

УДК 622.847-658.382.3

## ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ОТВЕРЖДЕНИЯ СОСТАВА СКАТ

**Канин В. А., Пащенко А. В., Пащенко А. А., Ящере́нко О. Г.**  
(УкрНИМИ НАНУ, г. Донецк, Украина)

*Розроблена УкрНДМІ скріплююча суміш СКАТ на основі карбамідної смоли по ряду характеристик перевершує кращі закордонні аналоги. Приведені в статті результати комплексних досліджень показують, що якість суміші СКАТ визначається особливостями механізму твердіння карбамідної смоли ізометилтетрагідрофталеєвим ангідридом.*

*SKAT consolidating composition developed in the UkrNIMI based on a carbamide resin is superior to the best foreign analogues by a number of its characteristics. The results of integrated study described in this paper show that the quality of SKAT composition is defined by the features of the mechanism of carbamide resin curing with the help of isomethyltetrahydrophthalic anhydride.*

Для безопасной добычи угля подземным способом при наличии неустойчивых пород актуальным вопросом является качественное и экономически выгодное физико-химическое закрепление массива в окрестности горных выработок. При этом под физико-химическим закреплением нарушенного трещинами массива понимается способ повышения его устойчивости под воздействием жидких в исходном состоянии химических составов, способных к быстрому изменению своего фазового состояния и обладающих высокой адгезией к горным породам. Связанный таким составом массив становится устойчивым, а вероятность аварий от обвалов и обрушений породы существенно сокращается.

Наиболее эффективными являются скрепляющие составы на основе полимерных смол, имеющих минимальную вязкость (от  $1,2 \cdot 10^{-3}$  до  $35 \cdot 10^{-3}$  Па·с). Чаще всего для этого используются полимеры небольшого молекулярного веса (олигомеры), которые в результате реакции с отвердителем превращаются в большие и жесткие макромолекулы [1].

Существующее многообразие высокомолекулярных соединений, в принципе, позволяет подобрать полимерные материалы для разработки скрепляющего состава с требуемыми свойствами. Однако практически эта задача не всегда решается, так как хорошая по всем показателям полимерная композиция может быть не освоенной промышленностью. Поэтому наиболее приемлемым путем ее решения является модификация уже апробированных полимеров. В этой связи в качестве базового материала для разработки скрепляющего состава нами была взята мочевиноформальдегидная (карбамидная) смола, являющаяся терморективным продуктом поликонденсации мочевины с 30–40 %-ным водным раствором формальдегида, которая представляет негорючую, не взрывоопасную водную суспензию. Она легко растворяется в воде, обладает низкой вязкостью, отверждается в широком диапазоне температур, характеризуется пониженной токсичностью, имеет минимальную стоимость и выпускается в большом ассортименте на украинских предприятиях. Наименьшим содержанием свободного формальдегида (менее 0,15 %) характеризуется смола КФ-МТ-15.

Выполненный нами комплекс исследований показал [2], что при отверждении карбамидной смолы кислотными отвердителями, как это было принято ранее, можно улучшать лишь отдельные характеристики скрепляющих составов, но в комплексе задача их совершенствования до уровня лучших зарубежных аналогов таким путем не решается. В процессе кислотного отверждения карбамидной смолы на стадии перехода от геля к твердому продукту выделение формальдегида происходит за счет превращения метиленэфирных связей в метиленовые, а при эксплуатации отвержденного продукта выделяется еще и избыточная часть формальдегида, которая не прореагировала в процессе поликонденсации. В обоих случаях это приводит к усадке материала и его

растрескиванию. Отвержденный карбамидный полимер по разным источникам [1, 3, 4] содержит также от 10 до 25 % воды, которая находится в диспергированном состоянии и химически с ним не связана. Испарение этой воды является еще одной причиной усадки и растрескивания отвержденного материала. Попытки удержания воды введением в карбамидную смолу гидрофильных добавок позволили уменьшить усадку материала не более чем на 20–30 % [1].

В свете изложенного для решения задачи существенного улучшения эксплуатационных качеств скрепляющего состава на основе карбамидной смолы в качестве отвердителя нами был использован изометилтетрагидрофталевоый ангидрид (изо-МТГФА). Новый скрепляющий состав был запатентован [5] как смесь для упрочнения горных пород, включающая карбамидную смолу КФ-МТ-15 (85–95 %) и изо-МТГФА (5–15 %). Первое сообщение о новом составе было сделано в [6], а в работе [2] этот состав получил название СКАТ (состав карбамидно-ангидридный тампонажный). Оптимальная рецептура состава (90 % смолы КФ-МТ-15 и 10 % изо-МТГФА) и его название определены ТУ [7] и КД [8].

Интегральной оценкой качества скрепляющих составов являются непосредственные результаты их «работы» – физико-механические характеристики закрепленных пород, а также токсиколого-гигиеническая и пожароопасная обстановка в рабочей зоне.

Качество закрепления пород оценивалось по результатам испытаний образцов из естественных материалов, и образцов, изготовленных из дробленых кусочков породы фракций 1,5–2,0 мм, смешанных с различными карбамидными составами. Установлено, что образцы раздробленных пород с содержанием 5 % состава СКАТ закрепляются до уровня 73–78 % прочности на одноосное сжатие ненарушенных образцов. При использовании карбамидных составов, отвержденных водными растворами  $H_3PO_4$ ,  $FeCl_3$  и  $HCOOH$ , уровни закрепления образцов ниже, и составляют соответственно 43–53; 39–44 и 27–33 %. Если в последних трех группах данных разница между крайними значениями равняется соответственно 19; 11 и 18 %, то отношения среднего уровня закрепления пород составом СКАТ к средним уровням закрепления

пород другими составами соответственно равны 1,6; 1,8 и 2,5. Отношения средних уровней сопротивления образцов растягивающему усилию (по аналогии с прочностью на сжатие) составляют: для глинистого сланца – 1,3; 1,1 и 1,4; для песчано-глинистого сланца – 1,7; 1,7 и 2,2; для угля – 1,4; 1,7 и 2,3.

