого по линии постоянного цветового тона объекта λ_0 откладывают от точки C отрезок, соответствующий значению количества цвета объекта Q в порогах, а по линии постоянного цветового тона фона λ_Φ от точки C - отрезок, соответствующий значению насыщенности цвета фона H_Φ в порогах (с учетом масштаба равноконтрастной диаграммы). Контраст по цветности определяется расстоянием между полученными точками равноконтрастной диаграммы в порогах.

Контраст по светлоте ΔB определяется по известным коэффициентам отражения объекта и фона по графику (рис. 13).

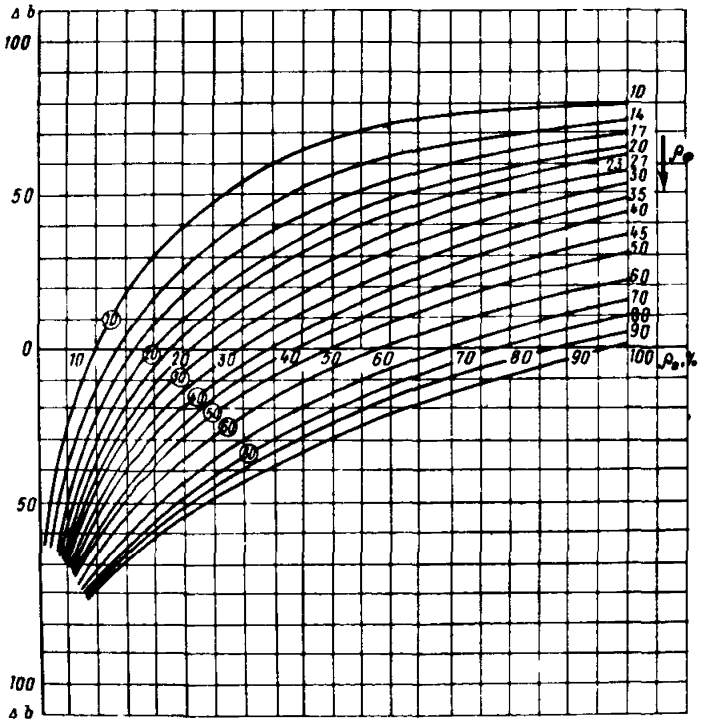


Рис. 13. Зависимость контраста по светлоте от коэффициентов отражения объекта ρ_0 и фона ρ_Φ

3.13. Все измерения цветовых характеристик производятся на образцах, которые должны быть абсолютно плоскими, без каких-либо отклонений.

Практикой установлено, что в большинстве случаев желательно изготовлять образцы с высоким блеском, при этом повышается надежность результатов как при измерении прибором, так и при визуальном сравнении. При сравнении образцов с неодинаковой степенью блеска легким промасливанием можно добиться сближения их блеска. Толщина стенок образца должна быть по возможности настолько большой, чтобы дополнительное ее увеличение не вызывало изменений цвета. Измеряют отражение (или диффузное отражение) образца бесконечной толщины $\beta_\infty (R_\infty)$. В тех случаях, когда образцы тем не менее пропускают свет, используют следующие приемы:

выбирают определенную толщину образца и подложку (в большинстве случаев черную);

несколько образцов укладывают один на другой до бесконечной толщины, обращая внимание на оптическую связь; это возможно с применением иммерсионной жидкости с показателем преломления, одинаковым с показателем преломления полимера;

проводят измерения на черной и белой подложке (также с учетом оптической связи) и расчет для β_∞ – диффузного отражения образца бесконечной толщины:

$$\beta_\infty = a - b;$$

$$a = 0{,}5(\beta_W + \beta_S - \beta_W + W)/(\beta_S W); \quad b = \sqrt{a^2 - 1},$$

где a и b – вспомогательные величины; β_W и β_S – диффузное отражение на белой и черной подложке; W – диффузное отражение белой подложки.

3.14. Использование косвенного метода определения колориметрических показателей позволяет более точно проводить необходимые исследования. Метод предусматривает использование спектрофотометра для получения кривой спектрального отражения непрозрачного образца или кривой спектрального пропускания прозрачного образца в зависимости от длин волн в сравнении с идеально белым эталоном. На рис. 14 схематически показан ход лучей от источника освещения через образец, устройство разложения света, приемное устройство с индикатором, который можно вывести на самописец. Технически разрешимая область измерений лежит в диапазоне от 400 до 700 нм. Полоса 100% соответствует идеально белому цвету, полоса 0% – идеально черному цвету. Цвет рутильной модификации двуокиси титана лежит несколько ниже полосы 100% и показывает легкий желтоватый оттенок, т.е. поглощение вблизи 400 нм.

Используя любую кривую, установленным методом можно рассчитывать координаты цвета МКО образца при выбранном виде освещения, а также произвести качественный выбор красящего вещества В данном случае исключается ошибка наблюдателя, возможная при проведении непосредственных цветовых измерений.

Один из способов измерения цвета окрашенных полимерных материалов предусматривает использование трехдиапазонных приборов, которые имеют три фильтра, по пропускающей способности либо соответствующие нормальным спектральным значениям, либо требующие лишь небольшого пересчета. Возможный ход лучей и пример для пересчета фильтра показан на рис. 15.

3.15. При описании цветовой гаммы полимеррастворов и объектов их применения следует различать необходимый уровень точности.

Первый уровень относится к наиболее общим обозначениям цвета, например желтый цвет. На этом уровне достаточно десяти общих названий цветового типа: розовый, красный, оранжевый, коричневый, желтый, оливковый, желто-зеленый, синий и пурпурный, а также (ахроматические) белый, серый и черный.

На втором уровне точности список наименований увеличивается за счет добавления 16 названий промежуточных цветовых тонов: желтовато-розо-

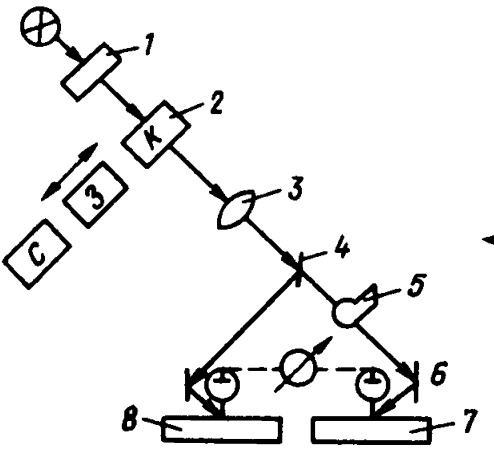


Рис. 14. Схема работы спектрофотометра:
1 – источник света; 2 – монохрометр; 3 – зеркало; 4 – сменное поворотное зеркало; 5 – белый эталон; 6 – образец; 7 – фотоумножитель; 8 – усилитель; 9 – индикатор

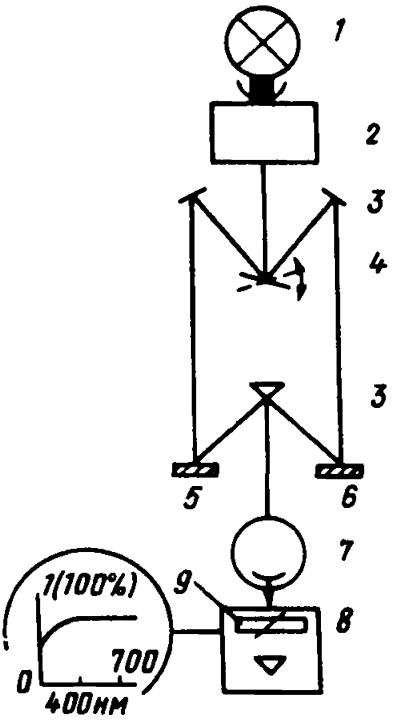


Рис. 15. Трехдиапазонный измерительный прибор:
1 – фильтр для настройки на вид света; 2 – красный, зеленый и синий фильтры; 3 – линза; 4 – полупроницаемые зеркала; 5 – измерительная диафрагма; 6 – зеркало 45°; 7 – образец; 8 – эталон (белый)

вого, красновато-оранжевого, красновато-коричневого, оранжево-желтого, желтовато-коричневого, оливково-коричневого, зеленовато-желтого, оливково-зеленого, желтовато-зеленого, синевато-зеленого, зеленовато-синего, пурпурновато-синего, фиолетового, красновато-пурпурного, пурпурновато-розового и пурпурновато-красного.

На третьем уровне подразделяются вышеупомянутые категории цвета, приводя к 267 наименованиям, которые имеют характеристики, указывающие на степень светлоты и воспринимаемой чистоты.

Наименования цветов получают добавлением терминов, указывающих на степень светлоты и воспринимаемой чистоты. Эти термины включают: "живой", "чистый", "яркий", "интенсивный", "глубокий", "очень светлый", "светлый", "средний", "темный", "очень темный", "очень бледный", "бледный", "светлый сероватый", "темный сероватый" и "черноватый".

На четвертом уровне цветовое пространство разделяется далее на 1000–10 000 цветов, однако использование наименования цветов нецелесообразно, так как они достаточно громоздки.

Пятый уровень точности устанавливается с помощью визуальной интерполяции. Посредством этого способа число определяемых цветов можно уве-

личить приблизительно до 100000. Это возможно, так как при большом внимании светлоту можно оценить до 0,1 единицы светлоты, насыщенность до 0,25 ед. насыщенности и цветовой тон до 1 ед. цветового тона при насыщенности 2 или до 0,25 ед. цветового тона при насыщенности 10 и выше.

На шестом уровне точности требуются оптические приборы, обеспечивающие измерение цвета. В данном случае число категорий цветов доходит до 5 000 000.

3.16. При использовании цветных полимерных композиций в областях, предусмотренных настоящими рекомендациями, их описание с достаточной степенью точности следует осуществлять до третьего (включительно) уровня. В соответствии с этим ограничимся следующим перечнем наименований цветов.

Розовый

1 – чистый
2 – интенсивный
3 – глубокий
4 – светлый
5 – средний
6 – темный
7 – бледный
8 – сероватый
9 – розовато-белый (слабый)
10 – розовато-серый

Красный

11 – чистый
12 – интенсивный
13 – глубокий
14 – очень глубокий
15 – средний
16 – темный
17 – очень темный
18 – светло-сероватый
19 – сероватый
20 – темно-сероватый
21 – черноватый
22 – красновато-серый
23 – темный красновато-серый
24 – красновато-черный

Желтовато-розовый

25 – чистый
26 – интенсивный
27 – глубокий
28 – светлый
29 – средний
30 – темный
31 – бледный
32 – сероватый
33 – коричневато-розовый

Красновато-оранжевый

34 – чистый
35 – интенсивный
36 – глубокий
37 – средний
38 – темный
39 – сероватый

Красновато-коричневый

40 – интенсивный
41 – глубокий
42 – светлый
43 – средний
44 – темный
45 – светло-сероватый
46 – сероватый
47 – темный сероватый

Оранжевый

48 – чистый
49 – яркий
50 – интенсивный
51 – глубокий
52 – светлый
53 – средний
54 – коричневатый

Коричневый

55 – интенсивный
56 – глубокий
57 – светлый
58 – средний
59 – темный
60 – светлый сероватый

61 – сероватый
62 – темный сероватый
63 – светлый коричневато-серый
64 – коричневато-серый
65 – коричневато-черный

Оранжево-желтый

66 – чистый
67 – яркий
68 – интенсивный
69 – глубокий
70 – светлый
71 – средний
72 – темный
73 – бледный

Желтовато-коричневый

74 – интенсивный
75 – глубокий
76 – светлый
77 – средний
78 – темный
79 – светлый сероватый
80 – сероватый
81 – темный сероватый

Желтый

82 – чистый
83 – яркий
84 – интенсивный
85 – глубокий
86 – светлый
87 – средний
88 – темный
89 – бледный
90 – сероватый
91 – темный сероватый
92 – желтовато-белый (светлый)
93 – желтовато-серый

Оливково-коричневый

94 – светлый
95 – средний
96 – темный

Зеленовато-желтый

97 – чистый
98 – яркий
99 – интенсивный
100 – глубокий
101 – светлый
102 – средний
103 – темный
104 – бледный
105 – сероватый

Оливковый

106 – светлый
107 – средний
108 – темный
109 – светлый сероватый
110 – сероватый
111 – темный сероватый
112 – средний
113 – серый
114 – черный

Желто-зеленый

115 – чистый
116 – яркий
117 – интенсивный
118 – глубокий
119 – светлый
120 – средний
121 – бледный
122 – сероватый

Оливково-зеленый

123 – интенсивный
124 – глубокий
125 – средний
126 – темный
127 – сероватый
128 – темный сероватый
129 – чистый
130 – яркий
131 – интенсивный

Желтовато-зеленый

132 – глубокий
133 – очень глубокий
134 – очень светлый
135 – светлый
136 – средний
137 – темный
138 – очень темный

Зеленый

139 – чистый
140 – яркий
141 – интенсивный
142 – глубокий
143 – светлый
144 – светлый
145 – средний
146 – темный
147 – очень темный
148 – очень бледный
149 – бледный
150 – сероватый
151 – темный сероватый
152 – черноватый
153 – зеленовато-белый (слабый)
154 – светлый зеленовато-серый
155 – зеленовато-серый
156 – темный зеленовато-серый
157 – зеленовато-черный

Голубовато-зеленый

158 – чистый
159 – яркий
160 – интенсивный
161 – глубокий
162 – очень светлый
163 – светлый
164 – средний
165 – темный
166 – очень темный

Зеленовато-синий

167 – чистый
168 – яркий
169 – интенсивный
170 – глубокий
171 – очень светлый
172 – светлый
173 – средний
174 – темный
175 – очень темный

Синий

176 – чистый
177 – яркий
178 – интенсивный
179 – глубокий
180 – очень светлый
181 – светлый
182 – средний
183 – темный
184 – очень бледный
185 – бледный
186 – сероватый
187 – темный сероватый
188 – черноватый
189 – голубовато-белый (слабый)
190 – светлый голубовато-серый
191 – голубовато-серый
192 – темный синевато-серый
193 – синевато-черный

Пурпурновато-синий

194 – чистый
195 – яркий
196 – интенсивный
197 – глубокий
198 – очень светлый
199 – светлый
200 – средний
201 – темный
202 – очень бледный
203 – бледный
204 – сероватый

Фиолетовый

205 – чистый
206 – яркий
207 – интенсивный
208 – глубокий
209 – очень светлый
210 – светлый
211 – средний
212 – темный
213 – очень бледный
214 – бледный
215 – сероватый

Пурпурный

216 – чистый
217 – яркий
218 – интенсивный
219 – глубокий
220 – очень глубокий
221 – очень светлый
222 – светлый
223 – средний
224 – темный
225 – очень темный
226 – очень бледный
227 – бледный
228 – сероватый
229 – темный сероватый
230 – черноватый
231 – пурпурновато-белый (слабый)
232 – светлый пурпурновато-серый
233 – пурпурновато-серый
234 – темный пурпурновато-серый
235 – пурпурновато-черный

Красновато-пурпурный

236 – чистый
237 – интенсивный
238 – глубокий
239 – очень глубокий
240 – светлый
241 – средний
242 – темный
243 – очень темный
244 – бледный
245 – сероватый

Пурпурновато-розовый

246 – яркий
247 – интенсивный
248 – глубокий
249 – светлый
250 – средний
251 – темный
252 – бледный
253 – сероватый

Пурпурновато-красный

254 – чистый
255 – интенсивный
256 – глубокий
257 – очень глубокий
258 – средний
259 – темный
260 – очень темный
261 – светлый сероватый
262 – сероватый

Нейтральные цвета

263 – белый (бесцветный)
264 – светло-серый
265 – средне-серый
266 – темно-серый
267 – черный

ПИГМЕНТЫ И КРАСИТЕЛИ

3.17. Применяемые для окрашивания полимеррастворов вещества называются колорантами. Колоранты могут быть в виде красителей и пигментов.

Красителями называются такие вещества, которые растворяются в полимерной матрице в процессе окрашивания и находятся в ней в виде молекулярного раствора. Классификация растворимых красителей возможна по различным признакам: по химическому строению, по колористическим и эксплуатационным свойствам.

По химическому строению растворимые красители подразделяются на азокрасители (моно- и диазо-); антрахиноновые красители; комплексные красители (преимущественно комплексы хрома); индулиновые и нигразиновые основания и их соли (особенно спирторастворимые черные красители).

Практический интерес представляет классификация по эксплуатационным свойствам: жирорастворимые и красители, растворимые в веществах ароматического ряда (азо- и антрахиноновые продукты); спирто- и, частично, эфиро- и кетонорастворимые красители (азо- и антрахиноновые продукты,

комплексные красители и спирторастворимые нигрозины); кислоторастворимые красящие основания (преимущественно черные нигрозиновые и индулиновые щелочи); водорастворимые красители (кислые, замещенные, основные красители).

Пигменты – это нерастворимые вещества, диспергируемые в дисперсной среде.

При необходимости окрашивания полимеррастворов рекомендуется использовать пигменты (пигментные препараты) в связи с тем, что в сравнении с красителями, они обладают некоторыми преимуществами: светостойкостью и стойкостью к явлениям, связанным с процессами диффузии (выцветание, миграция). Следует учитывать, что пигменты обладают определенными недостатками – в процессе окрашивания они должны быть измельчены и распределены в полимерной матрице в мелкодисперсной форме, так как колористические свойства (интенсивность, цветовой тон, блеск, укрывистость, глазурь) в значительной мере зависят от степени распределения пигмента. В связи с этим представляет интерес использование пигментных препаратов.

Пигментные препараты представляют собой смеси, в которых содержится, кроме пигмента, значительное количество других компонентов (связующих, *диспергаторов, наполнителей*). Пигментные препараты могут быть в виде порошков, гранул и паст. Распространенные виды пигментных препаратов приведены в табл. 8.

Таблица 8

Наименование	Вид	Число компонентов	Связующее	Наполнитель	Концентрация пигмента
Сухие пигментные смеси	Порошки	Один или несколько	–	+	Чаще низкая
Красящие концентраты (маточные смеси)	Гранулы или паста	Несколько	+	–	То же
Пигментные концентраторы (чисто пигментные препараты)	Порошки, паста, гранулы	Один	+	–	Высокая

3.18. При сравнении размеров тонкоизмельченных частиц пигментов с другими известными размерами (рис. 16) становится очевидным, что двуокись титана, наиболее распространенный белый пигмент, имеет размеры частиц 0,2–0,6 мкм, т.е. в интервале половины длины волны видимого света, в то время как цветные пигменты имеют частицы значительно меньших размеров – от 0,01 до 0,15 мкм. Такие общеизвестные вещества, как песок, цемент, пыль, имеют на несколько порядков больше размеры частиц.

3.19. Сравнительный анализ методов определения размеров частиц приведен на рис. 17. Как видно из рисунка, наиболее целесообразным методом исследования систем, включающих пигменты, является электронная микроскопия; оптический микроскоп, работающий в данном случае на пределе своей разрешающей способности, пригоден только для анализа крупных частиц. Имеются и другие способы (седиментация, оседание частиц в центрифуге, ситовый анализ, адсорбция и рентгенографический анализ), которые позволяют прямо или косвенно оценить размеры частиц.

Пигмент состоит из различных структурных элементов (рис. 18): первичных частиц – мельчайших составных частиц пигмента; агрегатов, представляющих собой систему плоско прилегающих друг к другу первичных частиц и агломератов, представляющих собой систему из первичных частиц и агрегатов, связанных между собой по местам углов и граней.

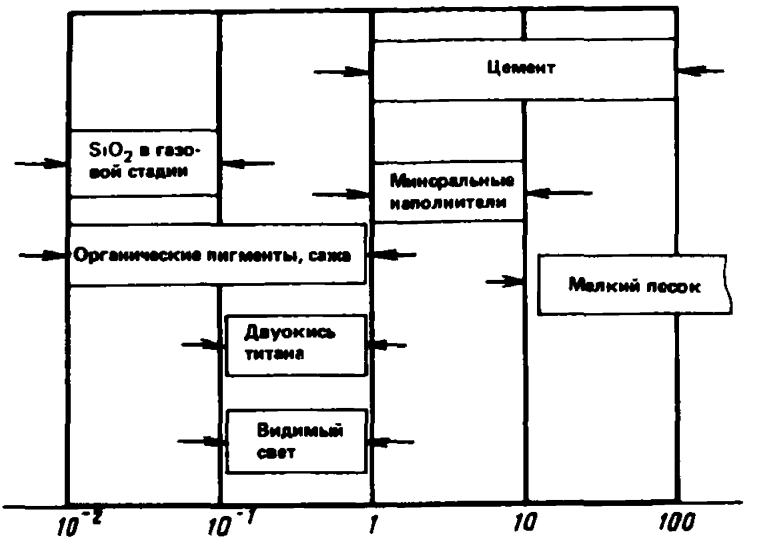


Рис. 16. Размеры частиц пигментов, мкм, в сравнении с другими веществами

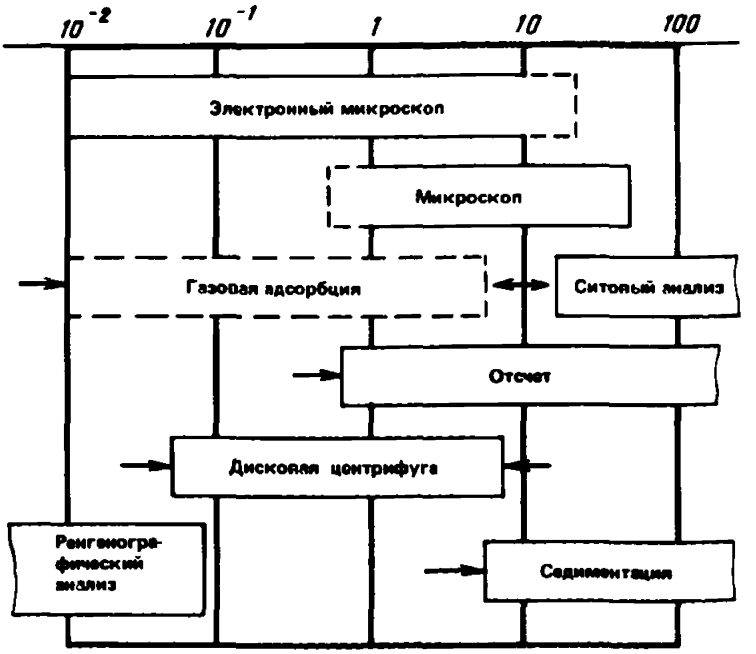


Рис. 17. Методы анализа размеров частиц, мкм

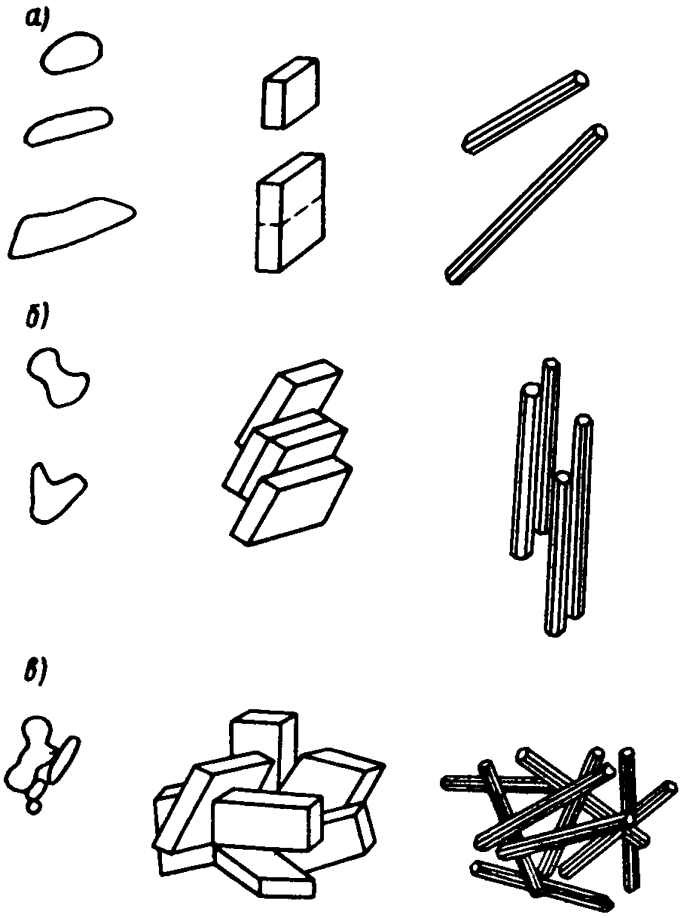


Рис. 18. Структурные элементы частиц пигмента
а – первичные частицы; б – агрегаты; в – агломераты

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ

3.20. В табл. 9 приведены наиболее распространенные неорганические пигменты, которые расположены по химическим классам и в порядке основных цветовых тонов.

3.21. Окислы – наиболее термостойкие пигменты. Сульфиды обладают хорошей комбинацией показателей стойкости, но менее атмосферостойки, чем окислы (сульфид цинка, сульфид бария). Ультрамарин растворяется в кислотах. Хроматные пигменты достаточно стабильны, но не выдерживают действия щелочей и температур выше 180°С. Почти все углеродные пигменты очень стабильны и выдерживают температурные нагрузки до 300°С.

3.22. При окрашивании полимеррастворов большое значение имеет систематизация цветовых комбинаций пигментов. Такие комбинации могут состоять в частности из двух цветных пигментов. Правильный подбор позволяет получить из двух пигментов сложный цветовой тон. Так, смешение

Таблица 9

Класс	Цвет					
	белый	черный	желтый	красный	синий	зеленый
Сульфиды, селениды	Сульфид цинка	–	Сульфид кадмия	Селенид кадмия	Ультрамарин	–
Окислы	Двуокись титана	Окись железа черная	Никель-титановый желтый	Железоокисный красный	Кобальт синий	Хромокисный зеленый, кобальт зеленый
Хроматы	–	–	Хроматные пигменты		–	Смешанные зеленые
Углерод	–	Сажи	–	–	–	–

неорганического молибденового красного с красным органическим пигментом, позволяет получить смесевой пигмент с высокой кроющей способностью и сине-красный цветовой тон.

