

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

На правах рукописи

**Меркулов Дмитрий Алексеевич**

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ ПН-609-21М**

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук, профессор,  
академик РААСН  
ЕРОФЕЕВ Владимир Трофимович

Саранск – 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРБЕТОНОВ.....	11
1.1.Современные представления о структурообразовании полимербетонов .....	11
1.2.Составы и свойства полимербетонов.....	19
1.3.Долговечность полимербетонов в различных эксплуатационных условиях.....	26
1.4.Технология изготовления полимербетонов.....	33
1.5. Выводы по главе .....	37
Глава 2. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	38
2.1. Цель и задачи исследований.....	38
2.2. Применяемые материалы.....	39
2.3. Методы исследований.....	42
2.4. Выводы по главе .....	51
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГОПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРНЫХ КОМПОЗИТОВ .....	52
3.1. Упругопрочностные свойства ненаполненных полиэфирных композигов .....	52
3.2. Исследование влияния пигментов и наполнителей на прочностные свойства полиэфирных композигов .....	65
3.3. Исследование свойств каркасных полимерных композигов.....	74
3.4. Исследование упругопрочностных свойств армированных полимерных композигов.....	79
3.5. Выводы по главе .....	83

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ КОМПОЗИТОВ.....	85
4.1. Исследование стойкости полимерных композитов в условиях воздействия повышенных температур в зависимости от структурообразующих факторов .....	86
4.2. Исследование воздействия повышенных температур на упругопрочностные свойства армированных полимерных композитов .....	95
4.3. Проницаемость полимерных композитов.....	102
4.4. Оценка влияния повышенных температур и агрессивных сред на декоративные свойства полиэфирных композитов.....	119
4.5. Выводы по главе .....	125
ГЛАВА 5. БИОЛОГИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ КОМПОЗИТОВ .....	127
5.1. Исследование обрастаемости и биостойкости композитов в стандартной среде мицелиальных грибов .....	127
5.2. Стойкость композитов в модельной бактериальной среде.....	134
5.3. Исследование стойкости полиэфирных композитов в продуктах метаболизма мицелиальных грибов .....	141
5.4. Выводы по главе. ....	148
ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В РАЗЛИЧНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.....	149
6.1. Исследование стойкости полиэфирных композитов в натуральных климатических условиях Черноморского побережья .....	150
6.2. Исследование изменения упруговязких свойств на поверхности образцов ненаполненных полиэфирных композитов после выдерживания в условиях влажного морского климата .....	155
6.3. Исследование обрастаемости полиэфирных композитов при выдерживании в морской воде и в натуральных условиях морского	

побережья .....	169
6.4. Выводы по главе .....	172
ГЛАВА 7. ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ ПН-609-21М.....	174
7.1.Рекомендуемые составы полиэфирных композитов для производственного внедрения и результаты внедрения разработанных материалов .....	174
7.2. Экономическая эффективность применения композитов на основе полиэфирной смолы ПН-609-21М .....	176
7.3. Выводы по главе .....	178
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	179
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	183
Приложения.....	202

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Повышение качества строительства и возрастание объемов проведения ремонтных работ требуют поиска новых эффективных и долговечных конструкционных и защитных материалов, а также технологий их изготовления. Одним из способов, позволяющих значительно продлить срок службы конструктивных элементов, является использование при их изготовлении долговечных материалов, другим – применение долговечных защитных покрытий по строительным конструкциям, использование которых в настоящее время все более расширяется.

Длительную и надежную работу в конкретных условиях эксплуатации могут обеспечить конструкции и покрытия на основе синтетических смол, которые по сравнению со многими видами материалов имеют более высокие показатели прочности, химической стойкости, износостойкости и электроизоляционных свойств.

В настоящее время в России химической промышленностью выпускается большое многообразие различных синтетических смол, из которых для изготовления полимербетонов и защитных покрытий наиболее широкое применение находят эпоксидные смолы. В то же время доля применения полиэфирных смол (они в 2,5 раза дешевле эпоксидных) за рубежом приближается к эпоксидным. Сдерживающим фактором использования полиэфирных композитов в строительной отрасли России является их недостаточная изученность, с точки зрения структуры и стойкости в условиях химических и биологических агрессивных сред, циклически действующих температур и атмосферных факторов.

Одним из перспективных полиэфирных вяжущих для изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ) является ненасыщенная полиэфирная смола марки ПН-609-21М. К настоящему времени вопросы структурообразования ПКМ на основе данного связующего, закономерности изменения их свойств в условиях воздействия биологических агрессивных сред и

различных климатических факторов остаются малоизученными. В научно-технической литературе не приводятся результаты исследований по оптимизации составов материалов в зависимости от вида и содержания отверждающих компонентов, пигментов, наполнителей и заполнителей, в том числе полимербетонов, изготавливаемых по каркасной технологии. В этой связи исследования, проведенные в диссертационной работе, являются актуальными.

**Степень разработанности темы исследования.** Теоретическими основами работы стали исследования российских и зарубежных ученых, посвященные проблемам исследования процессов структурообразования, разработки составов и технологий получения полимерных строительных материалов и строительных изделий на их основе: В. И. Соломатова, В. В. Патуроева, И. М. Елшина, Р. А. Андрианова, А. П. Прошина, Ю. М. Баженова, В. Г. Хозина, А. Н. Бобрышева, Б. А. Бондарева, В. Т. Ерофеева, Ю. Г. Иващенко, Ю. И. Калгина, А. Д. Корнеева, Ю. А. Соколовой, Т. А. Низиной, Б. А. Бондарева, А. М. Иванова, Ю. Б. Потапова, В. П. Селяева, А. П. Федорцова, В. Д. Черкасова, В. П. Ярцева и других.

Отмечая значимость научных результатов, полученных авторами, необходимо отметить, что отдельные вопросы по обозначенной проблеме изучены недостаточно полно, в том числе:

- не исследованы физико-механические свойства полимерных композитов на основе полиэфирной смолы марки ПН-609-21М от основных структурообразующих факторов;
- не исследовано сопротивление полиэфирных полимербетонов в условиях воздействия биологических агрессивных сред;
- недостаточно исследована стойкость полиэфирных полимербетонов в условиях климатических факторов в лабораторных и натуральных условиях.

Вышеизложенное определило направленность и содержание проведенных исследований в области структурообразования, оптимизации составов, изучения стойкости полиэфирных композитов в условиях воздействия биологических и климатических факторов, представленных в диссертации.

**Цель и задачи исследований.** Цель диссертационной работы заключается в экспериментальном обосновании получения эффективных композиционных материалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы марки ПН-609-21М.

Для этого потребовалось решение следующих основных задач:

- Установление количественных зависимостей изменения прочности, жесткости, декоративных свойств лакокрасочных и мастичных составов от содержания составляющих компонентов и оптимизация их свойств.

- Установление количественных зависимостей стойкости композитов в условиях воздействия циклически действующих температур и агрессивных сред.

- Установление количественных зависимостей изменения свойств полиэфирных композитов при экспозиции в стандартной среде мицелиальных грибов.

- Получение количественных зависимостей изменения свойств полиэфирных композитов при выдерживании в морской воде и в условиях влажного морского климата.

- Выявление видового состава микроорганизмов, заселяющихся на полиэфирных композитах, в условиях переменной влажности морского побережья и после старения в морской воде.

- Разработка рациональных составов каркасных композиционных материалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы по показателям прочности, жесткости, химического и биологического сопротивления.

- Осуществление опытно-промышленного внедрения разработанных составов, в качестве защитных покрытий по строительным конструкциям.

#### **Научная новизна работы.**

- Изучены закономерности изменения физико-механических свойств ненаполненных и наполненных полиэфирных композитов от основных структурообразующих факторов.

- Установлены зависимости изменения свойств полиэфирных композитов в лабораторных условиях, при выдерживании в биологических агрессивных средах.

- Разработаны полиэфирные композиты, обладающие улучшенными характеристиками стойкости, в условиях агрессивного воздействия микроорганизмов и продуктов их метаболизма.

- Установлены количественные зависимости изменения свойств полиэфирных композитов в натуральных климатических условиях при выдерживании в морской воде и в воздушной среде морского побережья.

- Проведена идентификация микроорганизмов, заселяющихся на полиэфирных композитах в условиях переменной влажности морского побережья и после старения в морской воде.

- Разработаны рациональные составы и выявлены основные физико-технические свойства лакокрасочных, мастичных и каркасных композитов на основе полиэфирных связующих.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Теоретическая значимость работы состоит в использовании основополагающих научных исследований в области теории структурообразования композиционных материалов. Показано, что эксплуатационные свойства композиционных строительных материалов напрямую зависят от качества компонентов, образующих материал, и количественного соотношения связующего, наполнителя и заполнителя.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

- Подобраны эффективные составы для создания лакокрасочных, мастичных и высоконаполненных полимербетонов на основе полиэфирной смолы ПН-609-21М для антикоррозионной защиты строительных конструкций и устройства покрытий полов.

- Разработана технология изготовления полиэфирных композитов и изделий на их основе, применение которых позволяет снизить стоимость защитных покрытий и повысить их качество и долговечность.

- Новизна практических исследований подтверждена патентом на изобретение.



## **Методология и методы диссертационного исследования.**

Методологической основой диссертационного исследования послужили основные современные положения теории и практики создания полимерных композиционных материалов, а также исследования их физико-механических свойств с использованием современного отечественного измерительно-вычислительного оборудования, что обеспечивает необходимую достоверность полученных результатов.

### **Положения, выносимые на защиту.**

- Результаты анализа литературных данных и исследование механизмов структурообразования полимерных композиционных материалов на полиэфирных связующих в зависимости от количественного соотношения в них компонентов отверждающей системы, добавочных компонентов и выбор оптимальных составов, характеризующихся улучшенными упругопрочностными характеристиками, обеспечивающих придание материалам оптимальной структуры.

- Закономерности влияния пигментов, наполнителей и заполнителей на физико-механические свойства и структуру полимерных композиционных материалов.

- Результаты исследований стойкости полимерных композитов на полиэфирных связующих в условиях воздействия биологических и химических агрессивных сред, ультрафиолетового облучения и переменной влажности Черноморского побережья.

**Достоверность исследований.** Достоверность исследований и выводов по работе обеспечена методической обоснованностью комплекса исследований с применением стандартных средств измерений и методов исследований, а также современных методов биологических испытаний, математико-статистических методов планирования эксперимента, обеспечивающих раскрытие закономерностей получения полимерных композиционных строительных материалов на основе полиэфирной смолы ПН-609-21М, процессов структурообразования и твердения композитов на их основе.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты докладывались на всероссийских и международных НТК: Международной научно-практической конференции «Биотехнологии в комплексном развитии регионов» (Москва, 2016 г.), I Международной молодежной школы-конференции. (Астрахань, 2016 г.), XVI Международной научно-технической конференции. 2016 (Пенза, 2016 г.), Международная научно-техническая конференция «Композиционные строительные материалы. Теория и практика» (Пенза, 2015 г.), XXI Международном симпозиуме имени А. Г. Горшкова «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» (Вятчи, 2015 г.), XV Международной научно-технической конференции. «Эффективные строительные конструкции: теория и практика» (Пенза, 2015 г.), XVIII Международной научно-практической конференции «Современные технологии в машиностроении и проблемы исследования и проектирования машин», (Пенза, 2015 г.), XV Международной научно-практической конференции «Проблемы энергосбережения в промышленном и жилищно-коммунальном комплексах» (Пенза, 2014 г.), XII международной специализированной выставке, «Мир биотехнологии 2014» (Москва, 2014 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 3 работы в журналах из перечня ВАК, получен патент на изобретение.

**Структура и объём работы.** Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы, включающего 190 наименований, четырех приложений. Изложена на 209 страницах машинописного текста, приложения; содержит 50 рисунков и 32 таблицы.

# ГЛАВА 1. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРБЕТОНОВ

## 1.1. Современные представления о структурообразовании полимербетонов

Современная действительность требует внедрения в строительную отрасль материалов с высокими физико-механическими характеристиками, а порой даже с уникальными свойствами. Создание таких композиционных материалов становится возможным при использовании в их составе компонентов с различными (отличными друг от друга) свойствами. Связывающей (связующей) основой таких материалов является матрица, которая должна обладать высокими адгезионными свойствами.

Одним из наиболее перспективных направлений в создании таких композитов является производство материалов на основе синтетических вяжущих. Синтетические материалы, получаемые в результате объединения двух и более компонентов с различными свойствами и приобретающие в итоге такого совмещения комплекс новых свойств, нехарактерных для каждого из первоначальных материалов, называют полимерными композиционными материалами [42, 50, 53, 55, 93, 116, 117], которые классифицируются по материалу (по виду и свойствам компонентов), конструкции (по типу расположения арматуры); технологии изготовления; структуре (волокнустые, слоистые, дисперсно-упрочненные), геометрическому признаку (ПКМ разделяются в этом случае на две составляющие: монолитная среда – связующее (матрица) и дисперсный материал с разного рода размерами и формами зерен – наполнитель) [121, 139].

Матрица в композиционном материале выполняет сразу несколько задач: благодаря высоким адгезионным и когезионным свойствам придает монолитность композиту и обеспечивает единую работу его с наполнителем, образует на поверхности полимербетона покрытие, защищающее наполнитель от

воздействия внешних агрессивных факторов [34]. Одним из основных требований к связующему является соответствие величины его относительного удлинения в отвержденном состоянии аналогичным деформационным характеристикам наполнителя [117]. В свою очередь наполнители и заполнители должны подбираться с учетом их физико-химической совместимости с вяжущими [177].

В исследование структуры и свойств композиционных строительных материалов на полимерных вяжущих существенный вклад внесли Ю.М. Баженов, Б.А. Бондарев, А. Н. Бобрышев, В. А. Вознесенский, И. М. Елшин, В. Т. Ерофеев, Ю. Г. Иващенко, Ю. И. Калгин, В. Н. Козомазов, Ю. С. Липатов, У. Х. Магдеев, А. В. Нехорошев, В. В. Патуроев, Ю. Б. Потапов, А. П. Прошин, И. Е. Путляев, Р. З. Рахимов, П. А. Ребиндер, В. И. Соломатов, В. П. Селяев, Ю. А. Соколова, В. Ф. Строганов, В. М. Хрулев, В. Д. Черкасов, Ю. С. Черкинский, В. Г. Хозин, Л.А. Абдрахманова, А. П. Федорцов, Р. Бареш, В. Еттель, Р. Крейс, К. Садао, Л. Скупин, и многие другие отечественные и зарубежные ученые.

Композиты на полимерных связующих имеют ряд положительных свойств по сравнению с цементными. Они обладают лучшими показателями физико-механических характеристик, более высокой химической стойкостью благодаря низкому коэффициенту диффузии и т.д. [13, 156, 34, 39, 60, 63, 16]. Применение полимербетонов вместо традиционных бетонов (на основе минеральных вяжущих) позволяет повысить долговечность строительных конструкций, работающих в агрессивных средах в несколько раз и уменьшить материалоемкость в 2 раза [58, 79, 98].

Под структурой ПКМ понимают упорядоченное расположение в пространственной структуре композита кристаллов, минеральных обломков, агрегатов, аморфных частиц различной формы и дисперсности, находящихся в устойчивых взаимных связях (первичных и вторичных) [34, 150].

Согласно работам [133, 151, 152], композиционные материалы являются полиструктурными. Понятие «структура» применительно к теории структурообразования композиционного материала (КМ) подразумевает его разделение на два уровня – микроструктуру, присущую матричному компоненту,

и макроструктуру, относящуюся ко всему композиту в целом [147, 150]. Образование микроструктуры полимерного материала происходит путем совмещения низковязких синтетических смол, отвердителей, ускорителей, наполнителей, модифицирующих добавок различной природы [13, 134, 144, 145, 120, ]. Содержание в полимерном композиционном материале различных компонентов, образующих микроструктуру, может быть различным, например: отвердители, ускорители и модифицирующие добавки вводятся в малых объемах, в то же время количество заполняющих компонентов (наполнителей) может в несколько раз превышать содержание вяжущего вещества [13, 39, 156, 153]. Наполнители в полимербетонах используются для совершенствования физико-механических свойств и для снижения их стоимости.

Образование микроструктуры начинается на этапе объединения вяжущих веществ, инициаторов и ускорителей твердения, модифицирующих добавок с наполнителями различной природы. На изменение ее свойств оказывает влияние взаимодействие вяжущего с наполнителем в контакте жидкой и твердой фаз. Они зависят от степени наполнения, дисперсности наполнителей, физико-химической активности их поверхности, концентрации вяжущего вещества, количества дефектов и других факторов [6, 30, 145].

Значительное влияние на изменение свойств полимерного композита оказывает размер частиц (дисперсность) наполнителя [6, 26, 27, 108, 109]. В работах [187,150,10] предложена зависимость для определения оптимальной дисперсности наполнителя в составах материалов.

Как правило, полимерные композиты в своей структуре содержат три фракции наполнителей и заполнителей [26, 98, 114, 120, 156]. Они представляют собой дисперсные порошки и гранулы минералов, горных пород, искусственных материалов. В работе [10] установлено, что при оптимальном их соотношении средний диаметр частиц наполнителя должен превышать толщину пленки полимера в 7,1 раза. Как следствие, оптимальной для кварцсодержащих наполнителей является удельная поверхность в интервале 200 – 300 м<sup>2</sup>/кг.

Процесс адгезионного взаимодействия между вяжущим и наполнителем формируется в 2 этапа [26, 59, 80, 100]. Первым этапом взаимодействия является смачивание поверхности наполнителя вяжущим, на втором происходит физико-химическое (межмолекулярное) взаимодействие матричного материала с поверхностью наполнителя, в результате чего процесс формирования прочной адгезионной связи завершается.

Основной стадией образования связи матрица – наполнитель является формирование поверхности раздела. В соответствии с основными термодинамическими принципами любая система стремится к образованию сопряженной поверхности с минимально возможной энергией [30]. В связи с данными принципами в наполненных композиционных материалах важной является задача обеспечения растекания матрицы по поверхности наполнителя [3, 109]. Одним из условий достижения прочной адгезионной связи является хорошая смачиваемость поверхности наполнителя связующим [1, 108, 109].

Улучшение физико-механических показателей наполненных композитов связано с формированием их оптимальной структуры, необходимым признаком которой является наличие пространственного каркаса из частиц наполнителя и пленочной фазы матрицы. Первичный каркас образуется при возникновении бесконечного кластера. Если бы все частицы наполнителя в композитном материале взаимодействовали между собой только через упрочненную матричную пленку, то проблема формирования каркаса значительно бы упрощалась [30, 60, 96, 109].

Исследования полимерных материалов показали, что распределение дисперсного наполнителя в структуре композита осуществляется неравномерно частично группируясь в виде кластеров благодаря его стремлению уменьшить энергию своей поверхности [10, 26, 148, 149]. В результате в объеме связующего появляются зоны с равномерным распределением частиц наполнителя (или такие, где наполнитель отсутствует вообще) и зоны кластерных образований. Кластеры образуются вследствие соударения и сближения частиц наполнителя в вяжущем при смешении и седиментации, а также теплового движения [27]. В кластерах

полимерная матрица находится в тонкопленочном упорядоченно-ориентированном состоянии, а в зонах с равномерным распределением частиц – в объемном. Зависимость прочности полимерных композитов от степени наполнения имеет экспериментальный характер. Данное явление объясняется с позиции кластерообразования [10, 29, 30, 148, 149]. При малой степени наполнения частицы наполнителя в результате седиментации устремляются на основание и образуют объемные ячейки. Структура полимерного связующего будет зависеть от взаимного расположения минерального наполнителя. По мере увеличения его доли размеры объемных кластеров уменьшаются, крупные частицы занимают свободный объем, образуя «клубковые» кластеры, где формируется тонкопленочная структура полимера. При высоком содержании наполнителя в композите из-за недостатка полимера прочность его резко падает.

Полимерные композиции в зависимости от степени наполнения подразделяют на мало- и высоконаполненные. У первых отношение полимер/наполнитель (П/Н) лежит в пределах менее 0,3, а у вторых – от 0,3 до 0,7. К числу особых свойств вторых можно отнести высокие показатели прочности при сжатии и модуля упругости, но они являются хрупкими, первые же, наоборот, обладают высокой деформативностью и ударной прочностью, но низкой прочностью при сжатии [58, 59, 80, 113, 146,].

Следует отметить, что поверхность наполнителя, взаимодействуя с вяжущим, может оказывать влияние на реакцию полимеризации связующего, выступать в роли избирательного сорбента, ограничивать подвижность макромолекул полимера и проявлять другие свойства [91].

При совмещении полимерных связующих (микроструктуры) с заполнителями средних и крупных фракций (щебень) образуются полимербетоны, характеризующиеся макроструктурой [156]. Макроструктура образовывается под влиянием цементирующей способности вяжущего вещества, благодаря чему полимерные или иной формы частицы заполнителя – волокнистые, пластинчатые, угловатые, шарообразные и т.п. – скрепляются между собой в общий монолит. Подобно компактной упаковке дискретных частиц в

микроструктуре вяжущих веществ смесь грубозернистых заполнителей подбирают с наименьшим объемом межзерновых пустот, что позволяет экономить на расходе связующих веществ как наиболее дорогостоящих компонентов и уменьшать усредненную толщину континуального слоя вяжущего вещества в конгломерате [1]. При сплошном заполнении объема, когда зерна заполнителя касаются друг друга, дальнейшее уменьшение пустотности и как следствие расхода связующего возможно лишь за счет размещения в пустотах предыдущей фракции зерен меньших размеров. Такое уплотнение структуры особенно эффективно при прерывистой гранулометрии заполнителей и сопровождается заметным упрочнением композитов [58, 113, 160].

В процессе отверждения матричного материала, а также в результате резкого изменения температуры в нем проявляются усадочные и температурные деформации, которые в итоге ведут к появлению начальных дефектов в зоне контакта матрица – заполнитель [26, 78, 123, 142]. Границы раздела оказывают существенное влияние на химическую стойкость и морозостойкость материала [19, 169]. Как следствие, работа по получению высокопрочных композиционных материалов должна вестись по пути снижения концентрации напряжений.

Наличие бездефектной границы раздела и прочного адгезионного контакта между компонентами материала способствуют получению долговечного материала. Снизить структурные напряжения на границе раздела можно путем введения между заполнителем и матрицей промежуточного слоя определенной толщины и жесткости [16, 34, 61].

Разрушение большинства композитов начинается именно по границе раздела, за счет появления участков с максимальной концентрацией растягивающих напряжений [20, 21, 62, 141]. Существует проблема, связанная с тем, что трудно улучшить такие свойства композиционных материалов, как жесткость, механическая прочность и стойкость к росту трещин, которая обуславливается свойствами граничных областей [22, 28, 32, 35, 119].

Кроме того, на прочностные и деформативные характеристики композиционных материалов оказывает влияние разница прочностей и модулей



упругости заполнителя и матрицы [80, 87]. Так, при  $R_3 > R_m$ ,  $E_3 > E_m$  заполнитель воспринимает большие напряжения, что способствует повышению прочности, но напряжения через контактную зону передаются монолитной матрицей, а это приводит к большим напряжениям и разрушению композита [98]. В зависимости от этой разницы композиты имеют различную механику разрушения. Изменение отношения модуля упругости заполнителя к матрице от 1 до 9 вызывает увеличение растягивающих напряжений почти в 2 раза, а при отношении  $E_s/E_m$ , равном 1, композиционный материал считается механически гомогенным. Если же отношение имеет обратное значение, то, следовательно, большую часть нагрузки воспринимает матрица и несущая способность композита исчерпывается при меньших предельных значениях. При этом происходит разрушение как по связующему, так и по заполнителю, содержание вяжущего в них является минимальным [27,80, 104].

Совместная работа полимерного вяжущего (матрицы) и зерен заполнителя в композите обеспечивается адгезионным взаимодействием между ними. Поэтому причиной разрушения полимербетона, помимо разрушения гранул заполнителя или матрицы, является нарушение сцепления между ними. Таким образом, прочность композиционного материала определяется прочностными характеристиками всех трех его структурных элементов – заполнителя, матрицы и контактной зоны. Основная особенность разрушения полимербетонов состоит в том, что их структурные элементы не разрушаются одновременно. Это объясняется различием в их предельных характеристиках [105, 143].

Составы с плотной упаковкой заполнителя, с одной стороны, имеют высокие характеристики прочности и жесткости, а с другой – являются экономически более выгодными. Такие композиты можно получить методами пофазного формования по каркасной технологии и т.д. [59, 100].

К настоящему времени накоплен большой объем знаний по структурообразованию композиционных материалов и влиянию структуры композита на его свойства [100, 59, 108, 146, 26, 151]. Разработано большое число материалов на различных термореактивных смолах, отвечающих определенным

задачам эксплуатации. Среди синтетических смол, нашедших применение при производстве полимербетонов, в том числе каркасных, ведущие места занимают эпоксидные, фурановые и метилметакрилатные, так как получающиеся на их основе композиты имеют наилучшие упруго прочностные показатели, а так же более высокую долговечность. Далее по универсальности применения и комплексу благоприятных эксплуатационных свойств расположились полиэфирные смолы, применение которых часто ограничено недостаточной химической стойкостью в определенных условиях эксплуатации и большими значениями усадки [22, 179, 180, 182].

Комплекс задач по оптимизации различных свойств полимербетонов возможно решить путем их изготовления по каркасной технологии, позволяющей композиционным материалам вобрать в себя положительные свойства полимербетонов, такие как: высокая прочность, повышенная жесткость, и избавиться от многих отрицательных – повышенных показателей усадки и внутренних напряжений, достаточно высокой трудоемкости изготовления изделий [12, 79, 153]. Она предусматривает предварительное получение пористого каркаса с последующим заполнением его пустот матрицей. Это позволяет изготавливать в отдельных оптимальных режимах клей каркаса, высокопористый каркас, пропиточный материал и в итоге каркасный композит на различных по своей природе вяжущих (органических и неорганических), несовместимых при общепринятой технологии [79].

Основными показателями, определяющими качество структуры каркаса, служат – пропускная способность, позволяющая заполнить поровое пространство матрицей, и адгезия связующего к вяжущему каркаса. Качество его пропитки определяется также характеристиками вяжущего (матрицы), такими как вязкость и расслаиваемость. В работе [82] показано, что в местах касания зерен заполнителя между собой клей выдавливается в мениски из клеевой оболочки в крупнопористых бетонах. Это необходимо учитывать при изготовлении полимербетонов.

В работах [60, 156] авторы делят пропиточные составы по реологическим показателям на бесструктурные вязкие и структурированные вязкопластичные. Предельно допустимая вязкость полимеррастворного состава, измеренная на приборе ВП-3 конструкции В. В. Патуроева, составляет  $15 \text{ см}^2$  [116]. Вязкость клея, скрепляющего зерна каркаса, должна быть достаточной для образования точечных контактов между зернами без стекания клеевой композиции в нижнюю зону каркаса. Расход клея для различных заполнителей определяется опытным путем [58, 59, 80].

Каркасная технология позволяет получать эффективные изделия при сочетании в них разных связующих, например матрицы цементной, каркаса полимерного, матрицы полимерной, каркаса битумного или цементного, в результате чего достигается повышение прочности и улучшение других свойств композитов [58, 59, 80].

Как видно из вышеизложенного, вопросы структурообразования полимербетонов являются достаточно изученными, но, наш взгляд, исследования структуры данных материалов на основе полиэфирной смолы ПН-609-21М в литературе описаны недостаточно.

## **1.2. Составы и свойства полимербетонов**

Необходимость улучшения эксплуатационных характеристик материалов применяемых в условиях воздействия высоких нагрузок, биологических и химических агрессивных сред, способствовала созданию обширной группы композиционных материалов, называемых полимербетонами. Полимерные бетоны по аналогии с асфальтовыми – это материалы конгломератной структуры на наполненном полимерном связующем с уплотненной системой заполнителей различного вида: зернистых, волокнистых, пористых, капсулированных и др. [116,150].

Полимерные композиты можно классифицировать как по виду связующего, так и в зависимости от типа применяемого заполнителя [80, 116].

В зависимости от типа вяжущего авторы [12] классифицируют полимерные композитные материалы на термореактивных смолах на карбамидные, фенольные, полиэфирные, фурановые, ацетонформальдегидные, эпоксидные, полиуретановые и д. р.; на термопластичных полимерах – на индекумароновые, метилметакрилатные, полиэтиленовые и другие [116].

В зависимости от заполнителя полимербетоны классифицируются на: минералполимерные, полимернаполненные, модифицированные, фиброполимербетоны, полимерцементные, полимерсиликатные, полимербетоны, бетонополимеры, полимерсерные бетоны [67, 77, 124, 152, 182].

На свойства полимербетонов большое влияние оказывают разного вида наполнители, добавки, условия твердения и эксплуатации [80, 85, 105, 116].

Наиболее изученными являются фурановые, эпоксидные и фенолформальдегидные полимербетоны.

Универсальными на сегодняшний день считаются эпоксидные связующие к их положительным параметрам можно отнести высокие показатели прочности, водостойкости, электро- и гидроизоляционной способности и высокую адгезионную активность [116]. Из большого разнообразия эпоксидных смол, выпускаемых отечественной промышленностью, при производстве полимербетонов нашли применение эпоксидные диановые смолы. В зависимости от количественного соотношения компонентов, вступающих в реакцию поликонденсации, получают эпоксидные смолы с линейной структурой и различной относительной молекулярной массой – в пределах от 340 до 4 290 [80]. С увеличением этого показателя их вязкость возрастает, а реакционная способность снижается. При изготовлении полимербетонов используются смолы ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22 и их компаунды с каучуками, фурановыми и другими смолами [80, 89]. Для холодного отверждения эпоксидных смол преимущественно используют следующие отвердители: полиэтиленполиамин, гексаметилендиамин, и его кубовый остаток. При изготовлении изделий в условиях 100% влажности и под водой предпочтение отдается аминафенольному отвердителю АФ-2 и аминсланцевому АСФ-10 [12, 80, 81]. В работах [102, 136] проводилось

исследование влияния магнитного поля на свойства и структуру композитов на основе смолы ЭД. В исследованиях установлено, что в большей мере на физико-механические характеристики композитов оказывает влияние магнитное поле, нежели наполнитель. Так, проведенный анализ показывает, что наибольшее время воздействия магнитного поля на материал и наименьшая сила тока, равная 3А, улучшает физико-механические характеристики полимера [102].

Фурановые вяжущие обладают комплексом свойств, позволяющих изготавливать полимербетоны различного назначения [65, 140, 165]. Фурфууролацетоновые мономеры характеризуются низкой вязкостью, в матричных составах для пропитки каркаса обеспечивают высокую степень наполнения полимерминеральных растворов без использования разбавителей и пластификаторов, как в случае других связующих, например эпоксидных [89,165].

Полиуретановые связующие целесообразно использовать для легких теплоизоляционных полимербетонов. Так в работе [127] получен наполненный пенополиуретан, обладающий более высокой прочностью и долговечностью (приблизительно в 2 раза по сравнению с ненаполненным)

Карбамидные и фенолформальдегидные связующие экономически наиболее доступны для производства полимербетонов, однако не позволяют получать материалы с высокой прочностью [136]. В то же время они отличаются достаточно высокой стойкостью к воздействию кислот, щелочей, органических растворителей, моющих средств и др. К их достоинствам стоит отнести также водоразбавляемость, светлую окраску, что позволяет создавать цветные полимербетоны [136]. С целью улучшения отдельных свойств карбамидно-формальдегидные смолы модифицируются непосредственно на заводах-изготовителях меламинам, фенолами, поливинилацетатом, резорцином, фурфуролом, фенолоспиртами, фуриловым спиртом и кубовыми остатками производства синтетических полимеров [95]. Катализаторами отверждения карбамидных смол являются органические (щавелевая, лимонная, уксусная) и неорганические (серная, соляная, фосфорная) кислоты, а также некоторые соли (хлористый аммоний, хлористый цинк). Но в строительстве благодаря

многолетнему опыту использования данных смол практика показала, что для строительных целей целесообразно использование солянокислого анилина, растворимого в воде и смоле КФ-Ж [116].

Для приготовления полимербетонов из полиэфирных связующих находят использование ненасыщенные полиэфирмалеинатные и полиэфиракрилатные смолы [116]. Ненасыщенные полиэфиры растворяются в кетонах, сложных эфирах, хлорированных углеводородах и не растворимы в бензине, Н-гептане, уайт-спирите [94, 86, 87, 91, 176, 182]. В строительстве находят применение следующие виды ненасыщенных полиэфирных смол: ПН-1, ПН-3, ПН-4 – полиэфирмалеинатные смолы общего назначения; ПН-1С, ПН-6, НПС-609-22М – пониженной горючести; водо- и кислотостойкие смолы – ПН-10, ПН-15, ЗСП-6; пониженной токсичности – ПН-11, ПН-62, НПС-609-21М; повышенной ударной прочности и эластичности – ПН-69, ПН-100, СКПС-3. На свойства полиэфирных композитов большое влияние оказывает тип отвердителя, определяющий не только скорость полимеризации, но и другие характеристики – сцепление с основанием, химическую стойкость, сопротивление старению. Для отверждения ненасыщенных полиэфирных смол чаще всего используется двухкомпонентная система, состоящая из инициатора и ускорителя твердения, хотя имеются и разработки методов отверждения трех- и четырехкомпонентными системами [36, 80, 166, 182]. Полиэфирное связующее часто применяют для полимербетонов светлой окраски или в цветных изделиях, содержащих пигменты. Они более декоративны, чем фурановые вяжущие, поэтому используются чаще всего для отделки помещений – в полах, отделочных покрытиях [177]. Полиэфирные полимербетоны согласно экспериментальным исследованиям различных авторов имеют достаточно высокие прочностные показатели [82]. Так, авторы работ [1, 63], в которых исследовались полимербетоны с различными типами связующего и постоянным фракционным составом заполнителя, приходили к выводу, что акрилбетоны имеют на 10–15% более высокие прочностные показатели, чем эпоксидбетоны.

Большое значение при создании полимербетонов с заданными свойствами имеют наполнители, представляющие собой дисперсные порошки (минеральные, полимерные) с размером частиц менее 0,15 и удельной поверхностью, оптимальной для практических целей, – в пределах 2 500–5 000 см<sup>2</sup>/г [147, 149, 151]. Их химический и минеральный состав оказывает существенное влияние на их структуру. Важным показателем наполнителей для их отбора по химическому составу служит содержание кремнезема и щелочных окислов [80].

Согласно исследованиям авторов [17, 59, 82, 147], большое влияние на степень полимеризации полиэфирной смолы оказывает вид применяемого наполнителя. Наибольшей степенью отверждения обладают матрицы, содержащие черную и белую сажу, литопон, асбест и алюминиевую пудру (увеличение степени отверждения на 2 %), а наименьшей – составы с каолином и графитом. Введением в структуру полиэфирной композиции кварцевых порошков, оксида алюминия и графита можно улучшить физико-механические показатели [100, 70, 187].

Большинство наполнителей, применяемых для изготовления мастик, растворов и полимербетонов (андезит, маршалит, аэросил и др.), активны по отношению к полиэфирным смолам и метилметакрилату (ММА) и могут вступать с ними в специфическое взаимодействие [65]. Например в полиэфирных смолах с поверхностью частиц наполнителя способны взаимодействовать карбонильные и гидроксильные группы полиэфира с образованием ковалентных или водородных связей, а также более прочных, чем в объеме полимера, надмолекулярных структур.

В работе [80] получены составы на смоле ПН-1, обладающие улучшенными физико-механическими показателями: 1) 150 % портландцемента, 12 % нафтената кобальта, 350 % кварцевого песка, 4,5–5 % гипериза от массы смолы (для этого состава прочность на сжатие равна 90 МПа, на растяжение – 16 МПа, модуль упругости – 7 500 МПа); 2) 50 % графита, 80 % портландцемента, 10 % нафтената кобальта, 350 % кварцевого песка, 4,5–5 % гипериза от массы смолы (состав имеет прочность на сжатие, 77 МПа, а на растяжение – 18 МПа).

Из литературы известно, что кварцсодержащие породы гидрофильные, а фурановые олигомеры гидрофобные, поэтому кремнеземистые породы (маршалит, кварциты, пески) следует использовать только после их поверхностной обработки с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ). Так, при содержании ПАВ в достаточно узком интервале – 0,5–1% прочность композита возрастает на 25–50%. Такой эффект достигается в результате снижения внутренних напряжений примерно в 2 раза [177]. Изучение действия различных видов ПАВ при введении их в полимерные композиции на основе фурановых смол [117, 118] свидетельствует, что наиболее активными из них являются катионактивные ПАВ типа катапина (алкилбензилпиридинийхлорид) в количестве 0,5–1% по массе смолы.

Физико-механические свойства полиэфирных композиций можно улучшить введением *легирующих добавок*, например нитролигнина (окисленного лигнина) в количестве 7,5–15 % от массы смолы – происходит увеличение кубиковой прочности на 30 % [2].

Так же как и цементные бетоны, полимербетоны классифицируют по плотности заполнителя: тяжелые специальные – плотностью 2 500–4 000 кг/м<sup>3</sup>, тяжелые – 1 800–2 500 кг/м<sup>3</sup> и легкие 200–1 800 кг/м<sup>3</sup>. В своем составе легкие полимербетоны содержат следующие заполнители: керамзит, аглопорит, шунгизит, пемзу и другие искусственные и природные заполнители. Для получения тяжелых полимербетонов используют щебень из габбро, кислотоупорной керамики и т.д. [40, 80, 61, 89, 95, 137].

Основное требование к заполнителям – химическая совместимость со связующим. Для фурановых и фенолформальдегидных вяжущих при производстве полимербетонов непригодны следующие наполнители: известняк, доломит, мраморная крошка, асбест, в связи с тем что они имеют щелочную реакцию, а в качестве отвердителя вяжущего используются кислоты [150].

Усредненные показатели физико-технических свойств композиционных материалов на полимерных связующих, обобщенные в работе [71], приведены в таблице 1.1.



Таблица 1.1 – Физико-технические свойства полимерных композитов

Физико-технические свойства	Единица измерения	Тип композита				
		карбамидо-формальдегидный	фурановый	полиэфирный	эпоксидный	портландцементный
1	2	3	4	5	6	7
Средняя плотность	кг/м <sup>3</sup>	2 200–2 400	2 200–2 400	2 200–2 400	2 200–2 400	2 200–2400
Предел прочности: при сжатии при растяжении при изгибе	МПа	5–60 3–4 –	70–90 5–8 10–20	80–100 7–9 33–35	90–150 9–12 35–40	30–50 2–3 5–6
Модуль упругости: при сжатии	МПа	(1–1,5)10 <sup>4</sup>	(2–3,2)10 <sup>4</sup>	(2,8–3,6)10 <sup>4</sup>	(3–3,5)10 <sup>4</sup>	(2,5–3,5)10 <sup>4</sup>
Коэффициент Пуассона	-	0,22–0,24	0,2–0,24	0,2–0,23	0,24–0,29	0,2
Удельная ударная вязкость	Дж/м <sup>2</sup>	0,15 – 0,25	0,15 – 0,25	0,20–0,25	0,35–0,45	0,1–0,15
Линейная усадка при отверждении	%	0,2 – 0,22	0,1	0,22–0,25	0,05–0,09	0,01
Водопоглощение за 24 часа	%	0,1 – 0,3	0,05–0,3	0,01	0,2–0,5	3–5
Теплостойкость по Мартенсу	°С	100–110	120–140	80–90	120–130	200
Теплопроводность	Вт/(м·К)	0,66–0,85	0,66–0,85	0,62–0,8	0,66–0,85	1,28–1,5
Морозостойкость (не ниже)	циклы	200	300	300	500	200
Истираемость	г/м <sup>2</sup>	0,2–0,3	0,18–0,21	0,15–0,25	0,05–0,1	–
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц и 65% относительной влажности	-	0,08–0,01	0,05–0,06	0,03–0,06	0,04–0,05	–
Показатель горючести	-	0,2	0,14	2,1	1	–
Мера ползучести	см <sup>2</sup> /Н	–	50·107	40·107	30·107	15·107
Пористость	%	2	2	1	1	20
Стойкость (по десятибалльной шкале): к воде к кислотам к щелочам	Баллы	8 8 2	7 10 8	6 8 2	8 6 10	10 1 9

Как видно из приведенных результатов, физико-технические свойства полимербетонов выше по сравнению с цементными бетонами. Дальнейшее улучшение свойств полимербетонов возможно за счет применения при их изготовлении каркасной технологии. Физико-механические свойства каркасных композитов заметно лучше по сравнению с композитами обычной структуры: прочность при сжатии и растяжении выше в 1,1 раза, ударная вязкость – в 1,5 – 3,5 усадочные деформации ниже в 5–7 раз, температурные деформации ниже – в 2,2, ползучесть – 1,2 раза [79, 164, 82]. Следует отметить, что исследования физико-механических свойств композитов каркасной структуры, где в качестве связующего использовалась полиэфирная смола ПН-609-21М в литературе содержится мало.

### **1.3. Долговечность полимербетонов в различных эксплуатационных условиях**

При проектировании зданий и сооружений, которые должны эксплуатироваться в условиях воздействия агрессивных сред, большое внимание уделяется выбору составляющих компонентов для изготовления строительных изделий и конструкций.

Под долговечностью материала подразумевается свойство сохранения им первоначальных физико-механических характеристик после воздействия различных эксплуатационных факторов: химических сред и т.д. При этом учитывается, что по своему агрегатному состоянию агрессивные среды могут быть газообразными, жидкими или твердыми, а во многих случаях многофазными [24, 48, 116, 117, 139]. В зависимости от характера воздействия агрессивных сред на материал их подразделяют на химические и биологические (ГОСТ 31384–2008). Для оценки стойкости композиционных строительных материалов (КСМ) к воздействию химических агрессивных сред используются следующие теоретические методы: кинетические, физико-статические, а также методы накопления дефектов и деградиационных функций [24, 30, 79, 89].

Универсальностью и простотой отличается метод деградационных функций, сущность которого заключается в получении зависимости изменения свойств материала или конструкции во времени вследствие их деградации с учетом химических и диффузионных параметров среды [175,172,160].

Долговечность КСМ подразумевает в первую очередь стойкость отдельных составляющих компонентов композита к воздействию агрессивных факторов. При этом большое внимание, наряду с другими компонентами уделяется выбору химических добавок, которые по характеру защиты делятся на два больших класса [130, 131]. К первому относятся вещества, заполняющие пустоты композита, что ведет к снижению проницаемости материала, а также обуславливающие отталкивающее действие относительно агрессивной среды [155, 158, 172, 186]. Ко второму классу относятся стабилизаторы деструкции, которые вступают в химическое взаимодействие со средой, в результате чего образуется вещество, обладающее инертностью либо слабой агрессивностью по отношению к ПКМ [68, 79. 158].

Разрушение КСМ в агрессивных средах происходит вследствие химического взаимодействия компонентов с агрессивной средой. В зависимости от соотношения скоростей диффузии и химического взаимодействия разрушения происходят в одной из трех областей: внешней диффузионно-кинетической, внутренней кинетической, внутренней диффузионно-кинетической [79, 89, 172, 157].

Из литературы известно, что в условиях наиболее сильного воздействия агрессивных сред значение проницаемости для полимерных композиционных материалов в большей мере оказывает влияние на физико-механические параметры материала, несмотря на более низкое значение по сравнению с цементными бетонами. Проникновение жидкости в композит происходит через дефекты, образовавшиеся на границе матрица – наполнитель. Процесс диффузии определяется во многом природой жидкости и полимера [79, 84].

В работе [89] было установлено влияние на химическую стойкость модификации каменноугольной смолой наполненного и не наполненного

кварцевым наполнителем эпоксидного связующего. Стойкость модифицированных композитов на 15 % выше по сравнению с немодифицированными. Наибольшей стойкостью в растворах едкого натра обладают составы, наполненные кварцевым песком.

Для снижения проницаемости в каркасных полимербетонах необходимо сокращать долю вяжущего в объеме материала [80, 87, 54]. В работах следующих [79, 58, 59, 38] было установлено, что использование каркасной технологии для изготовления полимербетона ведет к уменьшению коэффициента диффузии на 25 % по сравнению с традиционной технологией в результате прочного адгезионного взаимодействия на границе матрица – наполнитель.

Кроме отрицательного воздействия на материалы химически активных веществ, в процессе их эксплуатации в производственных помещениях различного назначения строительные конструкции подвергаются негативному воздействию биологически активных сред. Биодеструкции подвержены практически все материалы, используемые в строительной отрасли, в том числе на полимерном связующем [24, 31]. Вследствие того что основой практически всех видов полимеров являются органические соединения, они способны испытывать действие различных микроорганизмов – бактерий и плесневых грибов [79,24].

Согласно данным [25, 64, 103, 132, 163] более 40 % от общего объема повреждений связано с деятельностью бактерий, грибов и актиномицетов. Полимеры, полученные различными методами химического синтеза, и материалы на их основе имеют намного более высокий коэффициент стойкости к воздействию микроорганизмов, чем природные полимеры (целлюлоза, коллаген и др.) и такие материалы, как древесина, бумага и др., так как микроорганизмы – биодеструкторы (сапрофиты), используют для питания разные углеводы, содержащиеся в данных материалах [79]. Полимерные материалы в определенных условиях повреждаются биологическими агентами, преимущественно микроскопическими грибами. Чаще всего на них встречаются *Aspergillus flavus*, *A. versicolor*, *A. niger*, *Penicillium funiculosum*, *P.*

*brevicomactum*, *P. lanosum*, *P. commune*, *P. cyclopium*, *Paecilomyces varioti*, *Trihoderma lignorum*, *Alternaria alternate*, *Chaetominum globosum*, *Fusarium oxysporum* [23,132].

Из работ [23,132] следует, что механизм биоразрушения материалов делится на следующие этапы: заселение и адсорбция микроорганизмов на поверхности изделий; образование колоний микроорганизмов и накопление продуктов их метаболизма. В работе [23] установлено, что штамм *Aspergillus niger*, в процессе жизнедеятельности производит глюконовую и щавелевую кислоты.

Стимулирование процессов биодegradации происходит за счет одновременного воздействия микроорганизмов, влажности, температуры и химически агрессивных сред [132]. Основным фактором, стимулирующим размножение грибов, является влага на поверхности субстрата [64, 156,23].

Выделяют следующие отрицательные последствия от действия микроскопических грибов на композит [23, 64, 132]:

- при обильном заселении композита мицелием происходят внедрение гиф в материал вследствие высокого давления их верхушечных клеток, расширение и сжатие микробных клеток, а также проникновение продуктов метаболизма, образовавшихся в результате жизнедеятельности организмов, замерзание и оттаивание которых вызывает разрушение материала;

- изменение физических, химических и механических свойств материала за счет выделения плесневыми грибами продуктов метаболизма: воды, CO<sub>2</sub>, аммиака, сульфидов, минеральных и органических кислот, перекиси водорода, окислительно-восстановительных и гидролитических ферментов (диссимиляционный процесс биоповреждений);

- использование микроорганизмами компонентов материала в качестве источника энергии – пищи (ассимиляционный процесс биоповреждений);

- окрашивание (появление разноцветных пятен, что обусловливается наличием небольшого количества цинка, кальция, железа и магния, вызывающих пигментообразование у грибов).

Значительное повреждающее воздействие на полимерные материалы

оказывают продукты метаболизма грибов и в большей степени различные кислоты.

Микроскопические плесневелые грибы делятся на 3 основные группы в зависимости от выделяемых в процессе жизнедеятельности кислот [23, 31, 84,23, 64]

1. Грибы, выделяющие в среду относительно большое количество органических кислот – *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*

2. Грибы, продуцирующие небольшое количество кислот – к ним относятся большинство других видов родов *Penicillium*, *Aspergillus*, *Trichoderma*

3. Грибы, выделяющие в среду ничтожно малое количество кислот – *Mucor sp.*, *Alternaria tenuis*.

Как известно, физико-химическая стойкость полимербетонов во многом определяется вяжущим – синтетической смолой которая является основой для полимербетонов. При законченном процессе полимеризации смола не используется в качестве источника питания для плесневых грибов. При незаконченном процессе полимеризации наблюдается некоторый рост колоний микроорганизмов на полимерах. А. К. Рудаковой [132] установлена следующая закономерность: чем больше низкомолекулярных фракций входит в состав полимера, тем он менее устойчив к биоповреждениям.

В работе [89] исследовалось биологическое сопротивление эпоксидно-каменноугольных композиционных материалов, отверждаемых полиэтиленполиамином (ПЭПА), в качестве фунгицидных добавок использовались растворы нитрофунгина и «Тефлекса». Из результатов работы следует, что использование «Тефлекса» более эффективно. Так при его добавлении его в количестве 2 мас. ч улучшаются грибостойкие свойства, а при увеличении содержания до 10 мас. ч. улучшаются фунгицидные свойства композитов.

Влияние наполнителей на биостойкость композитов на основе смолы ПН-15 исследовалось в работе [79]. В качестве наполнителя использовался оксид

алюминия, который, как известно из литературы, имеет хорошее контактное взаимодействие с полиэфирными смолами. Исследования показали более высокую стойкость наполненных оксидом алюминия составов к действию микроскопических грибов.

Согласно данным [79], карбамидные полимербетоны по сравнению с полиэфирными и эпоксидными являются грибостойкими, но не фунгицидными, т.е. при условии наличия питательной среды обрастают грибами. Высокая стойкость характерна для композитов, в которых в качестве наполнителя использовались пиритные огарки.

Важное значение имеет изучение стойкости композитов в комплексе естественных условий в течение длительных сроков. Так в работе, [106] описано действие физических и химических разрушающих факторов на железобетонные конструкции. Физические воздействия вызывают образование трещин, а химические процессы обуславливают коррозию бетона и арматуры. Степень агрессивного воздействия зависит не только от химической природы – состава агрессивной среды, но и от влажности, условий контакта, скорости движения и напора сред. Необходимо уточнить, что степень агрессивности – относительное понятие, к примеру, среда может быть агрессивна к цементному бетону и неагрессивна к эпоксидному полимербетону.

Однако степень отрицательного воздействия определяется не только скоростью диффузионного переноса агрессивных окружающих компонентов, содержащихся в жидкой и газообразной среде. Как известно, она может быть усилена, явлениями конвенции. Побудительной силой движения жидкостей или газов может быть разность влажности по обе стороны конструкции.

Из результатов исследований ПКМ на основе эпоксидных связующих автор [97] делает вывод, что проницаемость эпоксидных композиционных материалов зависит не только от природы наполнителя, но и от его гранулометрического состава.

В работе [97] установлено воздействие морской воды на модифицированные карбамидной смолой эпоксидные композиты. Результаты

исследования показывают, что модификация композитов карбамидной смолой значительно снижает коэффициент стойкости. Так, после выдерживания в течение одного года данных композиционных материалов в морской воде происходит снижение прочности более чем на 30 %. Введение в рецептуру композита пластификатора диоктилфталата дает результат, что морская вода по истечении одного года не оказывает влияния на прочность композита по сравнению, с не модифицированным составом. Аналогичный вывод отмечен и при выдерживании модифицированных композитов в воздушной среде Черноморского побережья. На основе исследований автор приходит к заключению, что долговечность композитов, изготовленных на одном типе связующего, но с разными модифицирующими добавками и отвердителями, различная и варьируется в достаточно больших пределах.

Проведение испытаний [49] материалов на основе винилэфирных композитов в условиях тропического климата позволило отметить следующие особенности изменения физико-механических свойств материалов. В первом периоде испытаний физико-механические характеристики композитов незначительно снижаются, но по истечении одного года происходит увеличение прочности. Подобное явление описывается многими исследователями как адаптация [24].

Из вышеизложенного следует, что несмотря на всевозрастающие темпы использования в строительстве лакокрасочных материалов, растворов, бетонов с применением полимеров, некоторые проблемы их долговечности в условиях химических и биологических агрессивных сред, а также под влиянием различных климатических факторов остаются недостаточно изученными [23, 24, 55, 84].

Следует также отметить, что в настоящее время долговечность композиционных материалов, изготовленных на связующем из полиэфирной смолы ПН-609-21М, при выдерживании в биологической среде и в различных климатических условиях не исследована.



#### 1.4. Технология изготовления полимербетонов.

Наиболее полно технология изготовления полимербетонов отражена в СН 525–80 «Инструкция по технологии приготовления полимербетонов и изделий из них». Из инструкции следует, что процесс приготовления полимербетона состоит из следующих этапов: промыв заполнителей, сушка наполнителей и заполнителей, фракционирование заполнителей, подготовка отвердителей и ускорителей, дозирование составляющих, их перемешивание составляющих.

Современная технология полимербетонов базируется на следующих принципах, вытекающих из полиструктурной теории [133, 152, 151, 156]: применение заполнителей различной гранулометрии и обусловленное этим четкое фракционирование зерен; использование заполнителей с высокой степенью чистоты и контролируемой влажностью; приготовление и использование наполнителей требуемой дисперсности и физико-химической активности, применение активированных и бинарных наполнителей; применение эффективных и экономичных отвердителей; направленное формирование структуры полимербетонов путем введения в их состав компонентов, связывающих воду, ингибирующих или ускоряющих полимеризационный процесс; введение в состав полимербетона добавок и других веществ, обеспечивающих позитивную коррозию и исключаящих усадку; вакуумирование смеси в процессе ее приготовления, обеспечивающее уплотнение и упрочнение полимербетона и удаление вредных веществ; приготовление полимербетонов каркасной структуры и изготовление изделий из них; термообработка с учетом термического тепловыделения, быстрый подъем температуры, сокращенный прогрев в экзотермическом режиме, длительное охлаждение; применение термохимических и электрофизических методов на этапах изготовления и отверждения изделий.

Технология изготовления изделий из КСМ включает три этапа: подготовку компонентов; приготовление смесей; формование материалов и изделий [80].

Подготовка компонентов предусматривает: получение и подготовку

наполнителей с необходимыми параметрами (физико-химической активности и дисперсности); при необходимости активацию наполнителей; подготовку химических добавок, пластификаторов, ПАВ и других модифицирующих веществ с целью экономии вяжущих, оптимизации реологических свойств смеси и улучшения физико-технических характеристик; подготовку заполнителей с высокой степенью чистоты и модификацией поверхности, приготовление из заполнителей смесей определенного гранулометрического состава [158].

В качестве крупного заполнителя для изготовления тяжелых полимербетонов может применяться щебень из естественного камня или из гравия, который должен отвечать требованиям следующих нормативных документов: ГОСТ 8267–75, ГОСТ 8268–74\*, ГОСТ 10260–74\*.

В качестве полимерных связующих применяются следующие виды синтетических материалов: фурфуролацетоновая смола ФАМ или ФА, ненасыщенные полиэфирные смолы ПН-1 или ПН-63, карбамидоформальдегидная смола КФ-Ж, фураноэпоксидная смола ФАЭД-20, эфир метиловый метакриловой кислоты (мономер метилметакрилат) ММА.

Строительные нормы рекомендуют использование следующих компонентов для отверждения связующих: для фурфуролацетоновых смол ФАМ и ФА – бензолсульфокислота БСК (ТУ 6.1425–74); для ненасыщенных полиэфирных смол ПН-1 и ПН-63 – гидроперекись изопропилбензола ГП (ТУ 38–10293–75) (отвердитель), нафтенат кобальта НК (ускоритель), изготовленный по МРТУ 6–05–1075–76; для карбамидоформальдегидной смолы КФ-Ж – солянокислый анилин СКА (ГОСТ 5822–78); для фураноэпоксидной смолы ФАЭД-20–полиэтиленполиамин (ТУ 6–02–594–70); для метилметакрилата ММА – технический диметиланилин ДМА (ГОСТ 2168–71) – ускоритель, перекись бензоила ПБ (ГОСТ 14888–78) – отвердитель.

Согласно инструкции полимербетоны изготавливаются следующих видов, в зависимости от плотности: тяжелые полимербетоны на щебне из естественного камня или гравия; полимербетоны на пористых заполнителях с керамзитовым и шунгизитовым гравием, аглопоритовым щебнем и т.д. Данные заполнители

должны отвечать требованиям следующих нормативных документов: ГОСТ 8267–75, ГОСТ 8268–74\*, ГОСТ 10260–74\*, ГОСТ 9759–76, ГОСТ 19345–73, ГОСТ 11991–76. Применение щебня из осадочных горных пород в полимербетонах не допускается.

Зерновой состав каждой фракции должен отвечать требованиям ГОСТ 10268–70\*. При этом наибольший диаметр выбирается в пределах 0,2 от минимального сечения конструкции.

В соответствии с полиструктурной теорией предполагается отдельная технология приготовления смесей: отдельно в скоростных смесителях готовятся связующие и в обычных – смесь заполнителей с последующим их совмещением со связующим [151, 154, 156, 168].

Интенсивное смешение матричных составляющих обеспечивает лучшее распределение наполнителей, ПАВ и модифицирующих веществ в связующем и тем самым способствует повышению степени взаимодействия вяжущих и наполнителей. Полимерные связующие приготавливаются в специальных быстросходных смесителях периодического или непрерывного действия с частотой вращения рабочего органа 200–1000 об./мин. Последовательность поступления компонентов в смеситель следующая: смола, модификаторы, наполнитель, отвердитель. Длительность перемешивания составляет 25–30 с. Далее связующее подается во второй смеситель, где перемешивается с заполнителем. Для изготовления полимербетонных смесей используются бетоносмесители принудительного перемешивания периодического или непрерывного действия. В смесителе сначала перемешиваются заполнители в течение 30–60 с, а затем полимерное связующее с заполнителями в течение от 1,5 до 2 мин. [166].

Для уплотнения свежеприготовленных смесей ПКМ используют методы вибрирования, вибропрессования и центрифугирования [166]. Исследования показали целесообразность двухстадийного режима уплотнения смесей, учитывающего различные реологические характеристики микро- и макроструктуры. Для уплотнения микроструктуры эффективны высокочастотные механические воздействия с малой амплитудой, а для макроструктуры –

низкочастотное вибрирование с повышенными амплитудами колебаний [70]. Поэтому уплотнение должно начинаться в режиме, оптимальном для микроструктуры, а завершаться режимом, оптимальным для макроструктуры.

Широкое применение находят полимербетоны при устройстве монолитных покрытий полов в зданиях с агрессивными средами. В зависимости от состава полимерраствора, конструкции покрытия и способа нанесения они делятся на мало и высоко наполненные [79]. Наливные покрытия выполняются методом разлива полимерраствора, имеющего степень наполнения связующего кислотоупорным наполнителем от 1/1 до 1/2. Оптимальная толщина таких покрытий 5–6 мм. В условиях, когда полы не подвергаются воздействию агрессивных сред и к ним предъявляются только требования беспыльности, толщина покрытия может быть снижена до 3 мм [173].

Новый подход к технологии изготовления КСМ в свете полиструктурной теории позволил создать каркасные композиты, которые относятся к классу материалов с направленной макроструктурой. В строительном материаловедении к ним относятся бетоны раздельного бетонирования, бетоны, изготавливаемые вибронагнетательным способом, бетоны с фиксированным щебеночным каркасом, бетоны с заполнителями, выполненными в виде плоских или пространственных решеток [27, 52, 69, 101, 128, 133 181]. Каркасная технология формирования бетона состоит из двух основных этапов. На первом осуществляются перемешивание фракционированной смеси заполнителей со специально подобранной полимерной композицией, выполняющей роль клея, и дальнейшая укладка – формование, таким образом, при отверждении получается каркас, обладающий структурной прочностью. На втором этапе путем интенсивного перемешивания вяжущего с наполнителями, инициаторами и модификаторами приготавливается так называемая матрица, которой пропитывается каркас. Используя данную технологию, удастся контролировать параметры как микро-, так и макроструктуры, получая полимербетоны с улучшенными свойствами. Каркасная технология также способствует снижению трудоемкости изготовления различных строительных изделий [59, 80, 154, 168].

### 1.5. Выводы по главе

1. Выполнен анализ отечественной и зарубежной научно-технической литературы по вопросам структурообразования, разработки и исследования свойств, технологии изготовления и применения полимерных композиционных материалов.

2. Рассмотрены современные представления о структурообразовании полимерных композиционных материалов с точки зрения полиструктурной теории. Показано влияние основных структурообразующих факторов на прочность и другие свойства композитов на уровнях микро- и макроструктуры.

3. Приведены составы полимерных композитов с использованием различных связующих. Показано влияние природы вяжущих, отвердителей, наполнителей, заполнителей и модифицирующих добавок на физико-механические свойства и долговечность полимерных композитов.