Прочность адгезии состава СКАТ при концентрации изоМТГФА 8,0–11,0 % составляет 3,5–5,4 %. Прочность на сжатие достигает уровня 10–12 МПа в первые два-три часа после начала отверждения. К концу первых суток прочность увеличивается до 32–44 МПа, а через пять суток – до 64 МПа. В дальнейшем скорость возрастания прочности снижается и через 10 суток она составляет 65 МПа. При испытаниях одного образца, который хранился в лабораторном помещении в открытой атмосфере на протяжении двух с половиной лет, прочность на одноосное сжатие была равна 90 МПа.

Комплекс токсиколого-гигиенических исследований скрепляющего состава СКАТ выполнялся в НИИ медико-экологических проблем (МЭП) Донбасса и угольной промышленности под руководством проф. В. В. Суханова. По совокупности полученных результатов составу СКАТ были присвоены следующие классы токсичности:

**в неотвержденном виде:** при однократном ингаляционном воздействии – 3, умеренно токсичный; при однократном введении в желудок – 4, малотоксичный; при однократном нанесении на кожу – 0, отсутствие раздражающего действия.

**в отвержденном виде:** при однократном ингаляционном воздействии – 4, малотоксичный; при однократном введении в желудок – 4, малотоксичный; при однократном нанесении на кожу – 0, отсутствие раздражающего действия.

Полученные результаты по заключению НИИ МЭП Донбасса и угольной промышленности *«свидетельствуют о преимуществах оцениваемой рецептуры перед ранее изученными и разрешенными к применению»* карбамидными скрепляющими составами.

Одним из комплексных показателей, характеризующих химическую природу и эксплуатационные свойства материалов, является их склонность к горению. Для оценки этого показателя в

УПБ УМВД Украины в Донецкой области были испытаны две полимерные композиции – СКАТ [7] и Кабопласт (карбамидная смола, отвержденная раствором хлорида железа) [9]. По результатам испытаний сделано заключение, что Карбопласт относится к группе горючих материалов средней воспламеняемости, а СКАТ – к группе трудногорючих материалов. При нагревании до 200 °С состав СКАТ в 15 раз меньше теряет массу, чем Карбопласт, а скорость потери этой массы в 37 раз меньше. В химии высокомолекулярных соединений снижение деструкции полимера при нагревании свидетельствует об увеличении в нем поперечных связей и большей разветвленности цепей [4]. Это позволяет сделать вывод, что состав СКАТ в отличие от карбамиднокислотных составов превращается в полимер при качественно ином механизме отверждения.

Исследования механизма отверждения состава СКАТ выполнялись по трем направлениям – путем изучения теплового эффекта реакции, определения потери массы полимерной смеси при отверждении и установления образовавшихся химических связей.

Тепловой эффект при отверждении состава СКАТ изучался на специальной установке, изолированной от окружающей среды. Внутри корпуса размещался стакан емкостью 180 мл, в который на 2/3 высоты заливались компоненты СКАТ и в течение 5–10 с интенсивно перемешивались. Затем в центр заполненной части стакана помещался тарированный терморезистор ТС2-26 сопротивлением 1,1 кОм, соединенный с цифровым омметром. В интервале времени 0–20 мин температура смеси определялась ежеминутно, в интервале 21–60 мин – через две минуты, 61–240 мин – через 5–40 мин, в последующие двое суток температура определялась дважды. Результаты этих измерений представлены на рисунке 1.

Параллельно с измерениями температуры, но с меньшей частотой, определяемой качественными изменениями хода реакции, выполнялась оценка вязкости полимерной смеси по времени ее стекания со стеклянной палочки.

Анализ полученных результатов показал, что процесс отверждения состава СКАТ состоит, как минимум, из пяти стадий.

