

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

На правах рукописи

Смирнов Игорь Витальевич

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И КЛИМАТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ**

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	6
ГЛАВА 1. Структурообразование, свойства, технология изготовления и применение композиционных материалов на основе полимерных связующих для защиты бетонных и железобетонных конструкций	14
1.1. Долговечность бетонов и способы его повышения с помощью антикоррозионных полимерных материалов	14
1.2. Современные представления о структурообразовании композиционных материалов на основе полимерных связующих	24
1.3. Составы и свойства полимерных композитов	29
1.4. Технология изготовления эпоксидных полимербетонов и их применение в строительстве	33
1.5. Выводы по главе	39
ГЛАВА 2. Цель и задачи исследований. Применяемые материалы и методы исследований	40
2.1. Цель и задачи исследований	40
2.2. Применяемые материалы	41
2.3. Методы исследования	45
2.3.1. Метод рентгенофазового анализа цементного камня	45
2.3.2. Физико-механические методы исследований	47
2.3.3. Твердость и деформативные свойства поверхности образцов	48
2.3.4. Оценка твердости материалов при инструментальном индентировании	50
2.3.5. Метод определения ударной прочности	51
2.3.6. Оценка декоративных свойств	53
2.3.7. Биологические методы исследований	54
2.3.8. Математические методы исследований	56
2.4. Выводы по главе	58

ГЛАВА 3. Исследование изменения физико-механических свойств бетона и полимерных покрытий по ним в эксплуатируемых железобетонных сооружениях и опытных образцах железобетонных конструкций в береговой зоне Черного моря	59
3.1. Исследование коррозии бетона железобетонных конструкций, эксплуатируемых в прибрежной зоне Черноморского побережья	59
3.2. Исследование свойств бетона конструкций, экспонированных в прибрежной зоне Черного моря	66
3.3. Исследование изменения свойств полимерных покрытий, нанесенных по поверхностям опытных образцов железобетонных конструкций	74
3.4. Выводы по главе	86
ГЛАВА 4. Подбор рациональных составов полимерных композитов по показателям прочности, деформативности, теплостойкости и проницаемости	88
4.1. Теория подбора оптимального количественного состава компонентов полимерных композитов по критерию его эффективной прочности	88
4.2. Экспериментальное исследование упругопрочностных свойств полимерных композитов от основных структурообразующих факторов на уровне микроструктуры	103
4.3. Исследование упругопрочностных свойств армированных полимерных композитов	107
4.4. Ударная прочность и демпфирующие свойства полимерных композитов	109
4.5. Исследование упругопрочностных свойств и трещиностойкости матричных и каркасных композитов	114

4.6. Проницаемость полимерных композитов	119
4.7. Выводы по главе	124
ГЛАВА 5. Исследование обрастаемости полимерных композитов при их эксплуатации в условиях воздействия биологических и климатических факторов	126
5.1. Исследование обрастаемости композитов в стандартной биологической среде	126
5.2. Исследование обрастаемости образцов из полимерных композитов при выдерживании в условиях жаркого климата	130
5.3. Исследование обрастаемости образцов из полимерных композитов при выдерживании в условиях умеренного климата	140
5.4. Выводы по главе	150
ГЛАВА 6. Оценка изменения физико-механических свойств полимерных композитов при воздействии биологических сред и климатических факторов	151
6.1. Исследование стойкости полимерных композитов в условиях жаркого и умеренного климата	151
6.2. Исследование особенностей изменения ударной прочности образцов, выдержанных в условиях жаркого климата	178
6.3. Исследование изменения декоративных свойств полимерных композитов	196
6.4. Выводы по главе	213
ГЛАВА 7. Рекомендуемые для применения полимерные материалы для защитных покрытий и технико-экономическая эффективность их применения	215
7.1. Рациональные составы полимерных композиционных материалов для защитных покрытий по бетонным и железобетонным конструкциям, эксплуатирующимся при неблагоприятном воздействии климатических	

факторов	215
7.2. Внедрение результатов исследований	221
7.3. Технико-экономическая оценка применения защитных материалов	223
7.4. Выводы по главе	229
Заключение	230
Список литературы	234

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В современном строительстве применяется более 4,5 млрд м³ в год бетона и железобетона. Как правило, железобетон используется для изготовления конструкций зданий и сооружений с достаточно длительным сроком службы. Однако в ряде случаев эти конструкции оказываются недолговечными и выходят из строя за малый срок эксплуатации. Повреждение конструкций в сооружениях в результате коррозии протекает тем быстрее и глубже, чем более агрессивна внешняя среда и чем менее учтены агрессивные воздействия при проектировании и эксплуатации сооружений на всем жизненном цикле.

Большое влияние на коррозионные повреждения железобетонных конструкций оказывает окружающая среда (вода, воздушная среда, грунтовые воды и присутствующие в них агрессивные вещества). Литературные данные свидетельствуют, что разрушающему воздействию постоянно ухудшающейся окружающей среды подвергается до 75 % строительных конструкций. Одним из основных факторов, негативно влияющих на исходные свойства бетона, является действие повышенных и пониженных температур, ультрафиолетового облучения, попеременного замораживания и оттаивания. Такие воздействия особенно характерны для морских побережий, где, наряду с этим, конструкции подвержены воздействию морской воды и солевого тумана.

В этой связи создание строительных материалов и изделий, обеспечивающих улучшение физико-механических и эксплуатационных показателей, снижение материалоемкости и трудоемкости их изготовления, – важнейшая задача в области строительного материаловедения. Опыт применения композиционных материалов на эпоксидном связующем в качестве защитных покрытий по бетонным, железобетонным и металлическим поверхностям показал их надежность и достаточно высокую эффективность. Однако, несмотря на большое количество работ по этой проблеме, многие вопросы, связанные с процессами структурообразования, оптимизацией составов, технологией изготовления, долговечностью при экс-

плуатации в различных климатических условиях, биологически активных средах, остаются недостаточно изученными.

Перспективным направлением внедрения полимерных композиционных материалов с улучшенными физико-техническими свойствами является использование при их изготовлении модифицированных эпоксидных связующих и каркасной технологии. Модификация полимерных связующих осуществляется посредством введения различных добавочных компонентов. Каркасная технология заключается в предварительном создании оптимальных смесей заполнителей и склеивании зерен друг с другом с последующим заполнением пустот полученного каркаса матричной составляющей.

Данная работа посвящена изучению физико-механических свойств композиционных материалов на различных структурных уровнях с привлечением экспериментально-теоретических методов, оценке их долговечности, изменению структуры и свойств материалов, происходящему под воздействием механических нагрузок, биологически активных сред и различных климатических факторов.

Степень разработанности темы

Проблемам экспериментального и теоретического исследования поведения железобетонных конструкций в условиях воздействия различных агрессивных сред посвящены работы С. Н. Алексеева, В. М. Бондаренко, Е. А. Гузеева, Ф. М. Малова, Н. И. Карпенко, В. М. Москвина, В. Б. Ратинова, В. Ф. Степановой, N. S. Berke, J. Jamber, S. Modry и других авторов. Приводятся данные о стойкости материалов в условиях воздействия морской воды и различных климатических факторов. Работы посвящены структурообразованию, составам, свойствам, технологии получения и применению полимерных композиционных строительных материалов (ПКСМ).

Большой вклад в исследование структуры, свойств и технологии композиционных материалов на основе полимерных связующих внесли Ю. М. Баженов, Г. М. Бартенев, А. Н. Бобрышев, П. И. Боженков, А. Н. Волгушев, А. М. Данилов, А. С. Диденкула, В. Т. Ерофеев, А. Д. Зимон, П. Г. Комохов, Е. В. Королев, Н. И. Макри-

дин, М. А. Меньковский, Н. И. Моисеев, В. В. Патуроев, А. П. Прошин, Р. З. Рахимов, П. А. Ребиндер, И. А. Рыбьев, В. П. Селяев, Ю. А. Соколова, В. И. Соломатов, Н. Б. Урьев, В. М. Хрулев, В. Д. Черкасов, Е. М. Чернышов, С. В. Федосов, Ю. И. Орловский, О. Л. Фиговский, В. Би, Т. А. Сулливан, Дж. Хо, Р. Вудхамс, А. Ортега, Ф. Паррета, Р. Лува, А. Врум, И. Жордан, Ж. Гилот, М. Кьюни, Т. Тадахино, Т. Масато, И. Томохиро, Н. Сейя, А. Эклер, Г. Минке, Ф.Ф. Ленг, Т. Ри и многие другие отечественные и зарубежные ученые.

Теоретическими основами работы стали исследования российских ученых, посвященные проблемам исследования процессов структурообразования, разработке составов и технологий получения полимерных строительных материалов и строительных изделий на их основе: В. И. Соломатова, В. В. Патуроева, И. М. Елшина, И. Е. Путляева, 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.

В настоящее время степень разработанности проблемы по оценке долговечности материалов в условиях негативного воздействия климатических факторов с учетом биологических процессов разрушения является недостаточной из-за отсутствия данных о стойкости материалов при экспозиции в биологических средах, атмосферных условиях теплого и жаркого климата в зависимости от рецептурных факторов.

Цель и задачи исследований

Целью данной работы является экспериментально-теоретическое обоснование приемов и методов получения эффективных строительных композитов на эпоксидном связующем для устройства антикоррозионных защитных покрытий по строительным конструкциям, предназначенным для эксплуатации в условиях интенсивного воздействия механических нагрузок, биологически активных сред и различных климатических факторов.

В связи с этим в работе сформулированы следующие задачи.

1. Провести исследования по изучению изменения свойств бетона в эксплуатируемых железобетонных конструкциях и экспонируемых железобетонных изделиях различных типов в условиях воздействия климатических факторов, усиливающих процессы биоповреждений, и обосновать использование для их защиты полимерных композиционных материалов.

2. Теоретически обосновать систему параметров состава и структуры композиционного материала и разработать модель, пригодную для подбора количественного состава компонентов по критерию эффективной прочности композитов.

3. Установить количественные зависимости изменения свойств эпоксидных композитов от основных структурообразующих факторов: вида и количественного содержания отвердителей, растворителей, пластификаторов, пигментов, наполнителей и заполнителей различной природы.

4. Подобрать эффективные составы эпоксидных каркасных полимербетонов, позволяющие повысить прочность покрытий при воздействии статических и динамических нагрузок.

5. Установить видовой состав микроскопических организмов, заселяющихся на поверхности образцов из эпоксидных композитов, при их выдерживании в морской воде, условиях ультрафиолетового облучения, переменной и повышенной влажности, солевого тумана морского побережья.

6. Установить количественные зависимости изменения физико-механических и декоративных свойств эпоксидных композитов при экспозиции в морской воде и климатических условиях Черноморского побережья.

7. Разработать рациональные составы композиционных материалов на основе эпоксидных связующих с повышенными показателями прочности, химического и биологического сопротивления, климатической стойкости.

8. Составить рекомендации по технологии изготовления эпоксидных композитов повышенной стойкости к воздействию динамических нагрузок, химико-биологических агрессивных сред и неблагоприятных климатических факторов и

осуществить опытно-промышленное внедрение разработанных материалов при антикоррозионной защите строительных изделий.

Научная новизна работы

1. Путем проведения физико-механических и физико-химических исследований выявлен уровень деструкции цементного камня в бетонных и железобетонных конструкциях и полимерных покрытиях по ним в зависимости от ориентации и расположения элементов и характера агрессивного воздействия на материалы по высоте сооружения.

2. С помощью химико-биологических исследований проб цементного камня, взятых с эксплуатируемых на побережье Черного моря железобетонного пирса и заборных элементов, установлен видовой состав микроорганизмов на конструкциях в зависимости от ориентации элементов и характера воздействия морской воды и солевого тумана, с учетом высоты исследуемой зоны железобетонного изделия или сооружения.

3. Проведенный анализ условий работы сооружений, а также дефектов и повреждений, наблюдаемых на эксплуатируемых и опытных образцах бетонных изделий показал, что степень воздействия агрессивных сред на сооружения является достаточно существенной, что предполагает применение для их защиты эффективных композиционных материалов.

4. На основании разработанной математической модели предложены расчетные формулы, пригодные для формирования композитов с минимальными структурными напряжениями.

5. В ходе динамических испытаний было доказано, что каркасные полимербетоны обладают высокой ударной прочностью и могут достаточно широко применяться в качестве защитных покрытий, подверженных одновременно воздействию динамических нагрузок и агрессивных сред.

6. Теоретически и экспериментально обоснованы оптимальные составы композитов для изготовления покрытий и полов, стойких в условиях воздействия химических и биологических агрессивных сред.

7. Получены новые данные о климатической стойкости эпоксидных композитов, установлены тенденции их изменения в процессе эксплуатации и прогнозные зависимости изменения изучаемых показателей.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к применению в практике проектирования полимерных композитов и защитных покрытий на их основе с заранее заданными физико-механическими свойствами и климатической стойкости, а также использованы в учебном процессе при подготовке студентов направлений 08.03.01 и 08.04.01 «Строительство» (уровень бакалавриата и магистратуры).

Практическое значение работы заключается в том, что в результате выполненных экспериментальных и теоретических исследований разработана технология изготовления композитов на эпоксидном связующем и составы, пригодные для эксплуатации в условиях воздействия воды, водных растворов кислот, солевого тумана и микроскопических организмов.

Методология и методы диссертационного исследования

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

Положения, выносимые на защиту

- Комплекс экспериментальных данных по исследованию физико-механических и эксплуатационных свойств бетона и покрытий на основе эпоксидных связующих.
- Рациональные составы лакокрасочных, мастичных и каркасных композитов для получения покрытий, стойких в условиях климатических воздействий.

- Механико-математическая модель, пригодная для подбора рациональных составов композиционных материалов.

Достоверность исследований

Достоверность и обоснованность полученных результатов и выводов, приведенных в диссертации, обеспечена использованием фундаментальных положений механики композитных материалов: применением веществ с известными свойствами и составом; использованием комплекса современных физико-химических методов исследования свойств полимерных и цементных композитов; применением стандартизированных методов испытаний физико-механических и эксплуатационных свойств (полученные данные подтверждают известные положения и результаты других авторов); успешным внедрением разработанных материалов при производстве антикоррозионных защитных покрытий.

Личный вклад автора

Все основные научные результаты исследования получены автором лично или с его непосредственным участием.

Связь работы с научными программами

Диссертация выполнялась в рамках проведения научно-исследовательских работ в рамках выполнения гранта РААСН «Исследование механизмов деструкции и разработка способов повышения стойкости строительных композитов на основе цементных и полимерных связующих, металлических материалов в агрессивных климатических условиях» (2014–2015 гг., руководитель В. Т. Ерофеев); гранта РААСН «Исследования в области создания новых полимербетонов, каркасных фибробетонов, бетонов различного фракционного состава с биоцидными добавками, а также материалов, армированных неметаллической арматурой, эксплуатирующихся в условиях воздействия климатических факторов» (2016 г., руководитель В. Т. Ерофеев).

Апробация работы

Основные положения и результаты докладывались на всероссийских и международных НТК: Международной научно-технической конференции «Разработка эффективных авиационных, промышленных, электротехнических и строительных материалов и исследование их долговечности в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов» (Саранск, 2013), Международной научно-технической конференции «Композиционные строительные материалы. Теория и практика» (Пенза, 2015), Международной научно-технической конференции «Композиционные строительные материалы. Теория и практика» (Пенза, 2016), XV Международной научно-технической конференции «Эффективные строительные конструкции: Теория и практика» (Пенза, 2015), XVI Международной научно-технической конференции «Эффективные строительные конструкции: Теория и практика» (Пенза, 2016).

Публикации

Основные положения диссертационной работы изложены в 14 печатных работах, из них 6 опубликованы в изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ЗАЩИТЫ БЕТОННЫХ И ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ

1.1. Долговечность бетонов и способы его повышения с помощью полимерных материалов

В последние десятилетия наблюдается устойчивая тенденция повышения степени агрессивного воздействия на строительные конструкции. Это привело к тому, что на сегодняшний день около 40 % всех конструктивных элементов зданий и сооружений находятся под неблагоприятным воздействием агрессивных сред различной природы. Вследствие этого, потери от коррозии в России составляют десятки миллиардов рублей ежегодно [4, 6].

Значительная доля конструкций и изделий в зданиях и сооружениях, которые в эксплуатационных условиях очень часто подвергаются коррозионному воздействию различных сред, выполняется из железобетона. В промышленных районах коррозионное воздействие на бетонные конструкции оказывают газы, например сернистые, сероводород, хлористый водород, аэрозоли солей и др. [119, 124]. На заводах по производству металлических конструкций, листового материала коррозию вызывают растворы, используемые в гальванических цехах [88]. Заводы по производству азотной кислоты, азотных и фосфорных удобрений также загрязняют окружающую среду [121]. При производстве кислот часть оксида азота, выброшенная в воздух, вызывает коррозию близлежащих зданий. Соли азотной кислоты и аммиака (нитрат, сульфат и хлорид аммония) являются агрессивными по отношению к бетону и стали [117, 120]. На заводах при переработке в

удобрения апатита на него воздействуют серной кислотой. При этих процессах выделяется фтористый водород, что приводит к созданию сильноагрессивной среды [123]. Многие конструкции отдельных зданий и сооружений подвержены агрессивному воздействию сточных вод. В прибрежных зонах морские сооружения (молы, причалы, эстакады со свайным основанием и железобетонным верхним строением, портовые конструкции и др.) подвержены воздействию минерализованной воды.

В соответствии с классификацией, предложенной В. М. Москвиным, химическую коррозию по механизму действия и характеру разрушения цементного камня разделяют на три вида [110]. В чистом виде они встречаются редко. Чаще совмещаются два вида коррозии.

Первый вид – выщелачивание гидроксида кальция. В данном случае разрушение происходит в результате растворения и увода гидроксида кальция из цементного камня при фильтрации воды под давлением. Так как все образованные в результате реакции минералов портландцемента с водой кристаллогидраты химически устойчивы только при определенной концентрации гидроксида кальция, то его снижение вызывает их частичное разрушение и, как следствие, падение прочности. Степень разрушения зависит в первую очередь от объема открытых капиллярных пор и количественного содержания в них раствора свободного гидроксида кальция.

Второй вид – кислотная коррозия, которую можно наблюдать при действии на цементный камень кислот и солей с кислой реакцией, образованных сильной кислотой и слабым основанием, например хлорида или нитрата аммония. Кислоты вступают в реакцию с кристаллическими продуктами гидратации цемента, образуя или легкорастворимые соединения, или гелеобразные соединения, не обладающие прочностью. Эти агрессивные среды вызывают самые сильные разрушения, интенсивность которых зависит от концентрации агрессивного раствора, его температуры и скорости движения потока по отношению к разрушаемой поверхности. Свободные кислоты встречаются в сточных водах промышленных пред-

приятый. Кислотная среда может возникнуть также при конденсации на поверхности конструкций влаги, если в атмосфере содержатся агрессивные вещества. Такая атмосфера характерна для современных промышленных центров. К этому виду коррозии относят углекислотную, общекислотную, магниальную.

Третий вид – солевая коррозия, которая происходит при действии солей на цементный камень. Накапливаясь в порах, кристаллы самой агрессивной среды при условии наличия испаряющей поверхности и отсутствия взаимодействия с цементным камнем (хлорид и карбонат натрия) или продукты реакции цементного камня с сульфосодержащими средами вызывают уплотнение и упрочнение структуры. В результате взаимодействия со средой в порах цементного камня возникают новые твердофазные соединения, объем которых намного больше объема исходных продуктов реакции. В дальнейшем, при заполнении порового пространства, этот процесс сопровождается ростом остаточных деформаций. Кристаллы этих соединений, увеличиваясь в объеме, давят на стенки пор, вызывая большие внутренние напряжения и растрескивание бетона. Наиболее ярко коррозия третьего вида проявляется при действии на цементный камень сульфатных вод (сульфатная коррозия), приводящем к разрушению материала. К третьему виду относится также щелочная коррозия, которая происходит в двух формах: под действием концентрированных растворов щелочей на затвердевший цементный камень и под влиянием щелочей, имеющихся в самом цементе.

Биологическая коррозия бетона, подразумевающая образование большого объема соединений в бетонном камне, происходит под влиянием различных веществ, проникающих в бетон. Эти соединения вызывают внутренние напряжения и как следствие трещины в бетоне. Сульфатная коррозия имеет наибольшее значение в исследовании вопросов разрушения бетона. Физико-химические формы его коррозии, при которых составляющие бетонного камня растворяются в воде, вызывают нередко растворение и вымывание гидроксида кальция, ранее имевшегося или образовавшегося в материале. Железобетон размывается водой с разными скоростями. Гидросооружения имеют плотный массив и коррозия идет мед-

ленно, результат ее виден лишь спустя десятилетия, а в градирнях, которые имеют тонкие оболочки, гидроксид кальция вымывается значительно быстрее, отчего ремонт требуется уже спустя несколько лет. Если вода фильтруется через бетон, разложение ускоряется многократно, бетон становится высокопористым, прочность его уменьшается более чем наполовину. При химической коррозии, происходящей как результат взаимодействия бетонного камня и веществ из окружающей среды, нередко образуются легкорастворимые соли, которые потом вымываются. Вместе с вымываемыми водой веществами в бетонных массах нередко осаждаются не имеющие вяжущей способности аморфные массы. Бетон под действием этих сил с течением времени превращается в рыхлую пористую массу, которая разрушается очень легко.

Все вышеперечисленные факторы показывают необходимость применять меры, снижающие или исключают агрессивное воздействие на бетонные и железобетонные конструкции. Наиболее простым с точки зрения технологии является применение различных защитных покрытий на основе полимерных связующих, которые выполняют две функции: обеспечивают удовлетворение эстетических требований и выполняют защитные функции [36, 51].

Существующие на сегодняшний день защитные полимерные покрытия по бетону и железобетону подразделяются на лакокрасочные легкие, мастичные усиленные и полимербетонные [54]. Лакокрасочные материалы, мастики и полимербетоны являются многокомпонентными системами, содержащими пленкообразующие вещества, растворители, пигменты, наполнители, различные добавки. Их физико-механические и эксплуатационные свойства определяются свойствами компонентов, из которых они состоят [52].

Для изготовления защитных покрытий по строительным конструкциям зданий и сооружений используются различные виды полимерных материалов. Выбираются они с учетом условий эксплуатации и требований к покрытиям [57]. Полимеры относятся к классу высокомолекулярных соединений, молекулы которых состоят из множества повторяющихся групп атомов одинакового или различного

строения [61]. В строительной практике нашли применение материалы на основе алкидных, перхлорвиниловых смол, сополимеров винилхлорида, поливинилацеталей, фторсодержащих полимеров, эпоксидных смол, полиуретанов, фуриловых смол, нефтеполимерных смол, хлорсульфированного полиэтилена, хлоропреновых составов, тиоколов и др. [46].

Алкидные покрытия получили широкое распространение. Российской промышленностью выпускается широкий ассортимент лаков, эмалей, грунтовок следующих марок: ПФ-115, ПФ-133, ПФ-1126. Недостатками данных покрытий являются значительная продолжительность сушки при нормальной температуре, повышенная загрязняемость, низкая химическая стойкость [60].

К наиболее термостойким органическим полимерам можно отнести фенолоформальдегидные олигомеры (при температуре до 300 °С они не претерпевают никаких изменений). Данные покрытия характеризуются высокой водо- и химической стойкостью, бензостойкостью и твердостью, но обладают низкой прочностью сцепления с подложкой и повышенной хрупкостью [68, 72].

Инденкумароновые полимеры рекомендуются преимущественно для создания термопластичных покрытий с относительно высокой термостойкостью. Покрытия на их основе стойки к действию воды, кислот и щелочей, обладают хорошими электроизоляционными свойствами. К недостаткам можно отнести низкую свето- и атмосферостойкость [74].

Для изготовления электроизоляционных лаков в нашей стране выпускаются кремнийорганические жидкости марок ГКЖ-10 и ГКЖ-94. Покрытия на их основе отличаются высокой стойкостью к термоокислительной деструкции, обладают повышенной морозостойкостью и высокими диэлектрическими показателями. Недостатки кремнийорганических покрытий – довольно высокая хрупкость, необходимость отверждения при высокой температуре. Кремнийорганические жидкости характеризуются сравнительно низкой адгезией и недостаточной стойкостью к действию углеводородных растворителей и минеральных масел [84].

Полиуретановые композиции имеют высокие физико-механические свойства (износостойкость, твердость, эластичность), обладают хорошей адгезией к различным материалам и высокой атмосферостойкостью и химической стойкостью. К недостаткам данных материалов можно отнести трудоемкое производство, а также высокую стоимость [116].

Широкое распространение получили фурановые смолы. Лаки на их основе при отверждении дают бензостойкое покрытие, которое отличается хорошей адгезией, высокой эластичностью, повышенной твердостью и сопротивляемостью ударным воздействиям [129].

Перхлорвиниловые лакокрасочные материалы (ЛКМ) часто используют для защиты изделий из дерева, металла и бетона от воздействия атмосферной влаги, газообразных и жидких агрессивных сред. Данные ЛКМ обладают хорошей водостойкостью, водонепроницаемостью, эластичностью, высокой динамической прочностью, низкой паропроницаемостью. К основным недостаткам относится низкая термостойкость (не выше 45 °С) [96].

В большей степени в строительстве применяют материалы на основе эпоксидных смол. Доля эпоксидных покрытий составляет около 50 % общего мирового производства всех видов смол [116]. Композиты на основе эпоксидных смол широко используются при изготовлении защитно-конструкционных, гидроизоляционных и декоративных покрытий, укладке полов, устройстве штукатурных покрытий [123].

Из большого разнообразия эпоксидных смол, выпускаемых российской промышленностью, при производстве полимербетонов наибольшее применение находят эпоксидные диановые смолы, представляющие собой продукты конденсации эпихлоргидрина с дифенилпропаном в щелочной среде [102]. 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. С увеличением

этого показателя их вязкость возрастает, а реакционная способность снижается.

Согласно [60] покрытия на основе эпоксидных полимеров отличаются повышенной твердостью, атмосфероустойчивостью, бензостойкостью, водостойкостью, кислото- и щелочестойкостью, высокими электроизоляционными свойствами. Теплостойкость эпоксидных лакокрасочных покрытий достигает 200 °С, а стойкость к температурным перепадам составляет от –60 до +200 °С. При условии воздействия агрессивных сред температуростойкость низкомолекулярных эпоксидных покрытий снижается до 120–125 °С. При применении специальных отвердителей (например, АФ-2) эпоксидные покрытия можно наносить на влажную поверхность бетона. Важнейшим технологическим преимуществом эпоксидных покрытий является возможность уменьшения числа наносимых слоев за счет большей толщины каждого из них – порядка 50 мкм. Кроме того, эпоксидные покрытия отличаются от других возможностью нанесения на поверхности сложных конфигураций и простотой возобновления и ремонта [118, 119].

Эпоксидные покрытия нашли широкое применение как у нас в стране, так и за рубежом [70, 95]. Покрытия на основе эпоксидной смолы хорошо зарекомендовали себя для защиты поверхностей от действия спирта, вина, фруктовых соков. В Японии производят водные дисперсные эпоксидные составы, которые применяют для устройства покрытий полов и для окраски различных строительных конструкций. В составы эпоксидных эмалей вводят реакционноспособные поверхностно-активные вещества и добавки, преимущественно силиконовые масла, улучшающие саморастекаемость состава. В США более широко используют модификаторы – полисульфидные каучуки [96]. В агрессивных средах полимерные облицовки с успехом заменяют дорогостоящие футеровки из кислотоупорных блоков. Для создания износостойкого защитного слоя на новых и отремонтированных покрытиях в США применялись пластические массы на основе эпоксидной смолы – гуардкот и релкот. Данные пластмассы в смеси с песком создают слой, обеспечивающий хорошее сцепление колеса даже с увлажненным покрытием.

ем. В Швеции, Швейцарии для повышения шероховатости бетонных покрытий на них наносят тонкий слой эпоксидной смолы с последующим втапливанием песка. Максимальная шероховатость достигается при применении песка фракций 0,2–0,5 мм.

Перевод твердых эпоксидных смол в жидкое состояние осуществляют с помощью растворителей или повышенных температур [34]. В технологии полимербетонных применение твердых эпоксидных смол неэффективно, так как в одном случае растворители понижают плотность композитов, а в другом требуются высокие температуры – порядка 50–155 °С, в зависимости от относительной молекулярной массы смолы. С этой точки зрения более пригодны жидкие смолы марок ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22, а также их компаунды с каучуками, фурановыми и другими смолами.

Переход эпоксидных смол в неплавкое и нерастворимое состояние осуществляется больше всего под действием отвердителей, которые способствуют соединению линейных молекул смолы в пространственные образования по месту эпоксидных и гидроксильных групп. Отверждение эпоксидных смол производится с помощью катализаторов ионного типа (третичные амины, пиперидин, диметиламинометилфенол, хлористая сурьма, фтористые или другие соединения) или сшивающих реагентов (полиэтиленполиамины, этилендиамин и др.). Для холодного отверждения в большей степени используют полиэтиленполиамин, гексаметилендиамин, кубовый остаток гексаметилендиамина. При изготовлении полимербетонных изделий в условиях 100 % влажности и под водой предпочтение отдается аминфенольному отвердителю АФ-2 и аминсланцевому АСФ-10 [38].

Следует отметить высокую активность аминных отвердителей и малую жизнеспособность отвержденных ими эпоксидных композиций. Ускоренное отверждение создает определенные трудности при изготовлении строительных изделий, что особенно характерно для малонаполненных составов, например полимербетонных полов. В этой связи отвердители, способствующие отверждению эпоксидных полимербетонных в условиях 100 % влажности и в воде и повышению

их жизнеспособности без ухудшения их физико-технических свойств, активно используются в строительстве с применением полимербетонов.

Важными компонентами КСМ, обеспечивающими составам необходимые показатели прочности и жесткости, а также цвета, являются различные наполнители и пигменты [58, 73]. В зависимости от поставленных задач применяются те или иные компоненты. Одним из главных требований в этом случае является их физико-химическая совместимость со связующим, исключая появление нежелательных реакций в зоне контакта органической и минеральной фаз [39].

Пигменты и наполнители представляют собой порошкообразные вещества, нерастворимые в пленкообразователях и их растворах и образующие после нанесения на защищаемую поверхность ЛКМ покрытия с требуемыми защитными, декоративными или защитно-декоративными свойствами. Диспергирование пигментов влияет на оптические свойства, на розлив, долговечность, укрывистость, блеск, стабильность при хранении [24, 25].

Пигменты подразделяются на неорганические и органические [27]. Из неорганических в лакокрасочной промышленности применяют красный и желтый железистоокисные пигменты, природный сурик железный, железную лазурь, ультрамарин, природную и синтетическую охры, из органических – азо- и диазопигменты, голубой фталоцианиновый β и α -модификации. Химическая природа пигментов предопределяет их стабильность под действием тепла, растворителей, кислот, щелочей и других химических веществ.

Согласно общепринятой классификации неорганические пигменты делят на следующие группы [45]:

– ахроматические: белые (цинковые белила, титановые белила, литопон и сульфопон, свинцовые белила, белые пигменты для водных связующих); черные (сажи и черни); серые (цинковая пыль, алюминиевая пудра);

– хроматические: желтые, оранжевые, красные (крона – хромовокислые с хрофромом CrO_4^{2-} ; кадмиевые и ртутные – сернистые и селенистые с хрофромом S^{2-}

и Se^{2-} ; железистые с хрофромом Fe^{2+} и Fe^{3+} ; окислы свинца с хрофромом Pb^{2+}); зеленые, синие, фиолетовые (хромовые – с хрофромом Cr^{3+} ; кобальтовые с хрофромом Co^{2+} ; медные с хрофромом Cu^{2+} ; марганцевые с хрофромом Mn^{3+} , Mn^{5+} , Mn^{6+} ; смешанные зеленые пигменты; железная лазурь с хрофромом $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; ультрамарин.

Наполнители в композиционных материалах благодаря большой удельной поверхности в значительной мере влияют на создание пространственно-структурной сетки отвержденных материалов. Они, наряду с обеспечением совместимости, должны удовлетворять таким требованиям, как чистота, отсутствие механических и химических включений, низкое водопоглощение, высокая химическая стойкость [69].