4. Рассмотрены основы технологии изготовления и применения полимерных композиционных материалов. Показана эффективность изготовления полимербетонов по каркасной технологии. В области, связанной с ремонтно-строительными работами, полиэфирные материалы являются эффективными и перспективными для применения.

5. Показана актуальность исследования процессов структурообразования и свойств полимерных композитов на полиэфирной смоле марки ПН-609-21М с применением различных отверждающих систем и изготавливаемых по каркасной технологии. При этом подчеркнута важность исследований биологической и климатической стойкости полимербетонов.

## ГЛАВА 2. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Цель и задачи исследований

**Цель и задачи исследований.** Цель диссертационной работы заключается в экспериментальном обосновании получения эффективных композиционных материалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-609-21М. Для этого потребовалось решение следующих основных задач.

- Установление количественных зависимостей изменения прочности, жесткости, декоративных свойств лакокрасочных и мастичных составов от содержания составляющих компонентов и оптимизация их свойств.
- Установление количественных зависимостей стойкости композитов в условиях воздействия циклически действующих температур и агрессивных сред.
- Установление количественных зависимостей изменения свойств полиэфирных композитов при экспозиции в стандартной среде мицелиальных грибов.
- Получение количественных зависимостей изменения свойств полиэфирных композитов при выдерживании в морской воде и в условиях влажного морского климата.
- Выявление видового состава микроорганизмов, заселяющихся на полиэфирных композитах, в условиях переменной влажности морского побережья и после старения в морской воде.
- Разработка рациональных составов каркасных композиционных материалов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы по показателям прочности, жесткости, химического и биологического сопротивления.
- Осуществление опытно-промышленного внедрения разработанных составов в качестве защитных покрытий по строительным конструкциям.

## 2.2. Применяемые материалы

### *Вязущие и отвердители*

В процессе исследования свойств ПКМ в качестве полимерного вязущего использовалась *ненасыщенная полиэфирная смола марки ПН-609-21М на основе полиэтиленгликольмалеинфталата* (ГОСТ 27952–88), представляющая собой прозрачную жидкость от светло-коричневого до темно-коричневого цвета без механических примесей; вязкость при температуре 20 °С по ВЗ-246 составляет 20–32 с, плотность при 23 °С равна 1,165–1,180 г/см<sup>3</sup>, максимальная температура в процессе отверждения не менее 140°С. Отвержденная смола характеризуется следующими физико-механическими показателями (в МПа): прочность при сжатии – 88–137 МПа, предел прочности при разрыве – 58,8; предел прочности при изгибе – 70 МПа; относительное удлинение при разрыве – 1,8–3,3 %, ударная вязкость – 3–7 кДж/м<sup>2</sup>; теплостойкость по Вика – 180 °С, теплостойкость по Мартенсу – 50–70 °С.

*Иницирующая система*, предназначенная для ускорения отверждения составов, состояла из двух групп веществ: инициатора и ускорителя.

Инициаторы твердения – вещества, способные под влиянием внешних факторов разлагаться с образованием активных радикалов, обуславливающих отверждение смол. В качестве инициатора применялся раствор *пероксида метилэтилкетона в диметилфталате (Бутанокс М50)*, представляющий собой бесцветную прозрачную маслянистую жидкость. Предназначен для замены зарубежных аналогов и традиционных отечественных перекисных отвердителей – гипериза, пероксида циклогексанона и т.п. Физико-химические показатели инициатора твердения следующие: плотность при 20 °С – 1,18 г/см<sup>3</sup>; массовая доля активного О<sub>2</sub> %, не менее 9 %; массовая доля Н<sub>2</sub>О, %, не более – 3; водородный показатель рН – 3,1–6,7.

Ускоритель твердения – вещество, применяемое в составе иницирующих систем для перехода вязкожидкого раствора смолы в твердое неплавкое и нерастворимое состояние. Применялся *ускоритель твердения марки УНК-2* (ТУ

6–05–1075–76) – низкомолекулярная жидкость от розового до темно-фиолетового цвета без комков.

Количество применяемого пероксида может колебаться от 1,0 до 3,0 % от массы смолы, а количество ускорителя нафтената кобальта – от 2,0 до 4,0 % . В зависимости от марки смолы путем варьирования соотношения пероксида и ускорителя универсального нафтената кобальта можно регулировать время отверждения смол от 5 минут до нескольких часов.

В качестве инициаторов горячего отверждения использовались:

*Trigonox C*, представляющий собой трет-бутил пероксибензонат (бесцветная жидкость со слабым запахом); технические характеристики: доля активного кислорода 8,24 %, плотность 1,040 г/см<sup>3</sup>;

*Perkadox 16* – циклоалифатический пероксидикарбонат; технические характеристики: внешний вид – белый сыпучий порошок, содержание пероксида– 95 %, активный кислород – 3,81 %, насыпная плотность – 0,50 г/см<sup>3</sup>.

*Стирол* (ГОСТ 10003–90) технические характеристики: бесцветная жидкость с едким запахом.

*Поливинилацетат марки Д 51С* (ГОСТ 18992–80); технические характеристики: массовая доля остаточного мономера – 0,48 %; динамическая вязкость 1,0–3,0 Па·с.

В качестве *наполнителей* использовались следующие вещества:

*Молотый кварцевый песок* (ГОСТ 8736–93, ГОСТ 9077–82) – мелкообломочная горная порода, состоящая в основном из зерен кварца, полевого шпата и др., размером 0,08–0,16 мм, содержащая более 98 % SiO<sub>2</sub>.

*Портландцемент М400* ОАО “Мордовцемент”, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 23732–79.

*Микрокальцит (молотый мрамор)* (ГОСТ Р 56775–2015) – молотый кристаллический мрамор, полученный путем микроизмельчения (помола) до удельной поверхности  $S_{уд}=2\ 500\ \text{см}^2/\text{г}$ .

*Мел природный обогащенный* – мягкий белый известняк (ГОСТ 12085 – 88). Массовая доля влаги не более 0,15 %; массовая доля углекислого кальция и



углекислого магния в пересчете на углекислый кальций ( $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ ) не менее 98, 5%; остаток на сите с сеткой № 014 – отсутствует; размер частиц 0,05–0,35 мкм. Молотый природный обогащенный мел пожаро- и взрывобезопасен, нетоксичен.

*Пигмент черный S722* (SHANGHAI YIPIN INTERNATIONAL PIGMENTS.CO.LTD, Китай), технические данные представлены в таблице 2.1. Черный железистый – синтетический неорганический пигмент, представляющий собой моногидрат магнетита  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Содержание соединений железа в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не менее 92%; плотность пигмента – 4730 кг/м<sup>3</sup>; укрывистость – 10 г/м<sup>2</sup>; относительная красящая способность – 95 – 100 %; маслосмолемкость – 28 г/100 г; pH водной выдержки – 6–7; термостойкость – 180 °С.

Таблица 2.1 – Характеристики пигмента черного S722

Показатель	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Содерж. железа	Вещества растворимые в воде	Влагоёмкость	Термопотери при 1000 градусов за 0.5ч	Масло-ёмкость	Величина-РН	Остаток на сите 0.045мм	Нормальное отклонение цветности	Красящая способность
Код	GB 1863.51	GB 5211.2	GB 5211.3	ISO 55913	GB 5211.15	GB 1717	GB 1715	ISO 6174	GB 1708
Пределы	Не меньше %	Не больше %	Не больше %	Не больше %	Приблиз. %	Величина	Не больше %	dE не больше	Величина
Чёрные S306(722)	95	0,5	1,0	-	-	5-8	0,3	1,0	95-105

*Железистый коричневый пигмент FEPREN HM-470* (PRECOLOR A.S., ЧЕХИЯ). Этот пигмент, обладает водостойкостью, светостойкостью, щелочеустойчивостью, хорошей устойчивостью к атмосферным влияниям, теплостойкостью до 400 °С, устойчивостью к органическим растворителям, нетоксичностью.

*Пигмент красный ж/о* (ООО «Ярхиминвест», г.Ярославль) – синтетический неорганический пигмент, представляющий собой моногидрат гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Получают прокаливанием предварительно обезвоженного  $\text{FeSO}_4$  при 700–850 °С. Содержание соединений железа в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не менее 92 %; плотность

пигмента – 4 900 кг/м<sup>3</sup>; укрывистость – 6–8 г/м<sup>2</sup>; относительная красящая способность – 95–100 %; маслосмолность – 25–35 г/100г; рН водной вытяжки – 5,5–7; термостойкость – 850 °С. Пигмент обладает высокой светостойкостью, атмосферостойкостью, высокой красящей способностью, хорошей укрывистостью, устойчив к щелочам, но растворяется в кислотах, хорошо диспергируется в разных средах.

*Коричневый ж/о* (ООО «Ярхиминвест», г.Ярославль) – получают механическим смешением красных, желтых и черных или частичным восстановлением черных железооксидных пигментов в коричневый  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Желтый ж/о* (ООО «Ярхиминвест», г.Ярославль) (ГОСТ 18172 – 80\*) – синтетический неорганический пигмент, представляющий собой моногидрат гётита FeO(OH). Содержание соединений железа в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не менее 84-86 %; плотность пигмента – 4 500–4 700 кг/м<sup>3</sup>; укрывистость – 12–20 г/м<sup>2</sup>; относительная красящая способность – 95–100 %; маслосмолность – 35–70 г/100г; рН водной вытяжки – 3,5–7. Пигмент обладает высокой светостойкостью, атмосферостойкостью, высокой красящей способностью, хорошей укрывистостью, устойчив к щелочам, но растворяется в кислотах, хорошо диспергируется в разных средах. Основной недостаток – низкая термостойкость – 150 °С.

*Крупные заполнители* применялись природные:

*Кирпичный бой* из кирпича керамического (одинарного полнотелого ГОСТ 530–2007). марка по прочности М – 125; Водопоглощение – 13 %;

*Керамзитовый гравий* по ГОСТ 9757–90 марка по насыпной плотности 400, фракция 5-10 мм.

*Гранитный щебень* (ГОСТ 8269.1–97, ГОСТ 8267–93) – зернистый сыпучий материал с остроугольными зернами крупностью от 1,25 до 10 мм, полученный из горной породы путем дробления.

### 2.3. Методы исследований.

*Технология изготовления образцов.* Составы готовились вручную. Взвешивание вяжущего, инициатора твердения, ускорителя, заполнителей, наполнителей осуществлялось на электронных весах с точностью до 0,01 г.

Образцы изготавливались в формах, которые перед укладкой смеси покрывались парафином. После укладки образцы твердели в нормальных условиях двое суток, а затем в сушильном шкафу в течение 6 ч при температуре +80 °С. После окончания тепловой обработки образцы распалубливались и хранились в нормальных условиях.

*Физико-механические методы.* Предел прочности на сжатие, на растяжение при изгибе определялся в соответствии с [43]. Оценку прочности производили по результатам испытания не менее 3 параллельных образцов. Предел прочности на растяжение при изгибе вычисляли по формуле 2.1:

$$R_{\sigma} = \frac{Fl}{ab}, \quad (2.1)$$

где  $F$  – разрушающая нагрузка, кг;  $l$  – расстояние между опорами при испытании образцов на растяжение при изгибе,  $a$ ,  $b$  – соответственно ширина, высота поперечного сечения призмы, мм (см);

Предел прочности на сжатие вычислялся по формуле:

$$R = \frac{F}{A}; \quad (2.2)$$

где,  $A$  – площадь рабочего сечения образца, мм<sup>2</sup> (см<sup>2</sup>).

Вязкоупругие свойства определялись по методике приведенной в работе [99]. В полимерный материал, плотно прилегающей к жесткому основанию, внедряли индентор под действием постоянной начальной нагрузки. В рабочем журнале отмечали показания индикаторного прибора. После этого плавно нагружали индентор с одновременным отсчетом по секундомеру. В журнал заносили показания индикатора часового типа через, 1 сек., 1 мин, 3 мин, 15 мин. По истечении 15 минут снимали основную нагрузку и оставляли остаточную. Показания индикатора заносили в журнал через 1 сек., 3 мин. После снятия основной нагрузки.

Твердость определяли по формуле:

$$T = \frac{0,318F_M}{\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} A_{15}^2}, \quad (2.3)$$

где  $F_M$  – нагрузка на индентор (240 Н),  $\alpha$  – угол при вершине конусообразного индентора,  $\Delta_{15}$ –глубина погружения индентора через 15 минут после приложения нагрузки.

Модуль деформации вычисляли по формуле:

$$E_0 = \frac{3,18 F_M K_1}{\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \Delta_{15}^3}, ; \quad (2.4)$$

где  $K_1$  – коэффициент взятый в зависимости от величины нагрузки

Равновесный модуль упругости находили по формуле :

$$E_{y\text{в}} = \frac{3,18 \cdot (F_M - F_0) \cdot K_2}{\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \cdot (\Delta_{15}^3 - \Delta_{43}^3)}, \quad (2.5)$$

где  $\Delta_{43}$ –глубина погружения индентора через 3 минуты после снятия нагрузки,  $F_0$  – начальная нагрузка на индентор.

Для вычисления условно-мгновенного модуля упругости использовали следующую формулу:

$$E_0 = \frac{3,18 \cdot (F_M - F_0) \cdot K_1}{\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \cdot (\Delta_{15}^3 - \Delta_{41}^3)}, \quad (2.6)$$

где  $\Delta_{41}$ –глубина погружения индентора через 1 секунду после снятия нагрузки.

Доля упругой деформации на поверхности образца вычислялась по формуле:

$$\varepsilon_y = \frac{K_3 \cdot (1 - \frac{\Delta_{41}^3}{\Delta_{15}^3})}{(1 - \frac{F_M}{F_0})}; \quad (2.7)$$

Долю высокоэластической составляющей деформации определяли по формуле:

$$\varepsilon_{\text{вз}} = \frac{\Delta_{41}^3 - \Delta_{43}^3}{\Delta_{15}^3 \cdot (1 - \frac{F_0}{F_M})}, \quad (2.8)$$

Доля пластической составляющей деформации определялась по формуле:

$$\varepsilon_{пл} = \left[ 1 - \frac{\left( 1 - \frac{\Delta_{43}^3}{\Delta_{15}^3} \right)}{\left( 1 - \frac{F_0}{F_M} \right)} \right] \cdot K_4; \quad (2.9)$$

Теплостойкость по Мартенсу определялась согласно ГОСТ 21341-75 следующим образом. Образцы размером 120x10x15 мм устанавливают в зажимно-нагрузочное устройство (рисунок 2.1) и затем помещают его в термощкаф. Сторона образца, на которой были заусенцы, возникшие во время прессования и снятые шлифованием, должна находиться в зоне сжатия. Перед началом испытания образец должен находиться в вертикальном положении, а рычаг зажимного устройства - в горизонтальном.

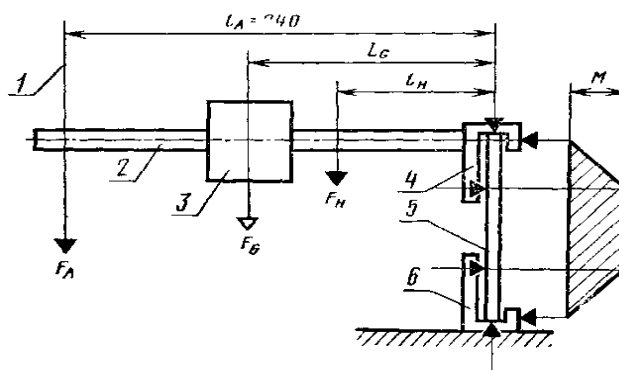


Рисунок 2.1 – Зажимно-нагрузочное устройство: 1 – ось указателя деформации; 2 – рычаг; 3 – перемещаемый груз; 4 – верхняя зажимная головка; 5 – образец; 6 – нижняя зажимная головка.

После установки в термощкаф зажимно-нагрузочного устройства с образцами устанавливали термометры и включали обогрев с системой регулирования температуры. Температура в термощкафу должна равномерно повышаться на  $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$  за час. Начальная температура испытания  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ .

В момент, когда деформация достигнет  $(6 \pm 0,1)$  мм, отмечают показания двух термометров и вычисляют среднее арифметическое значение двух показаний с округлением до целых градусов. Вычисленная температура является теплостойкостью по Мартенсу для данного образца.

Если на образце после испытания обнаружались трещины, вспучивание, расслоение и другие дефекты, испытание считают недействительным и проводят испытание на другом образце.

*Определение климатической стойкости в натуральных условиях.* Климатическая стойкость композитов определялась на базе ГЦКИ ВИАМ (г. Геленджик). Испытывались образцы с размерами 1×1×3 см. Экспонирование образцов проводилось в морской воде, а также под навесом и на открытом стенде под углом 45° в 10–15 м. от Черного моря. В качестве критериев оценки стойкости рассматривали изменение массосодержания и относительное изменение предела прочности при сжатии и изгибе после 12 месяцев экспонирования.

*Биологические методы исследований* включали в себя установление видового состава микроорганизмов, заселившихся на образцах и определение грибостойкости и фунгицидности.

*Метод отпечатков.* Метод отпечатков предусматривает непосредственный контакт плотной питательной среды с исследуемым объектом, при этом удается избежать ряда промежуточных операций, которые могут быть источниками дополнительных ошибок, и значительно упростить процедуру исследования. Существует множество вариантов техники выполнения отпечатков, например бактотест (бакпечатки). Чашки Петри заранее заполняют средой МПа, Чапека и пр. В закрытом виде они могут храниться в течение 4 суток. Для взятия отпечатка необходимо снять крышку и прижать поверхность среды к исследуемой поверхности. Затем крышку закрывают и инкубируют бактотест в термостате. Применение бакпечаток при санитарно-микробиологических исследованиях разрешено методическими указаниями МУК 4.2.016–94 «Применение метода отпечатков на «бактотесты» при санитарно-бактериологическом контроле на предприятиях общественного питания, торговли пищевыми продуктами в детских, дошкольных и лечебно-профилактических учреждениях». С поверхности крупных предметов на один бактотест берут 10 отпечатков, что соответствует площади 100 см<sup>2</sup>. При исследовании мелких предметов (чашки, ложки и т.п.) одним бактотестом исследуют 3 объекта. Для дифференцировки плесневых

грибов производится пересев выросших колоний на среду Чапека, а для дифференцировки дрожжеподобных грибов колонии пересевают на среду Сабуро.

*Метод изъятия проб.* Этот метод в большей степени использовался в данной работе. Зараженные образцы композита с размерами  $1 \times 1 \times 3$  см изымались с места экспонирования с соблюдением стерильности работ и доставлялись в лабораторию. Последующее определение количества и видового состава бактерий и плесневых грибов проводилось путем посева предварительно измельченных до порошкообразного состояния проб в объеме 10 мг шпателем на поверхность питательных сред (МПА и др.) или суспендированием весового количества материала в стерильном физиологическом растворе с последующим высевом определенного объема (0,1 мл) взвеси на питательную среду.

Для определения бактериальной контаминации чашки после посева инкубировали в течение 24 ч при температуре 22 и 37 °С. Результат учитывают путем прямого подсчета видимых невооруженным глазом колоний и выражают в КОЕ на 1 г пробы. С целью дифференцировки микробов-контаминантов на морфологические группы определяли культуральные типы колоний и по 2-3 колонии каждого типа окрашивали по Граму с последующей микроскопией. При необходимости выделяли чистые культуры бактерий и идентифицируют в соответствии с общепринятыми методиками. Для выделения плесневых грибов чашки инкубировали при 22 °С в течение 5 суток, после чего подсчитывают количество выросших колоний. В качестве основной среды для выделения плесневых грибов использовали МПА, руководствуясь тем, что: эта среда при 37 °С позволяет достаточно полно выращивать на ней носоглоточные микробы, сапрофиты воздуха, а также устанавливать основной видовой состав встречающихся в воздухе плесневых грибов. Чашки с посевами проб инкубировали первые 24 ч при 37 °С, последующие 72 ч – при 22 °С. Затем изучали микроморфологию колоний, подразделяя их на условные группы. По 10 штаммов из каждой группы грибов пересевали в пробирки со скошенным МПА для дальнейшего изучения. На следующем этапе готовили препараты из смеси спирта с глицерином и агаровыми блоками. Для окончательной идентификации

грибов использовали данные микологических справочников [28, 105, 183]. Для дифференцировки плесневых грибов производили пересев выросших колоний на среду Чапека, а для дифференцировки дрожжеподобных грибов колонии – на среду Сабуро.

*Метод определения грибостойкости и фунгицидности.* Испытания образцов полимерных композиционных материалов на грибостойкость и наличие фунгицидных свойств проводились в соответствии с ГОСТ 9049–91. В качестве тест-организмов использовались следующие виды микромицетов: *Aspergillus oryzae* (Ahiburg) Cohn, *Aspergillus niger* vgn Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Chaetomium globosum* Kunze, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium chrysogenum* Thom, *Penicillium cyclopium* Westling, *Trichoderma viride* Pcis, ex Fr. Испытания проводились двумя методами. Их сущность заключается в выдерживании материалов, зараженных спорами плесневых грибов, в оптимальных для их развития условиях с последующей оценкой грибостойкости и фунгицидности образцов. Методом 1 (без дополнительных источников углеродного и минерального питания) устанавливали, является ли материал питательной средой для микромицетов. Методом 3 (на твердой питательной среде Чапека – Докса) определяли наличие у материала фунгицидных свойств и влияние внешних загрязнений на его грибостойкость. Поверхность образцов заражали водной суспензией тест-грибов путем равномерного нанесения ее с помощью пульверизатора, после чего их помещали в чашки Петри и загружали в специальные камеры, работающие в режиме температуры  $(29 \pm 2)^\circ\text{C}$  и влажности свыше 90 %, и выдерживали в течение 14 дней. В каждую чашку помещали по одному образцу, причем все варианты исследовались на 5 образцах. Твердая питательная среда готовилась из следующих компонентов:  $\text{NaNO}_3$  – 2,0 г;  $\text{KCl}$  – 0,5 г;  $\text{MgSO}_4$  – 0,5 г;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 0,7 г;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – 0,3 г;  $\text{FeSO}_4$  – 0,01 г; сахароза – 30 г; агар – 20 г; вода дистиллированная – 1 л. В качестве характеристики для определения микробиологической стойкости материалов рассматривали их обрастаемость микроскопическими грибами, которую устанавливали спустя 14 суток с момента



начала эксперимента. Оценку грибостойкости изделий проводили по шестибальной шкале:

- 0 – при осмотре под микроскопом рост плесневых грибов не виден;
- 1 – при осмотре под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий в виде неветвящихся гиф;
- 2 – при осмотре под микроскопом виден мицелий в виде ветвящихся гиф, возможно спороношение;
- 3 – при осмотре невооруженным глазом рост грибов едва заметен, но отчетливо виден под микроскопом;
- 4 – при осмотре невооруженным глазом рост грибов отчетливо виден и покрывает до 25 % поверхности испытуемого образца;
- 5 – при осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих более 25 % поверхности.

Материал считается грибостойким, если получает оценку по методу 1, равную 0–2 балла, и обладает фунгицидными свойствами, если вокруг образца на питательной среде наблюдается зона отсутствия роста грибов или на поверхности и на краях образцов наблюдается рост грибов, оцениваемый в 0 и 1 баллом.

*Математические методы исследований.* При подборе составов многокомпонентных систем и разработке технологий их приготовления пользовались методами математического планирования эксперимента (ММПЭ) [174]. ММПЭ позволяет определить оптимальное значение свойств композиционного материала при значительном сокращении количества опытов. Были разработаны планы экспериментов, выбраны факторы и назначены уровни их варьирования. В результате обработки результатов эксперимента были получены уравнения регрессии и построены модели поверхностей отклика по исследуемым параметрам.

Были использованы 3 типа матриц – план Коно, состоящий из 9 опытов (таблица 2.1) и симплекс-решетчатый план Шеффе, состоящий из 10 опытов (таблица 2.2), комплексный симметричный трёхуровневый план третьего порядка на кубе с количеством опытов равным 13 (таблица 2.3).

Таблица 2.1 – План Коно второго порядка.

<i>N n/n</i>	$x_1$	$x_2$	$y$	<i>N n/n</i>	$x_1$	$x_2$	$y$
1	+1	+1	$y_1$	6	+1	0	$y_6$
2	-1	+1	$y_2$	7	0	-1	$y_7$
3	+1	-1	$y_3$	8	0	+1	$y_8$
4	-1	-1	$y_4$	9	0	0	$y_9$
5	-1	0	$y_5$				

Таблица 2.2 – Симплекс-решетчатый план третьего порядка для трехкомпонентной смеси.

<i>Nn/n</i>	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y$	<i>Nn/n</i>	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y$
1	1	0	0	$y_1$	6	0	2/3	1/3	$y_{223}$
2	0	1	0	$y_2$	7	0	1/3	2/3	$y_{233}$
3	0	0	1	$y_3$	8	2/3	0	1/3	$y_{113}$
4	2/3	1/3	0	$y_{112}$	9	1/3	0	2/3	$y_{133}$
5	1/3	2/3	0	$y_{122}$	10	1/3	1/3	1/3	$y_{123}$

Таблица 2.3 – Комплексный симметричный трёхуровневый план третьего порядка на кубе с количеством опытов равным 13

<i>Nn/n</i>	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y$	<i>Nn/n</i>	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y$
1	0	+1	+1	$y_1$	8	+1	-1	0	$y_8$
2	+1	0	+1	$y_2$	9	-1	-1	0	$y_9$
3	-1	0	+1	$y_3$	10	0	+1	-1	$y_{10}$
4	0	-1	+1	$y_4$	11	+1	0	-1	$y_{11}$
5	+1	+1	0	$y_5$	12	-1	0	-1	$y_{12}$
6	-1	+1	0	$y_6$	13	0	-1	-1	$y_{13}$
7	0	0	0	$y_7$					

Математические модели по вышеприведенным матрицам описываются следующими уравнениями:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{22}x_2^2 + b_{112}x_1^2x_2 + b_{122}x_1x_2^2 + b_{1122}x_1^2x_2^2;$$

$$Y = n_1x_1 + n_2x_2 + n_3x_3 + n_{122}x_1x_2 + n_{133}x_1x_3 + n_{233}x_2x_3 + n_{112}x_1x_2(x_1 - x_2) + n_{113}x_1x_3(x_1 - x_3) + n_{233}x_2x_3(x_2 - x_3) + n_{123}x_1x_2x_3;$$

$$Y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{12} \cdot x_1x_2 + b_{13} \cdot x_1x_3 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{23} \cdot x_2x_3 + b_{33} \cdot x_3^2;$$

Для получения достоверных данных, проводилась статистическая

обработка результатов эксперимента с использованием известных формул [14, 15, 57]:

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n x_i / n ; \quad (2.14)$$

$$S_i^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n ; \quad (2.15)$$

$$S_{\text{восп}} = \sqrt{S_{\text{восп}}^2} , \quad (2.16)$$

где  $X$  – среднее арифметическое;  $x_i$  – численное значение результатов опытов;  $n$  – количество опытов,  $S_{\text{восп}}$  – ошибка опыта,  $S_i$  – выборочная дисперсия,  $S_{\text{восп}}^2$  – дисперсия воспроизводимости.

Статистическая обработка и построение графиков выполнялись с применением программного комплекса «Фактор», разработанного на кафедре строительных материалов и технологий МГУ им. Н. П. Огарева.

#### 2.4. Выводы по главе

1. Сформулированы основные цель и задачи исследований диссертационной работы.
2. Рассмотрены основные свойства применяемых материалов.
3. Указаны применяемые в работе современные механические, физические, химические, биологические и математические методы исследований.

## ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРНЫХ КОМПОЗИТОВ

### 3.1. Упругопрочностные свойства ненаполненных полиэфирных компози́тов

Из обзорной главы следует, что механические свойства полимерных материалов оцениваются множеством показателей, которые устанавливаются с помощью различных методов испытаний и разнообразной аппаратуры. Полученные характеристики используются при разработке новых материалов, изделий и проведении конструкторских расчетов.

Важным является установление зависимостей между напряжениями и деформациями. При действии внешней нагрузки образцы подвергаются деформированию в направлении приложенных к ним сил. При действии постоянных усилий происходит их деформирование, скорость которого постепенно снижается во времени. При снятии нагрузки происходит постепенное восстановление размеров, которые, однако, не возвращаются к первоначальным значениям. В общем случае поведение полимерных материалов при нагружении, характеризуется одновременным протеканием трех видов деформаций:

$$\varepsilon = \varepsilon_y + \varepsilon_э + \varepsilon_в,$$

где  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_y$ ,  $\varepsilon_э$ ,  $\varepsilon_в$ , – соответственно общая, упругая, высокоэластичная, пластичная (вязкая) деформации. Точное определение данных деформаций является затруднительным, однако для практических целей их значения всегда являются необходимым условием. При инженерной оценке материалов и конструкторских расчетах используют следующий комплекс характеристик: плотность, прочность, модуль упругости, модуль деформации, деформация при сжатии, деформация при разрушении и т.д. Значительный интерес представляют также характеристики материалов на их поверхности: твердость, пластичность, вязко-упругость и т.д. Например, известно, что от вязкости, вязкоупругости, пластичности полимеров и их композиций зависят, кроме прочностных показателей, акустические и другие

характеристики, которые могут изменяться в широком диапазоне измерений, в зависимости от количественного содержания компонентов отверждающей системы и различных добавок, в том числе дисперсных и волокнистых наполнителей. В данном разделе диссертации и в последующих разделах главы 3 рассматриваются различные типы материалов.

В данном разделе приведены результаты исследования по установлению влияния количественного содержания компонентов отверждающей системы на упругопрочностные свойства композитов, изготовленных на основе полиэфирной смолы марки ПН-609-21М. В качестве компонентов отверждающей системы использовали: отвердитель Бутанокс М50 и ускоритель УНК-2 (основные сведения по данным компонентам приведены во второй главе).

Исследования проведены с применением методов математического планирования эксперимента. Для установления зависимостей изменения свойств матричных составов на основе полиэфирной смолы от содержания составляющих компонентов был применен комплексный симметричный двухфакторный трехуровневый план Коно с количеством опытов равным 9 (табл. 3.1). В качестве факторов варьирования рассматривались содержание отвердителя ( $X_1$ ) и ускорителя твердения ( $X_2$ ). Уровни варьирования факторов были приняты следующими: 0,75, 1,21, 1,7 % – по количеству ускорителя, 0,94, 1,7, 2,6 % – по количеству отвердителя. Оптимизируемыми параметрами служили прочность композитов на сжатие, осевое растяжение, растяжение при изгибе, модули упругости при растяжении и при сжатии, относительная деформация при сжатии и растяжении, предельное удлинение [115]. Для проведения исследования была изготовлена серия образцов по 5 штук в каждом опыте. При изготовлении составов добавление каждого компонента отверждающей системы в ненасыщенную полиэфирную смолу ПН-609-21М осуществлялось в работающий смеситель постепенно. После тщательного перемешивания смесь заливалась в формы. После суток твердения формы распалубливались, а полученные образцы подвергались термообработке в сушильном шкафу при температуре 80 °С в

течение 6 часов. Полученные результаты физико-механических свойств полимерных композитов приведены в таблице 3.1.

Статистическая обработка результатов эксперимента, позволила получить уравнения регрессии, характеризующие изменение оптимизируемых параметров от факторов варьирования:

$$R_{сж} = 166,30 - 9,85 \cdot X_1 - 1,35 \cdot X_2 - 25,15 \cdot X_1^2 - 2,25 \cdot X_1 X_2 - 12,65 \cdot X_2^2 + \quad (3.1)$$

$$+ 7,45 \cdot X_1^2 X_2 + 14,60 \cdot X_1 X_2^2 + 22,90 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (\text{предела прочности при сжатии});$$

$$R_{и} = 111,00 - 0,05 \cdot X_1 - 3,45 \cdot X_2 - 17,65 \cdot X_1^2 + 4,70 \cdot X_1 X_2 - 18,45 \cdot X_2^2 + \quad (3.2)$$

$$+ 4,65 \cdot X_1^2 X_2 + 14,80 \cdot X_1 X_2^2 + 11,95 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (\text{предела прочности при изгибе});$$

$$R_{с} = 23,60 - 1,45 \cdot X_1 + 0,15 \cdot X_2 + 9,05 \cdot X_1^2 - 1,05 \cdot X_1 X_2 + 7,15 \cdot X_2^2 - 2,30 \cdot X_1^2 X_2 - \quad (3.3)$$

$$- 5,20 \cdot X_1 X_2^2 - 13,45 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (\text{предела прочности при растяжении});$$

$$E_{сж} = 1520,0 - 32,5 \cdot X_1 - 157,0 \cdot X_2 - 322,5 \cdot X_1^2 - 10,5 \cdot X_1 X_2 - 198,0 \cdot X_2^2 + 215,0 \cdot X_1^2 X_2 + \quad (3.4)$$

$$+ 215,0 \cdot X_1^2 X_2 + 135,5 \cdot X_1 X_2^2 + 310,0 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (\text{модуля упругости при сжатии});$$

$$E_{с} = 2140,0 + 35,5 \cdot X_1 - 61,5 \cdot X_2 + 302,5 \cdot X_1^2 + 86,5 \cdot X_1 X_2 + 368,5 \cdot X_2^2 - 33,5 \cdot X_1^2 X_2 - \quad (3.5)$$

$$- 151,0 \cdot X_1 X_2^2 - 442,0 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (\text{модуля упругости при растяжении});$$

$$\varepsilon_{сж} = 2,930 - 1,35 \cdot X_1 - 0,150 \cdot X_2 + 0,420 \cdot X_1^2 - 0,212 \cdot X_1 X_2 - 0,250 \cdot X_2^2 - 0,487 \cdot X_1^2 X_2 + \quad (3.6)$$

$$+ 1,162 \cdot X_1 X_2^2 - 0,263 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (\text{относительной деформации при сжатии});$$

$$\varepsilon_{с} = 0,140 - 0,045 \cdot X_1 - 0,005 \cdot X_2 + 0,045 \cdot X_1^2 - 0,032 \cdot X_1 X_2 + 0,065 \cdot X_2^2 - 0,037 \cdot X_1^2 X_2 - \quad (3.7)$$

$$- 0,037 \cdot X_1^2 X_2 + 0,033 \cdot X_1 X_2^2 - 0,092 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (\text{относительной деформации при растяжении});$$

$$\varepsilon'_{с} = 2,730 + 0,070 \cdot X_1 + 0,115 \cdot X_2 + 2,370 \cdot X_1^2 - 0,200 \cdot X_1 X_2 + 1,685 \cdot X_2^2 - \quad (3.8)$$

$$- 0,255 \cdot X_1^2 X_2 - 1,070 \cdot X_1 X_2^2 - 3,475 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (\text{предельной деформации}).$$

Анализ уравнений регрессии показывает, что в ненаполненных составах количественное содержание инициатора и ускорителя отверждения, при которых происходит повышение показателей, исследуемых параметров, лежит в зоне интервала между уровнями «1» и «0» по обоим факторам. Выбор количества компонентов полимерных композиций удобно осуществлять по графикам, с этой целью по уравнениям регрессии были построены графические зависимости (рисунок 3.1 а), показывающие влияние инициатора и ускорителя отверждения на упругопрочностные свойства отвержденной смолы.

Таблица 3.1 – Матрица планирования, рабочая матрица и результаты испытаний

№ опыта	Матрица планирования		Рабочая матрица		Предел прочности, МПа			Модуль упругости, МПа		Относительная деформация, %		Пределная деформация %
	$X_1$	$X_2$	Бутанокс М50, мас. ч.	УНК-2, мас. ч.	$R_{сж}$	$R_{и}$	$R_s$	$E_{сж}$	$E_s$	$\epsilon_{сж}$	$\epsilon_s$	
1	+1	+1	2,60	1,70	160,0	107,5	16,5	1 460	2 245	1,8	0,07	1,97
2	-1	+1	0,94	1,70	155,0	68,6	31,9	1 275	2 303	2,6	0,16	4,37
3	+1	-1	2,60	0,75	152,3	95,7	22,9	1 365	2 262	3,5	0,22	2,65
4	-1	-1	0,94	0,75	138,3	75,6	34,1	1 138	2 666	3,45	0,18	4,25
5	-1	0	0,94	1,21	151,0	91,4	34,1	1 230	2 407	4,7	0,23	5,03
6	+1	0	2,60	1,21	131,3	91,3	31,2	1 165	2 478	2,0	0,14	5,17
7	0	-1	1,77	0,75	155,0	96,0	30,6	1 479	2 570	2,83	0,21	4,3
8	0	+1	1,77	1,70	152,3	89,1	30,9	1 390	2 447	2,53	0,20	4,53
9	0	0	1,77	1,21	166,3	111,0	23,6	1 520	2 140	2,93	0,14	2,73

Из анализа графика (рисунок 3.1 а) следует, что оптимальное содержание отвердителя для составов с наибольшим пределом прочности при сжатии (166 МПа) лежит в пределах от 1,49 до 1,77 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. При этом количественное содержание нафтената кобальта варьируется в более широких пределах: от 1,07 до 1,33 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. При увеличении, а равно как и при уменьшении содержания компонентов отверждающей системы от уровней Бутанокса М50 – 1,15–1,98 мас. ч., УНК-2 – 1,07–1,33 мас. ч. снижается предел прочности при сжатии. Состав с пониженным содержанием компонентов отверждающей системы – Бутанокс М50 – 0,94 мас. ч. и УНК-2 – 0,75 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы – характеризуется самым низким прочностным показателем среди исследованных материалов ( $R_{сж}=138$  МПа).

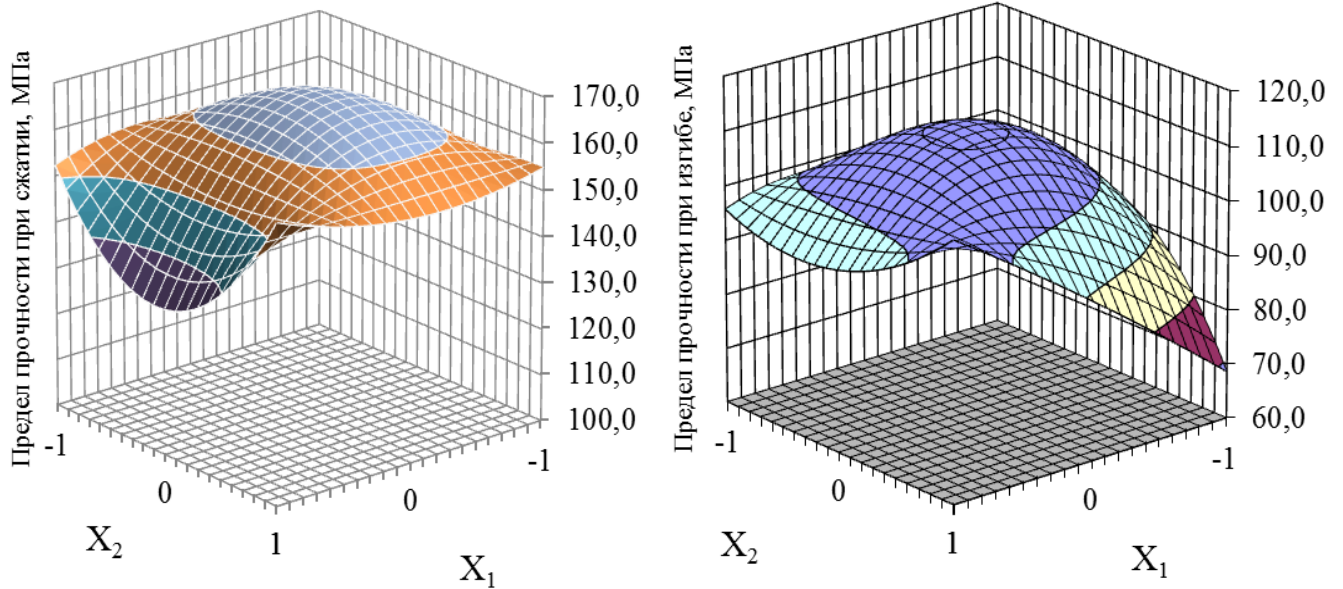
Анализируя графическую зависимость приведенную на рисунке 3.1 б, можно сказать, что предел прочности при изгибе исследуемых полиэфирных композитов принимает значения в пределах от 68,6 до 111,0 МПа. Для большинства соотношений компонентов отверждающей системы минимальные значения прочности при изгибе наблюдаются при содержании УНК-2 и Бутанокса М50 в количествах соответственно 0,75 и 0,94 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы.

Наибольшее значение предела прочности при растяжении характерно для состава со следующим содержанием компонентов отверждающей системы: Бутанокс М50 в количестве 0,94 мас. ч., УНК-2 – 0,75 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Совместное рассмотрение графиков (рисунки 3,1 а и 3,1 б) показывает, что составы с наиболее высокими прочностными характеристиками при сжатии обладают несколько пониженным значением показателя прочности при растяжении.

Рисунок 3.2 показывает, что модуль упругости отвержденных полиэфирных композитов принимает максимальное значение при содержании Бутанокса М50– 1,77 мас. ч. и УНК-2– 1,21 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Изменение данного показателя в зависимости от содержания компонентов отверждающей системы происходит в незначительных пределах: от 1 138 до 1 520 МПа. Следует

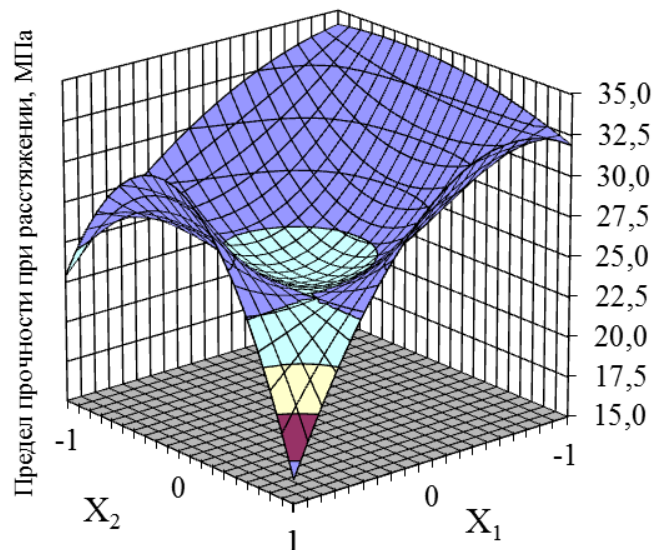


отметить, что более значительное влияние на модуль упругости при сжатии оказывает содержание ускорителя отверждения.



а

б



в

Рисунок 3.1 – Влияние содержания компонентов отверждающей системы (Бутанокса М50 ( $X_1$ ) и УНК-2 ( $X_2$ )) на предел прочности при сжатии (а), предел прочности при изгибе (б), предел прочности при растяжении (в) полимерных композитов

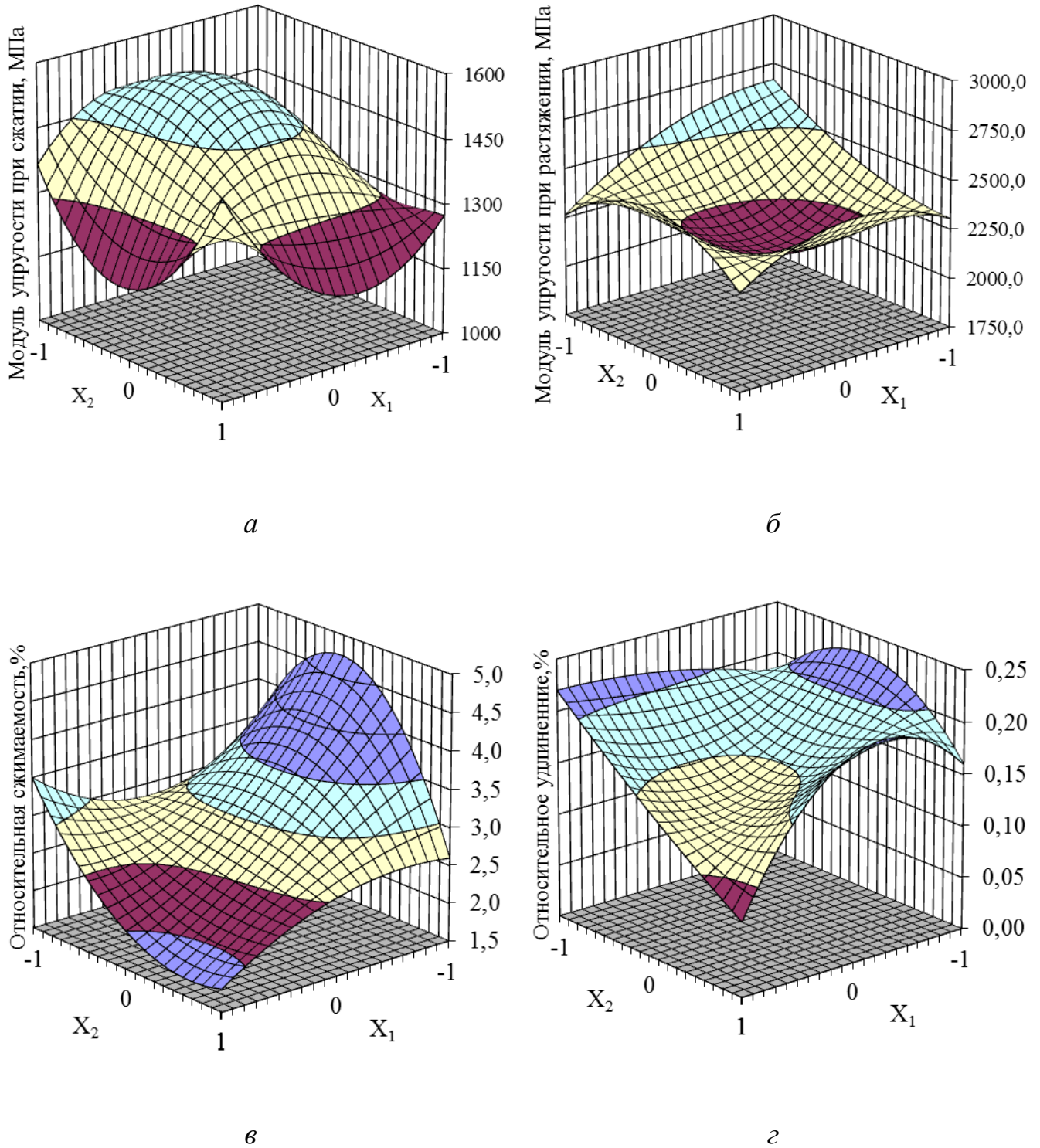


Рисунок 3.2 – Влияние содержания компонентов отверждающей системы (Бутанокса М50 ( $X_1$ ) и УНК-2 ( $X_2$ )) на модуль упругости при сжатии (*a*), при растяжении (*б*), относительную сжимаемость (*в*), относительное удлинение (*г*) полимерных композитов

Изменение модуля упругости при растяжении (рисунок 3.2 б) варьируется в пределах от 2 140 до 2 666 МПа, при этом максимальные значения показателя достигаются при содержании Бутанокса М50 0,94 мас. ч. УНК-2 0,75 мас. ч. на 100 мас.ч. смолы, а наименьшее значение – при 2,6 и 1,7 мас. ч. соответственно. Анализ полученных результатов показывает, что на исследуемый показатель оказывает более сильное воздействие количественное содержание ускорителя отверждения.

Из анализа графиков, приведенных на рисунке 3.2 в следует, что показатели относительной сжимаемости исследованных составов лежат в интервале от 1,8 до 4,7 %. Так, наименьшая деформация в упругой зоне свойственна составам с максимальным содержанием как ускорителя, так и инициатора отверждения. Статистическая обработка результатов эксперимента показывает, что наибольшее влияние на данный параметр оказывает именно инициатор отверждения. Характерно, что нижний предел данного параметра свойствен составу с наибольшим содержанием как отвердителя – 2,6 %, так и ускорителя – 1,7 %.

Рассмотрение графической зависимости (рисунок 3.2 г) показывает, что интервал изменения, относительного удлинения при растяжении находится в пределах от 0,074 до 0,23 %. Минимальная растяжимость в упругой зоне работы материала характерна для состава с содержанием Бутанокса М50 2,6 мас. ч., УНК-2 – 1,21 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Если рассматривать характеристики остальных параметров для этого состава, то можно сделать вывод, что приведенное выше содержание компонентов иницирующей системы ведёт к снижению упругопрочностных характеристик отвержденной смолы при осевом растяжении.

Как было показано выше, для полимерных покрытий важным является знание упруговязких свойств на поверхности материалов. В этой связи нами проведены исследования по установлению изменения деформативных, упругопластических свойств и твердости полиэфирных композитов в зависимости от содержания компонентов иницирующей системы с помощью консистометра Гепплера. Разработанная авторами [99] методика позволяет получить

достоверные данные о следующих физико-механических свойствах полимерных композитов: твердости, модуле деформации, равновесном модуле упругости, условно-мгновенном модуле упругости, модуле высокоэластичности, коэффициенте пластической и высокоэластической вязкости. Матрица планирования и рабочая матрица представлены в таблице 3.1. Результаты эксперимента приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты испытаний

№ состава	$T$ , МПа	$E_d$ , МПа	$E_{ув}$ , МПа	$E_0$ , МПа	$E_{вэ}$ , МПа	$\eta_{пл}$ , ГПа·с	$\eta_{вэ}$ , ГПа·с
1	302,33	4510,84	5752,65	7204,83	31721,88	944,78	5678,22
2	301,85	4516,35	5493,14	7148,33	24322,45	913,32	4353,78
3	307,99	4635,89	5940,97	7318,76	33672,00	1015,19	6027,288
4	308,57	4564,89	6065,19	7501,95	33061,53	1105,55	5918,01
5	253,42	3463,98	4423,63	5711,44	19710,24	697,32	3528,13
6	310,94	5042,99	6154,06	7518,80	36592,70	1306,35	6550,09
7	318,99	4874,11	6355,41	7849,00	34443,35	1215,01	6165,36
8	286,49	4165,70	5302,12	7074,74	21629,90	2800,40	3871,75
9	324,83	5029,51	6469,43	8621,83	28938,16	1139,54	5179,93

Статистический анализ результатов эксперимента позволил получить регрессионные уравнения, характеризующие зависимости изменения оптимизируемых параметров от факторов варьирования:

$$T = 1,00 + 0,09 \cdot X_1 - 0,05 \cdot X_2 - 0,13 \cdot X_1^2 - 0,07 \cdot X_2^2 + 0,04 \cdot X_1^2 X_2 - 0,09 \cdot X_1 X_2^2 + 0,14 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (3.9)$$

(твердости);

$$E_d = 1,000 + 0,155 \cdot X_1 - 0,070 \cdot X_2 - 0,155 \cdot X_1^2 - 0,003 \cdot X_1 X_2 - 0,100 \cdot X_2^2 + 0,050 \cdot X_1^2 X_2 - 0,153 \cdot X_1 X_2^2 + 0,162 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (3.10)$$

(модуля деформации);

$$E_{ув} = 1,000 + 0,135 \cdot X_1 - 0,080 \cdot X_2 - 0,185 \cdot X_1^2 + 0,015 \cdot X_1 X_2 - 0,100 \cdot X_2^2 + 0,050 \cdot X_1^2 X_2 - 0,130 \cdot X_1 X_2^2 + 0,185 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (3.11)$$

(равновесного модуля упругости);

$$E_0 = 1,000 + 0,105 \cdot X_1 - 0,045 \cdot X_2 - 0,235 \cdot X_1^2 + 0,008 \cdot X_1 X_2 - 0,135 \cdot X_2^2 + 0,033 \cdot X_1^2 X_2 - 0,108 \cdot X_1 X_2^2 + 0,217 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (3.12)$$

(условно-мгновенного модуля упругости);

$$E_{вэ} = 0,790 + 0,230 \cdot X_1 - 0,175 \cdot X_2 - 0,020 \cdot X_1^2 + 0,112 \cdot X_1 X_2 - 0,025 \cdot X_2^2 + 0,167 \cdot X_1^2 X_2 - 0,237 \cdot X_1 X_2^2 + 0,027 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (3.13)$$

(модуля высокоэластичности);

$$\eta_{пл} = 0,810 + 0,215 \cdot X_1 + 0,065 \cdot X_2 - 0,095 \cdot X_1^2 + 0,023 \cdot X_1 X_2 + 0,125 \cdot X_2^2 - 0,113 \cdot X_1^2 X_2 - 0,228 \cdot X_1 X_2^2 - 0,133 \cdot X_1^2 X_2^2 \quad (3.16)$$

(коэффициента пластической вязкости);

$$\eta_{вэ} = 0,790 + 0,230 \cdot X_1 - 0,175 \cdot X_2 - 0,020 \cdot X_1^2 + 0,047 \cdot X_1 X_2 - 0,025 \cdot X_2^2 + 0,102 \cdot X_1^2 X_2 - (3.17) \\ - 0,173 \cdot X_1 X_2^2 + 0,092 \cdot X_1^2 X_2^2 \text{ (коэффициента высокоэластической вязкости).}$$

По уравнениям регрессии были построены графические зависимости (рисунок 3.3), показывающие влияние инициатора и ускорителя отверждения на вязко-упругие свойства на поверхности образцов отвержденного вяжущего.

Анализируя графические зависимости по показателю твердости, можно сказать, что максимальное значение данного свойства композита достигается при содержании УНК-2 – 1,21 мас. ч., а Бутанокса М50 – 1,77 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Из анализа рисунка 3.3 а, следует, что увеличение количественного содержания ускорителя отверждения, выше среднего уровня, обуславливает снижение рассматриваемого параметра, а уменьшение содержания отвердителя ниже среднего уровня приводит еще к более сильному снижению показателя твердости. Минимальное значение твердости выявлено у состава, содержащего 0,94 мас. ч. УНК-2 Бутанокса М50 и 1,21 мас. ч. УНК-2 на 100 мас. ч. смолы.

Из анализа графика, приведенного на рисунке 3.3 б следует, что оптимальное содержание отвердителя для составов с наибольшим модулем деформации лежит в пределах от 1,7 до 2,6 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Количественное содержание нафтената кобальта, при котором достигаются максимальные значения показателя, находится в интервале варьирования: от 0,8 до 1,33 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Уменьшение содержания отвердителя ниже 1,33 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы ведет к более значительному снижению данного параметра, чем увеличение содержания УНК-2. Такой же характер изменения свойственен для показателя равновесного модуля упругости, который учитывает как пластическую так и упругую деформацию.

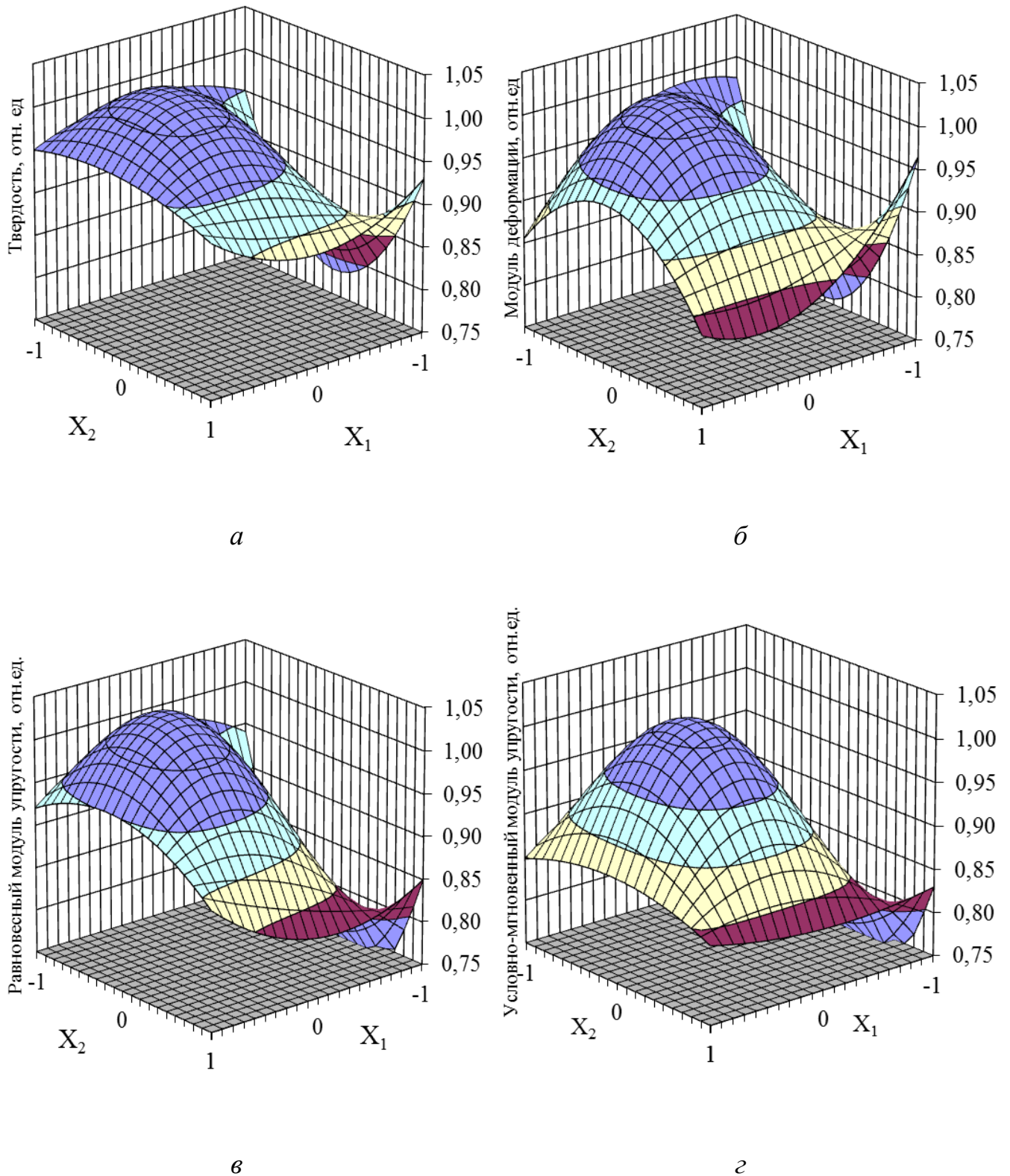


Рисунок 3.3 – Влияние содержания компонентов отверждающей системы (Бутанокса М50 ( $X_1$ ) и УНК-2 ( $X_2$ )) на твердость (*a*), модуль деформации (*б*), равновесный модуль упругости (*в*), условно-мгновенный модуль упругости (*г*) на поверхности образцов полимерных композитов

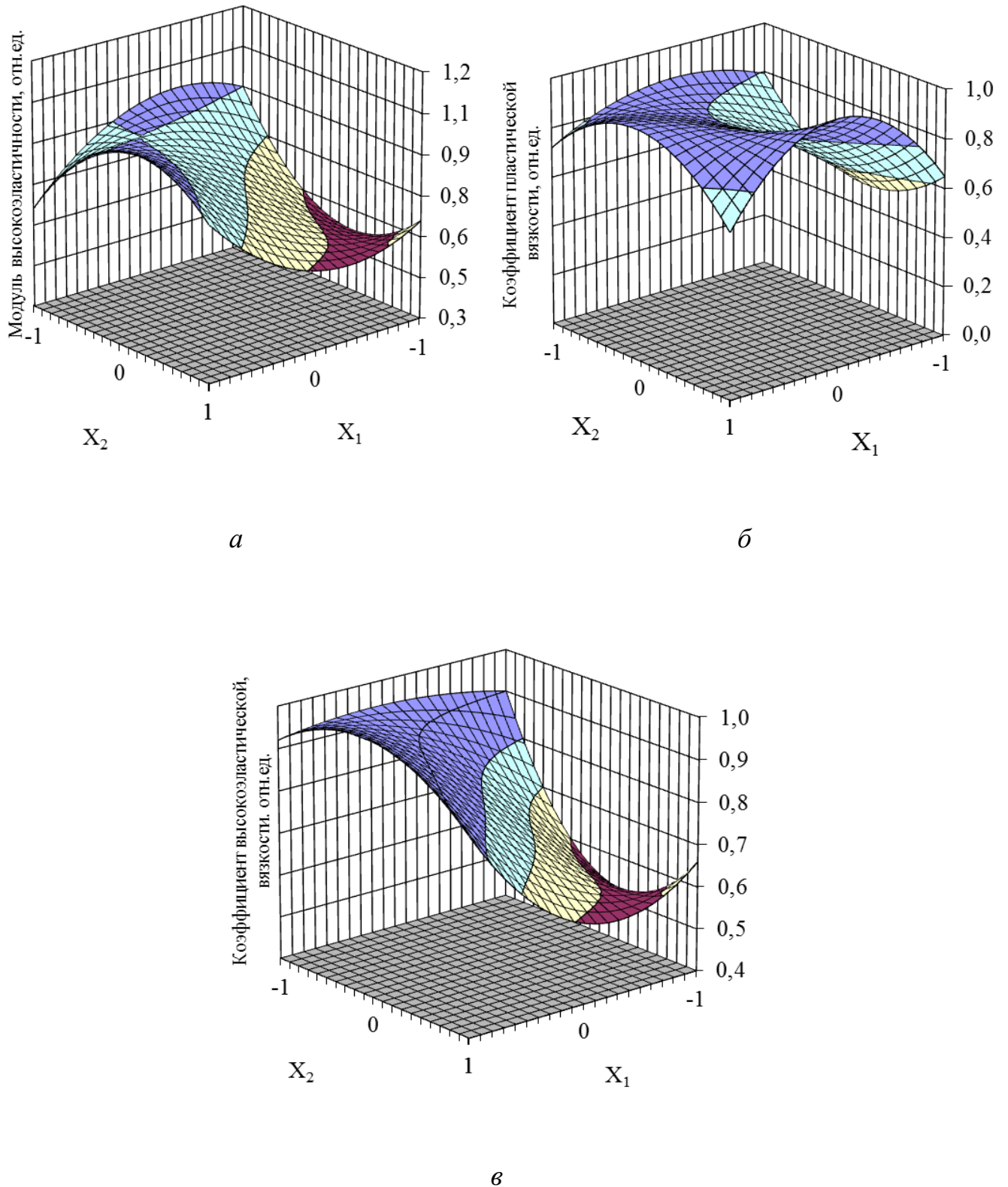


Рисунок 3.4 – Влияние содержания компонентов отверждающей системы (Бутанокса М50 ( $X_1$ ) и УНК-2 ( $X_2$ )) на модуль высокоэластичности (*a*), коэффициент пластической вязкости (*б*), коэффициент высокоэластической вязкости (*в*) на поверхности образцов полимерных композитов

Анализируя графическую зависимость изменения условно-мгновенного модуля упругости исследованных полиэфирных композитов, приведенную на рисунке 3.3 з, можно сказать, что данный параметр имеет разницу в полученных значениях до 30 %. Минимальное значение этого показателя характерно для состава с содержанием УНК-2 1,21 мас. ч., Бутанокса М50 – 0,94 мас. ч., а максимальное – у состава №9 с содержанием отвердителя 1,77 мас. ч. и ускорителя отверждения 1,21 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы.