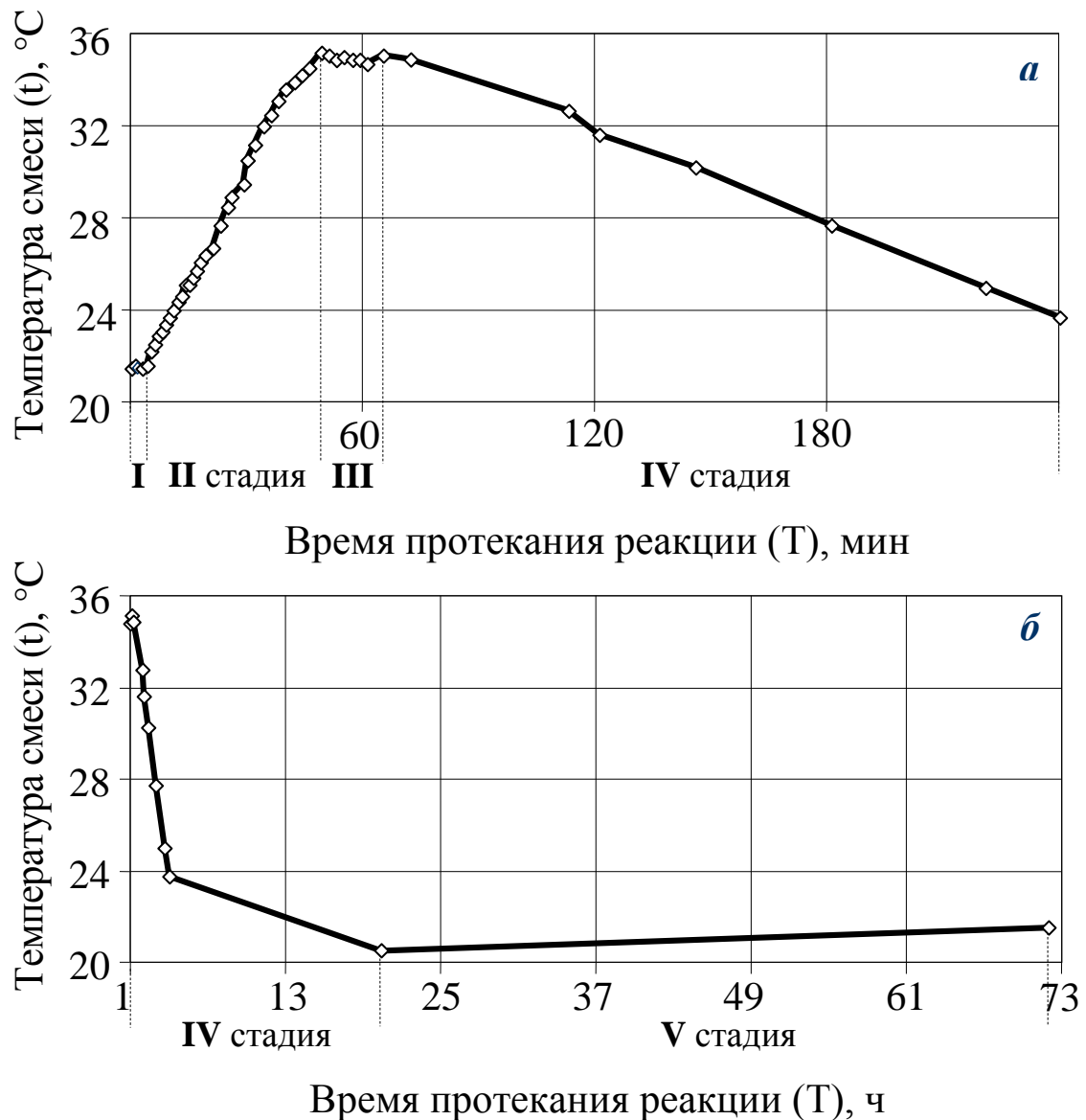


Рис. 1. Изменение температуры (t) полимерной смеси при отверждении состава СКАТ в интервале времени (T): 0–240 мин (а) и 1–72 ч (б)

На первой стадии в интервале 0–4 мин тепловой эффект отсутствует – при начальной температуре 21,5 °C температура смеси составляла 21,6; 21,5; 21,5 и 21,6 °C. Вязкость смеси в течение этой стадии оставалась неизменной.

На второй стадии в интервале 5–49 мин наблюдалось повышение реакционной температуры до 35,2 °C со средней скоростью 0,3 °C/мин. Такое выделение тепла характерно для экзотер-

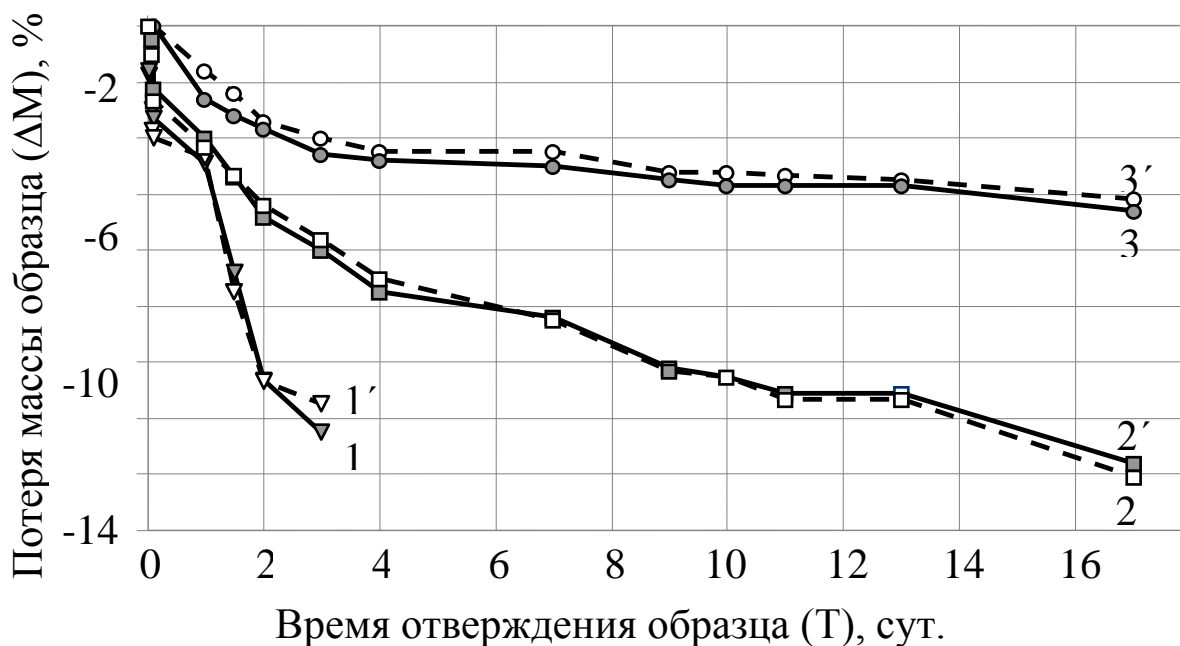
мических реакций, в период которых, как правило, происходит образование макромолекул, их сшивка и формирование сетчатого полимера. Это подтверждается и тем, что одновременно с повышением температуры происходило непрерывное увеличение вязкости смеси. В период с 5 до 20 мин время стекания смеси со стеклянной палочки увеличилось в шесть раз (от 10 до 60 с), а в заключительной части стадии (до пятидесятой минуты) произошло образование геля.

Третья стадия (51-65 мин) характеризуется стабилизацией температуры на уровне 34,8–35,1 °С. В течение этой стадии гель превратился в пластичное тело – масса смеси стала густой, но на ее поверхности от стеклянной палочки еще оставался след.

На четвертой стадии наблюдалось снижение температуры полимера. В интервале 65–240 мин оно происходило со средней скоростью 0,06 °С/мин. Полимер превратился в твердое тело, след от стеклянной палочки на его поверхности не оставался. В интервале 240–1226 мин скорость снижения температуры – 0,03 °С/мин. Общее снижение температуры на этой стадии – 14,6 °С (от 35,1 до 20,5 °С при комнатной температуре – 21,5 °С).

В последующие двое суток, которые можно рассматривать, как пятую стадию отверждения состава СКАТ наблюдалось плавное повышение температуры до 21,5 °С. К концу вторых суток в отвердевшей полимерной смеси начали проявляться усадочные процессы. Через 73 часа после начала смешивания смолы и отвердителя прочность состава СКАТ на одноосное сжатие составила 52 МПа.

Для получения данных об изменении массы и усадки смеси при отверждении состава СКАТ были выполнены лабораторные работы, включавшие: смешивание компонентов (90 % КФ-МТ-15 и 10 % изо-МТГФА); выдерживание смеси в течение 15 мин.; разливка в стальные формы высотой 30 мм и 15×10 мм; размещение двух форм со смесью в сушильном шкафу с температурой нагрева до 100 °С, двух форм – в эксикаторе и двух форм – на воздухе с комнатной температурой; взвешивание форм для определения массы смеси на лабораторных весах ВЛКТ-500 с точностью до 0,1 г. Полученные результаты представлены на рисунках 2 и 3.