Наполнители для композиционных материалов делятся на активные и инертные [45]. Для композитов на карбамидных и фурановых смолах, отверждаемых кислотными катализаторами, следует использовать заполнители, стойкие в кислой среде. Применение материалов, имеющих щелочную реакцию (известняки, доломит, цементы), недопустимо, так как они обуславливают резкое снижение прочности полимербетонов.

К заполнителям предъявляются такие же требования, как и к наполнителям. Значительное влияние на прочность и деформативность композитов оказывает соотношение прочности и модуля упругости заполнителя и матрицы [75]. В зависимости от этого бетоны имеют различные механизмы разрушения. Первый тип разрушения происходит при $R_3 > R_m$ и $E_3 > E_m$, что характерно для тяжелых бетонов. Из-за высоких значений E_3 заполнитель воспринимает большие напряжения, что способствует повышению прочности, но напряжения через контактную зону передаются связующим, что приводит к большой концентрации напряжений и к разрушению композита.

Из вышеизложенного следует, что одним из эффективных способов повышения долговечности бетонных и железобетонных конструкций является применение полимерных защитных покрытий.

1.2. Современные представления о структурообразовании композитов на основе полимерных связующих

Под композиционными строительными материалами (КСМ) в широком смысле понимается обширный класс многофазных природных и искусственных материалов [32]. В узком специальном смысле композиционный материал – это конструкционный материал, в котором число составляющих компонентов (фаз) не менее двух; последние имеют связующий элемент (матрицу) и усиливающие элементы (наполнитель) из более или менее прочного материала. Комбинируя состав компонентов, их объемное содержание и газовую составляющую (пористость), можно получить КСМ с требуемыми значениями прочности, модуля упругости, жаропрочности, абразивной и демпфирующей стойкости и другими свойствами [36].

Большой вклад в исследование структуры, свойств и технологии композиционных материалов на основе различных связующих внесли Ю. М. Баженов, Г. М. Бартенев, А. Н. Бобрышев, П. И. Боженков, А. Н. Волгушев, А. М. Данилов, А. С. Диденкула, В. Т. Ерофеев, А. Д. Зимон, П. Г. Комохов, Е. В. Королев, Н. И. Макридин, М. А. Меньковский, Н. И. Моисеев, В. В. Патуроев, А. П. Прошин, Р. З. Рахимов, П. А. Ребиндер, И. А. Рыбьев, В. П. Селяев, Ю. А. Соколова, В. И. Соломатов, Н. Б. Урьев, В. М. Хрулев, В. Д. Черкасов, Е. М. Чернышов, С. В. Федосов, Ю. И. Орловский, О. Л. Фиговский, В. Би, Т. А. Сулливан, Дж. Хо, Р. Вудхамс, А. Ортега, Ф. Паррета, Р. Лува, А. Врум, И. Жордан, Ж. Гилот, М. Кьюни, Т. Тадахино, Т. Масато, И. Томохиро, Н. Сейя, А. Эклер, Г. Минке, Ф.Ф. Ленг, Т. Ри и многие другие отечественные и зарубежные исследователи.

Основные положения современной теории структурообразования и технологии КСМ наиболее полно представлены в работах профессора В. И. Соломатова и его учеников [142–149]. По данной теории КСМ рассматриваются полиструктурными – составленными из многих структур (от атомных и молекулярных до

макроструктур в объеме всего изделия), переходящих одна в другую по принципу «структура в структуре» [52].

Под структурой, или внутренним строением строительных материалов, как и других физических тел, понимают пространственное расположение частиц разной степени дисперсности, находящихся в устойчивых взаимных связях (первичных или вторичных) с определенным порядком сцепления их между собой [57]. С учетом размера и расположения пор, капилляров, поверхностей раздела фаз, микротрещин и других элементов. В структуре КСМ имеются микродисперсная и макродисперсная части. Различают ультра-, микро-, мезо- и макроструктуру композиционных материалов [59].

Ультраструктура – расположение с определенным взаимоотношением и взаимосвязью различных или одинаковых по размеру атомов, ионов и молекул, из совокупности которых слагаются вещества в определенных агрегатных состояниях [52]. Сформировавшееся атомно-молекулярное строение, находящееся в относительно устойчивом равновесии, предопределяет макроскопические особенности материала.

На микро-, мезо- и макроскопическом уровнях устанавливается относительно устойчивое расположение, взаимосвязь и порядок сцепления макромолекул, мицелл, кристаллов, кристаллических обломков и сростков, аморфных и других сравнительно крупных частиц и элементов, составляющих материалы, а также соотношения компонентов, фаз и поверхностей раздела более сложной материальной системы — конгломерата (композиционного материала) [66, 69].

Основным типом расположения микрочастиц в пространстве является кристаллическая решетка. Каждой связи соответствует характерный ее тип, а именно: ионная решетка; молекулярная, или поляризационная, решетка, формирующаяся с помощью сил Ван-дер-Ваальса; атомная с резко выраженной ковалентной связью; металлическая; решетка с водородными связями [24].

В зависимости от характера связей контактирующих частиц однородные микроструктуры делятся на коагуляционные, конденсационные и кристаллизаци-

онные [25]. Коагуляционные – структуры, в образовании которых участвуют сравнительно слабые силы молекулярного взаимодействия между частицами – ван-дер-ваальсовы силы сцепления, действующие через прослойки жидкой среды. Конденсационные – структуры, возникающие при непосредственном взаимодействии частиц или под влиянием химических соединений в соответствии с валентностью контактирующих атомов или под влиянием ионных и ковалентных связей. Кристаллизационные – структуры, образовавшиеся путем выкристаллизовывания твердой фазы из расплава или раствора и последующего прямого срастания отдельных кристаллов в прочный агрегат, в том числе под влиянием химических связей.

Академик П. А. Ребиндер, разделивший микроструктуры на три данные разновидности, отмечал даже образование смешанных структур как совокупности двух или трех однородных, например кристаллизационно-коагуляционной и др. При определенных условиях возможен спонтанный переход с различной скоростью коагуляционной структуры в конденсационно-кристаллизационную и др. [22]. С реальным характером микроструктур связаны в известной мере представления об их качественных характеристиках. При коагуляционных структурах почти всегда наблюдается пониженная прочность вещества, способность к тиксотропному восстановлению структуры, разрушенной под влиянием механического воздействия, например вибрирования. Конденсационные структуры придают веществу повышенную прочность, но вместе с тем усиливают хрупкость, снижают тиксотропность [29]. Некоторые модификации кристаллов одного вещества могут иметь низкую (например, графит) и очень высокую (например, алмаз) твердость и прочность.

Микроструктура в КСМ распространяется на вяжущую часть. Для придания вяжущему веществу необходимого качества вводят дополнительные активные компоненты – добавки [7]. Размеры их частиц соизмеримы с размерами частиц исходных вяжущих веществ и возникающих новообразований, поэтому они являются элементом микроструктуры КСМ.

Иногда весьма значительный объем в микроструктуре занимают поры – замкнутые и сообщающиеся или те и другие одновременно различного происхождения, что зависит от разновидности вяжущего вещества. Поры бывают мелкими – до $(1-2) \cdot 10^{-7}$ см, как правило, замкнутыми, возникшими в результате усадочных явлений; более крупными после, например, испарения капиллярной влаги (капиллярные поры) с размером в поперечнике до $5 \cdot 10^{-7}$ см, открытыми или сообщающимися между собой; еще более крупными (макропоры), условно принимаемыми сферической формы, размером от 50–100 мкм до 2–5 мм. Количество крупных пор зависит от того, как они возникли в вяжущем веществе: произвольно или сформированы преднамеренно. При произвольном вовлечении воздуха в период приготовления смеси их количество обычно невелико (2–5 %). Если они возникают под влиянием специально вводимых воздухововлекающих или порообразующих добавок, то в поризованном вяжущем веществе может сосредоточиваться до 50 % и более по объему сферических (ячейковых) пор, чаще всего замкнутых [14].

Микроструктура образуется путем совмещения вяжущих веществ, отвердителей, модификаторов и дисперсных наполнителей. Ее свойства определяются явлениями, протекающими в контакте жидкой и твердой фаз, и зависят от степени наполнения, дисперсности наполнителей, физико-химической активности их поверхности, концентрации вяжущего вещества, количества опасных для данной структуры дефектов и других факторов.

Зависимость прочности от степени наполнения имеет экстремальный характер. При этом она может принимать различные значения, на что влияют прикладываемое напряжение и размер частиц наполнителя. В связи с этим в работе композиты классифицируются на две группы — малонаполненные ($v = 0-0,3$) и высоконаполненные ($v = 0,3-0,7$). Первые характеризуются значительной деформативностью и ударной вязкостью, но низкой прочностью при сжатии, а вторые обладают высоким модулем упругости и повышенной прочностью при сжатии, но относятся к разряду хрупких материалов [82].

Свойства микроструктуры значительно изменяются в зависимости от дисперсности наполнителя. Известно, что в отвержденных полимерных композициях на границе раздела наполнитель – полимер из-за разницы модулей упругости и коэффициентов термического расширения частиц и матрицы возникают структурные напряжения, которые являются источником трещинообразования. Однако частицы наполнителя не только играют роль инициаторов образования трещин, но и способны при определенной крупности тормозить и останавливать начальную трещину.

В работе [82] оптимальную дисперсность наполнителя полимерных композиционных материалов предлагается находить из следующего топологического условия:

$$h_0 = (0,14 \pm 0,01) d \quad (1.1)$$

где h_0 – оптимальная пленка полимера в композите; d – размер наполнителя.

Теоретически и экспериментально установлено, что оптимальный средний диаметр частиц наполнителя превышает толщину оптимальной пленки полимера приблизительно в 7 раз.

Иногда при необходимости условно выделяется мезоструктура, т. е. промежуточная по дисперсности частиц между микро- и макрочастицами. Мезоструктура образуется при объединении связующих с мелким наполнителем (песок) [22].

Макроструктура КСМ различима невооруженным глазом. Она образована под влиянием цементирующей способности вяжущего вещества, благодаря чему полизернистые или иной формы частицы наполнителя – волокнистые, пластинчатые, угловатые, шарообразные и т. п. – скрепляются между собой в общий монолит. В макроструктуре содержится также капиллярно-поровая часть, причем макродисперсные поры и капилляры в ячеистых бетонах в виде замкнутых ячеек, заполненных газовой или воздушной средой, являются своеобразной разновидностью наполнителя [112].

Основным фактором формирования макроструктуры является плотность упаковки зерен наполнителя. При сплошном заполнении объема, когда отдельные

зерна касаются друг друга, дальнейшее увеличение пустотности возможно лишь за счет размещения зерен меньших размеров в пустотах предыдущей фракции. Согласно данным В. И. Соломатова, эффект упрочнения реализуется при прерывистой гранулометрии заполнителей с числом фракций 4–5 [116]. При дальнейшем увеличении числа фракций требуемое распределение зерен заполнителя затруднительно и приводит к уменьшению прочности и перерасходу связующего.

Высокая степень наполнения достигается при применении каркасного способа изготовления строительных изделий. Каркасная технология изготовления композиционных материалов включает предварительное получение пористого каркаса путем склеивания между собой зерен крупного заполнителя с последующим заполнением пустот матрицей [118]. Она позволяет изготавливать отдельно в оптимальных режимах клей каркаса, высокопористый каркас, пропиточный матричный состав и в итоге каркасный композит на различных по своей природе видах вяжущих. Каркасная технология изготовления композиционных материалов получила признание как в нашей стране, так и за рубежом [117]. Композиционные материалы на полимерных вяжущих наиболее эффективны для применения в качестве различных защитных покрытий, эксплуатируемых в условиях воздействия различных агрессивных сред. В каркасных композитах в большей мере воздействие агрессивных сред воспринимает матрица.

Как видно из вышеизложенного материала, вопросы структурообразования изучались многими учеными, но в то же время комплексных исследований лакокрасочных, мастичных и каркасных композитов, изготовленных на эпоксидных связующих, в литературе содержится недостаточно.

1.3. Составы и свойства полимерных композитов

Полимербетоны по сравнению с цементными обладают более высокими показателями физико-механических свойств и химической стойкости [109]. Проч-

ность при растяжении у них составляет 9–12 МПа, при изгибе – 35–40, при сжатии – до 150 МПа. Применение полимербетонов вместо цементных способствует повышению долговечности строительных конструкций, работающих в агрессивных средах, в 3–4 раза и уменьшает материалоемкость в 1,5–2 раза [106]. Полимербетоны имеют высокое сопротивление износу. Например, величина износа полиэфирного полимербетона составляет 0,33 см³/мин, что на 32 % ниже аналогичного показателя для гранита.

Отрицательными свойствами полимербетонов являются значительная ползучесть при длительном воздействии нагрузки, большая усадка при твердении, высокий коэффициент температурного расширения, сравнительно низкая теплоустойчивость [84]. Долговечность полимербетонов зависит от величины внутренних напряжений, возникающих вследствие усадки связующего и разности коэффициентов температурного расширения полимера и наполнителя. Наибольшей усадкой обладают полиэфирные и карбамидные смолы. Усадка наполненных смол в 2–4 раза меньше. У полимербетонов большой коэффициент температурного расширения, что обуславливает повышение внутренних напряжений. Например, у полиэфирного полимербетона при изменении температуры от –40 до +60 °С коэффициент температурного расширения изменяется от $20 \cdot 10^{-6}$ до $40 \cdot 10^{-6}$ [121, 122].

Важнейшее преимущество полимербетонов – высокое химическое сопротивление. Они обладают длительной стойкостью в большинстве агрессивных сред: кислотах, щелочах, растворителях, маслах, нефтепродуктах, сточных водах. Эпоксидные полимербетоны характеризуются высокой стойкостью в щелочных средах, ацетоноформальдегидные устойчивы в маслах и минерализованных водах, полиэфирные особо стойки к действию окислителей – концентрированных кислот (азотной, серной, хромовой и их смесей) [123].

Химическая стойкость полимербетонов сравнительно высокая, но не абсолютная. Во время эксплуатации в агрессивных средах происходит медленное снижение их прочности, изменяются и другие свойства. Например, химическая

деструкция протекает с разрывом химических связей и сопровождается изменением относительной молекулярной массы полимера [124]. При химической деградации могут происходить различные превращения: разрыв основной цепи макромолекул в полимере, приводящий к снижению степени полимеризации; деполимеризация, заключающаяся в отщеплении молекул мономера от концов макромолекулы; превращение группы атомов в составе макромолекулы при сохранении исходной степени полимеризации; сшивание, сопровождающееся образованием химических связей между макромолекулами [69]. Темп потери прочности композиционных строительных материалов в агрессивных средах зависит от их температуры, концентрации и длительности воздействия, параметров проницаемости полимербетона, размеров и формы изделий [129].

Эпоксидные полимеры обладают комплексом ценных физико-технических свойств, которые делают их незаменимыми для получения полимербетонов, используемых для ремонта и устройства покрытий, эксплуатирующихся в наиболее жестких условиях [83]. В то же время сведения о воздействии различных климатических факторов на свойства полимербетонов малочисленны.

При воздействии агрессивных сред происходит разрушение материалов, выражающееся в снижении прочности, модуля упругости, увеличении проницаемости. Для теоретической оценки химического сопротивления КСМ используются кинетические, физико-статистические подходы, а также методы накопления дефектов и деградационных свойств [131].

Прочность и стойкость изделий из композитов могут возрастать в процессе эксплуатации зданий, если под влиянием климатических условий обеспечивается циклическая смена температурно-влажностных состояний материала, способствующих улучшению его структурно-механических свойств [121]. Колебания температуры и влажности в определенных оптимальных пределах могут способствовать образованию центров кристаллизации (зародышей) и последующему развитию их в кристаллы [117]. Однако в реальных условиях приведенные факто-

ры (влага, температура, солевой туман) воздействуют с опасным сочетанием длительности и интенсивности.

В последнее время особенно актуальными становятся исследования по биодegradации и биосопротивлению строительных материалов. Биоповреждениям подвержены практически все материалы, в том числе природные каменные, древесина, полимерные, цементные растворы и бетоны [33, 41, 44]. Под биоповреждениями понимается разрушение материалов и нарушение работоспособности изделий в результате воздействия макро- и микроскопических организмов и продуктов их жизнедеятельности [35]. Под воздействием микроорганизмов поверхность композиционных материалов покрывается пигментными пятнами или становится бесцветной, что объясняется поглощением микроорганизмами отдельных компонентов композита [115].

Риск возникновения и развития биоповреждений должен быть исключен на самой ранней стадии, т. е. уже при проектировании строительных изделий и конструкций, так как внешне безобидные пятна плесени, кроме разрушения материалов, могут представлять смертельную опасность для людей и животных [123, 107]. Причем микроорганизмы, для которых питательной средой являются вещества, вредные для человека, например природные фенольные соединения древесины, находясь в ней, становятся значительно более опасными для человека и животных, чем сами эти вещества [25, 120].

Данное отрицательное воздействие наиболее значительно в географических зонах с относительно высокой температурой воздуха, повышенной влажностью, обилием органической пыли (тропики и субтропики) [122]. Следует отметить, что проведение комплексных исследований по установлению видового состава микроорганизмов, заселяющихся на образцах в морской воде и в условиях переменной влажности морского побережья, представляет большой интерес.

1.4. Технология изготовления эпоксидных полимербетонов и их применение в строительстве

Разработке технологии композиционных строительных материалов посвящены работы многих отечественных и зарубежных исследователей [22, 26].

Технология изготовления материалов и изделий из КМ включает несколько этапов: подготовку компонентов; приготовление смесей; производство материалов и изделий. Процесс подготовки компонентов предусматривает приготовление и использование наполнителей требуемой физико-химической активности и дисперсности; введение активированных наполнителей; широкое применение химических добавок, пластификаторов, ПАВ и других модифицирующих веществ с целью сокращения расхода вяжущих, изменения реологических свойств смеси и улучшения физико-технических свойств; использование заполнителей с высокой степенью чистоты и модификацией поверхности, четкое фракционирование заполнителей и применение их смеси. Приготовление смесей – важнейший этап, от которого во многом зависят свойства КСМ. Полиструктурная теория предопределяет отдельную технологию приготовления смесей, в соответствии с которой отдельно в скоростных смесителях готовятся связующие и в обычных – смесь заполнителей с последующим их совмещением со связующим. Такая технология позволяет более эффективно управлять структурой и свойствами КСМ. Интенсификация механических и физических воздействий при перемешивании на уровне микроструктуры обеспечивает лучшее распределение наполнителей, ПАВ и модифицирующих веществ в связующем, способствует активизации вяжущих и наполнителей и тем самым создает оптимальные условия кластерообразования. При отдельном смешивании заполнителей появляется возможность обработки их химическими веществами, полимерными соединениями и т. д. Данная технология является основной при производстве асфальтовых и полимерных бетонов [60].

Полимерные связующие приготавливаются в специальных быстроходных смесителях периодического или непрерывного действия с частотой вращения ра-

бочего органа 200–1000 мин⁻¹. Порядок совмещения компонентов в смесителе следующий: смола, модификаторы, наполнитель, отвердитель. Длительность перемешивания – 25–30 с. Полученное полимерное связующее подается в смеситель с наполнителем или может быть использовано непосредственно в качестве клея или мастики. Для изготовления полимербетонных смесей используются бетоносмесители принудительного перемешивания периодического или непрерывного действия (типа С-742, С-981). В основном смесителе сначала перемешиваются отдельно наполнители в течение 30–60 с, а затем полимерное связующее и наполнители в течение 1,5–2 мин [60].

На сегодняшний день широкое применение полимербетонны находят в качестве защитных покрытий по бетонным, железобетонным и металлическим поверхностям. Полимерное покрытие в этом случае служит для защиты конструкций от различных видов химической агрессии, придания бетону непроницаемости, защиты от блуждающих токов [89, 122]. В качестве защитных покрытий в основном используются лакокрасочные материалы, а также мастики, т.е. составы с мелким дисперсным наполнителем. Покрытия укладывают в 1–2 слоя толщиной от 0,5 до 3 мм. Для этой цели разработаны и нашли практическое применение покрытия на эпоксидных связующих, модифицированных тиоколами, полиамидными, фурановыми, каменноугольными и другими смолами [68]. Масличные покрытия на основе эпоксидных смол являются наиболее стойкими, имеют высокие защитные свойства и повышенную адгезию к цементному бетону [123]. Они показали себя эффективными как у нас в стране, так и за рубежом для защиты нефтехранилищ, емкостей для сточных вод, резервуаров в бумажном производстве, емкостей в пищевой промышленности и т.д. [68].

Широкое применение для антикоррозионной защиты находят эпоксидные связующие и различные компаунды на их основе. Покрытия эпоксидно-каменноугольных эмалей, в которых удачно сочетаются свойства обоих компонентов, представляют научный интерес. Высокую адгезию, химическую стойкость и устойчивость к абразивному износу придают покрытиям эпоксидные смо-

лы, а водоустойчивость – каменноугольные смолы и пеки. Кроме того, как показали исследования, в каменноугольных смолах содержатся вещества, оказывающие на металл ингибирующее действие, что повышает эффективность защитного покрытия. Содержание каменноугольных материалов в композиции обычно не превышает 50–70 %, но такая добавка приводит к резкому снижению стоимости покрытия [124].

Для защиты железобетонных подземных сооружений, а также поверхностей, подвергающихся постоянному воздействию воды, можно использовать эпоксидно-каменноугольные и эпоксидно-дегтевые эмали [128]. В состав данных композиций входит 30 % эпоксидной смолы ЭД-16, 30 % каменноугольной смолы, 6 % тиокола, 15 % ацетона, 3 % отвердителя, 15 % алюминиевой пудры.

Наряду с вышеуказанными областями применения, высокие показатели морозостойкости, износостойкости и прочности позволяют успешно использовать эпоксидные полимербетоны для устройства и ремонта покрытий, автомобильных дорог, аэродромов, проезжей части мостов и других транспортных сооружений [68]. В 1970–75 гг. на объектах Московской области и Средней Азии были проведены работы по восстановлению и защите аэродромных цементно-бетонных покрытий (поврежденных поверхностной эрозией), а также ремонт сколов углов и кромок плит этих покрытий [132]. В качестве вяжущего полимербетона использовалась эпоксидная смола ЭД-16, модифицированная каменноугольной смолой, в качестве наполнителя и заполнителя – кварцевый порошок и гранитный щебень фракции 1,25–5 мм. Полимербетон укладывался по грунтовочному слою толщиной 0,5 мм. После нескольких лет эксплуатации полимербетонное покрытие не изменило свои показатели, что позволяет считать данные покрытия обладающими высокой стойкостью к воздействию авиационного топлива и масла.

Полимербетоны на основе модифицированного эпоксидного связующего рекомендуются ВСН 24-88 «Технические правила ремонта и содержания автомобильных дорог» к применению для ремонта автомобильных дорог с цементобетонным покрытием [88]. Согласно указанным нормам рекомендуются следующие

составы полимербетонов: эпоксидная смола марок ЭД-16 и ЭД-20 – 100 мас. ч., ПЭПА – 20 мас. ч., каменноугольный деготь марок Д-3, Д-4, Д-5 – 100 мас. ч. Состав вяжущего наполняется минеральным материалом состоящим из мелких фракций на основе прочных изверженных пород фракций 5–2,5 мм в количестве 65–70 % или среднезернистый кварцевый песок в количестве 30–35 %. Применение эпоксидных полимербетонов позволяет значительно сократить сроки производства работ, вводить восстановленные участки покрытий в эксплуатацию через 5–7 часов после уплотнения полимербетона, улучшать профиль покрытия [89].

Начиная с 1955–1960 гг. многие зарубежные страны, получив широкую возможность с развитием химической промышленности использовать синтетические смолы (эпоксидные, полиэфирные и др.), стали их применять для устройства верхнего слоя покрытия, поверхностных обработок покрытий с целью увеличения шероховатости, защиты металлических и бетонных настилов автодорожных мостов, ремонта и маркировки бетонных покрытий [68]. С 1960 г. в зарубежной литературе появляются сообщения о применении бетоноасфальта (указанное в источнике название эпоксидного полимербетона) в дорожном строительстве. Состав его весьма различен, минеральная часть состоит из каменных материалов различной крупности, а вяжущим является эпоксидная смола, смешанная в различном соотношении с другими вяжущими. Из указанного материала устраивали прочное, износостойкое шероховатое покрытие на мостах, в местах торможения транспортных средств и других местах [25].

Полимербетоны особенно эффективны при устройстве химически- и износостойких покрытий и полов в промышленных, сельскохозяйственных и бытовых помещениях [121]. В качестве связующих применяются эпоксидные, полиэфирные смолы и их компаунды марок: ЭД-16, ЭД-20, ЭД-22, ЭИС-1, К-115, Л-153, ПН-1, ПН-10, ПН-15. В качестве наполнителей используют кварцевый песок, маршалит, андезит, графит, диабаз. При устройстве полов в животноводческих помещениях с целью улучшения теплотехнических свойств употребляется керамзитовый гравий. Опыт применения и эксплуатации эпоксидных полимербетонов

показывает, что они должны быть пластифицированы с целью снижения хрупкости [36].

Полы во время эксплуатации в современных производственных помещениях подвергаются различного вида воздействиям: механическим, температурным, химическим, биологическим, электрическим и т.д. [84]. При этом очень часто эти воздействия носят комплексный характер, конструкции деградируют от сочетания различных видов неблагоприятных факторов, что ускоряет износ и разрушение полов. Процесс приготовления полимербетона должен обеспечить получение однородной смеси, чтобы получать требуемое качество изделий. Однако операции приготовления полимербетонов является трудоемкими, причем длительность их получения ограничивается опасностью экзотермического разогрева и преждевременного схватывания. Поэтому возникает необходимость создания технологического цикла, обеспечивающего получение изделий из полимербетона с высоким качеством в сжатые сроки.

Одним из альтернативных направлений получения КСМ является способ приготовления композитов по каркасной технологии [68]. Зерна заполнителя предварительно соединяются в каркасы, а затем пустоты между зернами заполняются высокоподвижной матрицей. Данная технология позволяет уменьшить величину возникающих усадочных деформаций. Данная технология способствует получению каркасных полимербетонов с необходимым комплексом свойств.

При использовании каркасной технологии композиты могут быть сформированы на различных и даже несовместимых вяжущих, т. е. для изготовления каркасов и матриц могут быть использованы как одни и те же связующие, так и отличающиеся по природе [81]. По результатам многочисленных экспериментов установлено, что каркасные композиты имеют улучшенные показатели прочности, трещиностойкости и жесткости, а усадочные деформации и напряжения в них значительно ниже, чем в обычных композитах [60].

Начало внедрения каркасных полимербетонных полов относится к 1979 г., когда были изготовлены покрытия на Кадошкинском электротехническом заводе

в Республике Мордовия [54]. Из этого бетона были изготовлены полы площадью 400 м² взамен демонтированных из металлических плиток. Смеси готовили с применением двух смесителей – гравитационного действия (каркас) и скоростного (грунтовка и матрица). Для лучшего сцепления тщательно готовили бетонное основание: делали насечки, очищали от пыли, промывали и высушивали. Приготовленное в скоростном смесителе полимерное связующее, содержащее смолу, пластификатор, растворитель и отвердитель, подавали в работающую бетономешалку с заполнителем. Смесь перемешивали до равномерного обволакивания заполнителей связующим. Каркасную смесь, приготовленную по такой технологии, укладывали толщиной 30 мм на основание, разделенное деревянными рейками на карты в виде прямоугольников размером 2×3 м. Каркас уплотняли площадочным вибратором и асфальтобетонным катком. После одних суток твердения пустоты каркаса пропитывали полимерраствором с применением площадочного вибратора. Покрытие отверждалось при температуре 18 – 20 °С. Обследование полов после более чем 25 лет эксплуатации показало их эффективность и высокую надежность. Полы выдерживают нагрузки от движения тележек, автомобилей и электрокаров, а также агрессивное воздействие воды, масляных эмульсий, растворителей и т.д.

Наиболее целесообразно применение полимерных композитов там, где они являются незаменимыми. Ряд строительных работ, таких как защита от воздействия агрессивных сред, ремонт и усиление транспортных и строительных конструкций и др., может быть выполнен с необходимой надежностью и эффективностью только при использовании полимерных композитов, прежде всего на эпоксидных связующих. Физико-механические и другие свойства покрытий улучшаются за счет применения эффективных связующих. Опыт применения полимербетонов показал эффективность использования модифицированных эпоксидных связующих.

1.5. Выводы по главе

1. Рассмотрены вопросы структурообразования полимербетонов на уровнях ультра-, микро-, мезо- и макроструктуры.

2. Показано, что полимербетоны обладают комплексом благоприятных свойств – высокой прочностью, возможностью отверждения при отрицательных температурах и во влажных условиях с применением аминафенольного отвердителя.

3. Приводится обзор литературы по исследованию деструкции и сопротивления композитов при экспозиции в различных агрессивных средах. Показана важность исследования стойкости полимербетонов в биологических средах, морской воде и в условиях переменной влажности морского побережья.

4. Приводится рациональная технология изготовления полимербетонов. Отмечено, что технологически трудоемкими остаются операции приготовления и укладки полимербетонных смесей. Показано, что перспективным в этом случае представляется способ приготовления полимербетонов и изготовления изделий из них с направленной макроструктурой – каркасных полимербетонов.

ГЛАВА 2. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Цели и задачи исследований

Целью данной работы является экспериментально-теоретическое обоснование приемов и методов получения эффективных строительных композитов на эпоксидном связующем для устройства антикоррозионных защитных покрытий по строительным конструкциям, предназначенным для эксплуатации в условиях интенсивного воздействия механических нагрузок, биологически активных сред и различных климатических факторов.

В связи с этим в работе сформулированы следующие задачи.

1. Провести исследования по изучению изменения свойств бетона в эксплуатируемых железобетонных конструкциях и экспонируемых железобетонных изделиях различных типов в условиях воздействия климатических факторов, усиливающих процессы биоповреждений, и обосновать использование для их защиты полимерных композиционных материалов.

2. Теоретически обосновать систему параметров состава и структуры композиционного материала и разработать модель, пригодную для подбора количественного состава компонентов по критерию эффективной прочности композитов.

3. Установить количественные зависимости изменения свойств эпоксидных композитов от основных структурообразующих факторов: вида и количественного содержания отвердителей, растворителей, пластификаторов, пигментов, наполнителей и заполнителей различной природы.

4. Подобрать эффективные составы эпоксидных каркасных полимербетонов, позволяющие повысить прочность покрытий при воздействии статических и динамических нагрузок.

5. Установить видовой состав микроскопических организмов, заселяющихся на поверхности образцов из эпоксидных композитов, при их выдерживании в

морской воде, условиях ультрафиолетового облучения, переменной и повышенной влажности, солевого тумана морского побережья.

6. Установить количественные зависимости изменения физико-механических и декоративных свойств эпоксидных композитов при экспозиции в морской воде и климатических условиях Черноморского побережья.

7. Разработать рациональные составы композиционных материалов на основе эпоксидных связующих с повышенными показателями прочности, химического и биологического сопротивления, климатической стойкости.

8. Составить рекомендации по технологии изготовления эпоксидных композитов повышенной стойкости к воздействию динамических нагрузок, химико-биологических агрессивных сред и неблагоприятных климатических факторов и осуществить опытно-промышленное внедрение разработанных материалов при антикоррозионной защите строительных изделий.

2.2. Применяемые материалы

Вяжущие. В качестве вяжущих применялись: эпоксидная диановая смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587–84), представляющая собой жидкий реакционноспособный олигомерный продукт на основе диглицидилового эфира дифенилолпропана; смола LE-828, разработанная на основе бисфенола А и эпихлоргидрина. Технические характеристики смол приведены в таблице 2.1.

Отвердители эпоксидной смолы: полиэтиленполиамин (ТУ 2413–357–00203447–99), аминофенольный отвердитель марки АФ-2.

Полиэтиленполиамин представляет собой вязкую жидкость от светло-желтого до темно-бурого цвета без механических включений, с температурой кипения не ниже 207 °С; плотностью 950–1100 кг/м³.