Наибольшие значения коэффициента высокоэластической вязкости достигаются при минимальной концентрации нафтената кобальта и максимальной – Бутанокса М50, соответственно 0,75 и 2,6 мас. ч на 100 мас. ч. смолы. При этом влияние на процесс изменения этого показателя оказывает УНК-2. Так при максимуме содержания ускорителя указанное свойство снижается.

Анализ графической зависимости, приведенной на рисунке 3.4 б, показывает, что в зависимости от содержания компонентов отверждающей системы изменение коэффициента пластической вязкости имеет аналогичный характер, как и изменение модуля высокоэластичности. Можно отметить, что во всем диапазоне варьирования содержания ускорителя отверждения рассматриваемый параметр практически не изменяет своего числового значения. Наибольшее значение исследуемого показателя характерно для состава с содержанием Бутанокса М50 1,77 мас. ч., УНК-2 – 1,7 мас.ч. на 100 мас. ч. вяжущего.

Полученные результаты эксперимента позволяют сделать вывод, что на изменение «работы» материала в упругой зоне до так называемого предела текучести оказывают совместное влияние оба компонента инициирующей системы. Наилучшее соотношение компонентов отверждающей системы находится вблизи нулевого уровня обоих факторов, что видимо, связано с наиболее оптимальной температурой отверждения полиэфирной композиции, так как разложение перекиси, при термическом воздействии на нее сопровождается образованием свободных радикалов, ускоряющих полимеризацию [138]. Из



результатов изменения, в сторону уменьшения, твердости видим, что именно при малой концентрации перекиси происходит это явление, из чего следует вывод, что протекает достаточно медленная реакция окисления  $\text{CO}^{2+}$ , вследствие этого получается недоотверждения структура полимера.

Таким образом, с помощью методов математического планирования эксперимента проведена оптимизация содержания двухкомпонентной иницирующей системы, состоящей из Бутанокса М50 и нафтената кобальта в составе композитов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-609-21М. При этом выявлены особенности изменения упруго-прочностных свойств поверхности образцов полимерных композитов. Полученные результаты можно использовать в практике для изготовления композиционных материалов с требуемыми упруго-прочностными свойствами.

### **3.2. Исследование влияния пигментов и наполнителей на прочностные свойства полиэфирных композитов**

Значительное влияние на свойства полимерных композитов оказывают дисперсные порошки различного типа. В композиционных материалах общестроительного назначения в качестве таковых, как правило, используют пигменты и тонкодисперсные наполнители.

С целью определения влияния вида тонкодисперсных порошков на физико-механические характеристики и выявления рациональных составов полиэфирных композитов, были проведены экспериментальные исследования. В качестве дисперсных добавок к полимерному связующему применялись микрокальцит и портландцемент с разной степенью наполнения, а также различного вида пигменты (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Составы для испытаний

Наименование компонента	Составы композитов в мас. ч.												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Полиэфирная смола ПН-609-21М	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Буганокс М50	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77
УНК-2	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21
Портландцемент	160	130	100	70									
Микрокальцит					160	130	100	70					
Коричневый ж/о Ferpen НМ-470									27,3				
Черный S722										16,7			
Желтый ж/о											25		
Красный ж/о												29,5	
Коричневый ж/о													33,9

Важное значение имеет установление прочностных характеристик материалов декоративного назначения. Для этого на первом этапе эксперимента были проведены исследования по установлению влияния различного вида пигментов на свойства полиэфирных композитов. При проведении испытаний рассматривались составы со следующими видами пигментов: коричневый ж/о, Ferpen НМ-470, черный S722, желтый ж/о, красный ж/о, коричневый ж/о. Содержание пигментов в композициях выбрано с учетом обеспечения показателя укрывистости композициями. Прочностные показатели лакокрасочных материалов на полиэфирной смоле с различными пигментами (составы приведены в таблице 3.3) представлены на рисунке 3.5.

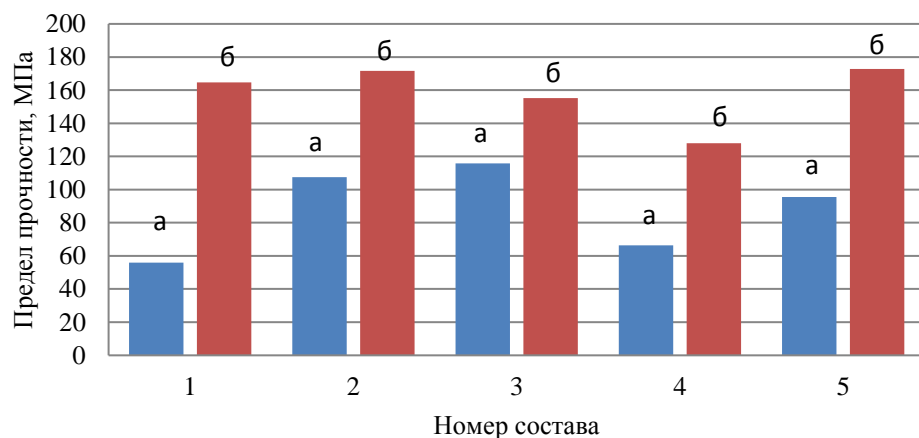
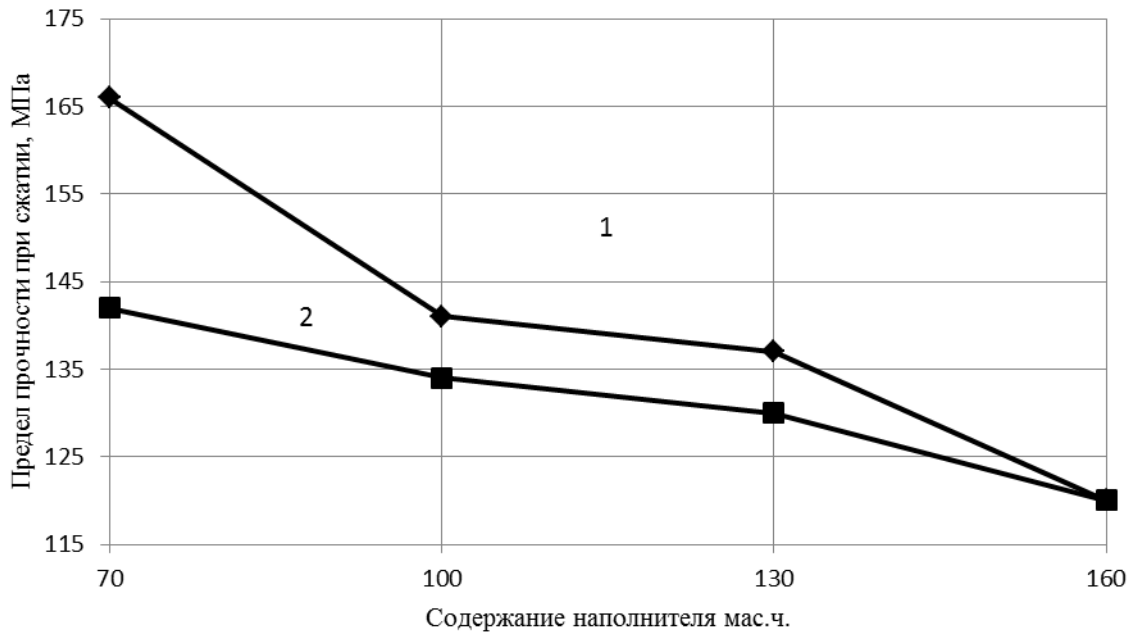


Рисунок 3.5 – Зависимости изменения предела прочности при сжатии (а) и при изгибе (б) полиэфирных композитов от вида пигмента: 1 – Ferpen НМ-470; 2 – черный S722; 3 – желтый ж/о; 4 – красный ж/о; 5 – коричневый ж/о.

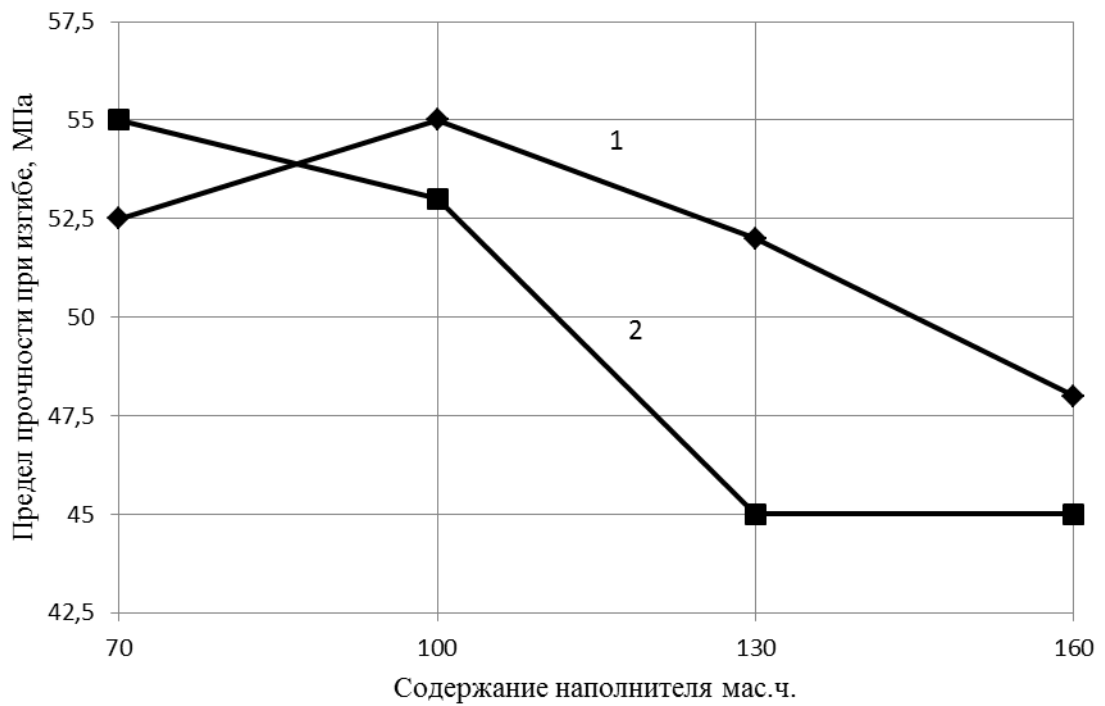
Из результатов исследований (см. рисунок 3.5) видно, что наибольшей прочностью при изгибе обладает состав, наполненный пигментом желтым ж/о ( $R_{из} = 116$  МПа). Низкие результаты по этому показателю наблюдаются у композитов с пигментом коричневым железистоокисным (состав № 1), что обусловлено большим его содержанием в составе материала. Полиэфирные композиты при введении пигментов коричневых ж/о и черного ж/о (составы № 1, 2, 5) обладают наибольшей прочностью при сжатии (более 166 МПа).

На втором этапе исследований проведены испытания составов с наполнителями, результаты которых приведены на рисунке 3.6.

Анализ рисунка 3.6 *а* показывает, что увеличение содержания наполнителя—мраморной муки (микрокальцита) более 130 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы приводит к снижению предела прочности при сжатии. В то же время уменьшение его количества обуславливает резкое увеличение данного параметра. Такой же характер изменений у составов, наполненных портландцементом. В интервале содержания от 100 до 130 мас. ч. у составов с микрокальцитом и портландцементом данная характеристика изменяется незначительно. Анализ графика (рисунок 3.6 *б*) свидетельствует о том, что в диапазоне наполнения от 100 до 130 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы происходит резкое уменьшение прочности при изгибе (на 25 %) полиэфирных композитов, наполненных мраморным порошком. После прохождения порога в 130 мас. ч. смолы изменения исследуемого параметра не происходит. Важно отметить, что изменение предела прочности при изгибе после прохождения первого порога наполнения портландцементом диаметрально противоположное – происходит увеличение этого показателя практически на ту же величину, что и у композитов, наполненных микрокальцитом.



а)



б)

Рисунок 3.6 – Зависимости изменения предела прочности при сжатии (а) и при изгибе (б), полиэфирных композитов от количественного содержания наполнителя: 1 – портландцемент; 2 – мраморная мука.

Улучшение физико-механических и эксплуатационных свойств композиционных строительных материалов осуществляется различными методами, одним из которых является применение специально подобранных наполнителей и заполнителей. Наполнители различной природы и зернового состава позволяют целенаправленно регулировать структуру и свойства композиционных строительных материалов [11, 111, 80, 107, 159]. К пропиточным полимерным композициям, содержащим наполнители и заполнители, предъявляется требование нерасслаиваемости. В случае, если плотность наполнителя больше плотности связующего, частицы первого могут оседать. Для того чтобы наполнители находились в связующем во взвешенном состоянии, оно должно обладать некоторой структурной прочностью, или частицы наполнителя и заполнителя должны иметь необходимую крупность, придающую композиции свойства устойчивой суспензии [113].

Цель исследований состояла в подборе оптимального гранулометрического состава кварцевого наполнителя для получения нерасслаиваемых полиэфирных композиций и композитов на их основе с низким расходом связующего, пригодных для изготовления каркасных композитов.

При выполнении исследований в качестве связующего использовалась смола марки ПН-609-21М. Наполнителем служил кварцевый песок Смольнинского месторождения Республики Мордовия следующих фракций (мм): 0,315–0,63, 0,16–0,315, 0,08–0,16.

Задача подбора оптимального гранулометрического состава наполнителя решалась с помощью математических методов исследований. Для оптимизации высоконаполненных составов использовали симплекс-решетчатый план Шеффе. В рабочей матрице планирования эксперимента весовая доля каждой из трех фракций наполнителя принималась за контролируруемую переменную (фактор варьирования):  $X_1$  – фракция 0,315–0,63,  $X_2$  – фракция 0,16–0,315,  $X_3$  – фракция 0,08–0,16 мм. Количество связующего принималось из условия требуемой вязкости композиции, обеспечивающей качественную пропитку каркаса из зерен наполнителя. План эксперимента приведен в таблице 3.4.

В качестве оптимизируемых параметров рассматривались соотношение по массе полимер–наполнитель (П/Н), средняя плотность,  $\rho_0$ , а также прочность при изгибе  $R_{изг}$  и сжатии  $R_{сж}$  образцов, полученных из композиций полиэфирного связующего и наполнителя. Результаты эксперимента приведены в таблице 3.4.

По результатам статистической обработки результатов эксперимента были получены уравнения регрессии в виде полинома 3-го порядка для трехкомпонентной смеси наполнителей, характеризующие изменение оптимизируемых параметров:

$$R_{сж} = 75,5 \cdot X_1 + 88,3 \cdot X_2 + 98,8 \cdot X_3 + 29,025 \cdot X_1 \cdot X_2 + 8,100 \cdot X_1 \cdot X_3 - 8,775 \cdot X_2 \cdot X_3 + 52,425 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2) + 24,75 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3) - 18,225 \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (X_1 - X_3) - 110,236 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3; \quad (3.16)$$

$$R_{изг} = 0,586 \cdot X_1 + 0,525 \cdot X_2 + 0,498 \cdot X_3 - 0,041 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,46 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,308 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,009 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2) - 0,245 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3) - 0,061 \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (X_1 - X_3) + 0,373 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3. \quad (3.17)$$

$$\rho_0 = 21,3 \cdot X_1 + 26,9 \cdot X_2 + 29,2 \cdot X_3 + 6,075 \cdot X_1 \cdot X_2 - 3,825 \cdot X_1 \cdot X_3 + 9,9 \cdot X_2 \cdot X_3 - 4,275 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2) - 1,125 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3) + 13,950 \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (X_1 - X_3) + 36,45 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3; \quad (3.18)$$

$$П / Н = 0,586 \cdot X_1 + 0,525 \cdot X_2 + 0,498 \cdot X_3 - 0,040 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,465 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,308 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,009 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2) - 0,245 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3) - 0,060 \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (X_1 - X_3) - 0,373 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3. \quad (3.19)$$

На рисунке 3.7 представлены графические зависимости оптимизируемых параметров композитов от соотношения факторов варьирования, полученные по уравнениям регрессии.

Из анализа графических зависимостей оптимизируемых параметров композитов от соотношения фракций наполнителя сделан ряд выводов по изменению физико-технических свойств исследованных составов высоконаполненных композитов с низким расходом связующего.

Таблица 3.4 – Матрица планирования и результаты эксперимента

Номер состава	Содержание наполнителя, фракции			отношение полимер – наполнитель	R <sub>сж</sub> , МПа	R <sub>изг</sub> , МПа	Средняя плотность, ρ <sub>0</sub> , т/м <sup>3</sup>
	0,315-0,63 мм, %	0,16-0,315 мм, %	0,08-0,16 мм, %				
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>				
1	100	0	0	0,586	75,5	21,3	1,843
2	0	100	0	0,525	88,3	26,9	1,850
3	0	0	100	0,498	98,8	29,2	1,850
4	33,3	66,7	0	0,537	86,6	26,7	1,830
5	33,3	0	66,7	0,442	91,0	25,8	1,895
6	0	33,3	66,7	0,443	94,7	29,6	1,881
7	66,7	33,3	0	0,556	90,1	24,2	1,819
8	66,7	0	33,3	0,435	86,9	23,0	1,896
9	0	66,7	33,3	0,443	88,5	30,9	1,850
10	33,3	33,3	33,3	0,432	86,6	28,5	1,860

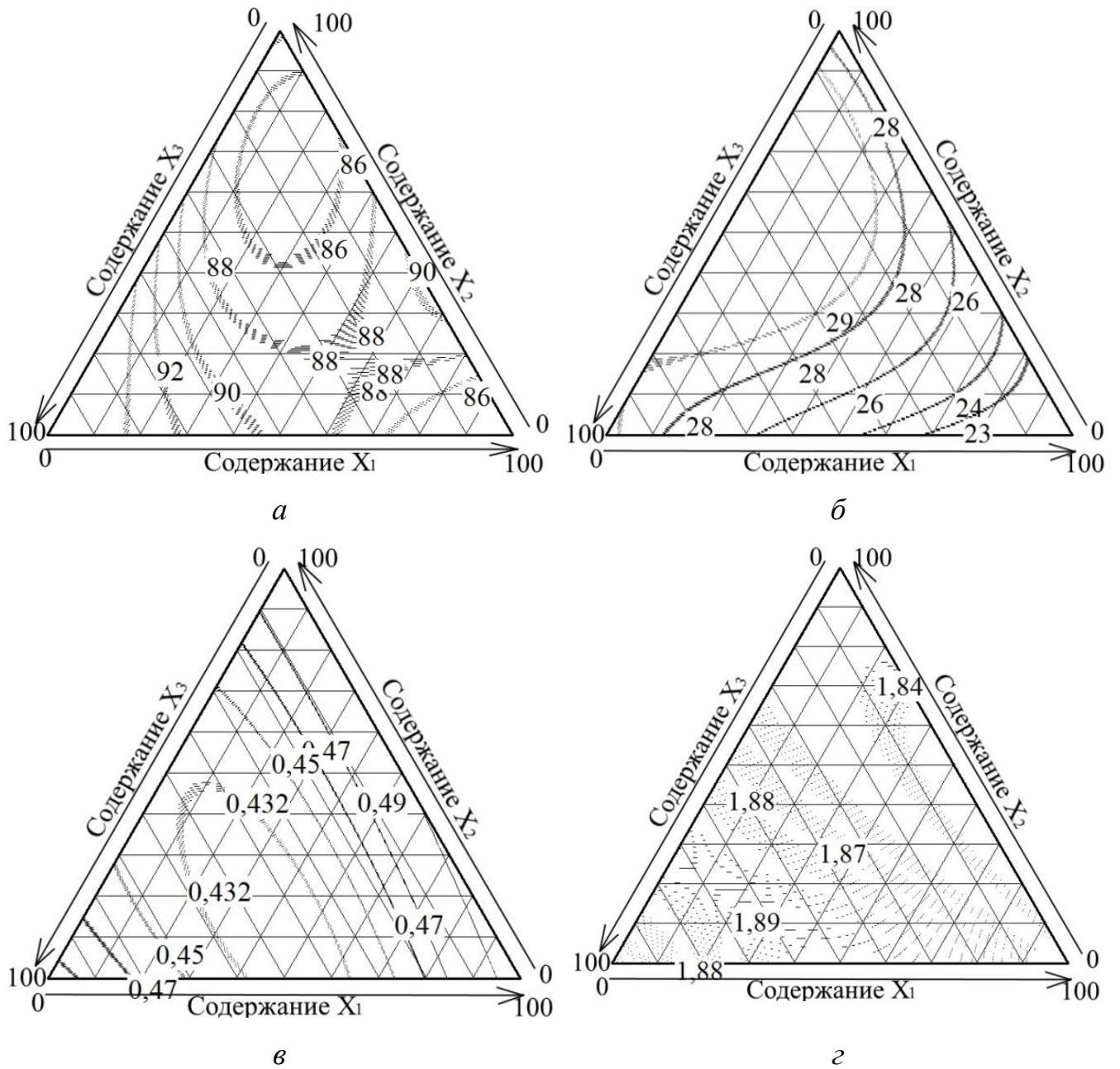


Рисунок 3.7 – Влияние изменения гранулометрического состава наполнителя композита на предел прочности при сжатии ( $R_{сж}$ , МПа) (а), при изгибе ( $R_{изг}$ , МПа) (б), отношение П/Н (в), среднюю плотность ( $\rho_0$  т/м<sup>3</sup>) (г)



Разница прочностных характеристик в зависимости от фракционного состава наполнителя составляет около 30 %. Максимальные значения предела прочности как при сжатии, так и при изгибе характерны для составов с наполнителем из смесей фракций  $X_2$  и  $X_3$  (размер фракций соответственно 0,16–0,315 и 0,08–0,16 мм) и для составов с трехкомпонентными смесями наполнителей фракций  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$ , в которых содержание фракции  $X_1$  (размер фракции 0,315–0,63 мм) не превышает 30 %. Полученные результаты свидетельствуют о росте прочностных показателей композита при уменьшении крупности наполнителя, что объясняется увеличением площади контактов более мелкого наполнителя с матрицей.

Расход связующего для составов с наполнителем только фракции  $X_1$  или  $X_2$  или из смеси фракций  $X_1$  и  $X_2$  уменьшается последовательно для составов № 1, 7, 4, 2 по мере увеличения дисперсности наполнителя. Наименьший расход связующего получен для составов № 5, 6, 8, 9, 10 с двух- или трехкомпонентными смесями наполнителей, взятых в различных соотношениях с присутствием во всех этих смесях фракции  $X_3$ . Расход связующего для состава с наполнителем фракции  $X_3$  меньше, чем для составов с наполнителем только фракции  $X_1$  или  $X_2$  или смеси фракций  $X_1$  и  $X_2$ , и больше, чем для составов с двух- или трехкомпонентными смесями наполнителей, содержащих фракцию  $X_3$ .

Наибольшее значение средней плотности образцов получено для составов с трехкомпонентными смесями наполнителей фракций  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$ , в которых интервал варьирования фракций  $X_1$  и  $X_3$  имеет широкий диапазон в пределах, соответственно 10–80 и 20–80 %, а фракция  $X_2$  – узкий в пределах 10–30 %, и двухкомпонентными смесями наполнителей фракций  $X_1$ ,  $X_3$  и  $X_2$ ,  $X_3$ , в которых максимальное содержание фракций  $X_1$  и  $X_3$  – 80 %, фракции  $X_2$  – 30 %. Наименьшее значение средней плотности образцов получено для составов с двухкомпонентными смесями наполнителей фракций  $X_1$  и  $X_2$ , а также для составов с трехкомпонентными смесями наполнителей при широком интервале варьирования фракций  $X_1$  и  $X_2$  в пределах соответственно, 25–90 и 10–75 % и узком интервале варьирования фракции  $X_3$  в пределах 0–10 %. Полученные

результаты показывают, что наибольшая плотность композита достигается лишь при использовании наполнителя ступенчатого гранулометрического состава при значительной разнице в размере зерен крупной и мелкой фракций.

### **3.3. Исследование свойств каркасных полимерных композитов**

В последнее время на уровне производственного внедрения большое развитие получили каркасные композиционные материалы. технология их изготовления заключается в предварительном склеивании зерен крупного заполнителя по форме будущего изделия и затем пропитке пор каркаса матричной композицией. Прочность и другие свойства каркасных композиционных материалов определяются многими факторами: свойствами заполнителей и матрицы, соотношением их упругих свойств, степенью адгезионного взаимодействия между заполнителем и матрицей и т.д. [8, 92, 164]. Большое разнообразие заполнителей и матричных составов позволяет получать каркасные композиты с различными физико-механическими показателями. В этой связи изучение физико-технических свойств строительных каркасных композитов на полиэфирных связующих и местных заполнителях является весьма актуальной проблемой.

При проведении экспериментальных исследований использовали образцы с формой призмы с размерами 4x4x16 см. Искомыми параметрами при проведении исследований являлись прочностные и демпфирующие свойства полимербетонов. Для комплексной оценки влияния заполнителей проведены исследования с материалами различной природы, так как известно, что заполнители не только инертно заполняют большую часть объема смолы, снижают стоимость материала, но в то же время в зависимости от химического состава и строения могут активно вступать в физико-химическое взаимодействие с полимером. В качестве заполнителей использовались гранитный щебень, кирпичный бой и керамзитовый гравий. Составы приведены в таблице 3.5.

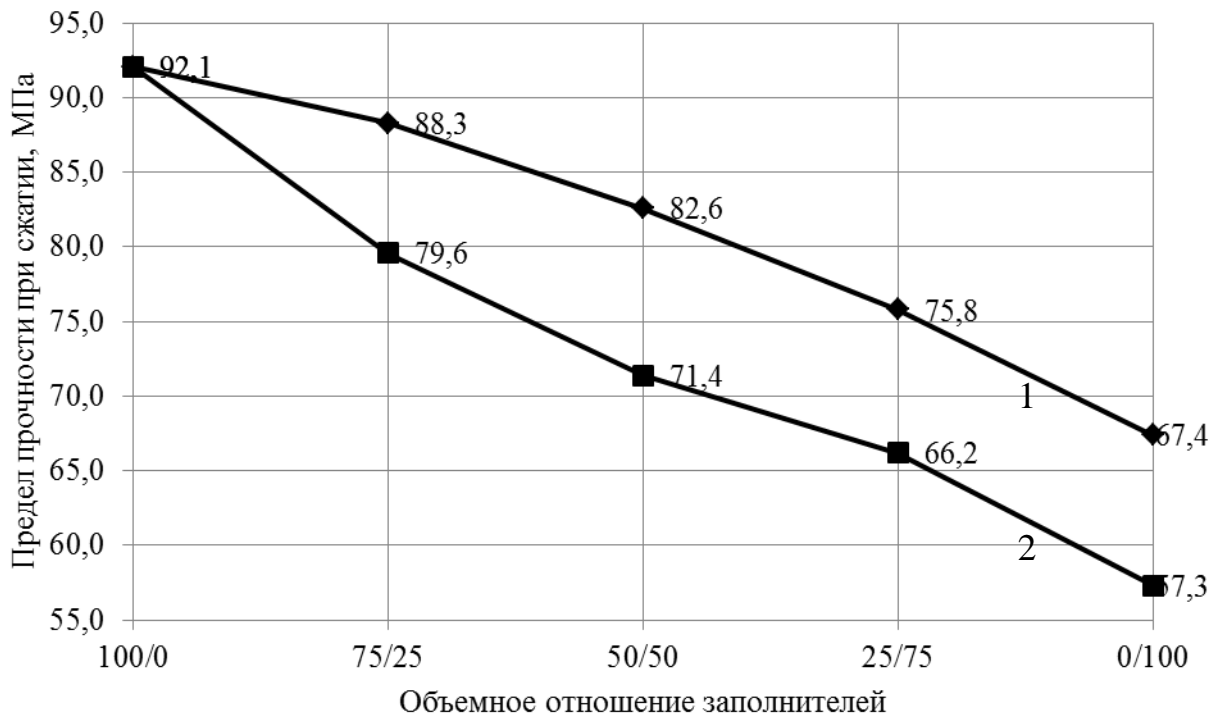
Таблица 3.5 – Составы для испытаний

Наименование компонента	Состав композиций, мас. ч.											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Полиэфирная смола ПН-609-21М	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Бутанокс М50	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77
УНК-2	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21
Портландцемент		100		100								
Микрокальцит			100									
Керамзит									42	31,5	21	10,5
Гранит				211	158	105	53			53	105	158
Кирпичный бой					38	76	114	152				

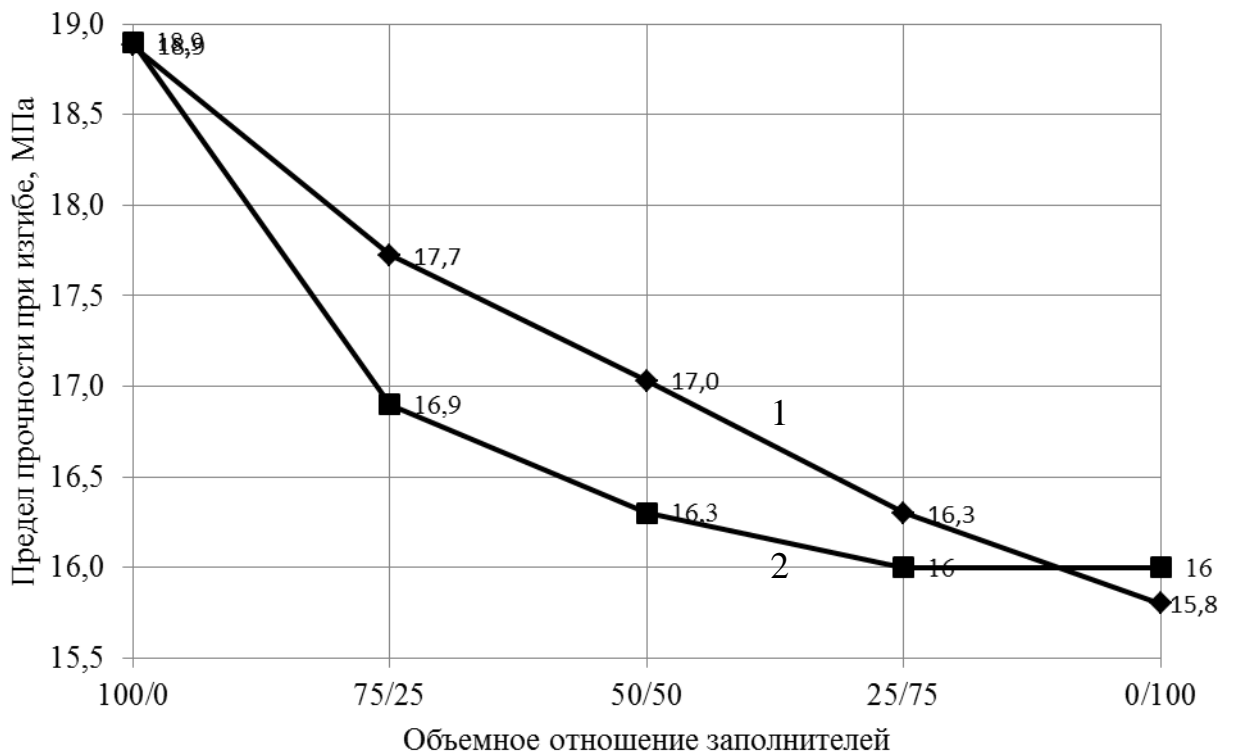
Испытаниями установлено, что при применении одной и той же матрицы с прочностью на сжатие 141 МПа и растяжении при изгибе 55 МПа в зависимости от природы заполнителя прочность при сжатии и растяжении при изгибе каркасных полимербетонов изменяется в значительных пределах (рисунок 3.8 б).

Из графика (рисунок 3.8 а) следует, что наиболее высокая прочность при сжатии соответствует каркасным полимербетонам на заполнителе из гранитного щебня. Также высокую прочность имеют каркасные материалы на смешанном заполнителе – гранитный щебень/кирпичный бой при соотношении 75/25 по объему.

График (рисунок 3.8 б) свидетельствует, что при объемном отношении гранитный щебень/ керамзит 25/75 и далее не происходит снижения предела прочности образцов при испытании на изгиб. Это, видимо, связано с тем, что в данном случае происходит улучшение адгезионной связи между зернами заполнителя в общей структуре композита из за введения керамзита.



a



б

Рисунок 3.8 – Зависимости изменения прочности при сжатии (а) и при изгибе (б) каркасных композитов от вида заполнителя: 1 – гранитный щебень/кирпичный бой; 2 – гранитный щебень/керамзит.

На втором этапе были проведены исследования по оценке способности композитов сопротивляться динамическим нагрузкам. Для ее изучения нами была принята оценка их по демпфирующим свойствам, характеризующим способность материала поглощать циклическую энергию удара. Материалы с высокой демпфирующей способностью уменьшают амплитуду колебаний, смягчают удары и тем самым приводят к снижению напряжений в конструкциях.

Рассматривались матричные составы с включением и без включения наполнителя, а также каркасные композиты. Демпфирующую способность оценивали с помощью логарифмического декремента колебаний (ЛДК), который определяли по ширине резонансного пика консольных образцов размером 1x1,5x12 см по методике, описанной во второй главе.

По результатам обработки данных были получены графические зависимости (рисунок 3.9), показывающие, что на логарифмический декремент колебаний ненаполненных полиэфирных композитов оказывает влияние их амплитуда, т.е. чем она больше, тем выше значение поглощения циклической энергии композиционного материала. У наполненных композитов амплитуда колебаний практически не влияет на изменение логарифмического декремента колебаний. В то же время из графика видно, что использование в качестве наполнителя микрокальцита позволяет получить композиты с лучшей демпфирующей способностью.

Для получения образцов полимербетонов был принят матричный состав, состоящий из следующих компонентов мас. ч.: полиэфирная смола марки ПН-609-21М 100; отвердитель Бутанокс – М50 1,77 мас.ч.; ускоритель УНК-2 – 1,21 мас.ч.; портландцемент – 100 мас. ч.; В качестве заполнителей использовались: гранитный щебень, кирпичный бой, керамзит. В каждом составе варьировалось объемное содержание заполнителей с шагом 25 %. Исследуемые составы приведены в таблице 3.5, а результаты испытаний – на рисунке 3.10.

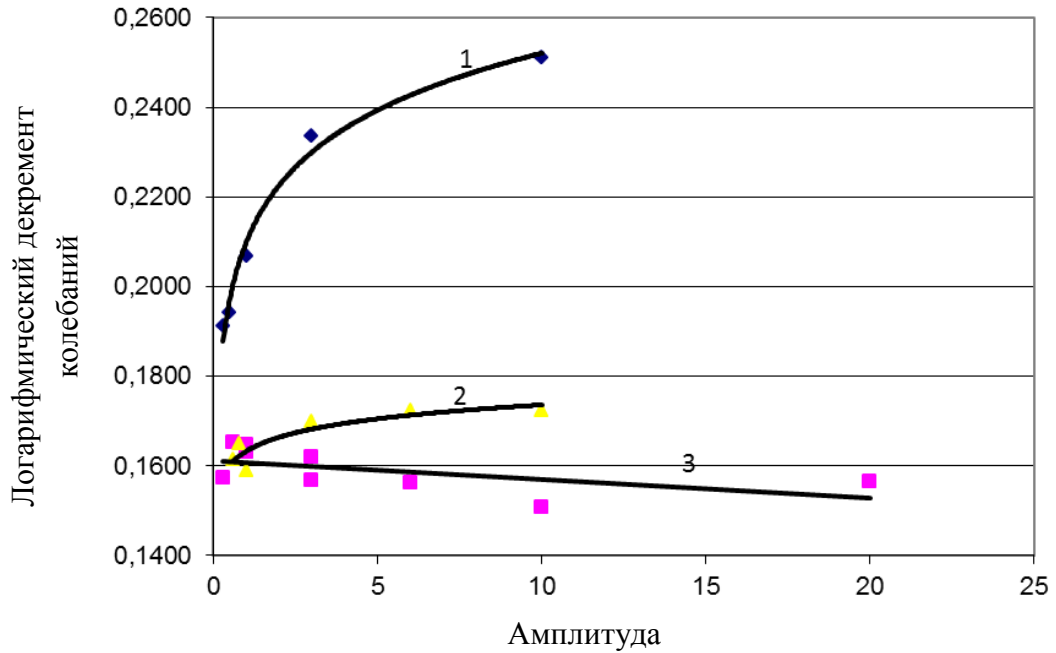


Рисунок 3.9 – Зависимость изменения логарифмического декремента колебаний от их амплитуды: 1 – ненаполненные композиты, 2 – наполненные микрокальцитом, 3 – наполненные портландцементом.

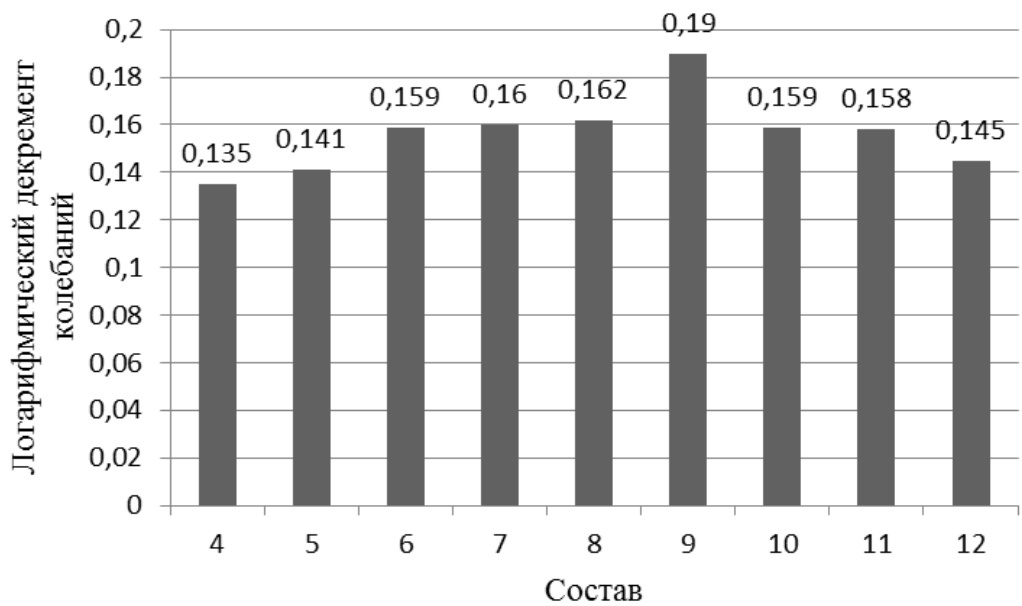


Рисунок – 3.10 Зависимость изменения логарифмического декремента колебаний от состава каркасного композита.

Анализируя выше приведенные результаты исследований, можно сделать вывод что наибольшее влияние на демпфирующие свойства каркасного композита оказывает керамзитовый гравий. При содержании в его составе данного заполнителя по объему в количестве 100 % логарифмический декремент колебаний равен 0,190, а с содержанием гранитного щебня также в количестве 100 % – 0,130.

### **3.4. Исследование упруго-прочностных свойств армированных полимерных композитов**

В производстве строительных и машиностроительных изделий используются стеклопластики на основе различных терморезистивных смол. Армированные пластики относятся к пластмассам, содержащим в качестве упрочняющего наполнителя волокнистые материалы. Армирование, как известно, повышает прочность полимеров, снижает их ползучесть. В этой связи данные изделия, как правило, в основном предназначаются для работы в условиях воздействия высоких механических напряжений.

В диссертационной работе исследованы образцы, армированные стекловолокном марки Е-2400. Для их изготовления применялась технология пултурзии. Суть заключается в пропускании сквозь нагретую фильеру стеклоткани, выполняющей роль армирующей основы, предварительно пропитанной терморезистивной смолой. В результате на выходе получается профилированное изделие, форма и геометрия которого полностью соответствуют тому, который задаёт фильера. Температура фильеры составляла 160 °С. Данная технология обеспечивает низкий расход связующего, в отличие от классической технологии. Высокопрочные армированные пластики получаются в том случае, если удлинение при разрушении связующего больше или равно удлинению при разрыве наполнителя: при этом «используется» вся прочность последнего.

Существенное влияние на механические свойства армированных пластиков оказывает характер деформации связующего. Для трехмерных полимеров полная

деформация описывается уравнением Максвелла. Она равная сумме упругой и высокоэластичной деформаций. Исследование свойств производилось при испытании образцов на осевое растяжение и растяжение при изгибе. В качестве оптимизируемых параметров были выбраны предел прочности, модуль упругости, предел пропорциональности, относительное удлинение, предельное удлинение, модуль деформации. Составы приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Составы армированных композитов

Наименование компонента	Состав композитов, мас. ч.	
	1	2
Полиэфирная смола ПН-609-21М	100	100
Мел	35	42
Стирол	–	13
Стеарат цинка	0,6	0,7
Поливинилацетат	–	8
Отвердитель Trigonoх С	0,5	0,5
Отвердитель Perkadox 16	0,3	0,3
Разделительный агент Int-Pul24	0,9	1

Анализируя рисунок 3.11 *a* можно увидеть, что максимальное значение предела прочности при растяжении характерно для состава № 2, удлинение образца при этом минимально и составляет 15,7 %. При сравнительном рассмотрении кривых деформации 1-го и 2-го составов видно, что работа состава № 1 намного раньше переходит из упругой в пластическую стадию. Сравнение относительной разницы модуля деформации и модуля упругости составов видно, что она минимальна, так же как если сравнивать предел прочности при растяжении. Поэтому можно сделать вывод, что при испытании образца на разрыв, основную работу по восприятию нагрузки воспринимает армирующий материал. Рассчитанные по диаграммам физико-механические показатели для состав приведены в таблицах 3.7 и 3.8.



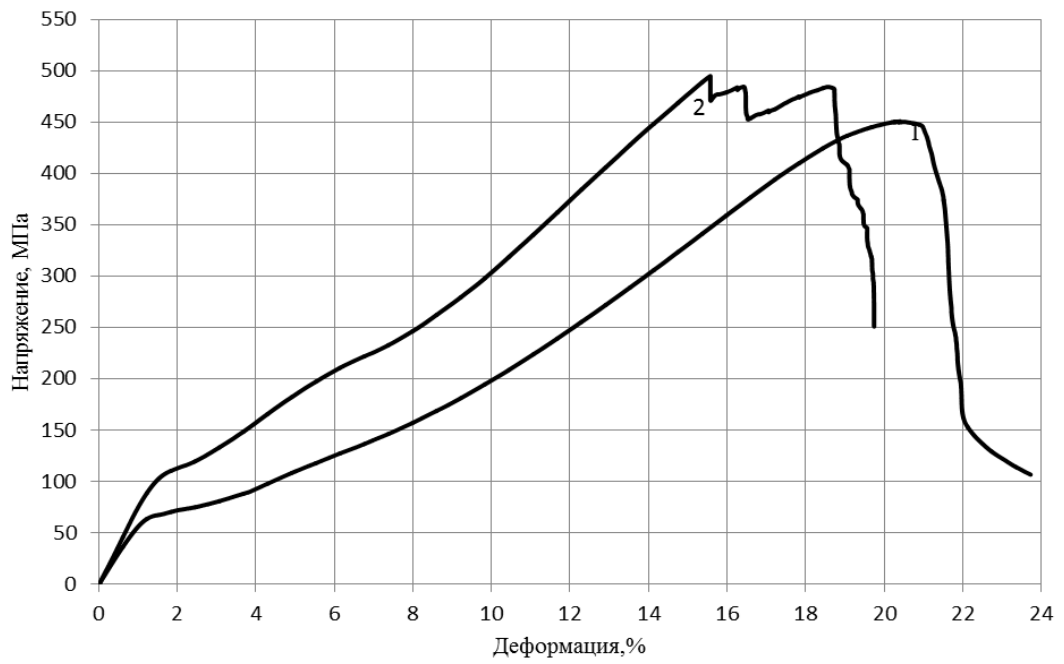
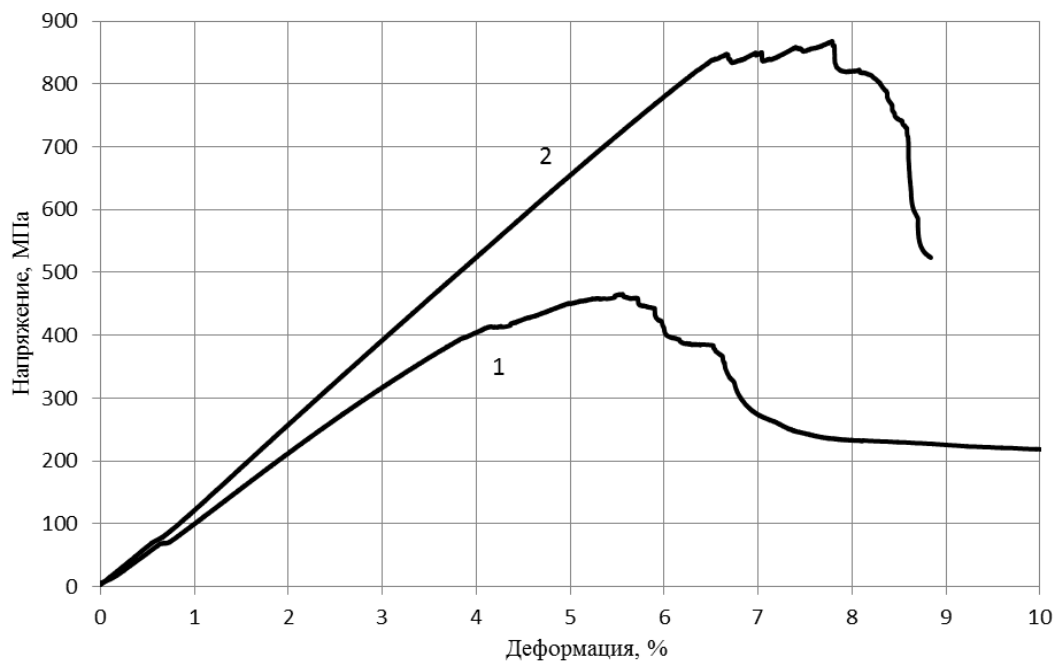
*a**б*

Рисунок 3.11 – Зависимость изменения диаграммы деформирования армированных модифицированных полиэфирных композитов (составов 1 и 2 по таблице 3.6) при растяжении (*a*) и при изгибе (*б*).

Таблица 3.7 – Результаты испытаний при растяжении

Свойства армированных композитов	Показатели составов	
	1	2
Предел прочности, МПа	452,0	484,05
Модуль упругости, МПа	7239,0	8952,0
Предел пропорциональности, МПа	62,1	110,2
Относительное удлинение, %	1,0	0,8
Предельное удлинение, %	20,5	15,7
Модуль деформации, МПа	2561,78	3391,45

Таблица 3.8 – Результаты испытаний при изгибе

Свойства армированных композитов	Показатели составов	
	1	2
Предел прочности, МПа	436,01	849,2
Модуль упругости, МПа	35707,4	39816,0
Предел пропорциональности, МПа	78,9	835,6
Относительное удлинение, %	0,8	0,8
Предельное удлинение, %	5,7	7,85
Модуль деформации, МПа	28891,4	38667,6

Анализ результатов изгибающего деформирования составов показывает, что более высоким значением предела прочности при изгибе обладает состав № 2 – 849,2 МПа. Разница между составами по данному критерию составляет 190 %. Сравнение упругих свойств армированных композитов, свидетельствует что на начальном этапе деформации разница модуля упругости у первого и второго составов минимальна и составляет 11%. В то же время по достижении напряжения около 100 МПа образцы состава № 1 начинают интенсивно деформироваться. При сравнении значений модуля деформации и модуля упругости обоих составов армированных композитов видно, что у состава № 2 разница в данных параметрах составляет менее 1%, т.е. данный образец работает упруго практически до достижения предельно допустимого напряжения.

### 3.5 Выводы по главе

1. Методом математического планирования эксперимента проведены исследования полимерных композитов на полиэфирной смоле марки ПН-609-21М с применением отверждающей системы, состоящей из Бутанокса М50 и УНК-2. Получены графические зависимости упруго-прочностных показателей материалов различных составов, пригодных для выбора композитов с требуемыми физико-механическими свойствами. Установлены особенности изменения твердости и других физико-механических свойств на поверхности образцов полимерных композитов с различным содержанием отверждающих компонентов.

2. Установлены количественные зависимости изменения упруго-прочностных свойств наполненных полиэфирных композитов от вида и количественного содержания пигмента и наполнителя. Выявлено, что максимальные значения прочности характерны для составов, окрашенных коричневым ж/о и черным S722 пигментами и наполненными 70 мас. ч. портландцемента на 100 мас. ч. вяжущего.

3. Путем реализации комплексного симметричного трехуровневого плана второго порядка получены регрессионные модели и проведена оптимизация составов наполненных полиэфирных композитов наполнителями различного зернового состава.

4. При испытании каркасных композитов выявлено, что практически при любых напряжениях, возникающих в полимерных композитах при сжатии, такие системы работают как единое целое вплоть до разрушения без нарушения адгезионных связей между связующим и зернами заполнителя. У большинства видов полимерных композитов прочность адгезионных связей всегда оказывается выше прочности применяемых заполнителей.

5. Выявлено, что на демпфирующие свойства полиэфирных композитов влияет количественное содержание наполнителя. При повышении амплитуды колебаний у ненаполненных композитов возрастает логарифмический декремент колебаний. Также установлено, что при замене керамзитового гравия, гранитным

щебнем понижается способность материала сопротивляться динамическим нагрузкам.

6. В результате проведения исследований получены составы высоконаполненных дисперсно-армированных композитов повышенной прочности и требуемой деформативности.

## ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ КОМПОЗИТОВ

### 4.1. Исследование стойкости полимерных композитов в условиях воздействия повышенных температур в зависимости от структурообразующих факторов

Одно из важнейших свойств сополимеров полимерных молекул (ПМ) с различными мономерами, определяющих условия применения этих продуктов, – теплостойкость. Этот показатель возрастает при увеличении плотности сшивки ПМ или вследствие повышения содержания двойных связей в исходном полиэфире и увеличения степени их превращения при сополимеризации [182]. Степень отверждения зависит от правильного соотношения реагентов и сополимеризации.

В данных исследованиях изучалась теплостойкость полиэфирных композитов. Задача решалась с помощью математических методов планирования эксперимента. Факторами варьирования являлись содержание инициатора и ускорителя отверждения, а оптимизируемым параметром была, теплостойкость по Мартенсу. В таблице 4.1 приведены составы и результаты исследования композитов с различным содержанием отверждающей системы.

Таблица 4.1 – Составы и результаты исследований

№ п/п	Матрица планирования		Рабочая матрица		Теплостойкость по Мартенсу, °С
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Содержание Бутанокс M50, %	Содержание УНК-2, %	
1	+1	+1	2,60	1,70	49,60
2	-1	+1	0,94	1,70	44,35
3	+1	-1	2,60	0,75	51,00
4	-1	-1	0,94	0,75	47,85
5	-1	0	0,94	1,21	46,95
6	+1	0	2,60	1,21	45,15
7	0	-1	1,77	0,75	48,60
8	0	+1	1,77	1,70	50,20
9	0	0	1,77	1,21	50,15

Статистическая обработка результатов эксперимента позволила получить зависимости изменения теплостойкости полиэфирных композитов от количественного содержания компонентов используемых для отверждения вяжущего.

$$t = 50,150 - 0,900 \cdot X_1 + 0,800 \cdot X_2 - 4,100 \cdot X_1^2 + 0,525 \cdot X_1 X_2 - 0,750 \cdot X_2^2 - 2,025 \cdot X_1^2 X_2 + 3,000 \cdot X_1 X_2^2 + 2,900 \cdot X_1^2 X_2^2;$$

По уравнению регрессии построена графическая зависимость, показывающая влияние количественного содержания реагентов отверждения на теплостойкость (рисунок 4.1).

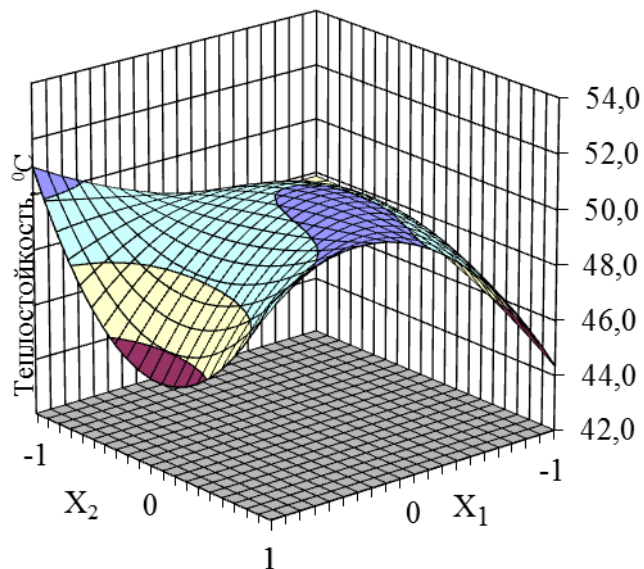


Рисунок 4.1 – Влияние содержания компонентов отверждающей системы на теплостойкость полимерных композитов по Мартенсу от содержания Бутанокса М50 ( $X_1$ ) и УНК-2( $X_2$ ).

Графическая зависимость (рисунок 4.1) показывает, что на изменение теплостойкости оказывает существенное влияние соотношение компонентов инициирующей системы. Основным условием для достижения наилучших характеристик материала по теплостойкости является пониженное (на одну ступень)

содержание УНК-2 или при принятии значения фактора  $X_1$  на нулевом уровне. Наиболее высокие показатели теплостойкости по Мартенсу – 51 °С достигнуты при следующем соотношении компонентов отверждающей системы: Бутанокс М50 – 1,77–2,1 мас.ч., УНК-2– 1,21 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы.

Помимо состава отверждающей системы, на теплостойкость полимерных материалов оказывают влияние наполнители и заполнители. В связи с этим проведены исследования изменения теплостойкости наполненных и каркасных полиэфирных композитов. В качестве наполнителей применялись портландцемент и мраморная мука. Заполнителем в составах каркасных полимербетонов служил гранитный щебень фракции 1,25–2,5 мм.

Полимерные композиты изготавливались: по общепринятой технологии: – смешивание компонентов, пофазного формования, а также по каркасной технологии. Составы для испытаний приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Составы для проведения испытаний.

Наименование компонента	Состав композиций, мас. ч.							
	1	2	3*	4*	5**	6**	7***	8***
Полиэфирная смола ПН-609-21М	100	100	100	100	100	100	100	100
Бутанокс М50	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77
УНК-2	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21
Портландцемент	100		100		100		100	
Микрокальцит		100		100		100		100
Гранит ( по объему),%			100	100	1000	100	100	100

- \* Полимербетон, изготовленный по классической технологии.

- \*\* Полимербетон, изготовленный по каркасной технологии.

- \*\*\* Полимербетон, изготовленный по технологии пофазного формования.

Результаты испытаний приведены на графике (рисунок 4.2).

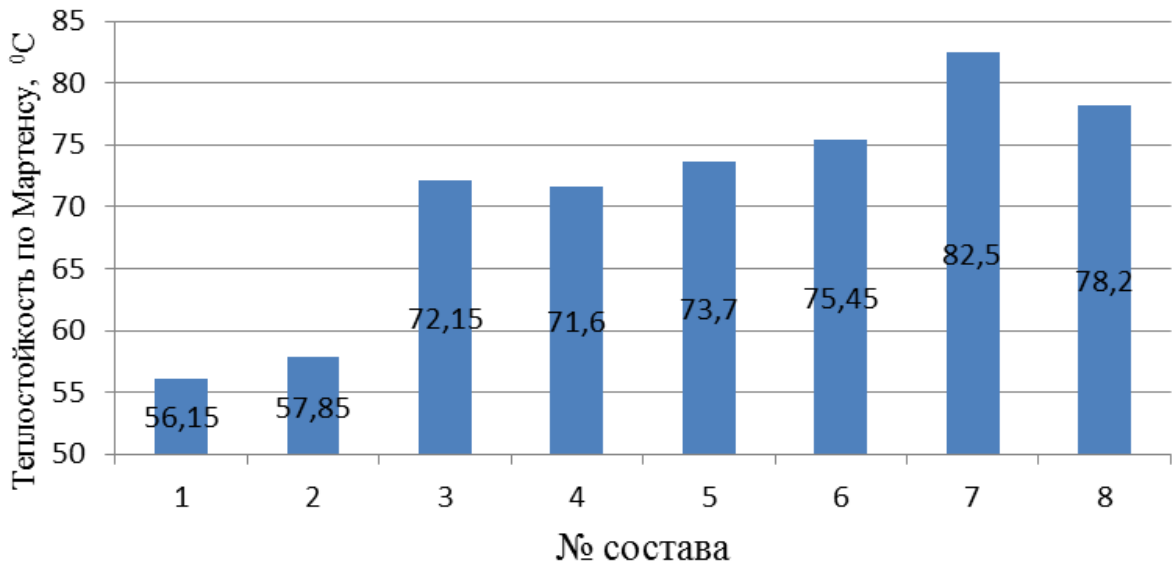


Рисунок 4.2 – Зависимость изменения теплостойкости полиэфирных композитов от вида наполнителя и технологии изготовления

При рассмотрении гистограмм (рисунок 4.2), показывающих влияние вида технологии изготовления полимербетонов на теплостойкость, можно сказать, что данный фактор достаточно сильно влияет на сопротивление образцов деформированию под нагрузкой, при повышенных температурах. Так, максимальное значение теплостойкости – 82,5 °C достигнуто у составов, изготовленных по технологии пофазного формования, а минимальное – 56,15 °C характерно для композитов, изготовленных по классической технологии (совместное перемешивание всех компонентов бетона). При рассмотрении составов с заполнителем и наполнителями различной природы видна тенденция, что при изготовлении полимербетонов по классической технологии и технологии пофазного формования наибольшие показатели теплостойкости свойственны составам, у которых в качестве наполнителя используется портландцемент М500; если у первых разница в значениях составляет 0,8 %, то у вторых – 5,5 %.