Желтые и синие пигменты в смеси дают характерные зеленые тона, которые невозможно получить с использованием известных чистых пигментов, таких, например, как фталоцианиновый зеленый, пигмент зеленый, кобальт зеленый. Цветовой тон можно изменять, варьируя количественный состав смесей, например, от сине-зеленого до желто-зеленого при преобладании, соответственно, синего или желтого пигмента в смеси.

3.23. Стойкость смесевого пигмента определяется стойкостью более слабого из составляющих смеси. Если в смеси содержится нестойкий желтый пигмент, то цветовой тон со временем (от нескольких месяцев до нескольких лет) изменится до синего.

3.24. Свойства неорганического пигмента легко модифицировать, изменяя размеры частиц и площадь их поверхности при введении незначительного количества добавок. В значительной степени это относится к цветовому тону и цветостойкости. Форма частиц пигмента также определяет его колористические свойства. Например, чем больше частиц кадмия красного имеют шарообразную форму, тем интенсивнее и ярче пигмент.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ

3.25. В табл. 10 приведены основные классы органических пигментов, которые расположены по основным группам и цветовым тонам.

3.26. Органических белых пигментов не существует, органические черные встречаются редко и по стойкости уступают саже. Эксплуатационные свойства неорганических и органических пигментов приведены в табл. 11.

3.27. Цветовые тона основных пигментов приведены в табл. 12.

3.28. При подборе пигментов для создания полимеррастворов различной цветовой гаммы, принимая во внимание возможность прохождения экзотермической реакции следует учитывать наличие термочувствительных составов. Такие составы обладают способностью менять свой цвет в зависимости от температуры. Их основу могут составлять неорганические и органические химические соединения.

3.29. Самые простые обратимые термочувствительные пигменты – это кристаллогидраты. Безводный $CuSO_4$ (медный купорос) – белый, а по мере поглощения им воды его цвет становится голубым, например при образовании $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Для избавления этого соединения от воды, его надо нагреть примерно до 250°С. Следовательно, если при нагревании медный купорос изменил свой цвет с голубого на белый, значит он подвергся воздействию температуры в 250°С.

Таблица 10

Класс	Цвет				
	желтый	красный	фиолетовый	синий	зеленый
Азопигменты	Ганза желтый	Толуидиновый красный	–	–	–
	Бензидиновый желтый	Литоловый красный, нафталовый красный	–	–	–
	Никель зеленый золотистый				
	Конденсационные азопигменты				
Металлокомплексные	Металлокомплексный желтый	Металлокомплексный красный		Фталоцианиновый синий	Фталоцианиновый зеленый
Полициклические:					
восстанавливающиеся	Антрапиридин	Тиоиндиго, перилен	Азовиолантрон	Индантреновый синий	–
невосстанавливающиеся	Азоиндолидоны	Хинакридоны	Диоксазины	–	–

Таблица 11

Свойства	Пигменты	
	неорганические	органические
Кроющая способность	Кроющая окраска получается преимущественно в результате рассеяния	Кроющая окраска получается преимущественно в результате поглощения
Интенсивность	Умеренная	Во много раз больше, чем у неорганических
Термостойкость	Как правило, до 500°С, редко ниже 200°С	Как правило, 150–200°С, редко в пределах 200–300°С
Стойкость к растворителям	Нерастворимы	Растворимы
Химическая стойкость	Индивидуальная	
Светостойкость	Умеренная	
Атмосферостойкость	"	

Таблица 12

Класс	Цвет											
	белый	черный	зелено-желтый	желтый	оранжевый	красный	сине-красный	фиолетовый	синий	зелено-синий	сине-зеленый	зеленый
Окислы	Окислы титана	Железоокисный Окислы	–	Железоокисный желтый Никель-титановый желтый	Окислы	Железоокисные красные		Кобальтовые синие		–	Хромгидроокисный	Хромокисный Кобальтовый зеленый
Сульфиды	Сульфиды цинка	–	Сульфиды (селениды) кадмия				–	Ультрамарины		–	–	–
Хроматы	–	–	Хроматы свинца, молибдат свинца				–	–	–	Смешанные зеленые		
Углерод	–	Сажа	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Пигменты												
Ганза			Ганза-пигменты									
бензидиновые	–	–	Бензидиновые пигменты			Толуидиновые	–	–	–	–	–	–
литоловые	–	–	–	–	–	Литоловые красные		–	–	–	–	–
нафталовые комплекс	–	–	Зеленозолотой	–	Нафталовые		–	–	–	–	–	–
диазо	–	–	–	Диазопигменты			–	–	Фталоцианиновые синие	Фталоцианиновые зеленосинние	–	Фталоцианиновые зеленые
Металлокомплексные	–	–	–	Металлокомплексные пигменты			–	–	–	–	–	–
Полициклические:												
кубовые	–	–	–	Антрапиримидин	Антантрон	Перилены		Изовиолантрон	–	–	–	–
				Пирантрон								
				Хинофталон	Трансперинон	Тиоиндиговые		Индантреновый синий				
невосстанавливающиеся	–	Анилиновый черный	–	Изоиндолиноны				Диоксазины	–	–		–

3.30. Наиболее простые из широко известных термообратимых пигментов – двойные соли иодистоводородной кислоты типа $HgI_2 \cdot 2AgI$ или $HgI_2 \cdot 2CuI$. При нагревании происходит изменение структуры соли, которая переходит из одной кристаллической формы в другую. При охлаждении цвет быстро становится прежним, так как в определенной температурной точке двойная соль приобретает структуру, устойчивую при более низких температурах.

У обратимо меняющих цвет соединений первоначальный цвет восстанавливается медленнее. Галогениды кобальта и никеля, образующие соединения с гексаметилентетрамином $NiBr \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$ и $CoI_2 \times 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$, восстанавливают прежнюю окраску за 2–4 ч. Они теряют при нагревании до определенной температуры десять молекул воды на одну молекулу соли. При охлаждении они снова поглощают влагу из воздуха. В связи с тем, что изменение цвета связано у кристаллогидратов с испарением и поглощением воды, они служат цветовыми индикаторами при температуре около 100°С.

3.31. Для более высоких температурных интервалов применяют необратимые термочувствительные пигменты. Принципиально их действие основано на образовании под воздействием температуры нового соединения, отличающегося по цвету от исходного. Например, при нагревании гидроксиды, карбонаты, основные карбонаты ряда металлов превращаются в оксиды, имеющие иной цвет: $Cd(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $AgCO_3 \times CuCO_3$, $PbCO_3$, $MnCO_3$, $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, $CoCO_3 \cdot nCo(OH)_2$.

Все эти соединения при определенной температуре переходят в оксиды и сообщают о температуре изменением цвета.

Характеристики термочувствительных пигментов приведены в табл. 13.

3.32. Новое соединение, имеющее окраску, отличную от исходной, может быть получено в результате химических взаимодействий не одного, а нескольких веществ. В таком случае следует использовать смесь соединений, которые при нагревании вступают в реакцию между собой. Так, например, сурик с тиомочевиной дает сульфид свинца черного цвета, а смесь сульфида свинца с пероксидом бария температурное воздействие преображает в белый цвет

$$PbS + 4BaO_2 = PbSO_4 + 4BaO.$$

Таким образом, смесь трех веществ сурика, тиомочевины и перексида бария при нагревании дважды меняет цвет: оранжевый – черный – белый.

Многоступенчатое температурное изменение цвета претерпевает и алюминиевый порошок, обработанный последовательно танином, щавелевой кислотой и каким-либо основным красителем, но в этом случае получившийся пигмент будет обратимо термочувствительным.

3.33. Приведенные сведения и рекомендации по использованию термочувствительных составов пигментов должны учитываться при производстве работ.

3.34. Кроме пигментов в полимеррастворах применяют пигменты-наполнители или просто наполнители. Пигментами-наполнителями называют главным образом неорганические дисперсные вещества с показателем преломления в пределах 1,45–1,7, которые из-за низкой величины этого показателя характеризуются плохой укрывистостью в неводных дисперсиях и слабыми красящими свойствами.

3.35. Правильный выбор наполнителя и его соотношения с пигментами может улучшить ряд свойств дисперсий (вязкость и распределение пигмента). Некоторые наполнители используют как загустители и структурообразователи, устраняющие расслаивание или образование плотных осадков при хранении красочных составов. Наполнители могут повышать атмосферостойкость, адгезию, водостойкость и твердость покрытий.

Дисперсность обычных наполнителей 5–30 мкм, микронизированных – 1–5 мкм. Синтетические наполнители имеют меньшую дисперсность – 0,5–5 мкм. Форма частиц наполнителей и пигментов может быть кубической, призматической, сферической, пластинчатой, волокнистой, игольчатой,

Таблица 13

Соединение	Температура изменения цвета	Цвет	
		первоначальный	после воздействия температуры
		Обратимые	
$CoCl_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	35	Розовый	Голубой
$CoBr_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	40	Розовый	Голубой
$HgI_2 \cdot 2AgI$	45	Темно-желтый	Темно-коричневый
$CoI_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	50	Розовый	Зеленый
$CoSO_4 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 9H_2O$	60	Розовый	Фиолетовый
$NiCl_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	60	Светло-зеленый	Желтый
$NiBr_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	60	Светло-зеленый	Голубой
$HgI_2 \cdot 2CuI$	65	Карминово-красный	Шоколадный
$Co(NO_3)_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	75	Розовый	Пурпурный
		Необратимые	
$NiNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	120	Светло-зеленый	Серо-зеленый
$Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	140	Розовый	Голубой
$CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$	140	Пурпурно-красный	Темно-голубой
$Pb(OH)_2$ с 4,5% H_2O	145	Белый	Желтый
NH_4VO_3	150	Белый	Коричневый
$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$	160	Желтый	Черный
$(NH_4)_2V_2O_7$	200	Желтый	Серый
$Cd(OH)_2$	200	Белый	Желтый
$CuO \cdot 2SO_3 \cdot 6H_2O$	220	Голубой	Коричневый
$CoCO_3 \cdot nCo(OH)_2$	250	Розовый	Черный
$FeO \cdot OH$	280	Желтый	Красно-коричневый
$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	285	Белый	Желтый
$PbCO_3$	290	Белый	Желтый
$CdCO_3$	340	Белый	Коричневый
$CoCl_3$	400	Розовый	Темно-коричневый
$CuCO_3$	400	Светло-зеленый	Темно-коричневый
$NH_4MnP_2O_7$	400	Фиолетовый	Белый
$Cu(OH)_2 \cdot Cu_3(PO_4)_2$	650	Серый	Зеленый

что влияет на свойства пигментированных покрытий. Известное средство повышения термо- и радиационной стойкости лакокрасочных покрытий – введение в них таких наполнителей, как графит, асбест, стекловолокно. Наполнители без пигментов применяют для внутренних слоев покрытия, например в шпатлевках.

О влиянии вида и количества наполнителя в смеси с пигментом на свойства пигментной суспензии можно судить по данным табл. 14.

3.36. Цвет пигмента может быть определен по трем признакам: цветовому тону, яркости и насыщенности. Цветовой тон характеризует окраску качественно, а яркость – количественно. Насыщенность определяет соотношение в цвете хроматического и ахроматического. Пигмент вследствие избирательного поглощения лучей света кажется окрашенным в цвет, дополняющий поглощенный. Избирательное поглощение и цвет определяются структурой

Таблица 14

Содержание наполнителя, %	Внутренние усадочные напряжения, МПа, при наполнителе с удельной поверхностью, $м^2/г$		
	слюда		кварц
	5	0,2	35
0	7	7	7
10	4	6,5	7
20	2,5	5,3	8,2
30	2	4,2	9
40	1,6	3	11

кристаллической решетки химического соединения, каким является пигмент, а также его дисперсностью. При уменьшении размеров частиц усиливаются основной тон пигмента, яркость и насыщенность. Цвет пигментов хроматической группы характеризуется следующими длинами волн λ, нм: соответственно красный, оранжевый, желтый, зеленый, синий, фиолетовый: 760–620; 620–585; 585–550; 550–510; 510–450; 450–390.

Белизна является технической характеристикой белых пигментов и наполнителей, определяемой спектрофотометрически или колориметрически по коэффициенту отражения.

Дисперсность пигментов влияет на их цветовой тон, укрывистость, интенсивность и маслоемкость. Размер частиц и степень полидисперсности отражаются на объемной концентрации пигмента (ОКП) в пленке. Для большинства микронизированных (измельченных) пигментов размер частиц при минимальной степени полидисперсности может быть 0,2–0,5 мкм. Условно дисперсность порошков можно характеризовать средним объемно-поверхностным диаметром. Дисперсность определяется микроскопическим, седиментационным и ситовым способами

Интенсивность пигментов или способность при смешении с другими пигментами влиять на цвет получаемого состава зависит как от природы пигмента, так и от способа его изготовления. Интенсивность белых пигментов определяют разбеливающей способностью, свойством понижать насыщенность цвета хроматических пигментов в бинарных смесях.

Укрывистость – способность пигмента превращать пленку покрытия при пигментировании в непрозрачную – обеспечивается большим значением показателя преломления пигмента, чем для среды пленкообразователя. При их равенстве пленки кажутся прозрачными, а пигменты называют лессирующими. Чем выше разность показателей преломления, тем более укрывистым является пигмент. Укрывистость пигментов увеличивается при уменьшении размера частиц до предела, равного половине длины световой волны. Ниже этого размера пигменты теряют укрывистость. На свойства пигмента влияют не только форма и размер частиц, но и кристаллическая структура. Смеси пигментов дают укрывистость, соответствующую правилу аддитивности. Это свойство позволяет находить оптимальные экономические соотношения пигментов и наполнителей с улучшенной укрывистостью.

Светостойкость – способность пигмента под действием света сохранять постоянство состава и оптических характеристик (цвет, яркость и др.) определяют облучением образцов в пленке желатины, в естественных условиях крышных испытаний или ускоренно – в лабораторных камерах при искусственном освещении.

Способность некоторых пигментов под действием светового облучения ускорять деструкцию пленкообразователя называют фотохимической активностью, она является причиной процесса меления и снижения сроков службы покрытия.

3.37. Свойства поверхности пигментов при необходимости можно изме-

нить путем адсорбционной химической обработки. Адсорбция на поверхности фаз происходит в результате действия молекулярных сил. Сорбционные свойства твердой поверхности определяются степенью химической и геометрической неоднородности, дефектами кристаллической решетки, различным энергетическим уровнем и величиной зарядов отдельных точек и зон твердой поверхности. Различают адсорбцию физическую (вызываемую силами Ван-дер-Ваальса) и хемсорбцию, протекающую с тепловым эффектом. Хемсорбция наблюдается только в мономолекулярном слое на поверхности раздела фаз и локализуется на определенных центрах, имеющих достаточный запас энергии. При этом в результате хемсорбции на твердой поверхности образуется поверхностный слой с особыми свойствами.

Адсорбционное модифицирование поверхности пигментов поверхностно-активными органическими веществами позволяет придавать пигментам свойства, нужные для более полной связи с пленкообразующими веществами Адсорбционный слой модификатора толщиной 20–30 Å заметно не влияет на оптические свойства пигмента, но полностью меняет природу поверхности пигментных частиц.

Модифицирование неорганическими веществами используют для предотвращения коагуляции, снижения фотоактивности пигментов и устранения меления в покрытиях. Модифицирование органическими соединениями придает пигментам гидрофобность и обеспечивает их связь с пленкообразующими веществами.

Показатели основных свойств пигментов и наполнителей приведены в табл. 15 и 16.

Таблица 15

Пигмент	Показатель преломления	Плотность, кг/м^3	Насыпная плотность, кг/м^3	Маслоемкость, г, на 100 г пигмента	Укрывистость, г/м^2	Средний размер частиц, мкм
Двуокись титана, форма:						
анатазная	2,55	3700–3900	2000	20–22	35–45	0,3
рутильная	2.7	3700–4200	2000	16–18	30–40	0.4
Цинковые белила	1,95–2,05	5500–7800	2750–3900	12–16	110–140	0,1–1
Литопон	2	4300	–	11–15	110–140	0,5–1
Карбонатные свинцовые белила	1,94–2,09	6400–6800	2500	9–12	160–200	0,5–1,25
Красные железоокисные	3,04	4500–5000	700–1400	20–50	4–6	0,2–0,8
Охра	–	2700–3400	800–1100	25–32	65–90	0,2–4
Железный сурик	3,04	3660–4460	1500–1800	14–21	10–20	0,2–3
Умбра	–	3400–3800	625	36–46	20–30	0,2–2
Ультрамарин	–	2200–2700	300–400	35–45	–	1–10
Окись хрома	2,5	5200	1300–1500	18–25	8–12	0,2–0,3
Силикохромат свинца	–	3500–4100	750	20–25	–	До 10

Таблица 16

Наполнитель	Показатель преломления	Плотность, кг/м^3	Насыпная плотность, м^3/кг	pH водной вытяжки	Средний размер частиц, мкм
Сульфат бария природный (тяжелый шпат)	1,637–1,649	4460–4500	$2{,}24–2{,}32 \cdot 10^{-4}$	8–9	–
Бланкфикс	1,64	4300–4700	$2{,}24 \cdot 10^{-4}$ $2{,}32 \cdot 10^{-4}$	–	0,5–2
Сульфат кальция:					
природный гипс	1,53	2900–2990	4,15–4,32	–	–
природный ангидрит	1,59	2950	3,32–3,4	–	0,5–3
Тальк	1,58	2730–2880	3,48–3,82	9–10	0,8–1,5
Слюда	1,59	2740–2880	3,48–3,57	9	–
Волластонит	1,63	2780–2910	3,4	9–10	–
Асбест	1,55	2500	3,65–3,82	–	–
Каолин	1,6	2540–2600	3,82	5–8	–
Кварц	1,54–1,55	2200–2650	3,82	–	0,5–25
Диатолитовый кремнезем (инфузорная земля)	1,4–1,5	1900–2300	4,15–4,97	7–10	1–20
Аэросил	–	–	–	3,6–4,3	0,015–0,02
Мел природный отмученный	1,6	2710	3,7	9–10	1–50
Мел осажденный	1,48–1,6	2650	3,7	9–11	0,05–0.35
Кальцит (природный мрамор)	1,65	2700	–	9,7	40–99
Осажденный магнезит	1,5–1,7	2900–3100	–	–	–
Доломит	1,62–1,65	2850	–	10	2,0–2,9
Витерит	1,6	4300	–	–	–
Осажденный карбонат бария	1.63	4300	–	–	0,2–0,5

4. СМЕШИВАНИЕ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРРАСТВОРОВ

4.1. При приготовлении полимеррастворов, смешивании полимерного составляющего с красителями (пигментами) и различного рода наполнителями создается гетерогенная система из двух или большего количества фаз; при этом происходит диспергирование нескольких веществ в другом – дисперсная фаза в дисперсной среде.

В процесс диспергирования входят стадии измельчения, смачивания и распределения.

Под измельчением следует понимать происходящую под действием механических сил дезагрегацию агломератов пигмента на первичные частицы и более мелкие агрегаты, которые со своей стороны оказывают определяющее влияние на интенсивность пигмента. При определенных обстоятельствах, особенно в случае значительного размера или игольчатой формы первичных частиц и агрегатов и очень высоких механических нагрузок, может произойти дополнительное измельчение частиц пигмента, отрицательно сказывающееся на его цветовых свойствах. В таких случаях говорят о дезагрегирующем размоле.

Смачивание – процесс взаимодействия частиц пигмента со средой (полимером). Понятие смачивание объединяет два практически самостоятельно протекающих процесса: распределение жидкости по поверхности твердого тела и впитывание жидкости в межчастичные промежутки пигмента или агломерата. Часто плохой блеск, низкая прозрачность и недостаточное постоянство тона окраски объясняются затруднениями при смачивании.

Смачивание зависит от энергетических параметров обменного взаимодействия между поверхностью пигмента и средой, а также определяется кинетическими, геометрическими, стерическими величинами, скоростью диффузии и смачивания, структурой пор агломератов и размером молекул, составляющих среду. Эти факторы обусловливают значительное влияние процесса смачивания на результат диспергирования.

Стадия распределения подразумевает достижение во всем объеме окрашиваемой среды одинаковой концентрации полученных в результате измельчения предельных частиц и агрегатов.

4.2. При рассмотрении процесса смачивания можно выделить следующие понятия:

эффективность смешения – связано с однородностью смеси;

основной компонент смеси – компонент, концентрация которого выше всех остальных компонентов; второй компонент называется дополнительным;

предельная частица – наименьшая частица дополнительного компонента, которая получается в результате процесса смешения. Предельные частицы могут быть молекулярных, коллоидных, микроскопических и больших размеров;

простое смешивание – процесс, в результате которого увеличивается случайность пространственного распределения предельных частиц без уменьшения их размеров. При этом увеличение однородности распределения предельных частиц необходимо понимать в смысле увеличения вероятности;

диспергирующее смешивание – процесс, в результате которого происходит как уменьшение размеров предельных частиц, так и увеличение статистического беспорядка в их распределении ;

турбулентное смачивание – процесс перемешивания низковязких жидкостей.

При перемешивании высоковязких жидкостей, к которым относятся растворы высокополимеров, турбулентность обычно не развивается, этот процесс называется ламинарным смешиванием.

4.3. Для полного описания состояния смеси необходимо иметь сведения о диапазоне размеров и пространственном распределении всех предельных частиц. На практике любая смесь может быть охарактеризована по ее общей однородности, макроструктуре и микроструктуре, т.е. менее подробно.

4.4. Под общей однородностью смеси необходимо понимать такое распределение концентраций дополнительного компонента, при котором оно будет описываться биномиальным распределением. Отклонение полученного распределения от теоретического может служить мерой степени однородности смеси.

4.5. Для определения структурных особенностей смеси необходимо использовать шкалы сравнения, учитывающие размер проб, взятых из смеси для анализа.

Если шкала сравнения соизмерима с размером предельных частиц, то в отобранной пробе содержится относительно мало таких частиц, и по внешнему виду рассматриваемая система может быть отнесена к крупнозернистым смесям.

Если шкала сравнения намного больше размера предельных частиц, то будет казаться, что в пробе содержится много таких частиц, и рассматриваемая смесь будет отнесена к мелкозернистым смесям. На рис. 19 и 20 соответственно показаны образцы грубого и тонкого измельчения.

При изучении макроструктуры смеси необходимо применять шкалу сравнения гораздо большего порядка, чем размер предельных частиц. В этом случае отбираемые пробы будут казаться мелкодисперсными. В пробных смесях рассматриваются не отдельные предельные частицы, а агрегаты дополнительного компонента. В процессе смачивания эти агрегаты уменьшаются в размерах и распределяются в объеме основного компонента, в результате чего изменяется макроструктура смеси.

Для полного описания смеси необходимо получить данные о размерах, форме и концентрации частиц дополнительного компонента.

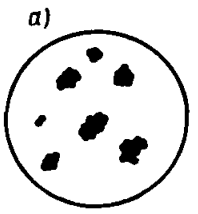
4.6. При определении концентрации частиц дополнительного компонента x в любой точке системы необходимо принимать шкалу сравнения большей, по сравнению с размером предельных частиц, но в то же время достаточно малой по сравнению с общим объемом смеси.

Определив концентрацию частиц одного и того же компонента в двух точках смеси, удаленных друг от друга на расстояние r, и обозначив полученные концентрации через x' и x'', вычисляют коэффициент корреляции $R(r)$ по формуле:

$$R(r) = \sum_{i=1}^{N} (x'_i - p)(x''_i - p)/(NS^2),$$

где S^2 – дисперсия измерения концентрации; N – число проб в двух рассматриваемых точках смеси; p – концентрация диспергируемой фазы в общем объеме смеси.

Значение $R(r)$ может колебаться от 0 до 1. Графическое изображение колебания значения коэффициента корреляции (коррелограмма) позволяет определить:



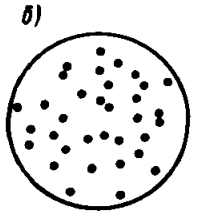


Рис. 19. Грубоизмельченные образцы при плохом (*а*) и хорошем (*б*) смешивании



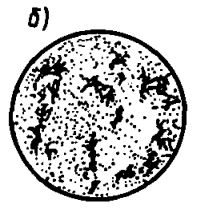


Рис. 20. Тонкоизмельченные образцы при плохом (*а*) и хорошем (*б*) смешивании

линейную степень неоднородности $S_L = \int_0^{\beta} R(r)dz$;

объемную степень неоднородности $S_V = 2\pi \int_0^{\beta} r^2 R(r)dz$.

4.7. При определении гомогенности полимерраствора или степени его смешения целесообразно применять метод статистического анализа. В случае негомогенных смесей подобный метод используется для определения индекса смешения.

Если в процессе смешивания достигается беспорядочное распределение предельных частиц диспергируемой фазы по всему объему смеси, то вероятность того, что в любой точке смеси содержится частица диспергируемой фазы, определяется долей частиц дисперегируемой фазы в общем объеме смеси.

4.8. Для оценки процесса смешивания из общей смеси необходимо отобрать ряд одинаковых проб, объем которого мал по сравнению с объемом исследуемой системы. При этом в процессе смешивания доля частиц диспергируемой фазы в различных пробах изменяется. Расхождение концентрации компонентов в пробах происходит в соответствии с законом биномиального распределения. При рассмотрении пробы, которая содержит h частиц, а доля частиц диспергируемой фазы в общем объеме смеси равна p, вероятность того, что в отобранной пробе содержится точно $x = b/h$ частиц диспергируемой фазы представляется следующим выражением, которое определяет плотность биномиального распределения:

$$P(x) = \left[n! / \left[b!(n-b) \right] \right] p^b (1-p)^{n-b},$$

где b – количество предельных частиц диспергируемой фазы в пробе.