Таблица 2.1 – Технические характеристики смолы марки ЭД-20

№ п/п	Характеристика	Смола ЭД-20	Смола LE-828
1	Внешний вид	Высоковязкая прозрачная жидкость без видимых механических включений и следов воды	Высоковязкая прозрачная жидкость без видимых механических включений и следов воды
2	Цвет по железокобальтовой шкале, не более	4	4
3	Массовая доля эпоксидных групп, %	19,9– 22,0	18,5–20,5
4	Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,5	0,5
5	Массовая доля гидроксильных групп, %, не более	1,7	1,5
6	Динамическая вязкость, Па·с при 20 °С	12–18	12–15
7	Время желатинизации с отвердителем, ч, не менее	5,0	4,7

Аминофенольный отвердитель хорошо растворяется в эпоксидных олигомерах, обладает повышенной реакционной способностью. Возможно отверждение материалов при низких температурах (до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) и при повышенной влажности. Технические характеристики полиэтиленполиамина и аминофенольного отвердителя приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Технические характеристики отвердителей

№ п/п	Характеристика	ПЭПА	АФ-2
1	Массовая доля минеральных примесей, %, не более	0,2	0,8
2	Массовая группа третичных аминогрупп, %, в пределах	5 - 9	11-13
3	Массовая доля воды, %, не более	2	3
4	Массовая доля общего азота, %, не менее	30	12-16

Растворители и пластификаторы

В качестве растворителей использовались бутиловый спирт (бутанол) и аце-

тон.

Бутанол (ГОСТ 2768–84) с относительной молекулярной массой 74,12 г/моль, плотностью при 20 °С – 930 кг/м³, температурой кипения при 101,325 кПа – 117 °С.

Ацетон (ГОСТ 2768–84) с молекулярной массой 58,08 г/моль, плотностью при 20 °С – 790 кг/м³, температурой кипения при 101,325 кПа – 56,5 °С.

В качестве пластификатора использовался дибутилфталат.

Дибутилфталат (ГОСТ 8728–88) – представляет собой ди-н-бутиловый эфир ортофталевой кислоты. Технические характеристики дибутилфталата следующие: относительная молекулярная масса 278,38; плотность при 20 °С – 1045–1049 кг/м³; динамическая вязкость при 20 °С – (10–20)·10⁻³ Па·с; температура застывания – 40 °С; температура кипения – 335 °С. Свойства наполнителей, использованных при проведении экспериментальных исследований, приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Химический состав наполнителей

№ п/п	Вид наполнителя	Химический состав						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	другие соедине- ния
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Порошок гранитного щебня	66–76	11,1–16,1	0,5–5,25	0,4–5,9	4,5	–	2,7–5,6
2	Порошок доменного шлака	30–40	4,5–20,4	0,1–2,1	40,4–45,6	0,5–2,3	0,4–2,5	1,5–3,6
3	Тонкоизмельченный кварцевый песок	91,93	5,36	0,56	0,04	0,9	0,2	1,01
4	Порошок кирпичного боя	55–80	5–15	3–15	25	3	3	15
5	Портландцемент	23,08	5,45	2,99	66,91	1,42	0,15	–

Наполнители и заполнители

В качестве наполнителей использовали тонкоизмельченные порошки гранита, шлака, кварца, а также портландцемент.

Мелким заполнителем служил кварцевый песок с модулем крупности 0,63 мм. В качестве крупного заполнителя использовали гранитный щебень, доменный шлак и кирпичный бой фракции 2,5–5 мм и 5–10 мм. Свойства заполнителей приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Основные свойства заполнителей

№	Вид наполнителя или заполнителя	Истинная плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³
1	Гранитный щебень	2,6–2,8	1,4–1,6
2	Доменный шлак	2,1–2,7	1,3–1,5
3	Кирпичный бой	1,6–1,8	1,35
4	Кварцевый песок	1,5–1,8	1,3

Пигменты

При проведении исследований применялись органические и неорганические пигменты, выбор которых определялся их свойствами: цветом, укрывистостью, степенью атмосферо-, кислото- и щелочестойкости. Были использованы следующие виды пигментов:

Глауконитовый зеленый – представлен минералом глауконитом (водный алюмосиликат железа, кальция, калия и магния). Цвет его светло-зеленый, неяркий.

Пигмент красный железноокислый ж/о (ООО «Ярхиминвест», г. Ярославль) – синтетический неорганический пигмент, представляющий собой моногидрат гематита Fe₂O₃. Получают прокаливанием предварительно обезвоженного FeSO₄ при 700–850 °С. Содержание соединений железа в пересчете на Fe₂O₃ не менее 92 %; плотность пигмента – 4 900 кг/м³; укрывистость – 6–8 г/м²; относительная красящая способность – 95–100 %; маслосъемкость – 25–35 г/100г; рН водной вы-

тяжки – 5,5 – 7; термостойкость – 850 °С. Пигмент обладает высокими светостойкостью, атмосферостойкостью, красящей способностью, хорошей укрывистостью, устойчив к щелочам, но растворяется в кислотах, хорошо диспергируется в разных средах.

Желтый железистоокисный (ГОСТ 18172–80*) – синтетический неорганический пигмент, представляющий собой моногидрат оксида железа $\text{FeO}(\text{OH})$. Содержание соединений железа в пересчете на Fe_2O_3 не менее 84–86 %; плотность пигмента – 4500–4700 кг/м³; укрывистость – 15–20 г/м²; относительная красящая – способность 95–100 %. 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.

2.3. Методы исследования

2.3.1. Метод рентгенофазового анализа цементного камня

Регистрация дифрактограмм осуществлялась на дифрактометре ARL X'tra (Швейцария) (рис. 2.1), представляющем собой полноразмерный порошковый дифрактометр θ – θ – геометрии с радиусом гониометра 260 мм и источником – узкофокусной трубкой мощностью 2 200 Вт (Cu – аноды). В приборе использован энергодисперсионный твердотельный детектор с охладителем Пельтье, позволяющий исключить пассивные элементы (бета-фильтры/монокроматоры) из оптической схемы прибора за счет программного отделения $K\beta$ и флуоресцентного излучения. Инструментальное разрешение прибора составляет $0,04^\circ 2\theta$ при сохранении высокого соотношения «сигнал/шум».



Рисунок 2.1 – Дифрактометр ARL X'tra

Образцы бетонов были измолоты в агатовой ступке агатовым пестиком с ацетоном. Далее пробы были просеяны через сито с апертурой 90 мкм, далее остаток на сите вновь молотся до тех пор, пока вся проба не была просеяна через сито. Истертые пробы помещались в круглые держатели с верхней загрузкой и внутренним диаметром 25,65 мм, глубиной 1,9 мм, изготовленные из специальной стали.

Регистрация дифрактограмм осуществлялась на $\text{CuK}\alpha_{1+2}$ – излучении в интервале углов 2θ 4–80° в пошаговом режиме со временем экспозиции 1 с в каждой точке. Во время съемки образец вращался со скоростью 60 об./минуту.

Для качественного фазового анализа использовали базу данных ICDD PDF-2. Анализ проводили по межплоскостным расстояниям в ручном режиме по методу Ханавальта.

2.3.2. Физико-механические методы исследований

Прочностные и деформативные свойства композитов определялись на образцах – призмах размером 1×1×3, 2×2×7 и 4×4×16 см. Определение предела прочности при изгибе, сжатии и модуля упругости при действии статической нагрузки проводилось с записью диаграммы «нагрузка – деформация» в соответствии с ГОСТами на испытание бетонов и с «Руководством по методике испытаний полимербетонов». Прочность и модуль упругости вычисляли с точностью до 0,1 МПа как среднее арифметическое результатов испытаний серии образцов.

Расчет предела прочности при изгибе производили по результатам испытания не менее 5 образцов и вычисляли по формуле

$$\sigma_p = \frac{3P \cdot l}{2b \cdot h^2}, \quad (2.1)$$

где P – изгибающая нагрузка, Н; b – ширина образца, мм; h – высота образца, мм; l – база, мм.

Расчет предела прочности при сжатии производили по результатам испытания не менее 5 образцов и вычисляли по формуле

$$\sigma_{сж} = \frac{P}{S}, \quad (2.2)$$

где P – разрушающая нагрузка, Н; S – площадь поперечного сечения образца, мм².

Модуль упругости рассчитывали по формуле

$$E = \frac{P \cdot l_0}{\Delta l \cdot S}, \quad (2.3)$$

где P – разрушающая нагрузка, Н; l_0 – начальная длина образца, мм; Δl – значение абсолютной продольной деформации; S – площадь поперечного сечения образца, мм².

2.3.3. Твердость и деформативные свойства поверхности образцов

Определение физико-механических свойств поверхности образцов производилось путем внедрения в материал конусообразного индентора (КИ) с помощью консистомера Геплера. Технические характеристики КИ приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Характеристики конусообразного индентора

Высота конической части, мм	5–10
Угол при вершине, град.	53
Величина поправки на закругление конусообразного индентора, мм	0,003–0,2
Точность определения угла при вершине, град.	0,05
Точность измерения глубины погружения индентора, мм	0,01

Снимались показания индикатора через 1 сек., 1, 3, 5 и 15 мин. после приложения нагрузки и через 1 сек. и 3 мин. после снятия нагрузки. Производилось 3 параллельных измерения с одинаковой нагрузкой на одном образце в различных точках поверхности.

Данный метод относится к неразрушающим методам испытаний полимерных материалов и дает возможность в течение нескольких минут определить, кроме твердости (T), упругие (E_0 , ε_y , $E_{ув}$), высокоэластические ($E_{вэ}$, $\eta_{вэ}$, $\varepsilon_{вэ}$), пластические ($\eta_{пл}$, $\varepsilon_{пл}$, $K_{пл}$) и другие деформационные свойства материала. Испытания можно производить многократно на одних и тех же образцах небольшого размера, в том числе из таких материалов, испытания которых другими методами невозможно или сложно (при трещинообразовании, преобладании пластических деформаций и т. д.).

В основе выбранного нами метода лежит деформационный принцип расчета, который характеризует материал по четырех элементной реологической модели, представляющей собой последовательное соединение моделей Максвелла и Кельвина-Фойгта.

В расчетных формулах метода использованы следующие обозначения:

$h_{01}, h_1, h_{15}, h_{41}, h_{43}$ - показания индикатора (измерительного прибора) соответственно при соприкосновении индентора с материалом через 1с, 1 мин, 15 мин после приложения основной нагрузки и через 1 с и 3 мин после её снятия, мм;

$\Delta_{01}, \Delta_1, \Delta_{15}, \Delta_{41}, \Delta_{43}$ - глубина погружения индентора через 1 с, 1 мин, 15 мин после приложения основной нагрузки и через 1 с и 1мин после её снятия (с поправкой δ), мм;

F_m и F_0 - основная и остаточная нагрузки на индентор.

При расчёте величин $\Delta_{01}, \Delta_1, \Delta_{15}, \Delta_{41}, \Delta_{43}$ вводится поправка, равная разности высот геометрически правильного конуса и конуса с округлённой вершиной.

Общая глубина вдавливания вычислялась по формуле

$$\Delta = h - h_0 + \delta, \quad (2.4)$$

где Δ – глубина вдавливания, мм; h – показания индикатора, мм; h_0 – начальные показания индикатора, мм; δ – поправка на закругление конусообразного индентора.

Твердость (Т, МПа) вычислялась по формуле:

$$T = \frac{0.318 \cdot F_m}{\operatorname{tg}^2(\alpha/2) \cdot \Delta_{15}^2}, \quad (2.5)$$

Модуль деформации E_d при внедрении КИ определяем по формуле:

$$E_d = \frac{3,18 \cdot F_m \cdot k_1}{\operatorname{tg}^2(\alpha/2) \cdot \Delta_{15}^3}, \quad (2.6)$$

где k_1 - коэффициент, учитывающий величину нагрузки на конусообразный индентор (таблица 2.6).

Таблица 2.6 – Коэффициенты, учитывающие величину нагрузки на индентор

Нагрузка, Н	2,5	5	10	20	30	60	90	120	150	180	240
k_1	0,08	0,13	0,2	0,32	0,45	0,65	0,85	1,0	1,2	1,3	1,5

2.3.4. Оценка твердости материалов при инструментальном индентировании

Под инструментальным индентированием понимается процесс, управляемый специальной испытательной установкой, при котором происходит непрерывное внедрение наконечника (алмазная пирамида Берковича, Виккерса, твердосплавный шарик и т.д.) в испытуемый образец под действием плавно возрастающей нагрузки с последующим ее снятием и регистрацией зависимости перемещения наконечника от нагрузки.

Прослеживая полный цикл нагружения и снятия испытательной нагрузки, можно определить значения твердости, эквивалентные значениям, измеренным классическими методами измерения твердости. Эти значения можно вычислить без оптического измерения отпечатка. Испытания производятся при помощи программного обеспечения *TestXpert*.

1. Аппроксимация диаграммы разгрузки

Диаграмма разгрузки аппроксимируется зависимостью

$$P = \alpha(h - h_f)^m, \quad (2.7)$$

где P – нагрузка в момент времени t ; h – глубина индентации в момент времени; h_f – остаточная глубина (глубина индентации при полностью снятой нагрузке); α, m – коэффициенты, характеризующие материал. Аппроксимация зависимости проводится с использованием алгоритма Левенберга – Марквардта и 75 % диаграммы разгрузки.

2. Вычисление контактной жесткости

Контактная жесткость – это характеристика способности поверхностных слоев контактирующих тел сопротивляться действию сил, стремящихся их деформировать. Контактная жесткость S определяется как

$$S = \frac{dP}{dh}, \quad (2.8)$$

$$S = m\alpha(h_{max} - h_f)^{(m-1)}. \quad (2.9)$$

3. Вычисление скорректированной глубины индентации

Для определения твердости индентации используется глубина индентации с поправкой на пластическую деформацию

$$h = h_r - \varepsilon \frac{P_{max}}{S}, \quad (2.10)$$

где h_r – общая глубина индентации, сочетающая пластическую и упругую деформацию; ε – коэффициент, обычно принимаемый равным 0,75; P_{max} – максимальная нагрузка испытания; S – контактная жесткость.

4. Вычисление площадки контакта индентора с образцом

Площадь контакта индентора с образцом определяется как функция глубины индентации. Для пирамиды Виккерса рекомендуется использовать следующую зависимость:

$$P(h) = 24.561(h + 0.008)^2 + 0.206(h + 0.008)$$

5. Вычисление твердости индентации

Твердость индентации H_{IT} определяется аналогично стандартным методам определения твердости

$$H = \frac{P}{A}, \quad (2.11)$$

но вычисления производятся в точке максимального нагружения

$$H_{IT} = \frac{P_{max}}{A_{max}}. \quad (2.12)$$

2.3.5. Метод определения ударной прочности

Метод состоит в том, что все образцы вне зависимости от материала, схемы укладки и других параметров подвергаются удару с одинаковой (нормированной на толщину образца) энергией, а исследуются и записываются в протокол испытаний: глубина отпечатка, размеры и площадь зоны повреждения, $F_1, F_{max}, E_1, E_{max}$.

В этом случае энергию удара E_i , Дж, вычисляют по формуле

$$E_i = C_E \cdot h, \quad (2.13)$$

где C_E – 6,7- коэффициент нормирования энергии удара на толщину образца, Дж/мм;

h – толщина, образца, мм.

Ударник копра поднимают на заданную высоту и подготавливают аппаратуру для записи силы, скорости в момент удара и перемещения. Высоту падения ударника $H_{уд}$, мм, вычисляют по формуле

$$H_{уд} = \frac{E_i}{m \cdot g}, \quad (2.14)$$

где g – ускорение свободного падения, м/с²;

m – масса ударника, кг.

Образец помещают в зажимное приспособление по центру полости в нем. Надежно закрепляют образец при помощи четырех зажимов, которые должны быть удалены от его торцов примерно на 25 мм.

При использовании кругового прижима образец помещают по центру кругового отверстия и надежно закрепляют по периметру.

При использовании датчика скорости его устанавливают в таком положении, чтобы измерение скорости было завершено на расстоянии от 3 до 6 мм над поверхностью образца.

Отпускают ударник и позволяют ему свободно упасть на поверхность образца. Предотвращают повторное его соприкосновение с образцом. Если недоступны средства, автоматически препятствующие повторному удару, сразу после отскока подкладывают жесткие прокладки, например из дерева.

Если копер оборудован необходимой аппаратурой, осуществляют запись зависимости силы и энергии от времени и перемещения в процессе контакта ударника с образцом непрерывно или через определенные интервалы времени. Количество точек для одного испытания должно быть не менее 100.

Примеры кривых зависимости контактной силы от времени приведены на рисунке 2.2.

Начало контакта ударника с образцом фиксируется при отклонении значения контактной силы от нуля. Как только ударник касается поверхности образца, он изгибает образец и приводит к возникновению локальной вмятины, в результате контактная сила увеличивается. Резкие скачки контактной силы объясняются процессами разрушения, которые приводят к внезапной потере жесткости образца в зоне контакта.

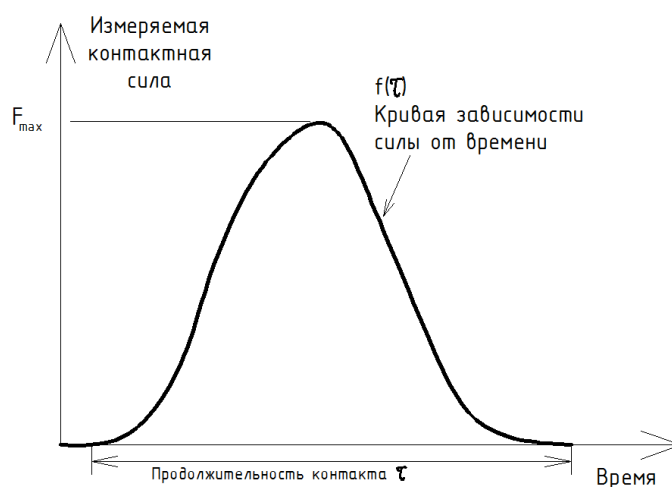


Рисунок 2.2 – Кривая зависимости силы ударника от времени

Из зависимости контактной силы от времени определяют максимальную силу F_{max} . По данной зависимости определяют продолжительность контакта τ .

2.3.6. Оценка декоративных свойств

Данная задача решалась за счет применения современной компьютерной техники и периферийных устройств. Исследования проводились в несколько этапов. На первом этапе методом прямого сканирования при помощи сканера *HP Scan Jet 5p* сканировались образцы с получением растровых изображений и сохранялись в графических файлах типа *.jpeg. На втором этапе для цифровой обработки отсканированного изображения была использована разработанная про-

грамма в среде *MATLAB* и пакете прикладных программ *Image Processing Toolbox (IPT)*. Степень изменения цветовой окраски оценивалась по цветовому тону.

При компьютерной обработке образец отображается в дискретном виде. Площадь образца разделяется на пиксели, которые согласуются с цифровой обработкой сигнала. Для обработки данных используется среда программы *MATLAB*, которая позволяет:

1. Показывать цвет каждой точки образца, количество которых зависит от способа обработки изображения;
2. Производить численный анализ изображения;
3. Автоматизировать процесс обработки изображения на основе встроенных функций программы *MATLAB* и внутреннего языка программирования;
4. Моделировать изменение цвета декоративных материалов различного состава и назначения и оценивать изменение данных свойств под воздействием эксплуатационных сред различной природы.

2.3.7. Биологические методы исследований

Испытания материалов на грибостойкость и фунгицидность проводились в соответствии с ГОСТ 9.049–91. В качестве тест-организмов использовались следующие виды микромицетов: *Aspergillus oryzae 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 Pcix, ex Fr.*

Исследование материалов осуществлялось двумя методами – 1 и 3, сущность которых заключается в выдерживании материалов, зараженных спорами плесневых грибов, в оптимальных для их развития условиях с последующей оценкой грибостойкости и фунгицидности образцов в баллах.

Метод 1 (без дополнительных источников углеродного питания) устанавливает, является ли материал источником питания для микромицетов.

Метод 3 (на полной питательной среде Чапека – Докса) устанавливает наличие у материала фунгицидных свойств и влияние внешних загрязнений на его грибостойкость.

В каждую чашку помещалось по одному образцу, причем каждый вариант исследовался на 5 образцах. Поверхность образцов заражалась водной суспензией тест-грибов путем равномерного нанесения ее с помощью пульверизатора. После этого чашки Петри с зараженными образцами помещались в специальные пакеты, работающие в режиме $(29 \pm 0,2)$ °С при влажности свыше 90 %. Твердая питательная среда готовится из следующих компонентов: NaNO_3 – 2,0 г; KCl – 0,5 г; MgSO_4 – 0,5 г; KH_2PO_4 – 0,7 г; K_2HPO_4 – 0,3 г; 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. Грибостойкость изделий оценивали по 6-балльной 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 считают грибостойким, если получает оценку по методу 1, равную 0 – 2 балла, и обладающим фунгицидными свойствами, если вокруг образца на питательной среде наблюдается зона отсутствия роста грибов или на поверхности и на краях образцов наблюдается рост грибов, оцениваемый баллами 0 – 1.

Используя определители: К.Б. Рейпер, С.А. Том (*Raper, Nhom*, 1949); К.Б. Рейпер, Д.И. Феннел (*Raper, Fennell*, 1965); Н.М. Пидопличко (1971); М.А. Литвинов (1967); А.А. Милько (1974); Т.С. Кириленко (1977); К. Донш, В. Гамс (*Donch, Gams*, 1980); А.Ю. Лугаускас, А.Н. Микульскене, Д.Ю. Шляужене (1987); В.И. Билай, Э.З. Коваль (1988) определяли видовой состав микроорганизмов, заселяющихся на поверхности образцов при их выдерживании в натуральных условиях морского побережья.

2.3.8. Математические методы исследований

При подборе составов многокомпонентных систем и разработке технологии их изготовления использовали методы математического планирования эксперимента (ММПЭ). Варьируемые факторы выбирались с учетом критерия оптимизации. Для установления интервалов варьирования были выполнены предварительные эксперименты, что позволило проводить опыты в максимальной близости к области оптимума.

При проведении экспериментов использовался двухфакторный план Коно с количеством опытов, равным 9 (таблица 2.7).

Таблица 2.7 – Матрица планирования по двухфакторному плану Коно

X ₁	0	+	-	-	+	+	0	-	0
X ₂	0	+	+	-	-	0	+	0	-

После обработки экспериментальных данных получали уравнения регрессии. Для получения достоверных данных по известным формулам [68] проводилась статистическая обработка результатов:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_1^n X_i, \quad (2.15)$$

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_1^n (\bar{X} - X_i)^2}, \quad (2.16)$$

$$\bar{S}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_1^n (\bar{X} - X_i)^2, \quad (2.17)$$

$$V = \frac{\bar{S}}{\bar{X}} 100 \%, \quad (2.18)$$

$$S_x = \frac{\bar{S}}{\sqrt{n}} t_{\alpha, l}, \quad (2.19)$$

$$E = \frac{\bar{S}_x}{\bar{X}} 100 \%, \quad (2.20)$$

где \bar{X} – среднее арифметическое; X_i – значение выборки; n – число наблюдений; S – выборочная дисперсия; \bar{S}^2 – среднее квадратичное отношение; V – коэффициент вариации; S_x – квадратичная ошибка среднего арифметического; t – коэффициент, зависящий от принятого уровня надежности и числа испытанных образцов; E – показатель точности.

Статистические характеристики проверяли на значимость по формуле:

$$P\left(\bar{X} - \frac{t \cdot \bar{S}}{\sqrt{u}} \leq X \leq \bar{X} + \frac{t \cdot \bar{S}}{\sqrt{u}}\right) = a, \quad (2.21)$$

где t – коэффициент Стьюдента; α – параметр, подлежащий определению с надежностью 0,95.

Значения параметров, не входящих в доверительный интервал, отбрасывали как содержащие ошибку. Необходимое число образцов для испытаний при условии обеспечения надежности 0,95 найдено по формуле:

$$n = 0,16V^2. \quad (2.22)$$

Коэффициент корреляции между параметрами определяли по формуле:

$$\lambda_{XY} = \frac{\sum_1^m X_i Y_i - m \bar{X} \bar{Y}}{(m-1) \sqrt{\frac{1}{m-1} \left(\sum X_i^2 - m \bar{x}^2 \right)} \sqrt{\frac{1}{m-1} \left(\sum Y_i^2 - m \bar{y}^2 \right)}}, \quad (2.23)$$

где X_i и Y_i – значения выборок; \bar{X} и \bar{Y} – средние значения; m – число опытов.

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

2.4. Выводы по главе

1. Поставлена основная цель, сформулированы задачи исследований диссертационной работы.
2. Рассмотрены основные характеристики и свойства материалов, использованных при проведении исследований.
3. В работе по изучению свойств эпоксидной смолы, каркасных композитов на её основе использовались следующие методы исследований: физико-механические, физико-химические, математические, биологические.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕТОНА И ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ПО НИМ В ЭКСПЛУАТИРУЕМЫХ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ СООРУЖЕНИЯХ И ОПЫТНЫХ ОБРАЗЦАХ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ В БЕРЕГОВОЙ ЗОНЕ ЧЕРНОГО МОРЯ

3.1. Исследование коррозии бетона железобетонных конструкций, эксплуатируемых в прибрежной зоне Черноморского побережья

В современном строительстве применяется более 4,5 млрд м³ в год бетона и железобетона. Как правило, железобетон используется в сооружениях и конструкциях, предназначенных для достаточно длительных сроков эксплуатации. Однако в ряде случаев эти конструкции оказываются недолговечными и выходят из строя через год и даже месяцы. Установлено, что разрушающему воздействию постоянно ухудшающейся окружающей среды подвергается до 75 % строительных конструкций [5, 6].

Повреждение конструкций в сооружениях в результате коррозии протекает тем быстрее и глубже, чем более агрессивна внешняя среда и чем менее учтены эти агрессивные воздействия при проектировании и эксплуатации сооружений на всем жизненном цикле конструкций [13].

Большое влияние на коррозионные повреждения железобетонных конструкций оказывает окружающая среда (вода, воздушная среда, грунтовые воды и присутствующие в них агрессивные вещества). Одним из основных факторов, негативно влияющих на исходные свойства бетона, является действие повышенных и пониженных климатических температур, ультрафиолетового облучения, попеременного замораживания и оттаивания. Такие воздействия особенно характерны для морских побережий, где наряду с этим конструкции подвержены воздействию морской воды и солевого тумана [26, 27, 60].

Бетонные и железобетонные конструкции в прибрежных зонах подвержены различным агрессивным воздействиям [122]: выщелачивающему действию пресной воды, что вызывает быструю коррозию арматуры; химическому воздействию солей, содержащихся в морских водах, депассивирующему действию хлоридов на стальную арматуру; карбонизации бетона углекислым газом воздуха; замораживанию и оттаиванию; воздействию живых организмов; периодическому увлажнению и высушиванию; механическому воздействию (истирание льдом, истирающее действие гальки в зоне прибоя). Обследование гидротехнических сооружений в пресных водах показали, что процесс выщелачивания бетона марок *W6* и более протекает достаточно медленно, за 50 – 70 лет эксплуатации глубина повреждения плотного бетона от выщелачивания составляет 5 – 10 мм [64].

Обследования показывают, что наиболее опасно для железобетонных конструкций действие морских вод в зоне выше уровня моря. Систематическое увлажнение бетона морской водой и высушивание приводит к быстрому наполнению в защитном слое хлоридов до содержания, вызывающего депассивацию стальной арматуры и развитие коррозии со снижением сечения арматуры и разрушением защитного слоя. Проведены исследования по установлению физико-химических и химико-биологических процессов, происходящих в бетоне эксплуатируемых в прибрежной зоне Черноморского побережья.

В обзорной главе показано, что в теплых и влажных климатических условиях происходит усиление процессов биоповреждений железобетонных конструкций. Выполнены исследования по установлению видового состава микроорганизмов на поверхности эксплуатируемых на побережье Черного моря конструкций и физико-механических свойств бетона. Во-первых, задача состояла в сравнении показателей изделий, обращенных в сторону моря и с обратной стороны, находящихся от берега моря на расстоянии от 15 до 75 м. Во-вторых, сравнивались характеристики свойств железобетонного сооружения (пирса) по его высотным отметкам: ниже на 1 метр уровня поверхности воды, на уровне гладкой поверхности воды и на высоте 2 метра над уровнем поверхности воды. Срок эксплуатации

причала (железобетонного пирса) составляет более 65 лет, а железобетонного забора более 30 лет. За это время каких-либо ремонтов элементов конструкций не производилось. Видовой состав микроорганизмов установленный по методике, приведенной в главе 2 приведен в таблицах 3.1 и 3.2.

Таблица 3.1 – Видовой состав микроорганизмов на поверхности заборных железобетонных конструкций в прибрежной зоне Черноморского побережья 15.09.2014

Расположение образцов конструкции	Видовой состав микроорганизмов на конструкциях, расположенных от моря		
	15 м	50 м	75 м
Со стороны моря	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Penicillium nigricans</i>	<i>Aspergillus clavatus</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Penicillium variabile</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Fusarium avenaceum</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Aspergillus oryzae</i>	<i>Aspergillus niger</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Alternaria alternata</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Penicillium variabile</i>
С обратной стороны моря	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Alternaria alternata</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Penicillium variabile</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i> <i>Penicillium variabile</i> <i>Penicillium nigricans</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Alternaria brassicae</i>	<i>Aspergillus niger</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Alternaria alternata</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Penicillium variabile</i>

Как видно из таблицы, наибольшее количество микроорганизмов выявлено на образцах, взятых с железобетонных конструкций на расстоянии более 50 и 75 метров. На образцах, взятых в 15 метрах от моря выявлены следующие виды микроорганизмов: *Cladosporium elatum*, *Alternaria brassicae*, *Fusarium moniliforme*, *Penicillium nigricans*. На расстоянии 50 метров появились новые микроорганизмы: *Aspergillus clavatus*, *Penicillium variabile*, *Cladosporium herbarum*, *Fusarium avenaceum*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*. На расстоянии 75 метров количество

микроорганизмов несколько уменьшилось, исчезли виды: *Aspergillus clavatus*, *Fusarium avenaceum*.

Таблица 3.2 – Видовой состав микроорганизмов на поверхности бетона железобетонного сооружения по его высоте в прибрежной зоне Черноморского побережья 15.09.2014

Тип сооружения	Видовой состав микроорганизмов по высоте сооружения		
	На высоте 2 м над уровнем моря	На уровне поверхности воды	На глубине 1 м
Бетонный пирс	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Aspergillus niger</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Aspergillus oryzae</i> <i>Fusarium moniliforme</i>	<i>Aspergillus niger</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Cladosporium elatum</i>

Как видно из таблицы, наибольшее количество микроорганизмов выявлено на уровне поверхности воды и на высоте 2 метра от поверхности воды, а на глубине около 1 м количественный состав микроорганизмов уменьшился в 2 раза. На образцах, взятых на высоте 2 метра над уровнем моря, выявлены следующие виды микроорганизмов: *Fusarium moniliforme*, *Alternaria brassicae*, *Cladosporium elatum*, *Chaetomium dolichotrichum*, *Penicillium chrysogenum*. На уровне моря появились следующие виды микроорганизмов: *Aspergillus niger*, *Cladosporium herbarum*, *Aspergillus oryzae*. Исчезли: *Chaetomium dolichotrichum*, *Penicillium chrysogenum*. На глубине 1 метр были выявлены: *Aspergillus niger*, *Fusarium moniliforme*, *Cladosporium elatum*.

На втором этапе проведены физико-химические исследования цементного камня в эксплуатируемых железобетонных конструкциях. Рентгенограммы проб цементного камня, взятых с различных участков заборных элементов и конструкций пирса приведены на рисунках (рисунки 3.1–3.5).