В производственных зданиях, где технологические операции связаны с использованием повышенных температур, материалы, как правило, подвергаются воздействию циклически, действующих температур. При этом они претерпевают температурные деформации, которые ведут к значительным температурным



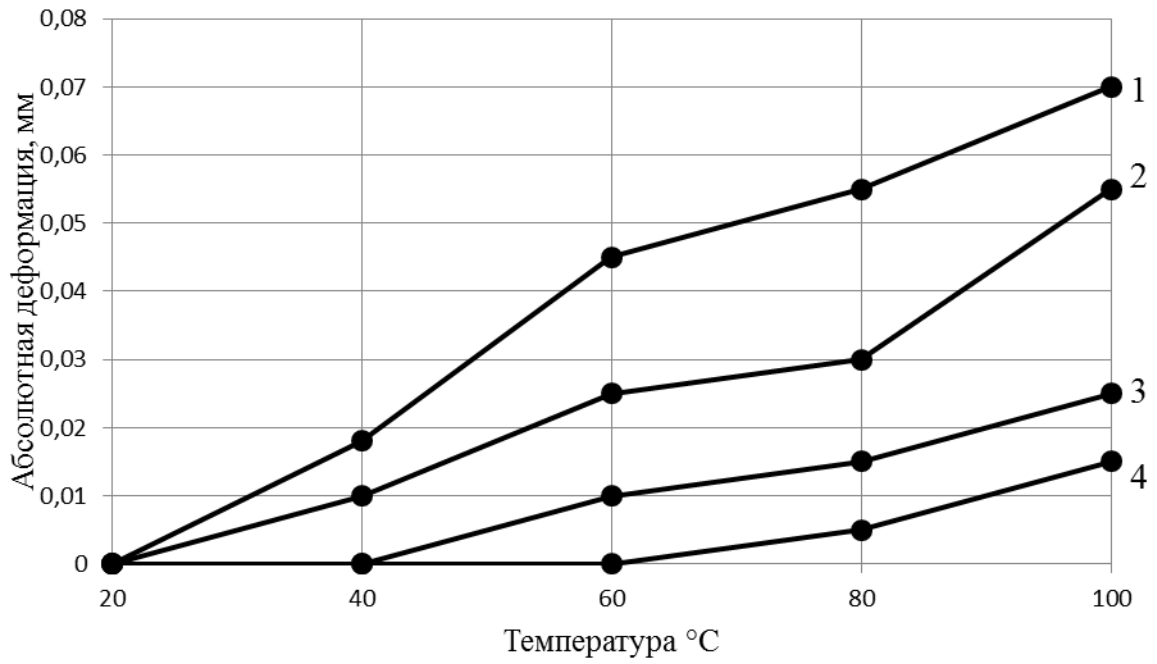
напряжениям и к разрушению покрытий. Для расчета температурных напряжений и деформаций необходимо располагать данными о коэффициенте температурного расширения, на который оказывают влияние вид и количественное содержание наполнителя.

При выполнении исследований рассматривались полиэфирные композиты наполненные портландцементом и мраморной мукой. Количество наполнителя варьировалось от 70 до 160 мас. ч. с шагом 30 мас. ч. на 100 мас. ч. вяжущего. Коэффициент температурного расширения определялся при выдерживании образцов в специальном термошкафу. Подъем температуры осуществляли ступенями от 20 до 100 °С с шагом 20 °С. На каждой ступени призмы выдерживались в течении 4 часов для равномерного прогрева по всему сечению. Составы и результаты испытаний приведены в таблице 4.3.

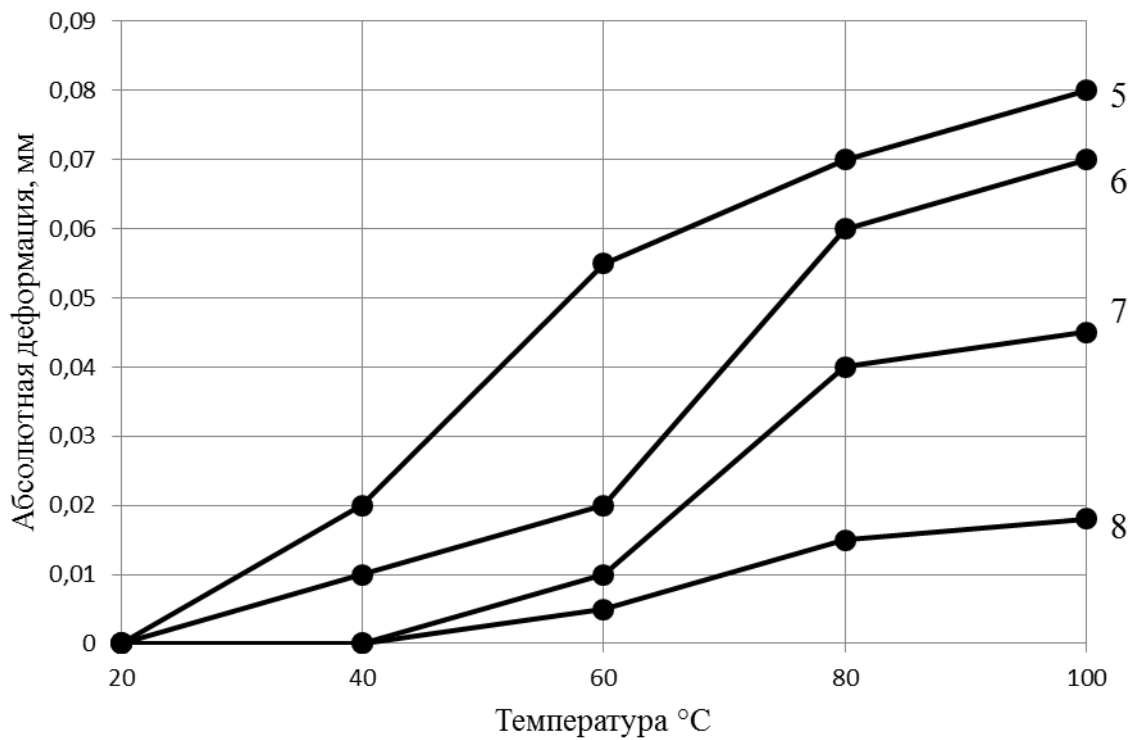
Максимальное абсолютное удлинение (рисунок 4.3) составило 0,67 % у состава наполненного портландцементом в количестве 70 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. При использовании микрокальцита, коэффициент температурного расширения композитов при температуре воздействия  $t=100$  °С увеличивается на 8,5 %. Из рисунка 4.3 *a* видно, что абсолютные деформации составов, наполненных портландцементом в количестве 70 и 100 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы, на участке увеличения температуры от 60 до 80 °С одинакова. Наименьшим коэффициентом температурного расширения, равным  $16 \cdot 10^{-6}$  обладает состав, наполненный 160 мас. ч. портландцемента на 100 мас. ч. смолы. Таким образом, из выше изложенного следует, что чем выше степень наполнения композита, тем меньше коэффициент температурного расширения.

Таблица 4.3 – Составы и результаты испытаний.

№ состава	Содержание компонентов в мас. ч. на 100 мас. ч. смолы					Результаты эксперимента			
	ПН-609- 21М	Бутанокс М50	УНК-2	Портландцемент	Мраморная мука	t=20–40 °С	t=20–60 °С	t=20–80 °С	t=20–100 °С
1	100	1,77	1,21	70	–	$75 \cdot 10^{-6}$	$94 \cdot 10^{-6}$	$77 \cdot 10^{-6}$	$77 \cdot 10^{-6}$
2				100	–	$42 \cdot 10^{-6}$	$52 \cdot 10^{-6}$	$41 \cdot 10^{-6}$	$41 \cdot 10^{-6}$
3				130	–	0	0	$21 \cdot 10^{-6}$	$26 \cdot 10^{-6}$
4				160	–	0	0	$7 \cdot 10^{-6}$	$16 \cdot 10^{-6}$
5				–	70	$84 \cdot 10^{-6}$	$115 \cdot 10^{-6}$	$98 \cdot 10^{-6}$	$84 \cdot 10^{-6}$
6				–	100	$42 \cdot 10^{-6}$	$42 \cdot 10^{-6}$	$84 \cdot 10^{-6}$	$73 \cdot 10^{-6}$
7				–	130	0	$21 \cdot 10^{-6}$	$56 \cdot 10^{-6}$	$47 \cdot 10^{-6}$
8				–	160	0	$10 \cdot 10^{-6}$	$21 \cdot 10^{-6}$	$21 \cdot 10^{-6}$



*a*



*б*

Рисунок 4.3 – Зависимости изменения абсолютной деформации полиэфирных композитов (составов 1–8), наполненных портландцементом (*a*) и мраморной мукой (*б*), от температуры, °C

Следующей целью исследований являлось изучение изменений физико-механических свойств полиэфирных композитов в зависимости от вида пигмента и времени выдерживания в климатической камере. Проводилось 40 циклов испытаний. Каждый цикл по времени длился 360 мин, из них 300 мин – сухой период, в течение которого температура в камере достигала 60 °С, влажность – 10 %, интенсивность излучения ламп – 45 Вт/м<sup>2</sup>. Температура воды при орошении (влажный период) составляла 25 °С. Фиксация изменений физико-механических и декоративных показателей композитов производилась с шагом в 10 циклов. Исследуемые составы приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Составы композитов

Наименование компонента	Содержание мас. ч. в композите												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Полиэфирная смола ПН-609-21М	100	100	100	100	100								
Бутанокс М50	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77								
УНК-2	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21								
Феррен НМ-470	27,3												
Черный S722		16,7											
Желтый ж/о			25										
Красный ж/о				29,5									
Коричневый ж/о					33,9								
Портландцемент						160	130	100	70				
Микрокальцит										160	130	100	70

Изменение физико-механических показателей образцов показано в графических зависимостях на рисунке 4.4.

Из результатов испытаний следует, что при выдерживании образцов в климатической камере в течение 10 циклов у всех рассматриваемых составов наблюдается незначительное увеличение массы (около 2 %) относительно контрольных составов, т.е. не подверженных агрессивному воздействию.

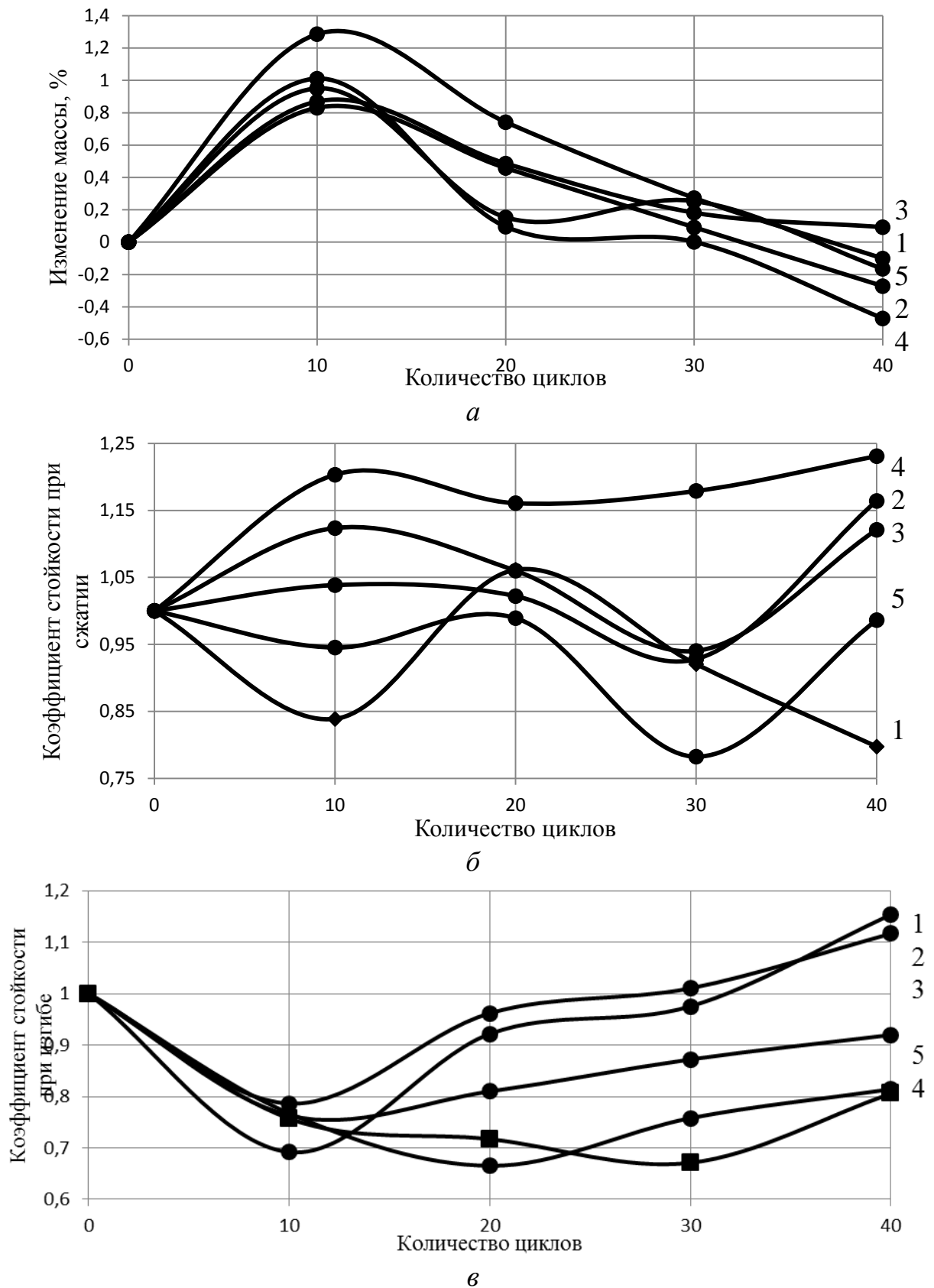


Рисунок 4.4 – Зависимости изменения массосодержания (а) предела прочности при изгибе (б) при сжатии (в) декоративных композитов составов 1–5 от количества циклов испытаний в климатической камере

Минимальное изменение массосодержания произошло у составов с пигментами черным ж/о и желтым ж/о, это, видимо, обусловлено их меньшим содержанием в по сравнению с другими составами.

Из результатов испытаний также следует, что при выдерживании в течение 10 циклов у всех составов происходит уменьшение прочности при изгибе относительно контрольных образцов. Минимальное изменение данного показателя наблюдается у составов с пигментами черным S722 и желтым ж/о (№ 2 и 3). У данных образцов прочность при изгибе снизилась на 20 % относительно контрольных значений.

Максимальное падение прочности (более 20 %) относительно контрольных образцов, неподверженных агрессивному воздействию среды, наблюдается у состава, включающего следующие компоненты: Бутанокс М50 – 1,77 мас. ч, УНК-2 – 1,21 мас. ч., Ferpen НМ-470 – 27,3 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы.

После 10 циклов испытания, наблюдалось увеличение коэффициента стойкости при изгибе у всех композитов. Максимальный же его прирост зафиксирован у составов № 1 и 2, наполненных соответственно пигментами Ferpen-НМ-470 и черным S722.

Прочность на сжатие испытанных составов после 40 циклов часов воздействия среды повысилась относительно контрольных образцов у всех составов, за исключением состава № 1. Самый большой рост прочности на начальном этапе испытания наблюдался у состава № 4 с пигментом железистоокисным красным (до 20 %). У этого состава № 4 произошло увеличение данного показателя (около 10 %) после выдерживания образцов в агрессивной среде.

#### **4.2. Исследование воздействия повышенных температур на упруго-прочностные свойства армированных полимерных композитов**

В первом параграфе третьей главы показано, что прочность и деформативность армированных пластиков существенно зависит от типа связующего. Данный структурообразующий фактор определяет также

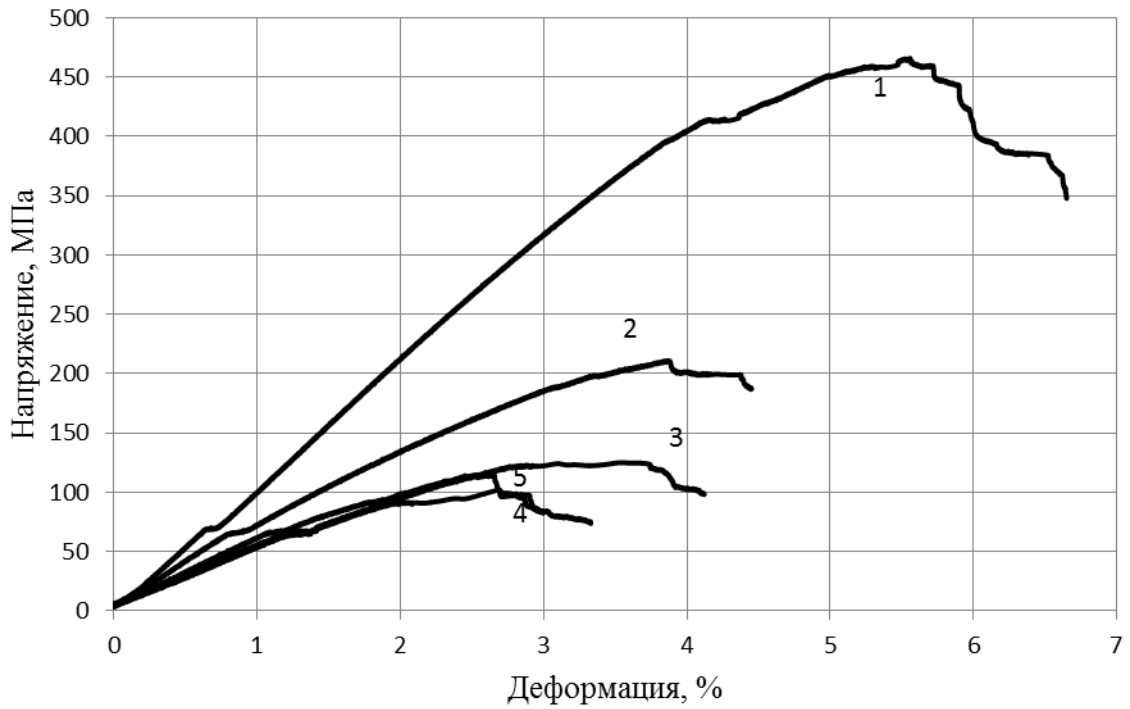
теплостойкость, влагостойкость, диэлектрические свойства, стойкость к действию агрессивных сред и т.д. В этой связи важное значение имеет установление долговечности армированных полиэфирных композитов, эксплуатируемых в условиях воздействия повышенных температур и высоких механических нагрузок.

Нами проведены исследования стеклокомпозитов, которые изготавливались методом протяжки (пултрузии) через нагретую до 160 °С фильеру. Были исследованы составы на основе полиэфирной смолы ПН-609-21М, в качестве армирующего материала применялось стекловолокно марки Е-2400. Для уменьшения расхода вяжущего использовался мелкодисперсный наполнитель (мел) с удельной поверхностью 2500 см<sup>2</sup>/г. Отвердителями служили Trigonoх С и Perkadox 16. В качестве добавок для снижения усадочных деформаций в структуре композита применялся стирол, а для придания тиксотропности неотвержденной композиции – поливинилацетат и мел. Исследуемые составы приведены в таблице 3.6.

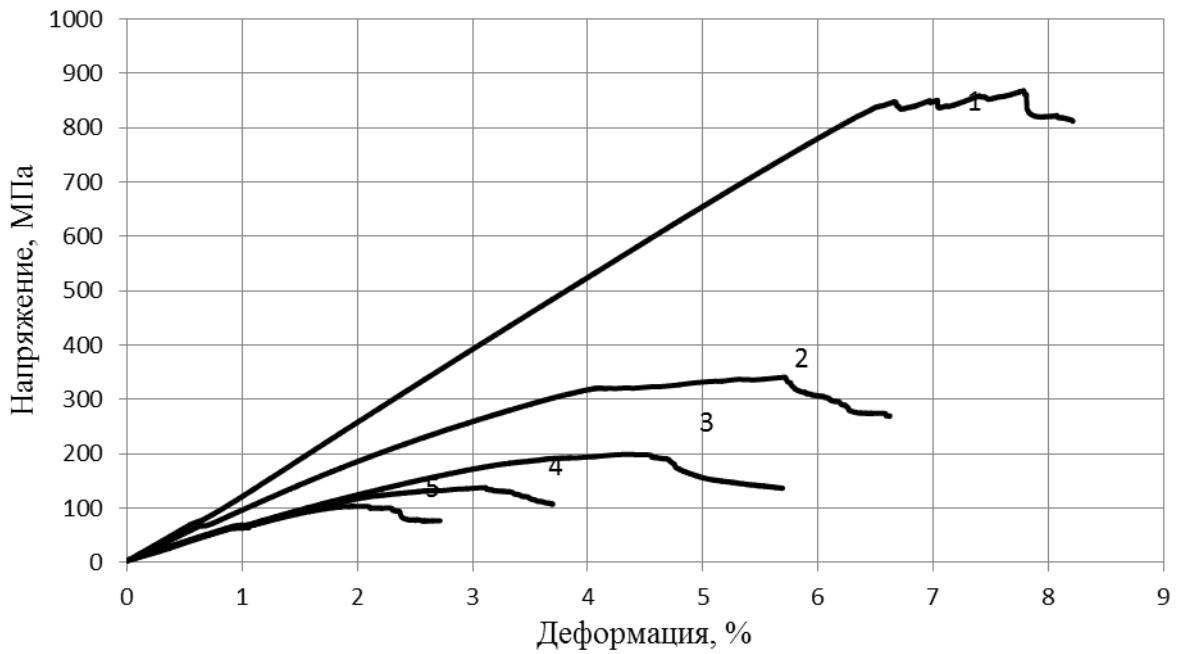
Деформация образцов во всех экспериментах проводилась с постоянной скоростью 6 мм/мин. Испытания проводились при комнатной и повышенных температурах: 60, 90, 120, 150 °С. Были построены диаграммы деформирования стеклопластиков (рисунок 4.5).

По диаграммам деформирования композитов после воздействия агрессивной среды были построены графические зависимости предела прочности, модуля упругости, предельного удлинения, модуля деформации от температуры (рисунки 4.6 и 4.7).

Сравнительное рассмотрение графических зависимостей (рисунок 4.6 *а* и *б*) показывает, что при увеличении температуры до 90 °С происходит наиболее сильное снижение, как модуля упругости, так и модуля деформации более чем на 50 %. Также следует отметить, что после повышения температуры от 120 до 150 °С происходит незначительное увеличение значений данных параметров.



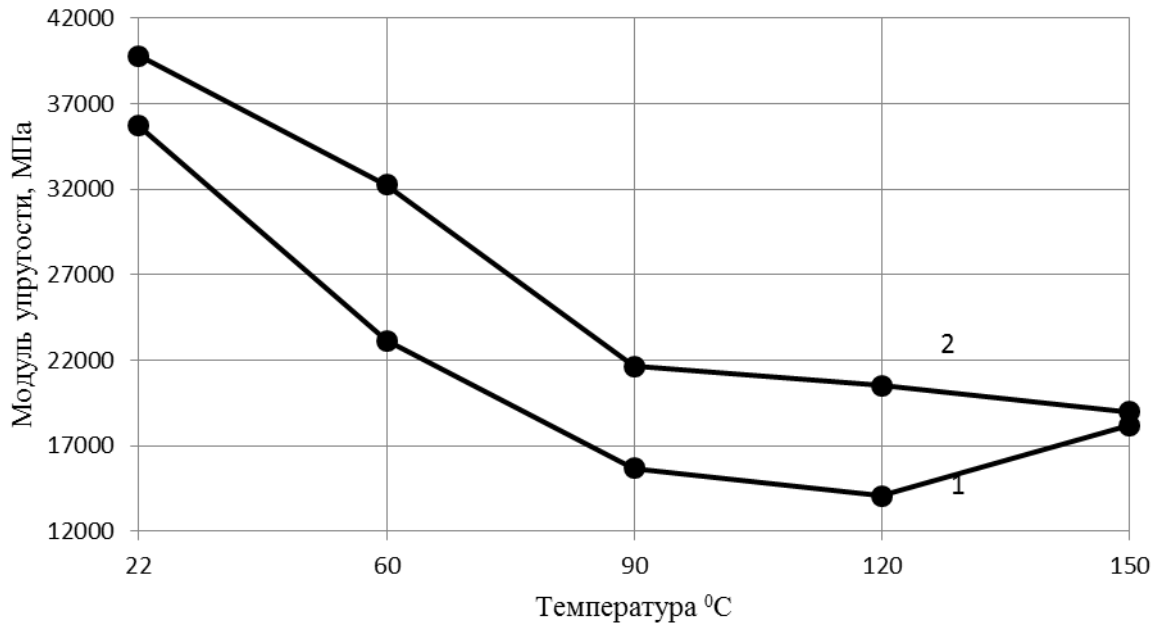
*a*



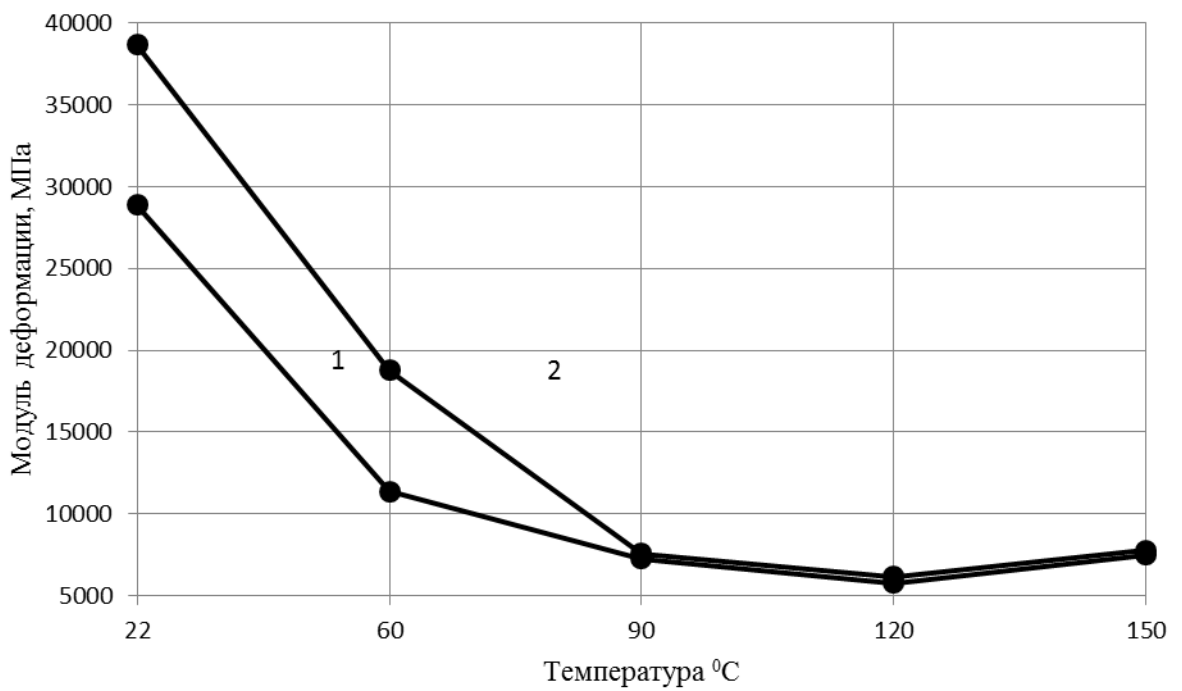
*б*

Рисунок 4.5 – Зависимость изменения диаграммы деформирования при изгибе армированных полиэфирных композитов состава № 1 (*a*) и состава № 2 (*б*), от температуры: 1 – 20 °С; 2 – 60 °С; 3 – 90 °С; 4 – 120 °С; 5 – 150 °С;





*а*



*б*

Рисунок 4.6 – Зависимость изменения модуля упругости (*а*), модуля деформации (*б*) дисперсно-армированных полиэфирных композитов составов 1 и 2 от температуры °C

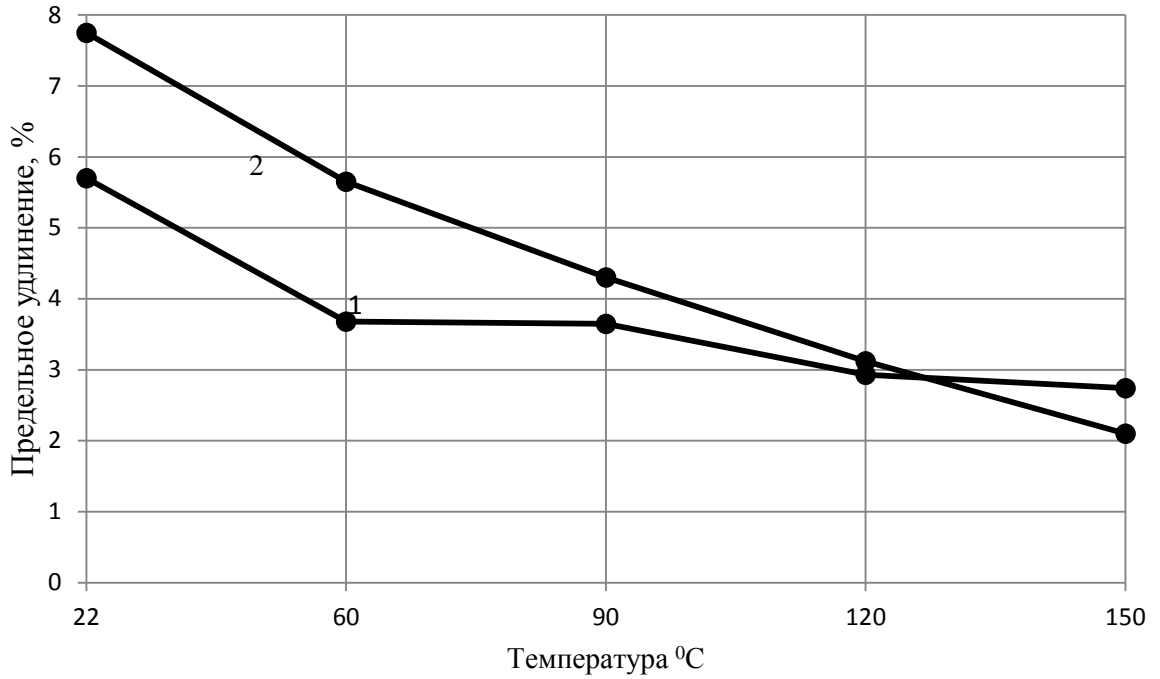
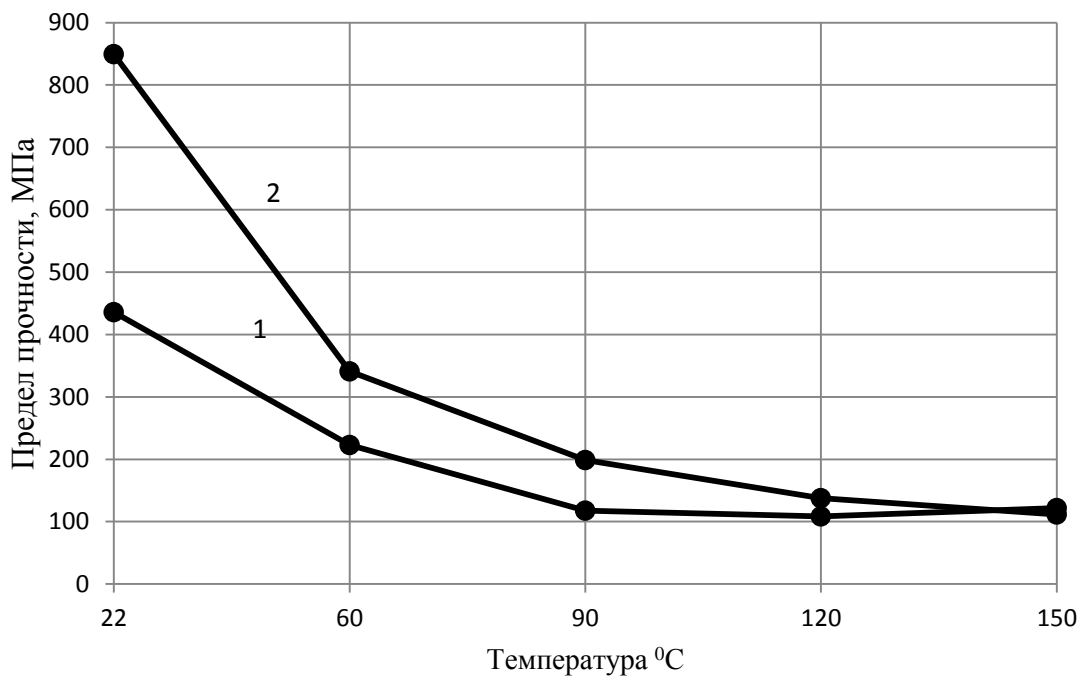
*a**б*

Рисунок 4.7 – Зависимость изменения предельного удлинения (*a*), предела прочности (*б*), дисперсно-армированных полиэфирных композитов составов 1 и 2 от температуры °C

Из результатов испытаний следует (рисунок 4.7 б), что при испытании при температуре 90 °С у всех составов происходит значительное уменьшение прочности при изгибе относительно контрольных образцов, не подверженных агрессивному воздействию. Минимальное изменение данного показателя наблюдается у состава № 1.

Анализ графика (рисунок 4.7 а) показывает, что у композита состава № 1 изменение предельной деформации после перехода порога в 60 °С практически не происходит. В то же время у состава № 2 изменение данного параметра на всем промежутке испытания происходит линейно.

Определение теплостойкости дисперсно-армированных композиционных материалов, в которых в качестве армирующего материала выступает стекловолокно, возможно при соблюдении дополнительных требований, изложенных в [187]. Согласно ГОСТу эксперимент может считаться некорректным, если кривая зависимости деформации от температуры имеет S-образную форму, а величина деформации окажется менее 6 мм. По результатам испытаний 3 образцов одного состава результаты не должны расходиться более чем на 5 К.

На рисунке 4.8 показаны результаты измерений изгибной деформации 3 мнментичных образцов стеклопластика, изготовленного методом пултрузии, состава 2 с помощью прибора для определения теплостойкости по Мартенсу [75] при изменении температуры от 24 до 90 °С. Как видно из рисунка, теплостойкость данного материала расположена в интервале температур 60–85 °С, в котором возрастает изгибная деформации. В связи с тем что при действии напряжения изгиба 5 МПа, согласно ГОСТ 21341–2014 [44], изгибающая деформация составляет всего 1 мм вместо положенных 6 мм, а зависимости температуры от деформации имеют S-образную форму.

В связи с этим в настоящей работе рассмотрен перспективный подход к определению теплостойкости полимерных строительных материалов, основанный на широко распространенных методах динамического механического анализа (ДМА) [167]. По этому методу с помощью широко распространенных крутильных

маятников или динамических механических анализаторов в образцах полимерных композиционных материалов возбуждают малоамплитудные крутильные или изгибные колебания и с высокой точностью измеряют компоненты комплексных модулей сдвига или Юнга в широком интервале температур. При консольном изгибе полимерных брусков динамический модуль упругости  $E'$  и динамический модуль потерь  $E''$  определяются по формуле [184]. Составы для определения теплостойкости строительных материалов на основе полимеров динамическим механическим методом приведены в таблице 3.6, а результаты эксперимента представлены в таблице 4.5.

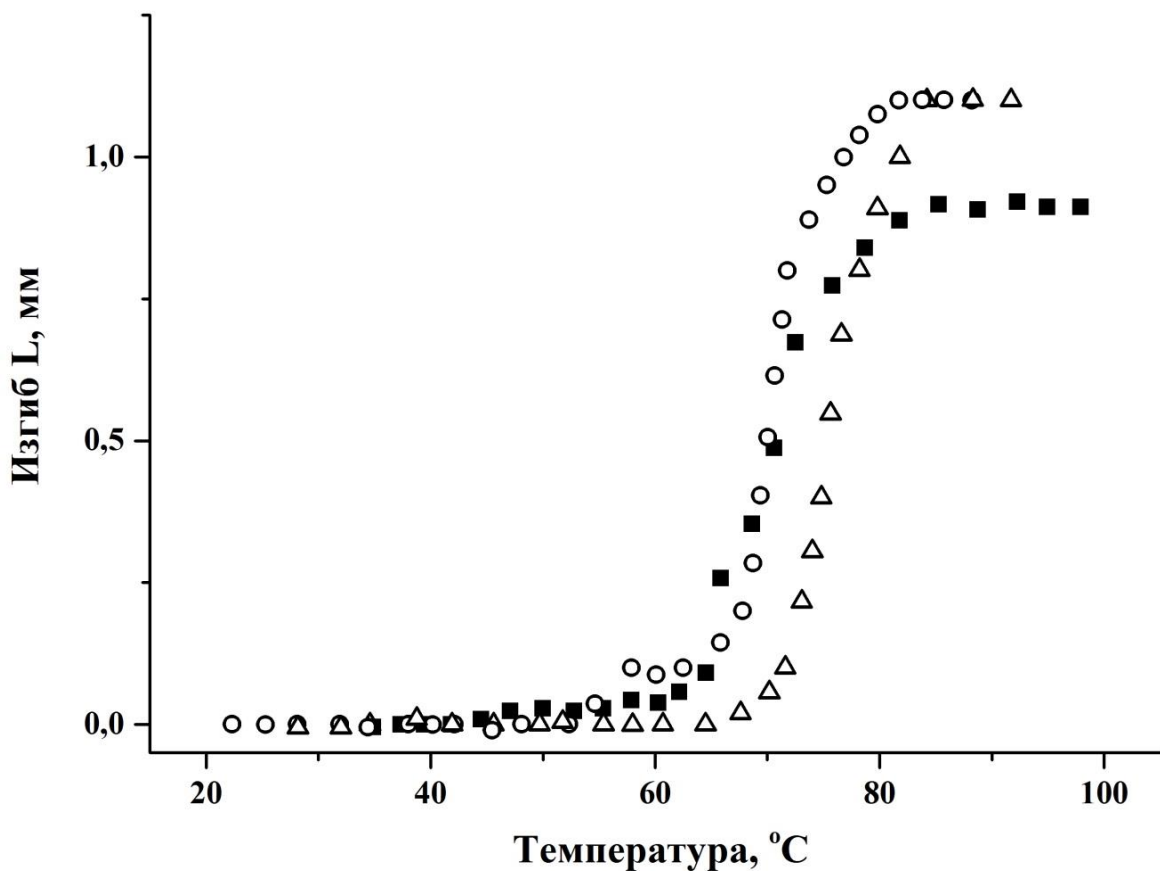


Рисунок 4.8 – Температурные зависимости изгибной деформации трех идентичных образцов состава 2 с помощью прибора для определения теплостойкости по Мартенсу

Для оценки теплостойкости данного стеклопластика динамическим механическим методом были измерены температурные зависимости динамического модуля упругости  $E'$  и динамического модуля потерь  $E''$  с

помощью анализатора DMA 242D компании Netzsch [184]. На рисунке 4.9 представлены результаты выполненных измерений.

Таблица 4.5 – Результаты эксперимента

Состав композиции	Температура стеклования, °C		Теплостойкость по ГОСТ 21341–2014, °C
	по температуре минимума $dE'/dT$	по температуре максимума $E''$	
3	86	90	75–95
4	78	79	70–90

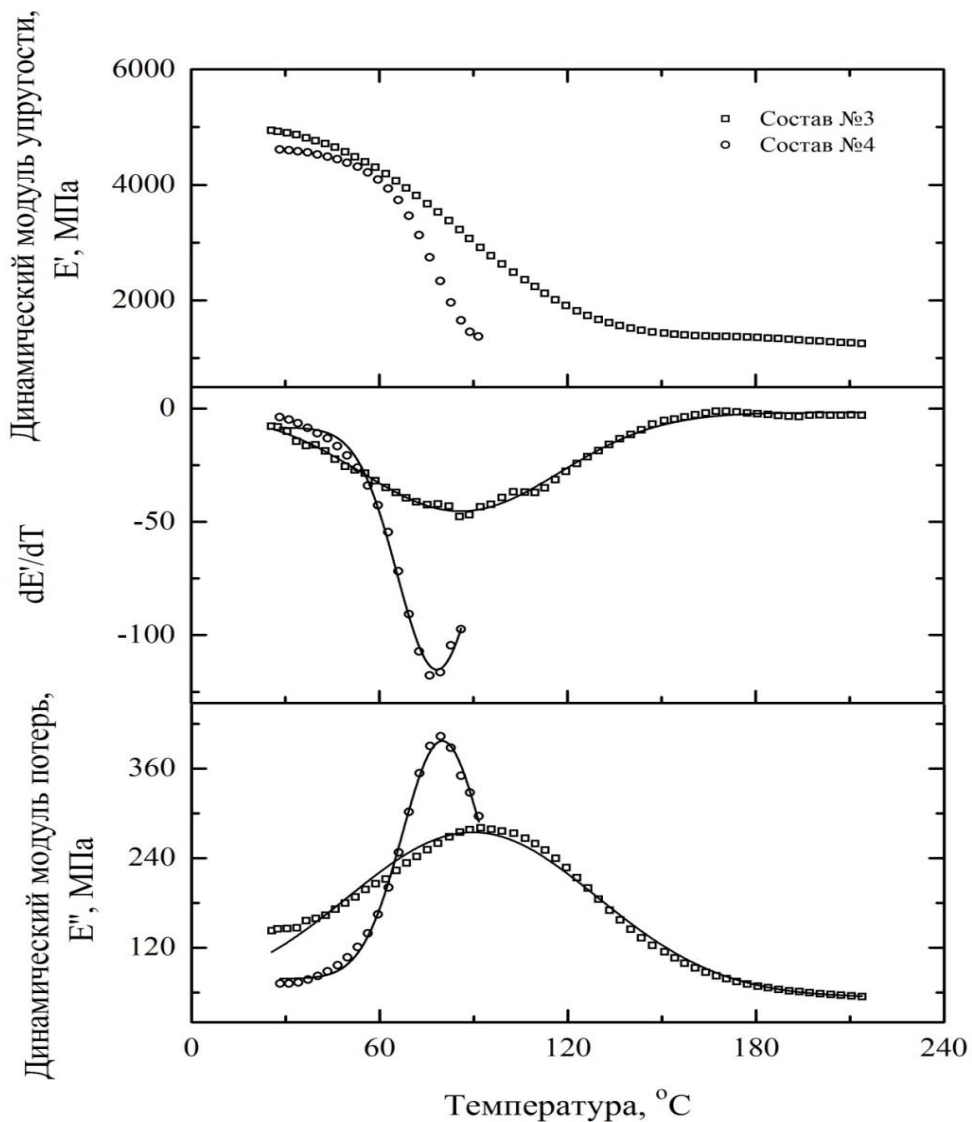


Рисунок 4.9 – Температурные зависимости динамического модуля упругости, температурной производной динамического модуля упругости и динамического модуля потерь

Значения температур стеклования, указанные в таблице 4.3 для всех исследованных составов, определены на частоте 0,5 Гц.

При анализе результатов измерений особое внимание было обращено на выявление температуры  $\alpha$ -перехода полиэфирной смолы ПН-609-21М, которой является температура стеклования как температура, при которой интенсивность  $\alpha$ -перехода максимальна («размораживается» наибольшее количество сегментов макроцепей). Для повышения точности измерения  $T_g$  использовали подход [76,161], при котором определяли значения этой характеристической температуры из зависимостей минимума температурной производной  $dE'/dT(T)$  и максимума динамического модуля потерь  $E''(T)$ , аппроксимированных функцией распределения Гаусса.

Из результатов следует – переход полимерной матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние сопровождается уменьшением динамического модуля упругости. Добавление в качестве добавок в состав композита стирола в количестве 13 мас. ч. и поливинилацетата – 8 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы достигаются наилучшие результаты стойкости материала к воздействию повышенных температур.

### 4.3. Проницаемость полимерных композитов

Как уже отмечалось ранее, композиционные материалы на полимерных связующих наиболее эффективны для применения в качестве защитных покрытий, эксплуатируемых в условиях воздействия различных агрессивных сред. Нарушение работоспособности покрытий может произойти в результате утраты гидроизоляционных функций, что обуславливается чрезмерной диффузией коррозионных агентов через материал покрытия или его химическим разрушением. В этой связи необходимо располагать константами скоростей проникновения жидкостей через покрытие и снижения прочностных показателей материала.

Согласно теории химического сопротивления композиционных материалов [79, 157], чтобы установить деградацию КМ, необходимо определить координату фронта переносимой (диффундирующей) жидкости и изменение его прочностных параметров по сечению. Диффузия агрессивной среды приводит к изменению объема полимера. При набухании изменяется его структура и появляется концентрационная зависимость диффузии. На практике обычно наблюдается ограниченное набухание, которое соответствует максимальной, или равновесной, степени набухания, не меняющейся во времени. Коэффициент диффузии рассчитывается по кривым изменения массопоглощения.

Водостойкость материалов характеризует их способность сохранять свои свойства при длительном воздействии воды. Поглощение воды может привести к искажению формы изделия, падению его прочностных характеристик, диэлектрических свойств и т.д., а также гидролитическому расщеплению связей в молекулах полимера. Этот процесс протекает с заметной скоростью лишь при повышенных температурах. Водостойкость полимерных материалов может быть оценена по изменению диэлектрических характеристик, степени набухания, водопоглощения или по изменению одного из механических показателей под действием воды. Установленные зависимости изменения прочностных, упруго-пластичных, деформативных и декоративных свойств в результате воздействия повышенных температур и воды для полиэфирных композитов позволяют создавать долговечные защитные покрытия с заданными свойствами.

При проведении исследований рассматривались ненаполненные и наполненные образцы. Составы с различным содержанием отверждающей системы, принятые по матрице планирования, и полученные результаты их проницаемости приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Матрица планирования, рабочая матрица и результаты эксперимента

Матрица планирования		Рабочая матрица		Коэффициент диффузии, см <sup>2</sup> /с	Коэффициент стойкости
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Бутанокс М50, %	УНК-2, %		
+1	+1	2,60	1,70	2,70	0,97
-1	+1	0,94	1,70	2,10	0,95
+1	-1	2,60	0,75	3,86	0,92
-1	-1	0,94	0,75	4,39	0,93
-1	0	0,94	1,21	4,27	0,90
+1	0	2,60	1,21	1,25	0,97
0	-1	1,77	0,75	3,38	0,96
0	+1	1,77	1,70	2,14	0,95
0	0	1,77	1,21	1,21	0,98

Математический анализ результатов эксперимента позволил получить уравнения регрессии коэффициентов диффузии и стойкости:

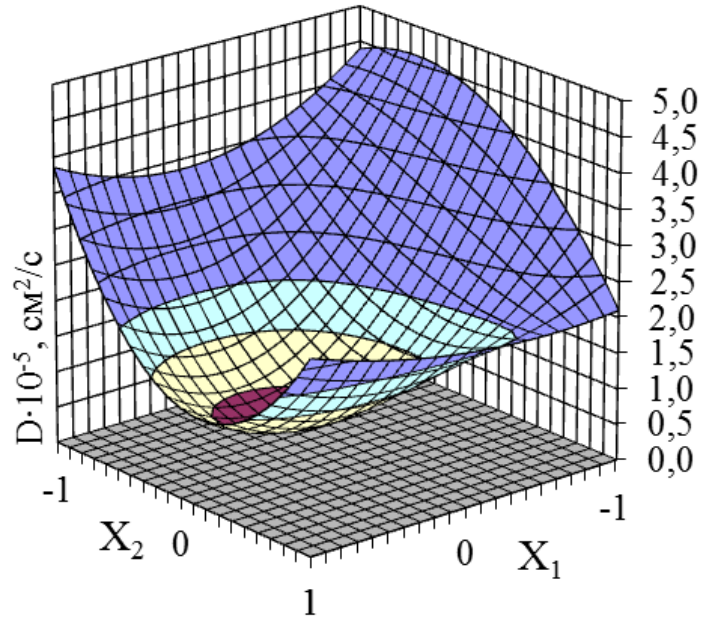
$$D \cdot 10^{-5} = 1,21 - 1,510 \cdot X_1 - 0,620 \cdot X_2 + 1,550 \cdot X_1^2 + 0,282 \cdot X_1 X_2 + 1,550 \cdot X_2^2 - 0,242 \cdot X_1^2 X_2 + 1,527 \cdot X_1 X_2^2 - 1,048 \cdot X_1^2 X_2^2; \quad (4.1)$$

$$K_{ст} = 0,980 + 0,020 \cdot X_1 - 0,005 \cdot X_2 - 0,030 \cdot X_1^2 + 0,008 \cdot X_1 X_2 - 0,025 \cdot X_2^2 + 0,022 \cdot X_1^2 X_2 - 0,017 \cdot X_1 X_2^2 + 0,017 \cdot X_1^2 X_2^2. \quad (4.2)$$

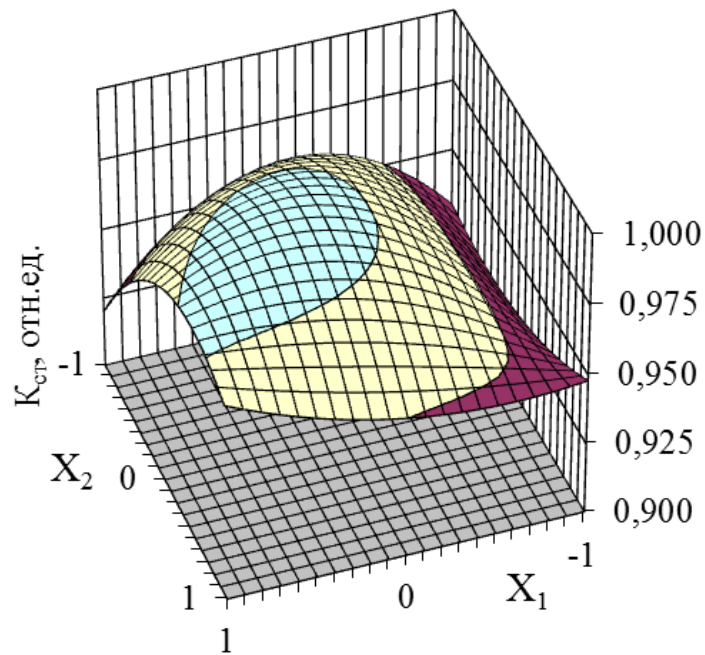
По уравнениям регрессии построены графические зависимости (рисунок 4.10).

Из результатов исследований следует, что состав иницирующей системы, при котором проницаемость композитов минимальна, следующий: отвердитель Бутанокс М50 – 1,77 мас. ч.; ускоритель твердения УНК-2 – 1,21 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Указанный состав может быть использован для получения лакокрасочных, мастичных и каркасных покрытий в зданиях с химическими и биологическими агрессивными средами.





a



б

Рисунок 4.10 – Влияние содержания компонентов отверждающей системы на коэффициент диффузии (а) и коэффициент стойкости (б) полиэфирных композитов

Способность жидкости диффундировать через покрытия определяется ее физико-химическими свойствами. Тонкие пленки из полимерных материалов практически всегда проницаемы. В этой связи при антикоррозионной защите

строительных конструкций, подвергающихся интенсивному воздействию жидких агрессивных сред, необходимо применение толстослойных лакокрасочных покрытий с использованием мало- и высоконаполненных составов, в этом случае важными компонентами, определяющими их долговечность, помимо связующего, являются наполнитель и пигмент.

При проведении испытаний рассматривались составы со следующими видами пигментов: коричневый ж/о Ferpen НМ-470, черный S722, желтый ж/о, красный ж/о, коричневый ж/о. Составы для испытаний приведены в таблице 4.7. Результаты эксперимента по исследованию коэффициента диффузии наполненных полиэфирных композитов представлены на рисунках 4.11 и 4.12.

Таблица 4.7 – Составы наполненных композитов

Наименование компонента	Состав композиций в массовых частях												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Полиэфирная смола ПН-609-21М	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Бутанокс М50	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77
УНК-2	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21
Ferpen НМ-470									27,3				
Черный S722										16,7			
Желтый ж/о											25		
Красный ж/о												29,5	
Коричневый ж/о													33,9
Портландцемент	160	130	100	70									
Микрокальцит					160	130	100	70					

Из анализа результатов эксперимента следует, что показатели коэффициента стойкости рассматриваемых составов находятся в пределах от 0,92 до 0,98. Минимальное значение параметра стойкости свойственно для состава с содержанием Бутанокса М50 – 0,94 мас. ч., УНК-2 – 0,75 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Наилучший матричный состав по вышеуказанным параметрам содержит следующие компоненты отверждающей системы: Бутанокс М50 – 1,77 мас. ч., УНК-2 – 1,21 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы.

Из рисунка 4.11 видно, что значения коэффициента диффузии у составов наполненных пигментами Ferpen НМ-470 и черным S722 минимальны и составляют 1,72 и 1,57 см<sup>2</sup>/с. У данных составов параметр проницаемости

приближается к ненаполненному составу с оптимальным содержанием иницирующей системы. Согласно экспериментальным результатам максимальная проницаемость полиэфирных композитов декоративного назначения, наполненных пигментами, характерна для составов, окрашенных пигментами красным ж/о и коричневыми ж/о.

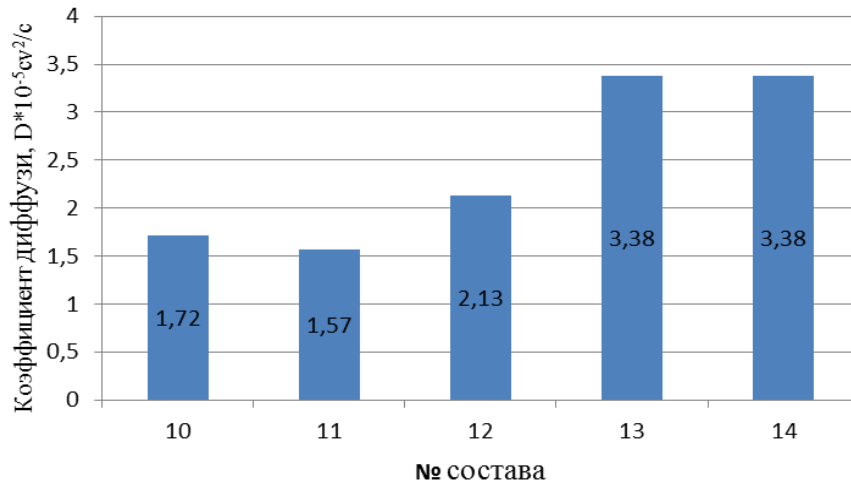


Рисунок 4.11 – Зависимость изменения коэффициента диффузии полиэфирных композитов от вида пигмента.

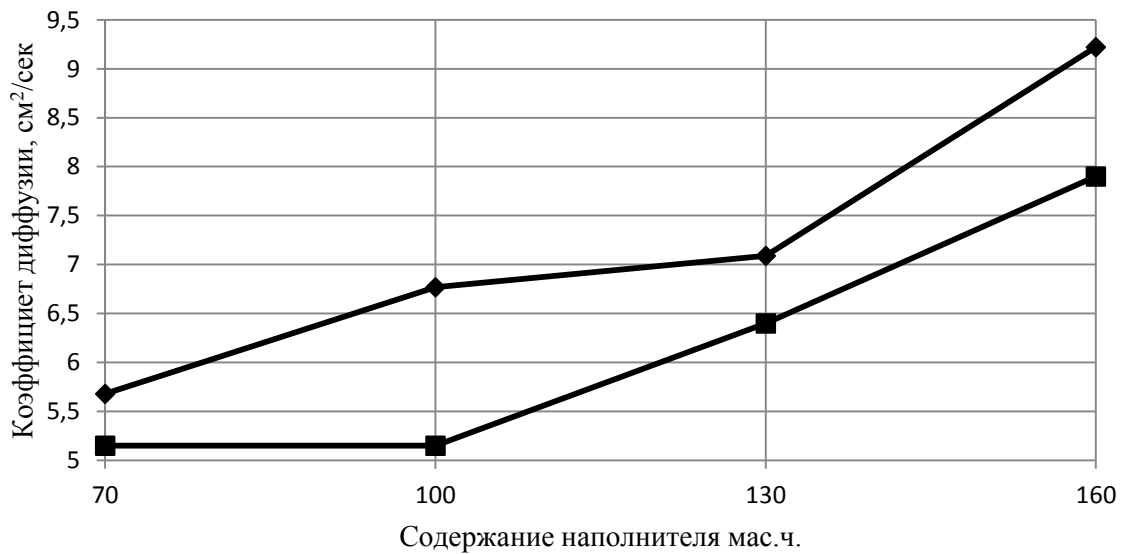


Рисунок 4.12 – Зависимость изменения коэффициента диффузии полиэфирных композитов от вида и содержания наполнителя: 1 – составы, наполненные портландцементом; 2 – то же, мраморной мукой

Влияние двух типов наполнителей на проницаемость полимерных композитов проиллюстрировано на рисунке 4.12. Его анализ показывает, что снижение коэффициента диффузии происходит с уменьшением количественного содержания обоих наполнителей. В то же время можно заметить, что коэффициент диффузии композитов, наполненных мраморной мукой, ниже во всем диапазоне проводимого эксперимента по сравнению с композитами, наполненными портландцементом. В отличие от портландцемента проницаемость композитов, наполненных мраморной мукой выравнивается при введении наполнителя в количестве 100 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы и не изменяется.

На следующем этапе цель исследований состояла в установлении влияния природы пигмента и наполнителя и его количественного содержания на изменение прочностных свойств композитов от времени их экспозиции в агрессивной среде. Все образцы были выдержаны в течение 9 часов в воде при температуре 90 °С. В изучаемых композиционных материалах состав отверждающей системы был выбран постоянным и включал: Бутанокс М50 – 1,77 мас. ч., УНК-2 – 1,21 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Составы композитов для испытаний приведены в таблице 4.7. По результатам испытаний построены графические зависимости представленные на рисунках 4.13 – 4.14.

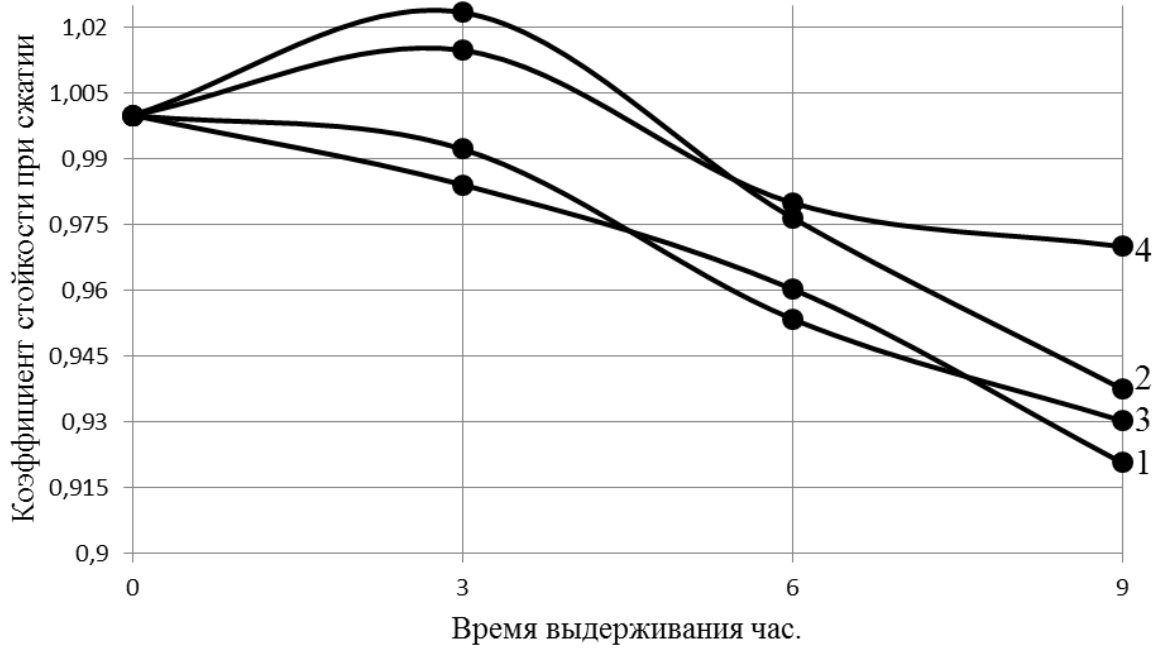
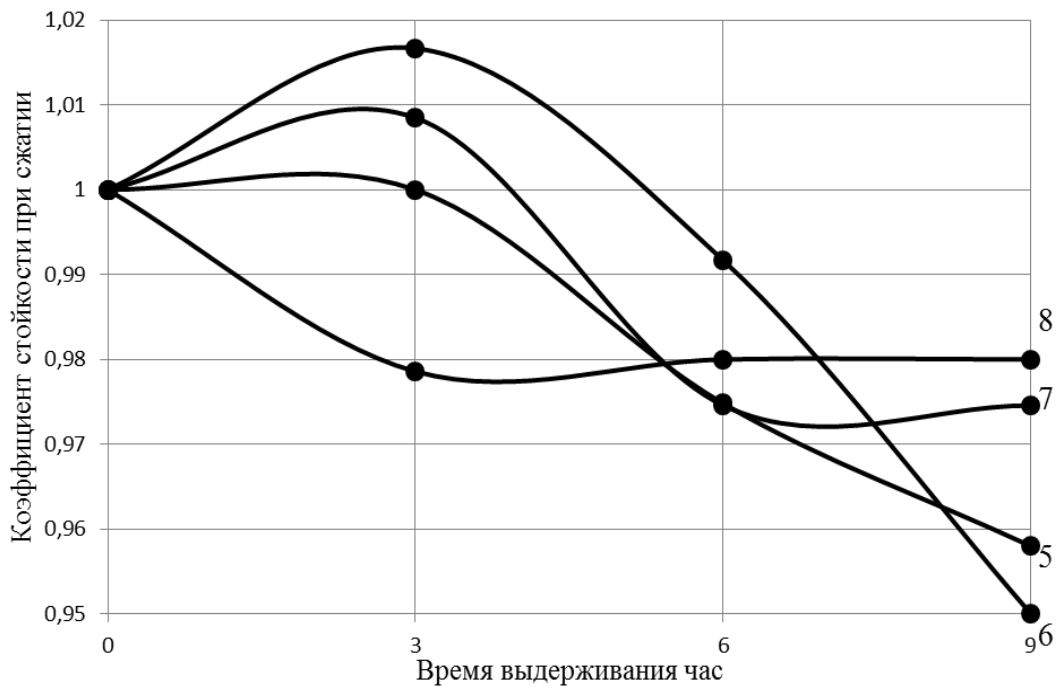
*а**б*

Рисунок 4.13 – Зависимость изменения коэффициента стойкости при сжатии полиэфирных композитов, наполненных портландцементом (а) и микрокальцитом (б), от длительности выдерживания в воде при температуре 90°C.