1 и 1' – при отверждении в сушильном шкафу ( $t = 100\text{--}105\text{ }^\circ\text{C}$ ); 2 и 2' – то же на воздухе; 3 и 3' – то же в эксикаторе.

Рис. 2. Уменьшение массы ( $\Delta M$ ) образцов СКАТ во время отверждения ( $T$ )

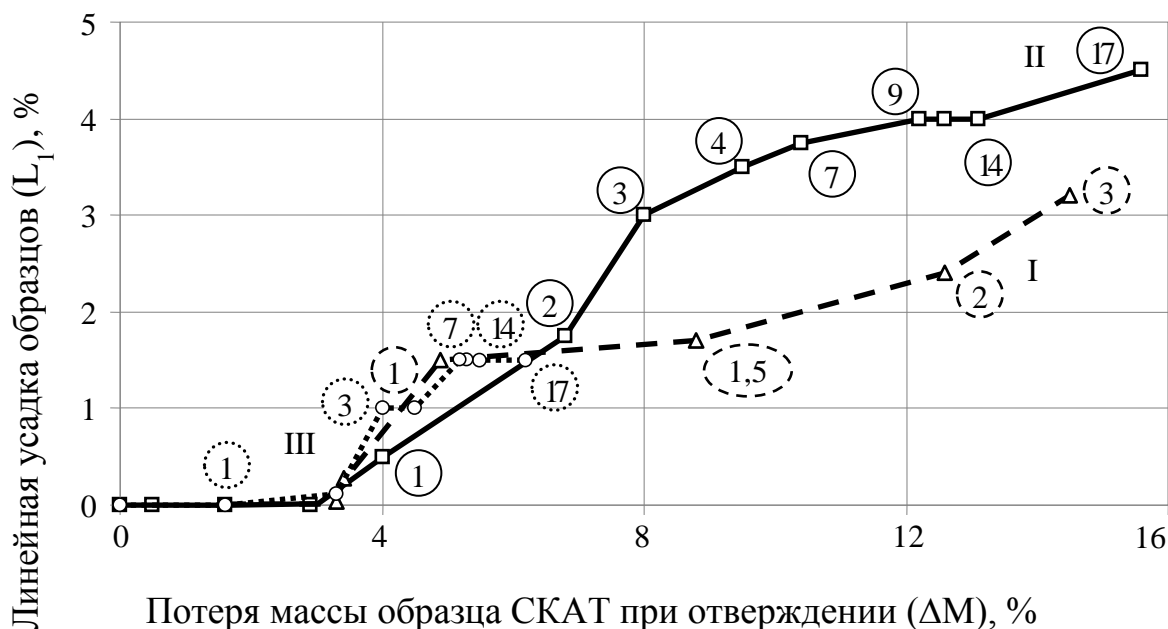
Из анализа графиков на рисунке 2 следует, что при отверждении в сушильном шкафу ( $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) за 3 сут. образцы СКАТ потеряли 13,5–14,5 % массы; на воздухе за 17 сут. – 15,6–16,1 %; в эксикаторе за 17 сут. – 6,2–6,6 %. Следовательно, при отверждении состава СКАТ потеря его массы на 14–16 % определяется условиями массообмена с окружающей средой и выделившаяся вода химически с ним не связана. Остальная часть воды (14–16 %, так как СКАТ в исходном состоянии содержит 30 % воды) вошла в тонкую структуру полимера и даже при длительном нагревании не выделяется.

С потерей массы полимерной смеси в процессе отверждения тесно связана величина усадки полимера (рис. 3). При отверждении состава СКАТ на воздухе зависимость  $L_1 = f(\Delta M)$  с достоверностью  $R^2 = 0,989$  аппроксимируется полиномом

$$L_1 = 0,0006 \cdot \Delta M^4 - 0,0204 \cdot \Delta M^3 + 0,235 \cdot \Delta M^2 - 0,5136 \cdot \Delta M + 0,1143.$$



Поскольку при отверждении состава СКАТ выделяется в два раза меньше воды, чем у карбамидно-кислотных составов, то и его усадка соответственно меньше.



I – в сушильном шкафу при температуре 100–105 °C; II – на воздухе;  
III – в эксикаторе

Арабскими цифрами указано время замеров от начала отверждения, сут.

Рис. 3. Изменение линейной усадки ( $L_1$ ) при уменьшении массы ( $\Delta M$ ) образцов СКАТ в различных условиях отверждения

Ступенчатость графиков  $L_1 = f(\Delta M)$  на рисунке 3 определяется дискретностью изменения усадки полимерной смеси. При всех условиях отверждения состава СКАТ усадочные процессы начинают проявляться после потери 3,0–3,4 % массы полимерной смеси. При отверждении состава в эксикаторе усадка в 1,0 % достигается при потере 4,0 % массы через трое суток. Соответственно при отверждении на воздухе – при потере 5,0 % массы между первыми и вторыми сутками, а при отверждении в сушильном шкафу – при потере 4,5 % массы в середине первых суток. Дискретность изменения усадки смеси сохраняется и далее. При отверждении на воздухе усадка в 2,0 % достигается при по-

тере 7,0 % масы, 3,0 % – при потере 8,0 % масы и 4,0 % – при потере 12 % масы. В целом же усадка состава СКАТ в первые сутки в 10–30 раз меньше усадки карбамидно-кислотных составов.

Характер химических связей, образующихся при реакции КФ-МТ-15 с изо-МТГФА, исследовался в ИнФОУ НАН Украины методом ИК спектроскопии.

ИК-спектры карбамидного состава, отвержденного 10 %-ным раствором  $H_3PO_4$  (№ 1), состава СКАТ (№ 2) и гидролизованного изо-МТГФА (№ 3) были получены<sup>1</sup> на спектрометре Spereord-80M в области поглощения с частотами 4000–400  $cm^{-1}$ . Копии ИК-спектров представлены на рисунках 4–6.