Sample ID: Zabor c moria 1, Sample name: Zabor c moria 1, Temp: 25.0°C
 Date: 09/24/16 17:34 Step : 0.020° Integration Time: 0.600 sec
 Range: 4.000 - 70.000° Cont. Scan Rate: 2.000 [°/min]

Vert. Scale Unit: [CPS]
 Horz. Scale Unit: [deg]

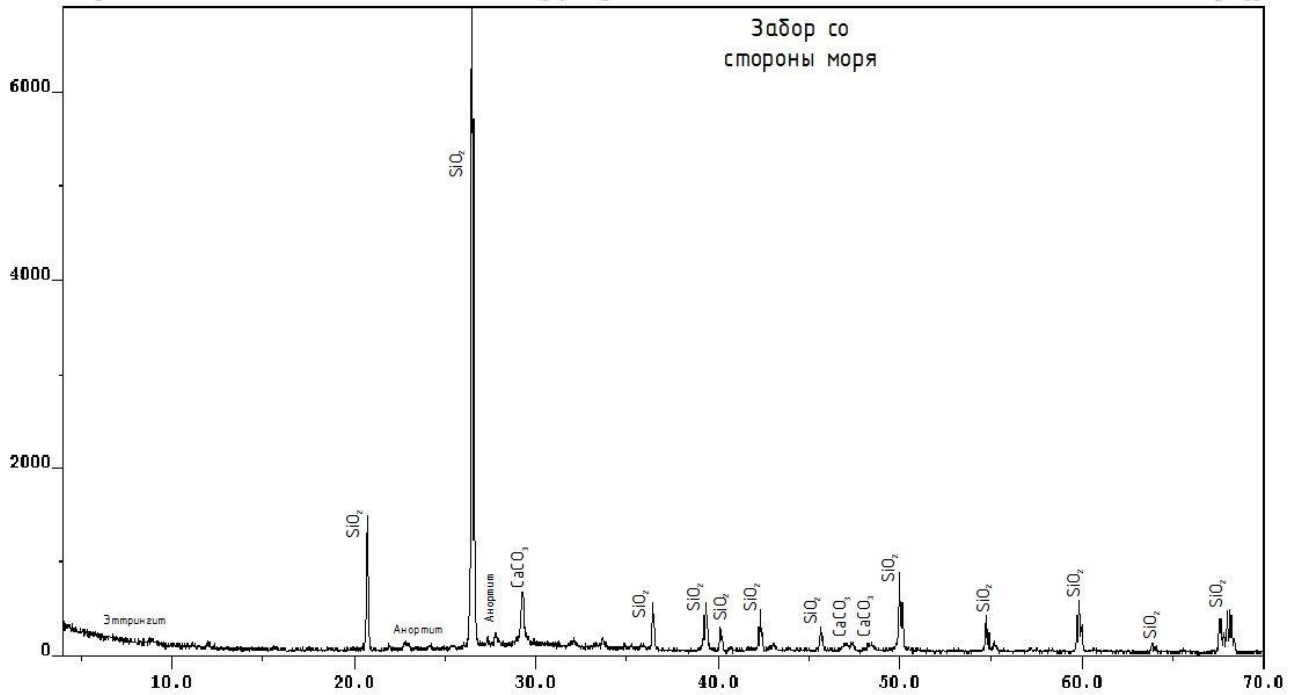


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма цементного камня, взятого со стороны моря с забора

Sample ID: Zabor ot moria 1, Sample name: Zabor ot moria 1, Temp: 25.0°C
 Date: 09/24/16 13:55 Step : 0.020° Integration Time: 0.600 sec
 Range: 4.000 - 70.000° Cont. Scan Rate: 2.000 [°/min]

Vert. Scale Unit: [CPS]
 Horz. Scale Unit: [deg]

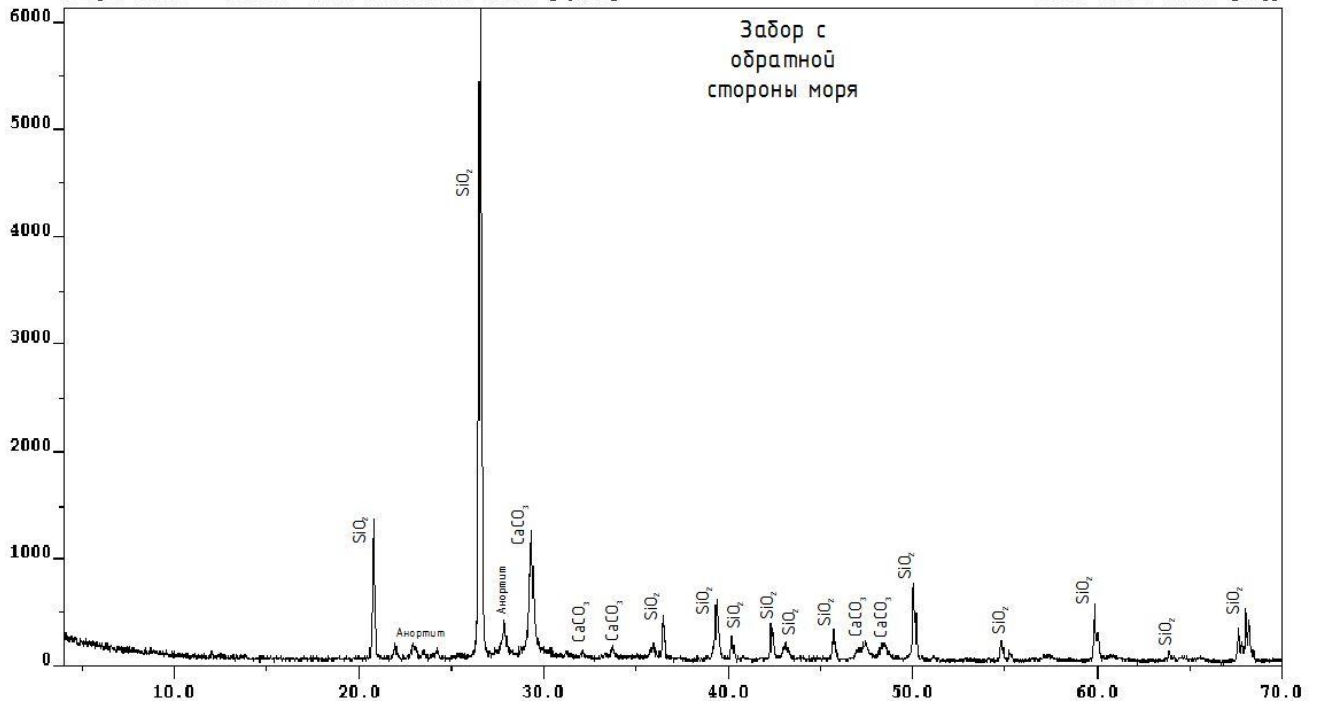


Рисунок 3.2 – Дифрактограмма цементного камня,
взятого с обратной стороны моря с забора

Sample ID: Низ пирса под водой 3, Sample name: Низ пирса под водой_3, Temp: 25.0°C
 Date: 09/24/16 15:36 Step : 0.020° Integration Time: 0.600 sec
 Range: 4.000 - 70.000° Cont. Scan Rate: 2.000 [°/min]

Vert. Scale Unit: [CPS]
 Horz. Scale Unit: [deg]

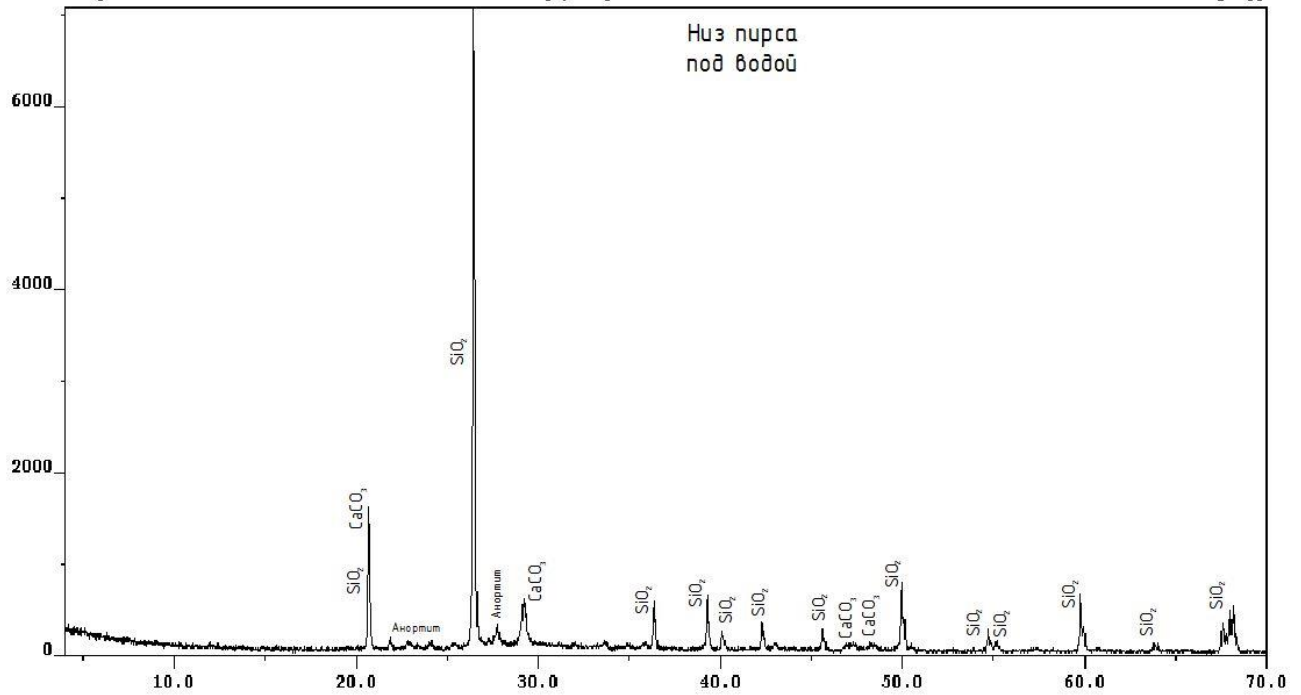


Рисунок 3.3 – Дифрактограмма цементного камня,
 низ пирса под водой

Sample ID: Середина пирса 2, Sample name: Середина пирса 2, Temp: 25.0°C
 Date: 09/24/16 18:08 Step : 0.020° Integration Time: 0.600 sec
 Range: 4.000 - 70.000° Cont. Scan Rate: 2.000 [°/min]

Vert. Scale Unit: [CPS]
 Horz. Scale Unit: [deg]

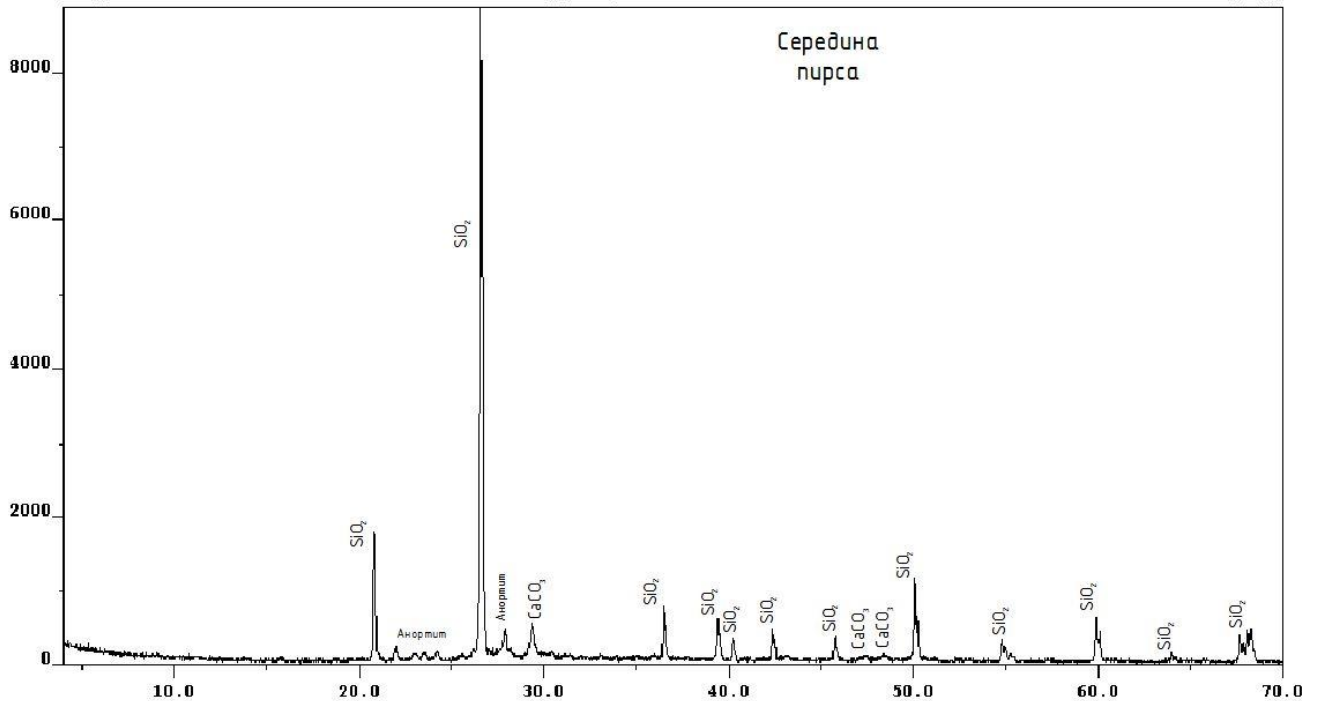


Рисунок 3.4 – Дифрактограмма цементного камня,
 середина пирса на уровне воды

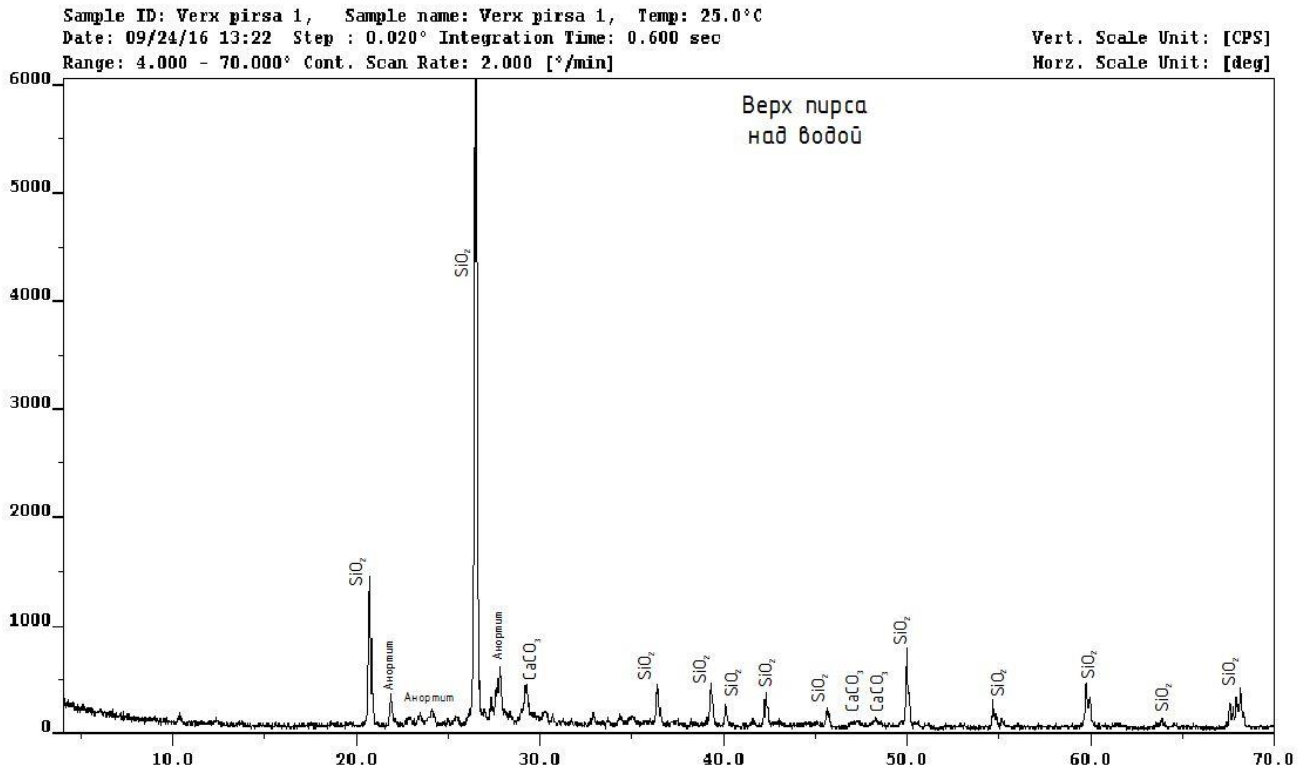


Рисунок 3.5 – Дифрактограмма цементного камня,
верх пирса

С целью определения влияния агрессивных климатических факторов прибрежной зоны Черноморского побережья на бетонные сооружения нами был проведен рентгенофазовый анализ проб бетонов, изъятых с пирсов (0,5 м над водой, на уровне поверхности моря и 0,5 м под водой) и ограждающих прибрежных сооружений (со стороны моря и с обратной стороны моря).

Качественный анализ дифрактограмм образцов бетонов, показал, что в их составе, в основном, идентифицированы следующие минералы:

SiO_2 с d =[4,255; 3,343; 2,457; 2,281; ...; 1,818; ...; 1,542; ...];

CaCO_3 с d =[...; 3,036; ...; 2,285; 2,094; ...; 1,912; 1,875; ...];

$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ с d =[...; 4,039; ...; 3,261; 3,210; 3,194; 3,180; 3,122; ...].

В результате проведенного анализа дифрактограмм проб бетонов, изъятых с пирсов, были выявлено, что интенсивность пиков, относящихся к кварцу (SiO_2) и анортиту ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) уменьшается в следующей последовательности: проба на

уровне поверхности моря; проба на уровне 0,5 м под водой и проба на уровне 0,5 м над водой. Все говорит о наибольшей степени вымывания связующей составляющей у бетонов на уровне поверхности моря, т.к. на данный слой композита действует попеременно химическое и физическое воздействие морской воды, карбонизация и т.д. Бетон под водой корродирует в основном только от химического воздействия морской воды. Карбонизации в большей степени подвергся слой бетона выше поверхности моря.

В результате проведенного анализа дифрактограмм проб бетонов, изъятых с ограждающих прибрежных сооружений, было выявлено, что со стороны моря отмечено в большей степени вымывание связующей составляющей бетонов. Бетоны сооружений с обратной стороны моря отличаются сильной карбонизацией.

3.2. Исследование свойств бетона конструкций, экспонированных в прибрежной зоне Черного моря

На побережье Черного моря проведена оценка изменения физико-механических свойств бетона на поверхности различных видов железобетонных конструкций. Строительные конструкции испытываются в Геленджикском центре климатических исследований. Номенклатура исследуемых конструкций приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Номенклатура испытываемых железобетонных изделий

№ п/п	Тип изделия	Маркировка	Класс бетона в конструкции
1	Плита перекрытия	ПК 30.12–8 №678	B20
2		ПК 30.12–8 №676	B20
3	Лестничный марш	ЛМ 27.11.14–4 №1	B25
4		ЛМ 27.11.14–4 №2	B25
5	Перемычка ж/б	2ПБ 27–3 №1	B20
6		2ПБ 27–3 №2	B20
7	Фундаментный блок	ФБС 12.3.6 №1	B15
8		ФБС 12.3.6 №2	B15

В качестве исследуемых свойств рассматривали: изменение скорости прохождения ультразвука и прочности бетона железобетонной конструкции.

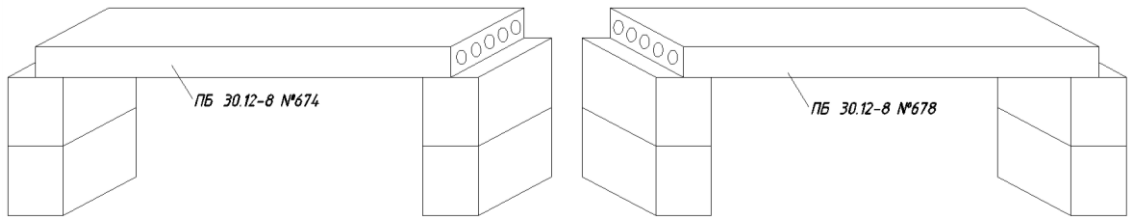
Для оценки изменения свойств железобетонных изделий и конструкций в условиях испытания в воздушной среде под навесом и на открытой площадке были рассчитаны коэффициенты стойкости по следующей формуле:

$$K = \frac{y_t}{y_0}, \quad (3.1)$$

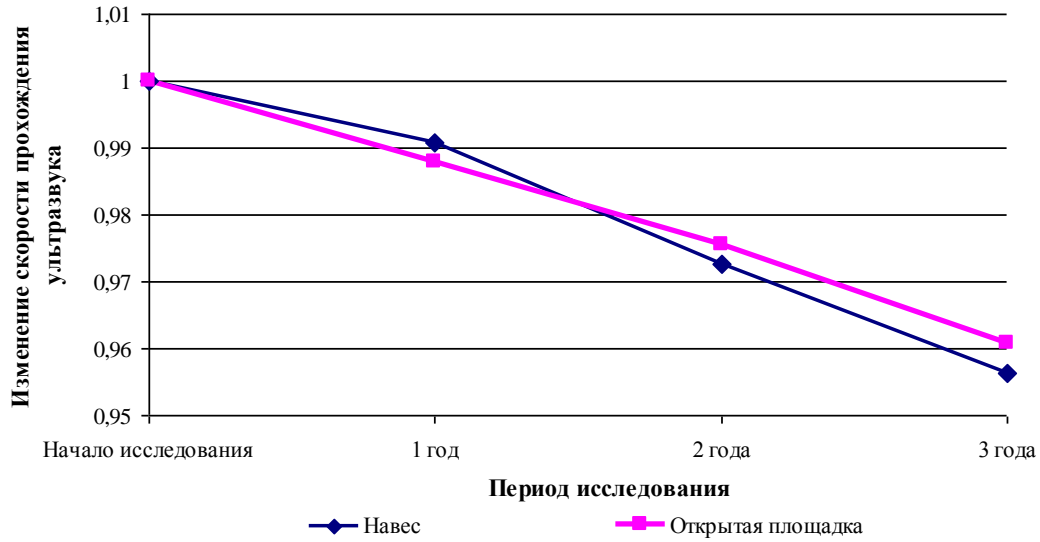
где y_0 – значение исследуемого показателя в начале исследования; y_t – значение исследуемого показателя через промежуток времени t , мес.

Из рисунка 3.6 (б) видно, что скорость прохождения ультразвука через фрагмент железобетонной конструкции типа ПК 30.12–8 №678 на протяжении всего периода исследования постепенно снижается. Через год нахождения конструкции под навесом, исследуемый показатель снизился в среднем на 0,92%, а на открытой площадке – на 1,22%. Через два года экспонирования бетон железобетонной конструкции показал снижение скорости прохождения ультразвука на 2,74% под навесом и на 2,45% на открытой площадке по сравнению с первоначальными значениями показателей. В целом за весь период исследования у железобетонной конструкции ПК 30.12–8 №678 расположенной под навесом и на открытой площадке скорость прохождения ультразвука снизилась на 4,38% и 3,91% соответственно.

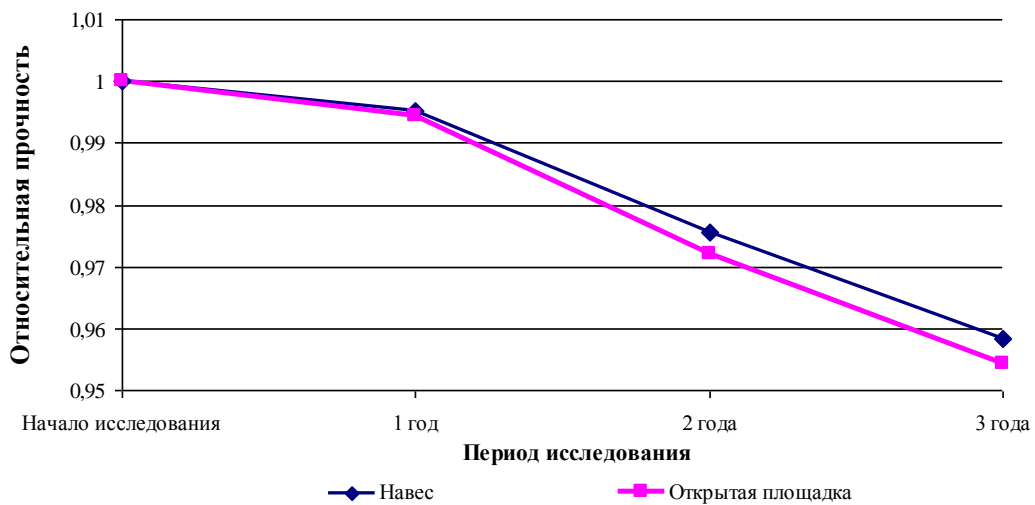
Из рисунка 3.6 (в) видно, что прочность железобетонной конструкции ПК 30.12–8 №678, выдержанной на протяжении трех лет под навесом и на открытой площадке, также снизилась. В течение первого года исследуемый показатель снизился в среднем на 0,48% при хранении под навесом и 0,56% – на открытой площадке. Через два года снижение прочности по сравнению с первоначальными данными составило 2,44% и 2,79% соответственно. В целом за весь период исследования прочность железобетонной конструкции ПК 30.12–8 №678 находящейся под навесом снизилась на 4,16%, а на открытой площадке – на 4,58%.



а)



б)



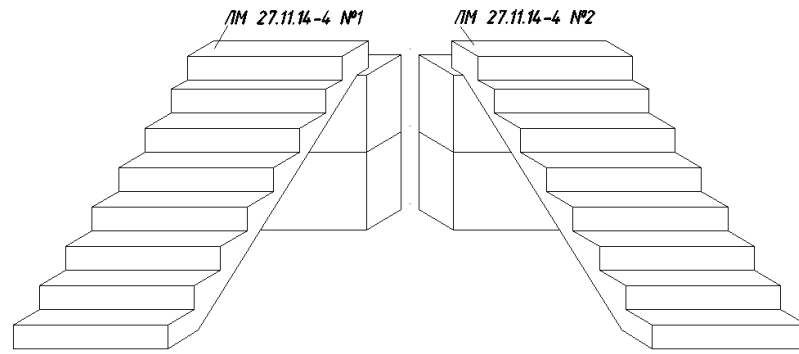
в)

- Рисунок 3.6 – Плиты перекрытия: а) Расположение плит перекрытий;
 б) Изменение скорости прохождения ультразвука через фрагмент железобетонной конструкции марки ПК 30.12–8 №678 в зависимости от длительности и условий испытания;
 в) Изменение прочности железобетонной конструкции ПК 30.12–8 №678 в зависимости от условий хранения

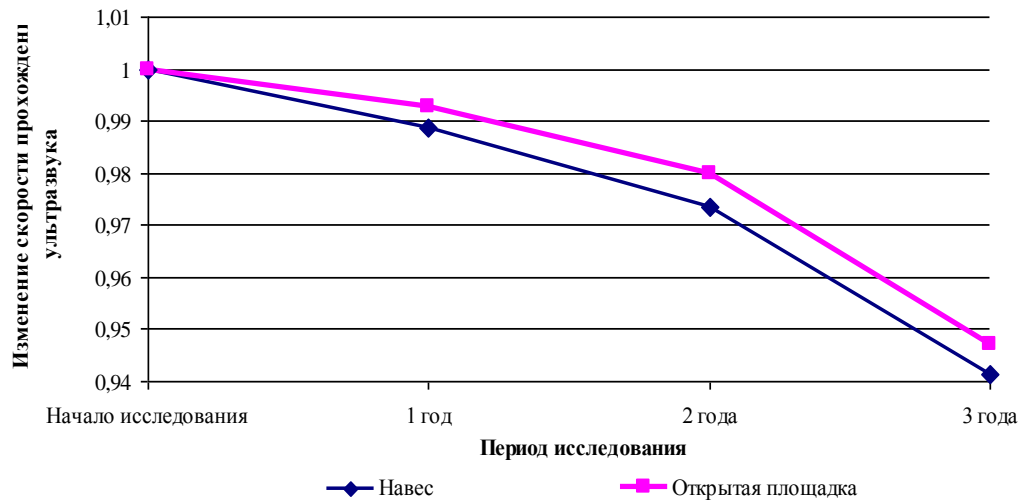
Как видно на рисунке 3.7 (б), скорость прохождения ультразвука в железобетонной конструкции ЛМ 27.11.14–4 №1 за период исследования снизилась как при хранении под навесом так и на открытой площадке. При этом под навесом снижение исследуемого показателя происходило несколько быстрее. Так, через один год хранения скорость прохождения ультразвука у конструкции, находившейся под навесом, снизилась в среднем на 1,12%, а у конструкции на открытой площадке – на 0,73%. Через два года проведения исследования данный показатель снизился на 2,66% под навесом, и на 2% на открытой площадке по сравнению с первоначальными значениями. В целом за весь период исследования у железобетонной конструкции ЛМ 27.11.14–4 №1 скорость прохождения ультразвука в условиях нахождения под навесом снизилась на 5,86%, а на открытой площадке – на 5,28%.

Из рисунка 3.7 (в) видно, что прочность железобетонной конструкции ЛМ 27.11.14–4 №1 снизилась независимо от места экспонирования. При этом в течение первого года исследования данный показатель снизился в среднем на 0,51% и под навесом и на открытой площадке. Через два года прочность конструкции под навесом снизилась значительно больше, чем на открытой площадке (на 3,49% и 2,72% соответственно, по сравнению с первоначальными значениями исследуемого показателя). Через три года снижение, по сравнению с данными на начало исследования, уже составило 8,2% у конструкции, расположенной под навесом, и 6,24% – на открытой площадке. Таким образом, за последний год прочность снизилась на 4,88% и 3,62% соответственно.

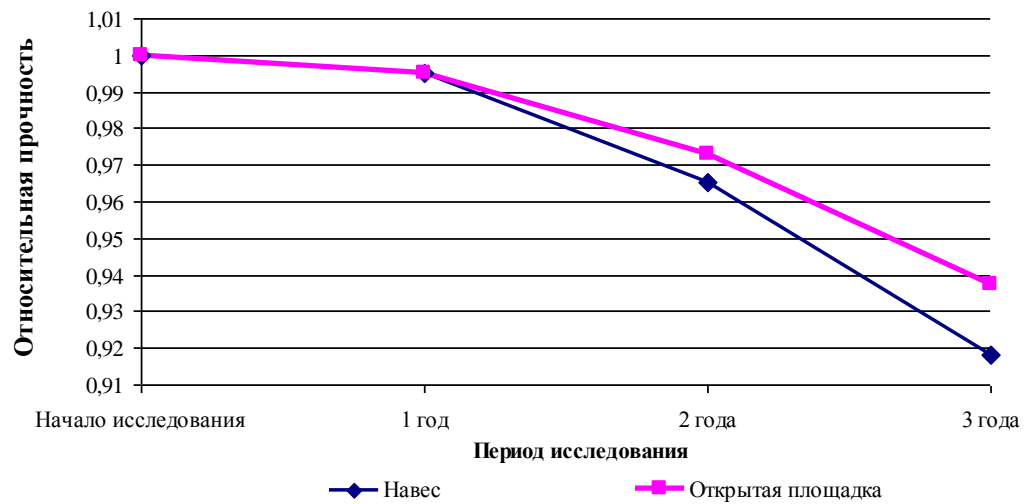
Из рисунка 3.8 (б) видно, что на протяжении всего периода исследования в условиях экспонирования железобетонного изделия 2ПБ 27–3 №1 под навесом и на открытой площадке исследуемый показатель снизился. За первый год исследования у изделия, размещенного под навесом, скорость прохождения ультразвука снизилась в среднем на 0,83% , а на открытой площадке – на 0,94%. Через два года снижение составило 2,55% и 2,99% соответственно. Через три года по сравнению с первоначальными данными снижение исследуемого показателя составило 6,83% у изделия, расположенного под навесом и 6,03% – на открытой площадке.