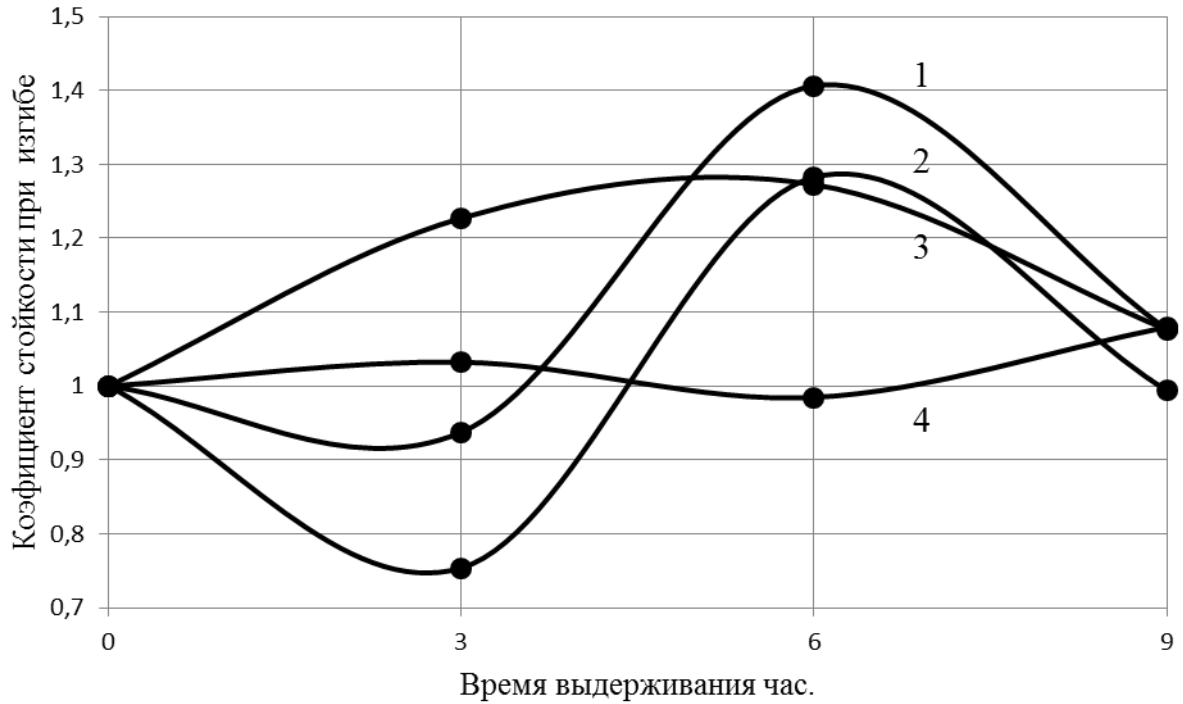
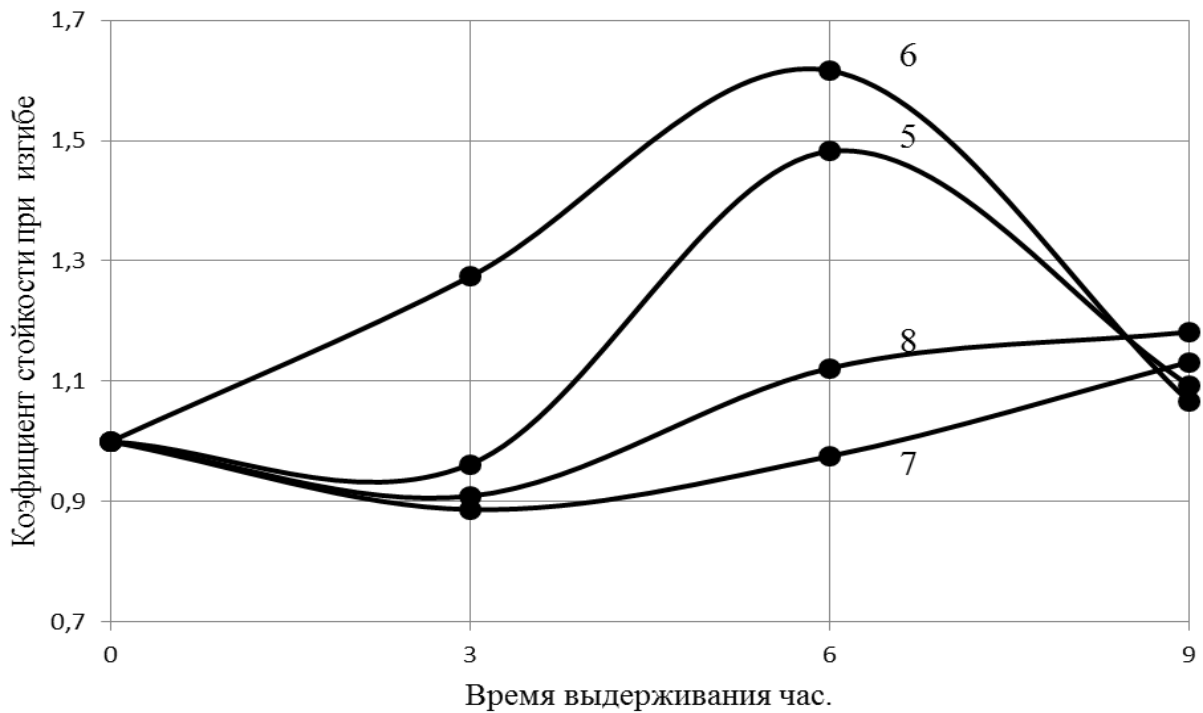
*а**б*

Рисунок 4.14 – Зависимость изменения коэффициента стойкости при изгибе полиэфирных композитов, наполненных портландцементом (а) и микрокальцитом (б) от длительности выдерживания в воде при температуре 90°C.

Из графических зависимостей, представленных на рисунке 4.13, прослеживается одинаковый характер изменения коэффициента стойкости при сжатии (в начальный промежуток времени происходит его увеличение, но в последующем он снижается), полиэфирных композитов, наполненных портландцементом и мраморным порошком, со степенью наполнения от 100 до 160 мас. ч. на 100 мас. ч. вяжущего. По истечении 9 часов испытания предел прочности при изгибе возвращается к первоначальному значению, что характерно для всех составов.

По результатам обработанных данных, приведенных на рисунке 4.13, можно сделать вывод, что большее снижение прочности наблюдается для составов наполненных портландцементом, и составляет 8 % с наполнением более 100 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. У композитов, наполненных микрокальцитом, падение предела прочности минимально для составов с его содержанием 70 и 100 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы и составляет не более 3 %.

Анализируя графическую зависимость на рисунке 4.14 *a* можно сделать вывод, что процесс изменения предела прочности при изгибе одинаковый для составов с содержанием портландцемента 130 и 160 мас. ч на 100 мас. ч. смолы (набор прочности происходит в первые 6 ч. выдерживания в воде при 90 °С, с последующим деструктивным уменьшением данного показателя). В то же время для составов с наполнением 70 и 100 мас. ч видно, что на первом этапе испытания идет незначительный набор прочности, а в последующем происходит снижение данного показателя. При совместном рассмотрении изменения прочностных свойств при сжатии композитов, наполненных портландцементом и мраморной мукой, можно сделать вывод, что изменение показателей при экспозиции в агрессивной среде у первых происходит только при содержании 70 мас. ч., а у вторых – при 100 мас. ч. на 100 мас. ч. вяжущего и дальнейшем его уменьшении.

Важное значение имеет установление долговечности полиэфирных композитов декоративного назначения. При проведении испытаний рассматривались составы со следующими видами пигментов: коричневый ж/о Feipen HM-470, черный S722, желтый ж/о, красный ж/о, коричневый ж/о.

Экспериментальные составы приведены в таблице 4.7, а результаты испытаний представлены в виде графических зависимостей, показанных на рисунке 4.15.

Из приведенных данных следует, что при выдерживании в течение 9 часов в горячей воде при температуре 90 °С у всех составов происходит уменьшение прочности при изгибе относительно контрольных образцов, не подверженных агрессивному воздействию. Минимальное изменение данного показателя наблюдается у состава № 13 с пигментом коричневым железистоокисным: прочность при изгибе снизилась менее чем на 1 %.

Максимальное падение прочности (более 40 %) наблюдается у составов № 10, 11 и 12 с пигментами черным, желтым и красным железистоокисными (рисунок 4.15 б).

Прочность на сжатие составов практически со всеми пигментами, кроме коричневого ж/о, снизилась после 9 часов воздействия среды относительно контрольных образцов (рисунок 4.15 а). Значительное падение прочности на начальном этапе испытания наблюдается у состава с пигментом черным железистоокисным (до 20 %). У состава № 12 с пигментом красным ж/о произошло увеличение данного показателя (более 5 %) после выдерживания образцов в агрессивной среде.



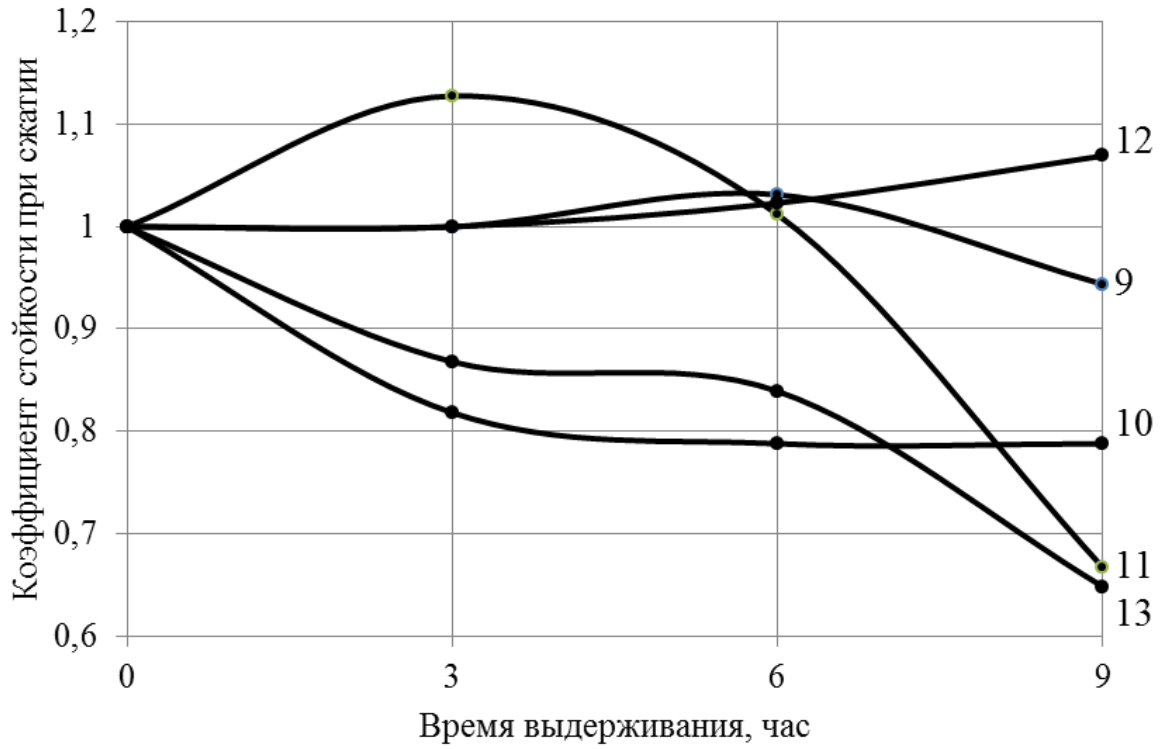
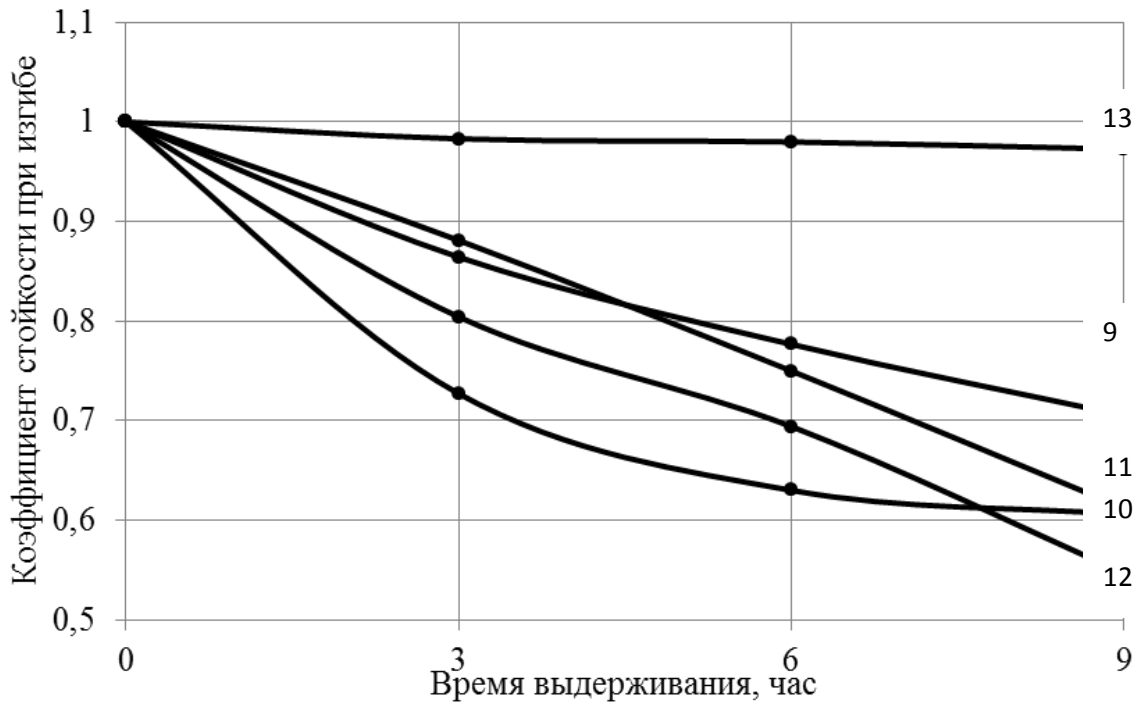
*а**б*

Рисунок 4.15 – Зависимость изменения коэффициента стойкости при сжатии (а), при изгибе (б), полиэфирных композитов составов 9–13, наполненных пигментами, от длительности выдерживания в воде при температуре 90 °С.

Помимо прочностных свойств композитов, важными являются их способность к обратимым деформациям (высокоэластическое физическое состояние), релаксационный характер деформации (т.е. зависимость от времени воздействия), способность приобретать анизотропию свойств и сохранять её при прекращении воздействия (все химические волокна и пленки находятся в ориентированном состоянии и обладают ярко выраженной анизотропией структуры и физико-механических свойств).

Нами проведены исследования изменения деформативных, упруго-пластических свойств и твердости полиэфирных композитов после выдерживания в течение 9 часов в горячей воде с помощью консистомерта Гепплера. Результаты эксперимента приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Результаты эксперимента

№ состава	Время, ч	Относительные изменения показателей						
		$E_d$	$T$	$E_{ув}$	$E_0$	$E_{вэ}$	$\epsilon_y$	$\epsilon_{пл}$
9	3	0,53	0,66	0,56	0,66	0,14	0,80	2,25
	6	0,57	0,68	0,61	0,69	0,18	0,82	2,5
	9	0,54	0,67	0,57	0,69	0,12	0,78	2
10	3	0,76	0,83	0,86	1,02	0,20	0,75	5
	6	0,61	0,72	0,66	0,74	0,19	0,82	3,33
	9	0,50	0,63	0,53	0,64	0,12	0,79	3
11	3	0,67	0,77	0,76	0,85	0,21	0,79	3,5
	6	0,51	0,64	0,55	0,66	0,12	0,78	2,75
	9	0,52	0,61	0,52	0,61	0,12	0,78	3,25
12	3	0,58	0,69	0,63	0,71	0,21	0,82	3
	6	0,52	0,65	0,56	0,68	0,13	0,76	2,75
	9	0,54	0,66	0,58	0,71	0,13	0,75	3
13	3	0,81	0,87	0,90	1,02	0,31	0,80	4,33
	6	0,74	0,82	0,83	0,91	0,34	0,81	4,66
	9	0,57	0,69	0,61	0,73	0,17	0,79	3

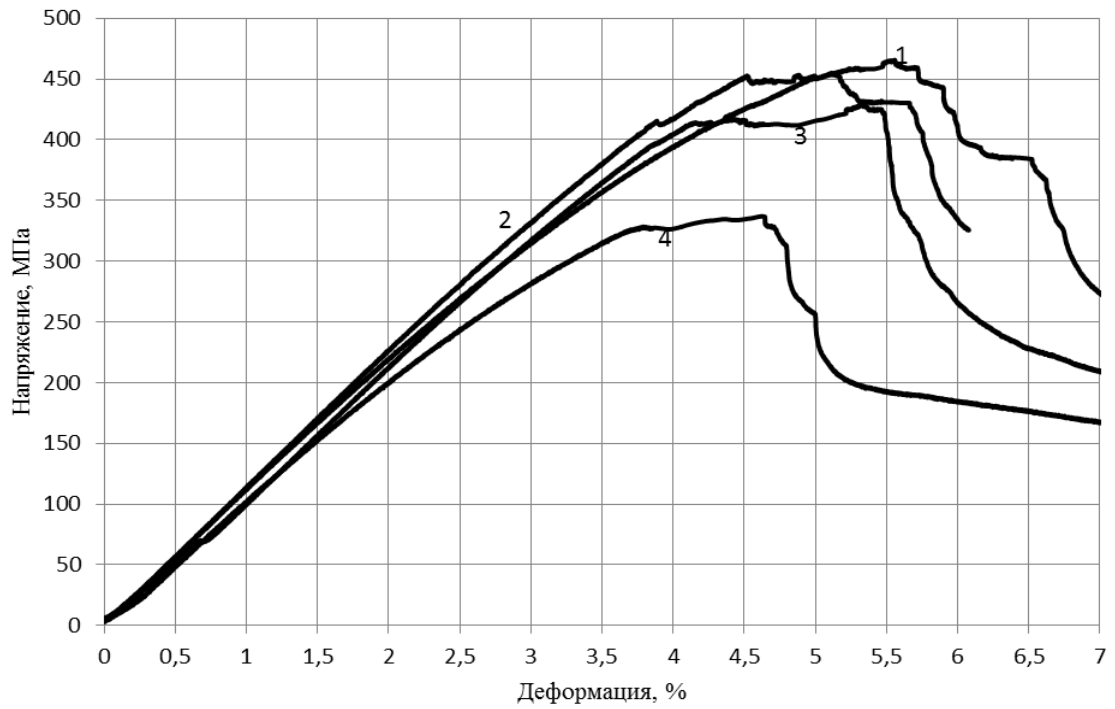
Примечание:  $T$  – твердость,  $E_d$  – модуль деформации,  $E_{ув}$  – равновесный модуль упругости,  $E_0$  – условно-мгновенный модуль упругости,  $E_{вэ}$  – модуль высокоэластичности,  $\epsilon_{пл}$  и  $\epsilon_y$  – доли высокоэластических, пластических и упругих составляющих деформаций.

Анализ данных таблицы 4.8 показывает, что после экспозиции в агрессивной среде наименьшее изменение показателей относительно контрольных значений произошло у состава № 13 с пигментом коричневым ж/о через 3 часов испытания. После более длительного воздействия среды (через 6 и 9

часов) модуль деформации уменьшился на 43 %, условно-мгновенный модуль упругости – более чем на 25 %, а твердость композитов – на 30 %. При этом доля упругих составляющих деформаций для данных композитов снизилась в 1,25 раза, а доля пластических деформаций увеличилась более чем в 3 раза. Остальные составы показали следующее изменение рассматриваемых характеристик относительно контрольных значений после воздействия на образцы горячей воды: модуль деформации уменьшился на 50 %, твердость снизилась на 35-40%, равновесный модуль упругости стал меньше относительно первоначального значения более чем в 1,6 раза, условно-мгновенный модуль упругости снизился по сравнению с начальным в 1,5 раза, а модуль высокоэластичности – снизился на 80 %, доля упругой деформации уменьшилась на 20–25%, доля пластической деформации увеличилась более чем в 2 раза.

Важное значение имеет установление стойкости дисперсно-армированных полиэфирных композитов, эксплуатируемых в условиях воздействий агрессивных сред и высоких механических нагрузок.

При проведении исследований в качестве агрессивной среды рассматривали, как и в ранее проведенных исследованиях, воду, нагретую до температуры 90 °С. Химическое сопротивление композитов оценивали по изменению диаграммы «напряжение – деформация». Все образцы были выдержаны в течение 9 часов при температуре 90 °С. Исследуемые составы приведены в таблице 3.6. На рисунках 4.16 и 4.18 приведены диаграммы деформирования армированных полиэфирных композитов двух составов.



*a*



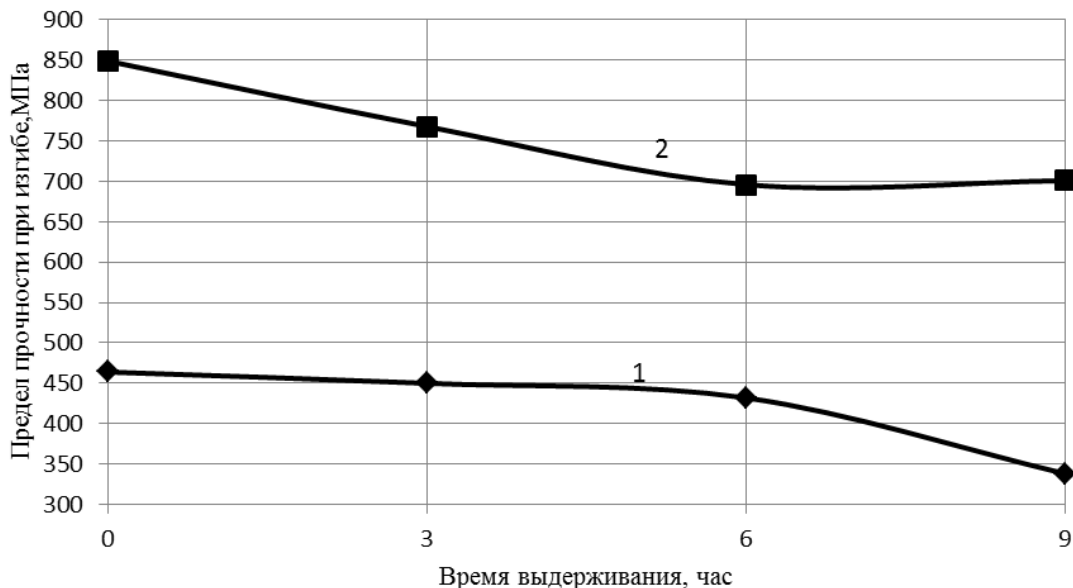
*б*

Рисунок 4.16 – Зависимости изменения диаграммы деформирования армированных полиэфирных композитов (состав 1 – (а)) и (состав 2 – (б)) от длительности выдерживания в воде при температуре 90 °С композитов: 1 – 0 часов, 2 – 3 часа, 3 – 6 часов, 4 – 9 часов.

По отдельным диаграммам деформирования композитов после воздействия агрессивной среды были построены обобщенные графические зависимости предела прочности композитов при изгибе, модуля упругости, модуля деформации от длительности выдерживания в воде при температуре 90 °С (рисунки 4.17 и 4.18.).

Анализ графических зависимости (рисунок 4.17) показывает, что изменение предела прочности при изгибе у состава № 1 происходит только после прохождения 6 часов экспозиции композита в агрессивной среде. Снижение данного показателя составляет 28 %. У состава № 2, наоборот, уменьшение данного параметра происходит на первом и втором этапе испытания и составляет 18 %.

Из рисунка 4.18 *a* видно, что модуль упругости не претерпевает значительных изменений на всех этапах испытаний. У состава № 2 изменение модуля деформации имеет похожую зависимость с пределом прочности, т.е. данный параметр претерпевает незначительные изменения в первые 6 часов, после чего стабилизируется.



*a*

Рисунок 4.17 – Зависимости изменения предела прочности при изгибе армированных полиэфирных композитов (составы 1 и 2) от длительности выдерживания в воде при температуре 90 °С.

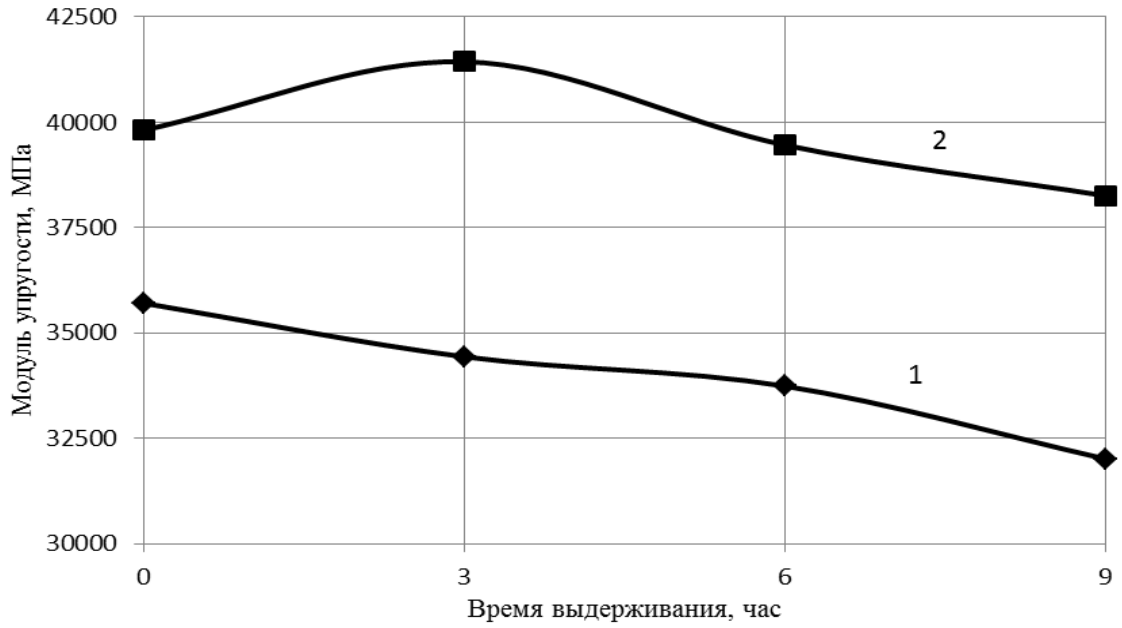
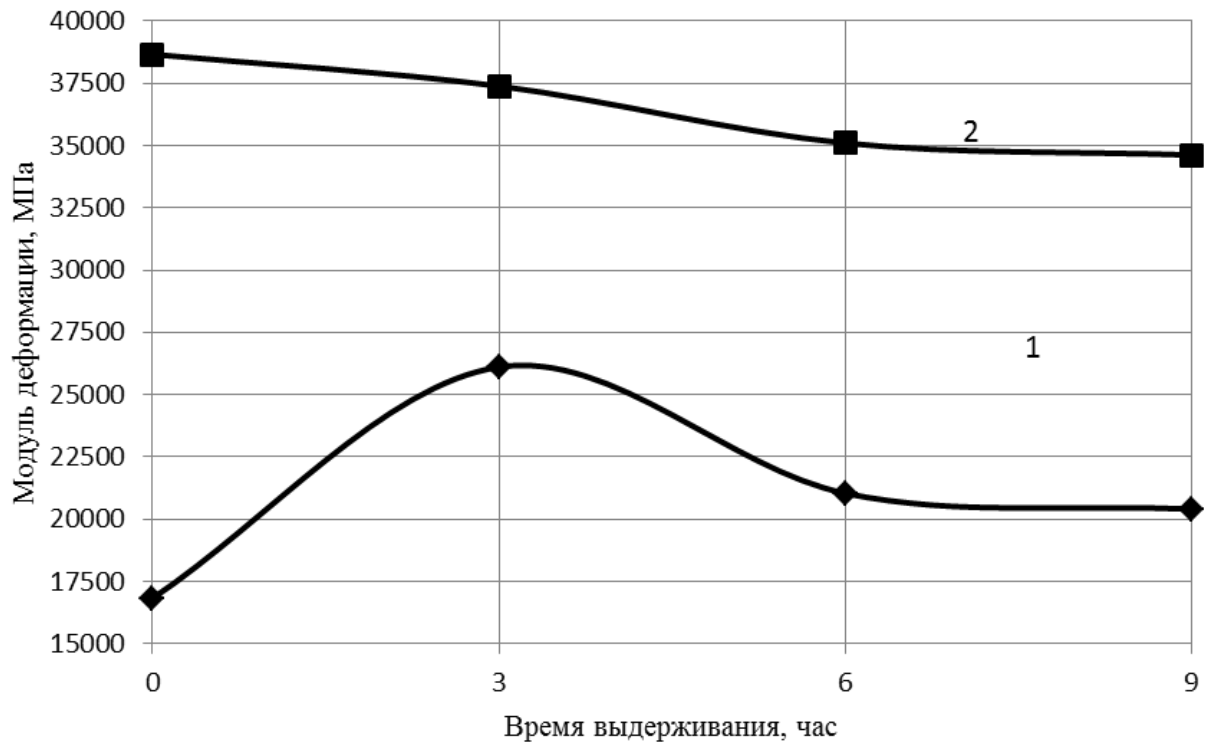
*a**б*

Рисунок 4.18 – Зависимости изменения модуля упругости (*a*) и модуля деформации (*б*) армированных полиэфирных композитов (составы 1 и 2) от длительности выдерживания в воде при температуре 90 °С.

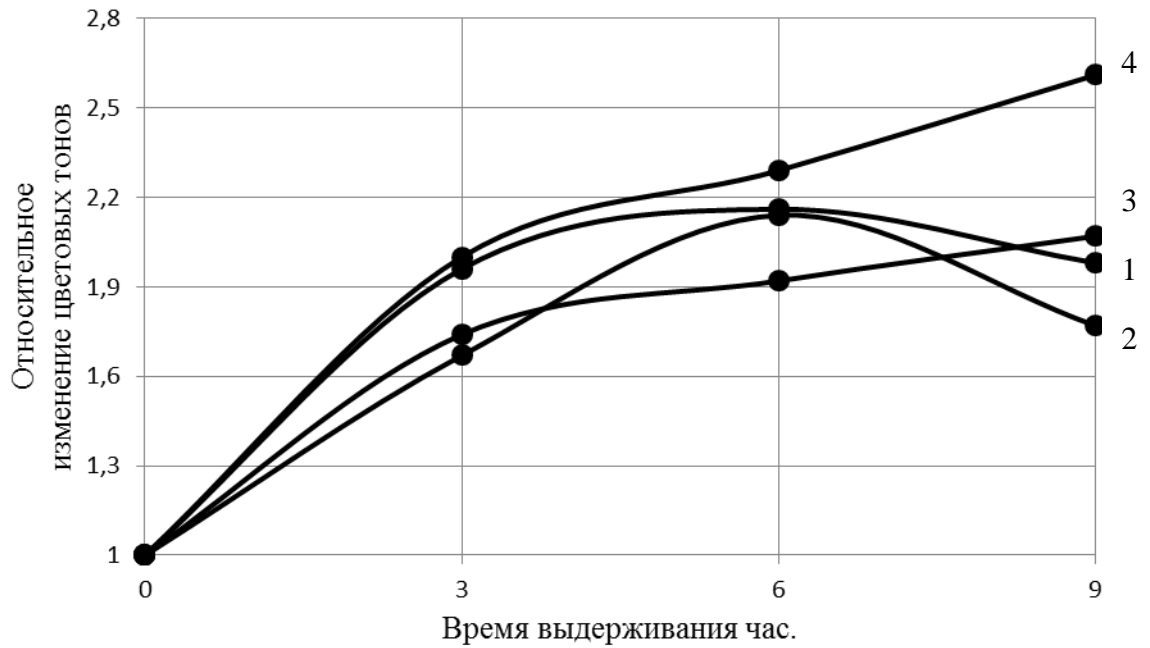
Делая общие выводы по результатам испытаний, можно сказать, что наиболее стойкими к воздействию агрессивной среды (горячей воды) является состав № 2. Это связано, видимо с тем, что поливинилацетат является тиксотропной добавкой, вследствие этого, при первоначальном контакте неотвержденного вяжущего со стеклонитью, происходит его разжижение, но в последствии происходит загустение, обуславливающая лучшую смачиваемость армирующего материала композицией и, следовательно, наилучшую адгезию, отдельных волокон, между собой.

#### **4.4. Оценка влияния повышенных температур и агрессивных сред на декоративные свойства полиэфирных композитов**

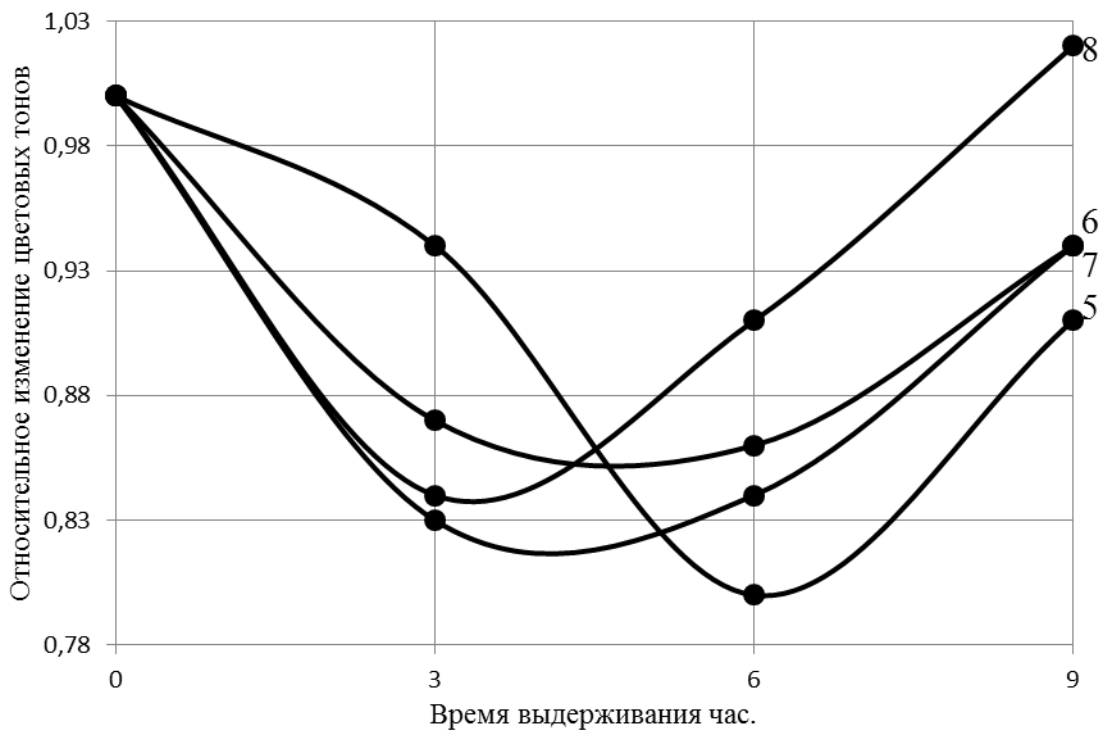
Защитные покрытия должны обладать требуемыми декоративными свойствами, которые должны сохраняться в процессе их эксплуатации. Основными видами ухудшения декоративных свойств вследствие разрушения покрытий являются: изменение цвета, потеря блеска, появление на поверхности пленки белесоватостей. Сохранению декоративных свойств полимерных покрытий придается большое значение. Особенно это учитывается при проектировании составов материалов для эксплуатации в атмосферных условиях. При выполнении исследований обращается внимание на сохранение устойчивости блеска и цвета в условиях фотохимического воздействия солнечной радиации, которая ускоряет окислительные процессы.

В литературе вопрос о влиянии наполнителей на декоративные свойства изучен недостаточно полно. Нами проведены исследования по установлению влияния наполнителей на сохранение цветности образцов после выдерживания в агрессивной среде. Эта задача решалась за счет применения современной компьютерной техники. Для обработки данных использовали программы MATLAB. Рассматривались композиты на полиэфирной смоле марки ПН-609-21М. Образцы выдерживались в воде, нагретой до температуры 90 °С, в течение 9 часов. Экспериментальные составы приведены в таблице 4.7. Результаты

исследования изменения цвета наполненных образцов представлены на рисунке 4.19.



*а*



*б*

Рисунок 4.19 – Изменение кодов RGB полиэфирных композитов наполненных портландцементом (составы 1–4) (а) и микрокальцитом (составы 5–8) (б) от времени выдерживания в воде при температуре 90 °С



Из рисунка 4.19 следует, что у составов с содержанием портландцемента 70 и 100 мас. ч. характер кривой изменения цветовых тонов идентичен, а именно на всем протяжении эксперимента наблюдается увеличение интенсивности цвета. В то же время у составов композитов с содержанием портландцемента 130 и 160 мас. ч. в первые 6 часов наблюдается увеличение интенсивности цветовых тонов, но вскоре происходит ее уменьшение. Вероятно это связано с тем, что у данных составов высокие показатели проницаемости, т.е. на первом этапе происходит насыщение композита агрессивной средой, а на втором взаимодействие наполнителя с водой, ввиду недостаточной смачиваемости вяжущего с зернами наполнителя.

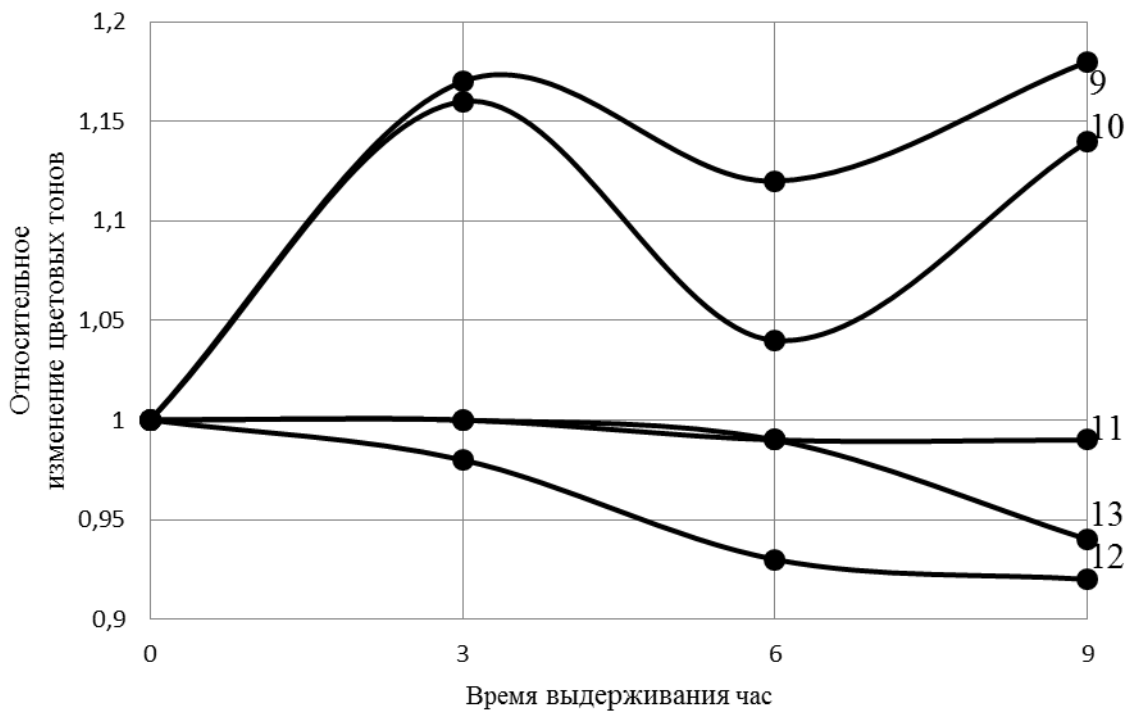


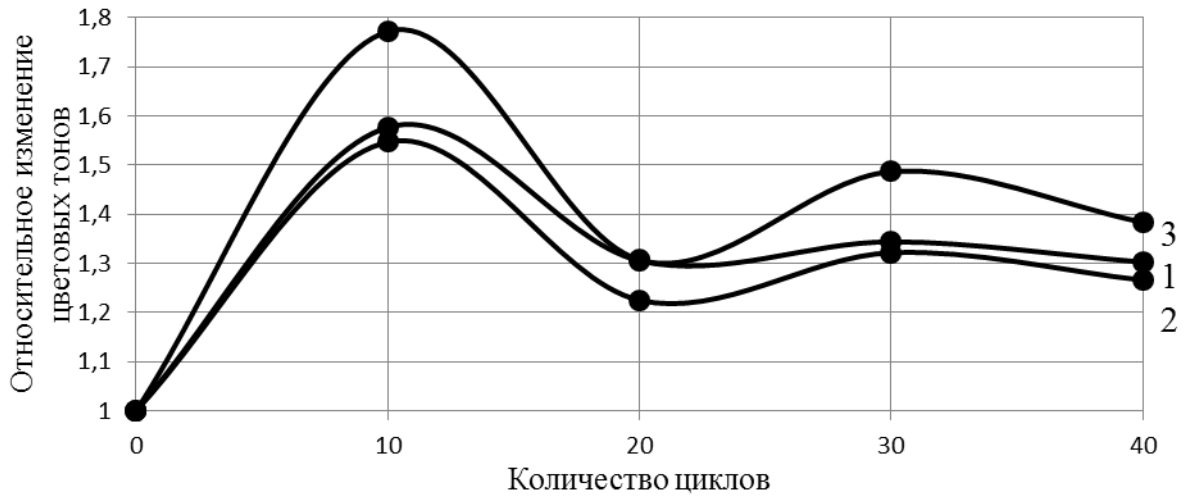
Рисунок 4.20 – Изменение кодов RGB полиэфирных композитов с пигментами (составы 9–13)

Согласно полученным результатам (рисунок 4.20), у составов № 9 и 10 наблюдается большее изменение кодов RGB относительно контрольных композитов, не подверженных агрессивному воздействию. У данных составов происходит увеличение рассматриваемого показателя до 15 %, максимальное

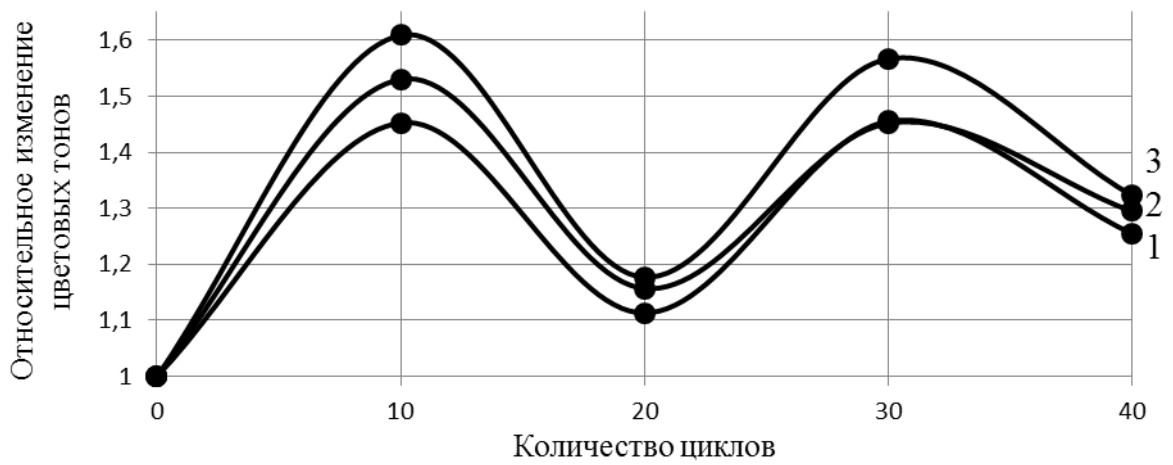
изменение произошло на начальном этапе эксперимента – через 3 часа испытания. Для других составов фиксируется незначительное уменьшение (менее 5 %) кодов RGB в результате выдерживания образцов в нагретой до 90 °С воде. У полиэфирных композитов с пигментом желтым ж/о изменение цвета поверхности образцов относительно контрольных показателей незначительно.

Помимо стационарного выдерживания образцов в горячей воде, нами были проведены испытания попеременного изменения воздействия среды: проводилось 40 циклов испытаний. Каждый цикл по времени длился 360 мин, из них 300 мин сухой период, в течение которого температура в камере достигала 60 °С, влажность – 10 %, интенсивность излучения ламп – 45 Вт/м<sup>2</sup>, и 60 мин. – влажный, когда образцы орошались водой температура которой составляла 25 °С.

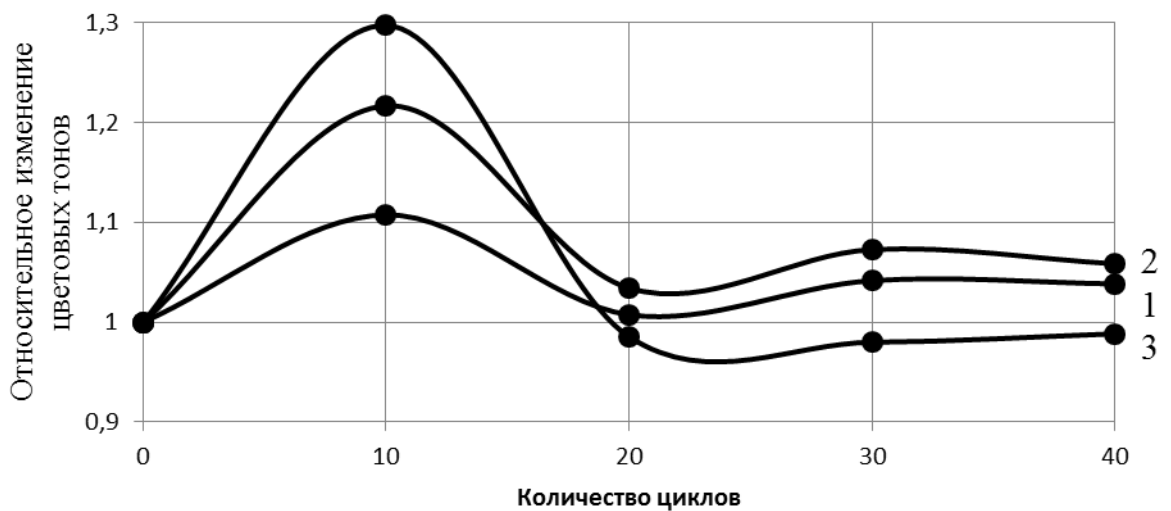
Результаты эксперимента по исследованию изменения цвета декоративных композитов представлены на рисунках 4.21 и 4.22. Как видно графиков, у всех композитов наполненных пигментами, происходит наибольшее изменение цветовых тонов в первый промежуток испытания (10 циклов). У состава, наполненного пигментом черным s722 изменение тонов RGB носит циклический характер. Причем это касается всех цветовых тонов, в отличие от состава с пигментом желтым ж/о, у которого наблюдается возвращение яркости цвета практически к исходному уровню. Наибольшее изменение цветовых тонов характерно для состава с пигментом красным ж/о. Также из графиков видно, что кривые изменения цветовых тонов составов с пигментами коричневыми ж/о имеют практически одинаковый вид, однако более высокому агрессивному воздействию подвергается состав № 9, у которого по окончании испытания изменение кода RGB составило более 30 %, в отличие от состава № 13, у которого оно равно менее 10 %.



а

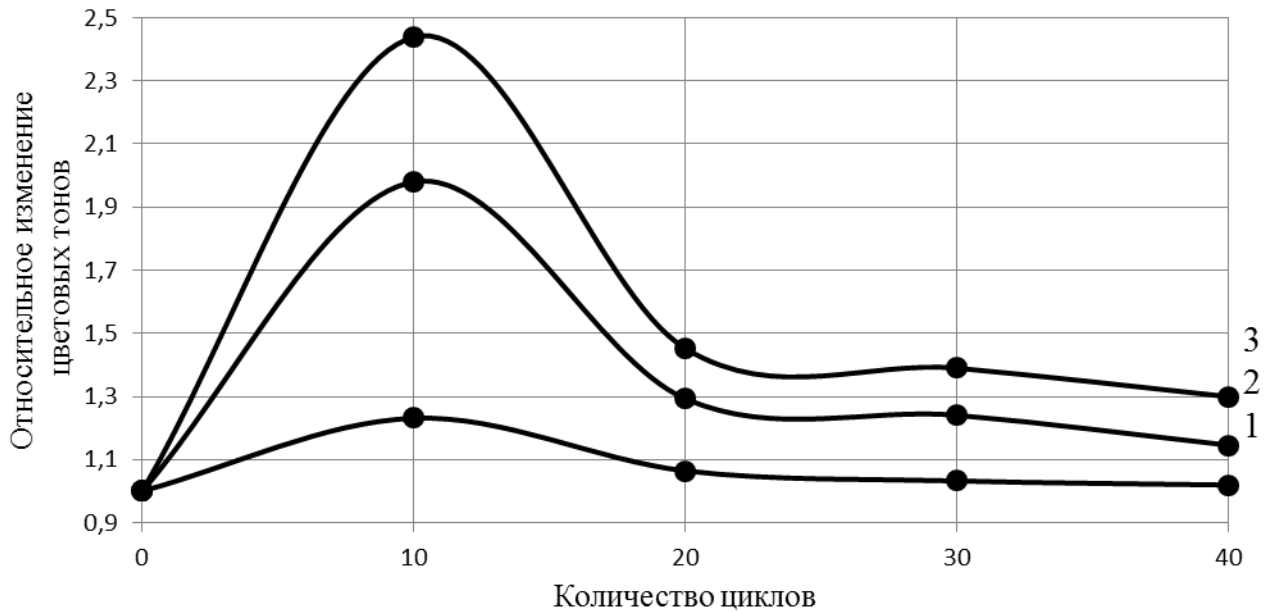


б

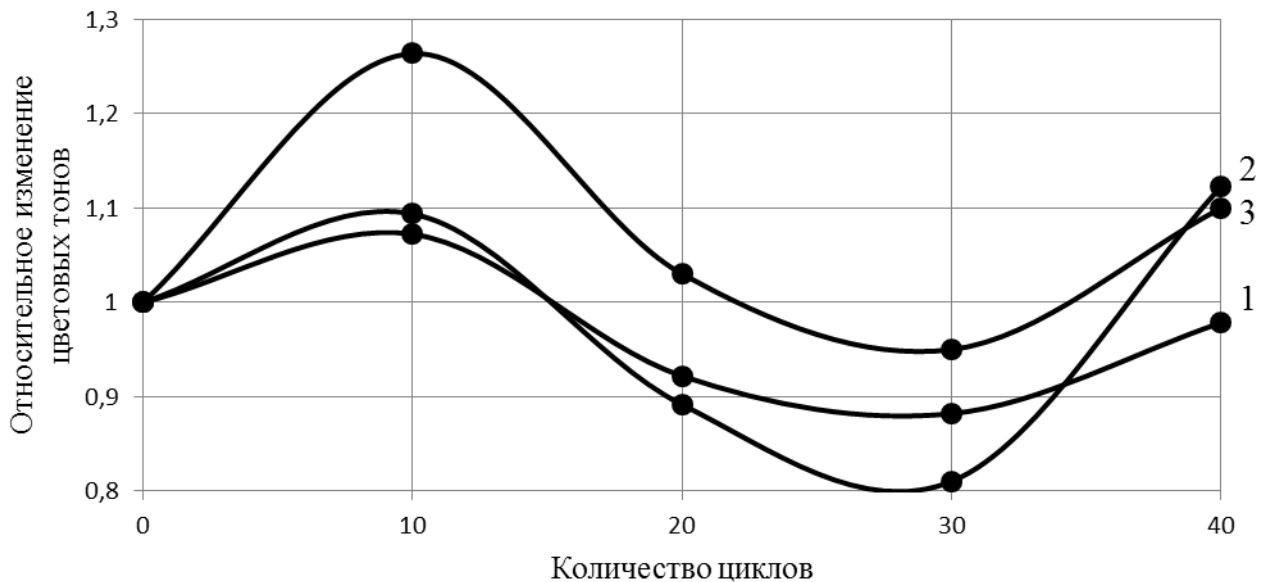


в

Рисунок 4.21 – Зависимости изменения цветовых тонов (красного – 1, зеленого – 2, синего – 3) декоративных композитов от количества циклов испытаний в климатической камере и типа пигмента: а – FerpenHM-470; б – S722; в – Желтый ж/о.



а)



б)

Рисунок 4.22 – Зависимости изменения цветных тонов (красного – 1, зеленого – 2, синего – 3) декоративных композитов от количества циклов испытаний в климатической камере и типа пигмента: а – красный ж/о; б – коричневый ж/о.

Согласно полученным результатам исследований (рисунки 4.21 и 4.22), у состава с содержанием пигмента красного ж/о наблюдается наибольшее изменение кодов RGB относительно контрольных композитов, не подверженных агрессивному воздействию. У данного состава происходит увеличение рассматриваемого показателя до 2,5 раз, максимальные изменения при этом

произошли на начальном этапе эксперимента (через 3 часа испытания). Для других составов фиксируется незначительное увеличение (менее 20 %) кодов RGB в результате выдерживания образцов климатической камере. При этом следует отметить, что по завершении всех циклов испытания цветность образцов практически возвращается к исходному состоянию.

#### **4.6. Выводы по главе**

1. Исследовано физико-химическое сопротивление полиэфирных композитов с оценкой взаимосвязи изменения свойств композитов при экспозиции в условиях повышенных температур и воды как агрессивной среды.

2. Проведено исследование по установлению влияния содержания компонентов отверждающей системы – Бутанокса М50 и нафтената кобальта на теплостойкость композитов. Установлено, что максимальные значения теплостойкости при испытаниях по методу Мартенса соответствуют композитам в которых содержание компонентов в иницирующей системе находится на следующих уровнях: Бутанокс М50 – 1,77 мас. ч., УНК-2 – от 1,21 до 1,7 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы.

3. Рассмотрен перспективный подход к определению теплостойкости полимерных строительных материалов, основанный на широко распространенных методах динамического механического анализа. Показано, что переход полимерной матрицы из стеклообразного в высокоэластичное состояние сопровождается уменьшением динамического модуля упругости.

4. При выполнении исследований по определению количественных зависимостей влияния вида наполнителя и технологии изготовления полимербетонов на теплостойкость полиэфирных композитов установлено, что максимальные значения исследуемого параметра характерны для составов, изготовленных по технологии пофазного формования. Получены графические зависимости, показывающие влияние повышенных температур на упруго-прочностные показатели дисперсно-армированных полиэфирных композитов. Так

же установлено, что вид тонкодисперсного наполнителя (из рассматриваемых) не оказывает значительного воздействия на теплостойкость. Выявлены изменения линейных деформаций образцов в зависимости от вида и количественного содержания наполнителя. Из полученных результатов следует, что повышение степени наполнения снижает температурные деформации композитов.

5. Получены количественные зависимости изменения проницаемости и стойкости ненаполненных и наполненных композитов. Методами математического планирования эксперимента получены рациональные составы с пониженными показателями проницаемости и улучшенной водостойкостью

6. Получены графические зависимости изменения прочностных и цветовых характеристик образцов в зависимости от вида пигментов и длительности воздействия циклических температур. Установлено, что у составов наполненных пигментами Ferpen НМ-470 и S772, наблюдается рост прочности при сжатии, составляющий 10 % от контрольных образцов, у остальных составов отмечается уменьшение данного параметра до 20 %. У составов, наполненных желтым ж/о и красным ж/о, пигментами: по окончании испытания не установлено значительного изменения цветовых тонов.

## ГЛАВА 5. БИОЛОГИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ КОМПОЗИТОВ

### 5.1. Исследование обрастаемости и биостойкости композитов в стандартной среде мицелиальных грибов

Проведены исследования обрастаемости и биологической стойкости композитов на основе полиэфирной смолы марки ПН-609-21М в стандартной среде мицелиальных грибов. Оценку биостойкости композитов и подбор рациональных составов осуществляли с помощью математических методов планирования эксперимента, в качестве матрицы планирования рассматривали план Коно, состоящий из 9 опытов. Варьируемыми факторами являлись содержание компонентов отверждающей системы: Бутанокс М50 ( $X_1$ ) и УНК-2 ( $X_2$ ). Содержание вяжущего – полиэфирной смолы марки ПН-609-21М во всех составах было принято одинаковым и равным 100 мас. ч. После воздействия мицелиальных грибов – деструкторов полимерных материалов на образцы они подвергались обследованию с целью выявления степени их обрастания [46]. При оценке обрастаемости выявляли грибостойкость и фунгицидность по методам 1 и 3. Одновременно с данными испытаниями определяли видовой состав заселившихся на поверхности композитов грибов. Составы и полученные результаты представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Матрица планирования и результаты эксперимента

№ состава	Рабочая матрица		Обрастаетаемость в баллах		Видовой состав доминирующих микроорганизмов	Характеристика по ГОСТ 9.049-91
	Бутанокс М50, мас. ч.	УНК-2, мас. ч.	Метод 1	Метод 3		
1	2	3	4	5	6	7
1	2,6	1,7	3	4	Penicillium cyclopium, Penicillium funiculosum, Aspergillus terreus	Грибостоек
2	0,94	1,7	3	4	Penicillium cyclopium, Penicillium funiculosum, Aspergillus terreus	Грибостоек

## Окончание таблицы 5.1

1	2	3	4	5	6	7
3	2,6	0,75	2	4	Penicillium cyclopium, Penicillium funiculosum	Грибостоек
4	0,94	0,75	2	4	Penicillium cyclopium, Penicillium funiculosum	Грибостоек
5	0,94	1,21	3	4	Penicillium cyclopium, Penicillium funiculosum, Trichoderma viride	Не грибостоек
6	2,6	1,21	3	5	Penicillium cyclopium, Penicillium funiculosum, Trichoderma viride	Не грибостоек
7	1,77	0,75	2	4	Penicillium cyclopium	Грибостоек
8	1,77	1,7	3	4	Penicillium cyclopium	Не грибостоек
9	1,77	1,21	3	4	Penicillium cyclopium, Penicillium funiculosum, Trichoderma viride	Не грибостоек

Из полученных данных видно, что обрастаемость полимерных композитов при испытании по методу 1 составляет 2–3 балла, а по методу 3 – в основном 4 балла, кроме состава № 6 у которого показатель обрастаемости составил 5 баллов. Составы 3, 4 и 7 являются грибостойкими, в то же время ни один из рассмотренных составов не обладает фунгицидными свойствами. На поверхности выборки из 3 образцов данных составов (3, 4 и 8) так же было выявлено наименьшее количество видов грибов-деструкторов полимерных материалов. Из результатов биологических испытаний видно, что на всех составах присутствует штамм *Penicillium cyclopium*. Судя по всему, на данный микроорганизм не оказывает никакого воздействия отверждающая система полимерных композитов. Присутствие на материале штамма *Aspergillus terreus* объясняется тем, что в своем составе смола ПН-609-21М содержит олигоэфиракрилат, а данный гриб является мощным продуцентом эстераз (ферменты, катализирующие гидролитическое расщепление сложных эфиров на спирты при участии молекул воды). Можно сказать, что на составах, где обнаружен штамм *Trichoderma viride*, отсутствует *Aspergillus terreus*.