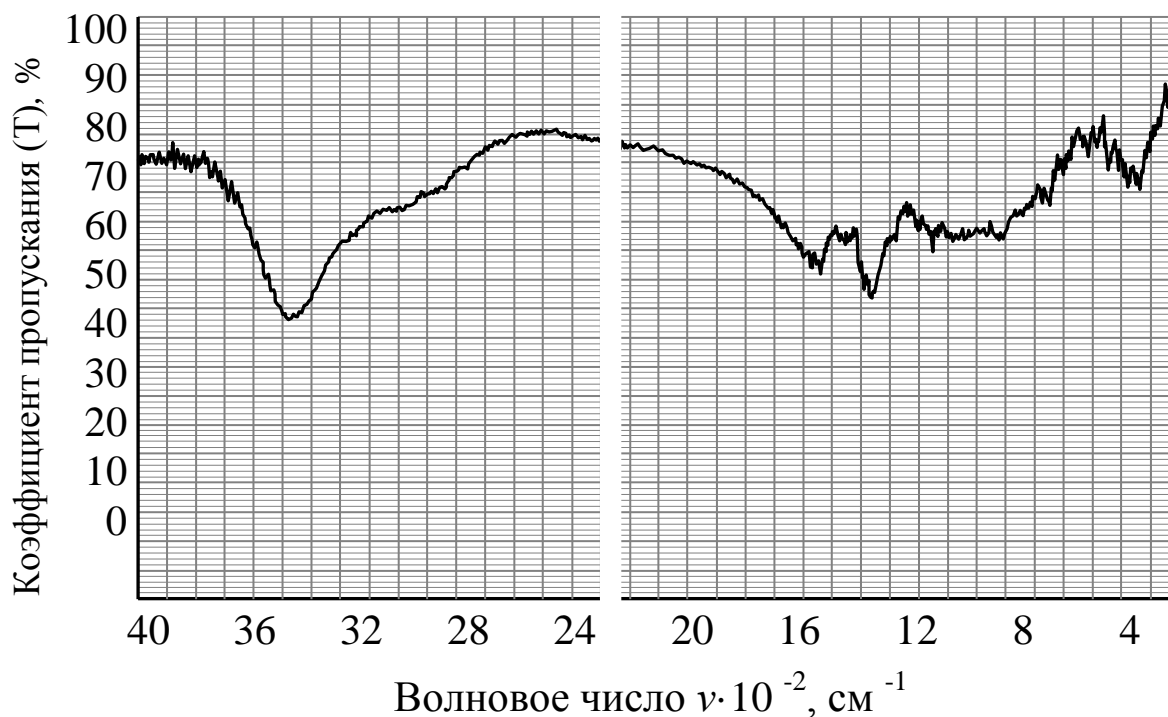


Рис. 4. ИК-спектр (№ 1) отвержденного карбамидно-кислотного состава, включающего смолу КФ-МТ-15 (90 %) и 10 %-ный раствор  $H_3PO_4$  (10 %)

<sup>1</sup> ИК-спектры записаны канд. хим. наук Р. А. Семеновой, в интерпретации полос поглощения принимали участие канд. хим. наук Р. А. Семенова и канд. техн. наук Л. В. Пащенко

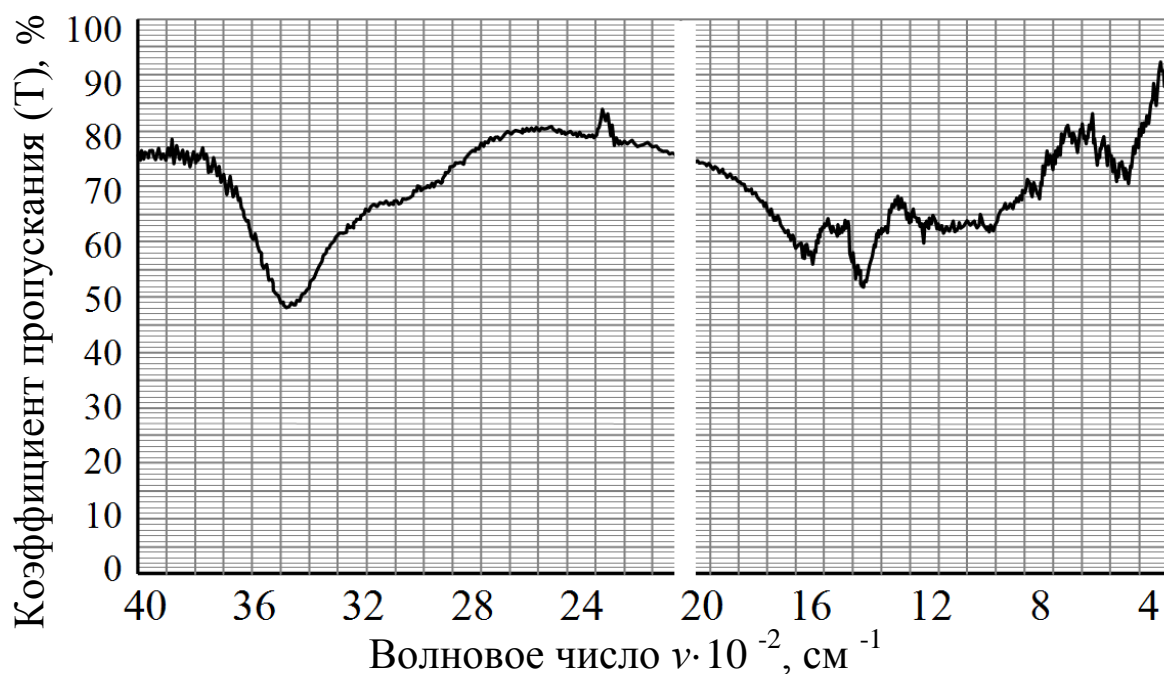


Рис. 5. ИК-спектр (№ 2) отвержденного скрепляющего состава СКАТ, включающего смолу КФ-МТ-15 (91 %) и отвердитель изо-МТГФА (9 %)