а)

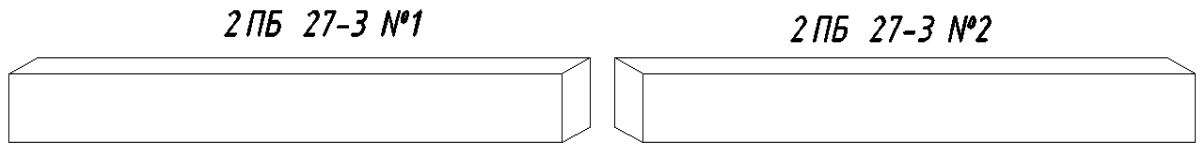


б)

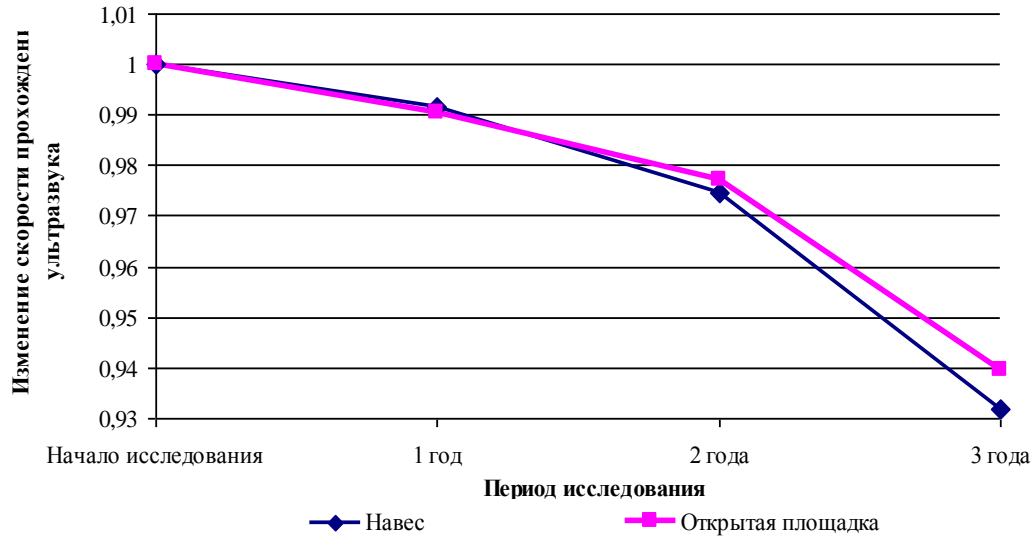


в)

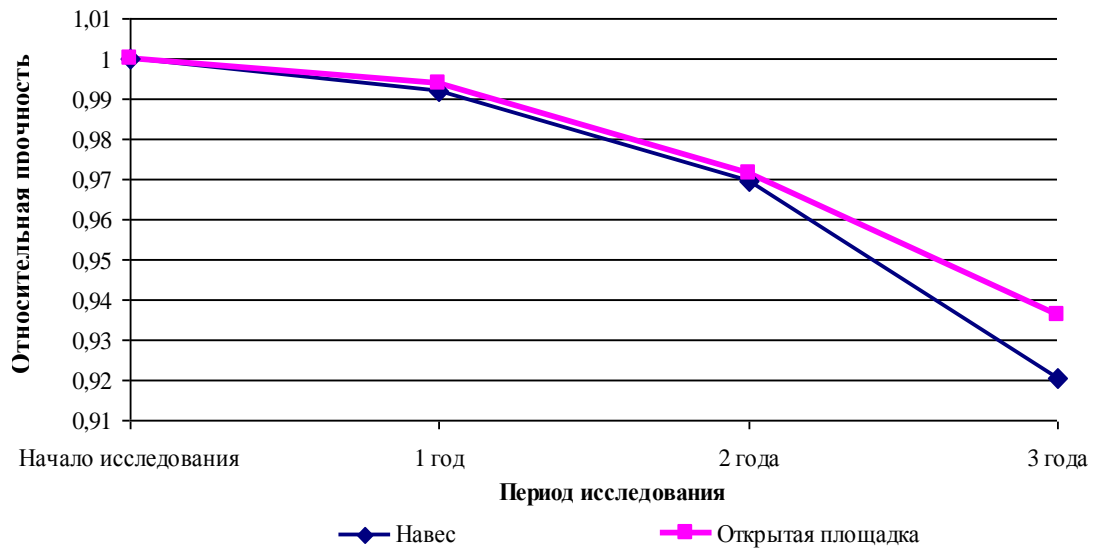
- Рисунок 3.7 – Лестничные марши: а) Расположение лестничных маршей;
 б) Изменение скорости прохождения ультразвука у железобетонной конструкции ЛМ 27.11.14–4 №1 в зависимости от условий хранения;
 в) Изменение прочности железобетонной конструкции ЛМ 27.11.14–4 №1 в зависимости от условий хранения



а)



б)



в)

Рисунок 3.8 – Перемычки: а) Расположение перемычек;
 б) Изменение скорости прохождения ультразвука у железобетонного изделия 2ПБ 27-3 №1 в зависимости от условий хранения;
 в) Изменение прочности железобетонного изделия 2ПБ 27-3 №1 в зависимости от условий хранения

Прочность железобетонного изделия 2ПБ 27–3 №1 в обоих случаях размещения так же снизилась (рисунок 3.8 (в)). В течение первого года исследование изделие под навесом показало снижение прочности в среднем на 0,8%, а на открытой площадке – 0,64%. Через два года по сравнению с первоначальными данными исследуемый показатель снизился на 3,05% под навесом и на 2,86% на открытой площадке. В целом за период исследования снижение прочности составило 7,95% и 6,38% соответственно. При этом за последний год прочность у изделия, расположенного под навесом, снизилась на 5,06%, а на открытой площадке – 3,63%.

Из рисунка 3.9 (б) видно, что у железобетонного изделия ФБС 12.3.6 №4 в течение всего периода исследования наблюдается снижение скорости прохождения ультразвука. За первый год исследования данное снижение составило в среднем 0,84% у изделия, размещенного под навесом, и 0,94% у изделия на открытой площадке. Через два года снижение исследуемого показателя составило 2,95% и 2,82% соответственно. За весь период исследования скорость прохождения ультразвука снизилась на 5,89% у изделия, расположенного под навесом, и на 6,03% у изделия на открытой площадке. В целом, как видно из рис. 3.7, снижение исследуемого показателя у железобетонного изделия ФБС 12.3.6 №4 происходило практически одинаково, не зависимо от условий хранения.

На рисунке 3.9 (в) видно, что прочность железобетонного изделия ФБС 12.3.6 №4 на протяжении периода исследования так же снижалась. За первый год данный показатель снизился на 0,42% у изделия под навесом и на 0,43% у изделия на открытой площадке. Через два года прочность снизилась на 2,5% и 2,86% соответственно, по сравнению с первоначальными данными. Через три года снижение уже составило 7,36% у изделия под навесом и 9,96% – на открытой площадке. В среднем за последний год исследования прочность у ФБС 12.3.6 №4, расположенной под навесом, снизилась на 4,99%, а на открытой площадке – на 7,31%.

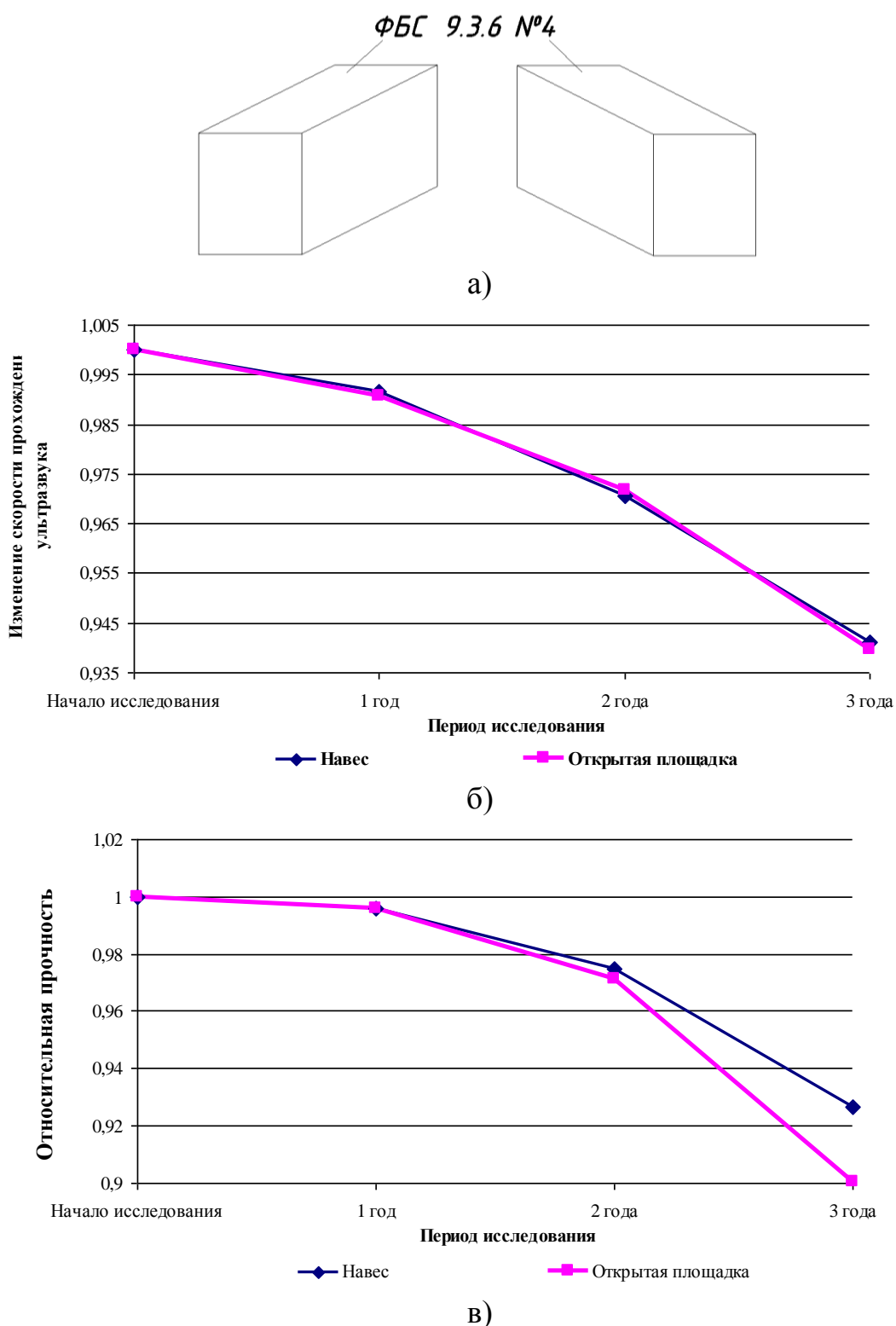


Рисунок 3.9 – Фундаментные блоки: а) Расположение фундаментных блоков;
 б) Изменение скорости прохождения ультразвука у железобетонного изделия ФБС 12.3.6 №4
 в зависимости от условий хранения;
 в) Изменение скорости прохождения ультразвука у железобетонного изделия ФБС 12.3.6 №4
 в зависимости от условий хранения

Из полученных результатов видно, что независимо от условий испытания железобетонных изделий и конструкций скорость прохождения ультразвука и их прочность снизились. В среднем снижение скорости прохождения ультразвука по всем исследуемым изделиям и конструкциям в течение первого года исследования было около 1%, через два года – от 2% до 3%, а вот через три года наибольшее снижение показало железобетонного изделия 2ПБ 27–3 №1 – около 4%, а наименьшее, в границах 1,5–1,7%, железобетонная конструкция ПБ 30,12–8 №678. Прочность железобетонных конструкций и изделий по истечении первого года исследования в среднем снизилась на 0,5%, через два года – от 2,5% до 3,5%. Через три года разброс в процентах снижения исследуемого показателя был уже значителен. Так у железобетонной конструкции ПБ 30,12–8 №678 за три года произошло наименьшее снижение прочности – 4–4,5%. А вот у остальных железобетонных изделий и конструкций снижение прочности уже варьируется в границах 6–9%.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод: снижение прочности в течение первого года исследования у всех образцов, размещенных как под навесом, так и на открытой площадке, происходило практически на одном уровне. Однако с увеличением периода исследования снижение значений исследуемых показателей имеет больший интервал, как в зависимости от условий размещения, так и от вида железобетонных изделий и конструкций.

3.3. Исследование изменения свойств полимерных покрытий, нанесенных по поверхностям опытных образцов железобетонных конструкций

За последние годы проблеме долговечности конструкций и сооружений из бетона и железобетона уделяется все большее внимание. По данным [27], примерно 75 % строительных конструкций в мировой практике подвержено разрушающему воздействию агрессивных сред. Основными путями повышения долго-

вечности бетонных и железобетонных конструкций при воздействии различных агрессивных сред являются создание плотного бетона и их защита специальными покрытиями [33].

Следует отметить, что как отечественными, так и зарубежными специалистами не достаточно полно изучена стойкость полимерных покрытий в условиях воздействия климатических факторов.

Рассматривались полимерные покрытия на основе эпоксидных связующих, которые наносились на фундаментные блоки в ясную погоду летнего периода. Покрытия наносились в соответствии с общепринятой технологией, включающей подготовку бетонной поверхности, грунтование поверхности и нанесение самого покрытия. Составы использованных полимерных материалов приведены в таблице.

Таблица 3.4 – Составы полимерных композиций

Компоненты	Содержание массовых частей в составах				
	Грунтовка	Покрытия			
		1	2	3	4
Эпоксидная смола	100	100	100	100	100
Отвердитель – Полиэтиленполиамин	10	10	–	–	–
Отвердитель – Аминофенольный	–	–	25	–	–
Пигмент (синий – синтетический)	–	–	–	2	–
Пигмент (оранжевый – свинцовый крон)	–	–	–	–	2

Эксплуатационными условиями изделий с покрытиями в одном случае являлась открытая площадка, где изделия находились под воздействием ультрафиолетового облучения, солевого тумана и повышенной влажности. Во втором случае изделия выдерживались под навесом, где исключалось прямое воздействие солнечных лучей. При этом покрытия исполнялись по разным сторонам блока для оценки деградационных процессов в покрытиях в зависимости от их ориентации по сторонам света.

Для характеристики стойкости видов полимерных покрытий в зависимости от направления расположения в пространстве и условий выдерживания были рассчитаны коэффициенты стойкости по формуле:

$$K = \frac{y_t}{y_0}, \quad (3.2)$$

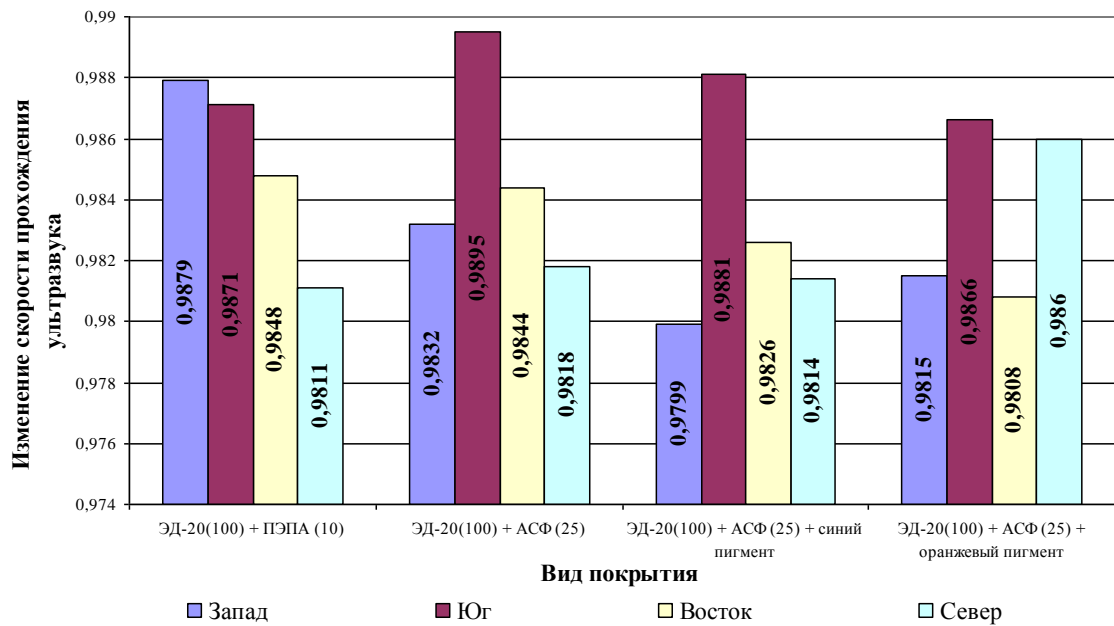
где y_0 – значение исследуемого показателя в начале исследования; y_t – значение исследуемого показателя через промежуток времени t , мес.

На основе полученных результатов исследования скорости прохождения ультразвука (м/с) и прочности (МПа) по четырем видам полимерных покрытий по различным направлениям расположения в пространстве в условиях выдерживания под навесом и на открытой площадке в течение трех лет были рассчитаны коэффициенты стойкости, характеризующие изменение исследуемых показателей.

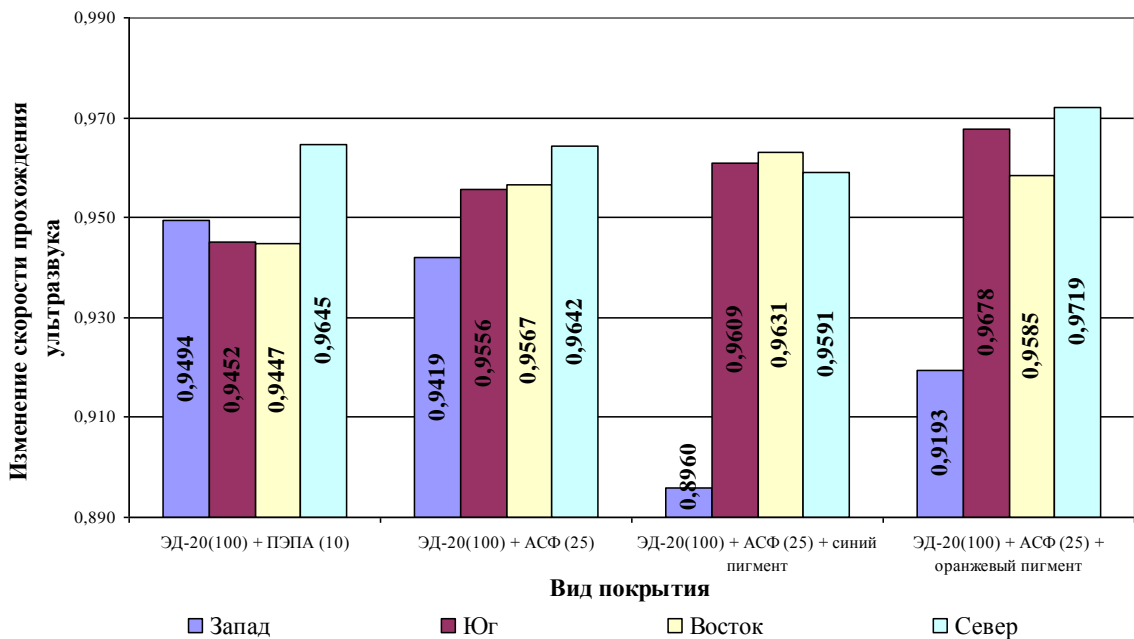
Из рисунка 3.10 видно, что за исследуемый период скорость прохождения ультразвука по всем видам полимерных покрытий, выдержанным под навесом, снизилась. Наибольшее снижение исследуемого показателя произошло у покрытия *ЭД-20(100)+АСФ(25)+синий пигмент*, которое было нанесено на сторону изделия, расположенную на запад. Это объясняется тем, что данная сторона изделия была обращена в сторону морского побережья. Так, через один год выдерживания снижение исследуемого показателя составило 2,1%, а через два года уже составляло 10,4%. В течение первого года исследования наименьшее снижение на 1,05% показало покрытие *ЭД-20(100)+АСФ(25)* с южной стороны. Но через три года наименьшее снижение скорости прохождения ультразвука было у покрытия *ЭД-20(100)+АСФ(25)+оранжевый пигмент*, нанесенного на серверную сторону изделия и составило 2,81% от первоначального значения.

В целом за первый год исследования полимерное покрытие *ЭД-20(100)+ПЭПА(10)* показало наименьшее снижение исследуемого показателя на западной стороне, а наибольшее – на северной стороне (1,21% и 1,89% соответственно). Остальные три вида полимерных покрытий показали наименьшее снижение с южной стороны на 1,05%, 1,19% и 1,34% соответственно. Наибольшее снижение исследуемого показателя у покрытия *ЭД-20(100)+АСФ(25)* произошло с северной стороны на 1,82%, у покрытия *ЭД-20(100)+АСФ(25)+синий пигмент* - с

западной стороны на 2,01%, а у покрытия ЭД-20(100)+АСФ(25)+ *оранжевый пигмент* – с восточной стороны на 1,92%.



а)



б)

Рисунок 3.10 – Изменение скорости прохождения ультразвука в зависимости от вида покрытия и направления расположения в пространстве (под навесом) (а – в течение одного года; б – в течение трех лет)

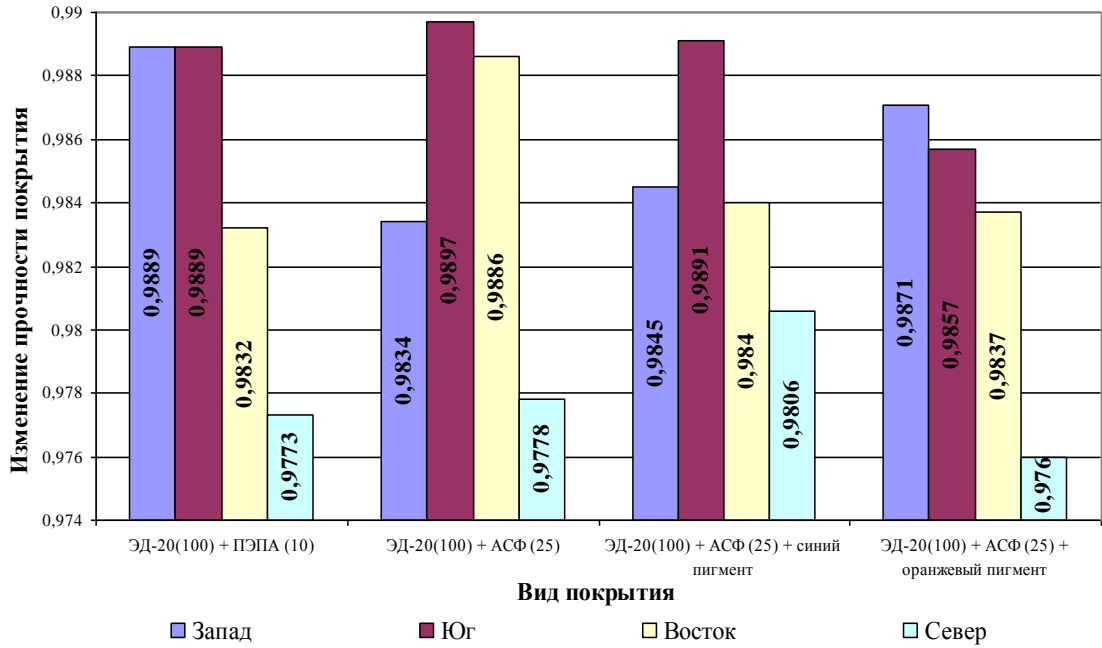
За три года исследования ситуация несколько изменилась. У трех видов покрытий наименьшее снижение исследуемого показателя произошло с северной

стороны, за исключением покрытия ЭД-20(100) + АСФ (25) + *синий пигмент*. В численном выражении наименьшее снижение составило 3,55%, 3,58%, 3,69% и 2,81% соответственно. Наибольшее снижение скорости прохождения ультразвука у покрытия ЭД-20(100) + ПЭПА (10) и составило 5,53%. У остальных покрытий наибольшее снижение прошло с западной стороны и составило 5,81%, 10,4% и 8,07% соответственно.

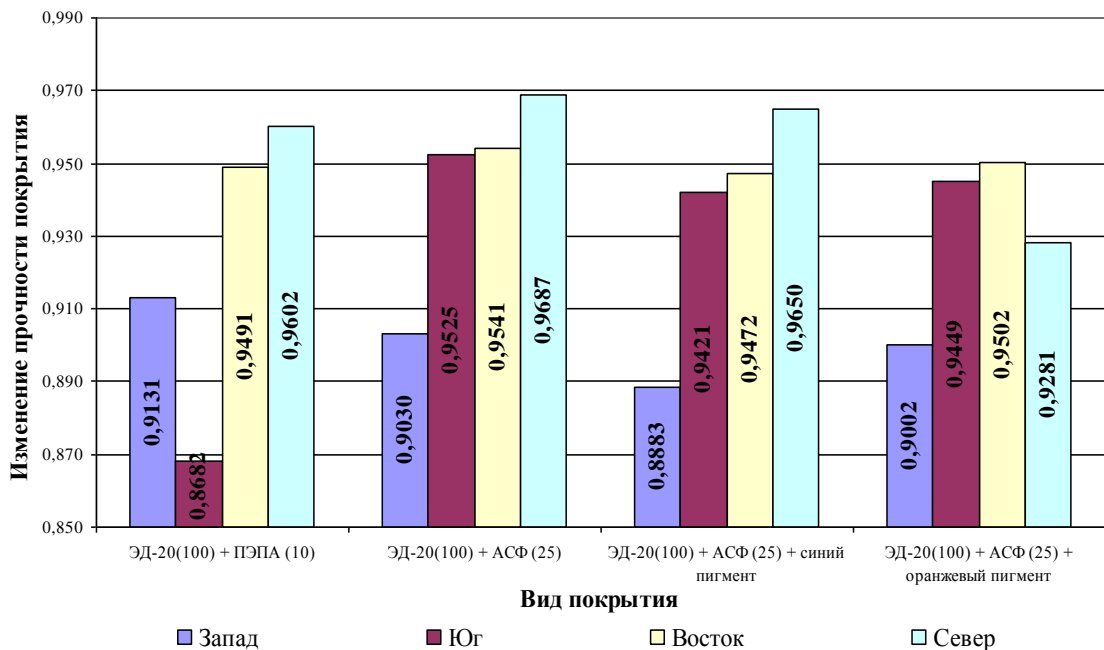
Из рисунка 3.11 видно, что за исследуемый период в условиях выдерживания под навесом прочность покрытия по всем видам так же снизилась. В течение первого года исследования наибольшее снижение на 2,4% произошло у покрытия ЭД-20(100)+АСФ(25)+*оранжевый пигмент* на северной стороне изделия. Наименьшее снижение на 1,03% показало покрытие ЭД-20(100)+АСФ(25) с южной стороны. Через три года наибольшее снижение прочности произошло у покрытия ЭД-20(100) + ПЭПА (10), нанесенного на южную сторону изделия и составило 13,18%. Наименьшее снижение показало покрытие ЭД-20(100) + АСФ (25) с северной стороны – 3,13%.

В течение первого года исследования все полимерные покрытия на стороне изделия, расположенной на север, показали наибольшее снижение исследуемого показателя (2,27%, 2,22%, 1,94% и 2,4% соответственно). Покрытие ЭД-20(100)+ПЭПА(10) показало наименьшее снижение прочности на 1,11% с западной и южной стороны. У покрытия ЭД-20(100)+АСФ(25) и ЭД-20(100)+АСФ(25)+*синий пигмент* наименьшее снижение прочности произошло с южной стороны (на 1,03% и 1,09% соответственно). У покрытия ЭД-20(100)+АСФ(25)+*оранжевый пигмент* исследуемый показатель показал наименьшее снижение на 1,29% с западной стороны.

Через три года исследования в условиях выдерживания образцов под навесом, как и в случае с изменением скорости прохождения ультразвука, ситуация с изменением прочности так же изменилась. Наименьшее снижение прочности три из четырех видов показали покрытия, нанесенные на северную сторону изделия. Данное снижение составило 3,98%, 3,13% и 3,5% соответственно.



а)



б)

Рисунок 3.11 – Изменение прочности покрытия в зависимости от его вида и направления расположения в пространстве (под навесом)
(а – в течение одного года; б – в течение трех лет)

Покрытие ЭД-20(100) + АСФ (25) + оранжевый пигмент наименьшее снижение показало с восточной стороны – 4,98%. Наибольшее снижение прочности, так же как и в случае со скоростью прохождения ультразвука, произошло с запад-

ной стороны у трех из четырех видов покрытий (9,7%, 11,17% и 9,98% соответственно). Только покрытие ЭД-20(100) + ПЭПА (10) наибольшее снижение показало с южной стороны - 13,38%.

Если рассматривать ситуацию изменения стойкости покрытий на протяжении всего периода исследования в условиях выдерживания под навесом, то все полимерные покрытия на стороне изделия, направленной на север в краткосрочном периоде (один год) оказались наименее стойкими, но в более долгий срок стойкость в данной зоне расположения в пространстве оказалась наилучшей.

Как видно из рисунка 3.12, скорость прохождения ультразвука за исследуемый период по всем видам исследуемых покрытий в условиях выдерживания на открытой площадке снизилась. В течение первого года исследования наименьшее снижение исследуемого показателя показали покрытия ЭД-20(100)+АСФ(25)+синий пигмент и ЭД-20(100)+АСФ(25)+оранжевый пигмент (0,94% и 0,92% соответственно), расположенные на северо-восточной стороне изделия. Наибольшее снижение показали покрытия ЭД-20(100)+АСФ(25) и ЭД-20(100)+АСФ(25) (1,84% и 1,87% соответственно), расположенные на юго-восточной стороне. Через три года наименьшее снижение исследуемого показателя наблюдается у покрытия ЭД-20(100) + АСФ(25), расположенного на юго-восточной стороне изделия (3,89%), а наибольшее – у покрытия ЭД-20(100) + АСФ (25) + оранжевый пигмент, расположенного также на юго-восточной стороне (7,89%).

За первый год исследования полимерное покрытие ЭД-20(100)+ПЭПА(10) показало наименьшее снижение исследуемого показателя на 1,2% с юго-западной стороны, а наибольшее 1,63% - с юго-восточной стороны. Наименьшее снижение скорости прохождения ультразвука на 1,32% покрытие ЭД-20(100)+АСФ(25) показало со стороны изделия, расположенной на северо-восток. Наибольшее снижение исследуемого показателя на 1,87% покрытие ЭД-20(100)+АСФ(25)+синий пигмент показало на юго-восточной стороне, а покрытие ЭД-20(100)+АСФ(25)+оранжевый пигмент с юго-западной стороны – на 1,44%.