На следующем этапе для оценки биологической стойкости композиций проведены исследования по установлению изменения массы и механических свойств образцов после воздействия сред в течение 1, 3, 6 и 9 месяцев экспозиции. С целью дальнейшего анализа изменения перечисленных свойств было принято



решение выразить характеристики деструкции составов по прочности в виде относительной величины, получаемой как отношение максимальной начальной прочности среди всех составов к остальным показателям на всех сроках экспозиции. Классический вариант с использованием коэффициента стойкости в данном случае не представлялся достаточно корректным, так как фактически описывает изменения в рамках одного состава, не учитывая взаимной разницы в свойствах между ними. Следовательно, все начальные значения исследуемых составов исходили бы из единицы. Максимальной начальной прочностью при изгибе и сжатии обладали образцы состава № 9, значения которых и были взяты в качестве знаменателя относительного показателя. При этом кривые зависимостей сохраняют общий вид, соответствующий графикам абсолютных значений прочностей. Графические зависимости изменения прочностных свойств приведены на рисунках 5.1 – 5.3.

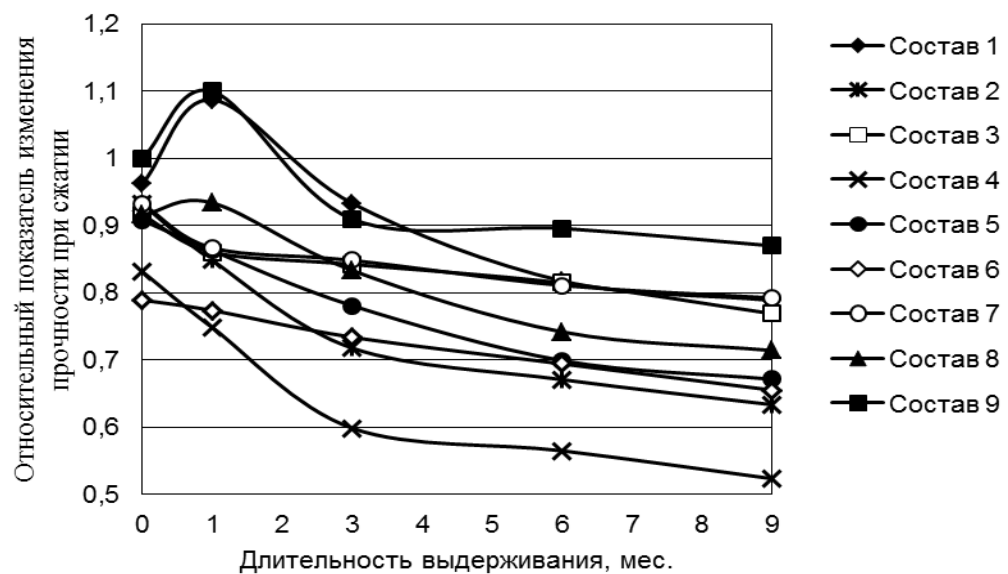


Рисунок 5.1 – Зависимость изменения прочности композитов при сжатии в зависимости от длительности выдерживания в стандартной среде мицелиальных грибов

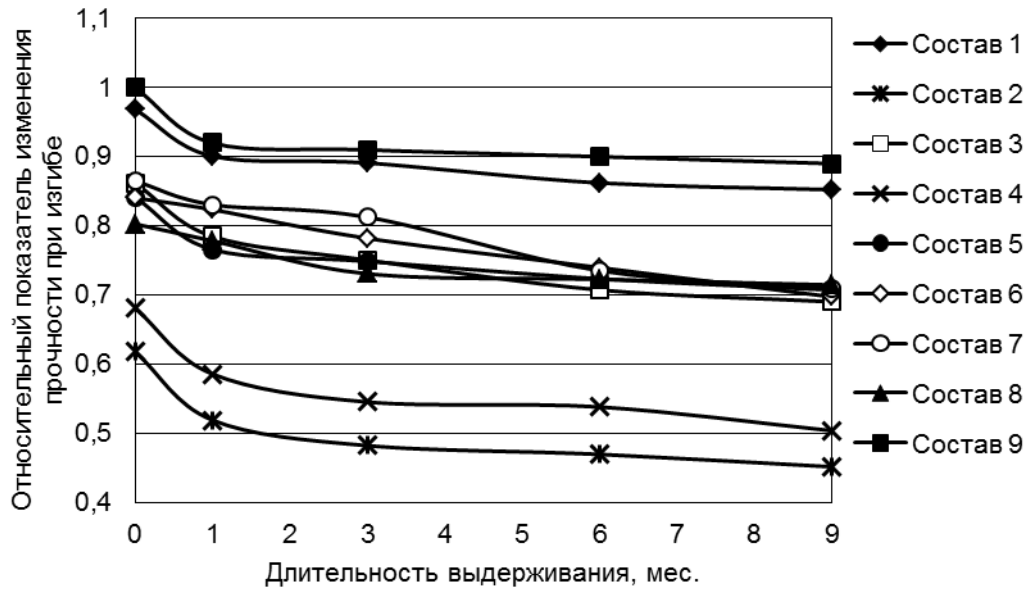


Рисунок 5.2 – Зависимость изменения прочности при изгибе полиэфирных композитов в зависимости от длительности экспозиции

Поскольку изменение массосодержания само по себе является относительной величиной, а абсолютное значение массы образца напрямую не характеризует его свойств вследствие возможных дефектов в его размерах и форме при изготовлении, математический анализ зависимостей проводился непосредственно с полученными результатами.

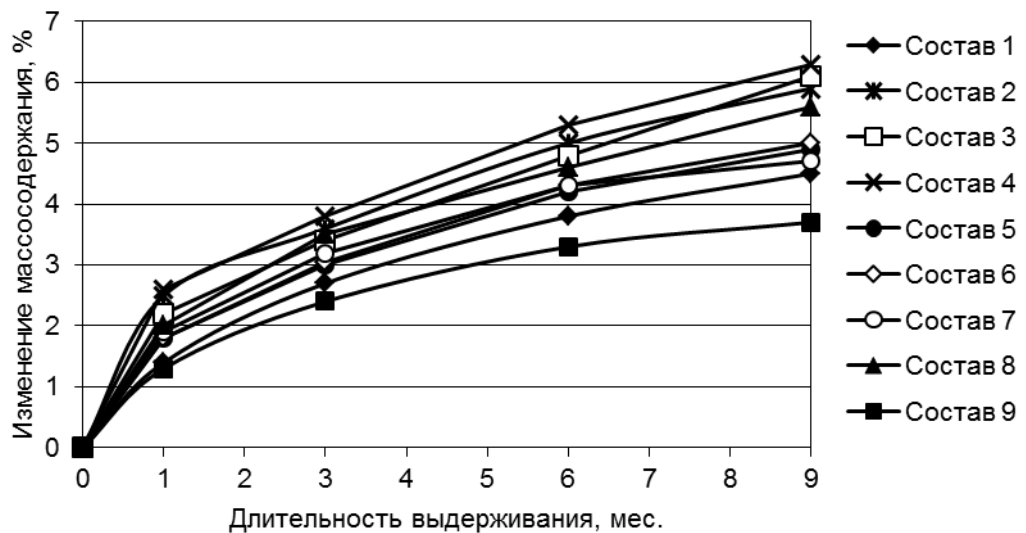


Рисунок 5.3 – График изменения массосодержания в зависимости от длительности экспозиции

Из приведенных графиков очевидно, что в первые три месяца экспозиции образцов происходят изменения нелинейного характера. Часть образцов

испытывает незначительное упрочнение, часть – резкое снижение прочности. Такое разнообразие зависимостей исключает единое простое математическое описание процесса деградации. Однако по истечении трех месяцев воздействия агрессивной среды наблюдается стабилизация изменения свойств, позволяющая использовать для описания линейную зависимость общего вида  $y = a+bx$ . Здесь коэффициент  $b$  будет характеризовать угол наклона аппроксимирующей прямой графика к оси абсцисс в интервале от 3 до 9 месяцев или, другими словами, интенсивность коррозии.

После аппроксимации были получены значения параметров линейных зависимостей для различных свойств образцов каждого состава, приведенные в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Результаты эксперимента

№ опыта	При сжатии		При изгибе		Изменение массосодержания	
	$a_1$	$b_1$	$a_2$	$b_2$	$a_3$	$b_3$
1	0,99098	-0,02405	0,90721	-0,00646	1,86667	0,30
2	0,75847	-0,01403	0,4982	-0,00511	2,53333	0,38
3	0,88214	-0,01223	0,77628	-0,01006	2,06667	0,45
4	0,6378	-0,01253	0,57027	-0,00691	2,63333	0,42
5	0,82682	-0,01824	0,76787	-0,00691	2,13333	0,32
6	0,7735	-0,01313	0,82432	-0,01411	2,16667	0,33
7	0,87332	-0,00932	0,85586	-0,01727	2,56667	0,25
8	0,88234	-0,01984	0,73874	-0,0027	2,46667	0,35
9	0,93967	-0,00661	0,91982	-0,0033	1,83333	0,22

По полученным значениям коэффициентов  $b$ , характеризующим интенсивность протекания коррозионных процессов, были получены регрессионные зависимости.

$$|b_1| \cdot 10^{-3} = 6,610 - 2,555X_1 + 5,270X_2 + 9,075X_1^2 + 2,580X_1X_2 + 7,960X_2^2 - 1,925X_1^2X_2 + 4,985X_1X_2^2 - 7,950X_1^2X_2^2; \quad (5.1)$$

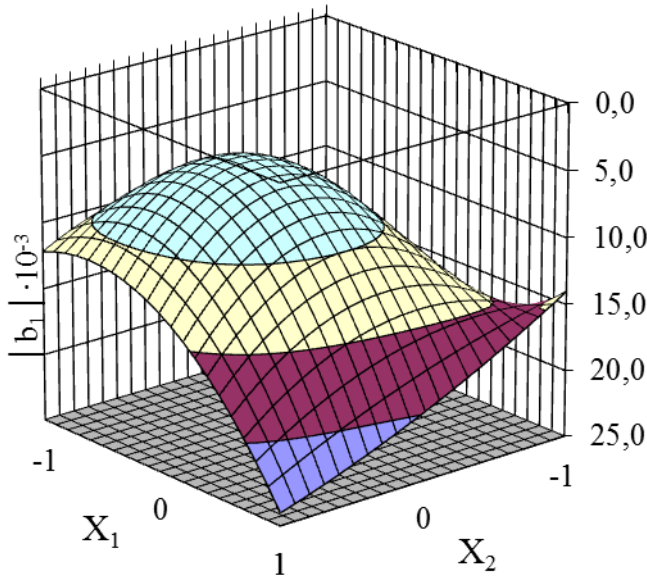
$$|b_2| \cdot 10^{-3} = 3,300 + 3,600X_1 - 7,285X_2 + 7,210X_1^2 - 0,450X_1X_2 + 6,685X_2^2 + 5,935X_1^2X_2 - 2,475X_1X_2^2 - 10,060X_1^2X_2^2; \quad (5.2)$$

$$|b_3| \cdot 10^{-3} = 0,220 + 0,005X_1 + 0,050X_2 + 0,105X_1^2 - 0,028X_1X_2 + 0,080X_2^2 - 0,097X_1^2X_2 - 0,018X_1X_2^2 - 0,018X_1^2X_2^2; \quad (5.3)$$

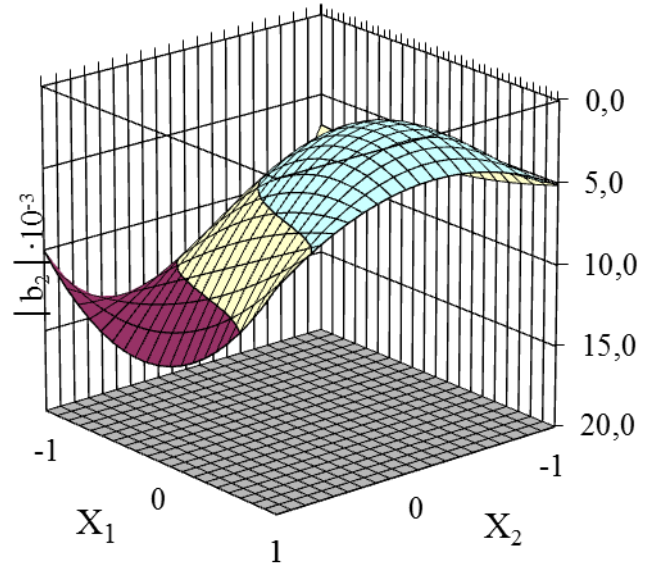
При совместном рассмотрении графических зависимостей (см. рисунки 5.1 и 5.2) видим, что характер изменения прочностных характеристик композитов выдержанных в стандартной среде мицелиальных грибов, от содержания компонентов иницирующей системы различный. Так, на значение прочности при сжатии образца после выдерживания в агрессивной среде оказывает наибольшее влияние содержание отвердителя. Из анализа уравнений регрессии видим, что при переходе значения фактора  $X_1$  через «0» деструктивные процессы в рассматриваемых композитах происходят быстрее.

Рассмотрение графической зависимости (рисунок 5.4 б) показывает, что при увеличении содержания УНК-2 выше среднего уровня и при уменьшении содержания Бутанокса М50 происходит повышение коэффициента стойкости по прочности при изгибе.

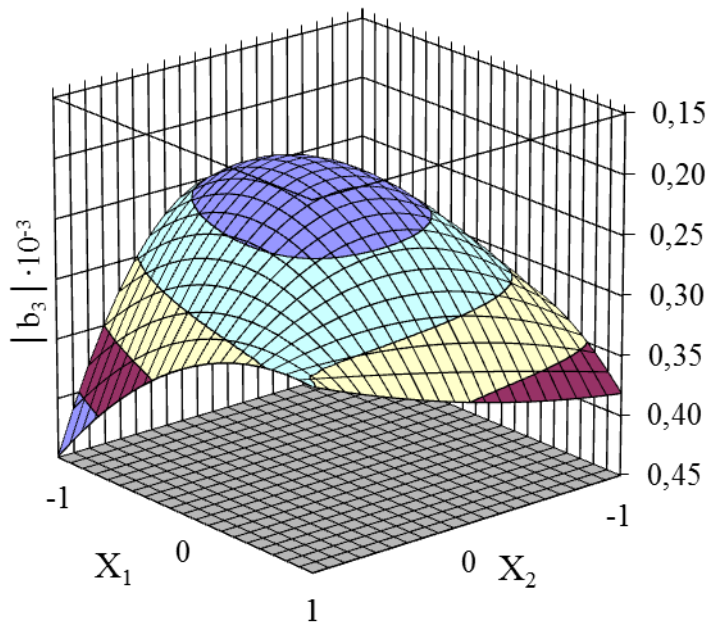
Также из графиков (см. рисунок 5.4 а и б) видно, что на характер деструктивных процессов микроорганизмов оказывает влияние содержание ускорителя твердения, видимо, данный компонент, судя по обрастаемости составов показанной в таблице 4.1 по окончании реакции полимеризации не влияет на компонент, являющийся средой питания для грибов деструкторов полимерных материалов.



а



б



в

Рисунок 5.4 – Влияние содержания компонентов отверждающей системы (Бутанокса М50 ( $X_1$ ) и УНК-2 ( $X_2$ )) на коэффициент стойкости при сжатии (а), при изгибе (б), изменение массосодержания (в) полимерных композитов

По результатам математической обработки данных, оптимальные значения содержания компонентов отверждающей системы композитов найдены в средней зоне области эксперимента со смещением в сторону снижения содержания ускорителя твердения – УНК-2.

## 5.2. Стойкость композитов в модельной бактериальной среде

При воздействии на материалы биологически активных сред значительное влияние на материалы оказывают продукты метаболизма, которые при взаимодействии с их компонентами приводят к снижению эксплуатационных характеристик. Исследования в настоящем разделе диссертации были посвящены установлению изменения прочностных свойств полиэфирных композитов при воздействии на них продуктов метаболизма бактерий.

В ходе проведения экспериментальных исследований были использованы сочетания неорганических веществ низкой концентрации, воздействие которых на композиционные материалы позволяло бы достаточно точно моделировать процессы биологической коррозии, происходящей при воздействии продуктов метаболизма бактерий. В качестве предполагаемых агентов химической коррозии, вызванной воздействием продуктов жизнедеятельности бактерий, в эксперименте были использованы комбинации серной ( $H_2SO_4$ ) и азотной кислот ( $HNO_3$ ), а также аммиака ( $NH_3$ ).

Исследования проведены с применением методов математического планирования эксперимента. В качестве матрицы планирования использовали план Коно, состоящий из 13 опытов. Варьируемыми факторами служили:  $X_1$  – концентрация серной кислоты;  $X_2$  – концентрация азотной кислоты;  $X_3$  – концентрация аммиака. Матрица планирования и рабочая матрица, а также и результаты эксперимента приведены в таблице 5.3. В качестве материала для исследования нами использовались состав связующего для полимербетона на основе ненасыщенной полиэфирной смолы ПН-609-21М. Оптимизируемыми показателями были приняты изменение массосодержания ( $\Delta G$ ), коэффициенты

стойкости при сжатии ( $K_{ст.сж}$ ), при изгибе ( $K_{ст.и}$ ). Образцы в средах были выдержаны в течение 60 суток. Результаты исследований приведены в таблице 5.3.

Статистический анализ результатов позволил получить зависимости изменения показателей:

Коэффициента стойкости при сжатии:

$$K_{ст.сж} = 0,890 - 0,028 \cdot X_1 - 0,009 \cdot X_2 - 0,029 \cdot X_3 - 0,003 \cdot X_1^2 + 0,007 \cdot X_1 X_2 + 0,018 \cdot X_1 X_3 + 0,005 \cdot X_2^2 + 0,010 \cdot X_2 X_3 - 0,025 \cdot X_3^2; \quad (5.4)$$

Коэффициента стойкости при изгибе:

$$K_{ст.и} = 0,870 - 0,015 \cdot X_1 - 0,09 \cdot X_2 - 0,031 \cdot X_3 + 0,003 \cdot X_1 X_2 + 0,012 \cdot X_1 X_3 - 0,003 \cdot X_2^2 - 0,028 \cdot X_3^2; \quad (5.5)$$

Изменения массосодержания:

$$\Delta G = 2,150 + 0,025 \cdot X_1 - 0,048 \cdot X_2 - 0,020 \cdot X_3 + 0,112 \cdot X_1^2 + 0,155 \cdot X_1 X_2 - 0,090 \cdot X_1 X_3 - 0,087 \cdot X_2^2 + 0,095 \cdot X_2 X_3 + 0,177 \cdot X_3^2. \quad (5.6)$$

По уравнениям регрессии были построены графические зависимости (рисунки 5.5–5.7) изменения массосодержания, предела прочности при сжатии и изгибе от состава среды.

Как видно из графических зависимостей, изменение массосодержания ненаполненных полиэфирных композитов в агрессивных средах (моделирующих воздействие продуктов метаболизма бактерий) происходит в пределах от 1,92 до 2,61 %. Причем наибольшее диффузионное проникновение в микроструктуру композита характерно для среды со следующей концентрацией кислот:  $H_2SO_4$  – 2 % ( $X_1=1$ ),  $HNO_3$  – 1 % ( $X_2=0$ ),  $NH_3$  – 0 % ( $X_3=-1$ ). Характерно, что для наименьшего значения проницаемости концентрация азотной кислоты не изменяется.

Из графических зависимостей следует, что при воздействии в течение трех месяцев  $H_2O$  практически не происходит снижения предела прочности при изгибе (снижение от первоначальных характеристик составляет 2%). Увеличение концентрации аммиака до 1 % приводит к незначительному снижению данного параметра (6,3 %). При увеличении концентрации  $NH_3$  до 2 %  $K_{ст.сж}$  снижается на

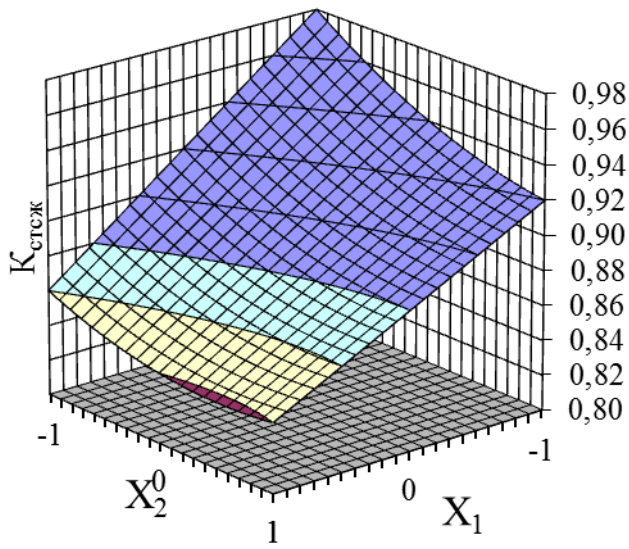
12 % от первоначального уровня. Рассмотрение графических зависимостей, приведенных на рисунке 5.5, показывает, что наибольшее агрессивное воздействие на композит, приводящее к снижению предела прочности при сжатии, оказывает водная среда, включающая  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2 %,  $\text{HNO}_3$  – 2 %, однако при увеличении концентрации  $\text{NH}_3$  до 2% наблюдается небольшое увеличение коэффициента стойкости до уровня 0,85. Характерно, что при таком содержании аммиака в модельной среде, увеличение концентрации серной кислоты не изменяет прочностных характеристик материала. Совместное рассмотрение графических зависимостей (рисунок 5.5 *а, б, в*), показывает, что с увеличением концентрации аммиака снижается агрессивное воздействие  $\text{HNO}_3$  на полиэфирные композиты.

Анализ, результатов полученных при испытании полиэфирных композитов на изгиб, после выдерживания образцов в модельных средах бактерий, показывает, что коэффициент стойкости при изгибе изменяется в менее значительных пределах. Очевидно, что любая из 13 модельных сред оказывает большее воздействие на данный показатель по сравнению с пределом прочности при сжатии. Так, из графической зависимости (рисунок 5.6 *а*), следует, что минимальное снижение рассматриваемого параметра составило около 7 %, в отличие от коэффициента стойкости при сжатии. Статистический анализ показывает, что при нулевой концентрации аммиака большее воздействие на коэффициент стойкости при изгибе полиэфирных композитов оказывает серная кислота по сравнению с азотной. Выявлено, что при максимальной концентрации  $\text{NH}_3$  и максимальной концентрации азотной кислоты наблюдается падение прочности при изгибе композитов до 20 %.

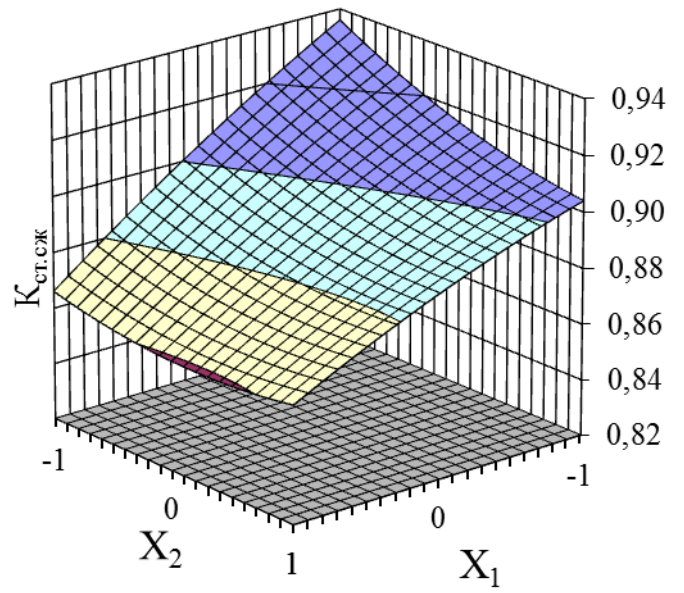


Таблица 5.3 – Матрица планирования, рабочая матрица и результаты эксперимента

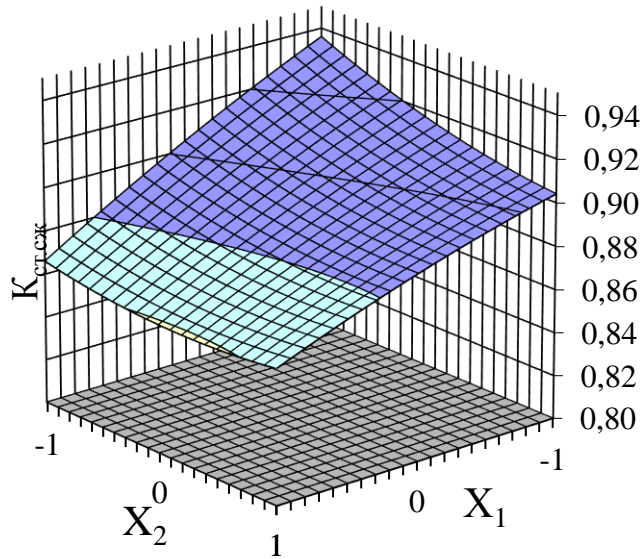
№ опыта	Матрица планирования			Рабочая матрица			Изменение массосодержания $\Delta G, \%$	Коэффициенты стойкости, усл. ед.	
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	HNO <sub>3</sub> , %	NH <sub>3</sub> , %		$K_{ст.сж}$	$K_{ст.и}$
1	0	+1	+1	1	2	2	2,33	0,84	0,80
2	+1	0	+1	2	1	2	2,33	0,83	0,82
3	-1	0	+1	0	1	2	2,45	0,85	0,85
4	0	-1	+1	1	0	2	2,17	0,83	0,82
5	+1	+1	0	2	2	1	2,27	0,86	0,83
6	-1	+1	0	0	2	1	1,92	0,9	0,89
7	0	0	0	1	1	1	2,15	0,89	0,87
8	+1	-1	0	2	0	1	2,12	0,87	0,85
9	-1	-1	0	0	0	1	2,39	0,94	0,90
10	0	+1	-1	1	2	0	2,12	0,89	0,86
11	+1	0	-1	2	1	0	2,61	0,84	0,86
12	-1	0	-1	0	1	0	2,37	0,93	0,89
13	0	-1	-1	1	0	0	2,34	0,92	0,88



а

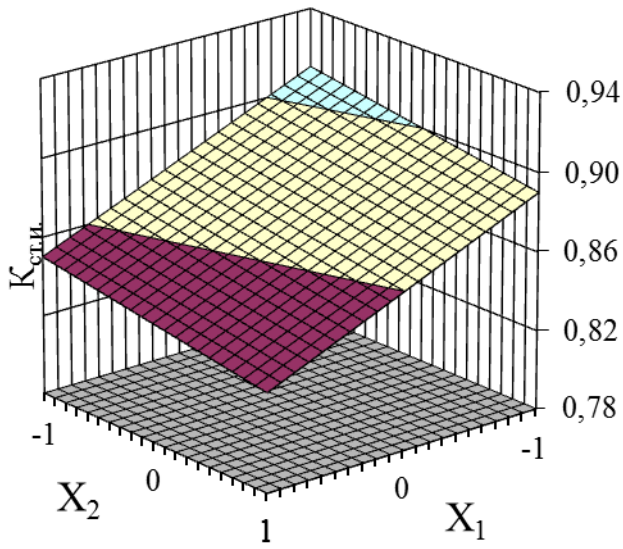


б

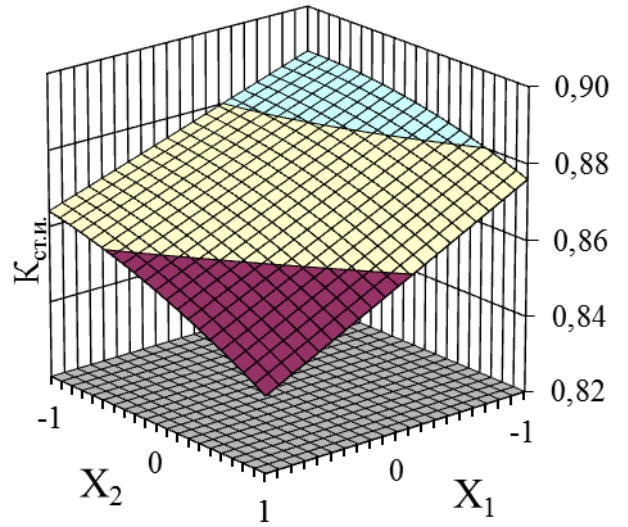


в

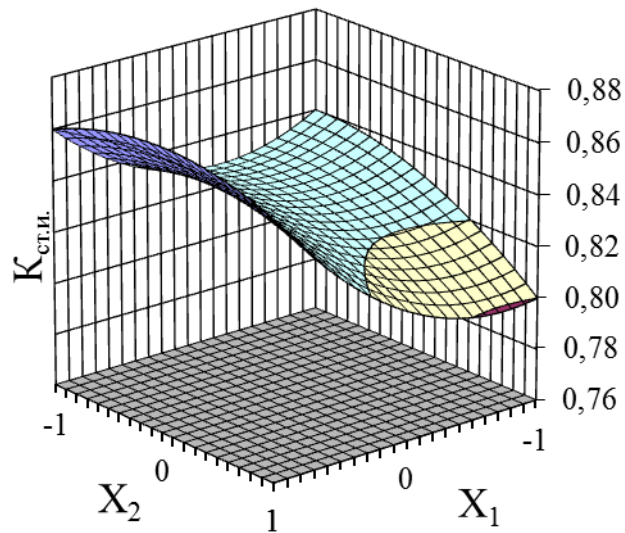
Рисунок 5.5 – Зависимости изменения коэффициента стойкости по показателю прочности при сжатии полиэфирных композитов, выдержанных в модельной среде бактерий, от концентрации серной и азотной кислот при содержании аммиака а – 0%, б – 1%, в – 2%



а

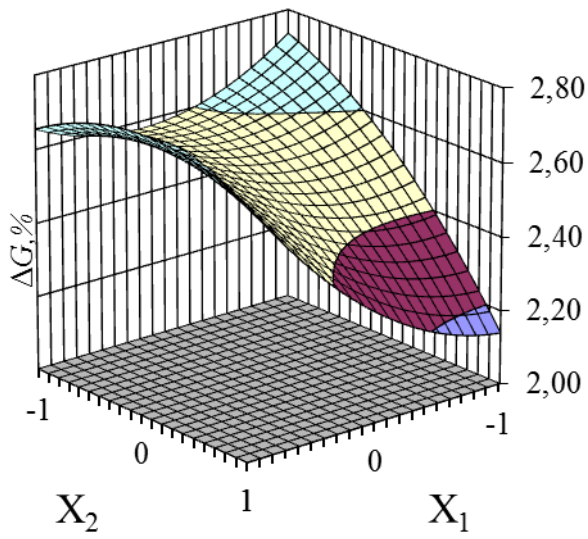


б

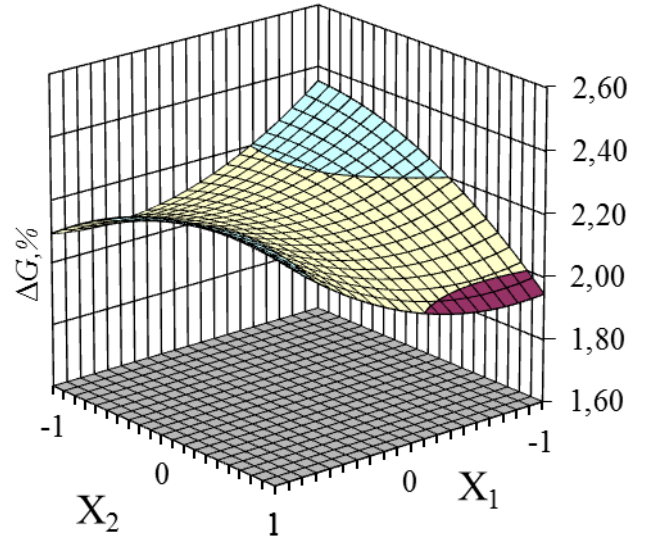


в

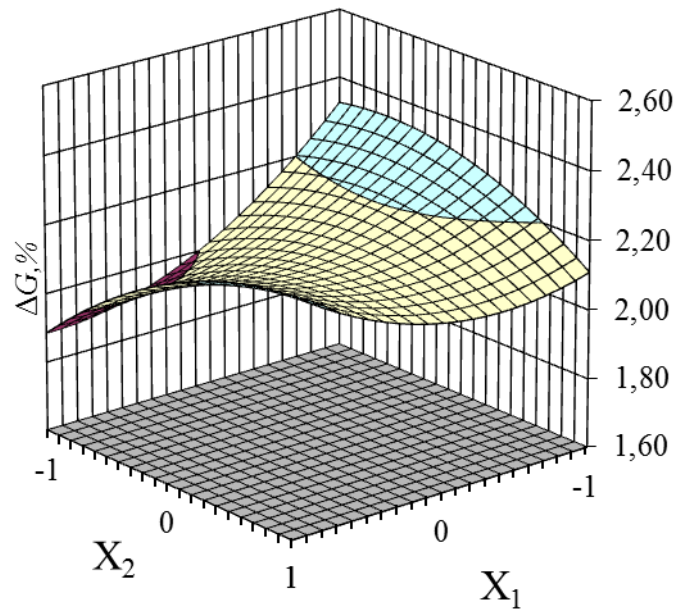
Рисунок 5.6 – Зависимости изменения коэффициента стойкости по показателю прочности при изгибе полиэфирных композитов выдержанных в модельной среде бактерий, от концентрации серной и азотной кислот при содержании аммиака: а – 0%, б – 1%, в – 2%



а)



б)



в)

Рисунок 5.7 – Зависимости изменения массодержания полиэфирных композитов, выдержанных в модельной среде бактерий, от концентрации серной и азотной кислот при содержании аммиака: а – 0%, б – 1%, в – 2%

Совместный анализ результатов эксперимента позволяет выделить наименее благоприятный состав модельной среды: 2 % азотной и серной кислот, а так же 2 % аммиака и от 1 до 2 % серной кислоты.

### **5.3. Исследование стойкости полиэфирных композитов в продуктах метаболизма мицелиальных грибов**

В последние годы происходит существенное изменение среды обитания человека. Все более активно прогрессируют процессы биоповреждения строительных материалов и изделий. Это чаще всего происходит в зданиях, где имеются технологические среды, служащие питательной средой для микроорганизмов. Борьба с биологической коррозией становится определяющим фактором надежности и долговечности зданий и сооружений различного назначения. В этой связи проблема создания строительных композиционных материалов с высокой биологической стойкостью стала крайне актуальной. Известно, что при отсутствии воды на материалах бактерии уступают место мицелиальным грибам. В процессе жизнедеятельности микроскопические грибы выделяют органические кислоты, воду и ферменты, которые оказывают разрушающее воздействие на различные материалы. Основные процессы коррозии обусловлены действием кислот. Их перечень весьма обширен: это как многоатомные (гуминовые, пировиноградная), так и более простые по структуре кислоты (уксусная, молочная, винная, щавелевая, яблочная, лимонная).

Согласно данным З. А. Турковой [170], среду мицелиальных грибов можно моделировать водным раствором органических кислот и перекиси водорода .

Таблица 5.4 – Матрица планирования, рабочая матрица модельной среды и результаты эксперимента

№ опыта	Матрица планирования			Рабочая матрица			Изменение массосодержания (ΔG), %	Коэффициенты стойкости, усл. ед.	
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	лимонная кислота, %	щавелевая кислота, %	перекись водорода, %		$K_{ст.сж}$	$K_{ст.и}$
1	0	+1	+1	2,5	5	5	2,40	0,82	0,81
2	+1	0	+1	5	2,5	5	3,32	0,85	0,86
3	-1	0	+1	0	2,5	5	2,8	0,83	0,82
4	0	-1	+1	2,5	0	5	3,92	0,89	0,90
5	+1	+1	0	5	5	2,5	3,23	0,86	0,89
6	-1	+1	0	0	5	2,5	2,68	0,91	0,86
7	0	0	0	2,5	2,5	2,5	2,68	0,96	0,94
8	+1	-1	0	5	0	2,5	1,62	0,94	0,91
9	-1	-1	0	0	0	2,5	1,83	0,96	0,96
10	0	+1	-1	2,5	5	0	4,06	0,81	0,82
11	+1	0	-1	5	2,5	0	4,25	0,86	0,83
12	-1	0	-1	0	2,5	0	2,52	0,87	0,85
13	0	-1	-1	2,5	0	0	1,6	0,92	0,93

Для оценки стойкости полиэфирных композитов в водном растворе продуктов метаболизма мицелиальных грибов были проведены исследования с применением математических методов планирования эксперимента. Матрица планирования и результаты эксперимента приведены в таблице 5.4.

Статистический анализ результатов позволил получить зависимости изменения показателей:

Коэффициента стойкости при сжатии:

$$K_{ст.сж} = 0,96 + 0,003 \cdot X_1 - 0,041 \cdot X_2 - 0,009 \cdot X_3 - 0,028 \cdot X_1^2 + 0,033 \cdot X_1 X_2 + 0,008 \cdot X_1 X_3 - 0,020 \cdot X_2^2 + 0,010 \cdot X_2 X_3 - 0,080 \cdot X_3^2; \quad (5.4)$$

Коэффициента стойкости при изгибе:

$$K_{ст.и} = 0,870 - 0,015 \cdot X_1 - 0,09 \cdot X_2 - 0,031 \cdot X_3 + 0,003 \cdot X_1 X_2 + 0,012 \cdot X_1 X_3 - 0,003 \cdot X_2^2 - 0,028 \cdot X_3^2; \quad (5.5)$$

Изменения массосодержания:

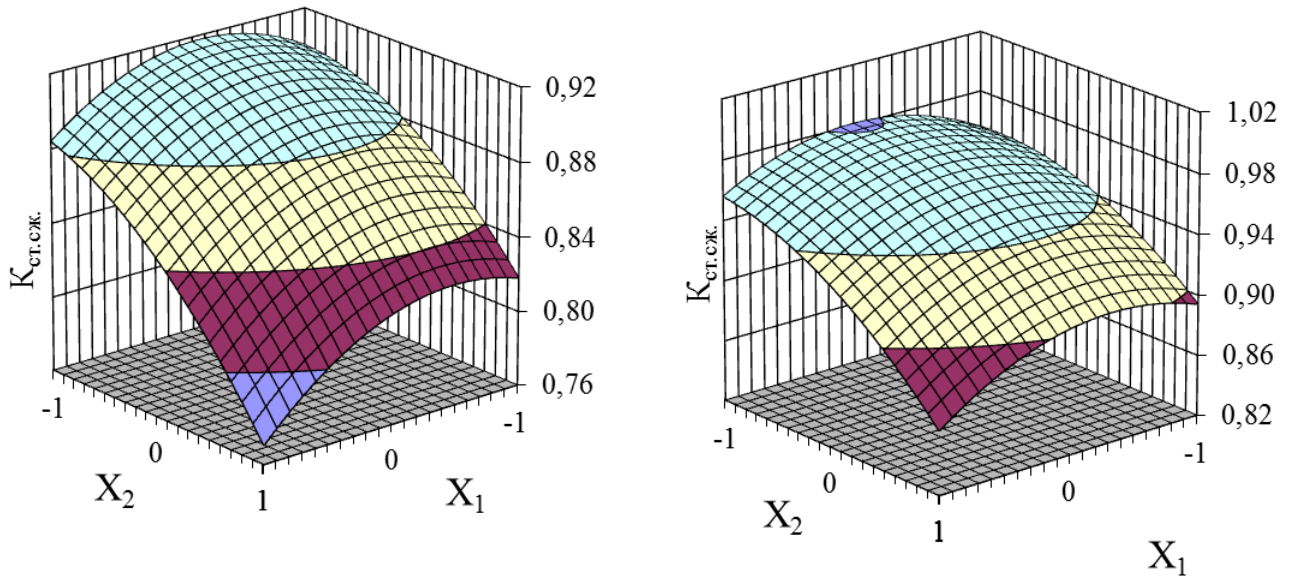
$$\Delta G = 2,160 + 0,03 \cdot X_1 - 0,079 \cdot X_2 - 0,052 \cdot X_3 + 0,141 \cdot X_1^2 + 0,155 \cdot X_1 X_2 - 0,093 \cdot X_1 X_3 - 0,124 \cdot X_2^2 + 0,027 \cdot X_2 X_3 + 0,129 \cdot X_3^2; \quad (5.6)$$

По уравнениям регрессии построены графические зависимости (рисунки 5.8–5.10) изменения прочностных характеристик и массосодержания после выдерживания образцов в модельных средах мицелиальных грибов.

Из полученных графических зависимостей (см. рисунок 5.8) видно, что прочностные показатели композитов изменяются в значительных пределах. Так, при отсутствии в составе агрессивной среды перекиси водорода снижение прочностных характеристик композита при сжатии варьируется в пределах от 8 до 24 %. Наиболее агрессивная среда (при отсутствии перекиси водорода) следующая:  $C_6H_8O_7$  – 5 %,  $C_2H_2O_4$  – 5 %. Однако наибольшее снижение коэффициента стойкости происходит после перехода порога концентрации лимонной кислоты в 1%.

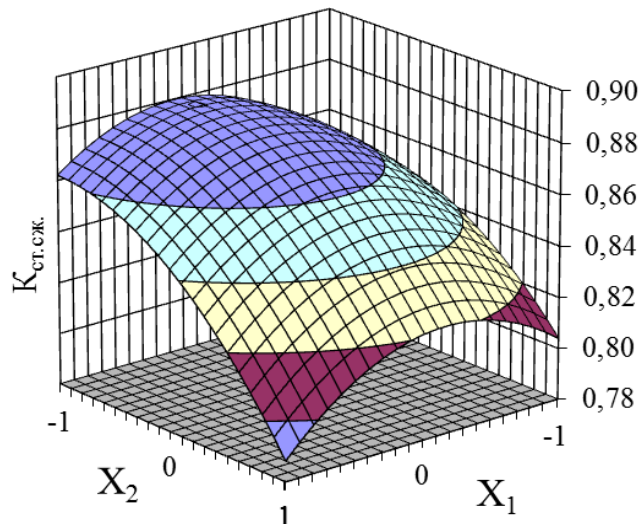
Повышение концентрации в составе модельной среды перекиси водорода до концентрации 2,5 % приводит к увеличению коэффициента стойкости по прочности при сжатии до 2 %. Однако рост концентраций лимонной и щавелевой кислот обуславливает значительное снижение прочности – до 14 %. Если

рассматривать воздействие каждой кислоты под отдельности в присутствии 2,5 % раствора перекиси водорода, можно сказать, что на снижение предела прочности при сжатии оказывает наибольшее влияние именно щавелевая кислота.



а

б



в

Рисунок 5.8 – Зависимости изменения коэффициента стойкости по показателю прочности при сжатии полиэфирных композитов, выдержанных в модельной среде мицелиальных грибов, от концентрации лимонной и щавелевой кислот при содержании перекиси водорода: а – 0 %, б – 2,5 %, в – 5 %



Рассмотрение графической зависимости (рисунок 5.8 в) показывает, что минимальное влияние на  $K_{ст.сж}$  оказывает следующий состав модельной среды: лимонная кислота – 1 %, перекись водорода – 2 %. Переход через нулевой уровень содержания лимонной кислоты характеризуется небольшим увеличением коэффициента стойкости по прочности при сжатии при любой концентрации щавелевой кислоты.

Из анализа рисунка 5.9 видно, что наименее агрессивное воздействие на сопротивление полиэфирных композитов изгибающим нагрузкам оказывает среда, в которой содержится 1 % раствор перекиси водорода. При содержании в модельной среде 1 % раствора лимонной кислоты и одновременном увеличении содержания щавелевой кислоты свыше 1 % происходит наиболее сильное снижение коэффициента стойкости при изгибе (более 12 %). Аналогичная зависимость отмечена и при содержании в модельной среде 2 % раствора перекиси водорода.

Из рисунка 5.9 в следует, что присутствие в модельной среде одной щавелевой кислоты оказывает наиболее значительное влияние на рассматриваемый параметр. Так, при данном составе модельной среды предел прочности при изгибе относительно контрольных составов снижается более чем на 20 %.

Совместное рассмотрение всех трех графических зависимостей показывает, что минимальное деструктивное воздействие на полиэфирные композиты оказывает следующий состав агрессивной среды: лимонная кислота – 1 %, щавелевая кислота – 0,5 %, перекись водорода – 1 %.

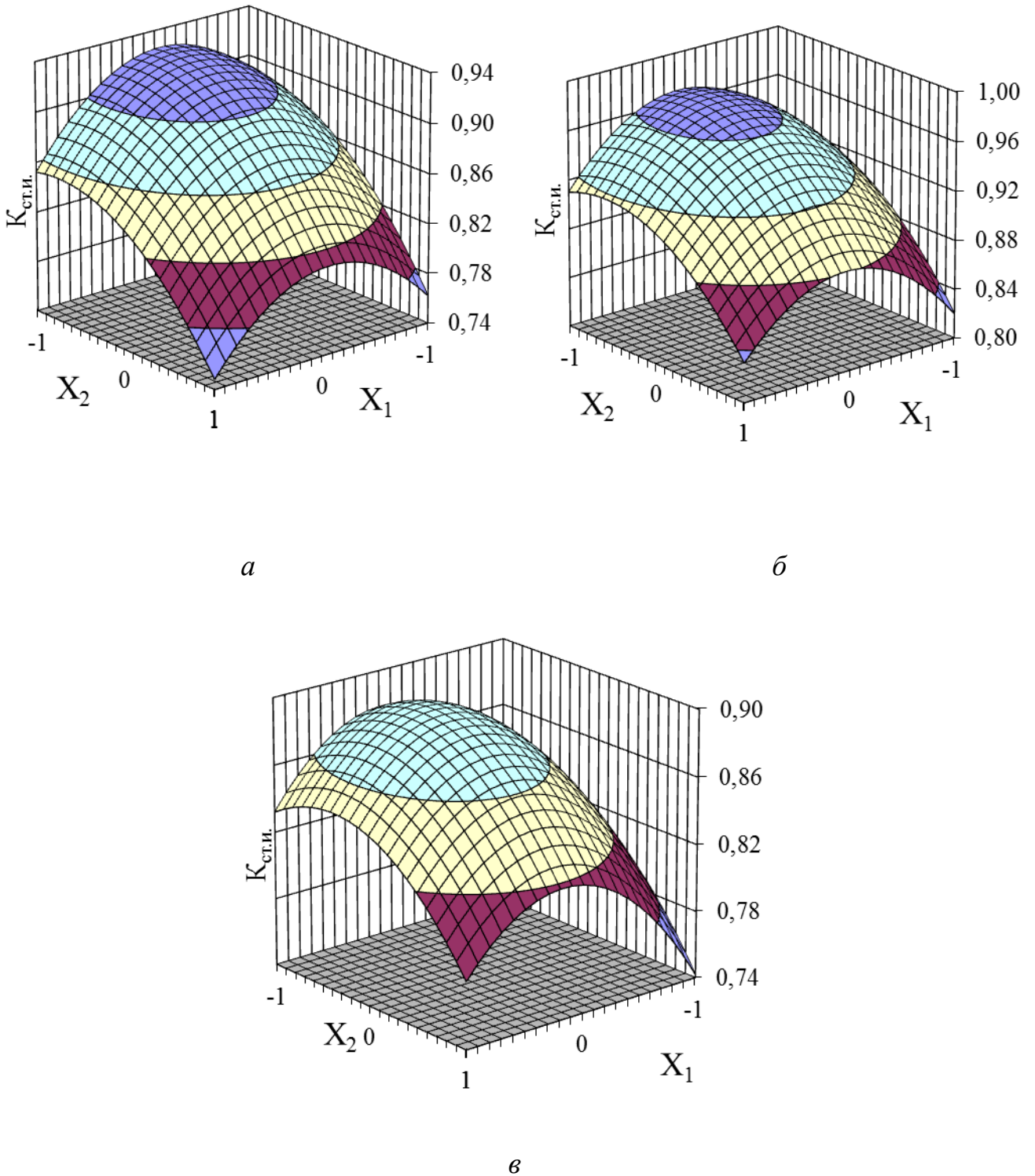
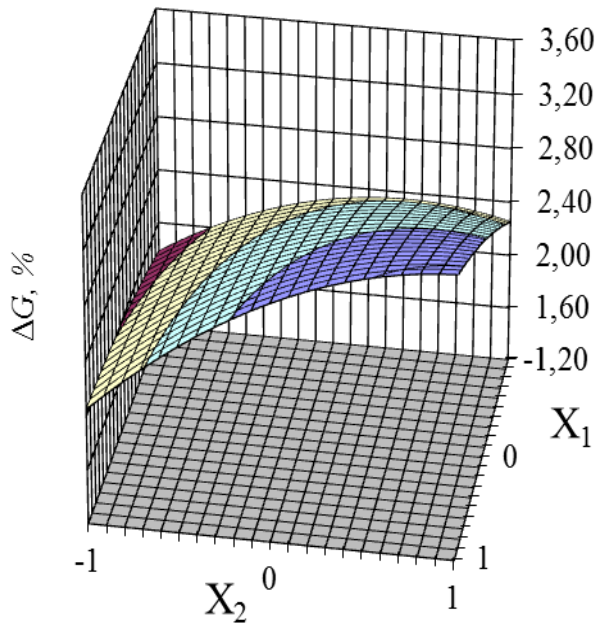
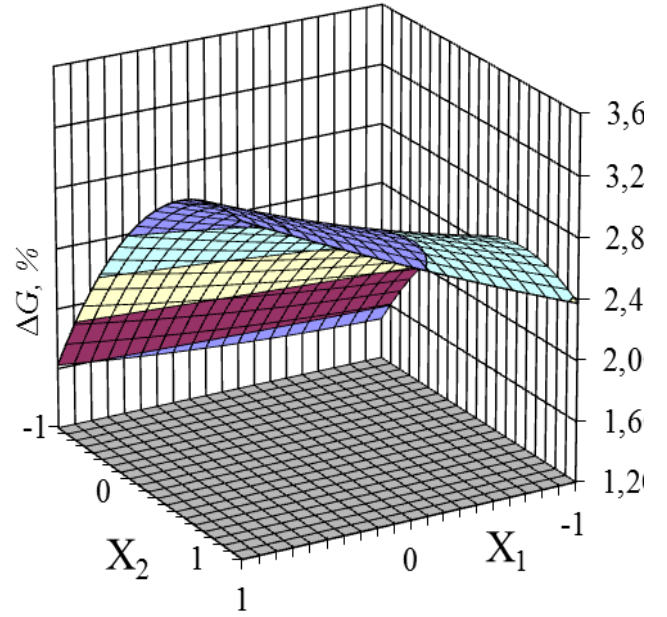


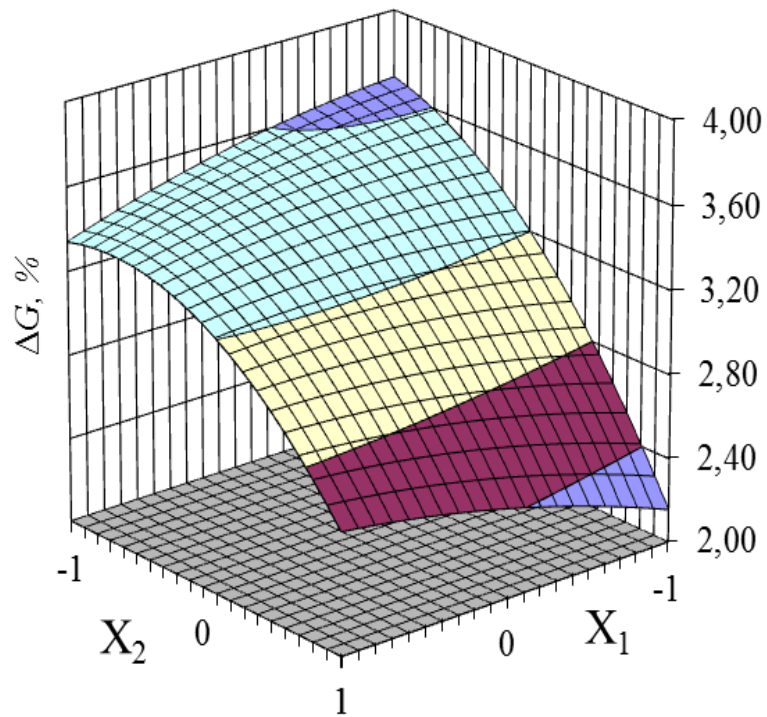
Рисунок 5.9 – Зависимости изменения коэффициента стойкости по показателю прочности при изгибе полиэфирных композитов, выдержанных в модельной среде мицелиальных грибов, от концентрации лимонной и щавелевой кислот при содержании перекиси водорода: а – 0 %, б – 2,5 %, в – 5 %



а



б



в

Рисунок 5.10 – Зависимости изменения массосодержания полиэфирных композитов, выдержанных в модельной среде мицелиальных грибов, от концентрации лимонной и щавелевой кислот при содержании перекиси водорода: а – 0 %; б – 2,5 %; в – 5 %

Анализ результатов эксперимента позволяет выделить наименее благоприятный состав модельной среды: Такими сочетаниями для модельной среды мицелиальных грибов являются: 5 % щавелевой и лимонной кислот, а также 2,5 % перекиси водорода.

#### 5.4. Выводы по главе

1. По результатам исследования биологической стойкости полиэфирных композитов установлено, что отвержденная смола является грибостойким материалом, но фунгицидными свойствами не обладает. Выявлены грибостойкие композиты, содержащие в своем составе 0,94 мас. ч. Бутанокса М50 и 1,7 мас.ч УНК-2 на 100 мас. ч. вяжущего. Наибольшее снижение коэффициента стойкости при сжатии и изгибе характерно для составов с содержанием Бутанокса М50 0,94 мас.ч. и УНК-2 1,7 мас.ч. на 100 мас. ч.. Показано, что на поверхности композитов отмечено преобладание следующих видов мицелиальных грибов-деструкторов полимерных материалов *Penicillium cyclopium* и *Aspergillus terreus*. Установлено, что разрушение полиэфирных композитов происходит по диффузионному механизму.

2. По результатам выполненных испытаний полимерных композитов в модельных средах бактерий выявлено, что наибольшее деструктивное воздействие оказывают бактериальные среды следующего состава: 2 % азотной и 2 %серной кислот, а также 2 % аммиака. Установлено, что с увеличением концентрации аммиака, снижается агрессивное воздействие  $\text{HNO}_3$  на полиэфирные композиты.

3. По результатам испытаний полиэфирных композитов после выдерживания, в модельных средах, было установлено, что наибольшее деструктивное воздействие на отвержденную полиэфирную смолу оказывает следующее сочетание компонентов модельной среды: 5 % щавелевой и 5 % лимонной кислот, а также 2,5% перекиси водорода.

## ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В РАЗЛИЧНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

### 6.1. Исследование стойкости полиэфирных композитов в природных климатических условиях Черноморского побережья

Во время эксплуатации полимерные строительные материалы, наряду с технологическими и химическими агрессивными средами, подвержены негативному воздействию различных атмосферных факторов (солнечная радиация, тепло, кислород воздуха, влага). Воздействие атмосферных факторов в большинстве случаев приводит к необратимым изменениям свойств – старению материалов, степень которого во многом зависит от климатической зоны [73, 74]. Для материалов, которые используются в качестве защитных покрытий, важное значение имеет климатическая стойкость в природных исследованиях.

В данном разделе приводятся результаты изучения изменений физико-механических свойств полиэфирных композитов в зависимости от состава отверждающей системы. В качестве вяжущего рассматривалась полиэфирная смола ПН-609-21М. Для установления стойкости изменения упругопрочностных свойств был применен комплексный симметричный двухфакторный трехуровневый план Коно с количеством опытов, равным 9 (таблица 3.1). Образцы в 4-кратной повторности выдерживали на открытой площадке и в морской воде в течение 360 суток. В качестве исследуемых факторов в данном разделе рассматривались физико-механические свойства. Их изменения приведены в таблице 6.1. По результатам статистической обработки результатов были получены регрессионные зависимости изменения оптимизируемых параметров полиэфирных композитов, выдержанных в климатических условиях Черноморского побережья, от количества компонентов отверждающей системы ( $X_1$  и  $X_2$ ), коэффициенты которых представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.1 Изменение физико-механических показателей

№ состава	Среда экспонирования	Относительные показатели образцов после эксплуатации в средах			
		$R_{сж}^t/R_{сж}^0$	$R_{изг}^t/R_{изг}^0$	$E_{сж}^t/E_{сж}^0$	$\Delta G \%$
1	Открытая площадка	0,925	0,910	0,959	0,732
2		0,910	0,891	0,947	0,714
3		0,898	0,882	0,925	0,690
4		0,823	0,796	0,890	0,610
5		0,850	0,848	0,915	0,645
6		0,837	0,815	0,936	0,632
7		0,888	0,875	0,940	0,677
8		0,905	0,897	0,918	0,698
9		0,948	0,936	0,980	0,740
1	Морская вода	0,935	0,930	0,968	0,717
2		0,917	0,908	0,950	0,711
3		0,906	0,895	0,930	0,669
4		0,830	0,810	0,915	0,591
5		0,870	0,837	0,924	0,625
6		0,847	0,810	0,945	0,613
7		0,902	0,876	0,957	0,656
8		0,914	0,890	0,918	0,677
9		0,964	0,950	0,982	0,717

Таблица 6.2 – Коэффициенты уравнений регрессии

Среда экспонирования	Свойства	Коэффициенты уравнений регрессии								
		$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_{11}$	$b_{12}$	$b_{22}$	$b_{112}$	$b_{122}$	$b_{1122}$
Открытая площадка	$R_{сж}$	0,964	-0,012	0,006	-0,106	-0,015	-0,056	0,023	0,035	0,094
	$R_{изг}$	0,950	-0,013	0,007	-0,127	-0,022	-0,067	0,020	0,034	0,123
	$E_{сж}$	0,982	0,010	-0,019	-0,047	0,001	-0,044	0,038	0,002	0,051
	$\Delta G$	0,717	-0,006	0,011	-0,098	-0,018	-0,050	0,031	0,027	0,103
Морская вода	$R_{сж}$	0,939	-0,017	0,015	-0,107	-0,016	-0,057	0,017	0,042	0,094
	$R_{изг}$	0,948	-0,007	0,009	-0,104	-0,010	-0,051	0,023	0,032	0,102
	$E_{сж}$	0,980	0,011	-0,011	-0,054	-0,066	-0,051	0,034	0,001	0,056
	$\Delta G$	0,74	-0,007	0,010	-0,101	-0,015	-0,052	0,026	0,031	0,100

По полученным результатам регрессионного анализа были построены графические зависимости влияния инициатора и ускорителя отверждения на упругопрочностные свойства полиэфирных композитов, экспонирующихся в зонах воздействия различных климатических факторов.

Интерес вызывает сравнительное рассмотрение коэффициентов регрессионных уравнений, полученных после испытаний образцов, выдержанных на открытой площадке и в морской воде. Видно, что морская вода в большей степени способствует снижению упругопрочностных показателей. Во время проведения данных испытаний отмечено увеличение массосодержания. Если рассматривать влияние факторов варьирования на изменение упругопрочностных свойств, то оно показывает, что в обоих вариантах испытания коэффициенты  $X_1$  и  $X_2$  имеют неодинаковые знаки. Это означает, что первый фактор при переходе через нулевой уровень в сторону увеличения уменьшает оптимизируемые параметры, а второй увеличивает. По уравнениям регрессии были построены графики в изолиниях исследуемых показателей, которые приведены на рисунках 6.1–6.3.