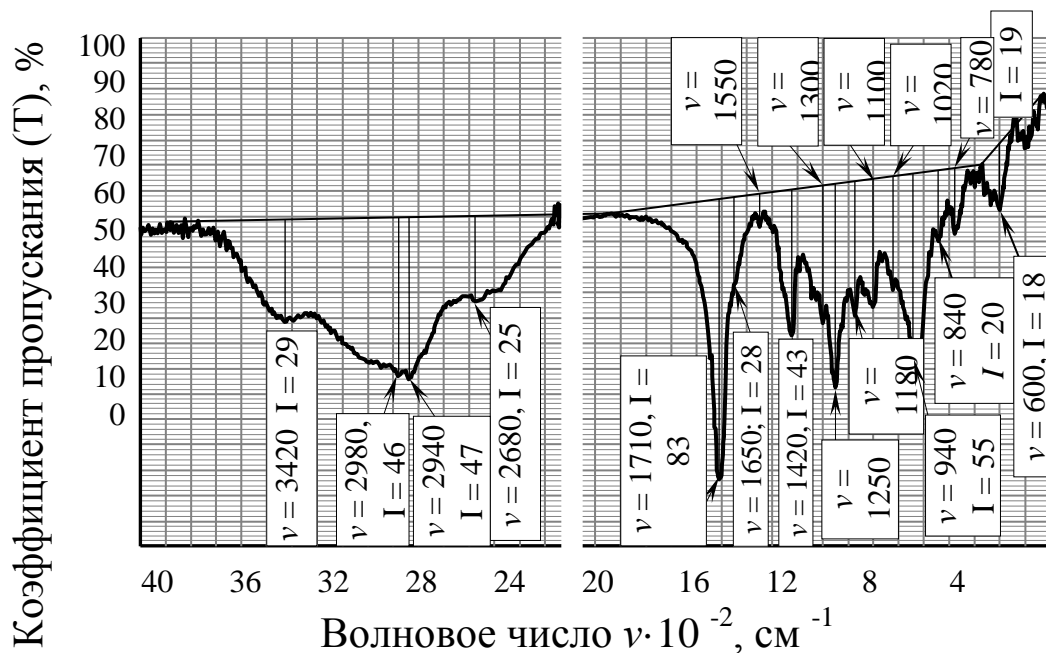


Рис. 6. ИК спектр (№ 3) гидролизованного изо-МТГФА; пример построения базовых линий и определения интенсивности полос поглощения (I)

Обработка ИК-спектров выполнялась методом базовой линии [10–13]. Принадлежность полос поглощения соответствующим химическим связям и функциональным группам устанавливалась по рекомендациям и методам, изложенным в [12–15]. Интенсивность полос поглощения (I) определялась по ИК-спектрам, как длина отрезка в условных единицах, проведенного от базовой линии до максимума полосы поглощения (рис. 6).

При анализе ИК-спектров установлено следующее:

1. На спектре № 2 уменьшается интенсивность полосы поглощения в области  $3800\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания ОН-гидроксильных групп, связанных водородной связью) и наблюдается сдвиг максимума полосы с  $3480$  до  $3430\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об увеличении прочности водородных связей.

2. В области  $2980\text{--}2850\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связи С–Н метиленовых групп) на спектре № 1 имеется максимум в полосе поглощения  $2860\text{ см}^{-1}$ , а на спектре № 2 – три максимума ( $2980$ ,  $2940$  и  $2860\text{ см}^{-1}$ ), что указывает на возрастание в составе СКАТ количества метиленовых групп.

3. На спектре № 2 интенсивность полосы  $1650\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связи С=О в амидных группах) составляет 41,5 у.е., а на спектре № 1 – 35,0 у.е. В области  $1570\text{--}1510\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания связи N–H во вторичных амидах) на спектре № 1 наиболее интенсивной является полоса  $1560\text{ см}^{-1}$ , а на спектре № 2 – полоса  $1540\text{ см}^{-1}$ . Следовательно, в составе СКАТ увеличивается количество амидных групп.

4. На спектре № 1 имеется полоса поглощения  $1470\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связи С–О в простых эфирах) и полоса  $1260\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания СО-групп в сложных эфирах). На спектре № 2 полоса  $1470\text{ см}^{-1}$  отсутствует, но имеется менее интенсивная полоса  $1120\text{ см}^{-1}$ , которая может быть идентифицирована как валентные колебания связи С–О в простых эфирах, а в области  $1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  имеется полоса  $1220\text{ см}^{-1}$ . Из этого следует, что в составе СКАТ преобладают сложноэфирные группы.

5. На спектре № 3 имеется полоса поглощения  $2680\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания ОН-групп в карбоновых кислотах и карбоксильных группах); интенсивная полоса  $1710\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связи С–О в карбоксильных группах COOH) и полоса

1420  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания связи С–О). На спектре № 2 все эти полосы отсутствуют. Следовательно, при смешивании карбамидной смолы с изо-МТГФА гидролиз последнего не происходит. В то же время на спектре № 2 имеется полоса поглощения 1540  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания группы  $\text{COO}^-$  в анионах карбоксильных групп карбоновых кислот) и полоса 1380  $\text{cm}^{-1}$ , которая указывает на наличие в составе СКАТ валентных колебаний групп СО или  $\text{COO}^-$  карбоновых кислот.

6. На спектре № 3 имеется интенсивная полоса 940  $\text{cm}^{-1}$  (деформационные колебания С–Н-групп в транс-структурах с двойной связью). На спектре № 2 подобные полосы отсутствуют. На спектре № 3 в области 1100–1200  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания связи С–О во вторичных спиртах или колебания ароматических С–СН-групп в конденсированных кольцах) имеются полосы 1180 и 1100  $\text{cm}^{-1}$ , а на спектре № 2 – одна полоса 1120  $\text{cm}^{-1}$ . У рассматриваемых спектров имеется и общая полоса 840  $\text{cm}^{-1}$ , которая соответствует деформационным колебаниям С–Н-групп с двумя соседними незамещенными атомами водорода. Это свидетельствует о химическом преобразовании изо-МТГФА при взаимодействии с карбамидной смолой.

7. На каждом из спектров (№ 3 и № 2) имеются три полосы поглощения (1650, 1550 и 600  $\text{cm}^{-1}$ ), которые связаны с наличием воды в исследуемых материалах. Полосы поглощения 1650  $\text{cm}^{-1}$  и 1550  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям молекул воды, а полоса поглощения 600  $\text{cm}^{-1}$  по данным [15] соответствует либрационным колебаниям молекул воды.