Если расхождение концентрации в пробах соответствует закону биномиального распределения, то дисперсия распределения определяется по формуле

$$\sigma^2 = p(1-p)/n.$$

При получении результатов, свидетельствующих о биномиальном распределении состава проб смеси, можно считать, что рассматриваемая смесь полимерраствора гомогенна.

4.9. Для установления гомогенности смеси с помощью малого количества проб целесообразно применять метод, при котором распределение компонентов смеси можно выразить через среднее значение и дисперсию. При этом среднее значение $\bar{x}$ доли частиц диспергируемой фазы в смеси для N проб равно:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^{N} x_i / N,$$

где x_i – концентрация предельных частиц диспергируемой фазы в i-й пробе.

Среднее значение $\bar{x}$ не должно сильно отличаться от p – доли частиц диспергируемой фазы в общем объеме смеси. Если эти две величины значительно отличаются друг от друга, то для данной системы метод отбора проб не пригоден.

Величина статистической дисперсии S^2, полученная экспериментально, определяется по уравнению

$$S^2 = \sum_{i=1}^{N} (x_i - x)^2 / (N-1).$$

Кроме того, она может быть рассчитана по следующей формуле:

$$S^2 = \sum_{i=1}^{N} x_i^2 / (N-1) - \left(\sum_{i=1}^{N} x_i \right)^2 / [N(N-1)].$$

Для объективного сравнения среднего значения и статистической дисперсии, полученных экспериментально, с соответствующими величинами

p и σ^2 пользуются последовательными статистическими испытаниями. По результатам этих испытаний можно решить является ли различие сравниваемых величин неотъемлемым свойством рассматриваемой системы или оно возникло случайно.

Если отбор проб из смеси проведен соответствующим образом, то значение $\bar{x}$ не должно сильно отличаться от p. Для того, чтобы определить является ли наблюдаемое расхождение значимым, рассматривают отклонение экспериментально найденного распределения от нормального. При этом, подсчитав величину $z = (x - p)\sqrt{N} / S$ и сравнив полученные результаты с табличными для функций нормированного распределения, устанавливают вероятность того, что наблюдаемое расхождение является случайным.

4.10. При введении в полимерную диспергируемую среду пигментов, наполнителей и различных других ингредиентов целесообразно производить диспергирующее смешивание, при котором происходит разрушение комков или агрегатов предельных частиц диспергируемой фазы. Диспергирующее смешивание осуществляется по периодическому циклу и проводится в специальных смесителях, в результате чего образуется гетерогенная система, в которой диспергируемая фаза находится в виде агрегатов. Каждый из агрегатов состоит из двух частиц, а дисперсионной средой является вязкая жидкость.

4.11. Качество окрашенных или имитирующих какую-либо цветную фактуру полимеррастворов зависит от применяемого красящего вещества, причем не только от его количества и природы, а и от степени измельчения и диспергирования.

Плохое измельчение и диспергирование является причиной следующих дефектов:

оптическая негомогенность в виде свилей и тональные отклонения;

под цветными пятнами подразумеваются различимые невооруженным глазом агломераты пигментов;

цветные полосы образуются из агломератов пигментов на последней стадии измельчения. Возникающие при этом агрегаты недостаточно диспергируются. Кроме того, цветные полосы возникают от не полностью расплавленных и плохо диспергированных концентратов красителей и пигментов;

образование свилей вызывается неравномерным распределением пигмента в полимере. Агломераты пигментов, хотя и диспергированы, однако концентрация их в различных местах неодинакова. Особенно сильными отклонения в окраске могут быть в случае окрашивания полимера одновременно легко- и труднодиспергируемыми пигментами.

На практике для определения качества диспергирования следует использовать три самостоятельных метода:

отсчет видимых (невооруженным глазом) пятен, полос и свилей для определения больших агломератов пигментов;

отсчет мелких, не распознаваемых глазом агломератов (при 100-кратном увеличении), которые могут быть причиной образования полос;

определение тональных отклонений.

В зависимости от цели для определения качества диспергирования используется один из трех, а иногда и несколько методов.

4.12. Освещение для отсчета цветных пятен на структурированных полимеррастворах должно быть рассеянным, чтобы глаз быстро не уставал от сильного контраста. На черных и темных изделиях свили часто нельзя обнаружить, но при использовании направленного света, скопление пигментов становится видимым на поверхности в результате изменения блеска.

4.13. Тональные изменения, связанные с распределением пигментных агломератов и агрегатов, определяют по изменению интенсивности цвета, насыщенности или тона. Следует учитывать, что при введении в полимер красителя с увеличенной степенью измельчения пигментных агломератов прежде всего возрастает интенсивность цвета. В дальнейшем происходит измельчение не только агломератов, но и агрегата пигмента, вследствие чего у цветных пигментов происходит изменение интенсивности, снижается насыщенность и изменяется тон окраски.

4.14. Структурообразование в полимерной матрице полимеррастворов при введении в нее пигментов, красителей и наполнителей целесообразно рассматривать с двух точек зрения:

образования в полимере структур в результате взаимодействия частиц наполнителя и структурообразования в самом полимере в присутствии наполнителя, что особенно важно, когда содержание наполнителя невелико и сам он не может образовывать структур. В последнем случае наполнитель может оказывать влияние как на процесс формирования надмолекулярных структур в полимерах, так и на протекание реакции отверждения. При этом частицы наполнителя становятся центрами образования сплошной пространственной сетки, возникающей в результате ориентации молекул полимера под влиянием силового поля частиц твердой фазы. Частицы наполнителя в растворах являются центрами образования сплошной пространственной структуры, причем возникающие при этом структурообразовании системы являются тиксотропными. Для таких тиксотропных систем характерно наличие тонких остаточных прослоек полимера в местах контакта между частицами. Эти прослойки, снижая прочность системы, обеспечивают ее способность к значительным пластическим деформациям. При высоких степенях наполнения в системе возникают цепочки и сетки из частиц наполнителя, связанных друг с другом через прослойки чистого полимера. На примере изучения влияния добавок типичных пигментов на свойства 50%-ных растворов алкидной смолы установлено, что введение пигмента вызывает тиксотропное структурообразование, тогда как в отсутствие наполнителя растворы не проявляют тиксотропных свойств и ведут себя как обычные вязкотекучие системы. Таким образом, возникновение определенных структур в наполненных полимерах и обусловленное ими влияние поверхности наполнителя является одним из важнейших факторов, вызывающим усиление полимеррастворных композиций.

4.15. Следует учитывать, что по мере увеличения содержания наполнителя или уменьшения размера его частиц все большая часть вещества переходит в состояние поверхностного слоя с особыми свойствами, так называемое двумерное или поверхностное состояние, активированное избытком свободной поверхностной энергии.

4.16. Все основные свойства дисперсных систем, как и взаимодействия соприкасающихся фаз, определяются молекулярно-поверхностными явлениями. Исследования полимерных дисперсных систем, содержащих наполнители, позволяют сформулировать ряд представлений о характере взаимодействия частиц наполнителя между собой и с дисперсной средой – молекулами полимера, следовательно, и о механизме действия активных наполнителей.

4.17. Пространственные коагуляционные структуры образуются ван-дерваальсовыми силами, связывающими частицы наполнителя через тонкие прослойки полимера. Механизм структурообразования таков: если поверхность наполнителя неоднородна и может иметь более лиофильные и менее лиофильные участки, то они придают ей своеобразную мозаичную структуру. Структурообразование осуществляется при сближении частиц на небольшие расстояния (порядка нескольких молекулярных диаметров) с сохранением тонкого слоя дисперсионной среды.

Следует учитывать значение взаимодействия пространственных структур двух типов – коагуляционной сетки частиц твердой фазы (эта сетка развивается при достаточно большом числе частиц и степени объемного заполнения) и структурной сетки, образованной самой дисперсионной средой (полимером или его раствором). Рассматриваемые коагуляционные структуры наиболее характерны при относительно невысоком объемном заполнении. Именно с коагуляционным структурообразованием связывается усиливающее действие активных наполнителей.

4.18. При достаточно высокой объемной концентрации наполнителя полимер, адсорбированный в виде пленки на поверхности, сам может образовывать пространственную сетку, пронизывающую весь объем. В этом случае не требуется возникновения рыхлой коагуляционной структуры из частиц наполнителя. При малом содержании наполнителя образование коагу-

ляционной сетки необходимо для упрочнения структуры. Такая сетка, самая малопрочная, упрочняется вследствие возникновения на ней, как на матрице, пленки упрочненного полимера. Частицы наполнителя являются как бы дополнительными узлами пространственной сетки полимера (мезоструктура и макроструктура ЗКП).

Если частицы наполнителя недостаточно лиофильны по отношению к наполняемой среде, т.е. не взаимодействуют в должной степени адсорбционно с определенными функциональными группами молекул полимера, он может быть активирован хемоадсорбцией соответствующего поверхностно-активного вещества. Наиболее упрочняющее действие наполнителя достигается не при предельном насыщении поверхностного слоя, а, приблизительно, при половинном насыщении поверхности частиц наполнителя.

Предельное заполнение монослоя ведет к стабилизации частиц и препятствует развитию рыхлой пространственной сетки. Можно сделать вывод, что в полимерной матрице ЗКП образуются комплексные структуры, состоящие из первичной, наводящей структуры наполнителя, и вторичной, наведенной структуры адсорбированного и ориентированного полимера.

4.19. При взаимодействии полимерной матрицы и наполнителей происходит существенное изменение физико-химических свойств полимеров, зависящее от природы самого полимера, поверхности наполнителей (пигментов, красителей) и условий получения наполненного композита. Установлено, что взаимодействие полимера и наполнителя приводит к резкому ограничению подвижности цепей и надмолекулярных структур. С одной стороны, частицы наполнителя как бы приводят к ожесточению цепей, а с другой – служат центрами образования дополнительной пространственной сетки полимера.

Одновременно взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя оказывает преимущественное влияние на ограничение подвижности крупных структурных элементов, в то время, как подвижность сегментов изменяется относительно незначительно, а подвижность боковых групп цепей может даже увеличиваться из-за уменьшения плотности упаковки. Адсорбционное взаимодействие цепей полимера с поверхностью (еще в растворе) и ограничение их подвижности приводят к изменению условий формирования поверхностного слоя полимера, вследствие чего возникает более рыхлая упаковка молекул в поверхностных слоях.

Способствует этому также геометрическое влияние поверхности раздела. Поверхность наполнителя, чисто геометрическая, ограничивает число возможных конформаций макромолекул вблизи поверхности раздела и препятствует такой плотной упаковке, которая могла бы иметь место в объеме. Следовательно, поверхностные слои полимера должны обладать свойствами, отличающимися от свойств в объеме, так как они образованы более жесткими и поэтому более рыхлоупакованными макромолекулами.

Такое изменение свойств полимера на поверхности в результате взаимодействия с ней имеет существенное значение для понимания механизма усиления полимеров. Эффекты упрочнения связаны не только с высокими механическими свойствами самого армирующего материала или с изменением условий перераспределения напряжений в системе при деформации, но и с изменением свойств полимеров в тонких слоях, на поверхности. Влияние прочности адгезионной связи наполнителя и полимера сказывается не только на условиях перераспределения напряжений в системе, но и на изменение свойств самого полимера.

4.20. При рассмотрении роли адгезии необходимо также учитывать, что наибольшее значение при усилении имеет не электрическая, а молекулярная слагающая адгезия. Деформация наполненных материалов обычно проводится в условиях, далеких от условий разрушения. Следовательно, усиление существенно зависит от условий контакта полимера и наполнителя, а также смачивания поверхности наполнителя, которое определяется конформацией полимерной цепи. Если же на поверхность наносится раствор полимера, то смачивание поверхности и геометрия последней определяют условия роста полимерной цепи на поверхности в ходе отверждения, а от них зависят и свойства конечного композита. Надо учитывать, что при смачивании по-

верхности раствором одновременно происходит испарение растворителя или отверждение смолы, и условия смачивания и взаимодействия полимера и поверхности ухудшаются, потому что жесткая полимерная цепь не может так приспособиться к поверхности, как отдельные молекулы малого размера.

Таким образом, по мере отверждения система становится все более неравновесной, причем тем больше, чем жестче цепь и чем больше потенциально возможное взаимодействие полимерной молекулы и поверхности. При этом в полимерной матрице возникают внутренние напряжения, обусловленные собственно взаимодействием полимера с поверхностью. Если цепь гибка – она лучше приспосабливается к поверхности, количество точек контакта больше, а неравновесность системы меньше.

4.21. В связи с тем, что процесс установления равновесия носит релаксационный характер, он должен вестись при оптимальном соотношении скоростей отверждения и установления равновесного состояния полимера на поверхности. Возникновение внутренних напряжений нельзя связывать только с условиями испарения растворителя или протекания реакции отверждения.

На возникновение внутренних напряжений и их релаксацию в значительной степени влияет взаимодействие полимера с поверхностью в ходе отверждения. Оно приводит к замедлению протекания релаксационных процессов и возникновению менее равновесных, т.е. более напряженных структур. Так как полимерные цепи в напряженном состоянии и в равновесии характеризуются различными конфигурациями, то, очевидно, и величина адгезии, определяемая наряду с прочими факторами количеством точек контакта цепи с поверхностью, сама по себе зависит от формы, т.е. от наличия внутренних напряжений. Всякое снятие напряжений на границе раздела фаз, лучшая приспосабливаемость связующего к геометрии поверхности должны приводить к улучшению свойств материала. В связи с этим объясняется тенденция к аппретированию эластомерами, повышающими гибкость цепей. Применение пластификатора должно быть ограниченным, так как при увеличении его содержания в наполненном полимере уменьшается прочность связи полимерных молекул с поверхностью.

Свойства материала будут оптимальны при наименьших внутренних напряжениях и большом количестве контактов с поверхностью, т.е. высокой прочности адгезионной связи. Развитие представлений о пачечном строении полимерной матрицы защитно-конструкционного полимеррастворa и экспериментальные данные по взаимодействию этой матрицы и наполнителей дают возможность рассматривать взаимодействие с поверхностью полимера не отдельных макромолекул, а надмолекулярных структур типа пачек или глобул.

4.22. Взаимодействие с поверхностью наполнителя одной какой-либо молекулы, входящей в пачку, приводит к связыванию с поверхностью всех других молекул данной пачки, в результате чего ограничивается подвижность не только цепи, непосредственно контактирующей с поверхностью, но и всех других цепей, входящих в данную пачку. Только при таком рассмотрении могут быть поняты заметные изменения свойств полимеров при введении в них уже небольших количеств наполнителей. С другой стороны, взаимодействие полимерных молекул с поверхностью уже в ходе формирования наполненного полимера должно приводить к изменению условий возникновения надмолекулярных структур и характера их взаимного расположения.

Следует учитывать, что упорядоченность в расположении полимерных молекул и высокая степень регулярности в построении цепи приводят к ухудшению приспособляемости макромолекул к поверхности и взаимодействия с нею Таким образом, взаимодействие с поверхностью и адгезия зависят не только от химической природы полимера и наполнителя, но и от степени регулярности цепи и молекулярной упорядоченности полимера в надмолекулярных структурах. Взаимодействие этих структур с поверхностью и их взаимное расположение друг относительно друга – весьма важ-

ный фактор, определяющий физико-химические и физико-механические свойства наполненного полимерраствора.

4.23. Рассматривая структурообразование ЗКП с вероятностно-геометрической точки зрения, структура полимеррастворов определяется набором обобщенных координат системы, которую можно представить в виде матрицы, а любая структурная характерстика рассчитывается по алгоритмам, содержащим качественную характеристику формы элементов.

Количественная характеристика определяется матрицей координат и расчет этой конечной матрицы производится по специальным программам При исследовании физических свойств эти свойства задаются в виде числовых параметров, образующих матрицу, которую можно присовокупить к матрице координат.

Таким образом, вероятностно-геометрическая трактовка структуры смеси ЗКП позволяет рассматривать ее в виде модели случайного процесса заполнения объема геометрическими элементами, параметры которых исследуются и определяются экспериментально, а моделирование осуществляется на ЭВМ.

4.24. Теоретическое обобщение теории структур гетерогенных систем типа ЗКП, вычисление и исследование физико-химических и физических свойств с учетом их структурных особенностей осуществляется в следующих основных направлениях: использование принципов и законов физики твердого тела и основ физической химии; построение теории ЗКП как нерегулярной структуры, рассматриваемой на атомарном и молекулярном уровнях.

4.25. Практическим критерием оценки свойств полимеррастворов служат методики ядерно-магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгенолюминисценции и рентгеноструктурного анализа. Весьма перспективным представляется анализировать структуры защитно-конструкционных полимеррастворов как нерегулярных конгломератов статистико-геометрическими методами, базируясь на успехах математической статистики и стереологии с использованием электронно-вычислительных машин.

4.26. Защитно-конструкционные полимеррастворы являются по своей структуре статистическими конгломератами, в которых компоненты расположены хаотически и их структурные параметры следует оценивать, пользуясь статистическими характеристиками. ЗКП можно также классифицировать по числу фаз или числу компонентов. В общем случае, это двухкомпонентные системы "матрица – наполнитель", однако, следует подчеркнуть, что матрица, в свою очередь, представляет многокомпонентную дисперсную среду, состоящую из одного или нескольких базовых компонентов, отвердителя, инициатора или замедлителя процесса отверждения, модифицирующего агента, растворителя, разбавителя. Наполнитель может быть многокомпонентным, различаясь как по фракционному составу (обычно – это бинарные наполнители), так и по своим физическим и химическим свойствам, форме частиц. Нередко используют так называемые аппретирующие агенты, которые, образуя пленку (сетчатую структуру) на поверхности зерна наполнителя, одновременно реагируют с реактивными группами базового компонента, таким образом, являясь одновременно частью и матрицы, и наполнителя. Применяются аппреты также и для повышения адгезии в граничном слое. Следует учитывать, что как бы тщательно мы ни приготовляли ЗКП, всегда в объеме имеются газовоздушные включения, нередко оказывающие серьезное воздействие на характер образования структуры ЗКП, влияя на его физико-механические и физико-химические параметры.

4.27. Форма дисперсной фазы (зерен наполнителя и агрегатов пигмента) на уровне микроструктуры и макроструктуры принимается изометрической (близкой к сферической). В связи со сказанным об уровнях описания и соответственно нескольких рассматриваемых структурах на каждом уровне и для каждой структуры ЗКП представляет собой двухкомпонентную систему за исключением нескольких случаев.

4.28. При создании математической модели структуры ЗКП, с помощью которой можно рассчитывать и изучать физические и структурные характеристики, следует учитывать, что из всего многообразия физических и хими-

ческих свойств отбираются лишь наиболее существенные с использованием априорной информации о структурных параметрах. Защитно-конструкционные полимеррастворы следует рассматривать как статистические системы и описывать их следует совокупностью бесконечного множества уравнений, что приводит к необходимости использования принципа эргодичности, который позволяет произвести статистическую оценку физико-структурных параметров путем проведения статистически достаточного количества экспериментов над стационарными системами. Выбрав конечную математическую модель структуры ЗКП, можно исследовать на ней физико-структурные зависимости. Считая их случайными для этой модели, вычисляют статистические оценки путем многократного разыгрывания на ЭВМ, используя метод Монте-Карло.

4.29. Для большинства разновидностей ЗКП, классифицируемых по виду наполнителя, форма зерна может быть с достаточной степенью достоверности принята сферической, так как эти зерна или имеют форму весьма близкую к шару, или обволакивающий их полимер (либо аппрет), создавая поверхностную пленку, сглаживает выступы и впадины зерен, приближая их к сферической форме. В тех редких специальных случаях, когда форма зерен неизометрическая и число обобщенных координат каждого элемента значительно увеличивается, зерна классифицируют следующим образом: элементы с округлой формой, с многогранной и комбинированные (круглые цилиндры со сферическим основанием, эллипсоиды, выпуклые многогранники).

Основными общеструктурными параметрами ЗКП являются плотность заполнения (предел отношения суммы объемов геометрических элементов заполнения по всему занятому ими объему) и дисперсность или удельная поверхность (предел отношения суммы поверхностей зерен к занятому ими объему).

Выбирая в качестве рассматриваемого пространства куб с ребром, равным единице, с помощью математического моделирования разыгрываем упаковки случайного заполнения в этот объем, причем размеры частиц (зерен) определяем относительными величинами по отношению к размеру куба, а объем зерен будет характеризовать плотность заполнения в данном объеме. Необходимо также учитывать влияние граничного эффекта.

При рассмотрении структурных особенностей системы "отвержденный ЗКП – подложка" целесообразно выделить четыре уровня описания, которым соответствуют четыре подструктуры (рис. 21): микроструктура, уровень N^{IV} (полимерный адгезив с включением зерен дисперсной фазы и газовоздушных пузырьков размерами n_4); мезоструктура, уровень N^{III} (полимерная матрица с "плавающими" зернами наполнителя с размерами зерен n_3, газовоздушными включениями; макроструктура, уровень N^{II} (полимерная матрица с "упакованными" в ней зернами наполнителя размером n_2 и газовоздушными "кавернами"); квазиструктура, уровень N^{I} (ЗКП – подложка", с размером участка подложки n_1, на котором напряжения и деформации не изменяются на существенно заметную величину).

4.30. Полимерную матрицу ЗКП следует рассматривать как сложную смесь олигомеров и мономеров (гибридное связующее) с наличием в ней газовоздушных включений размером 10–50 мкм. С протеканием реакции полимеризации связано образование надмолекулярных структур, располагающихся вокруг центров полимеризации, величина которых измеряется десятками нанометров, а расположение их в пространстве и плотность упаковки в основном зависят от характера протекания процесса полимеризации, наличия или отсутствия катализаторов, аппретов, модификаторов и т.п. Нередко эти центры создаются вокруг частиц мелкодисперсного наполнителя и агрегатов пигмента. Особенно хорошо это явление наблюдается при использовании силановых аппретов. Размеры частиц составляют 1–20 μm при дисперсности (удельной поверхности) 3000–6000 $см^2/г$ и неизометричной форме. Эти частицы обволакиваются либо аппретирующим агентом, либо олигомером матрицы, поэтому форму их можно считать, достаточно близкой к сферической.

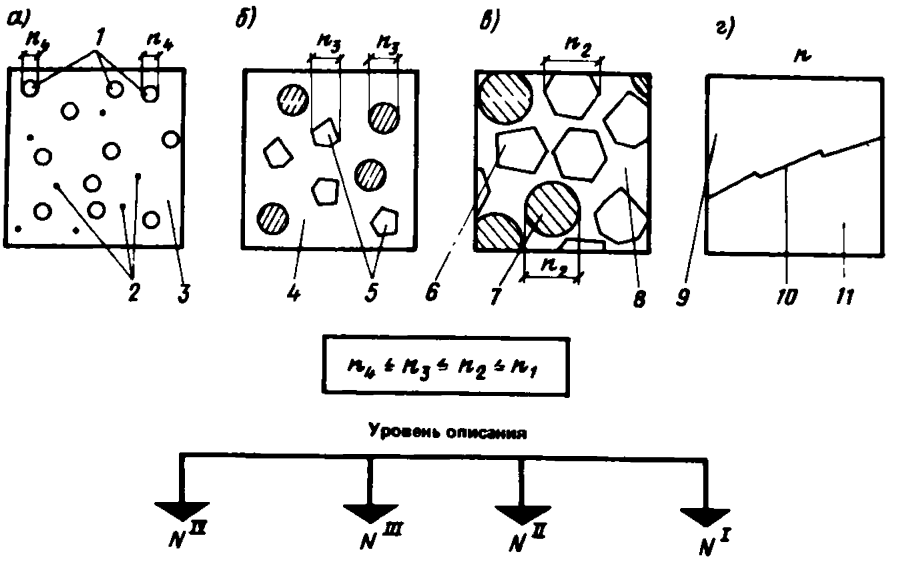


Рис. 21. Структурно-иерархическая модель защитно-конструкционных полимерраствоpов:
а – микроструктура; б – мезоструктура; в – макроструктура; г – квазиструктура; 1 – газовоздушные микрообразования; 2 – микровключения; 3 – полимерная матрица; 4 – полимер (N^{IV}); 5 – "плавающие" зерна; 6 – зерна наполнителя; 7 – газовоздушные каверны; 8 – полимер (N^{III}); 9 – ЗКП (N^{II}); 10 – граница контакта; 11 – бетон

Переходя к макроструктуре, необходимо учитывать, что здесь имеют место плотные упаковки (плотность упаковки 0,6 и выше) с большим количеством касающихся друг друга сфер.

Касание частиц носит бесконтактный характер, так как всегда имеется пленка (прослойка), разграничивающая зерна наполнителя, поэтому при задании радиуса сфер необходимо увеличивать его на половину величины этой минимально возможной прослойки.

Рассматривая ЗКП как систему трех структур (фаз) с выходом любой из них или всех трех в квазиструктуру, можно, таким образом, принять математическую модель для различных фаз в виде случайной упаковки системы распределенных по размерам сфер в пространстве с заданной плотностью заполнения, причем каждая из структур (фаз) обладает своим комплексом физико-механических, физико-химических и химических свойств, а также особенностями межфазного взаимодействия.