Анализ графиков показывает, что потеря прочности композитов составляет 15 %, что не является существенным. Поэтому можно сделать вывод, что полиэфирные композиты достаточно стойки к воздействию климатических агрессивных сред Черноморского побережья и морской воды. Графические зависимости позволяют выделить составы с наименьшим изменением физико-механических свойств к после выдерживания на открытой площадке Черноморского побережья и в морской воде. Наибольшую стойкость показали составы 1 и 9, которые содержат соответствующие компоненты в следующих количествах (мас. ч): полиэфирная смола ПН-609-21М – 100; отвердитель Бутанокс М50 – 1,77 – 2,60 ; ускоритель УНК-2 – 1,21 – 1,70.



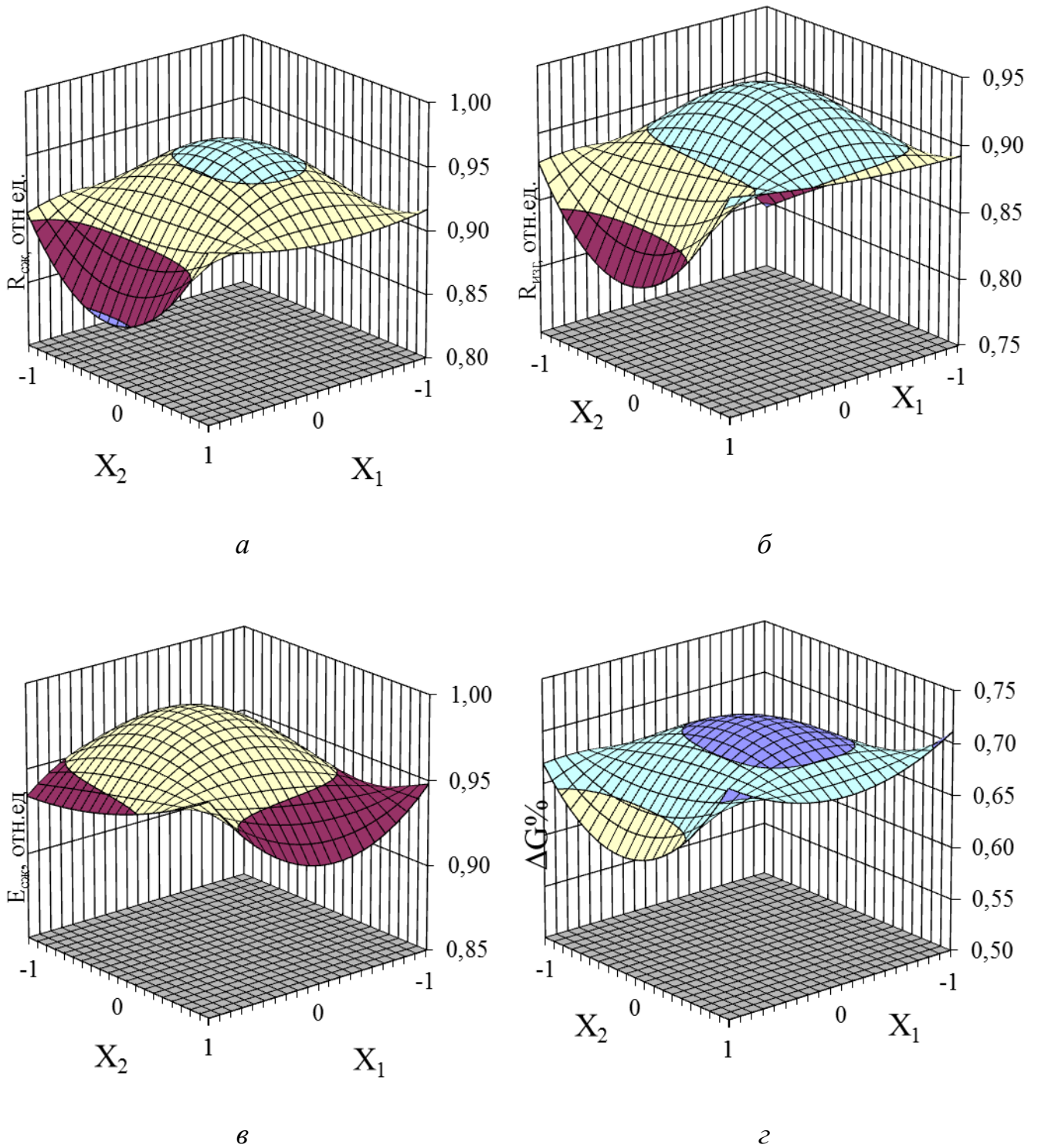
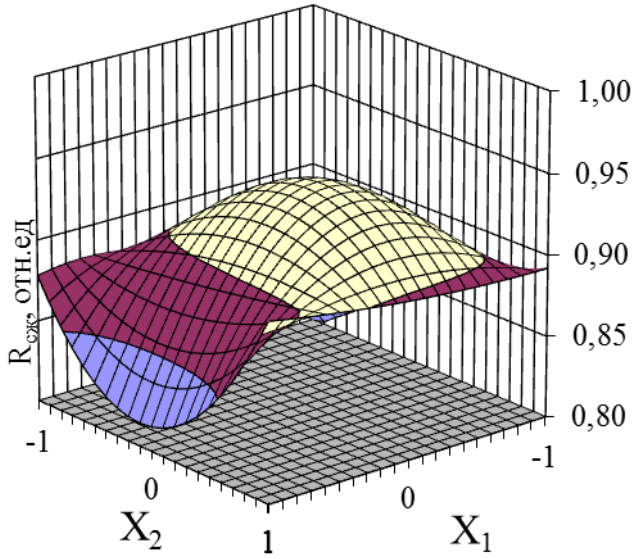
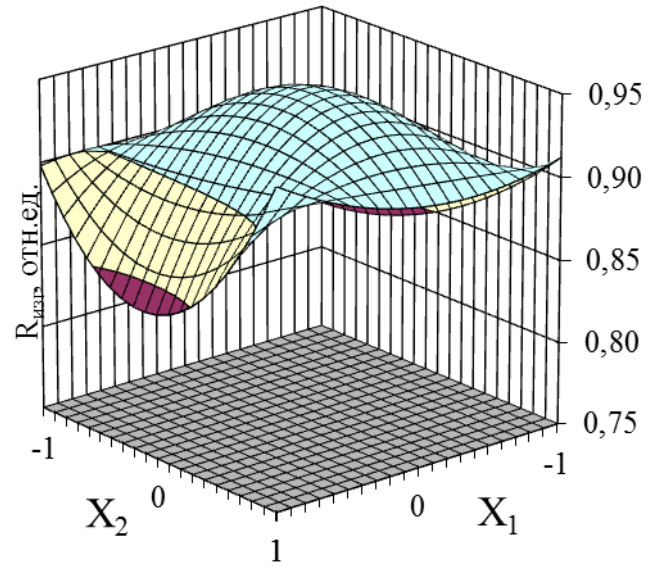


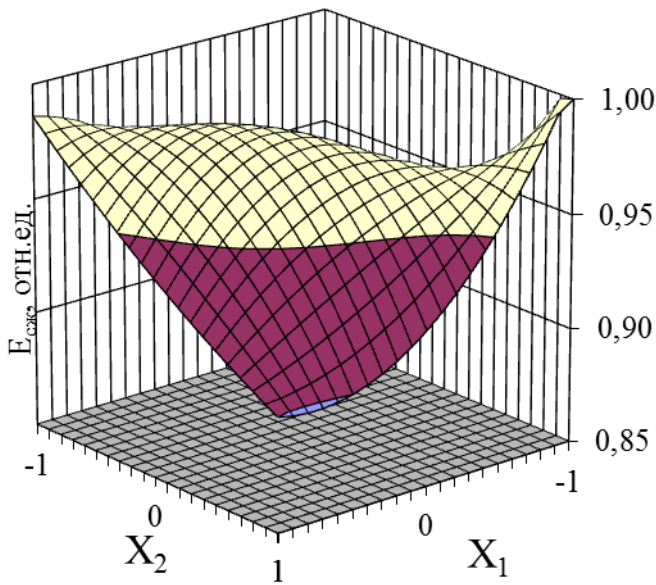
Рисунок 6.1 – Зависимости изменения коэффициента стойкости по прочности при сжатии (*a*), изгибе (*б*), модулю упругости (*в*) и изменению массосодержания (*г*) полиэфирных композитов, выдержанных на открытой площадке Черноморского побережья, от содержания компонентов отверждающей системы



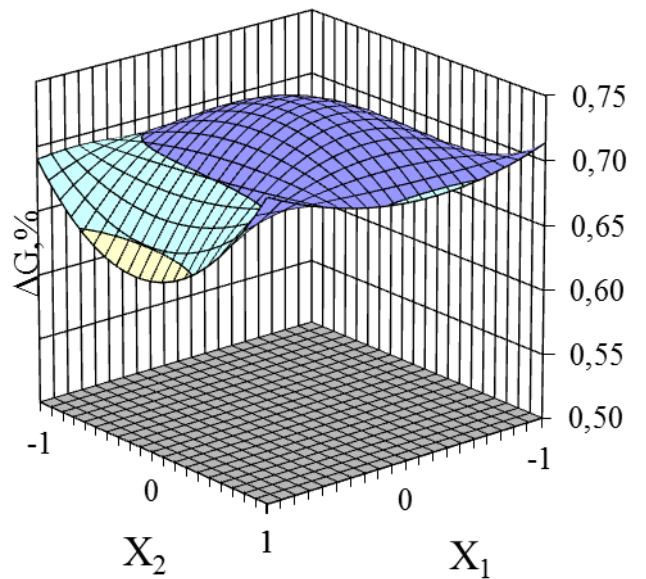
а



б



в



г

Рисунок 6.2 – Зависимости изменения коэффициента стойкости по прочности при сжатии (а), при изгибе (б), модулю упругости (в) и изменению массосодержания (г), полиэфирных композитов, выдержанных в морской воде, от содержания компонентов отверждающей системы

Таким образом, в результате проведенных оптимизационных исследований получены составы с улучшенными упругопрочностными свойствами и повышенной долговечностью.

## **6.2. Исследование изменения упруговязких свойств на поверхности образцов ненаполненных полиэфирных композитов после выдерживания в условиях влажного морского климата**

В данном разделе было исследовано изменение физико-механических свойств образцов, выдержанных в условиях Черноморского побережья и в морской воде. Исследовалось изменение деформативных, упруголастических свойств и твердости на поверхности образцов полиэфирных композитов в зависимости от содержания компонентов иницирующей системы с помощью консистометра Гепплера. Образцы в 4-кратной повторности выдерживали на открытой площадке, под навесом и в морской воде в течение 720 суток. Матрица планирования и рабочая матрица приведены в табл. 3.1. Результаты изменений упруго-вязких свойств образцов приведены в табл. 6.3. Статистическая обработка результатов эксперимента позволила получить зависимости изменения вязкоупругих свойств на поверхности образцов полиэфирных композитов от количественного содержания компонентов отверждающей системы. Коэффициенты уравнений регрессии представлены в таблице 6.4.

Таблица 6.3 – Результаты испытаний.

№ опыта	Среда экспонирования	$T$	$E_d$	$E_{ув,}$	$E_0,$	$E_{вэ}$	$\varepsilon_{вэ}$	$\varepsilon_{пл}$	$\varepsilon_y$
1	Морская вода	0,92	0,92	0,86	0,82	1,29	0,76	0,59	1,12
2		0,86	0,81	0,76	0,74	1,00	0,74	0,56	1,12
3		0,84	0,77	0,73	0,72	0,82	1,03	0,67	1,05
4		0,71	0,60	0,58	0,60	0,45	1,27	0,78	1,03
5		0,66	0,56	0,52	0,51	0,61	0,91	0,50	1,10
6		0,76	0,67	0,65	0,63	0,78	0,91	0,72	0,95
7		0,88	0,83	0,79	0,77	0,93	0,93	0,66	1,06
8		0,85	0,79	0,80	0,83	0,61	1,28	1,09	0,95
9		0,88	0,84	0,80	0,82	0,70	1,21	0,64	1,04
1	Открытая площадка	1,00	1,00	0,93	0,87	1,76	0,66	0,54	1,15
2		0,95	0,87	0,81	0,77	1,43	0,63	0,49	1,15
3		0,92	0,88	0,84	0,79	1,29	0,75	0,63	1,10
4		0,88	0,81	0,78	0,76	0,74	0,93	0,61	1,06
5		1,04	1,07	1,03	1,02	1,12	0,93	0,76	1,05
6		1,06	1,10	1,05	1,05	1,08	0,91	0,70	1,05
7		1,09	1,13	1,09	1,06	1,33	0,84	0,72	1,07
8		1,05	1,07	1,04	1,06	0,96	1,42	0,53	1,04
9		1,08	1,14	1,12	1,16	0,87	1,36	0,68	1,01
1	Навес	0,99	0,98	0,93	0,89	1,17	0,84	0,64	1,10
2		1,01	1,02	0,97	0,96	1,16	0,90	0,64	1,08
3		0,98	0,96	0,98	0,94	1,32	0,86	0,70	1,07
4		0,88	0,82	0,79	0,80	0,63	1,07	0,74	0,9
5		0,77	0,68	0,63	0,56	0,70	1,07	0,74	0,85
6		1,06	1,10	1,07	1,01	1,58	0,69	0,80	1,07
7		1,01	1,02	1,03	1,05	0,94	1,06	1,19	0,96
8		1,05	1,06	1,02	1,02	1,04	1,03	0,79	1,04
9		1,06	1,11	1,08	1,08	1,11	1,01	0,85	1,02

Таблица 6.4 – Коэффициенты уравнений регрессии

Место экспонирования	Свойства	Коэффициенты уравнений регрессии								
		$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_{11}$	$b_{12}$	$b_{22}$	$b_{112}$	$b_{122}$	$b_{1122}$
Морская вода	$T$	0,880	0,050	-0,015	-0,170	-0,017	-0,015	0,073	-0,002	0,137
	$E_d$	0,840	0,055	-0,020	-0,225	-0,015	-0,030	0,110	0,015	0,152
	$E_{yB}$	0,800	0,065	0,005	-0,215	-0,013	-0,005	0,072	-0,003	0,152
	$E_0$	0,820	0,060	0,030	-0,25	-0,010	-0,020	0,030	-0,010	0,170
	$\varepsilon_{B3}$	1,21	0	0,175	-0,300	0,065	-0,105	-0,375	-0,055	0,145
	$\varepsilon_{\Pi\Pi}$	0,640	0,110	0,215	-0,030	0,035	0,235	-0,290	-0,130	-0,195
	$\varepsilon_y$	1,040	-0,075	-0,055	-0,015	-0,005	-0,035	0,095	0,080	0,090
Открытая площадка	$T$	1,080	0,010	-0,020	-0,030	0,003	-0,010	0,057	0,013	-0,103
	$E_d$	1,140	0,015	-0,030	-0,055	0,015	-0,040	0,075	0,035	-0,155
	$E_{yB}$	1,120	0,010	-0,025	-0,080	0,015	-0,055	0,055	0,035	-0,145
	$E_0$	1,160	0,015	0	-0,125	0,017	-0,100	0,022	0,018	-0,138
	$\varepsilon_{B3}$	1,36	-0,010	0,290	-0,440	0,053	-0,230	-0,387	-0,027	0,052
	$\varepsilon_{\Pi\Pi}$	0,680	-0,030	-0,095	0,050	0,008	-0,055	0,042	0,048	0,108
	$\varepsilon_y$	1,010	0	-0,015	0,040	-0,010	0,045	0,050	0,010	0,020
Навес	$T$	1,060	0,145	0,020	-0,145	-0,003	-0,030	-0,013	-0,153	0,107
	$E_d$	1,110	0,210	0,020	-0,220	-0,013	-0,070	0,068	-0,153	0,157
	$E_{yB}$	1,080	0,220	-0,005	-0,230	-0,057	-0,055	0,038	-0,183	0,122
	$E_0$	1,080	0,225	-0,015	-0,295	-0,052	-0,045	0,043	-0,207	0,157
	$\varepsilon_{B3}$	1,010	-0,190	-0,015	-0,130	0,038	0,035	-0,033	0,123	0,002
	$\varepsilon_{\Pi\Pi}$	0,850	0,030	-0,200	-0,080	0,010	0,140	0,160	-0,040	-0,230
	$\varepsilon_y$	1,020	0,110	0,040	-0,060	-0,037	-0,020	0,013	-0,063	0,097

По уравнениям регрессии были построены графические зависимости, представленные на рисунках 6.3–6.4, показывающие влияние количественного содержания инициатора и ускорителя отверждения на изменение упруговязких свойств полиэфирного вяжущего.

Максимальное падение твердости (более 30 %) относительно контрольных образцов, не подверженных агрессивному воздействию среды, наблюдается у состава № 5 со следующим содержанием компонентов иницирующей системы: Бутанокс М50 – 0,94 мас. ч., УНК-2 – 1,21 мас. ч., на 100 мас. ч. смолы. Из анализа коэффициентов уравнений регрессии по показателю твердости видно, что на коэффициент стойкости композита, выдержанного в морской воде, оказывает большое влияние содержание инициатора отверждения.

Модуль деформации испытанных композитов после воздействия морской среды показал наиболее сильное снижение относительно контрольных образцов у составов с содержанием Бутанокса М50 0,94 мас.ч. и УНК-2 от 0,7 до 1,21 мас.ч. смолы. Наиболее стойкими к изменению данного показателя оказались составы со следующим содержанием компонентов отверждающей системы: Бутанокс М50 – 2,6 мас.ч., УНК-2 – 1,77 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы; Бутанокс М50 – 1,77 мас.ч., УНК-2 – 1,21 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы; Бутанокс М50 – 1,77 мас.ч., УНК-2 – 1,77 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы – у которых падение численного значения показателя составило 8 и 12 %. У данных составов можно выделить особенность – содержание отвердителя всегда выше нулевого уровня по матрице планирования.

Анализируя графическую зависимость рисунок 3.3 в можно сказать, что на изменение стойкости в морской воде по равновесному модулю упругости, который одновременно учитывает как упругую так и пластическую деформацию, оказывает влияние содержание отвердителя, причем наиболее стойкие композиты получаются при содержании Бутанокса М50 в средней зоне эксперимента (1,77-2,0 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы).

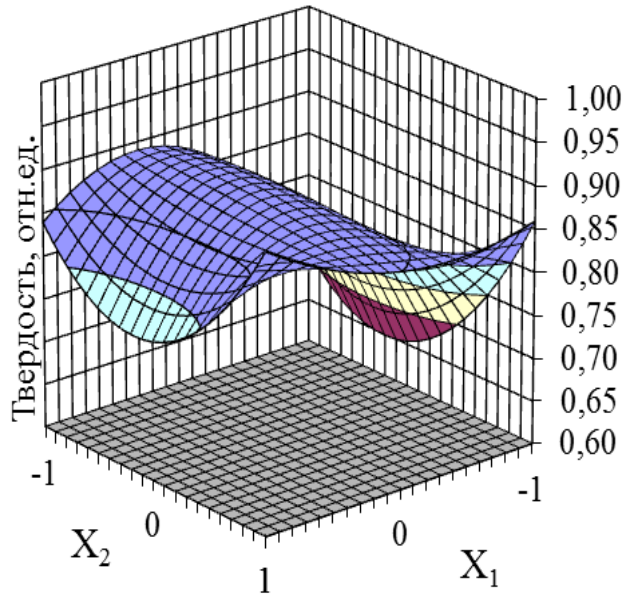
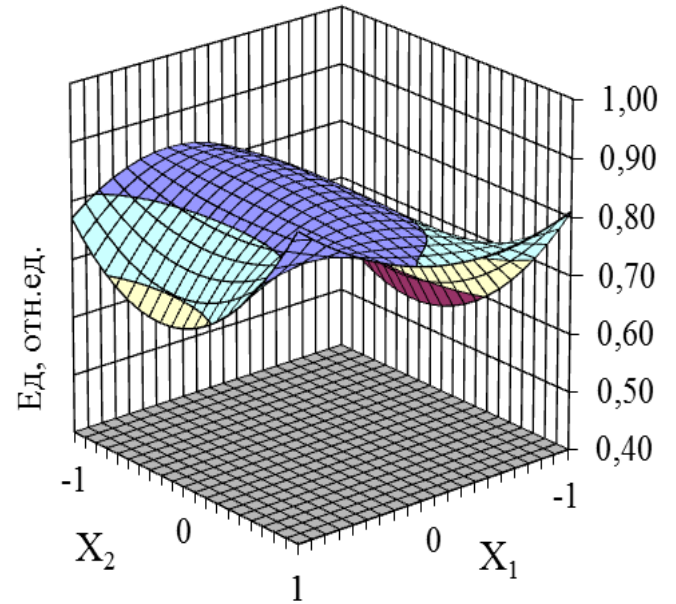
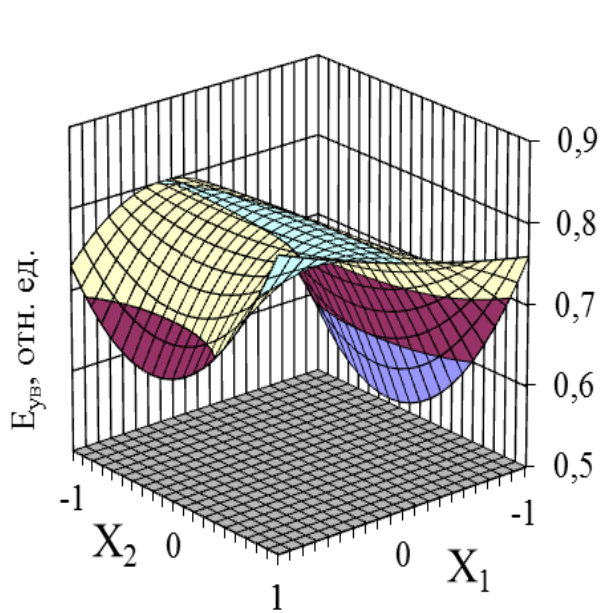
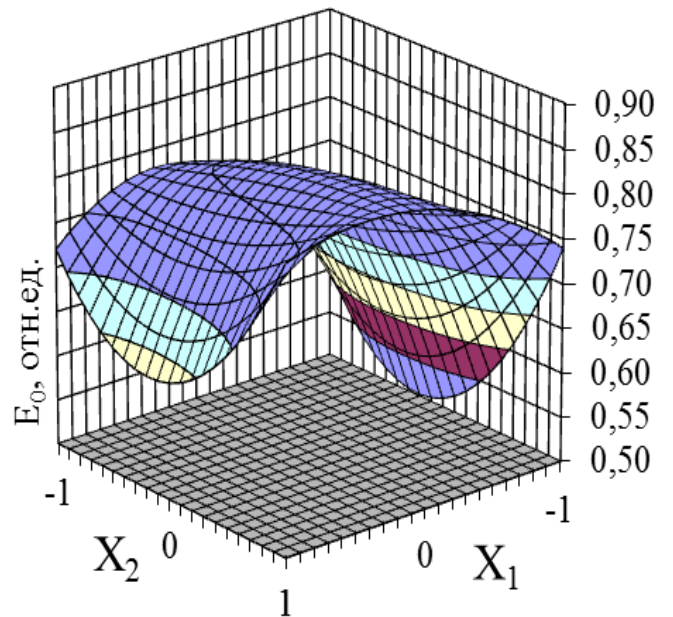
*a**б**в**г*

Рисунок 6.3 – Зависимости изменения коэффициента стойкости по твердости (*a*) и модулю деформации (*б*), равносному модулю упругости (*в*), условно-мгновенному модулю упругости (*г*) образцов, выдержанных в морской воде.

Анализ данных  $E_0$  таблицы 6.3. показывает, что наибольшее изменение характеристик работы материала в упругой зоне у состава № 5 с содержанием инициатора отверждения (Бутанокс М50) равным 0,94 мас.ч., ускорителя отверждения – 1,21 мас. ч., на 100 мас. ч. смолы. При повышении содержания отвердителя происходит увеличение стойкости композита к воздействию агрессивной среды. Наилучшее сопротивление воздействию морской воды у составов с содержанием Бутанокса М50 – 2,6. и 1,77 мас.ч, УНК-2 – 1,7 и 1,21 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы, со снижением условно-мгновенного модуля упругости до 18 %. Совместное сопоставление рассмотренных выше данных свидетельствует, что показатели описывающие упругие и пластические деформации в материале, имеют идентичный характер изменения в зависимости от количественного содержания компонентов отверждающей системы.

Коэффициент стойкости по модулю высокоэластической деформации отверждённых полиэфирных композитов, как показано на графике (рисунок 6.4 а) достигает максимума, равного 1,3, при содержании Бутанокса М50 и нафтената кобальта в количествах 2,6 и 1,7 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы соответственно. Изменение исследуемого показателя в зависимости от состава компонентов отверждающей системы происходит в пределах от 0,45 до 1,3. Следует отметить, что при малой концентрации, как пероксида метилэтилкетона так и нафтената кобальта равной 0,94 и 0,75 мас.ч. на 100 мас.ч смолы, характерны наиболее низкие значения исследуемого параметра. При увеличении содержания УНК-2 происходит рост модуля высокоэластичности относительно контрольных образцов.

Рассмотрение графической зависимости на рисунке 6.4 б, показывает, что снижение доли высокоэластической деформации произошло в большей степени у составов с максимальным количеством Бутанокса М50 (2,6 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы) и во всем диапазоне содержания УНК-2. При уровне Бутанокса М50 близком к нулю, по матрице планирования, отмечается повышение высокоэластических деформаций. Данное явление наблюдается только в диапазоне содержания УНК-2 от 1,77. до 1,21 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы.



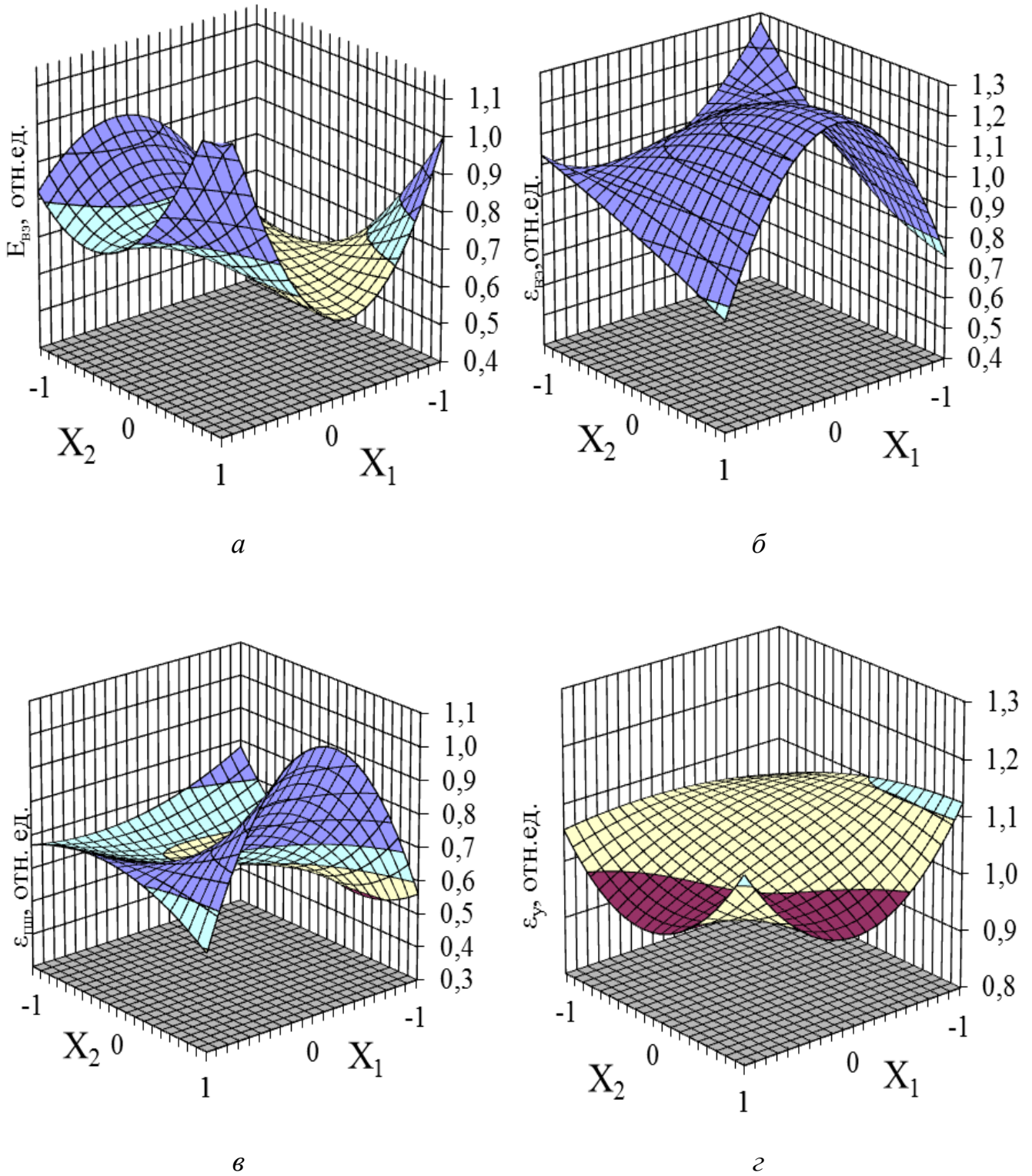


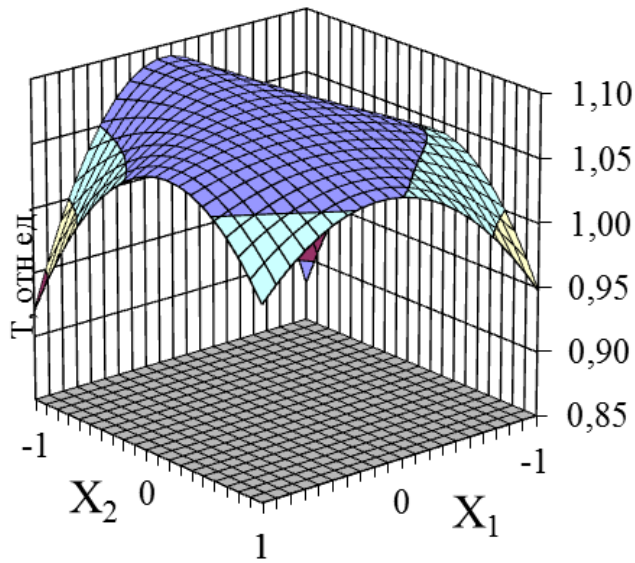
Рисунок 6.4 – Зависимости изменения коэффициента стойкости по модулю высокоэластичности (*a*), доле высокоэластической (*б*), пластической (*в*) и упругой (*г*) составляющих деформации, образцов, выдержанных в морской воде

Зависимость изменения доли пластической деформации в полиэфирных композитах представлена на рисунке 6.4 в. Наибольшее изменение данного показателя наблюдается при изменении в составе композита инициатора отверждения. Наиболее низкое значение этого параметра достигнуто при следующем содержании компонентов отверждающей системы: отвердителя – 2,6 мас.ч., ускорителя – 1,7 мас.ч. на 100 мас.ч смолы. Доля пластических деформаций не изменилась у состава с содержанием УНК-2 1,7 мас.ч., Бутанокса М50 1,21 мас.ч. на 100 мас.ч смолы.

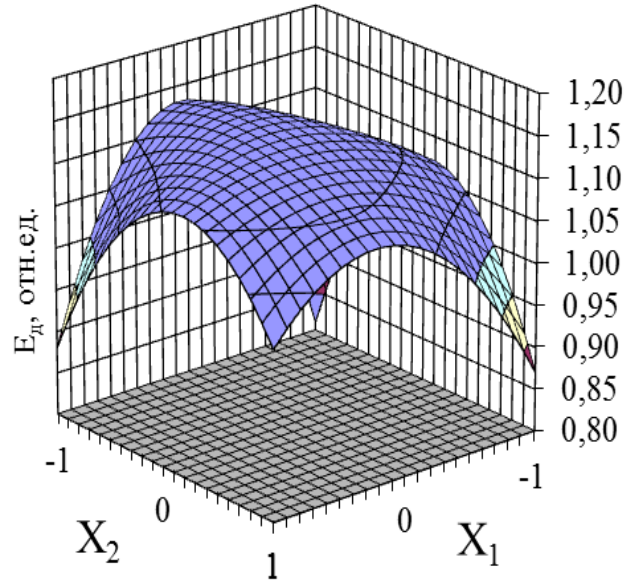
Доля упругих деформаций (рисунок 6.4 з) по сравнению с остальными параметрами не претерпевает столь значительных изменений. Так, при увеличении концентрации в составе полиэфирных композитов УНК-2, происходит рост данного параметра до 10 %. Причем с увеличением концентрации отвердителя при одновременном уменьшении уровня ускорителя исследуемый показатель остается неизменным относительно контрольных образцов. Агрессивная среда оказывает влияние на долю упругой составляющей деформации при испытании образцов. Наиболее сильное отрицательное воздействие на данный параметр оказывает содержание УНК-2. Так при увеличении его концентрации выше нулевого уровня по матрице планирования происходит снижение упругой составляющей деформации в полиэфирных композитах относительно контрольных составов.

На втором этапе были исследованы изменения твердости и упруговязких характеристик образцов выдержанных на открытой площадке, Черноморского побережья.

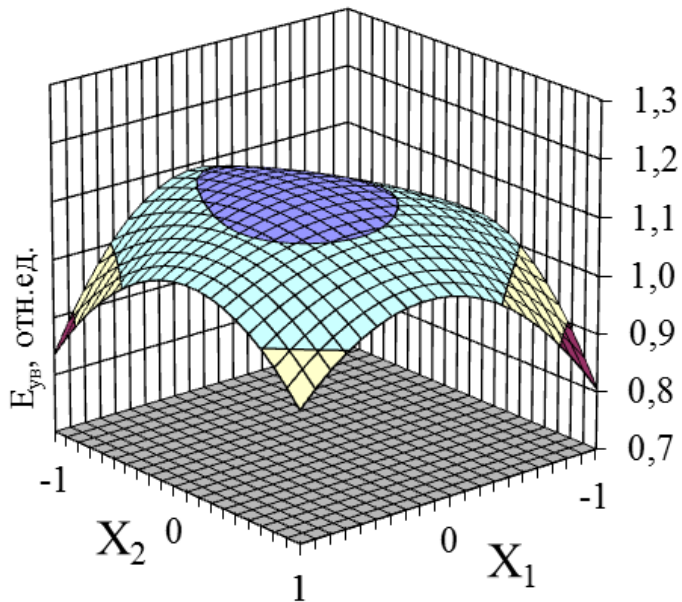
По коэффициентам уравнений регрессии были построены графические зависимости, показывающие влияние инициатора и ускорителя отверждения на изменение упруговязких свойств полиэфирного вяжущего (рисунки 6.5 и 6.6).



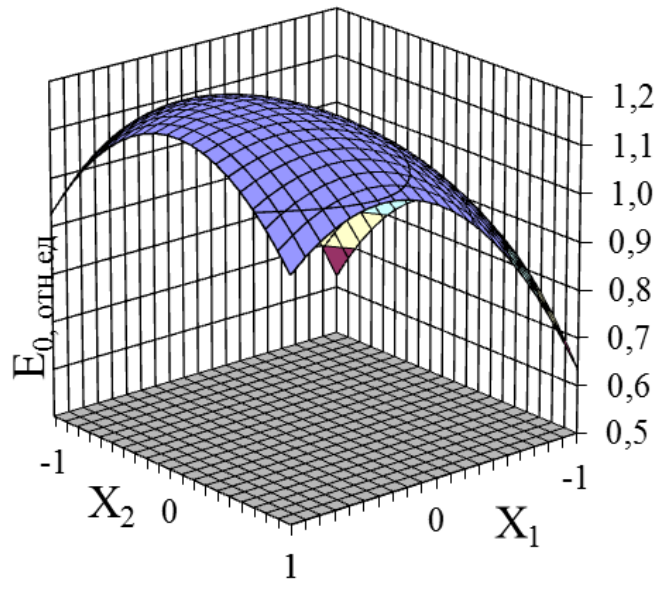
а



б



в



г

Рисунок 6.5 – Зависимости изменения коэффициента стойкости по твердости (а), модулю деформации (б), равносному модулю упругости (в), условно-мгновенному модулю упругости (г) образцов, выдержанных на открытой площадке Черноморского побережья

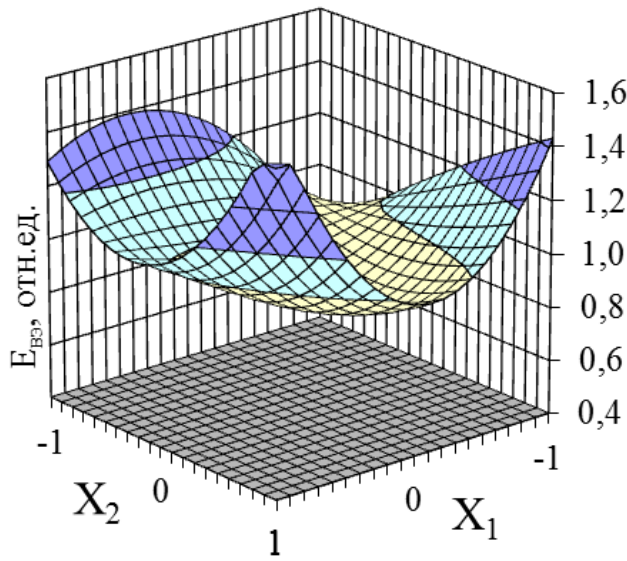
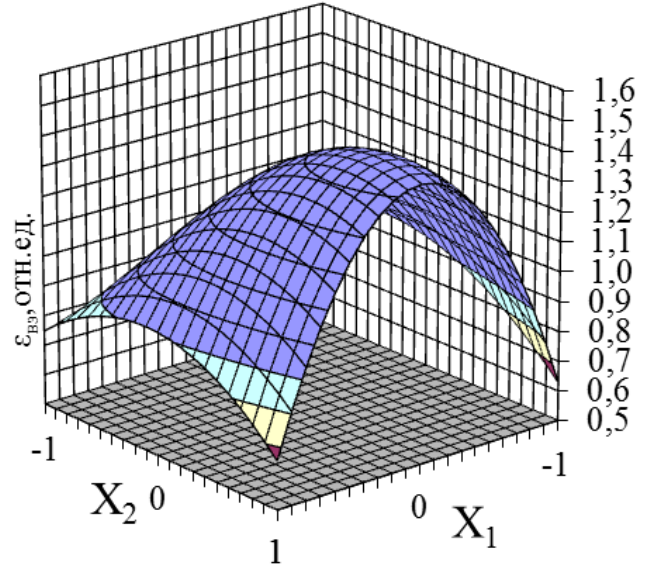
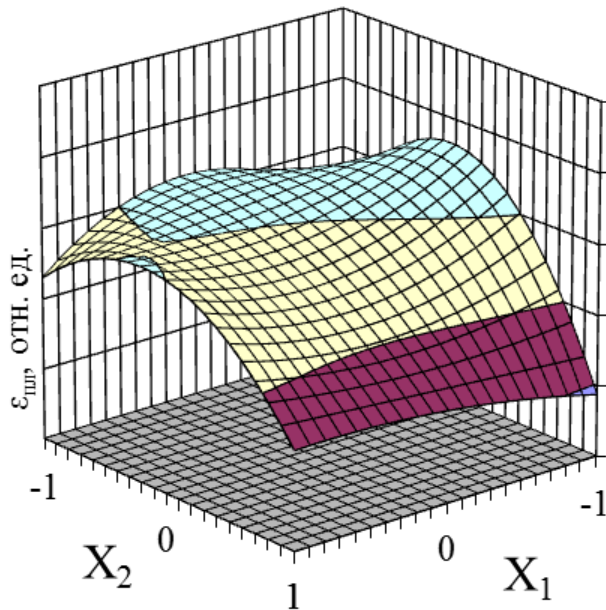
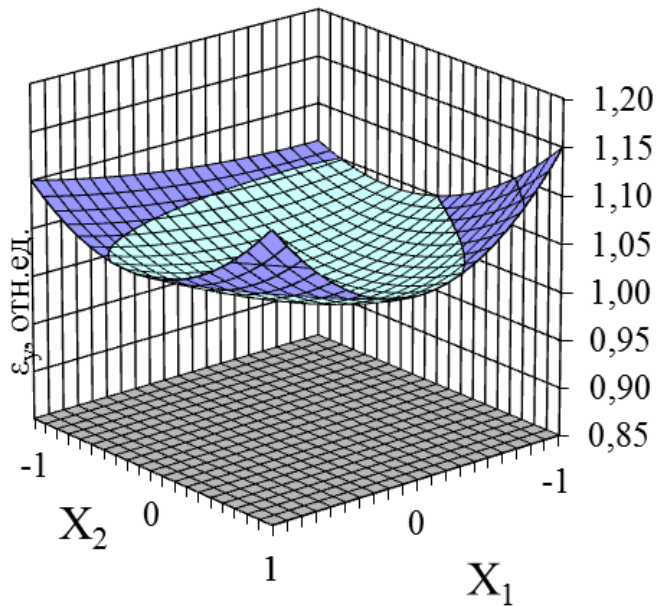
*a**б**в**г*

Рисунок 6.6 – Зависимости изменения коэффициента стойкости по модулю высокоэластичности (*a*), доле высокоэластической (*б*), пластической (*в*) и упругой (*г*) составляющих деформации образцов, выдержанных на открытой площадке Черноморского побережья

Твердость отвержденных полиэфирных композитов после совместного воздействия ультрафиолетового излучения и солевого тумана изменилась незначительно. Однако рассмотрение графической зависимости (рисунок 6.5 а) показывает, что для составов, в которых значения факторов варьирования Бутанокса М50 ( $X_1$ ) и УНК-2 ( $X_2$ ) принимают крайние положения («-1» или «+1»), наблюдается снижение показателя твердости на наибольшую величину. Так, максимальное падение исследуемого параметра свойственно составу со следующим содержанием компонентов отверждающей системы: отвердитель – 0,94 мас.ч., ускоритель – 0,75 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы. Максимальное же увеличение твердости, относительно контрольных составов, равное 9 % соответствует составам с содержанием УНК-2 в интервале от 0,75 до 1,21 мас.ч., а Бутанокса М50 – 1,77 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы.

Модуль деформации после выдерживания образцов на основе полиэфирных композитов на открытой площадке Черноморского побережья показал как снижение своих значений, так и их увеличение относительно контрольных составов. Максимальный рост (более 10 %) рассматриваемого параметра отмечен у составов с содержанием компонентов близко к нулевому уровню, по матрице планирования. Разброс принимаемых значений составляет 30%. Наибольшее старение (снижение модуля деформации составило более 15 %) характерно для составов с содержанием Бутанокса М50 – 0,94 мас.ч. и УНК-2 – 0,75 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы.

Из анализа графика, приведенного на рисунке 6.5 в следует, что показатели коэффициента стойкости по равновесному модулю упругости находятся в интервале значений от 0,8 до 1,1. Практически при всех концентрациях УНК-2 наибольшие значения данного показателя выявлены при концентрации Бутанокса М50 – 1,77 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы. Минимальные показатели коэффициента стойкости (0,8) по рассматриваемому параметру характерны для состава с содержанием Бутанокса М50 – 0,94 мас.ч., УНК-2 – 1,77 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы.

Условно-мгновенный модуль упругости после выдерживания полиэфирных композитов на открытой площадке Черноморского побережья, изменяется в значительных пределах (происходит как рост, так и снижение показателя). У состава с

содержанием Бутанокса М50 в количестве 2,6 мас.ч. и УНК-2 – 1,21 мас.ч. на 100 мас.ч. происходит рост (около 10%) исследуемого параметра, относительно контрольных образцов. Изменение условно-мгновенного модуля упругости в отрицательную сторону показал состав с максимальной концентрацией УНК-2 и минимальной Бутанокса М50 в составе смолы.

Для высокоэластических составляющих деформаций изменяется в значительных пределах. Из графической зависимости (рисунок 6.6 б) следует, что ее уменьшение на 30 % свойственно составу с содержанием пероксида метилэтилкетона и нафтената кобальта около нулевого уровня по матрице планирования. Наибольшее увеличение исследуемого параметра свойственно составу с содержанием Бутанокса М50 – 2,6 мас.ч., УНК-2 – 1,77 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы.

Во всем диапазоне эксперимента в отличие от других рассматриваемых параметров, доля пластических деформаций снижается. Максимальное снижение характерно для составов с содержанием УНК-2 – 1,77 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы. Из графика (рисунок 6.6 в) следует, что наибольшее снижение рассматриваемого свойства происходит после перехода УНК-2 через нулевой уровень по матрице планирования.

Анализ графической зависимости (рисунок 6.6 г) показывает, что доля упругих деформаций в «работе» композита имеет совершенно противоположный характер по сравнению с изменением доли пластических составляющих деформации. Так, уменьшение значения рассматриваемого показателя соответствует составу со следующим содержанием компонентов отверждающей системы: Бутанокс М50 – 1,77 мас.ч., УНК-2 – 1,21 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы.

Помимо совместного действия солнечной радиации и влажного морского воздуха на полимерные композиты, интерес вызывает изучение влияния этих факторов по отдельности. В этой связи, были проведены исследования по изучению воздействия влажного морского воздуха на образцы, экспонирующиеся под навесом. Результаты испытаний и полученные коэффициенты регрессионных уравнений приведены в таблицах 6.3 и 6.4. По уравнениям регрессии были построены графические зависимости, показывающие влияние инициатора и ускорителя

твердения на изменение упруговязких свойств полиэфирного вяжущего (рисунки 6.7 и 6.8).

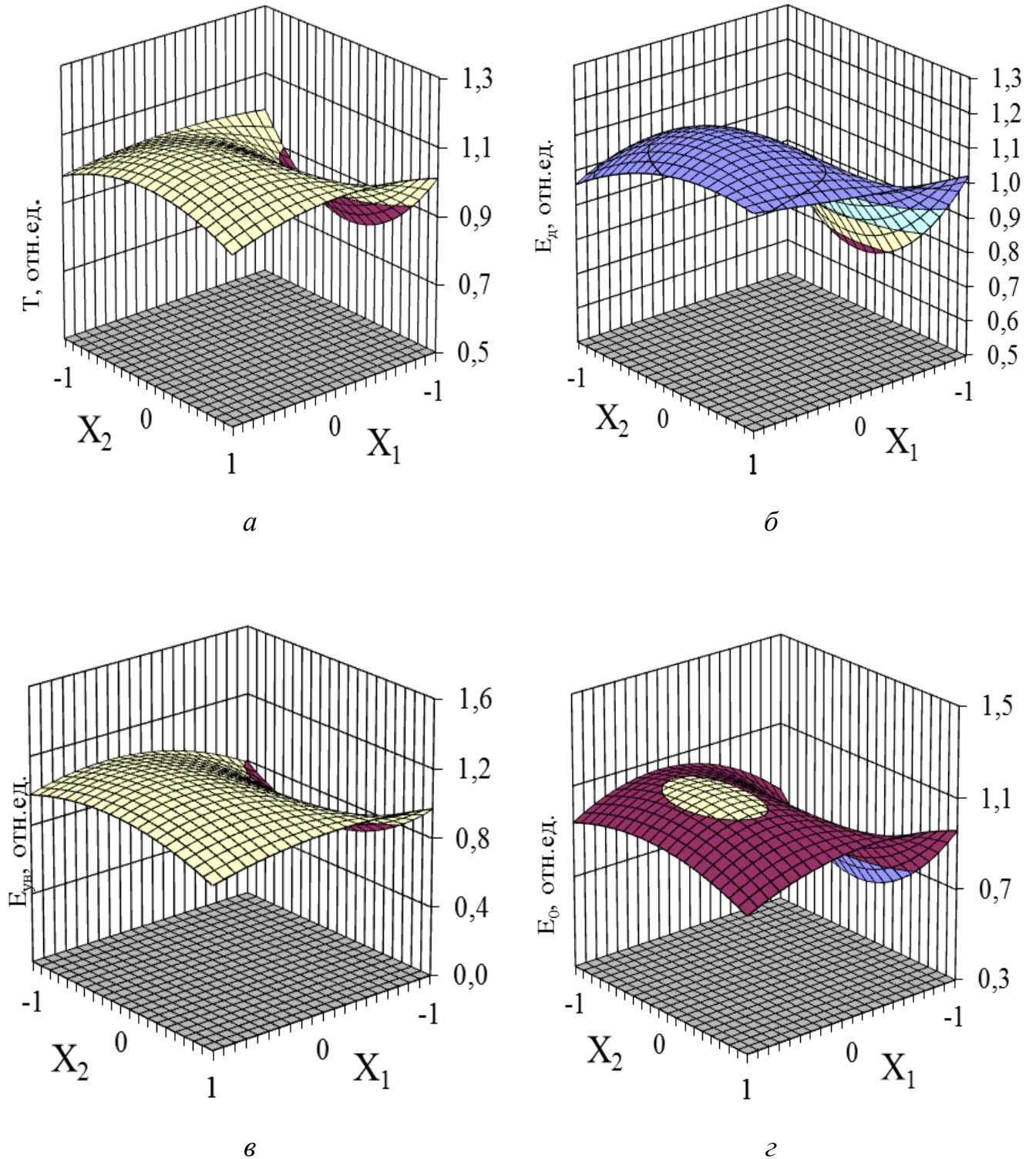


Рисунок 6.7 – Зависимости изменения коэффициента стойкости по твердости (*a*), модулю деформации (*б*), равносному модулю упругости (*в*), условно-мгновенному модулю упругости (*г*) образцов, выдержанных под навесом на Черноморском побережье

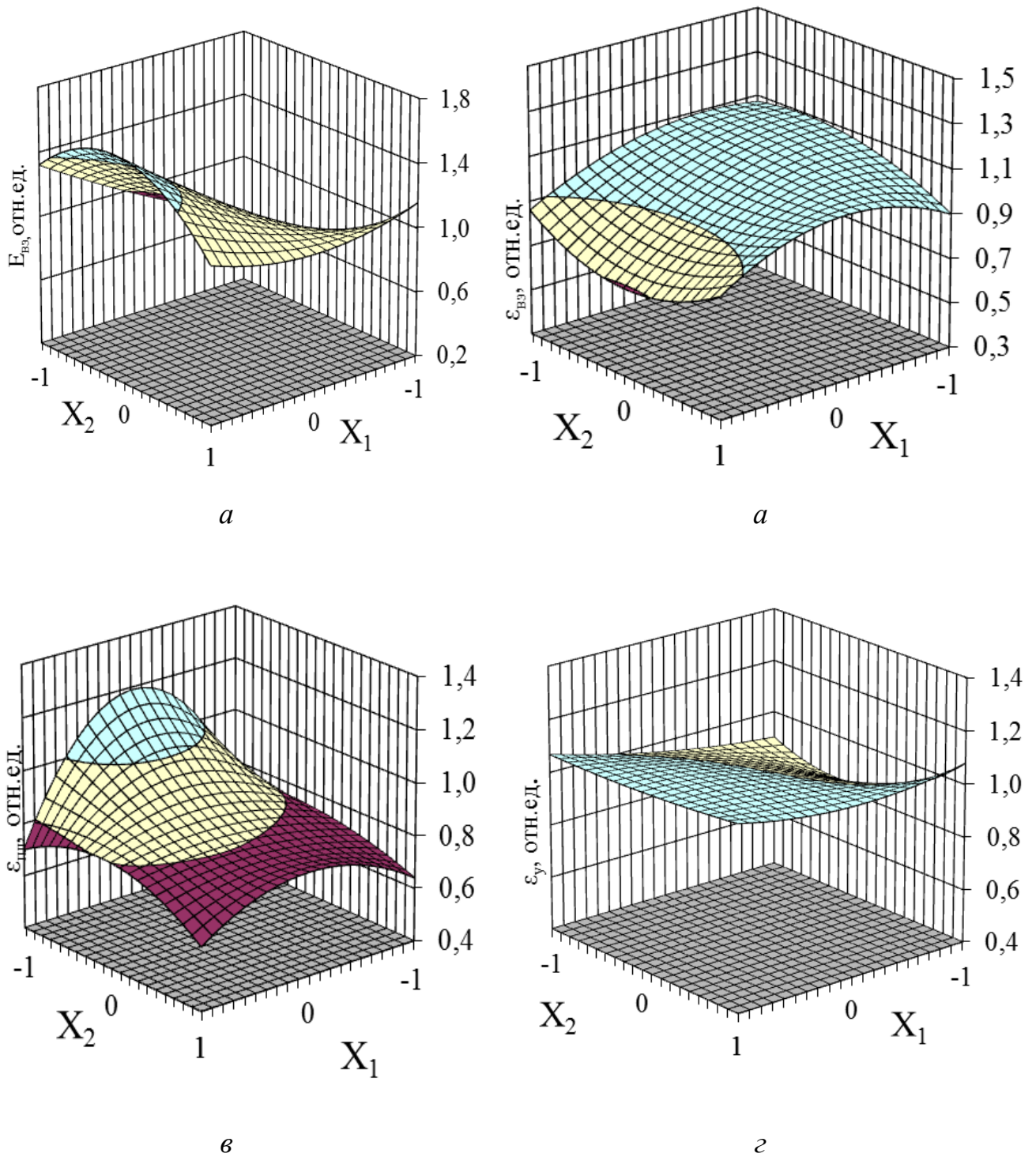


Рисунок 6.8 - Зависимости изменения коэффициента стойкости по модулю высокоэластичности (*a*), доле высокоэластической (*б*), пластической (*в*) и упругой (*з*) составляющих деформации образцов, выдержанных под навесом на Черноморском побережье



Сравнительный анализ графических зависимостей изменения вязко-упругих свойств полиэфирных композитов от воздействия различных климатических факторов, свидетельствует, что наименьшее изменение рассматриваемых показателей у составов выдержанных под навесом.

При выдерживании образцов на открытой площадке наблюдался рост показателей твердости и упругих свойств относительно контрольных составов. Данный эффект отмечался у составов с повышенным содержанием как инициатора, так и ускорителя твердения. Это, вероятно связано с тем, что в процессе выдерживания образцов в воздушной среде происходило доотверждение композитов. Наибольшую отрицательную динамику по характеристике твердости и модуля деформации показали составы, выдержанные в морской воде.

### **6.3. Исследование обрастаемости полиэфирных композитов при выдерживании в морской воде и в натуральных условиях морского побережья**

Полимерные материалы в зданиях и сооружениях в процессе эксплуатации в условиях повышенной влажности, наряду с физическими и химическими воздействиями, подвергаются микробиологическим биоповреждениям, главным образом микроскопическими грибами, которые используют их в качестве источника питания. Важным элементом в поиске причин возникновения биодеструкции является выявление устойчивости полимерных композиций различного состава к воздействию микроскопических грибов.

Действие климатических факторов вызывает изменение состава и структуры полимерных материалов, и как следствие, меняется видовой состав микроорганизмов, участвующих в деструктивных процессах.

Нами выполнялись исследования по выявлению видового состава контаминирующей микрофлоры, выделенной с полиэфирных композитов, в зависимости от их состава и условий эксплуатации (влажный морской климат, солнечная радиация, морская вода). Составы с различным содержанием

отверждающей системы, полученные по матрице планирования (план Коно), были испытаны на климатическую стойкость. Образцы в 5 кратной повторности выдерживали на Черноморском побережье на открытой площадке, а также в морской воде. По истечении 1 года в лабораторных условиях проводилась идентификация вида микромицетов. Идентификация микромицетов проводилась на основании их морфолого-культуральных особенностей, используя определители: Егоров, 1986; Билай, 1987; Саттон, 2001; Еремеева, 2007; Booth, 1971; Pitt, 1991; Klich, 1992.

Результаты исследований видового состава микромицетов, заселяющих различной рецептуры полимерные композиты, находившиеся длительное время в климатических условиях Черноморского побережья, представлены в таблице 6.9.

Таблица 6.9. – Результаты исследований

№	Видовой состав микроорганизмов на образцах, после выдерживания, в течение 1 года на открытой площадке Черноморского побережья	Видовой состав микроорганизмов на образцах, после старения в течение 1 года в морской воде
1	2	3
1.	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Alternaria tenuissima</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Cladosporium clatum</i> , <i>Mucor laxorhizus</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Penicillium notatum</i> , <i>Penicillium goollewskii</i> , <i>Penicillium cyclopium</i> , <i>Penicillium cloviforme</i> , <i>Fusarium moniliforme</i>
2.	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Alternaria tenuissima</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Rhizopus cohnii</i> , <i>Fusarium moniliforme</i>	<i>Penicillium goollewskii</i> , <i>Aspergillus versicolor</i> , <i>Penicillium lanosum</i> , <i>Penicillium cloviforme</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Penicillium funiculosum</i>
3.	<i>Alternaria alternaria</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Rhizopus cohnii</i> , <i>Mucor laxorhizus</i>	<i>Penicillium funiculosum</i> , <i>Aspergillus versicolor</i> , <i>Penicillium cloviforme</i> , <i>Fusarium moniliforme</i>
4.	<i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Mucor laxorhizus</i> , <i>Gliocladium catenulatum</i> ,	<i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Aspergillus versicolor</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Penicillium cyclopium</i> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Alternaria alternaria</i>
5.	<i>Alternaria alternaria</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Mucor laxorhizus</i> ,	<i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Penicillium funiculosum</i> , <i>Mucor corticola</i> , <i>Aspergillus niger</i> , <i>Botrytis pilulifera</i>
6.	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Gliocladium catenulatum</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Fusarium sambucinum</i> ,	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Alternaria brassicae</i>

Окончание Таблицы 6.9

1	2	3
7.	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Cladosporium clatum</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Mucor corticola</i> , <i>Penicillium nigricans</i>	<i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Alternaria pluriseptata</i> , <i>Aspergillus versicolor</i> , <i>Penicillium goollewskii</i> , <i>Penicillium cloviforme</i> , <i>Penicillium cyclopium</i> , <i>Penicillium urticae</i> , <i>Penicillium meleagrinum</i> , <i>Penicillium variabile</i>
8.	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Cladosporium clatum</i> , <i>Rhizopus cohnii</i>	<i>Penicillium meleagrinum</i> , <i>Aspergillus versicolor</i> , <i>Penicillium goollewskii</i> , <i>Penicillium lanosum</i> , <i>Penicillium urticae</i> , <i>Penicillium notatum</i> , <i>Penicillium variabile</i>
9.	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Rhizopus cohnii</i> , <i>Mucor laxorhizus</i> , <i>Gliocladium catenulatum</i>	<i>Alternaria brassicae</i> , <i>Penicillium goollewskii</i> , <i>Penicillium canescens</i> , <i>Penicillium variabile</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Aspergillus versicolor</i> , <i>Penicillium notatum</i>

На образцы воздействовали следующие отрицательные эффекты, оказывающие деструктивное действие на материал: солнечная радиация, солевой туман и повышенная влажность.

На образцах экспонирующихся в морской воде и вынесены на открытую площадку морского побережья были выделены следующие виды микромицетов: 11 видов рода *Penicillium* (*Penicillium chrysogenum*, *Penicillium notatum*, *Penicillium goollewskii*, *Penicillium cyclopium*, *Penicillium cloviforme*, *Penicillium lanosum*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium urticae*, *Penicillium meleagrinum*, *Penicillium variabile*, *Penicillium canescens*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moniliforme*), 4 вида рода *Aspergillus* (*Aspergillus versicolor*, *Aspergillus ustus*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*), 3 вида рода *Alternaria* (*Alternaria brassicae*, *Alternaria alternaria*, *Alternaria pluriseptata*)

С образцов находившихся на открытой площадке у морского побережья были выделены микромицеты: 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*), 4 вида рода *Alternaria* (*Alternaria tenuissima*, *Alternaria brassicae*, *Alternaria alternaria*, *Alternaria brassicae*), 1 вид рода *Aspergillus* (*Aspergillus niger*), 1 вид рода *Cladosporium* (*Cladosporium clatum*), 2 вида рода *Fusarium* (*Fusarium moniliforme*, *Fusarium sambucinum*), 1 вид рода *Rhizopus* (*Rhizopus cohnii*), 2 вида рода *Mucor* (*Mucor laxorhizus*, *Mucor corticola*), 1 вид рода

*Gliocladium* (*Gliocladium catenulatum*), 2 вида рода *Penicillium* (*Penicillium nigricans*, *Penicillium chrysogenum*).