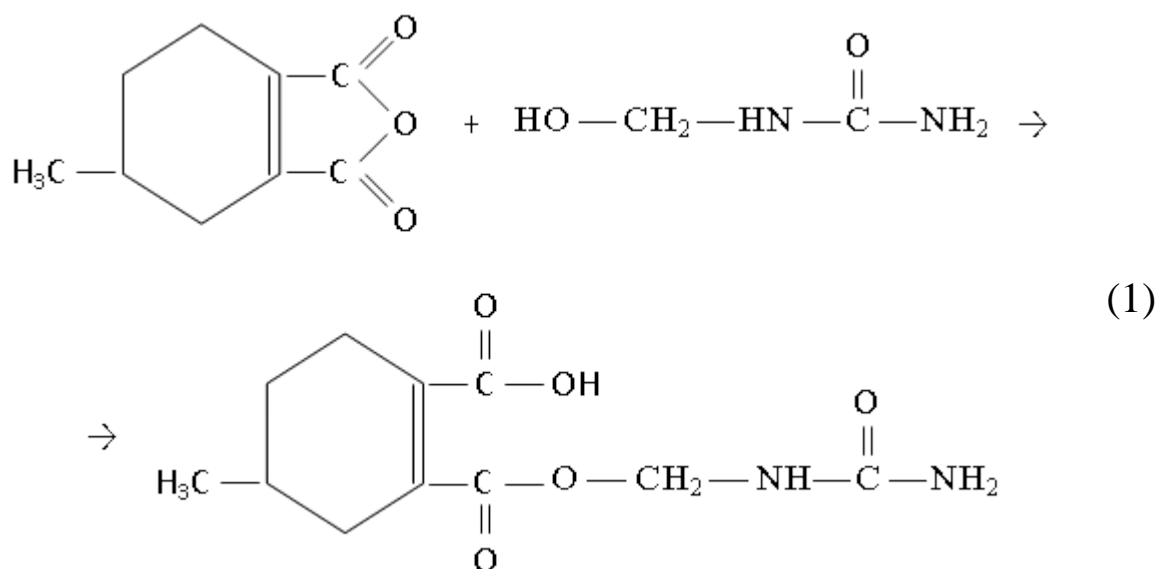
На основании полученных результатов основные особенности механизма взаимодействия изо-МТГФА с карбамидной смолой можно представить следующим образом.

1. При выборе изо-МТГФА планировалось, что при смешивании с карбамидной смолой он будет химически связывать воду и создавать кислую среду для конденсации метилолмочевин. Однако, как показали результаты исследований, гидролиз изо-МТГФА протекает медленнее, чем отверждается СКАТ, и при гидролизе изо-МТГФА образуются концевые группы  $-\text{COOH}$ , которые не способны принять участие в сшивке метилолмочевин, но, уменьшая рН среды, способствуют их поликонденсации. Та-

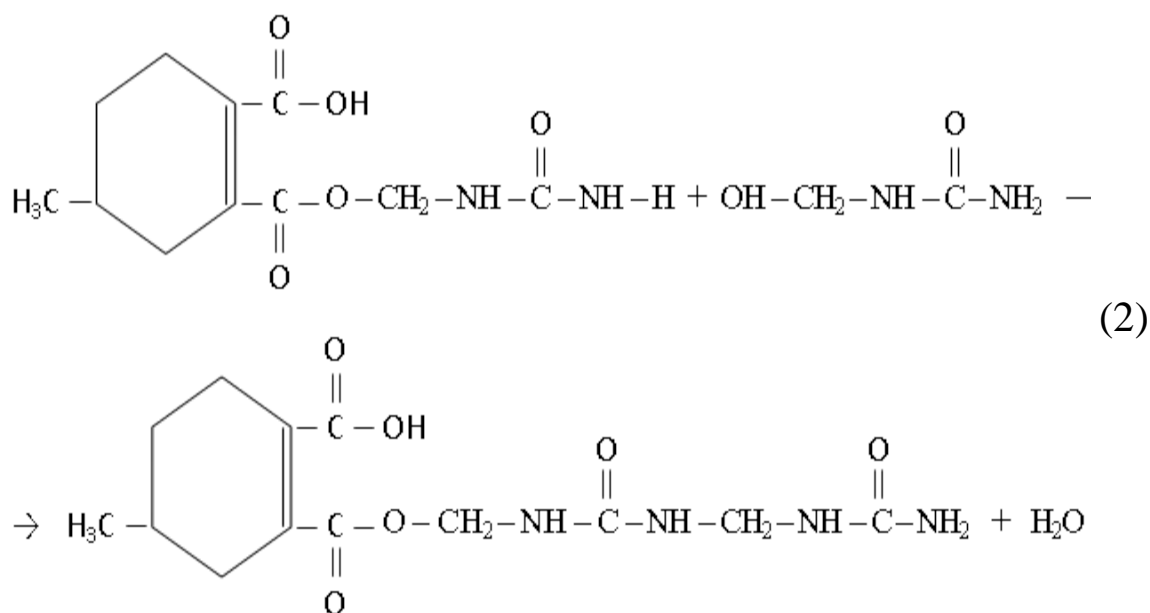
ким образом, в случае гидролиза изо-МТГФА последний выступал бы в роли кислотного катализатора и СКАТ по своим свойствам мало, чем отличался бы от карбамидно-кислотных составов.

2. Изо-МТГФА имеет две активные функциональные группы – ангидридную группу и двойную >C=C< связь. Метилломочевина в карбамидной смоле имеют три функциональные группы – OH; NH<sub>2</sub> и NH. Этого количества функциональных групп достаточно для рассмотрения варианта синтеза карбамидного полимера, при котором реакция отверждения протекает путем химического взаимодействия функциональных групп и двойных связей олигомера и отвердителя.

3. В первую очередь изо-МТГФА должен взаимодействовать с наиболее активной функциональной группой метилломочевин – гидроксильной группой метилольной группы метилломочевины. При этом может происходить раскрытие кольца ангидрида, и образование карбоксильной, сложноэфирной и амидной групп по схеме (1).



4. На следующем этапе синтеза СКАТ после того, как прореагируют все молекулы изо-МТГФА, метилольные группы оставшихся метилломочевин вероятнее всего вступают во взаимодействие с амидной группой (1), отщепляя воду и образуя метиленовые мостики, связывающие амидные группы в полиамид по схеме (2).