При рассмотрении структуры на уровнях N^{III} и N^{IV} (в поле зрения попадают зерна мелкодисперсного наполнителя) ЗКП представляет собой упаковку с весьма малой плотностью заполнения и размерами элементов можно пренебречь по сравнению с расстояниями между ними, когда взаимное влияние частиц несущественно. Математическую модель подобной структуры можно получить путем генерирования случайных чисел, являющихся по сути дела координатами центров частиц, вероятность нахождения которых в рассматриваемом объеме подчиняется распределению Пуассона. Плотность заполнения таких структур может достигать 0,125

$$\rho = \alpha w \int_0^{\infty} R^S l^{-\alpha w \int_0^{t^\circ} (2R)^S dt^\circ} dt^\circ - 2^{-S},$$

где α – плотность точек (S + 1)-мерном пространстве; t° – момент

времени, в который успешно завершается попытка упаковки сферы радиусом R; W – объем S-мерной сферы.

Однако реально указанная модель справедлива лишь для плотностей 0,01–0,05.

При увеличении плотности упаковки до 0,05–0,2 можно пользоваться приведенной моделью, однако, следует учитывать взаимное влияние частиц, обнаруживаемое непосредственно через матрицу и препятствующее свободному перемещению элементов Рассматривая эту модель, необходимо учитывать расстояние между частицами, на которых оказывается это влияние и при "разыгрывании" модели удалять из упаковки частицы, которые оказались на расстоянии взаимовлияния, что будет характеризовать величину псевдопересечения сфер. Зная для того или иного состава ЗКП эти расстояния, можно исследовать и подобрать оптимальные плотности упаковки и дисперсность для слабонаполненных составов, что ранее осуществлялось чисто эмпирически или лишь с учетом технологических требований

Обе разновидности упаковок малой плотности соответствуют понятию "микроструктура" и могут существовать в "квазиструктуре".

На уровне описания "мезоструктура" частицы наполнителя представляют собой мелкодисперсные элементы с размерами 100–200 *мм* (в ряде случаев эти размеры могут быть 5–100 *мм*), а сама структура характеризуется средней плотностью упаковки 0,4–0,5. При разыгрывании модели пересекающиеся частицы не извлекаются как в предыдущем случае, а перемещаются, что хорошо согласуется с реальным физическим смыслом происходящего процесса. Элементы упаковок имеют отдельные точки касания.

Рассматривая эту модель, нужно учитывать, что матрица, в которой располагаются зерна наполнителя, неоднородна, однако, в связи с тем, что размеры неоднородностей на 2–3 порядка меньше размеров зерен наполнителя, можно считать эту матрицу однородной средой со среднеинтегральными структурными параметрами, определяемыми в известной степени химизмом происходящих процессов полимеризации.

В качестве математической модели мезоструктуры с позиций стереологии можно принять случайную упаковку сфер с распределенными размерами в сплошной среде со свойственными ей физико-структурными характеристиками. Для этой цели разработан алгоритм и реализован на ЭВМ, а также в ОИСИ созданы две модификации программ на языке Фортран IУ (ДОС).

В макроструктуре имеют место плотные упаковки (0,6 и выше) с большим количеством касающихся друг друга сфер. Рассматривая ЗКП, как систему трех структур (фаз) с выходом любой из них или всех трех в квазиструктуру, можно принять математическую модель для различных фаз в виде случайной упаковки системы распределенных по размерам сфер в пространстве с заданной плотностью заполнения.

Методика получения физико-структурных свойств ЗКП следующая:

установление аналитических или вероятностных связей свойств и структурных характеристик ЗКП;

выбор вида модели структуры с учетом вероятностных характеристик формы элементов, распределения их по размерам, уровням плотности наполнения и размеров ячейки;

математическое моделирование структуры;

расчет структурных характеристик методом статистических испытаний;

расчет физических характеристик на основе установленных связей между ними и структурными характеристиками;

постановка проверенных и уточняющих экспериментов.

В ОИСИ разработана программа расчета координат частиц наполнителя с плотностью упаковки до 0,75 и практически охватывает все указанные структуры

5. МОДИФИКАЦИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРОДУКТАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1. При воздействии окружающей среды на здания и сооружения в силу нарушения экологического равновесия в материалах накапливаются деструктивные изменения, приводящие к изменениям в их внешнем виде, снижению прочностных и деформативных характеристик и разрушениям строительных конструкций.

5.2. Одним из эффективных способов замедления процесса старения или его приостановления является консервация конструкций зданий и сооружений из камня и бетона с помощью специальных консервантов.

5.3. При выборе методов и способов консервации следует учитывать достижения физики и химии, особенно химии полимеров. Результаты исследований в области синтеза элементо-органических соединений и изучение их строения и свойств являются основой для применения этих материалов при реставрации памятников истории и культуры.

5.4. Материал, применяемый в качестве консерванта, должен обладать следующими свойствами: устойчивостью во времени (достаточно продолжительное время не терять своих положительных качеств); быть безвредным для материалов памятника и человека; коррозионностойкостью (глубоко проникать в обрабатываемый материал, а после полимеризации не вызывать дополнительных разрушений структуры материала); не препятствовать удалению влаги из глубины и не допускать ее проникновения внутрь.

5.5. Кремнийорганические мономерные и полимерные соединения лишены многих недостатков, присущих синтетическим полимерам. Проникающая способность в материалы, особенно в строительные, у ряда кремнийорганических соединений достаточно высока и колеблется от 5 до 40 см в зависимости от кремнийорганического соединения, вида капиллярно-пористой структуры обрабатываемого материала (чистые эпоксидные смолы на аналогичных материалах дают укрепление лишь на глубину 1 см). К положительным качествам кремнийорганических соединений относится их устойчивость во времени, которая является функцией высокой стойкости их структур к термодеструкции, морозостойкость, устойчивость к действию окислителей, радиационному воздействию, гидрофобность, низкие величины поверхностного натяжения, адгезионные или, наоборот, антиадгезионные свойства.

5.6. В практике реставрационных работ в настоящее время успешно применяются следующие кремнийорганические материалы:

полиорганосиликонаты щелочных металлов (ГКЖ-10, ГКЖ-11) – применяются как гидрофобизирующие жидкости, а также в качестве добавок к инъекционным известковым растворам для укрепления кладки;

полиорганосилазаны – применяются в качестве гидрофобизаторов и для укрепления структуры разрушенного материала (используется их способность легко гидролизоваться с образованием силанов и их последующей поликонденсацией);

полиорганогидросилоксановые жидкости (ГКЖ-94 и ГКЖ-94М) – придают обрабатываемому материалу высокую водоотталкивающую способность. Как полиорганосилазаны, так и полиорганогидросилоксаны, обладая связями, легко поддающимися гидролизу, в процессе обработки пористых строительных материалов образуют зону с повышенной вязкостью, что препятствует глубинной пропитке подобных материалов;

силиконовые эфиры – широко используются для консервации строительных материалов. Для укрепления камня в реставрационных работах; выпускаются препараты на основе триэтокси- и триметоксиалкилсиланов (для успешного применения этих препаратов в качестве консервантов необходимо, чтобы обрабатываемый материал был в определенных пределах влажным). Используются они для консервации кирпичных и каменных кладок, мрамора в виде 10–60%-ных растворов в спирте. Пятнадцатилетние наружные испытания позволяют сделать заключение о их достаточно длительном гидрофобном и укрепляющем действии;

полиорганосилоксаны – лаки и смолы на их основе не так широко рас-

пространены в реставрационной практике, как соединения других классов, но в последнее время они привлекают все большее внимание химиков-реставраторов своей высокой атмосферостойкостью, устойчивостью к термодеструкции, хорошей проникающей способностью, способностью придавать материалам водоотталкивающие свойства и заметным эффектом укрепления деградированных материалов. При выборе полиорганосилоксанов для консервации строительных материалов надо обращать внимание на структуру полимерной цепочки, так как уровень неизменности силоксанов в щелочной среде ряда строительных материалов определяется составом и расположением алкильных групп, входящих в полимер.

5.7. Для реставрации и консервации мрамора, песчаника, известняка, керамики (кирпича, черепицы), гипса, лесса и штукатурки все чаще используют различные кремнийорганические соединения. Однако при разрушении самих кремнийорганических материалов увеличивается поглощение ими влаги, вследствие чего происходит дальнейшее ускорение разрушения материала памятника. Обработка подобных поверхностей полиорганосилоксанами снижает водопоглощение до величин менее 1%, но не препятствует выходу из глубины камня паров воды даже при введении значительных (до 2 кг/м^2) количеств смолы. Полиорганосилоксаны не дают значительного укрепления структуры разрушенного материала. После обработки разрушенных известняков полиметилфенилсилоксановой смолой прочность возрастает от 3 до 20% (есть некоторые сообщения о повышении прочности на 60%). Это достигается в тех случаях, когда удается ввести растворы полиорганосилоксанов на всю глубину камня нарушенной структуры и частично пропитать материал, сохранивший исходные характеристики. В связи с тем, что диффузия паров в гидрофобизированных камнях может существенно замедлиться, следует исключить перед консервацией все источники увлажнения камня, кроме поверхностных.

5.8. Для укрепления разрушенной структуры камня в настоящее время широко используют кремнийорганические эфиры. Считается, что основное их преимущество перед органическими аналогами – это создание в матрице камня структуры, сходной по конфигурации с силикатной, что позволяет избежать напряжений, вызванных различием коэффициентов термического расширения, как это чсто бывает при обработке камня синтетическими мономерами и полимерами. Правильная технология консервации – пропитка погружением в ванну или многократное нанесение консерванта с промежутком между обработками для диффузии консерванта на глубину камня и закрепления его там – позволяет достичь значительной глубины пропитки и введения расчетных количеств консерванта в реставрируемый материал.

Наличие определенной влажности камня обеспечивает гидролиз кремнийорганического эфира с образованием силоксанового полимера, связанного с поверхностью капилляров и пор обрабатываемого материала. В результате подобной обработки общая поверхность камня уменьшается, значительно снижается (до 50%) поропроницаемость. В зависимости от вида и степени разрушения камня увеличивается его прочность от 50 до 250%, поверхность оказывается защищенной не только от воды, но и от действия оксидов серы и азота. Камень, обработанный кремнийорганическими эфирами, является стабильным по отношению к кристаллизации солей. Различные кремнийорганические эфиры и полиорганосилоксаны не в одинаковой степени увеличивают морозостойкость и устойчивость к солям обработанных каменных материалов, а при расположении их лишь в поверхностном слое камня не выдерживают испытаний в насыщенных растворах Na_2SO_4.

5.9. В практике реставрации для укрепления разрушенного камня можно использовать кремнийорганические соединения, модифицированные различными синтетическими смолами (акриловыми сополимерами).

Из всего многообразия каменных материалов, использовавшихся в памятниках, особое место занимает мрамор. Разрушается мрамор с поверхности под действием атмосферной влаги, особенно, если она насыщена оксидами серы. Для укрепления и влагозащиты мрамора особое внимание следует уделять консервации на основе кремнийорганических эфиров и силазанов (типа ГКЖ-8М).

Одной из важных проблем при консервации мрамора является выбор катализаторов и растворителей. Если в консерванте два и более медленно взаимодействующих компонента, то быстрое испарение растворителя или энергичное действие катализатора снижает глубину проникновения и приводит к неполному использованию реакционной способности компонентов консервации.

При консервации мрамора особое внимание следует уделять изменению оптических свойств камня при введении в поверхностный слой полимерных материалов. Даже при обработке бесцветными кремнийорганическими соединениями белый мрамор приобретает новые характеристики преломления и отражения света. Этот недостаток лишь в некоторых случаях можно устранить мягкой абразивной обработкой или снятием части полимера с поверхности мрамора растворителями.

Кроме консервации камня кремнийорганические материалы широко используют для укрепления и гидрофобизации лепного декора и штукатурки. Полиорганосилоксановые смолы на лепном декоре не дают заметного укрепления и гидрофобизации, что, очевидно, вызвано отсутствием связи смолы с обрабатываемыми материалами и влиянием высокощелочной среды в известковых строительных растворах. В то же время для консервации этих же материалов с успехом могут быть использованы полиорганосилозаны, например, смола 174-7.

Исходя из опыта консервации камня можно предположить, что для укрепления лепного декора перспективно использование кремнийорганических соединений с легкогидролизующимися группами, образующими совместную пространственную структуру, включающую полимер и обрабатываемый материал. К таким перспективным соединениям относятся алкоксиалкилсиланы и силазаны. Эти препараты дают хорошие результаты при консервации памятников на лессовом основании и лессовой полихромной скульптуры. Содержание силикатов в лессе более высокое, чем в материалах лепного декора, поэтому здесь с успехом можно использовать и полиорганосилоксановую смолу К-4. Особенностью обработки такого крупного материала, как лесс, является возможность и необходимость многоразовой обработки поверхности растворами кремнийорганических препаратов с промежуточной просушкой для более полного заполнения пор консервантом.

5.10. Карбонатные породы камня, широко применяемые в скульптуре (мрамор, известняк, травертин), являются химически нестойкими. Особо агрессивны по отношению к ним атмосферные газы кислотного характера, такие как $CO_2\uparrow$, $H_2S\uparrow$, $HCl\uparrow$, $SO_3\uparrow$, $NO\uparrow$ и т.д. Для защиты каменной скульптуры от них и от других неблагоприятных атмосферных воздействий применяются различные консервационные обработки. Приведенная ниже методика предназначена для сравнительной характеристики консервационных покрытий по степени защиты обрабатываемого материала от коррозии при воздействии водных растворов агрессивных газов $CO_2\uparrow$, $HCl\uparrow$, $H_2S\uparrow$, $Cl_2\uparrow$.

5.11. Схема установки для исследования коррозионной стойкости мрамора при воздействии жидких агрессивных сред представлена на рис. 22.

Конструкция установки обеспечивает чистоту эксперимента благодаря следующим ее особенностям

предусмотрена полная изоляция агрессивной воды от атмосферы, что обеспечивает постоянство ее состава в течение всего цикла испытаний;

вода подается на образцы под постоянным напором через капилляры одного диаметра, что обеспечивает одинаковую для всех образцов и постоянную во все время испытаний скорость протекания. Скорость регулируется подбором капилляров нужного диаметра либо изменением уровня воды в распределительном цилиндре (изменением напора). Помимо сменных капилляров для регулирования скорости протекания реагента можно также пользоваться кранами. Скорость протекания устанавливается путем определения объема агрессивной воды, протекающей через образцы в единицу времени.

В качестве камер для образцов используются фильтры Шотта определен-

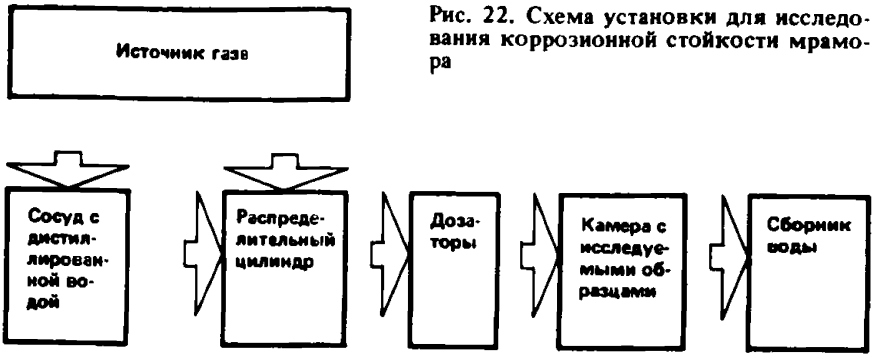


Рис. 22. Схема установки для исследования коррозионной стойкости мрамора

ной пористости, что позволяет влиять на продолжительность контакта образцов с агрессивной средой.

5.12. Форма образцов может быть любой, однако толщина их ограничена глубиной пропитки мрамора исследуемым консервантом. Это требование продиктовано характером разрушения камня в условиях данного эксперимента. При непрерывном протекании реагента, после прохождения определенного его объема, происходит полное насыщение пор и капилляров мрамора агрессивной водой. На этом этапе взаимодействие ее с образцом происходит по всему его объему, и скорость процесса растворения стабилизируется. Анализ фильтратов производится при достижении установившейся скорости растворения одним из двух методов (комплексометрическим или кондуктометрическим титрованием) и состоит в определении суммы Ca^{++} и Mg^{++} ионов, перешедших в фильтрат из образца после взаимодействия его с определенным объемом прошедшего реагента. Сумма ионов Ca^{++} и Mg^{++}, отнесенная к массе образца в воздушносухом состоянии, характеризует удельную растворимость мрамора.

5.13. Эффективность применяемых консервантов устанавливается по величине коррозионной стойкости (в процентах), показывающей, какой процент кальцита от максимально возможного его количества, растворяющегося при данных условиях без консервации, сохранен в результате обработки.

Комплексометрическое титрование основано на образовании прочного комплекса этилендиаминтетраацетата натрия с ионами Ca^{++} и Mg^{++} в сильнощелочной среде (pH = 10). Анализ проводится по обычной методике определения общей жесткости воды (ГОСТ 4151–72). Достоинствами метода являются его простота и доступность. Точность определения 0,01 мг-экв/л, что является также минимальной определяемой концентрацией.

5.14. При необходимости более точных определений предпочтителен метод кондуктометрического титрования, позволяющий анализировать фильтраты, содержащие любые ионы и обладающие любым показателем кислотности в то время как титрование с трилоном Б не дает верных результатов в сильнокислых или слабощелочных средах. Однако этот метод более трудоемок.

5.15. Углекислота в воде содержится в следующих формах: свободная – в виде газа, растворенного в воде; бикарбонатная – в виде ионов HCO_3; карбонатная – в виде ионов CO_3. С точки зрения углекислотной агрессии интерес представляют только воды, содержащие свободную углекислоту, и в первую очередь атмосферные. Содержащаяся в воздухе двуокись углерода, растворившись в атмосферной воде, переводит в раствор в виде гидрокарбоната $Ca(HCO_3)_2$ основной минерал мрамора – кальцит, тем самым минералогически перерождая породу

$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 = Ca^{++} + 2HCO_3^-.$$

В случае применения методики для анализа других карбонатных пород камня (известняка, травертина и т.д.) в различных агрессивных средах

оптимальные режимы испытания необходимо выбирать в соответствии со структурными особенностями камня и степенью агрессивности реагента.

5.16. Долговечность облицовочного камня по действующему стандарту определяется его морозостойкостью. Однако этот показатель не может однозначно охарактеризовать стойкость облицовки на воздействие даже основных разрушающих факторов окружающей среды. Наиболее важны следующие физические факторы: попеременное увлажнение и высушивание, попеременное замораживание и оттаивание, кристаллизация солей из мигрирующих по капиллярной системе камня водных растворов. Из химических факторов важнейшим является влияние сернистого газа атмосферы промышленных зон, приводящее к коррозии облицовки главным образом из карбонатных или карбонатсодержащих горных пород.

5.17. На основании обобщения исследовательской практики – как отечественной, так и зарубежной – можно предложить следующие методы сравнительных испытаний эффективности пропитки облицовочного камня с учетом указанных выше четырех важнейших физических и химических факторов воздействия окружающей среды на облицовку. При этом исходная горная порода должна быть предварительно испытана в соответствии с требованиями действующих стандартов.

5.18. *Попеременное увлажнение и высушивание.* Водостойкость камня характеризуется потерей объема и прочности образцов после установленного числа циклов попеременного увлажнения и высушивания. Рекомендуется провести 25 циклов испытаний. В некоторых случаях попеременное увлажнение и высушивание камня приводит к большим изменениям, чем попеременное замораживание и оттаивание при одном и том же числе циклов испытаний.

В качестве аппаратуры используют металлический сосуд для увлажнения каменных образцов, сушильный шкаф с терморегулятором, технические весы, гидравлический испытательный пресс.

Водостойкость определяют на кубических образцах с размером ребра 4–5 см или на цилиндрических образцах с диаметром и высотой 4–5 см. Количество образцов для каждой пробы камня должно быть не менее 12 (6 из камня без пропитки, 6 из пропитанного камня). Пропитка должна быть выполнена в лабораторных условиях по всей наружной поверхности образцов с воспроизводством предложенной технологии и с соответствующей выдержкой при комнатной температуре. Все образцы (как пропитанные, так и без пропитки) перед испытанием должны быть высушены до постоянной массы при температуре 60±5°С.

Высушенные и охлажденные при комнатной температуре образцы в количестве не менее 6 для каждой пробы (3 без пропитки, 3 пропитанные) погружают в воду на 1 ч, взвешивают в воде (гидростатически), вынимают из воды, вытирают, взвешивают на воздухе, затем высушивают при температуре 60±5°С в течение 22 ч, охлаждают на воздухе при комнатной температуре и снова помещают в воду. Один цикл испытания завершается в течение суток. После установленного количества циклов попеременного увлажнения и высушивания образцы снова взвешивают в воде и на воздухе. По разности этих масс устанавливают объем образцов, а также потерю объема по сравнению с первоначальным. Затем образцы высушивают до постоянной массы и определяют на них предел прочности при сжатии в сухом состоянии. Одновременно испытывают на сжатие (также в сухом состоянии) и остальные 6 образцов, не подвергшихся циклам увлажнения и высушивания. По результатам испытаний вычисляют коэффициент водостойкости $K_{вс}$ пропитанного камня и камня без пропитки по формуле

$$K_{вс} = R_{вс} / R_{с},$$

где $R_{вс}$ – средний предел прочности камня при сжатии после установленного числа циклов увлажнения и высушивания в сухом состоянии; $R_{с}$ – средний предел прочности при сжатии того же камня, не подвергшегося циклам увлажнения и высушивания, в сухом состоянии.

Вычисляют также средние значения потерь объема образцов в процентах после циклов испытаний пропитанного камня и камня без пропитки.

Сопоставление величин коэффициента водостойкости и потерь объема покажет эффективность пропитки камня по водостойкости.

5.19. *Попеременное замораживание и оттаивание.* Морозостойкость камня характеризуется потерей объема и прочности образцов после установленного числа циклов попеременного замораживания и оттаивания. Рекомендуется провести до 25 циклов испытаний.

Размеры и количество образцов, а также их подготовка такие же, как и при испытаниях на водостойкость. Наряду с указанной в том же описании аппаратурой в испытании на морозостойкость используется холодильная камера.

Образцы в количестве не менее 6 для каждой пробы (3 без пропитки и 3 пропитанные) погружают в воду на 1 ч, взвешивают в воде (гидростатически), вынимают из воды, вытирают, взвешивают на воздухе. Затем каждый образец в отдельности помещают в полиэтиленовый мешочек, завязывают его и замораживают при температуре минус $15\pm2^{\circ}$С в течение 4 ч, после чего образцы оттаивают в мешочках на воздухе при комнатной температуре в течение 20 ч. Таким образом, один цикл испытания завершается в течение суток.

После установленного количества циклов испытаний попеременного замораживания и оттаивания образцы вынимают из полиэтиленовых мешочков, снова взвешивают на воздухе и в воде. По разности масс устанавливают объем образцов, а также потерю объема по сравнению с первоначальным. Затем на этих образцах определяют предел прочности при сжатии в водонасыщенном состоянии. Одновременно испытывают на сжатие образцы, не подвергшиеся замораживанию и оттаиванию, предварительно погружая их в воду на 1 ч.

По результатам испытаний вычисляют коэффициент морозостойкости $K_м$ пропитанного камня и камня без пропитки по формуле

$$K_м = R_м / R_в ,$$

где $R_м$ – средний предел прочности камня при сжатии после установленного числа циклов замораживания и оттаивания во влажном состоянии; $R_в$ – средний предел прочности камня при сжатии того же камня, не подвергшегося циклам замораживания и оттаивания, во влажном состоянии.

После циклов испытаний пропитанного камня и камня без пропитки вычисляют также среднее значение потерь объема образцов в процентах. Сопоставление полученных величин покажет эффективность пропитки камня при испытаниях на морозостойкость.

5.20. *Солестойкость* характеризует сопротивление камня физическому солевому выветриванию и выражается потерей объема образцов в процентах от первоначального при установленном числе циклов попеременной выдержки образцов в насыщенном растворе сернокислого натрия и высушивания. Рекомендуется провести 10 циклов испытаний.

Для испытания необходимы: металлический сосуд для выдержки каменных образцов в солевом растворе, сушильный шкаф с терморегулятором, технические весы, сернокислый натрий (безводный или кристаллический).

Размеры образцов приняты те же, что и в испытании на водостойкость. Количество образцов для каждой пробы камня должно быть не менее 6 (3 из камня без пропитки и 3 из пропитанного камня). Пропитка должна быть осуществлена в лабораторных условиях с воспроизводством предложенной технологии по двум смежным граням кубического образца или по половине боковой поверхности цилиндрического образца. При наличии слоистости камня одна из пропитанных граней кубиков или оси цилиндрических образцов должна быть параллельна слоистости. Перед испытанием все образцы (как пропитанные, так и без пропитки) погружают в воду на 1 ч, взвешивают в воде (гидростатически), вынимают из воды, вытирают мокрой тряпкой и взвешивают на воздухе, после чего высушивают до постоянной массы при температуре $60\pm5^{\circ}$С.

Раствор сернокислого натрия приготовляют следующим образом: в 1 л подогретой питьевой воды путем постепенного добавления растворяют 250–300 г безводного сернокислого натрия или 700–1000 г кристаллического сернокислого натрия при тщательном перемешивании до насыщения раствора. Раствор охлаждают до комнатной температуры.

Высушенные образцы камня после охлаждения до комнатной температуры погружают в насыщенный раствор сернокислого натрия и выдерживают в течение 4 ч. Затем образцы вытирают и укладывают в сушильный шкаф и выдерживают 4 ч при температуре 60±5°С, после чего охлаждают на воздухе до комнатной температуры и снова погружают в солевой раствор. После каждых двух циклов образцы промывают путем трехкратного кипячения в воде и определяют их объем гидростатическим взвешиванием. Испытания прекращают после достижения потери объема образцов на 5%.

В итоге вычисляют среднее значение потери объема образцов после установленного числа циклов испытаний на солестойкость и среднее число выдержанных циклов при потере объема на 5%. Сопоставление этих показателей для образцов камня без пропитки и с пропиткой покажет эффективность пропитки.