Анализируя данные обрастаемости полиэфирных композитов, можно отметить, что при изменении среды эксплуатации материала кардинально меняется видовой состав биодеструкторов. Так, после выдерживания образцов в морской воде в течение 1 года, затем вынесенных на открытую площадку в место многочисленного преобладания рода *Penicillium* на поверхности композитов начал преобладать род *Aspergillus*.

#### 6.4 Выводы по главе

1. Оценена климатическая стойкость композитов на полиэфирных связующих по показателям: прочности при сжатии, при изгибе и модулю упругости в условиях переменной влажности морского побережья (г. Геленджик). Выяснено, что после 1 года экспонирования образцов в морской воде и на открытой площадке Черноморского побережья происходит снижение прочности (от 5 % до 18 %). Однако стоит обратить внимание что изменение упруго-прочностных характеристик у составов с содержанием Бутанокса М50 2,6 мас.ч. и 1,77 мас.ч, УНК-2 1,7 и 1,21 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы незначительное и составляет: для предела прочности при сжатии 5,2 %, при изгибе 6 %, модуля упругости 2 %.

2. Получены графические зависимости изменения вязкоупругих параметров составов на поверхности образцов в зависимости от содержания компонентов отверждающей системы, при экспонировании образцов в морской воде, на открытой площадке Черноморского побережья и в условиях переменной влажности под навесом. Установлено, что в процессе выдерживания образцов в воздушной среде в большей степени происходило доотверждение композитов. Наибольшая отрицательная динамика показателей твердости и модуля деформации отмечена у составов выдержанных в морской воде.

3. Установлен видовой состав микроорганизмов на поверхности образцов в зависимости от состава композита и условий экспонирования.

## ГЛАВА 7. ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ ПН-609-21М

### 7.1. Рекомендуемые составы полиэфирных композитов для производственного внедрения и результаты внедрения разработанных материалов

В результате выполнения диссертационного исследования разработаны рациональные составы лакокрасочных, мастичных и каркасных композитов на основе полиэфирной смолы ПН-609-21М, пригодные для использования в условиях воздействия химических и биологических агрессивных сред, климатических факторов морского побережья. Рекомендуемые составы приводятся в таблице 7.1.

Таблица 7.1 Рекомендуемые составы

Компоненты	Содержание, мас.ч. в составах материалов			
	лакокрасочных	мастичных	каркасных	
			каркас	матрица
ПН-609-21М	100	100	100	100
Бутанокс М50	1,77	1,77	1,77	1,77
УНК-2	1,21	1,21	1,21	1,21
Микрокальцит		130	–	–
Пигмент черный S722	16,7	–	–	–
Портландцемент	–	–	–	100
Гранитный щебень (по объему %)	–	–	75	–
Керамзитовый гравий (по объему %)	–	–	25	–

Производственное внедрение матричных составов на основе полиэфирной смолы ПН-609-21М было проведено на объекте деревообрабатывающего корпуса ОАО «СТЗ». Работы осуществлялись с участием субподрядной организацией ООО «Стройиндустрия». Были выполнены тонкослойные наливные бесшовные полы общей площадью 752 м<sup>2</sup> в технических помещениях подвального этажа, а именно в технологических коридорах, электрощитовых, вентиляционном тоннеле.

Технология укладки полов включала 2 этапа. На первом этапе осуществлялась грунтовка основания композицией следующего состава, в %: ПН-609-21М – 100, Бутанокс М50 – 1,77, УНК-2 – 1,21. Наполнитель в состав не вводился для обеспечения более качественного проникновения композиции в основание. На втором этапе, через сутки после грунтования, наносилась полиэфирная композиция, толщиной, 1,2 мм. Состав был принят следующий, в %: ПН-609-21М – 100, раствор парафина в стироле – 3, Бутанокс М50 – 1,77, УНК-2 – 1,21. Состав разливался по поверхности и далее разравнивался ракелью, для удаления пузырьков воздуха, вовлеченных при перемешивании, поверхность прокатывалась игольчатым валиком. Раствор парафина в стироле для предотвращения ингибирования реакции полимеризации кислородом воздуха. Стоимость 1 кг композиции составила 320 руб., что на 450 руб. дешевле готовых эпоксидных полов марки «Эпитал». Эксплуатация в течение полугода показала, что в покрытии не произошло никаких физико-химических изменений.

Производственное внедрение составов каркасных композитов на основе полиэфирной смолы ПН-609-21М было осуществлено в 2016 г. в цехах ОАО «СТЗ», где были уложены покрытия полов из полимербетонов каркасной структуры. Применение полимербетонов повысило долговечность конструкций (каналов, лотков) и способствовало исключению развития микроорганизмов за счет ровной бездефектной поверхности.

Технология укладки полов включала три основных этапа. На первом этапе бетонное основание тщательно очищалось от пыли и грязи, делались насечки для обеспечения сцепления с полимербетоном. Затем наносилась грунтовка в два слоя с помощью кисти и валика. На втором этапе на подготовленное основание укладывалась каркасная смесь толщиной 10 мм, разделенная деревянными рейками на карты размером 2x2 м. Каркас уплотняли площадным вибратором. На последнем этапе после суток твердения поры каркаса заполнялись матрицей следующего состава %: полиэфирная смола ПН-609-21М – 100, инициатор Бутанокс М50 – 1,77, ускоритель – 1,21, портландцемент – 100.

Движение персонала и транспортных средств по полу было разрешено через 7 суток твердения. Изготовленные по данной технологии полы ровные, беспыльные, долговечные, высокопрочные. Применение полиэфирной смолы взамен эпоксидной позволило снизить стоимость покрытия в полтора раза.

Эксплуатация полов в течение двух лет в условиях воздействия агрессивных сред и механических нагрузок от внутрицехового транспорта показывает их высокую долговечность, никаких изменений физико-химического состава материала не обнаружено.

## **7.2. Экономическая эффективность применения композитов на основе полиэфирной смолы ПН-609-21М**

Как показано в работе [80], применение каркасных композиционных материалов выгоднее традиционных из-за снижения расхода самого дорогостоящего компонента – связующего, которое состоит из смолы, отвердителя и пластификатора. Для покрытия толщиной 10 мм, выполненного по каркасной технологии, расход связующего составил 6,12 кг на 1 м<sup>2</sup>, в то время как для традиционной технологии – 7,92 кг.

Подбор состава в соответствии с выводами, полученными в главе 3. позволяет еще в большей степени увеличить экономический эффект. Рассмотрим каркасный пол толщиной 10 мм, для которого в качестве заполнителя примем фракцию щебня 1,25 – 2,5 мм, а в качестве грунтовки, клея каркаса и пропиточной матрицы следующий состав, обладающий высокой стойкостью в воде (%): ПН-609-21М – 100 %, Бутанокс М50 – 1,77 %, УНК-2 – 1,21 %, портландцемент – 100 %. Характеристики состава следующие:

- Предел прочности на растяжение 18,5 МПа, на сжатие 93,7 МПа.
- Объемные соотношения между заполнителем и матрицей с клеем будет составлять 0,66 : 0,34.
- Масса заполнителя (при абсолютной плотности 2700 кг/м<sup>3</sup>) 17,82 кг/м<sup>2</sup> (с коэффициентом запаса 1,05 для бетонов – 18,71)



- Масса матрицы с клеем (плотность 1442 кг/м<sup>3</sup>) 4,9 кг/м<sup>2</sup>
  - Масса грунта 0,5 кг/м<sup>2</sup>
  - Масса смолы ПН-609-21М 2,7 кг/м<sup>2</sup> (с коэффициентом запаса 1,05 для бетонов 2,84)
  - Масса МКП 2,7 кг/1м<sup>2</sup> (с коэффициентом запаса 1,05 для бетонов 2,84)
- Окончательный расчет приведен в таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Расход материалов и стоимость покрытия толщиной 10 мм в ценах на 10.06.2017

Компоненты	Стоимость кг, руб	Расход материалов на м <sup>2</sup> , кг			Стоимость материалов на м <sup>2</sup> , руб		
		Существ. вариант	Каркасный, предлагаемый вариант на ЭД-20	Каркасный, предлагаемый вариант на ПН-609-21М	Существ. вариант	Каркасный, предлагаемый вариант на ЭД-20	Каркасный, предлагаемый вариант на ПН-609-21М
1	2	3	4	5	6	7	8
ЭД-20	350	5,1	2,84	–	1785	994	–
ПЭПА	470	0,51	0,284	–	239,7	133,48	–
ДБФ	245	0,51	0,284	–	124,95	69,58	–
ПН-609-21М	240	–	–	2,84	–	–	681,6
Бутанокс М50	650	–	–	0,05	–	–	32,5
УНК-2	532	–	–	0,034	–	–	18,08
Маршалит	15	7,55	2,84	–	113,25	42,6	–
Портланд цемент	6,5	–	–	2,84	–	–	18,46
Щебень фракции 5-10 мм	1,27	16,4	–	–	20,83	–	–
Щебень фракции 1,25-2,5 мм	1,5	–	18,71	18,71	–	28,07	28,07
					2283,73	1267,73	778,11

Как видно из расчета, снижение себестоимости материалов (без ТЗиС расходов) на 1 м<sup>2</sup> при замене заполнителя на более мелкий составляет 1016 руб/м<sup>2</sup>, а замена ЭД-20 на ПН-609-21М – 489,62 руб/м<sup>2</sup>.

Таким образом, применение каркасных полов на полиэфирной смоле ПН-609-21М, в виду ее дешевизны и возможности создания химически стойких составов, является перспективным и экономически целесообразным.

### **7.3. Выводы по главе**

1. Приведены составы, рекомендуемые к внедрению.
2. Разработанные составы внедрены при изготовлении наливных покрытий, и каркасных полов на ОАО «СТЗ».
3. Экономический эффект от внедрения изделий каркасной структуры на основе полиэфирной смолы ПН-609-21М составляет 1016 руб/м<sup>2</sup>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная для строительного материаловедения задача разработки составов лакокрасочных, мастичных и каркасных полимерных композитов на полиэфирной смоле, обеспечивающих эксплуатационную надежность изготавливаемых на их основе защитных покрытий.

### Итоги исследования

1. Проведенный анализ многочисленных отечественных и зарубежных литературных данных показал, что проблеме создания и исследования композиционных материалов на основе различного вида полимерных связующих уделено достаточно большое внимание. В то же время показано, что в Российской Федерации не получили большого развития полимерные композиты на основе полиэфирных связующих. В значительной степени это связано с недостаточной изученностью физико-механических свойств и долговечности полиэфирных композитов.

2. В диссертационной работе экспериментально подтверждена возможность создания полимерных композиционных материалов на основе полиэфирной смолы марки ПН-609-21М, отличающихся высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Разрабатываемые материалы расширяют сырьевую базу, для изготовления новых составов защитных полимерных покрытий и каркасных полимербетонов.

3. Путем реализации комплексного симметричного двухуровневого плана второго порядка проведена оптимизация составов ненаполненных полиэфирных композитов. Получены экспериментальные модели изменения их упругопрочностных свойств от содержания компонентов отверждающей системы, включающей в свой состав раствор пероксида метилэтилкетона в диметилфталате и нафтенат кобальта.

4. Методами математического планирования эксперимента установлена взаимосвязь гранулометрии прерывистого типа зернистых наполнителей в

полимерных композитах, что способствует получению пространственной укладки частиц, обеспечивая композиту гомогенность и повышенные эксплуатационные свойства.

5. Применение при деформировании составов наполненных матриц полимерных композиций с требуемыми упругопрочностными свойствами в сочетании с наполнителями и пигментами, а так же крупными наполнителями различного типа, позволило получить лакокрасочные и мастичные составы, каркасные полимербетоны, обладающие заранее заданными прочностными и другими физико-механическими свойствами.

6. Разработаны составы стекловолокнистого композита на полиэфирных связующих, при армировании матриц рационального состава стекловолокном E-2400 диаметром 24 мкм в количестве 77 % по объему, удалось получить материал с пределом прочности при изгибе 849,2 МПа.

7. Исследовано физико-химическое сопротивление полимерных композитов в зависимости от их рецептуры. Установлены количественные зависимости изменения стойкости полиэфирных композитов по показателям прочности (при сжатии и изгибе) от содержания компонентов отверждающей системы и других добавочных включений. Приведены результаты исследования проницаемости, водостойкости, стойкости к воздействию повышенных температур и их циклического действия на наполненные и ненаполненные полиэфирные композиты. Установлено, что введение как пигментов, так и различных наполнителей увеличивает проницаемость полиэфирных композитов.

8. Установлено влияние высокой температуры на упругопрочностные показатели дисперно-армированных полиэфирных композитов. Получены математические зависимости влияния содержания компонентов на теплостойкость. При выполнении исследований использован перспективный подход к определению теплостойкости материалов на основе полимерных связующих с помощью широко распространенных методов динамического-механического анализа. Показано, что переход полимерной матрицы из

стеклообразного в состояние высокоэластичное сопровождается уменьшением динамического модуля упругости.

9. Проведены исследования биологической стойкости полиэфирных композитов и получены новые данные биосопротивления материалов в зависимости от рецептурных факторов. Установлено, что отвержденная смола является грибостойким материалом, но фунгицидными свойствами не обладает. Установлены зависимости изменения физико-механических свойств ненаполненных полиэфирных композитов от количественного содержания компонентов иницирующей системы. Выявлены количественные зависимости изменения физико-механических свойств ненаполненных композитов при выдерживании в средах метаболизма грибов и бактерий.

10. В результате оценки изменения декоративных свойств полиэфирных композитов, наполненных пигментами, получены графические зависимости относительного изменения тонов RGB от количества циклов воздействия повышенных температур и агрессивных сред.

11. Приведены исследования по установлению изменения упругопрочностных свойств на поверхности образцов полиэфирных композитов после воздействия различных климатических факторов. Получены адекватные уравнения регрессии зависимости упругопрочностных свойств композитов от рецептурных факторов. Определены характерные виды грибов-деструкторов, заселяющих полиэфирные композиты при их эксплуатации в условиях влажного климата Черноморского побережья, а также после старения в морской воде.

12. Результаты исследований внедрены при изготовлении покрытий и полов в производственных цехах ОАО «СТЗ» и рекомендованы министерством строительства и архитектуры Республики Мордовия для применения при строительстве и ремонте зданий и сооружений, конструкции которых подвергаются агрессивному воздействию агрессивных сред. Дано технико-экономическое обоснование применения полиэфирных композитов, отмечена эффективность применения покрытий и каркасных полимербетонов на их основе.

### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.**

Экспериментальные результаты диссертационного исследования могут быть рекомендованы для расширенного внедрения на объектах, где материалы и изделия подвержены негативному воздействию химико-биологических агрессивных сред и климатических факторов; при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Строительство».

Исследования целесообразно продолжить:

- в области конструирования изделий различного назначения на основе полимерных материалов с использованием, установленного в диссертации перечня упругопрочностных свойств композитов
- в направлении изучения возможности создания фунгицидных составов на основе разработанных материалов.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. А. с. 1393821 СССР, М. кл. С 04 В 26/12. Полимерминеральная композиция / В. П. Селяев, В. И. Соломатов, В. Т. Ерофеев [ и др.] №4132578/31 – 33; заявл. 18.08.86; Опубл.07.05.88 // Открытия. Изобретения. – 1986. – № 17. – С. 112.
2. А. с. 1730078 СССР, М. кл. С 04 В 26/8. Полимеррастворяющая смесь / В. Т. Ерофеев, В. А. Яшков, В. И. Соломатов [и др.] №4842593/33; Заявл. 25.06.90; Опубл. 30.04.92 // Открытия. Изобретения. 1992. – №16. – с. 115.
3. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение / А. А. Абрамзон. – Л. : Химия, 1983. – 304 с.
4. Авдеева Г. М. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол: дис... канд. наук / Г. М. Авдеева. – М., 1972. – 216 с.
5. Аверкина Н. П. Синтез и исследование полиэфиров двухатомных спиртов и дикарбоновых кислот в качестве основ и компонентов смазочных материалов : автореф. дис... канд. техн. наук / Н. П. Аверкина – М., 1996. – 162 с.
6. Аверко-Антонинович И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров : учеб. пособие / И. Ю. Аверко-Антонинович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань, 2002. – 604 с.
7. Алексеев С. Н. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С. Н. Алексеев, Ф. М. Иванов, С. Модры, П. Шисль. – М. : Стройиздат, 1990. – 320 с.
8. Анализ надежности железобетонных конструкций с полимерными покрытиями / В. И. Соломатов, В. П. Селяев, В. Н. Журавлева [ и др.] // Работоспособность композиционно-строительных материалов в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов : Межвуз. сб.. – Казань, 1982. – С. 13–16.
9. Анисимова А. А. Биохимические основы грибостойкости полимерных материалов./ А. А. Анисимова, В. Ф. Смирнов, А. С. Семичева // Микроорганизмы и низшие растения – разрушители материалов и изделий. – М. : Наука, 1979. – С. 16–22.

10. Аннаев С. Ч. Технология полиэфирного бетона на барханных песках. : автореф. дис.... канд.техн. наук / С. Ч. Аннаев – Саратов, 1987. – 17 с.
11. Армированные каркасные композиты для зданий и сооружений / под общ. ред. В. Т. Ерофеева, В. И. Римшина, В. Ф. Смирнова . – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2015. – 360 с.
12. Армополимербетон в транспортном строительстве / под ред. В. И. Соломатова – М. : Транспорт, 1979. – 232 с.
13. Ахмедов С.И. Полимерные композиции на модифицированных карбомидных связующих : автореф. дис.... канд. техн. наук / С.И. Ахмедов. – Алма-Ата, 1989. – 18 с.
14. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М. : Высш. шк., 1985. – 327 с.
15. Бабаевский П. Г. Формирование структуры отверждающейся композиции / П. Г. Бабаевский, С. В. Бухаров. – М. : Моск. гос. авиац. технол. ун-т им. К. Э.Циолковского, 1993. – 100 с.
16. Баженов Ю.М. Бетнополимеры / Ю.М. Баженов – М. : Стройиздат, 1983. – 472 с.
17. Балабанова В. А. Закономерности изменения механических свойств полиэфирной матрицы в зависимости от ее структуры / В. А. Балабанова, Н. С. Майзель, В. В.Коврига // Механика композитных материалов. – 1983. – №5. – С. 922-925.
18. Барт А. Е. Применение полимербетонов в станкостроении / А. Е. Барт. – М. : ВИИИТЭМР, 1985. – 40 с.
19. Башоров М. Т. Исследование тонкой структуры молекулярной подвижности главной области релаксации в ароматических полиэфирах методом спинового зонда : автореф. дис. ... канд. хим. наук/ М. Т. Башоров– Нальчик, 1999. – 20 с.
20. Берг О. Я. Высокопрочный бетон / О. Я. Берг, Е. Н. Щербаков, Г. Н. Писанко. – М.: Стройиздат, 1971. – 208 с.



21. Берг О. Я. О пространственном напряженном состоянии бетона при одноосном сжатии / О. Я. Берг, Е. Н. Щербаков, Н. Г. Хубова. // Изв. Вузов. Стр-во и архитектура. – 1972. – №2. – С. 8–13.
22. Берлин А. А. Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басив. – М. : Химия, 1974. – 391 с.
23. Билай В. И. Грибы, вызывающие коррозию / В. И. Билай, Э. З. Коваль. // Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. – Киев, 1978. – С. 19–21.
24. Биологическое сопротивление материалов / В. И. Соломатов, В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов [и др.]. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2001. – 196 с.
25. Биоповреждение и старение полимерных материалов / Д. А. Светлов, С. В. Казначеев, И. В. Смирнов [и др.] // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: сб. ст. Междунар. науч.-техн. конф. – Пенза, 2015. – С. 151–157.
26. Бобрышев А. Н. Наполненные полимерные композиты строительного назначения : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / А. Н. Бобрышев. – М., 1990. – 42 с.
27. Бобрышев А. Н. Полимерные композиционные материалы: Учеб. пособие / А. Н. Бобрышев, В. Т. Ерофеев, В. Н. Козомазов. – М.: АСВ, 2013. – 480 с.
28. Бобрышев А. Н. Прочность эпоксидных композитов с дисперсными наполнителями : автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. Н. Бобрышев. – Л., 1982. – 21 с.
29. Бобрышев А. Н. Топологические и термодинамические аспекты полиструктурной теории композиционных материалов / А. Н. Бобрышев // Полиструктурная теория композиционных строительных материалов. – 1992. –
30. Бобрышев А. Н. Физика и синергетика дисперсно-неупорядоченных конденсированных композитных систем / А. Н. Бобрышев, В. Т. Ерофеев, В. Н. Козомазов. – СПб. : Наука, 2012. – 476 с.

31. Богатова С. Н. Исследование биологической стойкости эпоксидных покрытий / С. Н. Богатова, А.Д. Богатов, С.В. Кзаначеев [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2011. – № 3. – С. 42–45.

32. Борановский В. В. Слоистые пластинки электротехнического назначения / В. В. Борановский, Г. М. Дулицкая. – М. : Энергия, 1976. – 288 с.

33. Бородина И. А. Технология и физико-химические свойства композиционных материалов на основе природных силикатов и насыщенных полиэфирных смол : автореф. дис. ... канд. техн. наук / И. А. Бородина. – Томск, 2006. – 20 с.

34. Бочкин В.С. Композиционные материалы каркасной структуры для покрытий полов промышленных и сельскохозяйственных зданий : автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. С. Бочкин. – Саратов, 1989. – 15 с.

35. Бужевич Г. А. Исследования по крупнопористому бетону на пористых заполнителях / Г. А. Бужевич. – М. : Госстройиздат, 1962. – 131 с.

36. Влияние некоторых иницирующих систем на отверждение связующего листовых пластиков / А. И. Волк // Пластические массы. – 1966. – № 5. – С. 32–33.

37. Волгин В. Д. Отверждение малеинатно-акрилатых смол различными иницирующими системами / В. Д. Волгин, В. Н. Демин, Е. Б. Петриленкова. // Пластические массы. – 1968. – № 7. – С. 37–38.

38. Гаврилов М.А. Химическое сопротивление эпоксидных композитов на основе асбестосодержащих отходов производства // М. А. Гаврилов, В. Т. Ерофеев, В. А. Худяков // Региональная архитектура и строительство. – 2016. – № 3 (28) . – С. 60–67.

39. Глушко И. М. Вопросы теории структурообразования искусственных строительных конгломератов / И. М. Глушко, В. А. Лишанский // Теория производства и применения искусственных строительных конгломератов. – Владимир, 1982. – С. 91–93.

40. Гордон С. С. Структура и свойства тяжелых бетонов на различных заполнителях / С. С. Гордон. – М.: Стройиздат, 1969. – 151 с.

41. Горелышев Н. В. Исследование асфальтобетона каркасной структуры и его эксплуатационных свойств в дорожных одеждах: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н. В. Горелышев – М., 1978. – 36с.

42. Горчаков Г. И. Повышение морозостойкости бетона в конструкциях промышленных и гидротехнических сооружений / Г. И. Горчаков, М. М. Каркин, Б. Г. Скрамтаев. – М. : Стройиздат, 1965. – 193 с.

43. ГОСТ 10180-90 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 45 с.

44. ГОСТ 21341-2014. Пластмассы и эбонит. Метод определения теплостойкости по Мартенсу. – М., Стандартинформ, 2016. – 8 с.

45. Гочаков Г. И. Повышение трещиностойкости и водостойкости легких бетонов / Г. И. Гочаков, Л. П. Орендлихер, И. И. Ливанов [и др.]. – М. : Стройиздат, 1971. – 138 с.

46. Губанов Д.А. Моделирование долговечности лакокрасочных покрытий на основе полиэфирной смолы в условиях микробиологической агрессии / Д.А. Губанов, Д.А. Меркулов, А.А. Пиксайкина // Информационные технологии и моделирование процессов в фундаментальных и прикладных исследованиях: материалы I Международной молодежной школы конференции. под общ. ред. Д.П. Ануфриева. – АГАСУ: 2016. – С. 104–111.

47. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров / В. Е. Гуль – М. : Химия, 1978. – 327 с.

48. Гусев Б. В. Основы математической теории процессов коррозии бетона / Гусев Б. В. // М., 2006. – 39 с.

49. Деряева Е. В. Каркасные строительные композиты на основе винилэфирной смолы РП-14С : дис. канд. ...техн. наук / Е. В. Деряева. – Саранск, 2015. – 234 с.

50. Деформирование каркасных композитов при динамическом нагружении / В. Т. Ерофеев, В. П. Селяев, В. И. Соломатов. – Структурообразование, технология и свойства композиционных строительных материалов и конструкций. – 1990.– С. 4–6.

51. Дидюков З. С. Лакокрасочные покрытия: Справ. рук-во. – Киев : Машгиз, 1962. – С. 57–59.
52. Дмитриевский В. И. Подводное бетонирование / В. И. Дмитриевский – М. : Транспорт, 1972. – 309 с.
53. Добавки в бетон : Справ. Пособие: пер. с англ. / В. С. Рамачандрана – М. : Стройиздат, 1988. – 575 с.
54. Добшиц Л. М. Пути повышения долговечности цементных бетонов / Добшиц Л. М. // ВИНТИ РАН. Транспорт: Наука, техника, управление. – 2002. – №12. – С. 31-34.
55. Долежел Б. Коррозия пластических материалов и резин: пер. с чеш. / Б. Долежел. – М.: Химия, 1964. – 248 с.
56. Дринберг С. А. Растворители для лакокрасочных материалов : справ. пособие / С. А. Дринберг, Э. Ф. Ицко. – Л.: Химия, 1986. – 268 с.
57. Евдокимов Ю. А. Планирование и анализ экспериментов при решении задач трения и износа / Ю. А. Евдокимов, В. И. Колесников, А. И. Тетерин. – М.: Наука, 1980. – 228 с.
58. Ерастов А. В. Каркасные строительные композиты на основе полиэфирной смолы ПН-19: автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. В. Ерастов. – Пенза, 2007. – 24 с.
59. Ерофеев В. Т. Каркасные строительные композиты: автореф. дис. ... д-ра. техн. наук / В. Т. Ерофеев. – М., 1993. – 51 с.
60. Ерофеев В. Т. Полиэфирные полимербетоны каркасной структуры : автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. Т. Ерофеев – Харьков, 1983. – 23 с.
61. Ерофеев В. Т. Рациональные виды строительных материалов и изделий на основе каркасных бетонов / В. Т. Ерофеев // Вести Мордов. ун-та., 1992 – №1. – С. 45–49.
62. Зайцев Ю. В. Механизм разрушения бетона при кратковременном сжатии / Ю. В. Зайцев // Бетон и железобетон. – 1977. – №7. – С. 35–37.

63. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справ. в 2 т. / под ред. А. А. Герасименко. – М. : Машиностроение, 1987. – 688 с.

64. Звягинцев Д. Г. Адгезия микроорганизмов и биоповреждения / Д. Г. Звягинцев // Биоповреждения, методы защиты. – Полтава, 1985. С. 12–19.

65. Зубов П. И. Исследование влияния межмолекулярного взаимодействия полимер – твердое тело на механические свойства полимерных покрытий / П. И. Зубов // Докл. АН СССР. – 1966. – Т. 107. – № 1. – С. 139–142.

66. Иващенко Ю. Г. Биостойкость модифицированных полимерсиликатных композитов / Ю. Г. Иващенко, И. Л. Павлова, М. П. Кочергина // Техническое регулирование в транспортном строительстве. – 2015. – № 6 (14). – С. 55– 61.

67. Иващенко Ю. Г. Структура и свойства полимербетона ФАМ с термохимическими модифицированными наполнителями: дис. ... канд. техн. наук / Ю. Г. Иващенко. – Саратов, 1979 – 121с.

68. Иващенко Ю. Г. Химическая стойкость покрытий на основе бутадиен-стирольного сополимера / Ю. Г. Иващенко, Н. Н. Фомина // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: материалы Всерос. науч.-техн. конф., посвящ. 70-летию заслуженного деятеля науки Рос. Федерации, акад. РААСН, д-ра техн. наук, проф. Селяева Владимира Павловича. – Саранск : Изд-во: Мордов. ун-та., 2014. – С. 47–50.

69. Имиль А. И. Бетонирование методом виброцементации / А. И. Имиль // Железнодорожное строительство. – 1952. – № 8. – С. 12–14.

70. Индейкин Е.А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е. А. Индейкин, Л. Н. Лейбзон, И. А. Толмачев. – Л. : Химия, 1986. – 159, [1] с.

71. Инструкция по технологии приготовления полимербетонов и изделий из них. – М. : Стройиздат, 1981. – 24 с.

72. Исследование поведения полимерных покрытий по железобетонным конструкциям, эксплуатируемым в климатических условиях черноморского побережья / В. Т. Ерофеев, И. В. Смирнов, Д. А. Меркулов [и др.] // Эффективные строительные конструкции: теория и практика. Сборник статей XVI

Международной научно-технической конференции; под ред. Н.Н. Ласькова. – Пенза, 2016. – С. 195–201.

73. Исследование свойств железобетонных конструкций при их выдерживании в условиях морского побережья // В. Т. Ерофеев, И. В. Смирнов, Д. А. Меркулов [и др.] // Эффективные строительные конструкции: теория и практика. Сборник статей XVI Международной научно-технической конференции; под редакцией Н. Н. Ласькова. – Пенза, 2016. – С. 188–194.

74. Исследование стойкости полиэфирных композитов в условиях влажного морского климата / Ерофеев В.Т., Меркулов Д.А., Каблов Е.Н. [и др.] // Приволжский научный журнал. – 2016. – №4 (40). – С. 50–60.

75. Исследование теплостойкости армированных пластиков по Мартенсу / В. В. Самойленко, Е. В. Атясова, А. Н. Блазнов, В. Н. Митрофанов // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. – Бийск : Изд-во АлтГТУ, 2015. – С. 182–185.

76. Исупов В. В., Старцев О. В. Численные методы в динамической механической спектроскопии полимеров // Математические модели и численные методы механики сплошных сред: тез. докл. Междунар. конф., посвященной 75-летию выдающегося математика и механика, организатора науки акад. Николая Николаевича Яненко. Ред. : академик Шокин Ю. И. – 1996. – С. 293–294.

77. Калгин Ю. И. Эпоксидно-битумные композиты каркасной структуры : дис. ... канд. техн. наук / Ю. И. Калгин Юрий. – Пенза, 1997. – 203 с.

78. Калинская Т. В. Окрашивание полимерных материалов / Т. В. Калинская. – Л. : Химия, 1985. – 184 с.

79. Каркасные и строительные композиты: в 2 ч. Ч. 2. Химическое и биологическое сопротивление. Долговечность. / В.Т. Ерофеев, Н. И. Мищенко, В. П. Селяев, В. И. Соломатов; под ред. акад. РААСН В.И. Соломатова. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 1995. – 172 с.

80. Каркасные строительные композиты: в 2 ч. Ч. 1. Структурообразование. Свойства. Технология / В.Т. Ерофеев, Н. И. Мищенко, В. П. Селяев,

В. И. Соломатов; под ред. акад. РААСН В.И. Соломатова. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 1995. – 200 с.

81. Касимкина М. М. Оптимизация свойств эпоксидных композитов с пластифицирующими добавками / М. М. Касимкина, В. Т. Ерофеев, В. А. Худяков // Региональная архитектура и строительство. – 2012. – № 1. – С. 69–76.

82. Кацюба В. И. Разработка и исследование основных физико-механических свойств полимербетонов на основе водорастворимых смол : автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. И. Кацюба. – М. : 1976. – 17 с.

83. Квачев Ю. П., Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стекловолокна / Ю. П. Квачев, Л. Н. Седов, П. З. Ли // ТЭИ, 1968, –№ 6. – С. 32–35.

84. Кинетика роста микроскопических грибов на поверхности, полимерных материалов / С.Н. Миронова, А.А. Малама, Т.В. Филимонова [и др]. – Докл. АН БССР. – 1985. – Т. 29 – № 6. – С. 558–560.

85. Книппенберг А. К. Исследование структуры полиэфирного полимербетона : автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. К. Книппенберг – М., 1976. – 27 с.

86. Колесников Г. С. Полимеризация и поликонденсация : учеб. пособие / Г. С. Колесников. – М. : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970. – 180 с.

87. Композиционные строительные материалы и конструкции пониженной материалоемкости/ В. И. Соломатов, В. Н. ВыровойЮ В. С. Дорофеев, А. В. Сиренко. – Киев : Будивельник, 1991. – 143 с.

88. Композиционные строительные материалы на активированной воде затворения / В. Т. Ерофеев, Е. А. Митина, А. А. Матвиевский [и др.] // Строит. материалы. – 2007. – № 11. – С. 56–58.

89. Компьютерное моделирование и оптимизирование составов композиционных строительных материалов / Белов В. В., Ерофеев В. Т., Меркулов Д. А. [и др.]. – М. : Изд-во АСВ, 2015. – 264 с.

90. Кондакова И. Э. Каркасные композиты на эпоксидно-каменноугольных связующих : автореф. дис. ... канд. техн. наук / И Э. Кондакова. – Л., 1981. – 20 с.
91. Корнеев А. Д. Структурообразование и свойства полимербетонов : автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. Д. Корнеев. – Днепропетровск, 1982. – 22 с.
92. Королев А. Я. Снижение адгезионной способности твердых поверхностей / А. Я. Королев, П. В. Давыдов, Л. М. Виноградова // Адгезия полимеров. – М., 1963. – С. 3–11.
93. Королев И. В. Дорожный теплый асфальтобетон / И.В. Королев, Е. Н. Агеева, В. А. Головкин, Г. Р. Фоменко. – Киев : Высш. шк., 1984. – 200 с.
94. Коршак В. В. Гетероцепные полиэфиры. / В. В. Коршак, С. В. Виноградова. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – 403 с.;
95. Красильникова О. М. Полимербетоны с повышенными диэлектрическими характеристиками : автореф. дис. ... канд. техн. наук / О. М. Красильникова – М., 1982. – 23 с.
96. Кристенсен Р. Введение в механику композитов / Р. Кристенсен. – М. : Мир, – 1982. – 334 с.
97. Лазарев А. В. Разработка эффективных составов эпоксидных полимербетонов и оценка их стойкости в морской воде и агрессивных средах морского побережья : дис. канд. ...техн. наук / А. В. Лазарев – Саранск, 2014. – 171 с.
98. Ленг Ф.Ф. Разрушение композитов с дисперсными частицами в полимерной матрице / Ф. Ф. Ленг // Композиционные материалы. – М., 1978. – С. 11–57.
99. Лийв Э. Х. Экспресс-метод определения реологических свойств полимерных материалов / Э. Х. Лийв, А. Д. Машегиров, Л. Е. Ройз. – М. : Экспресс-информация ВНИИЭСМ. – 1983, сер.6. – 20 с.
100. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов – М.: Химия, 1977. – 231 с.



101. Лихолетов О. Д. Пофазное формирование структуры полимербетонов / О. Д. Лихолетов, Н. А. Мощанский, И. Е. Путляев // Применение полимерных смол в бетонных и железобетонных конструкциях. – Вильнюс, 1971. – С.113–115.
102. Матросов А. В. Влияние электромагнитных полей на технологические и эксплуатационные свойства строительных материалов: дис. ... канд. техн. наук / А. В. Матросов. – Саранск, 1999. – 159 с.
103. Микробиологическая стойкость материалов и методы их защиты от биоповреждений / А.А. Анисимов, В.А. Сытов, В.Ф. Смирнов [и др.]. – М. : ЦНИИТИ. , 1986. – 51 с.
104. Моделирование пористых материалов / ИК СО АН СССР. – Новосибирск, 1976. – 190 с.
105. Монолитные эпоксидные, полиуретановые и полиэфирные покрытия полов / В. Г. Кошкин, О.Л. Фиговский, В.Ф. Смокин, Л. М. Небрятенко. – М. : Стройиздат, 1975. – 158 с.
106. Москвин В. М. Коррозия бетона / В. М. Москвин. – М. : Госстройиздат, 1952. – 344 с.
107. Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов / В. И. Калашников, В. Т. Ерофеев, М. Н. Мороз [и др.] // Строительные материалы. – 2014. – № 5. – С. 88–91.
108. Наполнители для полимерных композиционных материалов : пер. с англ. под ред. Г. С. Каца, Д. Б. Милевски. – М. : Химия, 1981. – 370 с.
109. Наполнители для полимерных композиционных материалов : Справ. пособие / пер с нем. под ред. П. Г. Бабаевского. – М. : Химия, 1981. – 736 с.
110. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Л. Нильсен. – М. : Химия, 1978. – 310
111. Ограждающие конструкции с использованием бетонов низкой теплопроводности : (основы теории методы расчета и технологическое проектирование) / Ю. М. Баженов, Е. А. Король, В. Т. Ерофеев, Е. А. Митина. – М. : Изд-во Ассоц. строит. вузов, 2008. – 319 с.

112. Оптимизация состава полиэфирного вяжущего для полимербетонов / В. Т. Ерофеев, Д. А. Меркулов, А. Д. Богатов [и др.] // Материалы международной научно-технической конференции «Композиционные строительные материалы. Теория и практика». – Пенза: Изд-во ПДЗ, 2013. – С. 14–17.

113. Меркулов Д. А. Оптимизация гранулометрического состава кварцenaполненных полиэфирных композитов / Д. А. Меркулов, С. А. Коротаев, В. Т. Ерофеев // БСТ: Бюллетень строительной техники. – 2017. – №5(993). – С. 31–33.

114. Парцевский А. В. Распределение напряжений в слоистых композитах / А. В. Парцевский // Механика полимеров. – 1970. – № 2. – С. 319–325.

115. Патент РФ №2534692 МПА, С04В26/00, С08L67/06, С04В111/20. Полимерное вяжущее для полимербетона / В.Т.Ерофеев, Д. А. Меркулов, В. Ф. Смирнов [и др.]. – № 2013143437/03 ; заявл. 25.09.2013 ; опубл. 10.12.2014 // Бюл. № 34.

116. Патуроев В. В. Полимербетоны / В.В. Патуроев // НИИ бетона и железобетона. – М. : Стройиздат, 1987. – 286 с.

117. Патуроев В. В. Технология полимербетонов / В.В. Патуроев. – М. : Стройиздат, 1977. – 240 с.

118. Патуроев В. В. Цветной полимербетон для покрытий полов / В. В. Патуроев, С. З. Сарицкая // Строительство и Архитектура Узбекистана. – 1978 – № 10. – С. 99–105.

119. Перлин С. М. Химическое сопротивление стеклопластиков / С. М. Перлин, В. Г. Макаров. – М. : Химия, 1983. – 184 с.

120. Плакунова Е. В. Модифицированные эпоксидные смолы / Е. В. Плакунова, Е. А. Татаринцева, Л. Г. Панова // Пласт. массы. – № 2 – М., 2003. – С. 39–40.

121. Победря Б. Е. Механика композиционных материалов / Б. Е. Победря. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1984. – 336 с.

122. Повышение долговечности железобетона с помощью полимерных покрытий / В. Д. Черкасов, Д. А. Меркулов, В. Т. Ерофеев [и др.] // Вестник Инженерной школы Дальневост. федерал. ун-та. – 2014. – № 4. – С. 1–9.

123. Подвальный А. М. Влияние температурных воздействий на долговечность пласт бетонов / А. М. Подвальный // Бетон и железобетон. – 1962. – № 7. – С. 306–311.

124. Потапов Ю. Б. Полиэфирные полимербетоны / Ю. Б. Потапов, В. И. Соломатов, А. Д. Корнеев. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1993. – 171 с.

125. Применение полимерных материалов в качестве покрытий / С. В. Генель, В. А. Белый, В. Я. Булгаков [и др.]. – М. : Химия, 1968. – 238 с.

126. Промышленные полимерные композиционные материалы / под ред. М. Ричардсона. – М. : Химия, 1980. – 472 с.

127. Проскурякова А. О. Оптимизация составов наполненных пенопелиуретанов повышенной долговечности : автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. О. Проскурякова – Липецк, 2014. – 20 с.

128. Проценко П. В. Вибронагнетательный способ раздельного бетонирования конструкций / Проценко П. В. – М. : Стройиздат, 1978. – 71с.

129. Розовский А. Я. Кинетика топохимических реакций / А. Я. Розовский. – М., Химия, 1974. – 224 с.

130. Рояк Г. С. Применение поликарбоксилатов в бетоне – современный путь повышения качества бетонных смесей и бетона / Г. С. Рояк, И. В. Грановская, В. С. Добкин [и др.] // Alitinform. – №3–4 (04). – 2008. – С. 114–118.

131. Рояк Г. С. Рекомендации по способам защиты бетона в условиях сульфатной агрессии / Рояк Г. С., И. В. Грановская, Т. Л. // М., 1984. – 22 с.

132. Рудакова А. К. Поражения Микроорганизмами материалов и способы их предупреждения / А. К. Рудакова // Микроорганизмы и низшие растения разрушители материалов и изделий. – М., 1979. – С. 28–33.

133. Рыбьев И. А. Закон прочности оптимальных структур / И. А. Рыбьев // Строительные материалы. – 1981. – № 12. – С. 22–23.

134. Рыбьев И. А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ / И. А. Рыбьев. – М. : Высш. шк., 1978. – 310 с.
135. Рыбьев И. А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ [Текст] / И. А. Рыбьев. – М. : Высшая школа, 1978. – 310 с.  
С. 58–94.
136. Самигов Н. А., Технология карбамидного полимербетона / Н. А. Самигов, В. И. Соломатов. – Ташкент : ФАН, 1987. – 108 с.
137. Саталкин А. В. Раздельно уложенный бетон / А. В. Саталкин // Военнотранспорт. акад. – Л., 1945. – Вып. 6. – С. 110.
138. Седов Л. Н. Ненасыщенные полиэферы / Л. Н. Седов, З. В. Михайлова – М. : Химия, 1977. – 232с.
139. Селяев В. П. Основы теории расчета композиционных конструкций с учетом действия агрессивных сред : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / В. П. Селяев – М., 1984. – 36 с.
140. Селяев В. П. Технология изготовления полов и покрытий из бетонов каркасной структуры/ В. П. Селяев, В. И. Соломатов, В. Т. Ерофеев // Труды Мордов. ун-та. – Саранск, 1998. – 52 с.
141. Сергеев С. М. Моделирование напряжённого состояния растворной части вокруг гранул крупного заполнителя бетона при действии на него внешней сжимающей нагрузки / С. М. Сергеев, В. А. Беккер, В. В. Безаелев // Изв. вузов. Сер. Стр-во и архитектура. – 1982. – № 5 – С. 21–25.
142. Синергетика композиционных материалов / А. Н. Бобрышев, В. Н. Козомазов, Л. О. Бабин; под ред. В. И. Соломатова. – Липецк : НПО Ориус, 1994. – 153 с.
143. Скудра А. М. Прочность армированных пластиков / А. М. Скудра, Ф. Я. Булавс. – М.: Химия, 1982. – 213 с.
144. Соколова Ю. А. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве / Ю. А. Соколова, Е. М. Готлиб. – М. : Стройиздат, 1990. – 178 с.

145. Соколова Ю. А. Некоторые аспекты формирования микроструктуры полимерных композиционных материалов строительного назначения / Ю. А. Соколова // Строительные композиционные материалы на основе отходов отраслей промышленности и энергосберегающие технологии – Липецк, 1986. – 57–60 с.
146. Соломатов В. И. Кластерообразование ненаполненных и наполненных композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов, В. И. Выровой // Решение проблемы окружающей среды путем использования отходов промышленности в композиционных материалах. – Пенза : ПДНТП, 1983. – С. 3–5.
147. Соломатов В. И. Оптимальные дисперсность и количество наполнителей для полимербетонов, клеев и мастик / В. И. Соломатов, Е. Д. Яхнин, Н. Д. Симонов-Емельянов // Строит. материалы.– 1971.– № 12.– С. 24.
148. Соломатов В. И. К теории метастабильных состояний в полимерных композитах с дисперсным наполнителем / В. И. Соломатов, А. Н. Бобрышев, А. П. Прошин // Композиционные материалы и конструкции для сельского хозяйства. – Саранск, 1983. – С. 91–102.
149. Соломатов В. И. Кластеры в структуре и технологии композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов, А. Н. Бобрышев, А. П. Прошин // Изв. вузов. Сер. Стр-во и архитектура, 1983. – № 4 – С. 55–61.
150. Соломатов В. И. Полимерные композиционные материалы в строительстве / В. И. Соломатов, А. Н. Бобрышев, К. Г. Химмлер; под ред. В. И. Соломатова. – М. : Стройиздат, 1988. – 312 с.
151. Соломатов В. И. Полиструктурная теория композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов // Новые композиционные материалы в строительстве – Саратов, 1981. – С. 45–53.
152. Соломатов В. И. Развитие полиструктурной теории композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов // Материалы юбилейной конференции. – М. : МИИТ, 2001. – С. 56–66.

153. Соломатов В. И. Развитие полиструктурной теории композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов // Изв. вузов. Сер. Стр-во и архитектура. – 1985. – № 8. – С. 36–43.

154. Соломатов В. И. Структурообразование, технология и свойства полимербетонов : автореф. дис. ... д-ра техн. наук/ В. И. Соломатов – М., 1972. – 25 с.

155. Соломатов В. И. Теоретические основы деградации конструкционных пластмасс / В. И. Соломатов, В. П. Селяев // Изв. вузов. Сер. Стр-во и архитектура. – 1980. – № 12. – С. 51–55.

156. Соломатов В. И. Технология полимербетонов и армополимербетонных изделий / В. И. Соломатов. – М. : Стройиздат, 1984. – 144 с.

157. Соломатов В. И. Химическая долговечность полимербетонов / В. И. Соломатов, А. Д. Маслаков, Н. В. Белый // Антискоррозийная защита строительных конструкций, трубопроводов и оборудования на предприятиях химической промышленности. – Минск, 1971. – С. 26–29.

158. Соломатов В. И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов, В. П. Селяев. – М. : Стройиздат, 1987. – 264 с.

159. Соломатов В. И. Цементные композиты, наполненные стеклобоем / В. И. Соломатов, В. Т. Ерофеев, Е. А. Митина // Изв. вузов. Сер. Стр-во. – 1997. – № 9. – С. 72–76.

160. Справочник по композиционным материалам: В 2 кн. кн.1/ под ред. Дж. Любина; пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта; под ред. Б. Э. Геллера. – М.: Машиностроение, 1998. – 448 с.

161. Старцев О.В. Закономерности перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным динамического механического анализа / О. В. Старцев, Е. Н. Каблов, А. Ю. Махоньков // Вест. Моск. госуд. техн.ун-та им. Н. Э. Баумана. Сер. : Машиностроение. – 2011. – № SP2. – С. 104–113.

162. Старцева Л. Т. Диффузия влаги в стеклопластики после их климатического старения / Л. Т. Старцева, С. В. Панин, О. В. Старцев, А. С. Кротов // Доклады академии наук. – 2014. – Т. 456. – № 3. – С. 305–309.

163. Стойкость полимерных композитов на основе полиэфиракрилатной смолы в условиях влажного морского климата / В. Т. Ерофеев, А. В. Мышкин, О. В. Старцев [и др.] // Региональная архитектура и строительство. – 2014. – № 3. – С. 5–12.

164. Структура и свойства композиционных материалов / Портной К. И., Салимбаев С. Е., И. Л. Светлов, В. М. Чубаров. – М., 1979. – 255 с.

165. Твердохлебов Д. А. Фурфолацетоновые композиты каркасной структуры : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Д. А. Твердохлебов. – Изд. Мордов. ун-та., 2005. – 20 с.

166. Темираев К. Б. Простые полиэфиры ароматического и жирноароматического рядов : дис.... канд. химических наук / К. Б. Темираев. – Нальчик, 1990. – 192 с.

167. Теплостойкость полимерных композитов на основе различных связующих /Ерофеев В. Т., Смирнов И. В. Меркулов Д. А. и др. // БСТ: Бюллетень строительной техники. – 2017. – №5 (993). – С. 34–36.

168. Технология изготовления полов и покрытий из бетонов каркасной структуры / Соломатов В. И., Селяев В. П., В. Т. Ерофеев [и др.]. – Саранск : Изд. Мордов. ун-та., 1987.– 52 с.

169. Тугов И. И. Химия и физика полимеров : учеб. пособие для вузов / И. И. Тугов, Г. И. Костыркина – М. : Химия, 1989. – 432 с.

170. Туркова З. А. Микрофлора материалов на минеральной основе и вероятные механизмы их разрушения / З. А. Туркова // Микология и фитопатология. – 1974. – Т. 8, вып. 3. – С. 219–226.

171. Федорцов А. П. Исследование химического сопротивления и разработка полимербетонов стойких к электролитам и воде : автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. П. Федорцов – Л., 1981. – 20 с.

172. Фиговский О. Л. Химическая стойкость полиэфирных смол / О. Л. Фиговский // Техника защиты от коррозии. – 1970. – № 2. – С. 50–55.

173. Харатишвили И.А., Наназашвили Н.Г. Прогрессивные строительные материалы / И. А. Харатишвили, Н. Г. Наназашвили. – М.: Стройиздат, 1987. – 230 с.

174. Хартман, К. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / К. Хартман, Е. Лецкий, В. Шеффер; пер. с нем. – М. : Мир, 1977. – 552с.

175. Харчевников В. И. Прочность и химическая стойкость стекловолокнистого полимербетона / Армированный полимербетон в строительных конструкциях. – Воронеж : Изд. ВГУ, 1971. – С. 28–30.

176. Химическая энциклопедия: В 5 т. : т. 3: Меди – Полимерные / редкол.: Кнунянц И. Л.(гл. ред) и др. – М. : Большая Российская энциклопедия, 1992. – 639 с.

177. Хрулев В.М. Технология и свойства композиционных материалов для строительства; учеб. пособие для строит.-технолог. спец. вузов / В. М. Хрулев. – Уфа : ГАУ, 2001. – 168 с.

178. Черкезова Р. Ц. Структура и свойства двухкомпонентных полимерных систем на основе ненасыщенной полиэфирной смолы : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Р. Ц. Черкезова Румяна. – М., 1995. – 18 с.

179. Шнейдерова В. В. Антикоррозионные лакокрасочные покрытия в строительстве / В. В. Шнейдерова. – М. : Стройиздат, 1980. – 180 с.

180. Шогенов В. Н. Структура и механические свойства гетероцепных ароматических полиэфиров : автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В.Н. Шогенов. – Нальчик. 2006. – 35с.

181. Шрейбер А. К. Камнебетон / А. К. Шрейбер, Л. И. Абрамов, Ю. Л. Милашкин [и др.]. – М. : Стройиздат, 1967. – 167с.

182. Энциклопедия полимеров. ред. коллегия: В. А. Кабанов (глав.ред.) и др. – Т. 2. – М. : Советская энциклопедия, 1974. – 1032 с.



183. Accelerated Aging Versus Realistic Aging in Aerospace Composite Materials. I. The Chemistry of Thermal Aging in a Low-Temperature-Cure Epoxy Composite / B. Dao, J. Hodgkin, J. Krstina, J. Marde, W. Tian // Journal of Applied Polymer Science. – 2006, V. 102. – P. 4291–4303.

184. Dynamic Mechanical Analysis DMA 242 D. // [Www.paralab.pt / sites.](http://www.paralab.pt/sites/) – 2016. – 4 p.

185. Ehrenstein, G.W. Resistance and stability of polymers / G.W. Ehrenstein, S. Pongratz. – Munich: Hanser Publication, 2013. – 1459 p.

186. Jacobes, P.A. Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites / P.A. Jacobes, J.A. Martens. – Amsterdam: Elsevier, 1987. – 387 p.

187. ISO 75-3. Plastics. Determination of temperature of deflection under load. Part 3. High-strength thermosetting laminates and long-fibre-reinforced plastics

188. Kumar, S. Preparation and characterization of acids and alkali treated kaolin clay / S. Kumar, A.K. Panda, R.K. Singh // Bulletin of chemical reaction engineering & catalysis. – 2013. – №8 (1). – P. 61–69.

189. Stroganov V.F. Adhesion of protective coatings with modified filler / V. F. Stroganov, M. O. Amel'chenko // Polymer science. – Ser. D. – Vol.9, №1. – P. 83–86

190. Wang H. Characterization and thermal behavior of kaolin / H. Wang, C. Li, Z. Peng, S. Zhang // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2011. – Vol. 105, №1. – P. 157–160.

«Утверждаю»

Заместитель Председателя  
Правительства, Министр  
строительства и архитектуры и  
архитектуры Республики Мордовия,  
кандидат технических наукЦыганов В.В.  
«20» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Обсуждение

диссертационной работы Меркулова Д.А. на тему: «Композиционные строительные материалы на основе полиэфирной смолы ПН-609-21М» на совещании инженерно-технических работников Министерства строительства и архитектуры Республики Мордовия.

**Присутствовали:** Первый заместитель Министра строительства и архитектуры РМ Пронькин С.П. начальник отдела по развитию строительного комплекса и внедрению новых технологий Лосева Р.И., главный специалист отдела инвестиционных программ Гуменчук Е. Ю., главный специалист отдела контроля за соблюдением органами местного самоуправления законодательства о градостроительной деятельности Федаев П. Н., соискатель кафедры строительных материалов и технологий ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» Меркулов Д.А..

**Слушали:** Меркулова Д.А., изложившего основные положения диссертационной работы, посвященной разработке технологии получения и эффективных составов полимерных композитов на основе полиэфирной смолы.

**Выступили:** Первый заместитель Министра строительства и архитектуры Республики Мордовия Пронькин С.П. и начальник отдела по развитию строительного комплекса и внедрению новых технологий Лосева Р.И. Специалистами Министерства строительства и архитектуры Республики Мордовия признана перспективность и эффективность применения разработанных составов полимерных композитов на основе полиэфирной смолы в качестве защитных покрытий по строительным конструкциям. Применение разработанных составов полимерных композиций для отделочных и ремонтно-восстановительных работ в зданиях и сооружениях увеличит эксплуатационный срок службы зданий, позволит экономить средства на все виды ремонта.

**Постановили:** признать перспективными разработанные в диссертации Меркулова Д.А. полимерные композиты на основе полиэфирной смолы при строительстве и ремонте зданий и сооружений, в том числе эксплуатирующихся в условиях воздействия химических и биологических агрессивных сред.

Первый заместитель Министра  
строительства и архитектуры РМ

Пронькин С. П.

Начальник отдела по развитию  
строительного комплекса и внедрению  
новых технологий Министерства  
строительства и архитектуры РМ

Лосева Р.И.

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе  
 ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарева»  
 доктор филологических наук, доцент  
 А.Ю. Маслова

«15» \_\_\_\_\_ 2017 г.

### СПРАВКА

о внедрении результатов

**диссертационной работы Меркулова Д.А. на тему: «Композиционные строительные материалы на основе полиэфирной смолы ПН-609-21М» в учебный процесс**

Результаты диссертационной работы Меркулова Д.А. на тему «Композиционные строительные материалы на основе полиэфирной смолы ПН-609-21М» используются в учебном процессе на Архитектурно-строительном факультете Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева, при подготовке бакалавров, специалистов и магистров, по направлению «Строительство» и в центре подготовки работников строительного комплекса и жилищно-коммунального хозяйства Республики Мордовия.

При изучении отдельных разделов дисциплин: «Материаловедение», «Современные строительные материалы», «Строительные материалы» рассматриваются следующие конкретные результаты, полученные в диссертации:

1. Результаты исследований структурообразования и твердения полимерных композитов на основе полиэфирных смол включены в программу преподавания лекционных и практических занятий в раздел «Органические вяжущие материалы».

2. Результаты исследований технологических и физико-механических свойств полимерных композитов с применением полиэфирных связующих вошли в программу лекционных и лабораторных занятий по разделам: «Специальные строительные растворы» и «Специальные бетоны».

3. На основе результатов диссертационной работы Меркулова Д.А. подготовлена лекция «Структурообразование, физико-механические свойства, долговечность и технология изготовления полиэфирных

композиционных материалов», которая включена в программу повышения квалификации проектировщиков и инженеров строительного производства.

Заместитель заведующего кафедрой  
«Строительные материалы и технологии»  
Мордовского государственного университета  
им. Н.П. Огарева, канд. техн. наук, доцент



С.А. Молодых

Председатель научно-методического совета  
архитектурно-строительного факультета  
Мордовского государственного университета  
им. Н.П. Огарева, канд. техн. наук, доцент



В.В. Ерастов

«Утверждаю»  
 Генеральный директор  
 ООО «Стройиндустрия»  
 Фролкин О.А.  
 2017 года



**АКТ**  
**об использовании результатов**  
**кандидатской диссертационной работы**  
**Меркулова Дмитрия Алексеевича**

Мы нижеподписавшиеся, главный инженер ООО «Стройиндустрия» А.В. Матросов, старший преподаватель кафедры строительных материалов и технологий Салимов Р.Н., заведующий лабораториями кафедры строительных материалов и технологий Лазарев В.И. и соискатель кафедры строительных материалов и технологий Меркулов Д.А. составили настоящий акт о том, что в апреле 2016 года при выполнении субподрядных работ по реконструкции цеха ОАО «СТЗ» были бетонные полы с полимербетонным защитным слоем по технологии, разработанной в Мордовском государственном университете имени Н.П. Огарева (исполнитель Меркулов Д.А.). Полимерное покрытие по готовой ж/б конструкции наносилось в два этапа. Сначала наносилась грунтовка на основе эпоксидной смолы ЭД-20, а затем, после ее отверждения, наносилось покрытие на основе полиэфирной смолы. Полимерные композиции изготавливались следующих составов (в мас.ч.): Эпоксидная смола – ЭД-20 – 100, полиэтиленполиамин – 10, растворитель 646 – 30 мас.ч. (грунтовка); полиэфирная смола – ПН-609-21М – 100, нафтенат кобальта (УНК-2) – 1,21, пероксид метилэтилкетона (Бутанокс М50) – 1,77 (основное покрытие).

Эксплуатация полимерного покрытия пола на основе полиэфирной смолы показала их высокую надежность. При освидетельствовании на покрытиях не было обнаружено следов деятельности колоний микроорганизмов и изменения физико-химических свойств полимерного материала.

Главный инженер ООО «Стройиндустрия»



Матросов А.В.

Старший преподаватель кафедры строительных материалов и технологий МГУ им. Н.П. Огарева



Салимов Р.Н.

Зав. лабораториями кафедры строительных материалов и технологий МГУ им. Н.П. Огарева



Лазарев В.И.

Соискатель



Меркулов Д.А.

## Патенты и участие в выставочных мероприятиях





Министерство промышленности и торговли Российской Федерации  
 Министерство экономического развития Российской Федерации  
 Федеральное агентство научных организаций (ФАНО России)  
 Департамент науки, промышленной политики и предпринимательства Москвы  
 Департамент природопользования и охраны окружающей среды города Москвы  
 Российский союз химиков  
 RED group  
 ООО «Экспо-Биохим-Технологии»



МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
 «БИОТЕХНОЛОГИИ В КОМПЛЕКСНОМ РАЗВИТИИ РЕГИОНОВ»

КОНКУРС МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ  
 НА ЛУЧШУЮ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКУЮ РАБОТУ

# ДИПЛОМ

ПРИСУЖДАЕТСЯ

Д.А. Меркулову, ФГБОУ ВПО «МГУ им. Н.П. Огарёва»,

за работу «Полимерные и полимербитумные композиционные материалы с  
 повышенным биологическим сопротивлением»

Председатель Программного комитета  
 академик РАН

В. М. Лукомец





При поддержке Департамента науки, промышленной политики и предпринимательства города Москвы

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ • МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТОРГОВЛИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК • РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
РОССИЙСКИЙ СОЮЗ ХИМИКОВ • ЗАО «ЭКСПО-БИОХИМ-ТЕХНОЛОГИИ»



**XII международная специализированная выставка  
МИР БИОТЕХНОЛОГИИ' 2014**

# ДИПЛОМ

и медаль присуждаются

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего профессионального образования  
«Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва»

за Устойчивые к биологической коррозии клеи,  
лакокрасочные материалы, грунтовки, полимербетоны и другие строительные  
материалы на основе карбамидоформальдегидной смолы типа КФ-Ж

Разработчики: Ерофеев В.Т., Богатов А.Д., Казначеев С.В., Родин А.И., Меркулов Д.И.

Председатель Организационного комитета,  
академик

В.А. Быков



Председатель конкурсной комиссии,  
директор ГНУ ВНИИПБТ Россельхозакадемии,  
академик

В.А. Поляков

[www.mosbiotechworld.ru](http://www.mosbiotechworld.ru)

18-20 марта 2014

Россия, Москва, Новый Арбат, 36/9 (Здание Правительства Москвы)