Метилолмочевини можуть присоединятися к изо-МТГФА и по двойной связи. Не исключено, что по этой связи к изо-МТГФА присоединяется и свободный формальдегид. Таким образом, в рассматриваемом механизме отверждения карбамидной смолы изо-МТГФА участвует в нескольких реакциях, являясь как бы активным центром, формирующим большие агрегаты молекул, которые посредством метиленовых мостиков и амидных связей «сшиваются» в твердый, нерастворимый полимер трехмерной структуры.

Определенную роль в формировании состава КАТ могут выполнять и карбоксильные группы. Несмотря на то, что карбоновые кислоты слабее минеральных, они способны уменьшать pH среды до уровня, при котором возможна реакция поликонденсации метилолмочевин. Кроме того, введение карбоксила в метилолмочевину вместо гидроксила приводит к увеличению подвижности атомов водорода и амидов за счет большей электроотрицательности карбоксильных групп в ангидридном остатке. В воде карбоксильные группы диссоциируют на ионы  $\text{COO}^-$  и  $\text{H}^+$ . При этом группировка  $\text{COO}^-$  вступает в межфазную водородную связь с молекулами воды, увеличивая притяжение последней к поверхности полимера, играющего в данном случае роль субстрата.

Установленные особенности механизма отверждения карбамидной смолы изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом

практически полностью определяют качественные отличия состава СКАТ от карбидно-кислотных составов.

По сравнению с простыми эфирами сложные эфиры являются более устойчивыми звеньями макромолекул. Преобладание в составе СКАТ сложных эфиров и незначительное содержание слабых метиленэфирных связей, при разложении которых происходит выделение формальдегида, обеспечивает низкую токсичность материала и является одним из элементов снижения его усадки. Метиленовые группы формируют сетчатую структуру полимера, обеспечивая сшивку макромолекул. Увеличение числа метиленовых групп повышает плотность поперечных связей (сетки) и снижает кинетическую подвижность отрезков сетки между узлами, повышая тем самым прочность и термостойкость материала. Состав СКАТ по сравнению с карбамидно-кислотными составами обладает более прочными водородными связями и более прочными углерод-водородными связями в амидных группах и, как следствие, – более высокими и устойчивыми к внешним воздействиям механическими характеристиками. Высокая адгезия скрепляющего состава СКАТ к различным субстратам, в том числе и к горным породам, определяется большим содержанием в нем функциональных групп с высокой реакционной способностью – карбоксильных, амидных и гидроксильных, способных к образованию межфазных химических связей на границе раздела адгезив (СКАТ) – субстрат (порода). Функциональные группы с высокой реакционной способностью повышают также адгезионный потенциал внутренних поверхностей полимера, как в процессе, так и после отверждения, а анионы  $\text{COO}^-$  карбоксильных групп к тому же вступают в межфазную водородную связь с молекулами воды. В результате – выход диспергированной воды из структуры состава СКАТ затрудняется и вследствие этого существенно снижается его усадка.

## СПИСОК ССЫЛОК

1. Васильев В. В. Полимерные композиции в горном деле / В. В. Васильев. — М. : Наука, 1986. — 294 с.



2. Упрочнение массивов горных пород и предотвращение оползней с применением нового синтетического состава / А. В. Пащенко, И. Ф. Озеров, В. А. Канин, Г. П. Стариков // Геология і геохімія горючих копалин. — 1998. — № 4 (105). — С. 53—59.
3. Давыдов В. В. Химический способ укрепления горных пород / В. В. Давыдов, Ю. И. Белоусов. — М. : Недра, 1977. — 228 с.
4. Энциклопедия полимеров: в 3 т. Том 1. / под ред. В. А. Кабанова. — М. : Сов. энциклопедия, 1977. — 1224 с.
5. Суміш для зміцнення гірських порід : пат. 24549А Україна : МПК Е 21 D21/00 / І. Ф. Озеров, О. В. Пащенко, Г. П. Стариков, В. О. Канін ; заявник та патентовласник УкрНДМІ. — заявл. 19.08.97; опубл. 30.10.98, Бюл. № 5.
6. Применение нового упрочняющего раствора для эффективного использования подземного пространства крупных городов / Г. П. Стариков, И. Ф. Озеров, А. В. Пащенко, В. А. Канин // II Междунар. конф. «Проблемы и перспективы освоения подземного пространства крупных городов. — Днепропетровск, 1997. — С. 136—139.
7. «Состав упрочняющий СКАТ» ТУ У 24.6-00159226.001-2001.
8. Технология упрочнения горных пород, углей и грунтов на основе использования синтетических материалов. Методические указания: КД 12.01.001-2000. — К. : Минтопэнерго Украины, 2001. — 25 с.
9. Суміш для одержання піноматеріалів на основі карбамідних смол : пат. 53041А Україна : МПК С 08 L 61/10 / Анциферов А. В., Божданський В. Б., Канін В. О., Пащенко О. В. ; заявник та патентовласник УкрНДМІ. — заявл. 14.02.02; опубл. 15.01.03, Бюл. № 1.
10. Дьяченко А. И. Определение структуры органических соединений с помощью инфракрасной спектроскопии : метод. указ. / А. И. Дьяченко, А. И. Стеценко. — СПХФИ. — 1992. — 35 с.
11. Кросс А. Введение в практическую ИК-спектроскопию / А. Кросс. — М. : Изд-во иностр. лит., 1961. — 111 с.

12. Никаниси Я. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Я. Никаниси. — М. : Мир, 1965. — 216 с.
13. Прикладная ИК-спектроскопия / под ред. Д. М. Кендала. — М. : Мир, 1970. — 376 с.
14. Королев Г. В. Современные тенденции в развитии исследований микрогетерогенного механизма трехмерной радикальной полимеризации / Г. В. Королев // Успехи химии. — 2003. — № 3 (72). — С. 222—244.
15. Бичурин Б. А. Идентификация нефтяной составляющей органического загрязнения гидросферы / Б. А. Бичурин // Водные ресурсы, геологическая среда и полезные ископаемые Южного Урала. — Оренбург : ОГУ, 2000. — С. 143—153.