5.21. *Химическая стойкость* при воздействии сернистого газа характеризуется потерей объема образцов, выдержанных в разбавленном растворе серной кислоты в течение установленного срока.

Для испытаний необходимы следующая аппаратура и реактивы: сушильный шкаф с терморегулятором, эксикатор, химически чистый 5%-ный раствор серной кислоты (по ГОСТ 4204–77 с изм.), 0,1%-ный раствор метилоранжа. Размеры и количество образцов те же, что и в испытании на солестойкость.

Пропитка должна быть выполнена в лабораторных условиях по всей наружной поверхности образцов, с воспроизводством предложенной технологии и с соответствующей выдержкой при комнатной температуре. Перед испытанием должны быть определены объемы образцов гидростатическим взвешиванием: вначале образец погружают в питьевую воду на 1 ч, взвешивают в воде и после вытирания влажной тряпкой – на воздухе. Затем образцы должны быть высушены до постоянной массы при температуре 60±5°С и охлаждены до комнатной температуры.

Образцы в количестве не менее 6 (3 без пропитки и 3 пропитанные) погружают в разбавленный 5%-ный раствор серной кислоты в эксикаторе и оставляют с закрытой крышкой на 48 ч. Затем образцы промывают нагретой до 50–60°С водой до отрицательной реакции на кислоту метилоранжем. После этого образцы взвешивают в воде, вынимают, вытирают мокрой тряпкой и взвешивают на воздухе.

В итоге вычисляют средние значения потерь объема образцов без пропитки и с пропиткой по данным гидростатического взвешивания до и после испытания. Сопоставление средних значений потерь объема позволяет судить об эффективности пропитки камня.

5.22. Химическая стойкость при воздействии сернистого газа для полирующихся камней может быть охарактеризована потерей блеска полированной поверхности образцов, выдержанных в разбавленном растворе серной кислоты.

Образцы изготовляют в виде плиток размерами 10х10х2 см в количестве не менее 6 для каждой пробы камня (3 из камня без пропитки, 3 из пропитанного камня). Пропитка должна быть выполнена в лабораторных условиях, с вопроизводством предложенной технологии, по полированной поверхности плиток. Перед испытанием образцы высушивают до постоянной массы при температуре 60 ± 5°С, охлаждают до комнатной температуры, после чего определяют качество их полировки на блескамере любой конструкции.

Образцы погружают в разбавленный 5%-ный раствор серной кислоты в эксикаторе и оставляют с закрытой крышкой на 48 ч, после чего промывают нагретой до 50–60°С водой до отрицательной реакции на кислоту метилоранжем. Затем образцы высушивают до постоянной массы при темпе-

ратуре 60±5°С, охлаждают на воздухе до комнатной температуры и определяют качество полировки поверхности на блескамере.

В итоге вычисляют средние значения потерь блеска образцов без пропитки и с пропиткой по данным блеска до и после испытания. Сопоставление потерь блеска позволяет судить об эффективности пропитки.

Общее заключение об эффективности пропитки выносят на основании вышеуказанных четырех видов испытаний.

5.23. В процессе реставрации памятников истории культуры, консервации археологических объектов приходится иметь дело с таким материалом, как обоженная глина (кирпич, плинфа, черепица, различные предметы из керамики). Этот материал обладает значительным водопоглощением, достигающим 30%. Наиболее эффективной защитой керамики от разрушающего воздействия физико-химических и механических факторов, связанных с увлажнением, является придание ей гидрофобных свойств без изменения паропроницаемости.

5.24. При обработке керамики этил- и метилсиликонатами натрия, а также полиэтилгидросилоксановой жидкостью (ГКЖ-94) водопоглощение образцов снижается от 1–2 до 0,3–0,7% соответственно и повышается морозостойкость керамического камня. Для консервации камня и некоторого его структурного укрепления следует применять растворы полиорганосилоксановых смол, учитывая их высокую атмосферостойкость и проникающую способность (от 4 до 25–35 см).

5.25. Степень гидрофобности выбранных для проведения работ кремнийорганических материалов определяется по величинам краевых углов смачивания на стеклянных пластинках и образцах керамики, а также по величине водопоглощения обработанных данными препаратами образцов керамического камня различной степени пористости.

Значения углов смачивания θ при оптимальной концентрации и водопоглощение образцов керамики представлены в табл. 17.

Таблица 17

Гидрофобизатор	Оптимальная концентрация, %	θ пластинки		Водопоглощение керамики через 48 ч, %
		стеклянной	керамической	
ОС-19-91	20	115±4°	–	0,4±0,1
ГКЖ-94	5	98±6	109±4°	0,3±0,1
КО-919	5	94±2	–	–
КО-921	5	95±4	94±5	0,4±0,1
КО-945	5	96±1	101±5	3,4±0,2
КО-991	10	96±4	91±7	1,0±0,2

Как видно из данных табл. 17, значительный гидрофобный эффект наблюдается у всех типов кремнийорганических препаратов. Добавление отвердителей аминного типа АГМ-3, АГМ-9, АМ-2 к данным препаратам приводит к небольшому понижению величины краевого угла смачивания, а следовательно, и гидрофобного эффекта. Аналогичную картину дает и термообработка образцов данных препаратов. При действии ультрафиолетового излучения на пленку гидрофобного покрытия происходит частичное разрушение кремнийорганических соединений, вследствие чего величина краевого угла смачивания уменьшается. Для КО-921 и ГКЖ-94 уменьшение величины краевого угла смачивания составляет 35 и 25% соответственно при времени облучения 168 ч. Для всех остальных гидрофобизаторов величина краевого угла смачивания снижается в среднем на 50% и более. Исследования стойкости гидрофобных покрытий к попеременному вымачиванию и высушиванию в растворах $NaCl$ и Na_2SO_4 показали, что это воздействие приводит к небольшому понижению величины краевого угла смачивания в среднем на 10–15% (у ГКЖ-94 – 30–35%, у хлорсиланов 20–30%).

5.26. Изучение водопоглощения керамического камня различной степени пористости позволило установить зависимость между концентрацией полиорганосилоксана и величиной водопоглощения обработанного материала. Из данных табл. 18 видно, что максимальный гидрофобизационный эффект, оцениваемый по краевому углу смачивания θ, на строительной керамике достигается при концентрации КО-921 5–10%.

Таблица 18

Показатели	Концентрация КО-921, %							
	0	0,5	1	2,5	5	10	15	20
Водопоглощение, %	12,72	0,84	0,77	0,68	0,44	0,25	–	0,2
θ	–	–	87,4	93,4	95,5	94,4	–	90,4

Изучение морозостойкости обработанных образцов строительной керамики полиорганосилоксанами показало, что 60 циклов попеременного замораживания и оттаивания не вызвали каких-либо изменений величины водопоглощения керамического камня. Аналогичные результаты получены при ультрафиолетовом облучении образцов керамики, обработанных КО-921 и ГКЖ-94 в течение 96 ч.

Испытанием модифицированных образцов на стойкость к разрушающему воздействию солей, кристаллизующихся в порах материала при попеременной выдержке в насыщенном растворе сернокислого натрия с последующим высушиванием при температуре 105–110°С (10 циклов), было установлено, что:

гидрофобный эффект сохранился;

образцы, обработанные растворами КО-921 и ГКЖ-94, потеряли не более 0,4% массы, тогда как необработанные образцы потеряли около 20% массы.

Существенным критерием возможности применения того или иного гидрофобизатора является величина паропроницаемости строительной керамики после ее обработки. Испытания показали, что эта величина после насыщения образцов строительной керамики снижалась в среднем на 25% (для КО-921 на 21–32%, для ГКЖ-94 на 45%). Эти величины много меньше, чем у пленочных покрытий. Строительная керамика после обработки полиорганосилоксанами не теряет способности "дышать".

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что полиорганосилоксаны, особенно КО-921, обладают достаточными гидрофобными свойствами и атмосферостойкостью и могут быть с успехом применены для гидрофобизации строительной керамики. Используя высокую проникающую способность данных кремнийорганических соединений, можно применять их в качестве основных компонентов для препаратов, укрепляющих керамический камень с одновременной его влагозащитой. Натурные 3–4-летние испытания на объектах показали хорошую защитную способность полиорганосилоксанов.

5.27. Гипс, как вяжущее, применяется в строительных работах с древних времен. Изделия из гипса обладают высокой пористостью, гидрофильны, что влечет за собой перестройку кристаллической решетки материала. Длительное пребывание гипсовых отливок в атмосфере переменной влажности приводит постепенно к значительному снижению исходных прочностных характеристик. Не имея надежных средств консолидации и защиты гипса от внешних воздействий, реставраторы обычно прибегают к замене разрушающегося гипсового лепного декора на "новодел". Для укрепления и гидрофобизации гипса в реставрации применяют различные материалы, в последние годы во все больших объемах – кремнийорганические.

Структура "старого" гипса, длительное время находившегося во влагопеременных условиях, характеризуется укрупненными кристаллами дигидрата сульфата кальция, увеличенным числом и объемом пор и капилляров,

ослабленными межмолекулярными связями. Использование в качестве консервантов различных кремнийорганических материалов (полиорганосилоксанов, алкоксисиланов и силозанов) приводит к хорошему поглощению последних гипсом, причем вода, ксилол и растворы кремнийорганических материалов при насыщении гипса увеличивают его массу на 30%. Скорость насыщения достаточно велика. Уже через 1 ч привес составляет 25%, за 1 сут – 75–80%, но дальше поглощение раствора происходит значительно медленнее, что объясняется наличием некоторого количества замкнутых внутренних пор, заполнение которых происходит при диффузии жидкости через кристаллическую структуру гипса.

При равном поглощении растворов количество удержанных гипсом кремнийорганических материалов различно. В наименьших количествах удерживаются в гипсе тетраэтоксисилан (ТЭС), в наибольших – полиорганосилоксан (КО-921). Сложные зависимости выявляются при насыщении гипса смешанными растворами ТЭС, КО-921, гексаэтилсилазана $(C_6H_6)Si_2NH$ и этих веществ с отвердителем триэтиноламинотитанатом (ТЭТА-1). Характеристики модифицированного гипса приведены в табл. 19.

Из приведенных в таблице данных видно, что обработка гипса кремнийорганическими материалами и композициями на их основе приводит к улучшению эксплуатационных характеристик гипса.

Таблица 19

Состав растворов кремнийорганических веществ	Увеличение массы гипса после обработки, %	Водопоглощение, %	Предел прочности, МПа
Гипс без обработки	–	27,4	9,5
КО-921, %:			
50	24,2	11	16,5
25	12,5	14,9	15
10	4,4	20,6	14
5	1,8	23,7	14
ТЭС, %:			
50	10,8	14,6	11
25	5	18,3	11
10	1,4	23,8	10
5	0,62	25,1	10
КО-921 + ТЭС, %:			
50 + 0	24,2	11	16,5
25 + 5	11,2	15,4	11
10 + 10	6	21,9	8
5 + 25	6,1	16,8	9
0 + 50	10,8	14,6	11
Растворы с силазаном			
КО-921 + $(C_2H_5)_6Si_2NH$, %:			
10 + 10	12,9	15	15,5
10 + 1	6,1	24,7	16
5 + 5	9,2	19,1	15
ТЭС (5%) + $(C_2H_5)_6Si_2NH$ (5%)	5,9	23,3	14
КО-921 (10%) + ТЭС (10%) + + $(C_2H_5)_6Si_2NH$ (5%)	6,9	7,2	15
Растворы с отвердителем			
КО-921 (10%) + ТЭАТ-1 (1%)	9,1	3,44	14
КО-921 (10%) + $(C_2H_5)_6Si_2NH$ (10%) + ТЭАТ-1 (1%)	14,6	2,9	15,5
КО-921 + ТЭС + ТЭАТ-1 :			
5 + 5 + 1	3,2	2,7	15
10 + 10 + 1	5,1	2,7	16

Характер зависимости водопоглощения от концентрации веществ в обрабатывающем растворе для КО-921 и ТЭС сходен, но защитное действие КО-921 выражено сильнее. Следует отметить, что обработка гипса смесью КО-921 и ТЭС приводит к более слабому водозащитному эффекту. Введение в систему КО-921 – ТЭС гексаэтилсилазана лишь незначительно снижает водопоглощение. Обработка гипса кремнийорганическими материалами с отвердителем оказывается наиболее эффективной: водопоглощение образцов падает до 2–3%.

Модификация гипса кремнийорганическими материалами приводит к увеличению прочности образцов. Предел прочности на сжатие для гипса, обработанного ТЭС, увеличивается незначительно, тогда как после обработки 50%-ным раствором КО-921 прочность образцов возрастает на 75%. Обработка гипса 10%-ным раствором КО-921 с введенным силазаном также приводит к значительному увеличению прочности образцов. Высокую прочность показывают образцы гипса, обработанные кремнийорганическими материалами с отвердителем.

Характер разрушения образцов гипса под нагрузкой зависит от использованного модификатора. Так, гипс, обработанный КО-921, при испытании под нагрузкой проявляет явно выраженную релаксацию, характерную для полимерных материалов. Разрушение образцов имеет вязкоупругий характер. Образцы гипса, пропитанные ТЭС, проявляют вязкоупругий характер разрушения в значительно меньшей степени, чем образцы, обработанные КО-921. Введение в образцы КО-921 и ТЭС с добавлением в раствор гексаэтилсилазана придает образцам из гипса упругие свойства. При испытаниях эти образцы имели резко выраженное максимальное значение прочности, при которой наступает разрушение. Пропитка образцов композициями из КО-921, ТЭС и отвердителя ТЭАТ-1 позволяет придать им высокую прочность и необходимые вязкоупругие свойства.

Все образцы были подвергнуты испытаниям на морозостойкость. Гипс, модифицированный использованными кремнийорганическими материалами выдерживал 50 циклов замораживания и размораживания во влагонасыщенном состоянии, тогда как немодифицированный гипс после подобных испытаний терял прочность до полного разрушения структуры.

Таким образом, применение кремнийорганических материалов для модификации гипса позволяет улучшить его прочностные и водозащитные характеристики и сохранить старые архитектурные детали без их замены.

5.28. Проблема применения ЭКП в значительной степени зависит от обеспечения совместности работы полимера и материала реставрируемого объекта.

От различия деформационных и упругих свойств склеивающих материалов и полимеррастворов существенно зависит долговечность реставрируемого объекта. Если соединяются материалы с различными свойствами, то при колебаниях температуры развиваются значительные переменные напряжения, которые суммируясь с напряжениями от внешних воздействий и вследствие переменного характера уподобляются циклической нагрузке, при которой процессы усталости материалов развиваются наиболее интенсивно. Чем больше суточные и сезонные перепады температуры, тем больше значения имеют температурные напряжения. Усилия от температурных деформаций едва ли могут сравниваться с любыми другими силовыми воздействиями на элементы сооружений. Подобные усилия не всегда могут быть восприняты конструкцией и, если не приводят к немедленному разрушению, то вызывают усталостное ослабление соединяемых материалов.

5.29. При понижении температуры окружающей среды материал конструкции уменьшается в размерах, при этом шов стремится раскрыться (рис. 23, *а*). В этом случае приграничные поверхности материала и полимерраствора противостоят растягивающим усилиям. Температурные деформации и вызываемые ими усилия в швах между соединяемыми элементами имеют обратные знаки. В этом случае совместность работы материалов в шве будет обеспечена при условии:

$$R^{экп}_{адг},\ R^{экп}_{р},\ R^{м}_{р} > \sigma^{max}_{р},$$

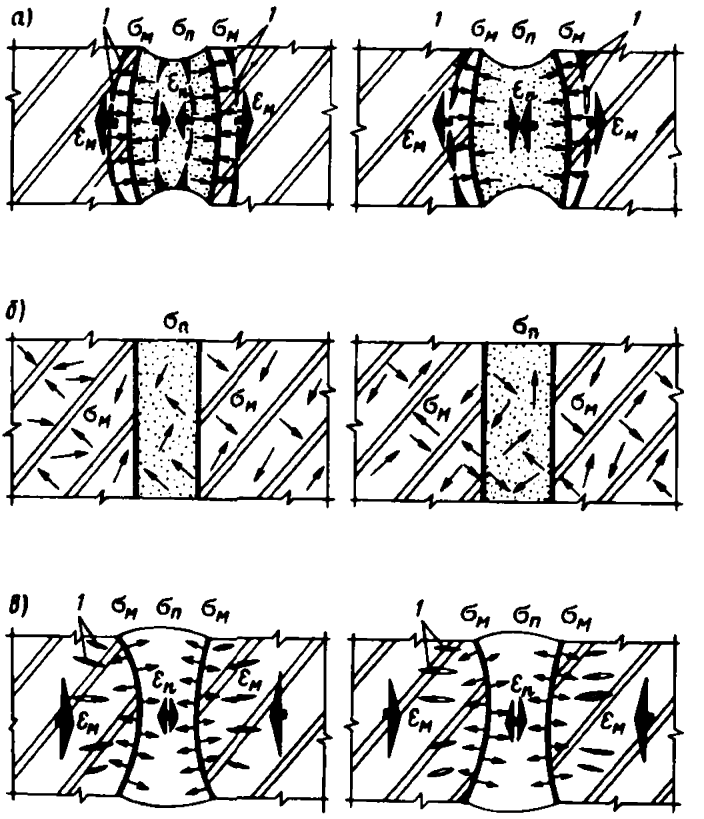


Рис. 23. Совместная работа полимерраствора и камня (бетона) при изменении температурного режима (в поперечном направлении шва):
а – охлаждение; б – состояние соединения в термостатических условиях; в – нагрев; $\varepsilon_п$ *– температурные деформации полимерраствора;* $\varepsilon_м$ *– температурные деформации каменного материала;* $\sigma_п$, $\sigma_м$ *– напряжения в полимеррастворе и каменном материале; 1 – возможные направления образования трещин и микродефектов*

т.е. полимерраствор должен противостоять адгезионному разрушению шва, и прочность на растяжение полимерраствора и соединяемого материала должна быть больше максимальных растягивающих напряжений, возникающих на поверхностях контакта. При условии

$$R_р^м < \sigma_р^{max} < R_{адг}^{зкп}$$

совместность работы материалов в шве будет нарушена и шов будет разрушаться по материалу конструкции. При условии

$$R_{адг}^{зкп} < \sigma_р^{max} < R_р^м$$

разрушение шва будет иметь адгезионный характер, а при условии

$$R_р^м ; \quad R_{адг}^{зкп} \leq \sigma_р$$

разрушение шва будет носить смешанный характер. Здесь не рассматривается влияние величины расчетного сопротивления полимерраствора растяжению на совместность работы материалов в шве, ввиду того, что она сравнительно высока по отношению к величине расчетного сопротивления растяжению каменного материала, и поэтому разрушение шва, вызванное разрушением полимерраствора, является маловероятным.

5.30. При повышении температуры среды, в результате теплового расширения материала реставрируемой конструкции, на шов в поперечном направлении будут действовать обжимающие усилия (рис. 23, *в*). При этом как поверхности каменного материала, так и полимерраствор, будут противостоять сжимающим усилиям. Совместность работы шва в этом случае будет обеспечена условием

$$R^{м}_{сж},\ R^{акп}_{сж} > \sigma^{max}_{сж},$$

т.е. прочность на сжатие соединяемого материала и полимерраствора должна быть больше максимальных сжимающих напряжений, возникающих на поверхностях контакта.

К усилиям в шве от температурных деформаций материала конструкции добавляются усилия растяжения и сжатия, возникающие в самом полимерраствор от изменения температурного режима. При повышении температуры окружающей среды расширение полимерраствора оказывает сопротивление сжимающим усилиям материала конструкции, т.е. поверхности контакта работают на сжатие (каменные материалы и полимерраствор работают на сжатие хорошо), а при понижении температуры пограничные слои шва работают на расширение, что является наиболее опасным для каменных материалов, поскольку они воспринимают растягивающие усилия в 10–15 раз хуже, чем сжимающие (табл. 20).

Таблица 20

Материалы	Допускаемое напряжение, МПа	
	на растяжение	на сжатие
Каменная кладка	До 0,3	0,4–4
Кирпичная кладка	" 0,2	0,6–2,5
Бетон	0,2–1,4	2–24
Полимерраствор	10–40	30–100

В продольном направлении шва при изменении температурного режима расхождение в величинах коэффициентов линейного теплового расширения (КЛТР) материала конструкции и полимерраствора приводит к различию в величинах температурных деформаций материалов, что в свою очередь является причиной возникновения локальных напряжений (рис. 24, 25).

Для определения величины напряжений, возникающих в полимерраствор, можно пользоваться уравнением

$$\sigma = E\varepsilon = E(\Delta L / L_0). \qquad (1)$$

Введем некоторые допущения: в полимерраствор возникают только напряжения сжатия или растяжения и клеевая прослойка не проявляет высокоэластичных деформаций.

При изменении температуры (рассмотрим нагрев) в материале конструкции и полимерраствор будут происходить температурные деформации (рис. 26). При этом в длину материал увеличится на величину

$$\Delta L_м = \alpha_м \Delta T L_0, \qquad (2)$$

а полимерраствор на величину

$$\Delta L_п = \alpha_п \Delta T L_0, \qquad (3)$$

где $\alpha_п, \alpha_м$ – КЛТР полимерраствора и материала соответственно; $\Delta T = (T - T_0)$ – разность между реальной температурой и температурой окружаю-

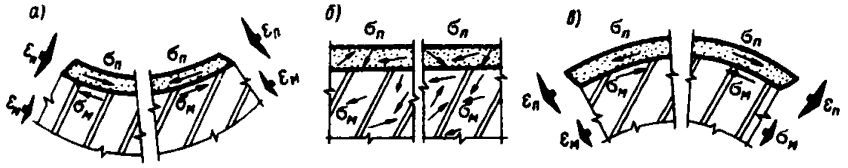


Рис. 24. Работа полимерного покрытия и камня (бетона) при изменении температурного режима:
а – охлаждение; б – термостатичные условия; в – нагрев; $\varepsilon_п$, $\varepsilon_м$ – температурные деформации полимерраствора и каменного (бетона) материала соответственно; $\sigma_п$, $\sigma_м$ – напряжения в полимерраствоpe и каменном материале (бетоне)

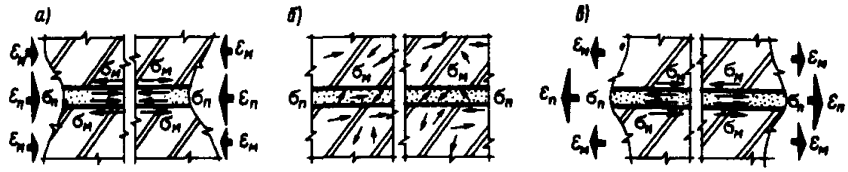


Рис. 25. Совместная работа полимерраствора и камня (бетона) при изменении температурного режима (в продольном направлении шва):
а – охлаждение; б – термостатичные условия; в – нагрев; $\varepsilon_п$, $\varepsilon_м$ – температурные деформации полимерраствора и каменного (бетона) материала соответственно; $\sigma_п$, $\sigma_м$ – напряжения в полимерраствоpe и каменном материале (бетоне)

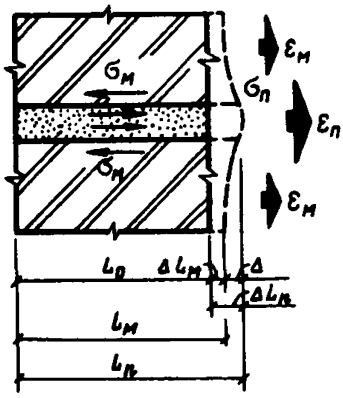


Рис. 26. Схема совместной работы полимерраствора и камня (бетона) при изменении температурного режима (нагрев)

щей среды, при которой производилось склеивание материалов; L_0 длина участка шва при температуре склеивания материалов.

Из-за неравенства КЛТР полимерраствора и материала величины их температурных деформаций будут отличаться на величину

$$\Delta = \Delta L_п - \Delta L_м. \qquad (4)$$

Тогда, напряжения $\sigma_п$, возникающие в полимерраствоpe при изменении температуры на величину ΔT, можно определить следующим образом:

$$\sigma_п = E_п \varepsilon_п = E_п (\Delta / L_0) = (\Delta L_п - \Delta L_м) E_п / L_0 . \qquad (5)$$

Подставив (2), (3) в (5), получаем

$$\sigma_п = (\alpha_п - \alpha_м) \Delta T E_п . \qquad (6)$$

Это уравнение не учитывает релаксации напряжений в полимерраствоpe и самом склеиваемом материале, поэтому при расчете напряжения несколько завышены, что обеспечивает определенный запас прочности соединения.

Совместность работы материалов в этом случае будет определяться условием

$$R^{зкп}_{адг} ; \quad R^{зкп}_{р} ; \quad R^{м}_{р} > \sigma_п .$$

При напряжениях в полимерраствоpe $\sigma_п$, бо́льших расчетного сопротивления растяжения полимерраствора $R^{зкп}_{р}$ или каменного материала $R^{м}_{р}$, т.е. $R^{м}_{р} ; R^{зкп}_{р} < \sigma_п < R^{зкп}_{адг}$, разрушение шва будет когезионным, по склеиваемому материалу, так как $R^{зкп}_{р} >> R^{м}_{р}$, а при условии: $R^{зкп}_{адг} < \sigma_п < R^{зкп}_{р}, R^{м}_{р}$, разрушение шва будет носить чисто адгезионный характер. В случае, если $\sigma_п \geqslant R^{зкп}_{адг}, R^{зкп}_{р}, R^{м}_{р}$, разрушение шва будет смешанным.