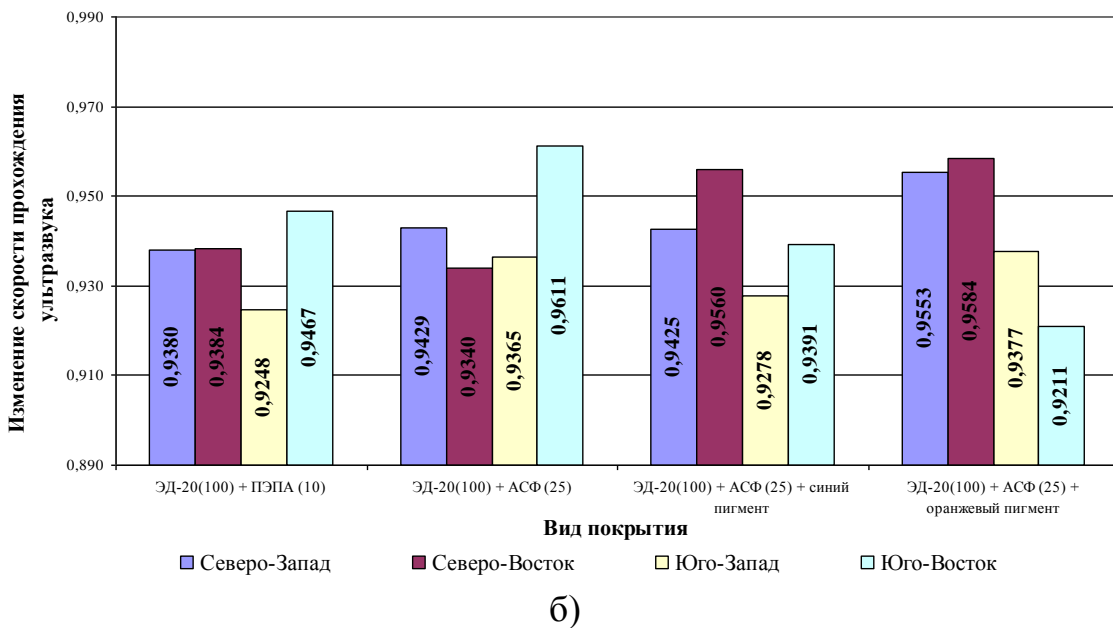
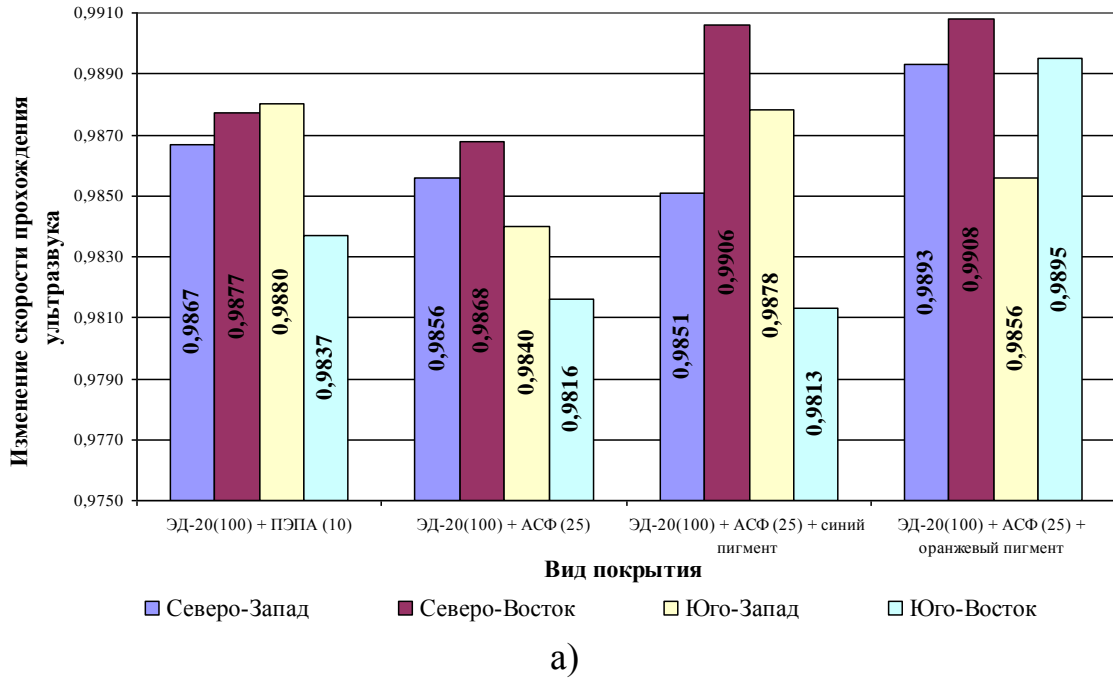


Рисунок 3.12 – Изменение скорости прохождения ультразвука в зависимости от вида покрытия и направления расположения в пространстве (на открытой площадке) (а – в течение одного года; б – в течение трех лет)

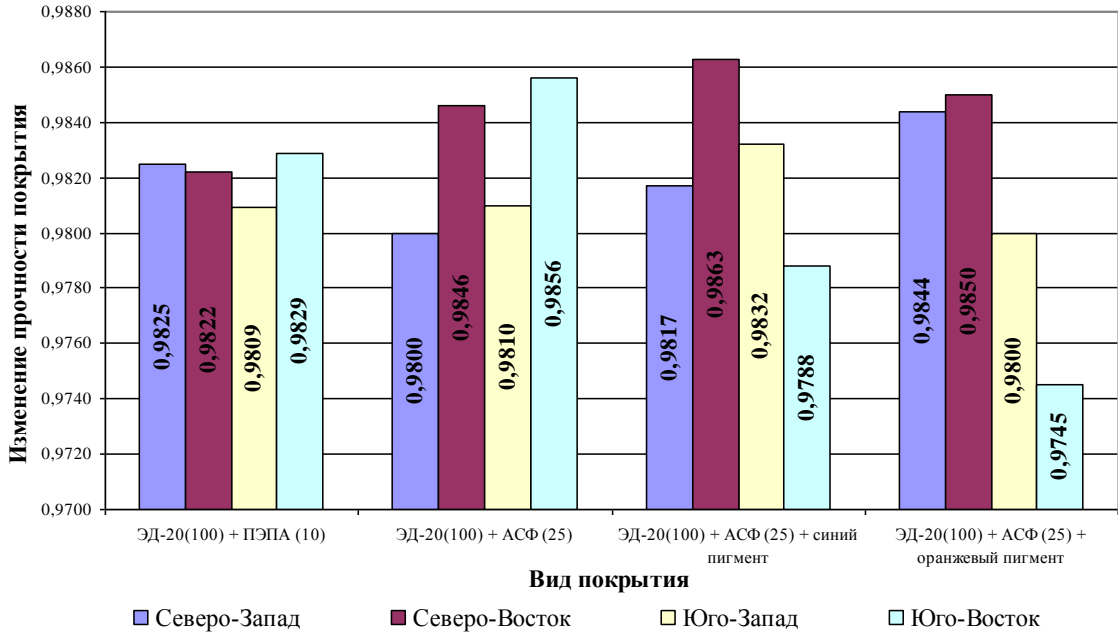
К концу третьего года исследования два покрытия ЭД-20(100) + ПЭПА(10) и ЭД-20(100) + АСФ(25) показали наименьшее снижение с юго-восточной стороны изделия (5,33% и 3,89% соответственно), а другие два с северо-восточной стороны – 4,4% и 4,16% соответственно. Наибольшее снижение скорости прохождения ультразвука у покрытия ЭД-20(100) + ПЭПА(10) произошло с юго-западной

стороны (7,52%), покрытия ЭД-20(100)+АСФ(25) - с северо-восточной стороны (6,6%), покрытия ЭД-20(100)+АСФ(25)+синий пигмент – с юго-западной стороны (7,22%), а у покрытия ЭД-20(100)+АСФ (25)+оранжевый пигмент – с юго-восточной стороны (7,89%).

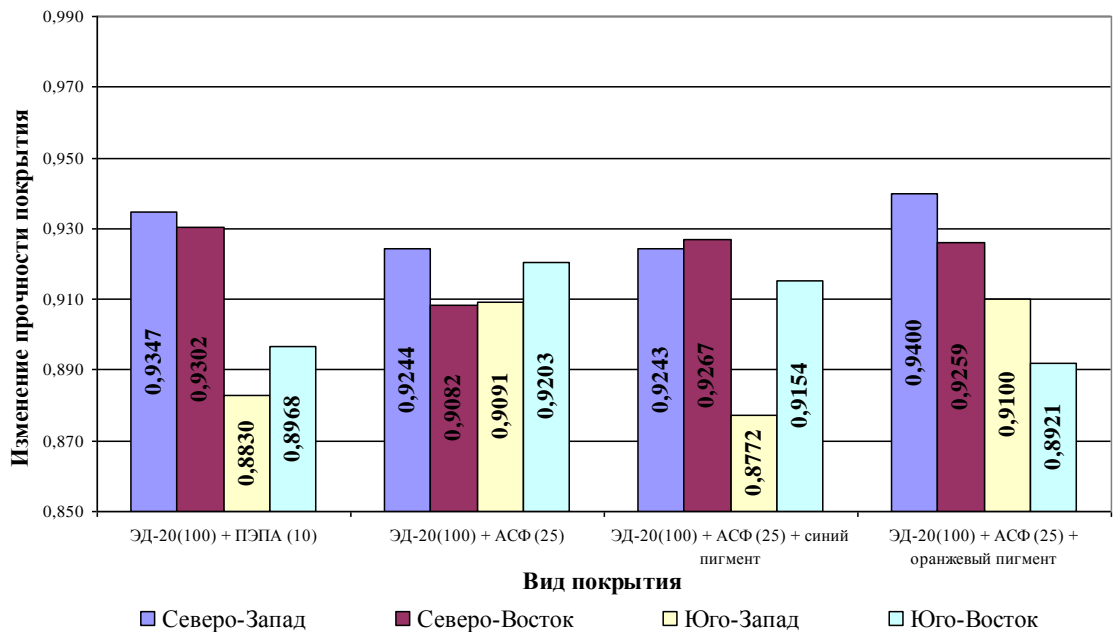
Из рисунка 3.13 видно, что прочность исследуемых видов покрытий по всем направлениям расположения в пространстве в условиях выдерживания на открытой площадке снизилась. За первый год исследования наименьшее снижение прочности показало покрытие ЭД-20(100)+АСФ(25)+синий пигмент на 1,37% с северо-восточной стороны изделия. Наибольшее снижение прочности на 2,55% показало покрытие ЭД-20(100)+АСФ(25)+оранжевый пигмент с юго-восточной стороны. Через три года после начала проведения исследования наименьшее снижение прочности было у покрытия ЭД-20(100)+АСФ(25)+оранжевый пигмент с северо-западной стороны (6%), а наибольшее – у покрытия ЭД-20(100)+АСФ(25)+синий пигмент с юго-западной стороны на 12,28%.

В целом на первый год исследования покрытие ЭД-20(100)+ПЭПА(10) показало наименьшее снижение исследуемого показателя с юго-восточной стороны – 1,71%, а наибольшее - 1,91% с юго-западной стороны. У покрытия ЭД-20(100)+АСФ(25) наименьшее снижение прочности произошло с юго-восточной стороны – 1,44%, а наибольшее – с северо-западной стороны на 2%.

Покрытия ЭД-20(100)+АСФ(25)+синий пигмент и ЭД-20(100)+АСФ(25)+оранжевый пигмент показали наименьшее снижение исследуемого показателя с северо-восточной стороны на 1,37% и 1,5% соответственно, а наибольшее – с юго-восточной стороны изделия на 2,12% и 2,55% соответственно.



а)



б)

Рисунок 3.13 – Изменение прочности покрытия в зависимости от его вида и направления расположения в пространстве (на открытой площадке)

(а – в течение одного года; б – в течение трех лет)

Как видно из рисунка 3.15 (б), через три года три из четырех видов покрытий показали наибольшую стойкость на северо-западной стороне изделия (6,53%, 7,56% и 6% соответственно). Покрытие ЭД-20(100)+АСФ(25)+синий пигмент наименьшее снижение прочности показало на северо-восточной стороне – 7,33%.

Наибольшее снижение прочности у покрытия ЭД-20(100)+ПЭПА(10) произошло с юго-западной стороны (11,7%), покрытия ЭД-20(100)+АСФ(25) - с северо-восточной стороны (9,18%), покрытия ЭД-20(100)+АСФ(25)+синий пигмент – с юго-западной стороны (12,28%), а у покрытия ЭД-20(100)+АСФ (25)+оранжевый пигмент – с юго-восточной стороны (10,79%).

На основании полученных данных о стойкости полимерных покрытий, нанесенных на различные стороны изделия и расположенном на открытой площадке дать однозначного ответа о зависимости изменения их свойств от направления расположения в пространстве дать сложно.

На стойкость покрытий оказывает влияние не только направление расположения в пространстве, условия и время выдерживания, но и сам вид покрытия. Тесноту связи между двумя качественными признаками: видом покрытия и направление расположения в пространстве в условиях размещения под навесом и на открытой площадке в течение одного года, можно измерить с помощью коэффициентов взаимной сопряженности К. Пирсона и А. А. Чупрова:

– коэффициент взаимной сопряженности К. Пирсона:

$$C = \sqrt{\frac{\varphi^2}{\varphi^2+1}}; \quad (3.3)$$

– коэффициент взаимной сопряженности А. А. Чупрова:

$$K = \sqrt{\frac{\varphi^2}{\sqrt{(K_1-1)(K_2-1)}}}, \quad (3.4)$$

где φ^2 – показатель взаимной сопряженности, который вычисляется по следующей формуле:

$$\varphi^2 = \sum \frac{n_{ij}^2}{n_{A_i} n_{B_j}} - 1. \quad (3.5)$$

В формуле А. А. Чупрова k_1 и k_2 означают число градаций по показателю А (вид покрытия) и показателю В (направления расположения в пространстве).

На основе полученных ранее значений коэффициентов стойкости были получены следующие результаты взаимосвязи вида покрытия и направления расположения в пространстве:

А) Первый год исследования:

- на основе изменения скорости прохождения ультразвука (под навесом) – $C=0,13$, $K=0,07$;
- на основе изменения прочности покрытий (под навесом) – $C=0,13$, $K=0,07$;
- на основе изменения скорости прохождения ультразвука (на открытой площадке) – $C=0,12$, $K=0,07$;
- на основе изменения прочности покрытий (на открытой площадке) – $C=0,13$, $K=0,08$.

Б) Третий год исследования:

- на основе изменения скорости прохождения ультразвука (под навесом) – $C=0,22$, $K=0,13$;
- на основе изменения прочности покрытий (под навесом) – $C=0,26$, $K=0,15$;
- на основе изменения скорости прохождения ультразвука (на открытой площадке) – $C=0,24$, $K=0,14$;
- на основе изменения прочности покрытий (на открытой площадке) – $C=0,29$, $K=0,18$.

Полученные значения коэффициентов взаимной сопряженности К. Пирсона и А. А. Чупрова свидетельствуют о том, что между стойкостью определенного вида покрытия в условиях размещения как под навесом, так и на открытой площадке в течение одного года и направлением расположения в пространстве связь отсутствует. Через три года уже наблюдается взаимосвязь. При этом если рассматривать размещение образцов на открытой площадке и под навесом, видно, что зависимость стойкости покрытий от направления расположения на открытой площадке чуть больше, чем при размещении под навесом. Если же рассматривать зависимость изменения скорости прохождения ультразвука и прочности от

направления расположения, то данный фактор в чуть большей степени оказывает влияние на прочность покрытий.

3.4. Выводы по главе

1. Проведены исследования физико-механических свойств бетона и полимерных покрытий по ним в эксплуатируемых железобетонных сооружениях и опытных образцах железобетонных конструкций в береговой зоне Черного моря. Рассмотрены при проведении исследований эксплуатируемый железобетонный пирс, заборные железобетонные элементы береговой зоны, железобетонные элементы, изготовленные на основе бетонов различных классов (плиты перекрытий, лестничные марши, перемычки, фундаментные блоки), полимербетонные покрытия на основе эпоксидных смол.

2. С применением физико-химических и биологических методов исследований выявлен уровень деструкции бетона портового сооружения (пирса) и заборных элементов в зависимости от ориентации расположения элементов и характера воздействия морской воды и солевого тумана, зависящей от высоты исследуемой зоны железобетонного сооружения, а также видовой состав микроорганизмов, заселившихся на бетонных поверхностях: наибольшее количество микроорганизмов выявлено на образцах, взятых с железобетонных конструкций на расстоянии более 50 и 75 метров.

Сравнение рентгенограмм бетона различных элементов и зон обследования показало: для проб бетонов, изъятых с пирсов, были выявлено, что интенсивность пиков, относящихся к кварцу (SiO_2) и анортиту ($Ca[Al_2Si_2O_8]$) уменьшается в следующей последовательности: проба на уровне поверхности моря; проба на уровне 0,5 м под водой и проба на уровне 0,5 м над водой. Все говорит о наибольшей степени вымывания связующей составляющей у бетонов на уровне поверхности моря, т.к. на данный слой композита действует попеременно химическое и физи-

ческое воздействие морской воды, карбонизация и т.д. Бетон под водой корродирует в основном только от химического воздействия морской воды. Карбонизации в большей степени подвергся слой бетона выше поверхности моря. Для проб бетонов, изъятых с ограждающих прибрежных сооружений, было выявлено, что со стороны моря отмечено в большей степени вымывание связующей составляющей бетонов. Бетоны сооружений с обратной стороны моря отличаются сильной карбонизацией.

- Биологические исследования показали, что изучаемые объекты подвержены биологической агрессии. На железобетонных элементах и зонах исследования выявлено: 3 вида рода *Aspergillus* (*Aspergillus oryzae*, *Aspergillus clavatus*, *Aspergillus niger*), 2 вида рода *Alternaria* (*Alternaria alternate*, *Alternaria brassicae*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 2 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium herbarum*, *Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*), 3 вида рода *Penicillium* (*Penicillium nigricans*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium variabile*).

3. С помощью неразрушающих методов с применением ультразвуковых испытаний получены зависимости изменения плотности и прочности бетона железобетонных конструкций, выдерживаемых в условиях Черноморского побережья на открытой площадке и под навесом от длительности экспозиции. Выявлено, что за 3 года экспозиции прочность бетона понизилась в среднем на 3% при испытаниях на открытой площадке и на 2% при испытаниях под навесом.

4. Проведена оценка изменения свойств полимерных материалов в натуральных условиях жаркого климата: на открытой площадке и под навесом. При испытаниях материалов, выдержанных в условиях жаркого климата под навесом установлено, что все полимерные покрытия на стороне изделия, направленной на север в краткосрочном периоде (один год) оказались наименее стойкими, но в более долгий срок стойкость в данной зоне расположения в пространстве оказалась наилучшей.

ГЛАВА 4. ПОДБОР РАЦИОНАЛЬНЫХ СОСТАВОВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ПО ПОКАЗАТЕЛЯМ ПРОЧНОСТИ, ДЕФОРМАТИВНОСТИ, ТЕПЛОСТОЙКОСТИ И ПРОНИЦАЕМОСТИ

4.1. Теория подбора оптимального количественного состава компонентов ПК по критерию его эффективной прочности

В работе [133] изложены основные подходы и методы нелинейной механики композитов. Там же обозначена и «главная проблема материаловедения, заключающаяся в предсказании эффективных физико-механических свойств идеализированной однородной среды через свойства компонентов и их геометрические характеристики» [133]. При этом отмечается, что «теоретические исследования в этой области позволяют сократить до минимума проведение дорогостоящих экспериментальных работ». Но, помимо поставленных выше проблем, существует обширная область и других задач, в которых для их разрешения достаточно методов линейной теории деформаций. Одному из таких подходов и посвящено настоящее исследование. При этом ставится узкая задача: по критерию эффективной прочности обосновать и показать возможность теоретического способа подбора оптимального состава компонентов (матрицы и наполнителя) в трехфазной структуре композита.

В основу исследования положено решение задачи Ламе для толстостенной сферы [133]. При этом целостная модель представительного объема (элемента, ячейки) зернисто-пористого композита рассматривается в двух частях, выражающих собой внешний и внутренний аспекты этой целостности (рисунок 4.1). Внешний аспект здесь представлен двухфазной эффективной моделью (рисунок 4.1, а), внутренний аспект – трехфазной структурной (рисунок 4.1, б).

Эффективная модель включает в себя несущую фазу материала в виде толстостенной сферы диаметром $2b$ и фазу порового включения диаметром $2a$ в центре сферы (рисунок 4.1, а). Идеализированная однородная среда несущей фазы характеризуется упругими параметрами $e=3K$ и $g=2G$, где K и G – модули объемной и сдвиговой упругости твердотельной среды несущей фазы. Фаза порового включения, в свою очередь, может быть представлена жидкой, газообразной или жидкостно-газовой средой. В данном исследовании рассмотрен только один (предельный) случай, в котором эта среда задана идеальной жидкостью.

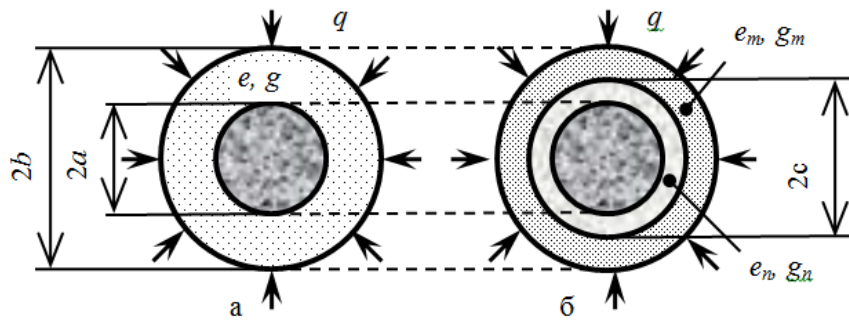


Рисунок 4.1 – Целостная модель представительного объема композита, заданная в виде: а – двухфазной и б – трехфазной моделей

Трехфазная схема структурной модели получается из двухфазной путем расчленения несущей фазы на две части с последующим замещением их объемом материалом двух фаз: матрицы и наполнителя (рисунок 4.1, б). Однородную среду этих фаз будем характеризовать параметрами $e_m=3K_m$, $g_m=2G_m$, $e_n=3K_n$, $g_n=2G_n$. Здесь: K_m и G_m – модули материала матрицы, K_n и G_n – материала наполнителя.

Сферические оболочки фаз матрицы и наполнителя разделены общей контактной поверхностью диаметром $2c$. Под действием заданного давления q в точках этой поверхности возникает неизвестное контактное давление p_c . Другое неизвестное давление p появится в точках контакта наполнителя и шаровой поверхностью жидкостного включения. С определения величины давлений p и p_c начинается процесс исследования поставленной задачи.

2. Три задачи Ламе и инверсия, объединяющая их. Из рассмотрения рисунка 4.1 следует, что как несущая фаза (рисунок 4.1, а), так и фазы матрицы и наполнителя (рисунок 4.1, б) могут быть описаны и выражены решением одной и той же задачи Ламе [133], представленным в трех вариантах (рисунок 4.2). Эти варианты различны по своему содержанию, но они геометрически, статически и кинематически взаимно обусловлены целостностью исходной модели (рисунок 4.1).

Задача Ламе, для толстостенной сферы, нагруженной внешним и внутренним давлениями, на рисунке 4.2 выделена в виде трех расчетных схем. Расчетные формулы этих схем имеют однообразную форму представления. Поэтому, для их различения буквенные обозначения формул для схем матрицы (рисунок 4.2, б) и наполнителя (рисунок 4.2, в) будут снабжены индексами m и n соответственно.

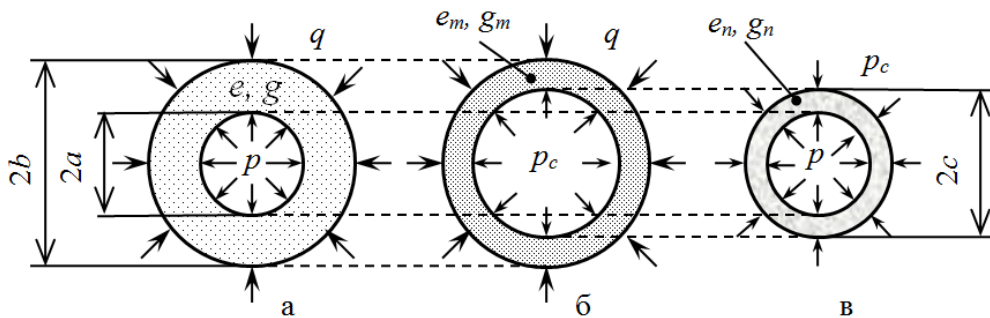


Рисунок 4.2 – Расчетные схемы задачи Ламе для:
а – композита; б – матрицы; в – наполнителя

Геометрическая взаимная связь представленных трех схем обусловлена радиусами a , b и c сфер одной и той же исходной модели (рисунок 4.1 и 4.2). Если обозначим отношения радиусов:

$$\omega = a/b, \quad \omega_m = c/b \quad \text{и} \quad \omega_n = a/c, \quad (4.1)$$

то относительные пустотности трех толстостенных сфер (рисунок 4.2) будут соответственно равны:

$$w = \omega^3 = (a/b)^3, \quad m = \omega_m^3 = (c/b)^3 \quad \text{и} \quad n = \omega_n^3 = (a/c)^3. \quad (4.2)$$

В таком случае параметры ω и w несущей фазы (рисунок 4.1, а) играют роль коэффициентов геометрической структуры для представительной ячейки композита. При этом абсолютные размеры ее радиусов (a и b) могут быть различными. Но для всех них при равных значениях отношений ω будут одинаковыми не только параметры w , но и многие другие структурные параметры этих ячеек.

Именно это геометрическое свойство толстостенных сфер обуславливает теоретическую возможность построения модели гетерогенной среды с произвольной объемной долей наполнителя и включения, которая была предложена Хашином. В этой модели размеры ячеек произвольны. Но отношение радиусов ($\omega = a/b$) для каждой такой ячейки считается одинаковым независимо от ее размеров. Поэтому распределение размеров ячеек должно быть таким, чтобы весь объем был заполнен составными частицами с отношением $w = const$. В данном исследовании рассмотрению подлежит неоднородная гетерогенная среда, дискретные фазы которой отчетливо выражены (рисунок 4.1). При этом в качестве базовой принята модель неоднородной среды предложенная Хашином, поэтому отношения (4.1) и (4.2) во всех ячейках одинаковы.

Геометрическая связь, объединяющая три схемы задачи Ламе (рисунок 4.2) в одну модель, проявляется еще и в том, что произведение относительных объемов «пустотностей» m и n (матрицы и наполнителя) равно величине w несущей фазы:

$$w = m \cdot n. \quad (4.3)$$

Математически это означает, что пористость w , играя роль коэффициента инверсии, позволяет определить радиус $R = \sqrt{w}$ окружности (или сферы), относительно которой параметры m и n обладают свойством инверсивной симметрии.

Кроме того, в геометрически взаимосвязанных сферах (рисунок 4.2) аналогичными свойствами обладают и величины отношения давлений на наружных и внутренних поверхностях этих сфер:

$$k = q/p, \quad k_m = q/p_c, \quad k_n = p_c/p. \quad (4.4)$$

Непосредственно из этих выражений следует инверсивная зависимость статических величин (давлений):

$$k = k_m \cdot k_n. \quad (4.5)$$

Имея зависимости (4.3) и (4.5) можно с большой долей уверенности предположить, что свойством инверсии должны обладать и величины эффективных упругих и прочностных характеристик в рассматриваемой модели композита (рисунок 4.1). Это существенно упрощает анализ и осмысление результатов численных исследований.

3. Расчетные формулы. Расчетная схема несущей фазы композита соответствует двухсвязной эффективной модели (рисунок 4.1, а), подверженной действию наружного q и контактного p давлений (рисунок 4.2, а). При этом расчетные формулы имеют следующий вид для радиальных и тангенциальных:

Перемещений

$$u = \left(\frac{P}{e} + \frac{Q}{2g} \cdot \frac{\omega^3}{\rho^3} \right) \cdot r, v = 0; \quad (4.6)$$

деформаций

$$\varepsilon_r = \frac{P}{e} - \frac{Q}{g} \cdot \frac{\omega^3}{\rho^3}, \quad \varepsilon_t = \frac{P}{e} + \frac{Q}{2g} \cdot \frac{\omega^3}{\rho^3}; \quad (4.7)$$

и напряжений

$$\sigma_r = P - Q \cdot \frac{\omega^3}{\rho^3}, \quad \sigma_t = P + \frac{Q}{2} \cdot \frac{\omega^3}{\rho^3}. \quad (4.8)$$

В этих формулах введены обозначения:

$$P = \frac{wp-q}{V}, \quad Q = \frac{p-q}{V}, \quad (4.9)$$

$$e = \frac{E}{1-2\nu}, \quad g = \frac{E}{1+\nu}; \quad (4.10)$$

где: $V=1-w$; r – радиальные координаты точек сферы, $\rho=r/b$ – безразмерные координаты тех же точек; E и ν – модуль Юнга и коэффициент Пуассона однородного и изотропного материала несущей фазы композита.

Для расчетных схем матрицы (рисунок 4.2, б) и наполнителя (рисунок 4.2, в) формулы (4.6) – (4.10), сохраняя структуру, отличаются только тем, что бук-

венные обозначения этих формул снабжены индексами m (матрица) или n (наполнитель). Например, формула тангенциальных деформаций в матрице (рисунок 4.2, б), согласно формулам (4.7) и (4.2) с добавлением индексов m , примет вид:

$$\varepsilon_{tm} = \frac{P_m}{e_m} + \frac{Q_m}{2g_m} \cdot \frac{\omega_m^3}{\rho_m^3}, \quad (4.11)$$

где

$$P_m = \frac{mp_c - q}{V_m}; \quad Q_m = \frac{p_c - q}{V_m}; \quad e_m = \frac{E_m}{1 - 2\nu_m}; \quad g_m = \frac{E_m}{1 + \nu_m}; \quad (4.12)$$

$V_m = 1 - m$; $\rho_m = r/b$ – безразмерные координаты; E_m и ν_m – модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала матрицы.

Аналогичный вид примет и формула для тангенциальных деформаций в наполнителе (рисунок 4.2, в):

$$\varepsilon_{tn} = \frac{P_n}{e_n} + \frac{Q_n}{2g_n} \cdot \frac{\omega_n^3}{\rho_n^3}, \quad (4.13)$$

где:

$$P_n = \frac{np - p_c}{V_n}; \quad Q_n = \frac{p - p_c}{V_n}; \quad e_n = \frac{E_n}{1 - 2\nu_n}; \quad g_n = \frac{E_n}{1 + \nu_n}; \quad (4.14)$$

$V_n = 1 - n$; $\rho_n = r/c$ – безразмерные координаты точек наполнителя; E_n и ν_n – модуль Юнга и коэффициент Пуассона наполнителя.

4. Условия неразрывности и эквивалентности. Задача по определению эффективных характеристик композита включает в себя два этапа. Сначала записываются условия совместности деформаций в точках двух контактных поверхностей в структурной модели (рисунок 4.1, б; 4.2, б и 4.2, в):

$$\varepsilon_{tm}(c) = \varepsilon_{tn}(c), \quad (4.15)$$

$$\varepsilon_{tn}(a) = 0. \quad (4.16)$$

Здесь: $\varepsilon_m(a)$ – тангенциальная деформация наполнителя в точках его контакта с жидкостью, $\varepsilon_m(c)$, $\varepsilon_{tm}(c)$ – тангенциальные деформации наполнителя и матрицы в точках их смежной контактной поверхности. Удовлетворяя этим условиям, отыскиваются контактные давления p и p_c .

На втором этапе решения для двухсвязных моделей представительной ячей-

ки композита (эффективной и структурной) записываются два условия эквивалентности этих моделей:

$$\varepsilon_t(a) = 0, \quad (4.17)$$

$$\varepsilon_t(b) = \varepsilon_{tm}(b). \quad (4.18)$$

Здесь: $\varepsilon_t(a)$ и $\varepsilon_t(b)$ – тангенциальные деформации эффективной двухсвязной модели в точках ее внутренней и внешней сферических поверхностей; $\varepsilon_{tm}(b)$ – тангенциальные деформации наполнителя и матрицы в точках тех же поверхностей соответственно, но уже в структурной модели той же ячейки. Удовлетворяя этим условиям можно найти эффективные модули композита ($e=3K$ и $g=2G$), а также их отношение $\eta=g/e$.

В матрице, согласно формуле (11), деформации в точках с координатой $r=c$ ($\rho_m=\omega_m$) будут равны:

$$\varepsilon_{tm}(c) = \frac{P_m}{e_m} + \frac{Q_m}{2g_m}. \quad (4.19)$$

Аналогично, в точках с координатой $r=b$ ($\rho_m=1$) имеем:

$$\varepsilon_{tm}(b) = \frac{P_m}{e_m} + \frac{mQ_m}{2g_m}. \quad (4.20)$$

Для наполнителя, согласно формуле (4.13), выражения деформаций примут вид:

в точках при $r=a$ и $\rho_n=\omega_n$,

$$\frac{P_n}{e_n} + \frac{Q_n}{2g_n} = 0, \quad (4.21)$$

при $r=c$ ($\rho_n=1$)

$$\varepsilon_{tn}(c) = \frac{P_n}{e_n} + \frac{nQ_n}{2g_n} \quad (4.22)$$

Выполнив подстановку выражений (4.19), (4.21) и (4.22) в условия совместности (4.15) и (4.16), получим систему двух уравнений с неизвестными контактными давлениями p и p_c :

$$\frac{P_n}{e_n} + \frac{Q_n}{2g_n} = 0 \quad (4.23)$$

$$\frac{P_m}{e_m} + \frac{Q_m}{2g_m} = \frac{P_n}{e_n} + \frac{nQ_n}{2g_n}. \quad (4.24)$$

5. Контактные давления. Выполнив подстановку значений из выражений (4.14) в равенство (4.23), после упрощений найдем:

$$k_n = \frac{p_c}{p} = \frac{1+n \cdot 2\eta_n}{1+2\eta_n}, \quad (4.25)$$

где параметр $\eta_n = g_n/e_n$.

Из уравнения (4.24), с учетом (4.23) и (4.25), после несложных выкладок найдем второе отношение давлений:

$$k_m = k_m^* + \alpha V \frac{g_m}{g_n} \cdot \frac{1-k_n}{k_n(1+2\eta_m)}, \quad (4.26)$$

где: $V=(1-w)$ – относительный объем материала несущей фазы, $\alpha=V_m/V$ – относительный объем матрицы в объеме V , $\eta_m=g_m/e_m$ и $k_m^* = \frac{1+m \cdot 2\eta_m}{1+2\eta_m}$ – параметры матрицы.