5.31. Обеспечение совместной работы полимерраствора и материала памятника архитектуры, а, следовательно и повышение долговечности самого сооружения, достигается при снижении величины температурных напряжений. Из формулы (6) вытекают некоторые выводы относительно путей решения этой задачи:

чем меньше значение модуля упругости полимерраствора, тем больше у него выражена способность проявлять пластические свойства и путем деформаций гасить возникающие напряжения;

для уменьшения величины растягивающих напряжений, возникающих в шве при понижении температуры и являющихся наибольшими по величине, так как при этом снижается способность материалов к пластическим деформациям, а, следовательно, и релаксационная способность.

Это условие рекомендуется соблюдать и для обеспечения совместной работы элементов в поперечном направлении к шву. Например, если шов был омоноличен при температуре 5°С, то при охлаждении до минус 20°С ширина раскрытия шва составит

$$\Delta L_м = 25 \alpha_м L_0 ,$$

а при выполнении работ при температуре 25°С деформации растяжения в шве достигнут величины

$$\Delta L_м = 45 \alpha_м L_0 ,$$

т.е. почти в два раза большей;

для снижения напряжений, возникающих в швах от различия в величинах температурного расширения склеиваемых материалов, необходимо как можно больше снизить значение КЛТР полимерраствора до уровня КЛТР материала конструкций реставрируемого сооружения.

Средние значения КЛТР наиболее часто встречаемых материалов в памятниках архитектуры приведены в табл. 21.

5.32. Для исследования возможности регулирования КЛТР полимерраствора можно применять дилатометрическую установку (конструкции ОИСИ), представляющую собой запаянную трубку диаметром 10 мм из плавленного кварца, в которую помещают образец полимерраствора размерами 7х7х100 мм. Усилие от температурного расширения образца передается на кварцевый стержень и измеряется индикатором часового типа с ценой деления 1 мкм. Температуру образца измеряют с помощью медьконстантановой термопары и низкоомного потенциометра постоянного тока. В качестве теплоагента используют дистиллированную воду

Использованная в работе дилатометрическая установка позволяет измерить деформации в широком температурном интервале от минус 100

Таблица 21

Материал	КЛТР, $\alpha \cdot 10^{-6}$, $^{\circ}C^{-1}$
Мрамор	3–15
Гранит	6–9
Кварцит	12–14
Песчаник	6–12
Известняк	4–9
Фарфор	2,5–4,5
Кирпич	3–9
Силикатный кирпич	5–8
Кирпичная кладка	4–7
Бетон	7–12
Черепица	5–8
Шифер	6–12
Листовой цинк	21–23
Железо	11,5
Сталь	10–14
Медь	16,8
Цементный раствор	10–14
Известково-цементный раствор	9–10
Известковый раствор	8–10

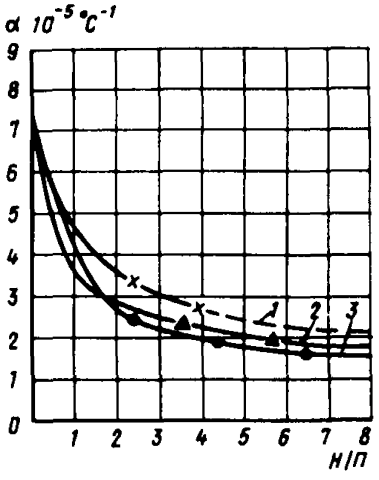


Рис. 27. Зависимость КЛТР полимерраствора от вида и количества введенного наполнителя:
1 – молотый песок; 2 – песок речной; 3 – песок вольский

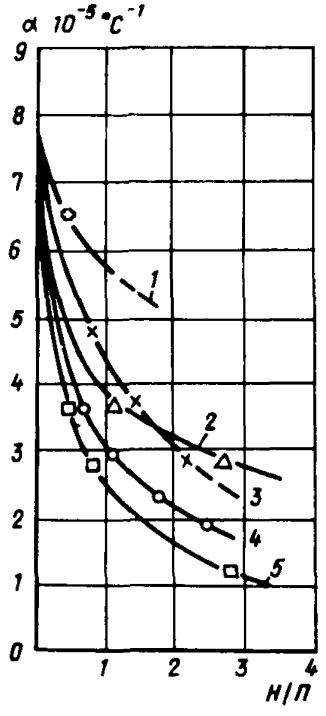


Рис. 28. Зависимость КЛТР полимерраствора от вида и количества введенного наполнителя:
1 – лигнин гидролизный; 2 – крошка известняка; 3 – портландцемент; 4 – мраморная крошка; 5 – измельченное стекло

Таблица 22

Материал	КЛТР, $\alpha \cdot 10^{-6}$, $^{o}C^{-1}$
1. Исходный состав полимерраствора (мас. ч.):	
смола – 100	
дибутилфталат – 5	
полиэтиленполиамин – 15	
Смолы:	
ЭД-20	68–71
ЭД-22	71–76
ЭИС-1	73–86
II. Состав со смолой ЭД-22 дибутилфталатом (5 мас. ч.), политиленполиамином (15 мас. ч.) и наполнителем (мас. ч.) соответственно:	
песок вольский:	
100	42–43
200	28–29
300	22–24
500	19–21
700	19–20
1000	14–16
1700	13–17
речной песок:	
100	37–38
200	29–30
400	28–29
500	22–23
800	14–16
молотый песок	
100	43–44
200	35–37
300	31–33
400	27–28
крошка известняка:	
100	37–42
200	31–36
300	27–30
асбест:	
100	16–18
лигнин:	
100	57–65
цемент:	
100	42–48
200	28–35
мраморная крошка:	
100	28–33
200	22–29
измельченное стекло:	
100	23–30
200	16–20
300	12–15
мел:	
100	40–43
200	25–28
молотый кирпич:	
100	45–47
200	35–43
300	20–27

до 100°С с высокой точностью, так как основные части прибора изготовлены из плавленого кварца, КЛТР которого от 0 до 1000°С практически равен нулю, таким образом, сводятся до минимума погрешности, связанные с температурным расширением самого прибора. В результате была выявлена возможность снижения КЛТР полимерраствора путем введения в него наполнителя (рис. 27, 28; табл. 22).

В большинстве случаев в атмосферных условиях не происходит деструкции полимерраствора в шве и снижение прочности вызывается физическими, а не химическими причинами, поэтому выравнивание КЛТР полимерраствора и камня существенно повысило бы долговечность соединения.

Однако, если было бы возможно введением наполнителя снизить значение КЛТР полимерраствора до совершенно точного совпадения с КЛТР склеиваемых материалов, то и при этом система не была бы лишена недостатков, так как дополнительно возникают напряжения между частицами наполнителя и матрицей полимерраствора.

Другим путем снижение напряжений, повышения релаксационной способности полимерраствора, а следовательно и повышения долговечности самого соединения является пластификация полимерраствора. Для повышения эластичности полимерраствора его модифицируют жидкими тиоколами или жидкими нитрильно-карбоксилатными каучуками. Вследствие роста высокоэластической составляющей существенно снижаются остаточные напряжения на границе раздела фаз и увеличивается их релаксация (рис. 29).

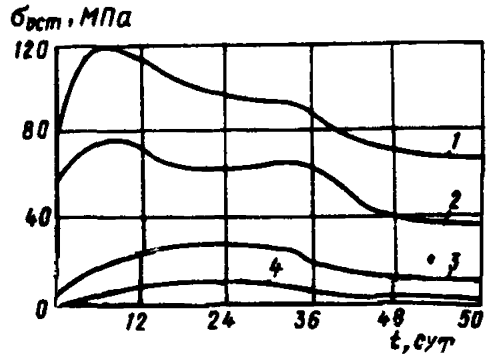


Рис. 29. Влияние содержания эластомеров на скорость изменения остаточных напряжений (прогрев в течение 30 сут при $t = 80^{\circ}C$, охлаждение в течение 30 сут при $t = 20^{\circ}C$
1 – без эластомера; 2 – 20 мас. ч. тиокола НВТ-Б; 3 – 70 мас. ч. каучука (СКН-26-1); 4 – 200 мас ч. каучука СКН-26-1.

6. ОПТИМИЗАЦИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ЗАЩИТНО-КОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИМЕРРАСТВОРОВ

6.1. При проведении работ по реставрации и консервации памятников и исторических зданий из камня и бетона особого внимания заслуживают полимеррастворы на основе олигомерных соединений. Вид применяемых ЗКП рекомендуется выбирать в зависимости от технологии и характера выполняемых работ, особенностей и воздействий окружающей среды, вида используемого оборудования, материалов, а также специальных требований, предъявляемых к полимеррастворным композициям.

6.2. Физико-технические и технологические свойства полимеррастворных композиций (технологическая вязкость, жизнеспособность, тиксотропность), а также прочностные и деформативные характеристики в значительной степени зависят от качественного и количественного соотношения входящих ингредиентов.

Для получения полимеррастворов с требуемым комплексом специфических свойств рекомендуется установить определенное соотношение между рецептурными, технологическими и эксплуатационными факторами, характеризующими указанные свойства.

6.3. Введение в состав многокомпонентных полимерных систем двух или более составляющих, отличающихся по своей природе и свойствам,

способствует возникновению сложных физико-химических связей, оказывающих существенное влияние на формирование структуры и фактуры наполненных композиций. Поскольку в настоящее время не удается установить обобщенной зависимости между физико-химическими и структурообразующими параметрами системы, рекомендуется осуществлять комплексный анализ получаемых экспериментальных данных, а затем проводить построение эмпирических моделей, отражающих взаимосвязь между структурно-механическими и рецептурно-технологическими свойствами получаемых композитов.

6.4. Перед построением аналитических моделей следует выявить требования, которые будут предъявляться к ЗКП. Эти требования формулируются в виде нормативных ограничений на показатели качества материала: $R_i \geq R_{i\,норм\,min}$ или $R_i \leq R_{i\,норм\,max}$. На основе комплекса таких моделей, являющихся полиномиальными, вида $R_i(x)$, где x – управляемые факторы полимерной композиции, решаются задачи эффективного расхода и применения полимерного связующего, наполнителей или других компонентов с набором свойств R_i, находящихся в пределах $R_{i\,норм\,min} \leq R_i \leq R_{i\,норм\,max}$, заданных технологическими условиями. Решения получаются тем эффективнее (точнее, с меньшими экспериментальными затратами и т.д.), чем удачнее выбран вид модели, т.е. чем больше информации об объекте исследования и моделирования в нее заложено. При моделировании защитно-конструкционных полимеррастворов целесообразно рассматривать их как системы "смесь – технология – свойство".

6.5. Свойства наполненных полимеррастворных композиций Q могут определяться:

химическим составом наполнителя M_1 с q_V взаимозависимых факторов, где $0 \leq V_i \leq 1$; $\sum V_i = 1$; V_i – доля i-го вещества в наполнителе;

распределением частиц наполнителя по размерам или его гранулометрическим составом M_2 с q_W взаимозависимыми факторами, где $0 \leq W_i \leq 1$; $\sum W_i = 1$; V_i – доля в смеси частиц i-го размера;

степенью наполнения, характером перемешивания, уровнем модификации смеси, режимом отверждения и другими независимыми факторами Z, объединяемыми термином "технология" (Т). При этом следует учитывать, что $Z_{min} \leq Z \leq Z_{max}$, что нормируется к $|Z| \leq 1$.

При рассмотрении ЗКП, как систем, сочетающих различные свойства типа TQ, MQ, следует использовать известные приемы эмпирического моделирования и анализа эксперимента на параллелепипеде, кубе, симплексе. Для более сложных систем типа MTQ, M_1M_2Q, M_1M_2TQ в качестве аналитических моделей используют приведенные полиномы от факторов V, W, Z. Планы эксперимента для всех указанных случаев систем и моделей и для различных областей действия рассчитываются на ЭВМ. По результатам экспериментов методом наименьших квадратов следует рассчитывать оценки параметров системы, затем осуществляется последовательный регрессионный анализ полученных результатов. Для принятия конкретных решений по эмпирическим моделям и расчета показателей качества R_i, построения диаграмм и графиков, получения оптимальных параметров системы следует использовать соответствующее программное обеспечение ЭВМ и клавишные калькуляторы.

6.6. При приготовлении и использовании защитно-конструкционных полимеррастворов особое внимание следует уделять реологическим свойствам композиций, которые являются определяющими при выборе технологических приемов и способов проведения реставрационных работ, а также используемого оборудования.

На реологические свойства композиций значительное влияние оказывает качественный и количественный подбор наполнителей, зависящий от свойств собственно наполнителя, вида связующего, пластификаторов, модификаторов и характера взаимодействия наполнителя и связующего, образующих как микро-, так и макроструктуру наполненного полимерного композита.

6.7. Определение оптимальных составов ЗКП при заданном уровне модификации и вязкости следует начинать с постановки задачи: на основании экспериментально-теоретических данных получить модели, описывающие

эксплуатационные параметры материала R_i от состава и количества наполнителя и количества модификатора в заданном диапазоне подвижности технологической смеси.

6.8. При разработке высокоэффективных ЗКП с оптимальными технологическими и декоративными свойствами рассматривается проблема подбора составов на базе эпоксидных олигомеров, комплексных дисперсных наполнителей с применением модификаторов, пластификаторов, аппретов. Особенностью подбираемых композиций является то, что регулирование технологических параметров на выходе системы осуществляется путем подбора состава и свойств наполнителя на входе, а также изменения уровня модификации смесей. В состав наполнителя вводятся следующие компоненты как в чистом виде, так и в смеси: кварцевый песок + цемент (в соотношении 3:1 по массе); стеклянный дисперсный порошок; пигмент; лигнин (органический наполнитель).

6.9. Условия поставленной задачи выражаются следующей системой факторов: V_i – доли соответствующих компонентов в составе комплексного наполнителя Н, причем $0 \leq V_i \leq 1$; $\sum_{i=1}^{4} = 1$ (100%); Z_1 – количество модификатора на 100 г базового компонента, г; 5 г $\leq Z_1 \leq$ 15 г – условие варьирования уровня модификации смесей, причем $Z_1 = -1$ соответствует 5 г модификатора, а $Z_1 = 1$ соответствует 15 г модификатора на 100 г базового компонента; Z_2 – технологическая вязкость смесей по вискозиметру Суттарда, см; уровень изменения технологической вязкости; $7 \geqslant Z_2 \geqslant 21$ см, нормированный к $|Z_2| = 1$, причем максимальная растекаемость соответствует $Z_2 = -1$, а минимальная $Z_2 = 1$.

В качестве моделей $R_i(V, Z)$ и $H(\vec{V}, \vec{Z})$ выбирается приведенный полином второй степени

$$\eta = \sum_{i=1}^{4} A_i V_i + \sum_{j=i=1}^{4} A_{ij} V_i V_j + \sum_{i=1}^{4} \sum_{j=1}^{2} (AB)_{ij} V_i Z_j + b_{12} Z_1 Z_2 + b_{11} Z_1^2 + b_{22} Z_2^2, \quad (7)$$

где η – технологическая вязкость смеси; A_i – коэффициенты, характеризующие свойства ЗКП с монофракционным наполнителем, который при количестве модификатора $Z_1 = 0$ (10 г на 100 г базового компонента) следует вводить в состав ЗКП, обеспечив при этом вязкость $Z_2 = 0$ (растекаемость 10,5 см); A_{ij}, B_{ij}, b_{11}, b_{12}, b_{22} – коэффициенты, указывающие на изменение количества наполнителя при смешивании компонентов и при варьировании уровня модификации технологической смеси.

Данный полином содержит 21 коэффициент, который включается в насыщенный оптимальный план эксперимента для получения оценок параметров модели (7). Матрица плана эксперимента приведена в табл. 23.

6.10. На основании разработанного плана проводится эксперимент, состоящий из 21 опыта по определению параметров системы при фиксированных уровнях модификации и вязкости смесей. При этом рекомендуется следующая методика проведения эксперимента: к 100 г олигомера прибавляется необходимое количество модификатора. В предварительно модифицированную смолу вводится наполнитель в чистом виде или в смеси. Скорость сдвига при перемешивании составляет $\gamma = 1$ с$^{-1}$. При варьировании состава и количества наполнителей достигается необходимая вязкость композиции. Результаты эксперимента сводятся в табл. 24.

При помощи ЭВМ рассчитываются параметры и проводится последовательный регрессионный анализ моделей (7). Тогда, обобщенная формула количества наполнителя, вводимого в состав смеси имеет вид.

$$\ln H = 5{,}25 V_1 + 5{,}53 V_2 + 3{,}99 V_3 + 2{,}8 V_4 + 0{,}56 V_1 V_2 + 1{,}12 V_1 V_3 +$$

$$+ 1{,}42 V_1 V_4 - 0{,}47 V_2 V_3 - 0{,}84 V_2 V_4 + 0{,}97 V_3 V_4 +$$

$$+ 0{,}08 V_1 Z_1 + 0{,}12 V_2 Z_2 + 0{,}34 V_3 Z_1 + 0{,}08 V_4 Z_1 + 0{,}27 V_1 Z_2 + 0{,}51 V_2 Z_2 +$$

$$+ 0{,}14 V_3 Z_2 + 0{,}28 V_4 Z_2 + 0{,}26 Z_1^2 + 0{,}13 Z_2^2, \quad (8)$$

где V_1 – кварцевый песок + цемент (3:1 по массе); V_2 – стеклянный дис-

Таблица 23

№ опыта в плане	V_1	V_2	V_3	V_4	Z_1	Z_2
1	0,25	0,25	0,25	0,25	0	0
2	1	0	0	0	1	1
3	1	0	0	0	−1	−1
4	0	1	0	0	1	1
5	0	1	0	0	−1	−1
6	0	0	1	0	1	1
7	0	0	1	0	−1	−1
8	0	0	0	1	1	1
9	0	0	0	1	−1	1
10	0	0	0	1	1	−1
11	0	0	0	1	−1	−1
12	0,5	0,5	0	0	−1	1
13	0,5	0,5	0	0	1	−1
14	0,5	0	0,5	0	−1	1
15	0,5	0	0,5	0	1	−1
16	0,5	0	0	0,5	0	1
17	0,5	0	0	0,5	−1	0
18	0	0,5	0,5	0	−1	1
19	0	0,5	0,5	0	1	−1
20	0	0,5	0	0,5	−1	1
21	0	0	0,5	0,5	1	1

Таблица 24

№ опыта в плане	Компоненты, г						Условная вязкость смеси, см
	песок, цемент 3:1	стекло	пигмент	лигнин	общее количество наполнителя	количество модификатора	
1	18:6	24	24	24	96	10	14
2	300:100	0	0	0	400	15	7
3	150:50	0	0	0	200	5	21
4	0	700	0	0	700	15	7
5	0	200	0	0	200	5	21
6	0	0	130	0	130	15	7
7	0	0	50	0	50	5	21
8	0	0	0	35	35	15	7
9	0	0	0	30	30	5	7
10	0	0	0	20	20	15	21
11	0	0	0	17	17	5	21
12	188:62	250	0	0	500	5	7
13	105:35	140	0	0	280	15	21
14	75:25	0	100	0	200	5	7
15	75:25	0	100	0	200	15	21
16	45:15	0	0	60	120	10	7
17	36:12	0	0	48	96	5	14
18	0	85	85	0	170	5	7
19	0	70	70	0	140	15	21
20	0	52	0	52	104	5	7
21	0	0	43	43	86	15	7

персный порошок; V_3 – пигмент; V_4 – лигнин; Z_1 – количество модификатора в составе композиции; Z_2 – технологическая вязкость смеси.

Эффект взаимодействия Z_1 и Z_2 ($Z_1 Z_2$) оказывается незначительным для данной системы и поэтому в расчете не учитывается.

6.11. На основании анализа модели (8) можно получить оценки количества наполнителя любого состава во всей области исследования. Эти данные, рассчитанные на ЭВМ или на клавишных калькуляторах, могут быть сведены в таблицы принятия оперативных решений или отображены графически.

На рис. 30, *а* показана трехкомпонентная диаграмма "состав – свойство" для системы "кварцевый песок + цемент + стеклянный порошок + + пигмент" ($V_1 + V_2 + V_3$, где $V_1 \neq 0$, $V_2 \neq 0$, $V_3 \neq 0$; $V_4 = 0$) при отсутствии наполнителя лигнина и изменении уровня модификации смеси $-1 \leq Z_1 \leq 1$ и вязкости $-1 \leq Z_2 \leq 1$. Общую область действия наполнителей V_1, V_2, V_3 можно представить в виде смесевого треугольника V_1, V_2, V_3, а подсистемы взаимонезависимых факторов Z_1, Z_2 – в виде квадрата $Z_1 Z_2$. Тогда взаимодействие всех компонентов, вводимых в состав полимеррастворов, графически проявляется в перемещении смесевого треугольника $V_1 V_2 V_3$ по квадрату $Z_1 Z_2$ или наоборот. Так, например, при $V_4 = 0$; $Z_1 = -1$; $Z_2 = -1$ (см. рис. 30, *а*, поз. *1*) модель (8) приобретает вид:

$$\ln H = 5{,}2974 V_1 + 5{,}298 V_2 + 3{,}9116 V_3 + 0{,}5597 V_1 V_2 + 1{,}124 V_1 V_3 - $$

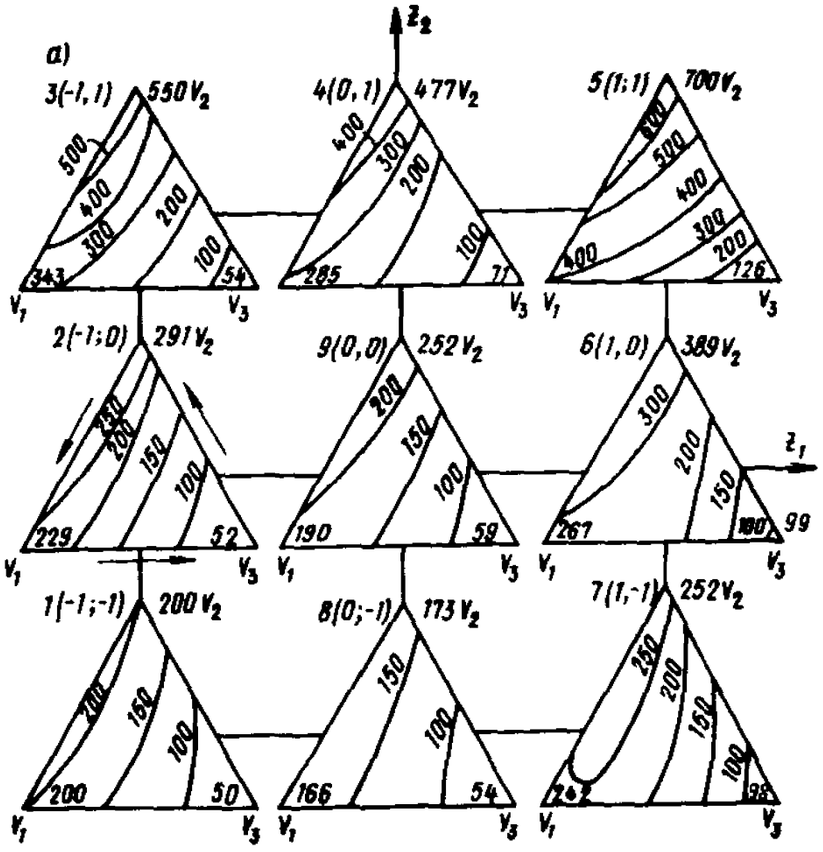
$$- 0{,}474 V_2 V_3 + 0{,}0676 + 0{,}0169. \qquad (9)$$

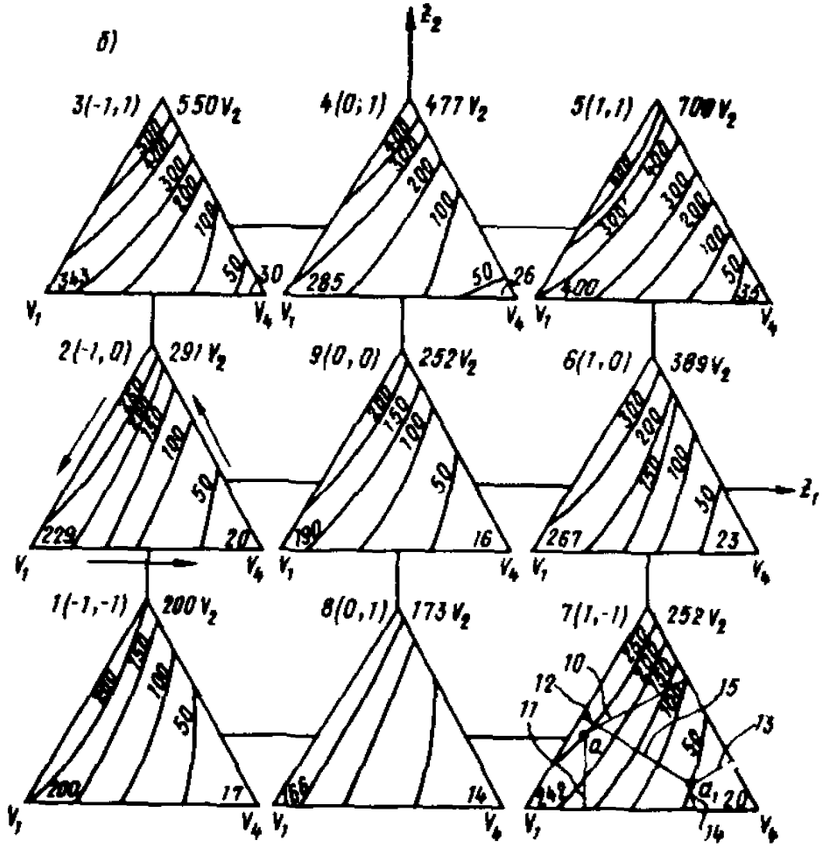
Точки V_1, V_2, V_3, расположенные в вершинах треугольника, характеризуют максимальную степень наполнения системы одним из указанных наполнителей в чистом виде при заданном уровне модификации и заданной технологической вязкости. На гранях треугольника $V_1 V_2$, $V_2 V_3$, $V_1 V_3$ располагаются точки, характеризующие соотношение компонентов V_1 и V_2; V_2 и V_3; V_1 и V_3 в бинарных смесях. Внутри треугольника размещаются точки, определяющие степень взаимодействия трех компонентов, одновременно вводящихся в состав композиций. Изопараметрический анализ моделей показывает, что при каждом фиксированном положении смесевого треугольника $V_1 V_2 V_3$ на квадрате $Z_1 Z_2$ имеется целый ряд точек с одинаковым суммарным количеством наполнителя при различном соотношении компонентов V_2, V_3. Графически эти точки соединяются между собой, образуя набор изолиний. Построение изолиний смесевых треугольников дает возможность без дополнительных расчетов непосредственно по диаграмме определить необходимое количество того или иного компонента, руководствуясь практическими или экономическими соображениями.

6.12. Если в составе комплексного наполнителя присутствуют компоненты V_1, V_2 и V_4 ($V_3 = 0$), то при неизменном уровне модификации и вязкости системы строится смесевая диаграмма, как показано на рис. 30, *б*.

Аналогично на рис. 30, *в* изображено изменение свойств наполнителей $V_1 \neq 0$, $V_3 \neq 0$ и $V_4 \neq 0$ ($V_2 = 0$) при $-1 \leq Z_1 \leq 1$; $-1 \leq Z_2 \leq 1$, а на рис. 30, *г* – изменение состава комплексного наполнителя при $V_2 \neq 0$; $V_3 \neq 0$; $V_4 \neq 0$ ($V_1 = 0$).

При анализе диаграмм изменения свойств наполнителя (рис. 30, *а*, *г*) видно, что наиболее активное влияние на формирование структуры ЗКП, а, следовательно, и на изменение их реологических свойств оказывает наполнитель V_4 (лигнин). Лигнин, являясь органическим наполнителем, вступает в физико-химическое взаимодействие с эпоксигруппами, образуя прочный структурый каркас. Так, при введении 35 г лигнина на 100 г эпоксидной смолы смесь обладает максимальной технологической вязкостью даже при максимальном уровне модификации (15 г модификатора на 100 г смолы). Здесь ведущую роль играет не дисперсность наполнителя, а его химическая активность [поскольку содержание высокодисперсного наполнителя V_3 (пигмента) при прочих равных условиях в 4 раза превышает содержание лигнина V_4]. При последовательном прибавлении


а)
3(-1,1) 550 V2
4(0,1) 477 V2
5(1;1) 700 V2
2(-1;0) 291 V2
9(0,0) 252 V2
6(1,0) 389 V2
1(-1;-1) 200 V2
8(0;-1) 173 V2
7(1,-1) 252 V2
z2
z1
V1
V3


б)
3(-1,1) 550 V2
4(0;1) 477 V2
5(1,1) 700 V2
2(-1,0) 291 V2
9(0,0) 252 V2
6(1,0) 389 V2
1(-1,-1) 200 V2
8(0,1) 173 V2
7(1,-1) 252 V2
z2
z1
V1
V4

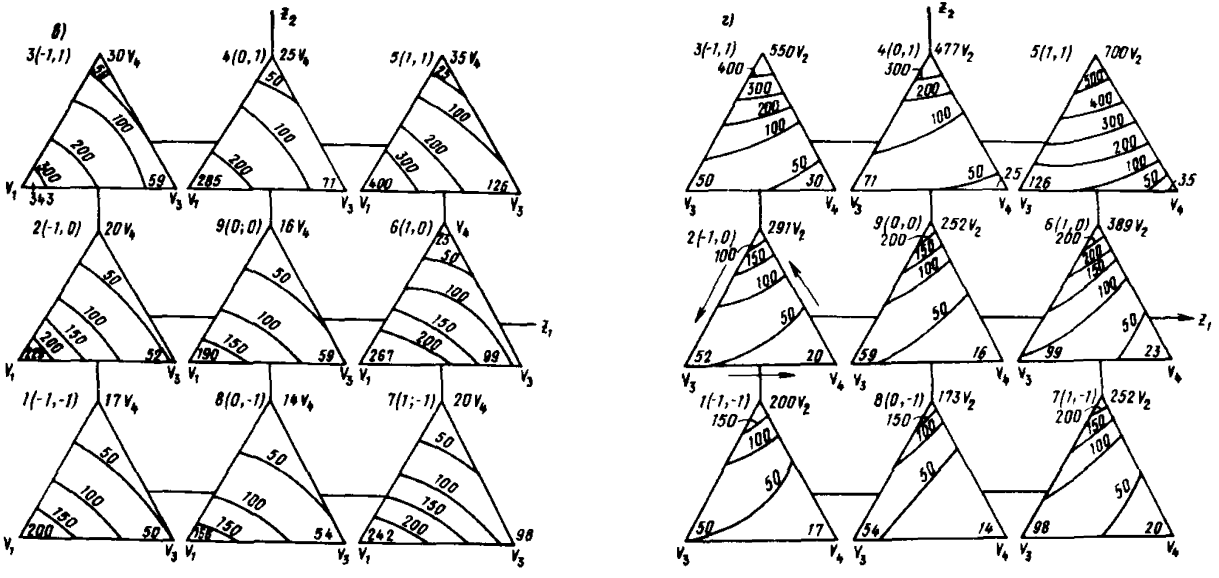


Рис. 30. Оптимизация параметров защитно-конструкционных полимеррастворов при фиксированных уровнях модификации составов

а – $V_1 = 0$; $V_2 \neq 0$; $V_3 \neq 0$; $V_4 \neq 0$; б – $V_1 \neq 0$; $V_2 \neq 0$; $V_3 = 0$; $V_4 \neq 0$; в – $V_1 \neq 0$; $V_2 \neq 0$; $V_3 \neq 0$; $V_4 \neq 0$; г – $V_1 = 0$; $V_2 \neq 0$; $V_3 \neq 0$; $V_4 \neq 0$; 1–9 – положения смесевых треугольников при фиксированных значениях Z_1 и Z_2; 10–12 h_{V_1}, h_{V_2}, h_{V_4} – координаты точки а; 13–15 = h'_{V_1}, h'_{V_2}, h'_{V_4} – координаты точки а

к композиции малых добавок лигнина резко увеличивается технологическая вязкость ЗКП как при неизменном уровне модификации, так и при его увеличении. При перемещении треугольника $V_1 V_2 V_4$ вдоль одной из сторон квадрата $Z_1 Z_2$ (см. рис. 30, *б* полож. в направлении поз 7; 6; 5). При $Z_1 = const = 1$ прибавление 3 г лигнина способствует увеличению вязкости в 2 раза; дальнейший рост количества лигнина приводит к получению чрезвычайно плотных технологических смесей с максимальной вязкостью, практически не растекающихся после их приготовления.

При анализе смесевых диаграмм становится наглядной эффективность выбора того или иного вида наполнителей, применимости их в чистом виде или в смеси. Например, наполнитель V_2 (дисперсный стеклянный порошок), присутствующий в системе, является наиболее инертным. Для получения максимальной вязкости смеси необходимо вводить в ее состав до 700 г чистого наполнителя V_2 (см. рис. 30, *а, б, г*), что в 20 раз превышает максимальное содержание лигнина V_4, в 2 раза – наполнителя V_1, в 5,5 – содержание V_3. Особенностью полученной модели (8) является то, что при построении треугольников, внутри каждого из них строятся изолинии наполнения (рис. 30, *а – г*). Каждая изолиния характеризует общее количество наполнителей, вводимых в состав композиции при различном их соотношении.

6.13. По изолиниям легко определить содержание каждого из компонентов в составе комплексного наполнителя. Например, рассмотрим треугольник $V_1 V_2 V_4$ (рис. 30, *б*, поз. 7), где $Z_1 = 1$; $Z_2 = -1$. Для получения композиций с заданными технологическими свойствами и фиксированным уровнем модификации можно в их состав ввести 242 г чистого наполнителя V_1 или 20 г чистого наполнителя V_4, или 252 г чистого наполнителя V_2. Однако такие составы также будут отвечать требуемым эксплуатационным свойствам, если в их состав ввести 250 г $V_1 + V_2 + V_4$, либо 200 г $V_1 + V_2 + V_4$; 150 г $V_1 + V_2 + V_4$ и т.д. Соотношение между компонентами V_1, V_2, V_4 можно либо задать, либо подсчитать, с учетом имеющихся изолиний. Так, например, для получения соотношения наполнителей в точке a, расположенной на изолинии 250 г, следует опустить перпендикуляры h_{V_1}, h_{V_2}, h_{V_4} на соответствующие стороны треугольника. Поскольку для смеси из трех компонентов в равностороннем треугольнике $V_1 + V_2 + V_4 = const = 1$ и $h_{V_1} + h_{V_2} + h_{V_4} = const = 1$, то соотношение высот $h_{V_1}, h_{V_2}, h_{V_4}$ тождественно соотношению сторон V_1, V_2, V_4.

Заранее оговорив масштаб вычислений, получим $h_{V_1} : h_{V_2} : h_{V_3} = 4 \cdot 3 : 1$ (т.е 124,9 г V_1 + 93,7 г V_2 + 31,2 V_4) где $\sum V_1 + V_2 + V_4 = 1 = 250$ г. Перемещая точку a вдоль изолинии 250 г (точка a_1), получим различные соотношения компонентов V_1, V_2, V_4. Если известно, что один из компонентов следует ввести в определенном количестве или некотором соотношении с другими компонентами, то следует перейти в область тех изолиний, которые расположены в зоне заданного количества этого компонента, т.е. если необходимо ввести большее количество V_4, а расход компонентов V_1 и V_2 при этом уменьшить, при фиксированных Z_1 и Z_2, то точка a_1 располагается на изолинии 100, 50 г

На рис. 30, *б* видно, что содержание V_2 может быть уменьшено по сравнению с предыдущим в 3 раза, в то же время содержание наполнителя увеличивается в 5 раз, а общее соотношение компонентов имеет вид $V_1 : V_2 : V_4 = 2 : 1 : 5$ ($V_1 + V_2 + V_4 = 50$ г) = 12,6 : 6,3 : 31,5 г и т.д.

При необходимости получения полимерраствора малой вязкости введение наполнителей V_1 и V_2 является практически равнозначным и может быть взаимозаменяемым на различных уровнях модификации смеси, т.е. наполнители V_1 и V_2 при введении их в относительно небольших количествах оказывают слабое структурирующее действие на конечный продукт. Однако при дальнейшем увеличении концентрации каждого из указанных компонентов они проявляют себя в системе по-разному. Так, с увеличением концентрации V_1 от 1,3 до 1,8 раза, вязкость смесей резко возрастает от средних значений до максимума. При постепенном введении наполнителя V_2 увеличение вязкости происходит очень медленно и лишь при повышении его концентрации на 200% и выше достигает средних, а затем и максимальных значений.

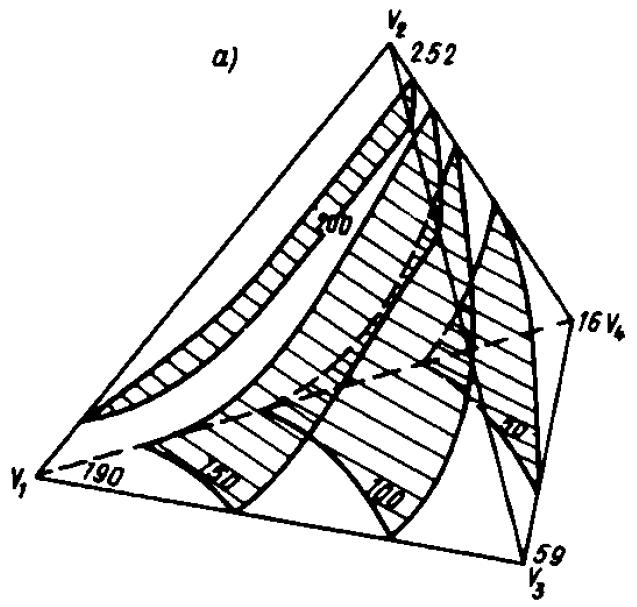
6.14. На основании полученных моделей следует, что взаимодействие стеклянного порошка с лигнином в составе полимерных композиций дает возможность регулировать реологические свойства ЗКП в широких пределах. Так, например, при введении 52 г V_2 + 52 г V_4 достигается максимальная вязкость ЗКП при минимальном расходе модификатора (см. табл. 24, рис. 30, *б*, поз. 3). В то же время для получения ЗКП заданной технологической вязкости при минимальном уровне модификации необходимо 550 г чистого V_2. Здесь, по-видимому, сказывается эффект интенсификации структурообразования смесей не только за счет химического взаимодействия лигнина с эпоксидной смолой, но и геометрическое размещение частиц более мелкодисперсного наполнителя V_4 между гранулами крупнодисперсного наполнителя V_2, а также возможность надмолекулярного структурообразования за счет такого взаиморасположения зерен наполнителя и упрочнения физико-химических связей между ними. Увеличение содержания лигнина, а также введение небольшого количества наполнителя V_1 (изолиния 50 г) позволяют получать высокопрочные структуры при значительном снижении расхода каждого из наполнителей в отдельности.

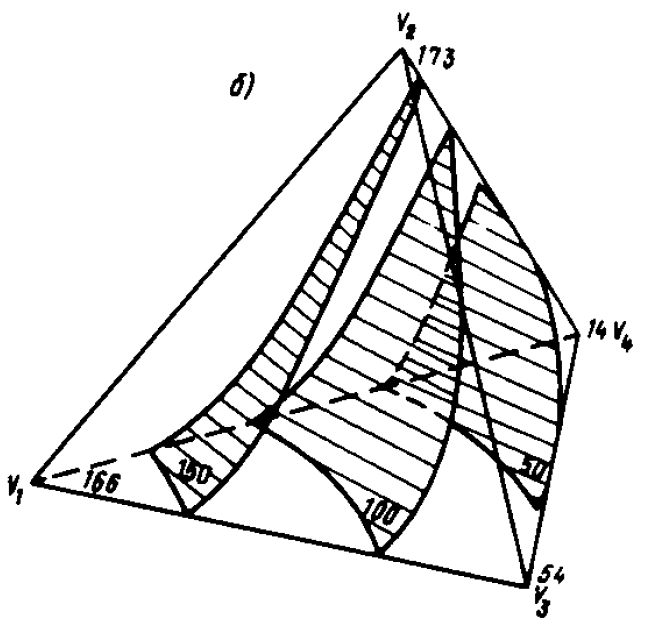
Введение пигмента V_3 позволяет получать ЗКП необходимых цветов (которые подбираются реставратором в каждом конкретном случае) с регулируемыми технологическими и эксплуатационными параметрами. Кроме того, введение наполнителя V_3 как в чистом виде, так и в составе комплексного наполнителя способствует значительному повышению тиксотропности композиций. При введении в состав комплексного наполнителя (одновременно всех четырех компонентов V_1, V_2, V_3, V_4) общую область их действия можно представить в виде тетраэдра $V_1 V_2 V_3 V_4$. Вершины тетраэдра характеризуют количество чистого наполнителя в составе композиции, ребра – взаимодействие бинарных наполнителей $V_1 + V_2$, $V_1 + V_4$, $V_2 + V_3$, $V_1 + V_4$, $V_3 + V_4$; грани – области взаимодействия трех наполнителей. Внутри призмы расположены точки, характеризующие соотношение наполнителей V_1, V_2, V_3, V_4 при их совместном действии. При изменении уровня модификации Z_1 и вязкости смеси Z_2 театраэдр движется по квадрату $Z_1 Z_2$ или наоборот. При пересечении призмы квадратом внутри нее возникают изоповерхности $H = const$ – четырехкомпонентные диаграммы, развернутые вдоль одной из осей Z (рис. 31, *а – и*). Из рис. 31, *г – е* видно как растет содержание наполнителей при неизменном уровне модификации $Z_1 = -1$ по мере увеличения технологической вязкости $-1 \leq Z_2 \leq 1$. По мере возрастания содержания наполнителей увеличивается количество изоповерхностей. При заданной технологической вязкости и необходимом уровне модификации смеси состав наполнителей для полимерной композиции подбирается по четырехкомпонентной смесевой диаграмме с учетом требований, предъявляемых к каждому из наполнителей.

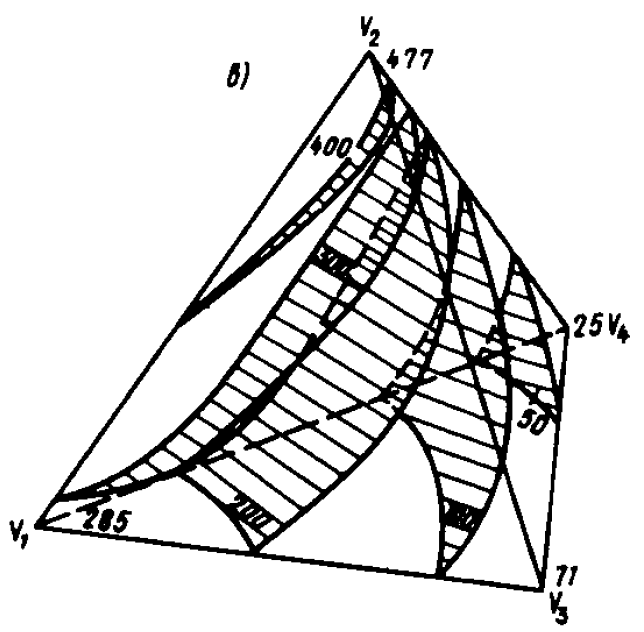
Исходя из этого выбирается область изоповерхностей, которая отвечает условию введения того или иного наполнителя с целью получения конечного продукта с определенными физико-механическими свойствами и эксплуатационными параметрами.

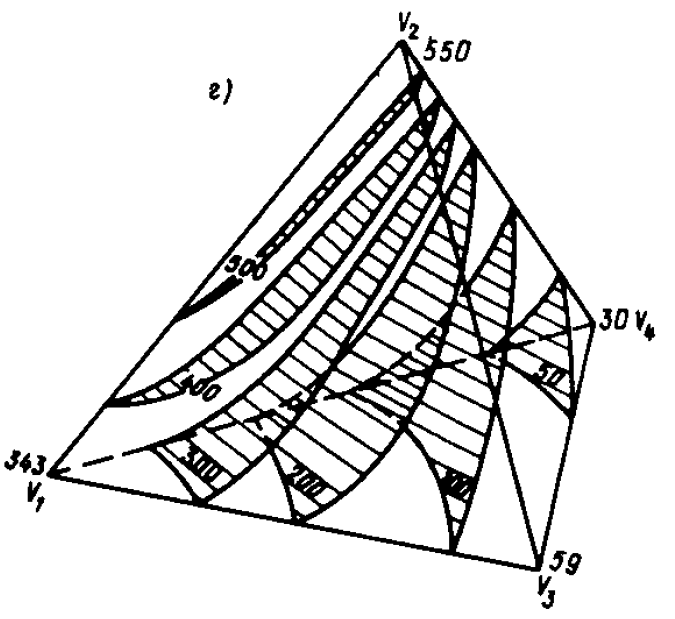
Подбор остальных компонентов осуществляется графически, путем соответствующих геометрических построений, а затем по найденному соотношению высот $h_{V_1} : h_{V_2} : h_{V_3} : h_{V_4}$ ($h_{V_1} + h_{V_2} + h_{V_3} + h_{V_4} = 1$) находят соотношение наполнителей $V_1 : V_2 : V_3 : V_4$ и, вводя его в модель (8), определяют количество каждого из применяемых компонентов при заданных Z_1 и Z_2.

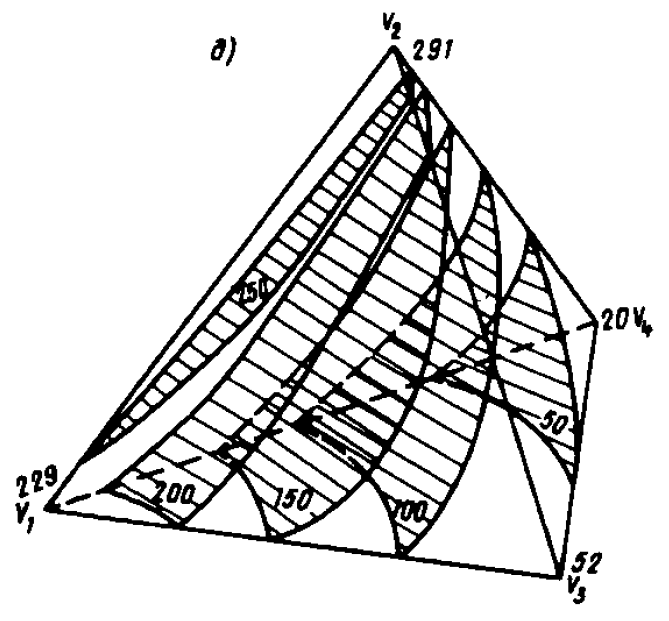
6.15. Руководствуясь полученными на основании экспериментальных данных моделями и расчетами, подбирают рецептурно-технологические параметры защитно-конструкционных полимеров. В соответствии с приведенными данными в указанных ЗКП широко варьируется вид и количество наполнителей, степень их взаимодействия, уровень модификации смесей. Это, в свою очередь, дает возможность без дополнительных затрат на эксперимент и сложные расчеты исходя из полученных таблиц и графиков подобрать рецептуру ЗКП таким образом, чтобы максимально использовались имеющиеся материалы при минимальном расходе дорогостоящих компонентов. При этом удается достичь требуемой технологичности смесей, их высоких физи-

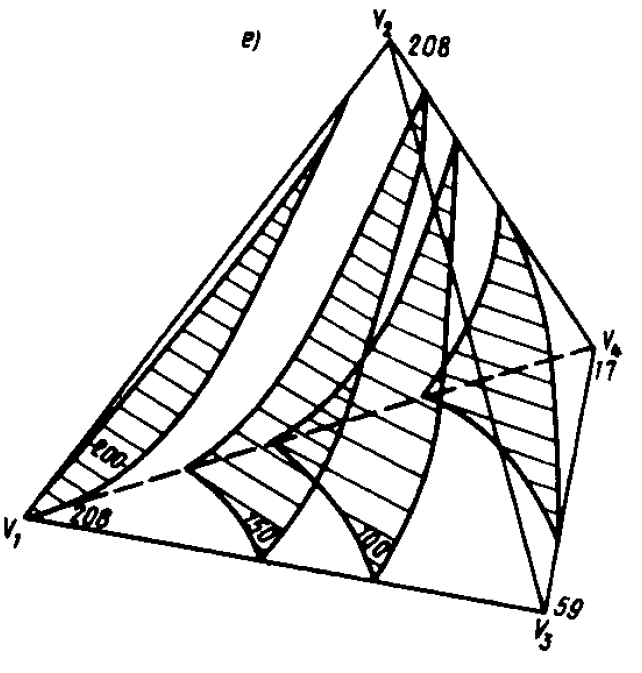

а)
V_2
252
100
16 V_4
V_1
190
150
100
50
59
V_3


б)
V_2
173
14 V_4
V_1
166
150
100
50
54
V_3


в)
V_2
477
400
300
25 V_4
200
50
V_1
285
71
V_3


г)
V_2
550
300
30 V_4
400
200
50
343
V_1
59
V_3


д)
V_2
291
150
20 V_4
50
229
V_1
200
150
100
52
V_3


е)
V_2
208
V_4
17
200
208
150
100
V_1
59
V_3

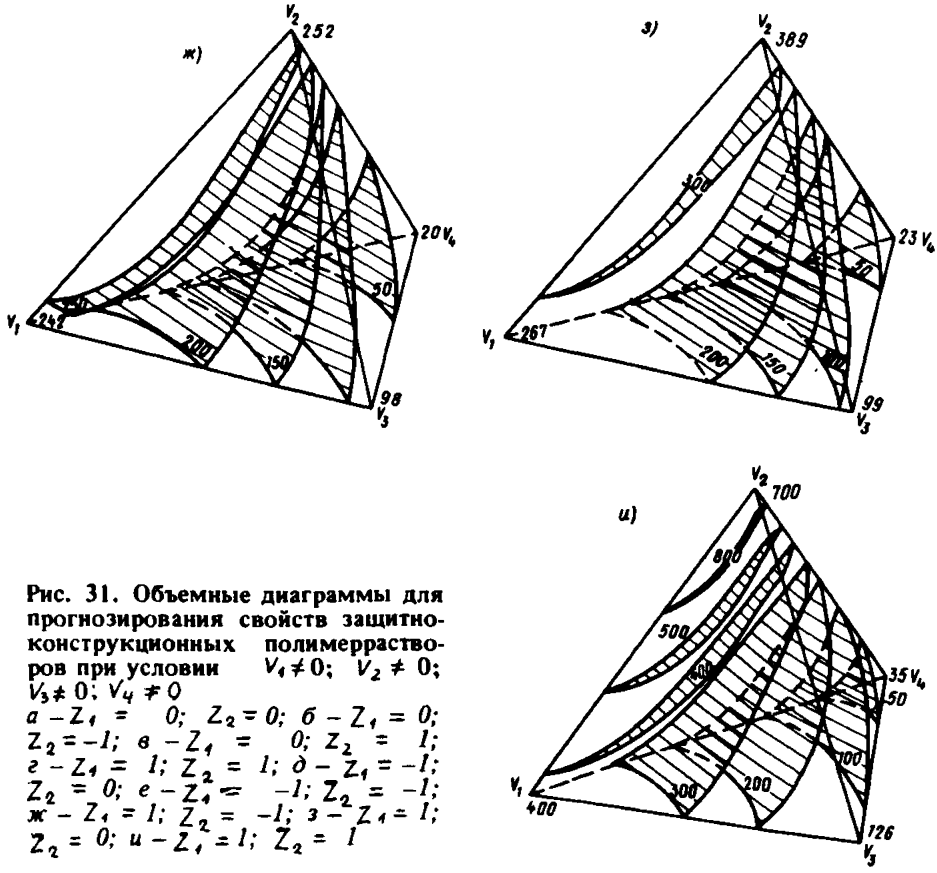


Рис. 31. Объемные диаграммы для прогнозирования свойств защитно-конструкционных полимеррастворов при условии $V_1 \neq 0$; $V_2 \neq 0$; $V_3 \neq 0$; $V_4 \neq 0$

а – $Z_1 = 0$; $Z_2 = 0$; *б* – $Z_1 = 0$; $Z_2 = -1$; *в* – $Z_1 = 0$; $Z_2 = 1$; *г* – $Z_1 = 1$; $Z_2 = 1$; *д* – $Z_1 = -1$; $Z_2 = 0$; *е* – $Z_1 = -1$; $Z_2 = -1$; *ж* – $Z_1 = 1$; $Z_2 = -1$; *з* – $Z_1 = 1$; $Z_2 = 0$; *и* – $Z_1 = 1$; $Z_2 = 1$

ко-механических и экономических показателей, а также улучшить их эксплуатационные свойства.