Следовательно, зная величины $k_n = p_c/p$ и $k_m = q/p_c$, легко найдем отношение $k = k_m k_n$ и контактные давления

$$p_c = q/k_m \quad \text{и} \quad p = p_c/k_n.$$

Контактное давление p можно выразить непосредственно из условия (4.17). Удовлетворив это условие, согласно второй из формул (4.7), получим равенство, из которого найдем отношение, аналогичное по своей структуре отношению (4.25)

$$k = \frac{q}{p} = \frac{1+w \cdot 2\eta}{1+2\eta}. \quad (4.27)$$

Выражение обратное формуле (4.27) имеет вид:

$$\eta = \frac{1}{2} \cdot \frac{1-k}{k-w}, \quad (4.28)$$

отсюда следует, что при условии, что $w < k < 1$ отношение $\eta = g/e$ будет величиной всегда положительной.

6. Зависимости контактных давлений от упругих параметров материала компонентов. Анализ формул (4.25) – (4.27) показывает, что значения отношений k_n , k_m и $k = k_m k_n$ зависят не от самих упругих параметров матрицы (e_m , g_m) и наполнителя (e_n , g_n), а только от величины их отношений $\eta_m = g_m/e_m$, $\eta_n = g_n/e_n$ и $\eta = g/e$. Но

величина η , в свою очередь, для всех изотропных тел однозначно определяется величиной коэффициента Пуассона согласно формуле:

$$\eta = \frac{g}{e} = \frac{2G}{3K} = \frac{1-2\nu}{1+\nu}. \quad (4.29)$$

Обратная зависимость имеет вид:

$$\nu = \frac{1-\eta}{2+\eta}. \quad (4.30)$$

Численные значения этих функций представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Взаимное соответствие значений функций $\nu(\eta)$ и $\eta(\nu)$

ν	0	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5
η	1	0,857	0,727	0,609	0,5	0,4	0,308	0,222	0,143	0,069	0

Такое нелинейно однозначное соответствие функций $\nu(\eta)$ и $\eta(\nu)$ закономерно для всех однородных и изотропных твердых тел, т. е. как для материалов матрицы и наполнителя, так и для композита в целом. Поэтому анализ формул (4.25) и (4.27) объединим и представим численное исследование только формулы (4.27) (рисунок 4.3).

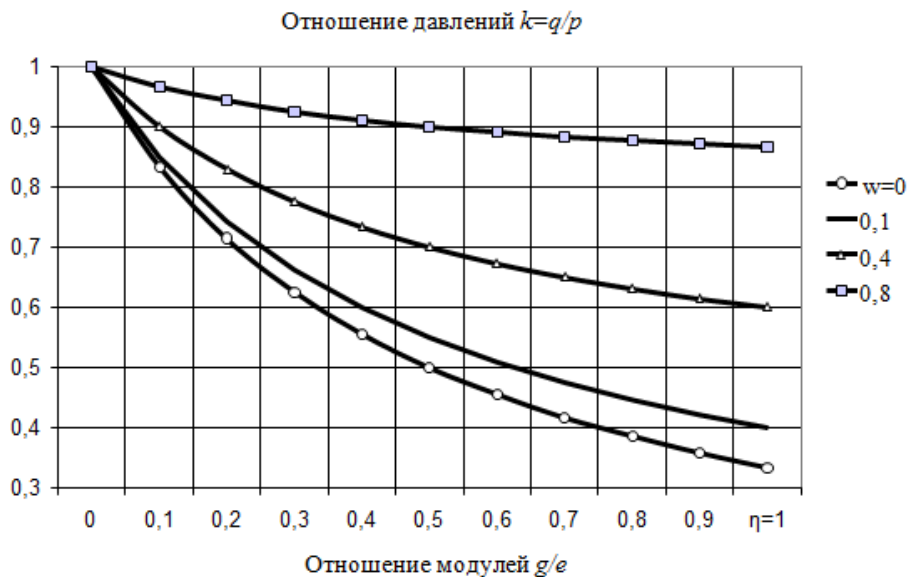


Рисунок 4.3 – Зависимости величины $k=q/p$ от величины отношения $\eta=g/e$ для значений: $w=0$; 0,1; 0,4 и 0,8

Анализ рисунка 4.3 показывает, что в элементарной ячейке композита с жидким включением:

1) величина давления p изменяется в интервале значений

$$q < p < 3q, \quad (4.31)$$

где q – заданное внешнее давление;

2) нижний предел (давление $p_{min}=q$) теоретически возможен при значениях $\eta=0$, т. е. когда модуль сдвига отсутствует ($g=2G=0$). Такой предельный случай теоретически возможен при условии, что матрица и наполнитель вырождаются в жидкость;

3) верхний предел ($p_{max}=3q$) теоретически возникает при значениях $\eta=1$ и $w=0$. Второе условие означает, что шаровое капельное включение вырождено в точку (модель толстостенной сферы с «выколотой» точкой);

4) Отношение $k=q/p$ имеет свой интервал значений:

$$w < k < 1.$$

При этом, чем больше объем включения w , тем меньше интервал. Аналогичные интервалы для матрицы и наполнителя имеют вид:

$$m < k_m < 1, \quad n < k_n < 1.$$

7. Влияние объемного содержания матрицы на величину контактных давлений. Чтобы выявить зависимость величины контактных давлений p и p_c от процентного содержания матрицы в несущей фазе композита проведем численное исследование.

Пример 1. В элементарной ячейке композита (рисунок 4.1) с объемной долей включения $w=5\%$ материал компонентов (матрицы и наполнителя) имеет: равные значения коэффициента Пуассона ($\nu_m=\nu_n=0,2$) и отношение модулей $G_m/G_n=0,1$. Выявим характер зависимостей давлений p и p_c от величины количественного содержания матрицы.

Решение. Значению $\nu=0,2$, согласно (4.29), отвечает величина $\eta=0,5$. Результаты вычислений, выполненных по формулам (4.25), (4.26), с учетом исходных

данных и отношений $p_c=q/k_m$, $p=p_c/k_n$, представим в виде табличных значений и графиков функций контактных давлений (рисунок 4.4).

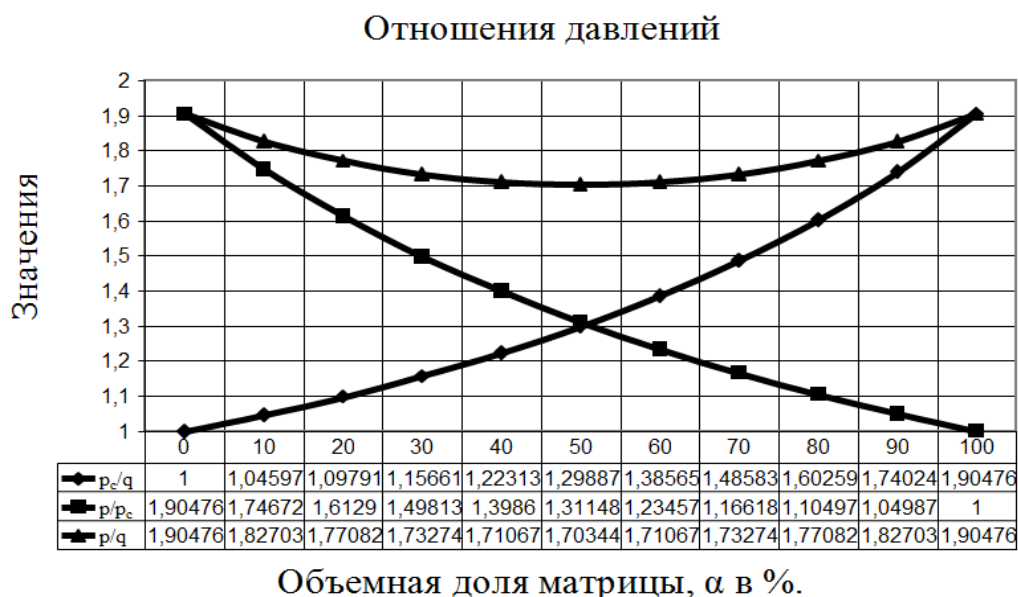


Рисунок 4.4 – Зависимости величины давлений p и p_c (в долях от q) и отношения p/p_c от процентного содержания матрицы в объеме V при значении $w=5\%$

Анализ представленных результатов позволяет нам сделать следующие выводы. Во-первых, функция контактных давлений $p(\alpha)$ имеет экстремум (рисунок 4.4). Во-вторых, заданное внешнее давление q и найденное нами контактное давление p полностью обуславливают и определяют напряженное состояние эффективной модели (рисунок 4.1, а и 4.2, а).

И в-третьих, можно полагать, что в наиболее напряженных точках эффективной модели композита также должен иметь место экстремум в напряжениях при вариации количественного параметра матрицы ($\alpha=V_m/V$).

8. Эффективные эквивалентные напряжения. Для проверки высказанное выше предположение воспользуемся формулами эффективных напряжений (4.8) в композите:

$$\sigma_r = P - Q \cdot \frac{\omega^3}{\rho^3}, \quad \sigma_t = P + \frac{Q}{2} \cdot \frac{\omega^3}{\rho^3},$$

где $P = \frac{wp-q}{V}$, $Q = \frac{p-q}{V}$.

Затем запишем их выражения в опасных точках модели, имеющих координаты $\rho=\omega$:

$$\sigma_r(a) = P - Q = \sigma_3, \sigma_t(a) = P + \frac{Q}{2} = \sigma_1.$$

Здесь, с учетом $k = q/p$, выражения (9) примут вид

$$P = -p \frac{k-w}{V}, Q = p \frac{1-k}{V};$$

σ_1 и σ_3 – главные напряжения в опасных точках ячейки композита.

И, наконец, запишем выражение для эквивалентных напряжений, соответствующих 3-й теории прочности [77]:

$$\sigma_{\text{экв}} = \sigma_1 - \sigma_3 = \frac{3}{2} p \frac{1-k}{V}, \text{ т. е.}$$

$$\sigma_{\text{экв}} = \frac{3}{2} p \frac{1-k}{V}. \quad (4.32)$$

А так как $k=q/p$, то выражение (32) можно представить и так

$$\sigma_{\text{экв}} = q \cdot \varphi, \quad (4.33)$$

где

$$\varphi = \frac{3}{2} \cdot \frac{1/k-1}{V}. \quad (4.34)$$

Здесь: k – отношение, определяемое произведением $k_m k_n$, в котором сомножители вычисляются по формулам (4.25) и (4.26).

Для иллюстрации характера зависимостей величины эквивалентных напряжений от величины параметра α рассмотрим еще один численный пример.

Пример 2. Выявим количественное содержание объема матрицы в объеме V несущей фазы композита (рисунок 4.1), при котором эффективные эквивалентные напряжения достигают минимальных значений. Рассмотрим 3 пары материалов (матрицы и наполнителя), в которых: 1) их коэффициенты Пуассона равны ($\nu_m = \nu_n = 0,2$); 2) $\nu_m = 0,143$ и $\nu_n = 0,25$; 3) $\nu_m = 0,25$ и $\nu_n = 0,143$.

Решение. Согласно формулам (4.29), (4.30) и табл. 4.1 значениям $\nu = 0,143, 0,2$ и $0,25$ соответствуют величины $\eta = 0,625, 0,5$ и $0,4$. Кроме того, для вычислений примем значения $w = 5\%$ и отношение модулей сдвига $G_m/G_n = 0,1$. С учетом этих данных, задавшись параметром α , произведем вычисления напряжений по форму-

лам (4.32) – (4.34). Результаты вычислений представим в виде графиков функции $\sigma_{\text{экв}}(\alpha)$ (рисунок 4.5).

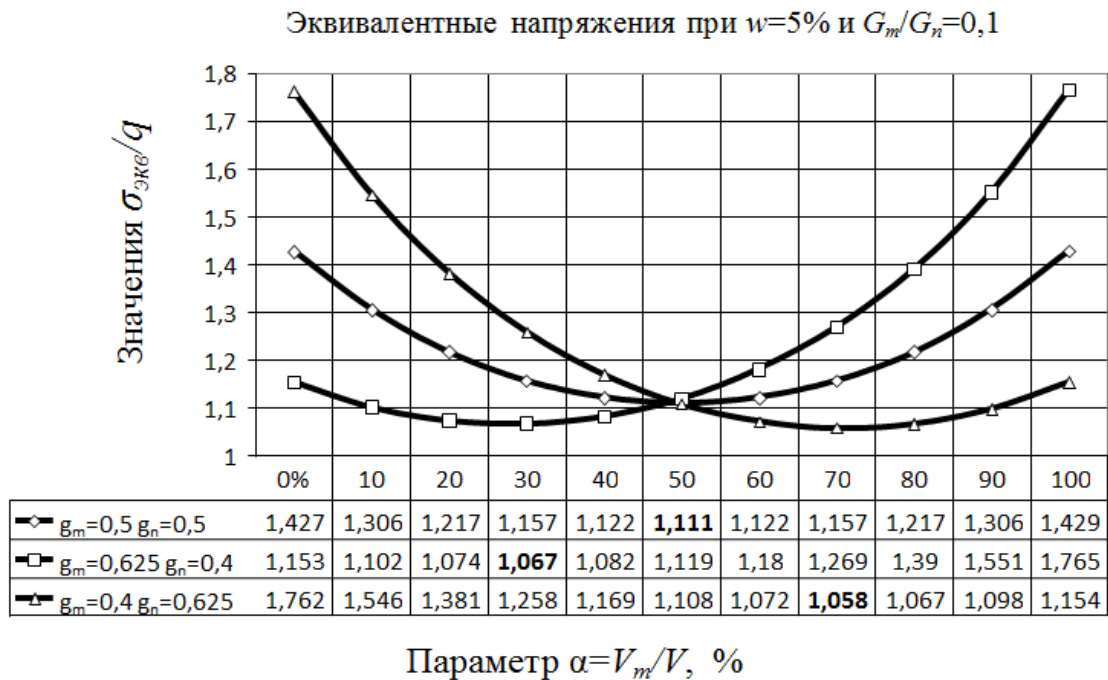


Рисунок 4.5 – Графики функции $\sigma_{\text{экв}}(\alpha)$ в опасных точках эффективной модели для 3-х составов композита

Анализ полученных результатов сводится к выводам.

1) Оптимальный количественный состав компонентов (матрицы и наполнителя) чувствителен к величине коэффициента Пуассона материала этих компонентов. При этом, если, например, этот коэффициент одинаков ($\nu_m = \nu_n = 0,2$), то оптимальным, по критерию прочности, будет их равный количественный состав. В случае значений $\nu_m = 0,143$ и $\nu_n = 0,25$ оптимальным будет состав из 30 % матрицы и 70 % наполнителя. А если $\nu_m = 0,25$ и $\nu_n = 0,143$, то наоборот, оптимальным будет состав из 70 % матрицы и 30 % наполнителя.

2) Минимальные значения эквивалентных напряжений в трех рассмотренных случаях практически одинаковые, так как их величины находятся в пределах точности вычислений. Поэтому можно предположить, что при прочих равных условиях прочность оптимально подобранных составов будет наибольшей и одинаковой (для всех пар коэффициента ν материалов матрицы и наполнителя).

3) В случаях отклонения состава композита от величины оптимального его количественного состава внутренние давления в композите увеличиваются, возрастают эквивалентные напряжения и, как следствие, прочность композита снижается. При этом сферические ячейки композита будут более склонны к появлению микродефектов и к росту их числа.

9. Эффективная прочность композита. При заданном давлении q для исследуемой эффективной модели (рисунок 4.1, а) запишем условие прочности (по 3-й теории прочности) [133], которое, с учетом выражений (33) и (34), примет следующий вид:

$$\sigma_{\text{экв}} = q \cdot \varphi \leq R, \quad (4.35)$$

где R – расчетное сопротивление композита; φ – значения функция $\varphi(\alpha)$ для заданной величины α .

Этому условию придадим форму более удобную для анализа прочности применительно к заданной расчетной схеме композита (рисунок 4.1 и 4.2) с различным количественным составом его компонентов. С этой целью, приравняв левую и правую части, получим:

$$q^*(\alpha) \cdot \varphi(\alpha) = R, \quad (а)$$

где $q^*(\alpha)$ – предельные (разрушающие) давления, предшествующие истощению прочности в опасных точках сферической ячейки (при заданном значении α). Однако, в случае оптимально подобранного состава, когда $\alpha = \alpha_o$, функция φ достигает минимума [$\varphi(\alpha_o) = \varphi_o$]. При этом величина $q^*(\alpha_o) = q_{\text{max}} = q_o$, т. е. будет наибольшей. Следовательно, при оптимальном составе выражение (а) примет вид:

$$q_{\text{опт}} \cdot \varphi_{\text{опт}} = R. \quad (б)$$

С учетом выражений (а) и (б) условие (4.35) представим следующим развернутым неравенством:

$$\sigma_{\text{экв}} = q^*(\alpha) \cdot \varphi(\alpha) \leq q_{\text{опт}} \cdot \varphi_{\text{опт}} = R. \quad (4.36)$$

Отсюда получим расчетную формулу для вычисления предельных (разрушающих) давлений:

$$q^*(\alpha) = q_{\text{опт}} \frac{\varphi_{\text{опт}}}{\varphi(\alpha)}. \quad (4.37)$$

Если в качестве предела прочности выбрана эффективная прочность ячейки композита в ее опасных точках, то давление q_o можно именовать оптимальной прочностью самой ячейки (и композита в целом). В таком случае отношение выражения

$$s(\alpha) = \frac{q^*(\alpha)}{q_{\text{опт}}} = \frac{\varphi_{\text{опт}}}{\varphi(\alpha)}. \quad (4.38)$$

можно назвать функцией прочности, зависящей от объемного содержания (α) матрицы в композите. Эта функция дает нам расчетную эффективную прочность $q^*(\alpha)$ (в долях от величины q_o).

Результаты вычислений, выполненных по формуле (4.38), представлены на рисунке 4.6, на котором изображен вид функций эффективной прочности для трех композиционных материалов, рассмотренных в примере 2.

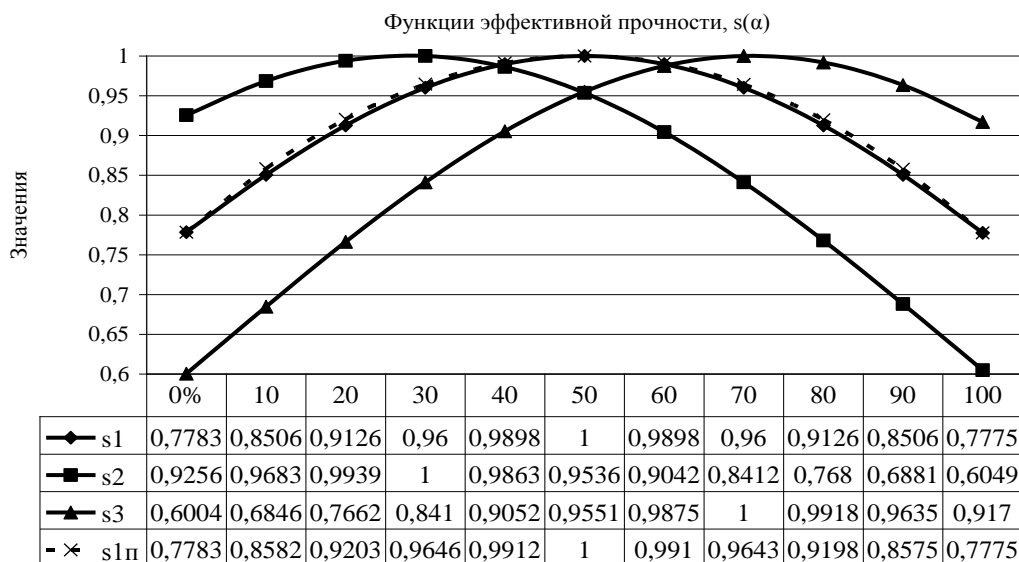


Рисунок 4.6 – Графики функций $s(\alpha)$ для композитов, в которых: s_1 отвечает значения $\nu_m = \nu_n = 0,2$; s_2 – значениям $\nu_m = 0,143$ и $\nu_n = 0,25$; s_3 – значениям $\nu_m = 0,25$ и $\nu_n = 0,143$. Пунктиром выделена функция $s_{1\pi}$ – парабола, аппроксимирующая функцию s_1 .

В монографии Бобрышева А. Н., Ерофеева В. Т. и Козомазова В. Н. [36] приведены экспериментально полученные кривые, отражающие зависимость прочности при одноосном сжатии полимерных композитов от объемного содержания наполнителя. Куполообразный вид этих кривых аналогичен кривым расчетной эффективной прочности, представленным на рисунке 4.6. Этот факт, с одной стороны, может быть взят в качестве косвенного подтверждения адекватности

настоящего исследования. Однако, к сожалению, непосредственно совместить теорию с экспериментальными фактами нельзя по причине того, что при испытаниях образцов на прочность не зафиксировано значений упругих констант материала компонентов этих образцов. Предварительное определение этих констант – обязательное условие для теоретических вычислений.

С другой стороны в монографии утверждается, что при любом отклонении $\Delta\alpha$ [в наших обозначениях] от оптимального значения α_0 «прочность композита понижается». И далее: «результат оптимальности наполнения, выраженный» параболической зависимостью, «имеет широкое экспериментальное подтверждение для различных композитов на основе полимерных, цементных и других связующих матричных материалов в виде экстремального изменения прочности с выраженным экстремумом-максимумом».

Графики функций s_1 , s_2 и s_3 не есть параболы. Однако, например, аппроксимация функции s_1 параболой $s_{1п}$ (рисунок 4.6, пунктирная кривая), показывает, что отличие этих функций от параболы незначительное (менее 2 %). На этом основании можно считать утверждение о «параболической зависимости» вполне обоснованным и практически приемлемым.

В дальнейшем теоретические исследования были использованы при постановке экспериментальных исследований.

4.2. Экспериментальное исследование упругопрочностных свойств полимерных композитов от основных структурообразующих факторов на уровне микроструктуры

Как было установлено в выше приведенном теоретическом исследовании – подбор рационального состава ПК эффективно осуществляется при известных значениях упругопрочностных свойств составляющих компонентов и их количественного содержания. Как правило, в исходных данных известными являются свойства наполнителей (порошкообразных, зернистых, волокнистых), а свойства

полимерной матрицы, зависящих от свойств полимера, растворителей, модификаторов и т.д. определяются экспериментально. Поэтому ниже были проведены исследования упругопрочностных свойств полимерных матриц на основе 2-х видов эпоксидных смол (Российского и Китайского производства) от количественного содержания отвердителя, растворителя, пластификатора и наполнителя. Для таких композитов определялись прочность при изгибе и сжатии, модуль упругости. Определение данных показателей не представляет большой сложности, а их применение в теоретических выкладках является возможным, так как имеются прямые зависимости связывающие показатели модулей сдвиговой и продольной упругости.

Изменение показателей прочности при изгибе и сжатии композитов в относительных величинах от количественного содержания отвердителя приведены на рисунке 4.7.

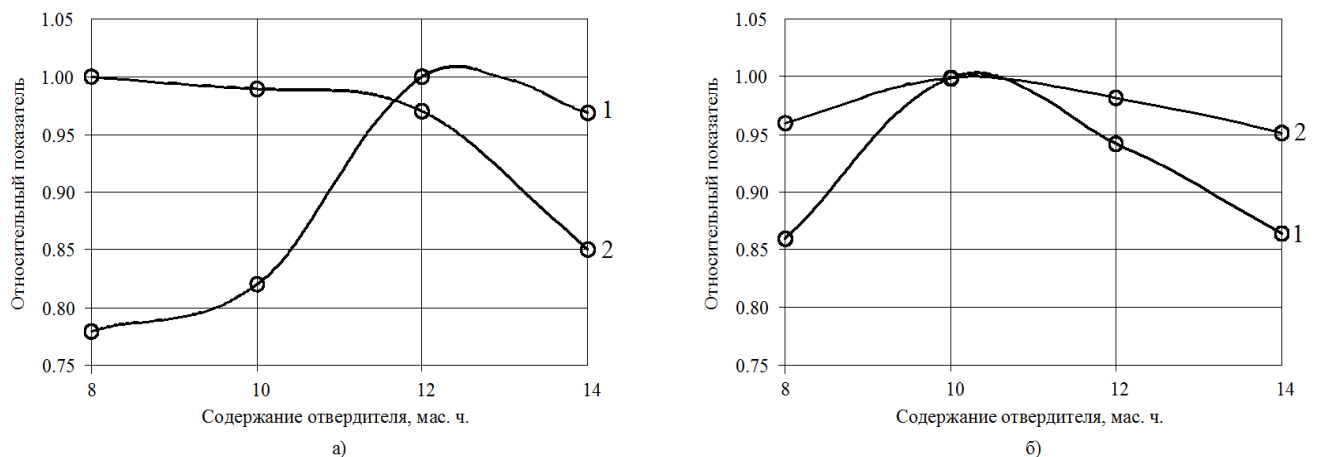


Рисунок 4.7 – Зависимость изменения прочности на изгиб (а) и сжатие (б) эпоксидных композитов от содержания отвердителя: 1 – составы, на основе смолы марки ЭД-20; 2 – составы, на основе смолы марки LE-828

Из рисунка 4.7 (а) видно, что для смолы LE-828 максимальные показатели прочности на изгиб достигаются при содержании отвердителя в количестве от 8 до 10 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. При дальнейшем увеличении количества отвердителя происходит постепенное снижение прочности. Для смолы ЭД-20 максимальные показатели прочности на изгиб достигаются при содержании

отвердителя в пределах от 12 до 14 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. При меньшем содержании отвердителя прочность на изгиб значительно ниже максимальных значений.

Из рисунка 4.7 (б) видно, что для смолы LE-828 максимальные показатели прочности на сжатие композитов достигаются при содержании отверждающего компонента в количестве 10 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. При меньшем или большем содержании отвердителя прочность снижается. Для смолы ЭД-20 максимальные показатели прочности на сжатие достигаются также при содержании отвердителя в количестве 10 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. При меньшем или большем содержании отвердителя прочность резко снижается.

Одним из составляющих компонентов, способствующих увеличению пластичности композиций на основе эпоксидных связующих, является растворитель. В качестве которого в настоящее время в большей степени находит применение бутиловый спирт (бутанол). Проведенные исследования выявили графические зависимости изменения прочностных показателей эпоксидных композитов от количества вводимого растворителя (рис. 4.8).

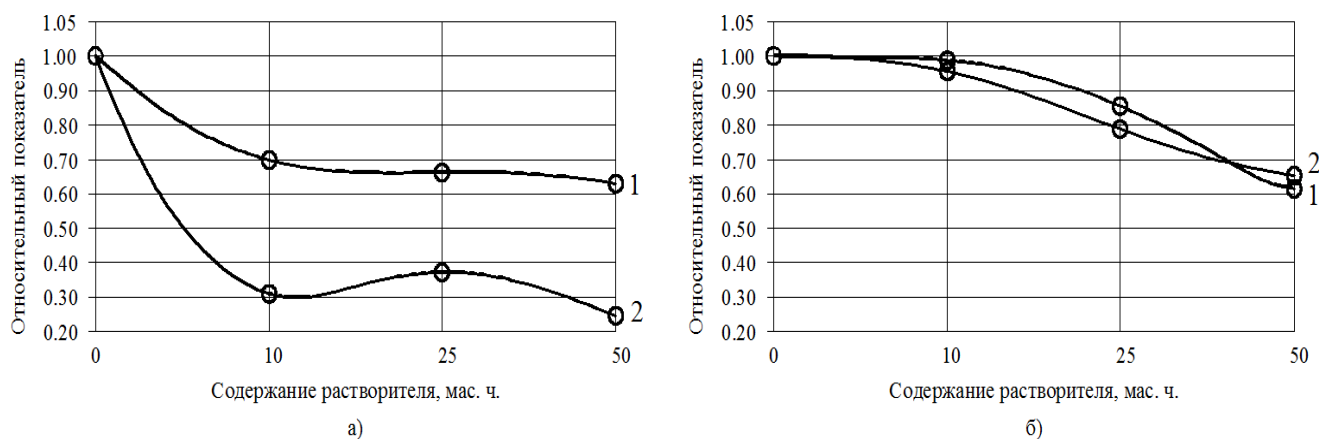


Рисунок 4.8 – Зависимость изменения прочности на изгиб (а) и сжатие (б) эпоксидных композитов от содержания растворителя:

1 – составы, на основе смолы марки ЭД-20; 2 – составы, на основе смолы марки LE-828.

Из рисунка 4.8 (а) видно, что прочность на изгиб составов на основе смолы ЭД-20 при увеличении количества растворителя снижается, но в меньшей степе-

ни, чем прочность образцов на основе смолы LE-828. Оптимальное количество растворителя, при котором не происходит резкого снижения прочности образцов для обоих вяжущих, составляет 10 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы.

Из рисунка 4.8 (б) видно, что прочность на сжатие составов на основе смолы ЭД-20 при увеличении количества растворителя снижается при его добавлении в количествах более 10 мас. ч. При увеличении содержания бутанола прочность резко падает. У составов на основе смолы LE-828 прочность снижается равномерно до количества растворителя 25 мас. ч. При дальнейшем введении растворителя прочность падает, еще более интенсивно.

Одним из важнейших компонентов полимерных композитов является наполнитель. Наполнители существенно могут изменять физико-механические и другие свойства эпоксидных композитов, которые вводятся для уменьшения усадки, снижения коэффициента термического расширения, увеличения термостойкости и т. д. В наших исследованиях в качестве такового использовали портландцемент. Результаты исследования прочности наполненных составов приведены на рис. 4.9.

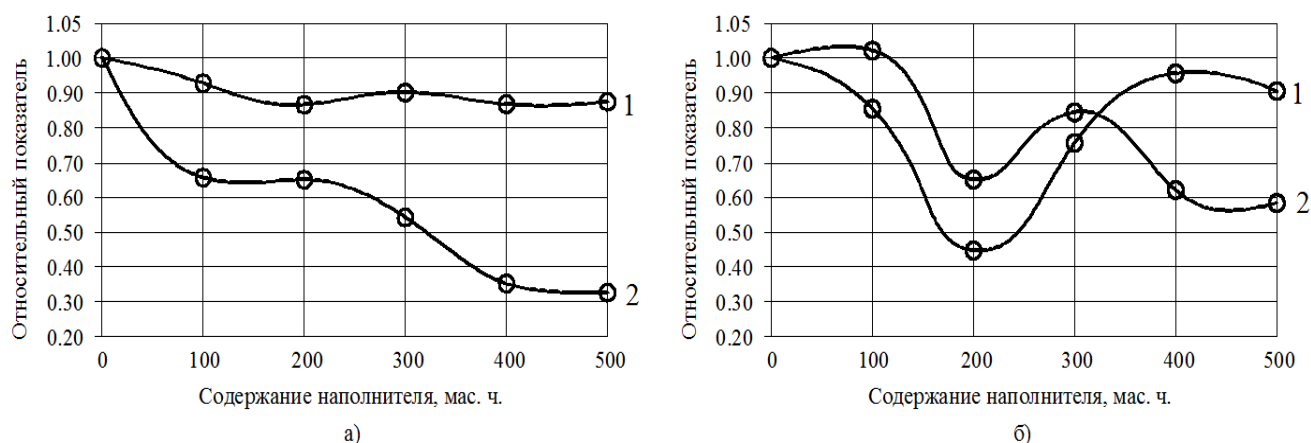


Рисунок 4.9 – Зависимость изменения прочности на изгиб (а) и сжатие (б) эпоксидных композитов от содержания наполнителя:

1 – составы, на основе смолы марки ЭД-20; 2 – составы, на основе смолы марки LE-828.

Из рисунка 4.9 (а) видно, что прочность на изгиб составов на основе смолы ЭД-20 при увеличении количества наполнителя снижается не так сильно как прочность образцов на основе смолы LE-828. Прочность снижается не более чем

на 20%, в то время как для смолы LE-828 при увеличении содержания наполнителя снижение прочности продолжается.

Из рисунка 4.9 (б) видно, что показатель прочности на сжатие для составов на основе смолы ЭД-20 имеет две точки максимума при введении наполнителя в количестве 100 и 400 мас. ч. Для составов на основе смолы LE-828 показатель прочности на сжатие имеет две точки максимума при введении наполнителя в количестве 100 и 300 мас. ч.