Применение комплексных многокомпонентных наполнителей в сочетании с модификаторами позволяет регулировать процессы структурообразования композиций, изменять их реологические характеристики в широких пределах, что способствует расширению областей применения ЗКП при реставрации и консервации памятников, исторических зданий и сооружений, а также использования разнообразного технологического оборудования при приготовлении, переработке и нанесении полимеррастворов такого типа.

ОСНОВНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ СМОЛ, ОТВЕРДИТЕЛЕЙ И РАСТВОРИТЕЛЕЙ

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА В СМОЛАХ

Реактивы и посуда

Бутанол (ГОСТ 6006–78), чда.

Едкий натр (ГОСТ 4328–77 с изм.), 0,1 н. раствор.

Сульфит натрия (ГОСТ 429–76) чда, 25%-ный, 11,4%-ный свежеприготовленный раствор.

Серная кислота (ГОСТ 4204–77 с изм.), хч, 1 н. раствор.

Фенолфталеин (ГОСТ 5950–73 с изм.), 1%-ный спиртовый раствор.

Колба коническая вместимостью 250 мл.

Бюретки (ГОСТ 1770–74 с изм. или ГОСТ 20292–74 с изм.) вместимостью 50 мл.

Цилиндр измерительный (ГОСТ 1770–74 с изм.) вместимостью 25 мл.

Ход определения. Навеску смолы 5 ± 1 г, взвешенную с точностью до 0,01 г, помещают в коническую колбу, затем приливают 20 мл бутанола и, прибавив 2–3 капли фенолфталеина, титруют 0,1 н. раствором едкого натра до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с. Из бюретки в колбу вводят 25 мл 25%-го раствора сульфита натрия, предварительно нейтрализованного по фенолфталеину 1 н. раствором серной кислоты до слабо-розового окрашивания. Прибавив 2–3 капли фенолфталеина, содержимое колбы оттитровывают 1 н. раствором серной кислоты. Конец титрования устанавливают по отсутствию окраски в месте падения капли фенолфталеина, прибавляемого к уже обесцвеченному титруемому раствору.

Обработка результатов. Содержание свободного формальдегида A, %, рассчитывают по формуле

$$A = VK \cdot 0{,}03 \cdot 100 / m,$$

где V – объем точно 1 н. раствора серной кислоты, израсходованной на титрование смолы, мл; K – коэффициент нормальности 1 н. раствора серной кислоты; 0,03 – количество формальдегида, соответствующее 1 мл точно 1 н. раствора серной кислоты, г; m – навеска смолы, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 0,05%.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОВМЕСТИМОСТИ СМОЛ С УГЛЕВОДОРОДАМИ

Реактивы и посуда

Ксилол (ТУ 6–09–3854–72) и нонан (ТУ 6–09–3731–74), смешанные в соотношении 15:85 (по объему).

Стакан стеклянный (ГОСТ вместимость 1,5 л).

Ход определения. Навеску смолы 5 ± 0,5 г, взвешенную с точностью до 0,01 г, помещают в стеклянный стакан и при постоянном перемешивании стеклянной палочкой титруют смесью ксилола с нонаном до появления мути, не исчезающей при сильном встряхивании и через которую не просматривается стандартный газетный текст.

Обработка результатов. Совместимость смол с углеводородами A, мг/л, рассчитывают по формуле

$$A = V / m,$$

где V – объем смеси ксилола с нонаном, израсходованной на титрование, мл; m – масса смолы, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 0,3 мл/г.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНЫХ ФЕНОЛОВ В СМОЛАХ

Реактивы

Бутанол (ГОСТ 5208–81 с изм.).
Бромид калия (ГОСТ 4160–74 с изм.).
Гипобромит калия (ГОСТ 4457 – 74).
Иодид калия (ГОСТ 4232–74), 10%-ный раствор.
Соляная кислота (ГОСТ 3118–77) плотность 1,19 г/см^3.
Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.
Крахмал растворимый (ГОСТ 10163–76).
Вода дистиллированная (ГОСТ 6709–72).

Бромидбромат ный 0,1 н. раствор. В мерную колбу вместимостью 1,5 л взвешивают 9,9 г бромида калия и 2,78 г гипобромита калия с точностью до 0,001 г. Смесь растворяют в 1 л дистиллированной воды.

Ход определения. В колбу вместимостью 1 л помещают навеску смолы в количестве около 2 г, взятую по разности из капельницы на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, растворяют в 20 мл бутанола, прибавляют 50 мл дистиллированной воды для получения эмульсии. Затем перегоняют с водяным паром, собирая дистиллят в мерную колбу вместимостью 1 л. Отгонку ведут до отсутствия мути в пробе дистиллята с бромной водой. Затем доливают дистиллированную воду в колбу до метки и смесь тщательно перемешивают. В колбу вместимостью 250 мл с притертой пробкой вносят пипеткой 100 мл отгона, 50 мл 0,1 н. раствора бромидбромат ной смеси и 6 мл соляной кислоты и оставляют в покое на 30 мин в темном месте при комнатной температуре. По истечении указанного времени прибавляют цилиндром 20 мл 10%-го раствора иодида калия и ставят в темное место на 15 мин при комнатной температуре. Затем титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии индикатора – крахмала до обесцвечивания. Индикатор добавляют в конце титрования. Параллельно ставят контрольный опыт. Для этого в мерную колбу вместимостью 1000 мл наливают 20 мл бутанола и доводят до метки дистиллированной водой.

Обработка результатов. Содержание в смоле свободных фенолов A, %, рассчитывают по формуле

$$A = (a - b)\, K \cdot 0{,}001567 \cdot 1000 \cdot 100 \cdot 100 / (100 m C),$$

где a – количество тиосульфата натрия, израсходованного на титрование контрольной пробы, мл; $в$ – количество тиосульфата натрия, израсходованного на титрование навески, мл; K – коэффициент к титру раствора тиосульфата натрия; 0,001567 – количество фенолов, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г; m – масса навески смолы, г; С – содержание нелетучих веществ в смоле, %.

КАЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СОЛЕЙ СВИНЦА, НИКЕЛЯ И МЫШЬЯКА В СМОЛАХ

Определение солей свинца. Навеску смолы помещают в фарфоровый тигель и озоляют в муфеле при 700–800°С. Если в качестве навески используют раствор смолы, то его предварительно упаривают на закрытой плитке. Полученную золу растворяют в 50%-ной уксусной кислоте и фильтруют. К отфильтрованному раствору прибавляют несколько капель 10%-ного

раствора хромата или бихромата калия. Если раствор через 30 мин мутнеет, это свидетельствует о присутствии свинца.

Определение солей никеля Навеску смолы осторожно обугливают в большом тигле с крышкой. Если в качестве навески берут раствор смолы, то его предварительно упаривают на закрытой плитке, а затем озоляют в муфеле при 800–900°С. Золу растворяют при кипячении в смеси 10 мл разбавленной соляной кислоты (1:1) и 1 мл азотной кислоты (плотностью 1,4 г/см^3). Затем добавляют 25 мл горячей воды, фильтруют и промывают фильтр горячей водой. К фильтрату добавляют 1 г винной кислоты. Полученный раствор нейтрализуют аммиаком до слабо-щелочной реакции, прибавляют 5 мл 1%-ного раствора диметилглиоксима и кипятят, прибавив несколько капель аммиака до слабого запаха. Выпадение красного осадка свидетельствует о присутствии никеля.

Определение солей мышьяка. Для разрушения органических веществ навеску смолы 2,5 г помещают в колбу Кьельдаля вместимостью 250–500 мл, прибавляют 25 мл 10%-ной азотной кислоты, перемешивают и оставляют на 10 мин. Затем в колбу прибавляют 10 мл концентрированной серной кислоты. Перемешивают и помещают колбу на сетку, укрепляют лапку на штативе и устанавливают носик капельной воронки с концентрированной азотной кислотой над центром колбы. Кран воронки открывают так, чтобы за 1 мин вытекало 15–20 капель кислоты, и нагревают содержимое колбы до кипения. При обесцвечивании жидкости в колбе прекращают добавлять азотную кислоту и кипятят до появления белых паров серной кислоты. После этого кипятят еще 10 мин. Если в течение этого времени жидкость остается бесцветной, считают, что органическое вещество разрушилось.

Качественное определение мышьяка производят по методу Гутт-Цейта на приборе, состоящем из конической колбы вместимостью 50 мл со шлифом № 12, в которую вставляют на шлифе стеклянный патрон длиной 120 мм и диаметром 8 мм. В патрон кладут сухой разрыхленный ватный тампончик, а затем ватный тампончик, смоченный 5%-ным раствором ацетата свинца, тщательно отжатый фильтровальной бумагой и разрыхленный, а после этого – сухой разрыхленный ватный тампон, на который насыпают сухие кристаллы нитрата серебра.

После зарядки патрона в колбу бросают 3–4 гранулы металлического цинка, не содержащего мышьяка. Добавляют 20 мл разбавленной (1:4) серной кислоты и исследуемый раствор после разрушения органического вещества. Прибор ставят на 30 мин в темное место. Если кристаллы нитрата серебра не пожелтеют, это указывает на отсутствие мышьяка.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ГРУПП В СМОЛАХ

Реактивы, приборы и посуда

Уксусная кислота (ГОСТ 61–75 с изм.).

Хлорная кислота (ТУ 6–09–2878–73), 0,1 н. раствор.

Уксусный ангидрид (ГОСТ 5815–77).

Карбонат натрия безводный (ГОСТ 83–79).

Гидрофталат калия

Индикатор кристаллический фиолетовый (ТУ 6–09–4119–75), 1%-ный раствор в ледяной уксусной кислоте.

Метилэтилкетон, хч и чда.

Тетраэтиламмонийбромид (ТУ 6 – 09 – 3152 – 78), раствор в ледяной уксусной кислоте. Навеску 20 г тетраэтиламмония бромида растворяют в 380 мл ледяной уксусной кислоты.

Потенциометр типа рН 340.

Мешалка магнитная.

Микробюретка (ГОСТ 20292–74 с изм.) с ценой деления 0,02 мл.

Колба мерная (ГОСТ 1770–74 с изм.).

Приготовление 0,1 н. раствора хлорной кислоты. Помещают 12 мл 57%-ной хлорной кислоты в мерную колбу вместимостью 1 л. Затем приливают

около 0,5 л перегнанной уксусной кислоты и добавляют 60 мл перегнанного уксусного ангидрида; содержимое колбы перемешивают и доводят до метки ледяной уксусной кислоты. Титр приготовленного раствора устанавливают по карбонату натрия, предварительно высушенному до постоянной массы при 150°С.

Титрование проводят в 10 мл ледяной уксусной кислоты в присутствии индикатора кристаллического фиолетового до перехода окраски из синей в зеленую или потенциометрически – до резкого изменения потенциала в точке эквивалентности.

Коэффициент K к титру 0,1 н. раствора хлорной кислоты рассчитывают по формуле

$$K = m / (V \cdot 0{,}0053),$$

где m – масса навески карбоната натрия, г; V – объем раствора хлорной кислоты, израсходованной на титрование, мл; 0,0053 – количество карбоната натрия, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора хлорной кислоты, г.

При установке титра приготовленного раствора по гидрофталату калия (предварительно высушенному до постоянной массы при 110°С) коэффициент рассчитывают по формуле

$$K = m / (V \cdot 0{,}0204),$$

где m – навеска гидрофталата калия, г; V – объем раствора хлорной кислоты, израсходованной на титрование, мл; 0,0204 – количество гидрофталата калия, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора хлорной кислоты, г.

Ход определения. В две кюветы объемом по 50 мл берут навеску смолы в количестве 0,5–1 г, взвешенные с точностью до 0,0002 г, и растворяют в 10–15 мл метилэтилкетона, затем добавляют 10 мл раствора тетраэтиламмония бромида и титруют потенциометрически 0,1 н. раствором хлорной кислоты до резкого скачка потенциала в точке эквивалентности.

Обработка результатов. Содержание эпоксидных групп в смоле A, %, вычисляют по формуле:

$$A = VK \cdot 0{,}0043 \cdot 100 \cdot 100 / (mC),$$

где V – объем хлорной кислоты, израсходованной на титрование, мл; K – коэффициент к титру 0,1 н раствора хлорной кислоты; 0,0043 – количество эпоксигрупп, соответствующее 1 мл точно 0,1 н раствора хлорной кислоты, г; m – навеска смолы, г; C – содержание нелетучих веществ в смоле, %.

За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 0,5%.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО ХЛОРА В СМОЛАХ

Реактивы и приборы

Ацетон (ГОСТ 2768–79).
Этиленгликоль (ГОСТ 19710 – 83).
Диоксан (ГОСТ 10455–80), чда.
Серная кислота (ГОСТ 4204–77 с изм.), 1 н. раствор.
Нитрат серебра (ГОСТ 1277–75), 0,05 н. раствор.
Едкое кали, 0,5 н. раствор в смеси этиленгликоля с диоксаном.
Потенциометр типа рН 340.
Микробюретка (ГОСТ 20292–74) с ценой деления 0,02 мл.

Навеску 8,5 г нитрата серебра растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1 л, после чего объем колбы доводят до метки и перемешивают содержимое колбы. Нормальность титрованного раствора нитрата серебра устанавливают при добавлении фик-

санола по фториду натрия или калия в присутствии индикатора – хромата калия или титровании навески хлорида натрия на потенциометре. Приготовленный раствор нитрата серебра хранят в темной склянке.

Навеску 2,8 г едкого кали, взвешенного с точностью до 0,0002 г, растворяют в конической колбе с притертой пробкой в 60 мл этиленгликоля и прибавляют затем 40 мл диоксана.

Ход определения. Навеску испытуемой смолы взвешивают с точностью до 0,0002 г в колбе или стакане со шлифом, добавляют 10 мл раствора едкого кали. Колбу (или стакан) соединяют с обратным воздушным холодильником, нагревают ее содержимое до кипения на песчаной бане и выдерживают при кипении 2 ч. После охлаждения холодильник промывают 40 мл ацетона, сливая промывные воды в стакан с раствором.

Затем раствор нейтрализуют 10 мл 1 н. серной кислоты и потенциометрически титруют раствором нитрата серебра до резкого изменения потенциала в точке эквивалентности.

Обработка результатов. Содержание общего хлора A, %, рассчитывают по формуле

$$A = VK \cdot 0{,}00178 : 100 \cdot 100 / (m\,C),$$

где V – объем 0,05 н раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование, мл; K – коэффициент к нормальности 0,05 н. раствора нитрата серебра; 0,00178 – количество хлора, соответствующее 1 мл 0,05 н. раствора нитрата серебра, г; m – навеска смолы, г; C – содержание нелетучих веществ в смоле, %.

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 0,05%.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМОГО ХЛОРА В СМОЛАХ

Реактивы и приборы

Метилэтилкетон.

Нитрат серебра (ГОСТ 1277–75), 0,05 н. раствор.

Ацетон (ГОСТ 2768–79).

Вода дистиллированная (ГОСТ 6709–72).

Потенциометр типа pH 340.

Ход определения. Навеску смолы помещают в стакан вместимостью 100–250 мл, приливают 40 мл метилэтилкетона и 20 мл ацетона. Затем в стакан добавляют 5 мл дистиллированной воды. Опускают серебряный электрод. В другой стакан с насыщенным раствором KNO_3 опускают хлорсеребряный электрод. Стакан соединяют электролитическим мостиком, заполненным насыщенным раствором KNO_3, титруют раствором нитрата серебра до резкого изменения потенциала в точке эквивалентности. Приводят два параллельных определения.

Обработка результатов. Содержание в смоле ионов хлора A, %, рассчитывают по формуле

$$A = V K \cdot 0{,}00178 \cdot 100 \cdot 100 / (m\,C),$$

где V – объем 0,05 н. раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование, мл; K – коэффициент к нормальности 0,05 н. раствора нитрата серебра; 0,00178 – количество хлора, соответствующее 1 мл точно 0,05 н. раствора нитрата серебра; m – навеска раствора эпоксидной смолы, г; C – содержание нелетучих веществ в смоле, %.

За результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 0,05%.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНОГО ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА В СМОЛАХ

Реактивы и приборы

Этилцеллозольв (ГОСТ 8313–76 с изм).

Толуол (ГОСТ 9880–76 с изм., ГОСТ 1470–78 с изм.).

Смесь растворителей – этилцеллозольв и толуол смешивают в соотношении 3:2.

Карбонат натрия (ГОСТ 83–79), 15%-ный раствор.

Едкий натр, хч, 10%-ный раствор.

Соляная кислота (ГОСТ 3118–77), хч, 1 н. раствор.

п -нитроанилин, ч. Навеску 0,69 г *п* - нитроанилина растворяют в 65 мл раствора соляной кислоты при нагревании и доливают водой до 1 л.

Нитрат натрия (ГОСТ 4197–74 с изм.), хч, 2%-ный свежеприготовленный раствор.

Диазо- *п* -нитроанилин, свежеприготовленный раствор. К 50 мл раствора *п* -нитроанилина прибавляют по каплям раствор нитрата до прекращения изменения окраски.

Фотоколориметр ФЭК-Н-57 или ФЭК-М с синим светофильтром № 3.

Ход определения. К навеске смолы в стакане приливают 5 мл смеси растворителей. Содержимое стакана переводят в капельную воронку вместимостью 30–40 мл, ополаскивают стакан 2–3 мл смеси растворителей и переносят промывные воды в капельную воронку. Туда же пипеткой добавляют 2 мл раствора щелочи; закрывают пробкой и сильно встряхивают в течение 2–3 мин. Дают отстояться нижнему слою и осторожно сливают его в стакан вместимостью 30–50 мл. Нейтрализуют щелочную вытяжку 0,5 мл концентрированной HCl (добавляют пипеткой) и прибавляют 10 мл воды.

Осевшую смолу отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 4–5 раз холодной водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу (вместимостью 100 мл), добавляют 5 мл Na_2CO_3 и 10 мл раствора диазо- *п* -нитроанилина. Раствор доводят водой до метки и перемешивают. Затем измеряют оптическую плотность образовавшегося красновато-оранжевого раствора на фотоколориметре с синим светофильтром с длиной волны 453 нм в кювете 20 мл. Нулевым раствором служит вода.

Количество дифенилолпропана (ДФП), содержащегося в пробе, определяют по калибровочной кривой, которую строят следующим образом.

Стандартный раствор ДФП готовят из перекристаллизованного ДФП, навеску которого (40 мг) растворяют в 10 мл 10%-го раствора. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки. Титр раствора 0,04 мг/мл.

В мерные колбы вместимостью по 100 мл микробюреткой отмеряют от 1,25 до 8,75 мл (порциями по 1,25 мл) раствора ДФП; в каждую колбу добавляют воду до объема 30 мл, по 5 мл 15%-го раствора карбоната натрия, 10 мл раствора диазо- *п* -нитроанилина, доводят объем раствора до метки водой и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют в кювете с толщиной слоя 20 мм на фотоколориметре с синим светофильтром с длиной волны 453 нм.

Оптическую плотность измеряют не позднее чем через 1 ч после приливания диазо- *п* -нитроанилина.

По значениям оптической плотности растворов строят график зависимости оптической плотности от содержания ДФП.

Обработка результатов. Содержание дифенилолпропана A, %, рассчитывают по формуле

$$A = m_1 \cdot 100 \cdot 100 / (m \cdot 100),$$

где m_1 – количество дифенилолпропана, найденное по калибровочной кривой, мг; m – навеска смолы, г; C – содержание нелетучих веществ в смоле, %.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИННОГО ЧИСЛА

Реактивы и посуда

Изопропанол (ГОСТ 9805–84).

Соляная кислота (ГОСТ 3118–77), 0,5 н. раствор.

Бромкрезоловый зеленый (индикатор).

Вода дистиллированная (ГОСТ 6709 -72).

Колба коническая с притертой пробкой (ГОСТ 23982–80) вместимостью 100 мл.

Пипетка с одной меткой (ГОСТ 20292 -74) на 20 мл.

Пипетка с делениями (ГОСТ 20292- 74) на 5 мл.

Ход определения. Навеску отвердителя 1–1,2 г, взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, растворяют в 20 мл нейтрализованного изопропанола и оттитровывают 0,5 н. раствором соляной кислоты в присутствии бромкрезолового зеленого до появления желтого окрашивания. Если при титровании раствор помутнеет, добавляют 3–5 мл дистиллированной воды и продолжают титрование до появления желтого окрашивания (эквивалентная точка).

Обработка результатов. Аминное число A, мг КОН, , рассчитывают по формуле

$$A = V \cdot 28{,}05 / m,$$

где V – объем 0,5 н. раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование, мл; K – коэффициент к титру 0,5 н. раствора соляной кислоты; 28,05 – количество мг КОН, соответствующее 1 мл точно 0,5 н. раствора КОН; m – навеска отвердителя, г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Предупреждение деформаций и аварий зданий и сооружений / под ред. В.А. Лисенко / Киев.: Будівельник, 1984. – С. 119.

2. Лисенко В.А. Защитно-конструкционные полимеррастворы в строительстве. – Киев Будівельник, 1985, – 132 с.

3. Современные методы оптимизации композиционных материалов / под ред. В.А. Вознесенского / Киев: Будівельник, 1983. – С. 143.

4. Повышение долговечности конструкций гражданских зданий при помощи новых защитно-конструкционных полимеррастворов / В.А. Лисенко, В.И. Мосяк, В.А. Буровенко, А.И. Буренин. – М.: ЦНТИ по гражданскому строительству в архитектуре, 1985. – Вып. 3. – 65 с.

5. Рекомендации по применению новых типов защитно-конструкционных полимеррастворов для реставрации и консервации памятников и исторических зданий из камня и бетона. Ч. 1 / НИЛЭП ОИСИ. – М.: Стройиздат, 1982. – 96 с.

6. Рекомендации по применению защитно-конструкционных полимеррастворов при реконструкции и строительстве гражданских зданий / НИЛЭП ОИСИ. – М.: Стройиздат, 1985. – 102 с.

7. Восстановление памятников культуры (проблема реставрации). – М.: Искусство. 1981. – 119 с.

8. Соломатов В.И. Технология полимербетонов и армополимербетонных изделий. – М.: Стройиздат, 1984. – 114 с.

9. Реставрация зданий / Ш Кантанкьюзино, С. Брандт. – М.: Стройиздат, 1984. – 264 с.

10. Термодинамика растворов и смесей полимеров / А.Е. Нестеров, Ю.С. Липатов. – Киев · Наукова думка, 1984. – 300 с.

11. Диагностика деформации памятников архитектуры / Е.М. Пашкин, Г.Б. Бессонов. – М.: Стройиздат, 1984. – 151 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3
1. Общие положения 3
2. Общая характеристика каменных материалов 4
Породы группы гранитов 5
Породы группы габбро 5
Породы группы мраморов 6
Известняки и доломиты 7
Породы группы базальтов 9
Вулканические туфы 11
Прочие горные породы 14
3. Основы определения и подбора цветовых характеристик полимеррастворов и реставрируемых объектов 14
Определение и подбор колористических показателей 14
Пигменты и красители 49
Неорганические пигменты 52
Органические пигменты 53
4. Смешивание и структурообразование полимеррастворов 61
5. Модификация строительных материалов продуктами органических соединений 72
6. Оптимизация и прогнозирование свойств защитно-конструкционных полимеррастворов 89
Приложение. Основные аналитические методы контроля смол, отвердителей и растворителей 100
Литература 106

Нормативно-производственное издание

НИЛЭП ОИСИ
Рекомендации по применению новых типов защитно-конструкционных полимеррастворов для реставрации и консервации памятников и исторических зданий из камня и бетона
Часть II

Редакция инструктивно-нормативной литературы
Зав. редакцией Л. Г. Бальян
Редактор Н.В. Лосева
Младший редактор О.Я. Крачун
Технический редактор Р. Я. Лаврентьева
Корректор С.А. Зудилина
Оператор С. А. Савченко
Н/К

Подписано в печать 15.12.86 Т-06652 Формат 84x108 1/32
Бумага офсетная №2 Печать офсетная Усл.печ.л. 5,88
Усл.кр.-отт. 6,09 Уч.-изд.л. 9,38 Тираж 5000 экз.
Изд. № ХП-1839 Заказ № 841. Цена 45 коп.

Стройиздат, Москва 101442, Каляевская, 23а

Тульская типография Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Тула, пр. Ленина, 109

gost.e-ecolog.ru