4.3. Исследование упругопрочностных свойств армированных полимерных композитов

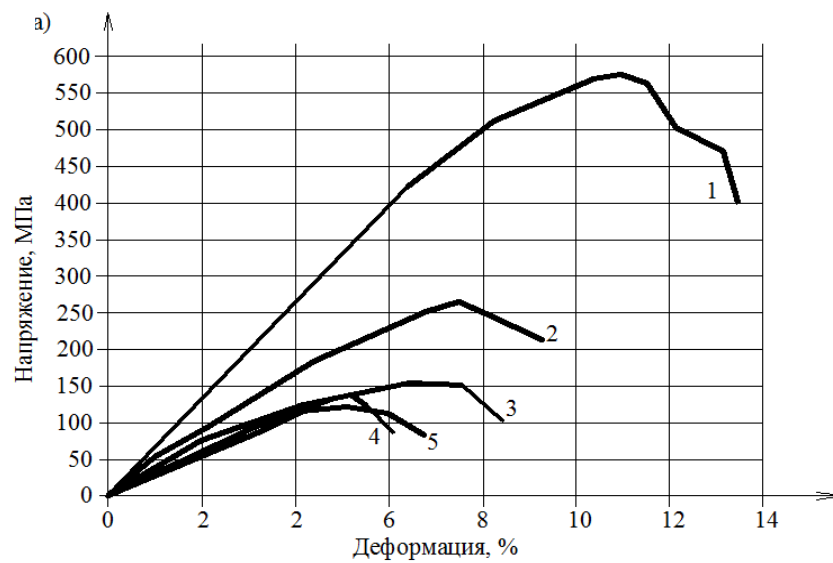
В настоящее время все большее применение находят стеклопластики на основе различных терморезистивных смол. Армированные пластики относятся к пластмассам, содержащим в качестве, упрочняющего наполнителя волокнистые материалы. Нами исследованы образцы, армированные стекловолокном марки E2400. Образцы изготавливались методом пултрузии, суть которого заключается в протягивании материала через нагретую до 150 градусов формообразующую фильеру. Стекловолоконные материалы перед входом в фильеру пропитываются связующим составом довольно сложной композиции. Фильера имеет три зоны нагрева, в каждой из которых работает свой реагент - состав стабилизируется, а затем кристаллизуется.

Целью настоящих исследований является установление прочностных и деформативных свойств стеклопластика. Исследование свойств производилось при испытании образцов на осевое растяжение и растяжение при изгибе. Испытывались образцы стандартных размеров. Состав использованной матрицы приведен в таблице 4.2.

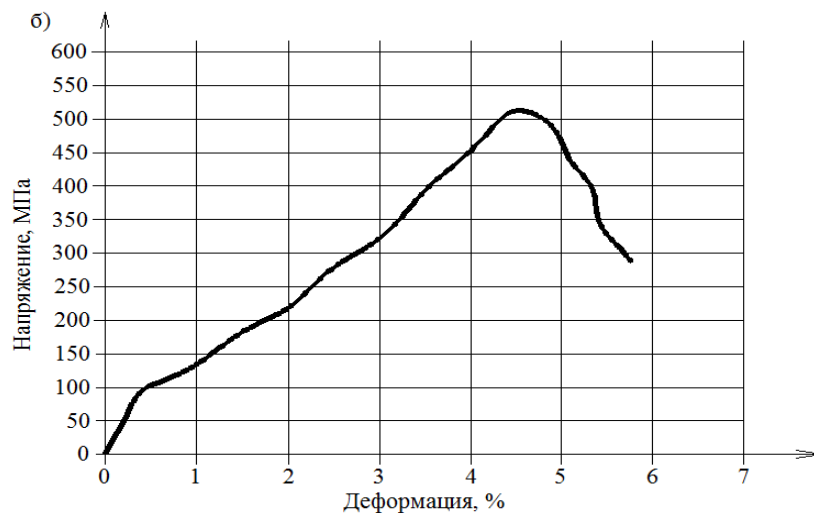
Были построены графические зависимости изменения диаграммы деформирования армированных модифицированных эпоксидных композитов при изгибе и растяжении (рис. 4.10).

Таблица 4.2 – Составы армированных композитов

Наименование компонента	Состав композитов, мас. ч.
Эпоксидная смола ЭД-20	100
Мел	35
Стирол	-
Стеарат цинка	0,6
Поливинилацетат	-
Отвердитель Trigopox C	0,5
Отвердитель Perkadox 16	0,3
Разделительный агент Int-Pul24	0,9



а)



б)

Рисунок 4.10 – Зависимость изменения диаграммы деформирования армированных модифицированных эпоксидных композитов при изгибе (а) и растяжении (б) от температуры: 1 – при температуре 22 °C; 2 – то же, 60 °C; 3 – то же, 90 °C; 4 – то же, 120 °C; 5 – то же, 150 °C

Из анализа рисунка 4.10 (а) видно, что по мере увеличения температуры испытаний происходит значительное падение прочности при изгибе. При рассмотрении кривой на 4.10 (б) следует, что переход из упругой в пластическую стадию деформации происходит при нагрузке свыше 100 МПа.

4.4. Ударная прочность и демпфирующие свойства полимерных композитов

Поведение полимерных материалов при механических воздействиях зависит от того, в каком состоянии он находится. Один и тот же полимер может находиться в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях.

Релаксационная природа механических свойств полимеров проявляется в закономерностях изменения прочности, которая существенно зависит от скорости деформирования. При длительно действующих напряжениях проявляется пластическая деформация веществ, обладающих большой вязкостью.

При больших скоростях нагружения (ударных нагрузках) релаксационные процессы не успевают развиваться заметным образом даже в относительно маловязких системах. Тело реагирует на внешнее воздействие как упругое. Полимерные покрытия во время эксплуатации зачастую подвергаются воздействию достаточно сложного комплекса механических нагрузок, которые могут быть не только статическими, но и динамическими. В этой связи исследовалась устойчивость к ударному воздействию ненаполненных, мало- и высоконаполненных полимерных материалов, предназначенных для изготовления антикоррозионных защитных покрытий и каркасных полимербетонных полов.

Для испытаний использовались образцы на основе эпоксидного связующего с различными видами наполнителя и каркасных композитов. Образцы имели форму прямоугольной пластины, размером 100×150 мм и толщиной 10 мм. Составы связующего отличались процентным содержанием в них растворителя и

наполнителя, в качестве которых применялись эпоксидная смола марки ЭД-20, отвердитель – полиэтиленполиамин, растворитель – ацетон и наполнитель – портландцемент. В качестве заполнителя для каркасных композитов использовали гранитный щебень и кирпичный бой размером зерен 2,5–5 мм. Композиты формировались в два этапа: сначала изготавливали каркас путем склеивания между собой зерен заполнителя, после чего пропитывали полимерной матрицей пустоты между зёрнами заполнителя. Составы образцов приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Исследуемые составы

№ п/п	Компоненты	Содержание массовых частей в составах						
		1	2	3	4		5	
					каркас	матрица	каркас	матрица
1	Эпоксидная смола	100	100	100	100	100	100	100
2	Полиэтиленполиамин	10	10	10	10	10	10	10
3	Ацетон	-	10	-	-	10	-	10
4	Портландцемент	-	-	100	-	-	-	-
5	Гранитный щебень	-	-	-	2000	-	-	-
6	Кирпичный бой	-	-	-	-	-	1000	-

Ударные повреждения на образцы наносились по методу ASTM D 7136.

Образцы хранились в комнатных условиях г. Саранска при температуре от 20 до 25 °С и относительной влажности от 35 до 60 %. На все образцы наносились ударные повреждения с энергией удара, нормированной на толщину образца согласно ASTM D 7136 (метод А).

Кривые зависимостей контактной силы удара от времени для контрольных образцов приведены в таблице 4.4 и на рисунке 4.11.

Таблица 4.4 – Зависимость контактной силы и продолжительности контакта от состава

№ состава	Максимальная контактная сила, Н	Продолжительность контакта, мс	Величина импульса, соответствующего разрушению образцов, Н·мс
1	45,8	13,1	224
2	23,7	9,5	70
3	20,9	12,4	145
4	42,9	7,3	121
5	43,4	16,6	122

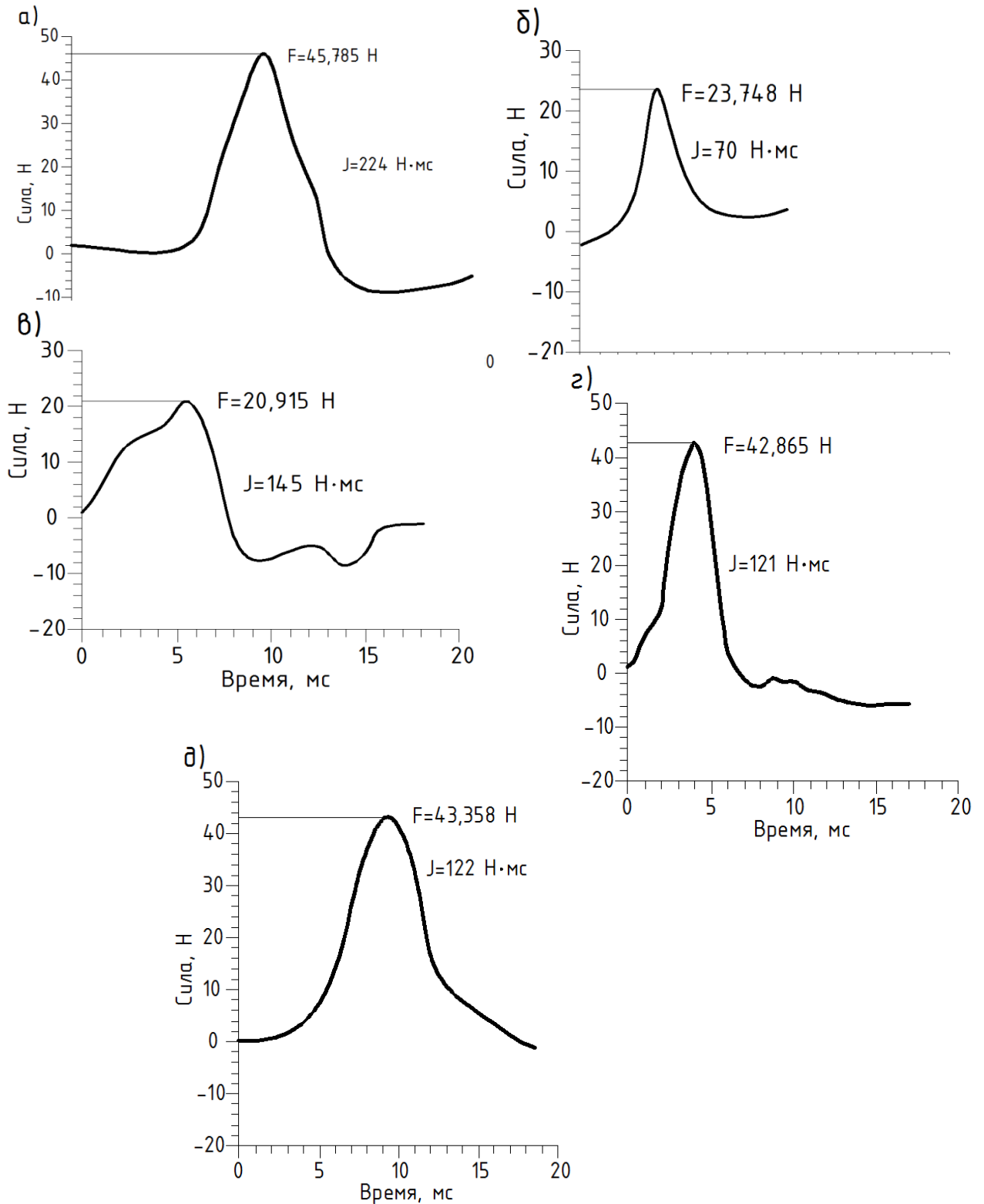


Рисунок 4.11 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании контрольных образцов: а) состав №1; б) состав №2; в) состав №3; г) состав №4; д) состав №5

Были проведены испытания каркасных полимербетонов на основе гранитного щебня, шлака, резиновой крошки и пенополистирола.

Составы образцов приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Исследуемые составы

№ п/п	Компоненты	Содержание массовых частей в составе								
		Матрица	1	2	3	4	5	6	7	8
1	Эпоксидная смола	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2	Полиэтиленполиамин	10	10	10	10	10	10	10	10	10
3	Резиновая крошка	-	33	67	33	67	-	-	-	-
4	Пенополистирол	-	-	-	-	-	33	67	33	67
5	Гранитный щебень	-	67	33	-	-	67	33	-	-
6	Шлак	-	-	-	67	33	-	-	67	33

Кривые зависимостей контактной силы удара от времени для образцов приведены на рисунках 4.12, 4.13.

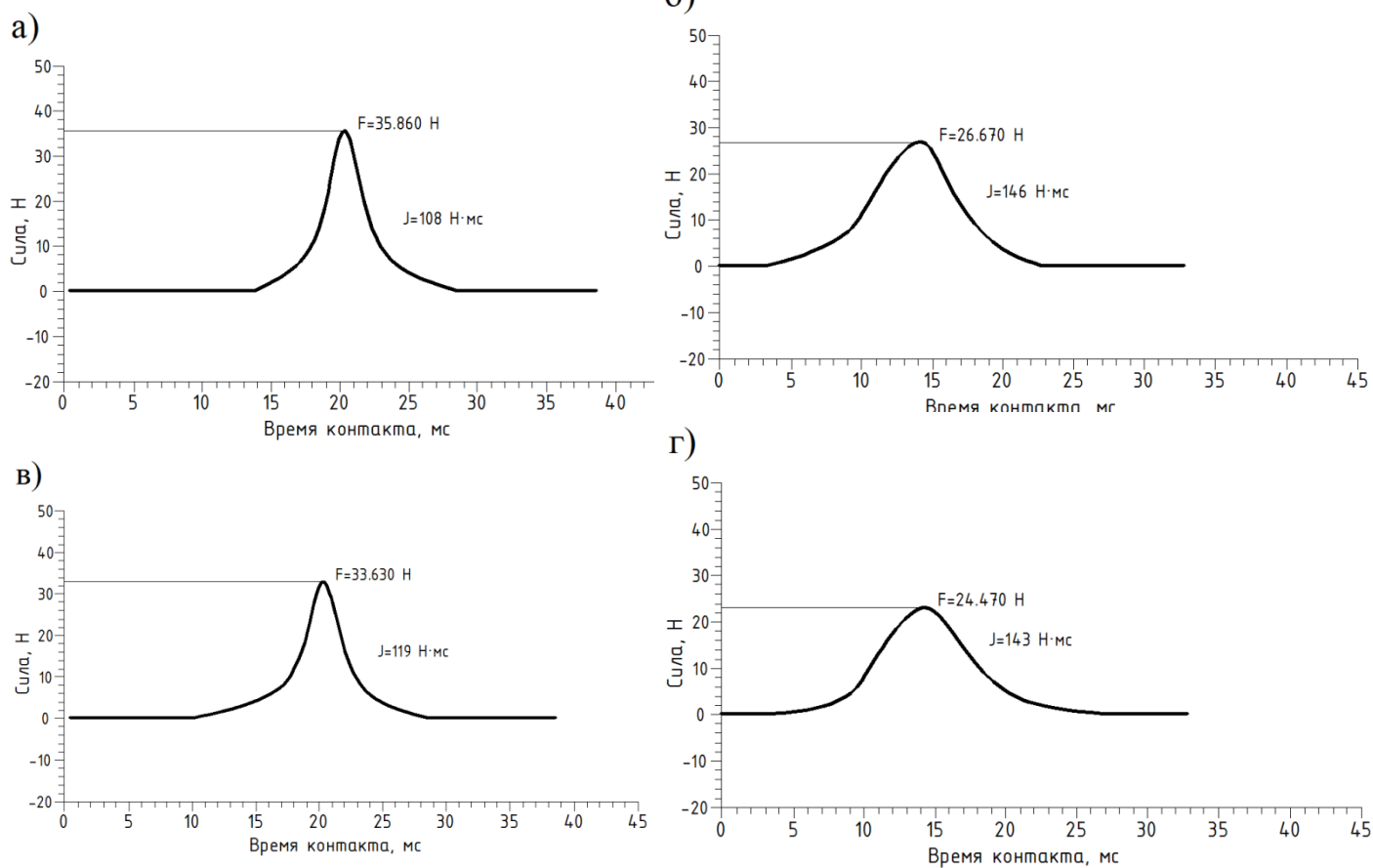


Рисунок 4.12 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов: а) состав №1; б) состав №2; в) состав №3; г) состав №4

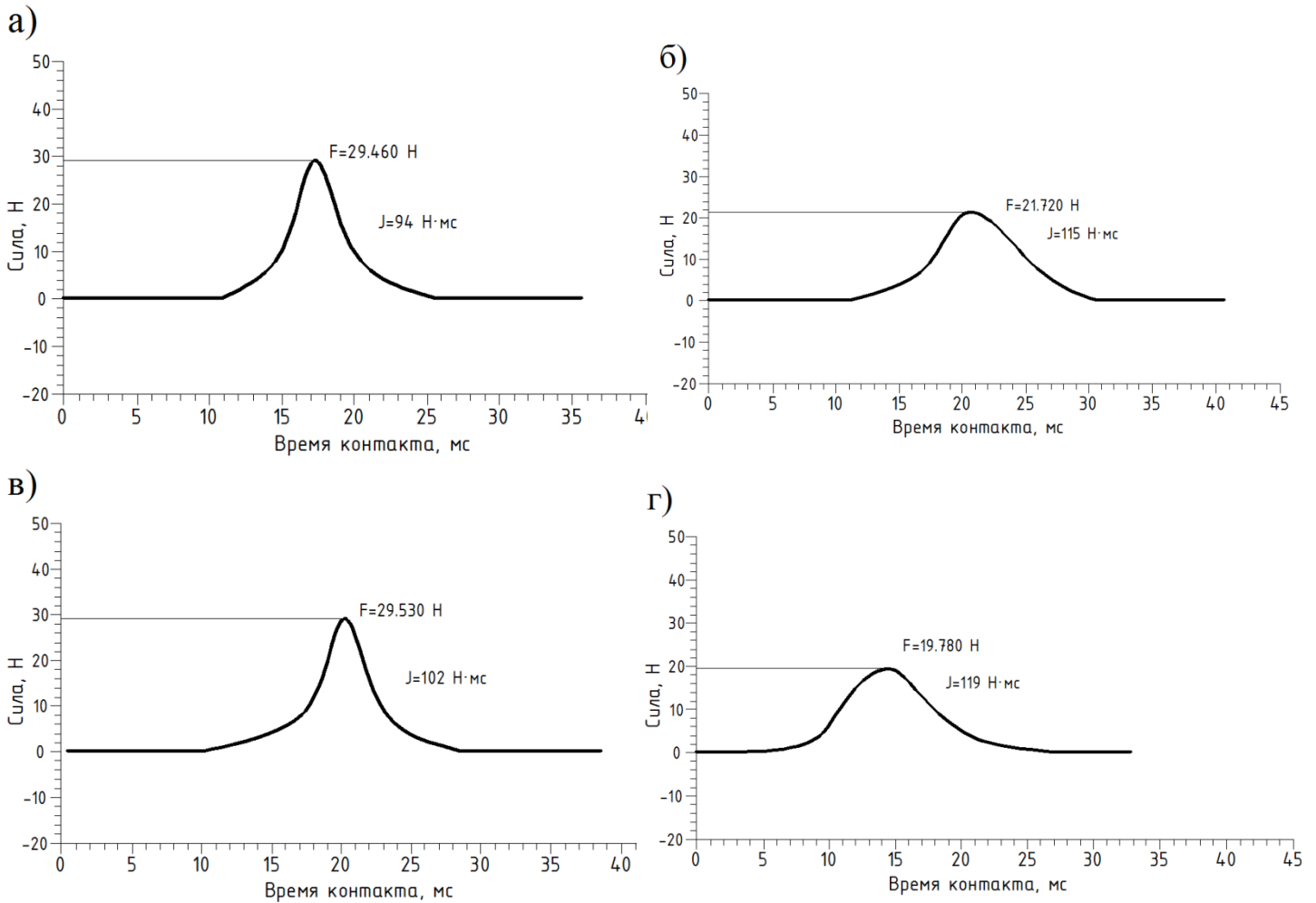


Рисунок 4.13 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов: а) состав №5; б) состав №6; в) состав №7; г) состав №8

Как видно из графиков, при введении большего количества резиновой крошки в состав каркасного композита уменьшается максимальная контактная сила, но при этом увеличиваются вязкие свойства, что наглядно демонстрирует значение импульса.

Образцы, где в качестве наполнителя использовался пенополистирол, показывают меньшие показатели прочности.

4.5. Исследование упругопрочностных свойств и трещиностойкости матричных и каркасных композитов

Как было сказано ранее, каркасная технология позволяет получать композиты с малой усадкой, что позволяет покрывать большие площади без устройства усадочных и температурных швов. Свойства полученных таким образом полимербетонов определяется свойствами каркаса и матричной составляющей [24]. Показателем оптимальности структуры каркаса служит его пропускная способность, позволяющая заполнить поровое пространство связующим. Для матричной составляющей важными являются реологические свойства: вязкость и предельное напряжение сдвига. Получение каркасных композитов с улучшенными физико-механическими свойствами достигаются при условии высокой адгезионной связи матричной составляющей и поверхности каркаса [47].

Проведены исследования по установлению усадки и трещиностойкости каркасных полимербетонов. Исследуемые свойства устанавливались путем испытания образцов-призм 40×40×160 мм. При изготовлении образцов в качестве связующего в клеевых и матричных составах использовали эпоксидную смолу ЭД-20, отверждали композиции аминафенольным отвердителем АФ-2, пластифицирующей добавкой служил дибутилфталат. В качестве наполнителя использовали тонкоизмельченный порошок кирпичного боя, порошок шлака, портландцемент, а в качестве крупного заполнителя гранитный щебень, шлак и резиновая крошка крупностью 5–10 мм. Составы матричных составов приведены в таблице 4.6, каркасных композитов – в таблице 4.7.

Как видно из таблицы 4.8 прочность и модуль упругости каркасных композитов определяется прочностью каркаса и матрицы, соотношением их прочностных и упругих свойств, степенью адгезионного взаимодействия между заполнителем, клеем каркаса и матрицей. Каркасные композиты обладают повышенными физико-механическими показателями.

Таблица 4.6 – Составы матричных композиций

№ п/п	Компоненты	Содержание массовых частей в составе			
		1	2	3	4
1	Эпоксидная смола	100	100	100	100
2	АФ-2	25	25	25	25
3	Дибутилфталат	-	-	-	-
4	Портландцемент	100	-	-	-
5	Керамический порошок	-	100	-	-
6	Порошок доменного шлака	-	-	100	-
7	Порошок гранитного щебня	-	-	-	100
8	Гранитный щебень	-	-	-	-
9	Доменный шлак	-	-	-	-

Таблица 4.7 – Содержание компонентов в составах каркасных композиций

№ состава		Компоненты								
		Эпоксидная смола	АФ-2	Дибутилфталат	Портландцемент	Керамический порошок	Порошок доменного шлака	Порошок гранитного щебня	Гранитный щебень	Доменный шлак
1	Каркас	100	25	-					2000	
	Матрица			10						
2	Каркас	100	25	-					2000	
	Матрица			10	100					
3	Каркас	100	25	-						
	Матрица			10		100			2000	
4	Каркас	100	25	-						
	Матрица			10			100		2000	
5	Каркас	100	25	-						
	Матрица			10				100		
6	Каркас	100	25	-						1800
	Матрица			10						
7	Каркас	100	25	-						1800
	Матрица	100	25	10	100					
8	Каркас			-						1800
	Матрица	100	25	-		100				
9	Каркас			10						1800
	Матрица	100	25	-			100			
10	Каркас			10						1800
	Матрица			-				100		

Таблица 4.8 – Прочность каркасных составов

Характеристики	Показатели различных комбинаций каркасных компози- тов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Прочность при изгибе, МПа	28,5	31,1	27,7	32,2	32,6	28,0	30,8	26,8	30,9	31,6
Прочность при сжатию, МПа	98,4	101,7	103,4	108,8	107,2	105,6	107,9	104,6	111,7	108,3
Модуль упругости, МПа	8200	8350	7900	8600	7760	7400	7150	7720	8280	8360

Усадочные деформации определялись при помощи индикаторов часового типа по общепринятой методике на образцах, твердеющих в нормальных температурно-влажностных условиях. Все составы после изготовления выдерживались в форме в течение 4 ч., затем образцы ставились на индикаторные стойки. Показатели снимались в течение 28 суток. На рисунке 4.14 приведены зависимости изменения усадочных деформаций матриц и каркасных композитов.

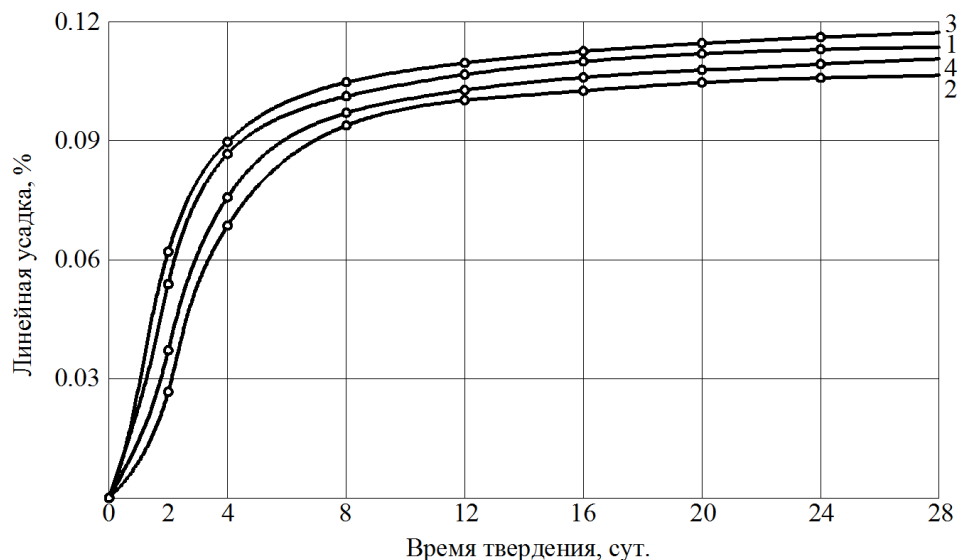


Рисунок 4.14 – Зависимость изменения усадочных деформаций от времени отверждения матричных составов (нумерация составов в таблице 4.6)

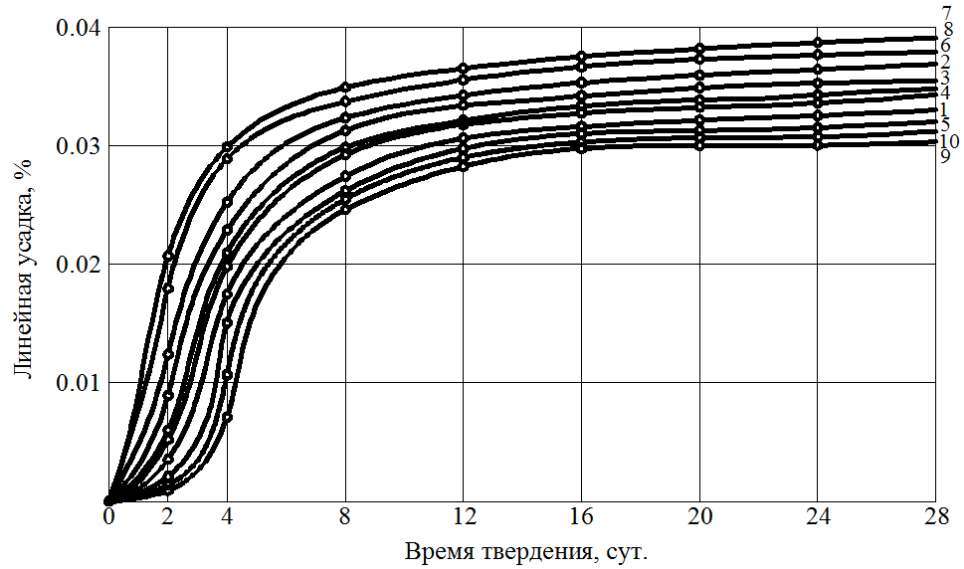


Рисунок 4.15 – Зависимость изменения усадочных деформаций от времени отверждения каркасных композитов (нумерация составов в таблице 4.7)

На втором этапе были проведены испытания по определению трещиностойкости каркасных композитов. Сопротивление материалов образованию и развитию трещин оценивали при помощи коэффициентов интенсивности напряжений (K_1) и поверхностной энергии (γ), которые вычислялись по формулам:

$$\gamma = \frac{K_1^2}{2E}; K_1 = \frac{P \cdot V(l)}{b \sqrt{H}}, \quad (4.39)$$

где P – разрушающая нагрузка; l – длина трещины; b – ширина образца; H – высота образца [46].

Функция, характеризующая отношение длины трещины к высоте образца $V(l)$, имеет вид:

$$V(l) = 3 \frac{l}{b} \left[1,93 \left(\frac{l}{H} \right)^{0,5} - 3,07 \left(\frac{l}{H} \right)^{1,5} + 14,53 \left(\frac{l}{H} \right)^{2,5} - 25,11 \left(\frac{l}{H} \right)^{3,5} + 25,8 \left(\frac{l}{H} \right)^{4,5} \right]. \quad (4.40)$$

Результаты испытаний приведены в таблицах 4.9 и 4.10.

Таблица 4.9 – Характеристики трещиностойкости матричных композитов

№ состава	Длина трещины, мм	Характеристики	
		K_1 , МПа·см ^{0,5}	γ , МПа·см
1	10	38,4	0,702
	20	37,8	0,673
2	10	37,6	0,812
	20	37,0	0,787
3	10	40,1	0,893
	20	39,4	0,862
4	10	36,4	0,602
	20	36,1	0,592

Таблица 4.10 – Характеристики трещиностойкости каркасных композитов

№ состава	Длина трещины, мм	Характеристики	
		K_1 , МПа·см ^{0,5}	γ , МПа·см
1	10	56,8	0,197
	20	55,1	0,185
2	10	53,2	0,169
	20	51,8	0,161
3	10	48,6	0,149
	20	47,9	0,145
4	10	51,2	0,152
	20	50,8	0,150
5	10	52,7	0,178
	20	51,6	0,171
6	10	46,4	0,141
	20	44,2	0,132
7	10	43,5	0,133
	20	43,1	0,129
8	10	43,9	0,125
	20	42,5	0,117
9	10	47,6	0,137
	20	46,9	0,133
10	10	49,5	0,146
	20	49,2	0,144

Из анализа результатов исследований следует, что коэффициент K_1 и γ существенно зависят от вида заполнителя и наполнителя, а также от длины трещины.

4.6. Проницаемость полимерных композитов

Разрушение полимерных покрытий, сопровождающееся на конечной стадии отслаиванием и растрескиванием, происходит под действием физико-химических процессов, протекающих в них под воздействием света, тепла, воды, кислорода воздуха и механических напряжений. Зависимость долговечности покрытий от условий эксплуатации можно оценить по изменению отдельных величин, например потери массы во времени, электрических потерь и других характеристик. В то же время существует корреляция в оценке долговечности полимерных покрытий при использовании в качестве её критерия внутренних напряжений и других физико-механических показателей, определяющих изменение декоративных и защитных свойств, а также параметров, обусловленных структурными превращениями в процессе их эксплуатации.

Адгезионная прочность покрытий к поверхности изменяется при проникновении жидкости в зону контакта. При отсутствии дефектов в покрытии проникновение агрессивной среды связано с диффузионными процессами.

Диффузия вещества происходит вследствие перемещения молекул от полости к полости под влиянием градиента концентрации и кооперативного движения окружающего молекулу комплекса сегментов макромолекул [37]. Для того, чтобы произошел элементарный акт диффузии, необходимы следующие два условия: наличие полости нужного размера вблизи диффундирующей молекулы и достаточной энергии для разрушения связи этой молекулы с полимером [26].

Деградация материалов и конструкций в агрессивных средах происходит в результате химического взаимодействия их компонентов с компонентами материала. В зависимости от соотношения скоростей диффузии и химического взаимодействия, разрушения происходят в одной из трех областей: внешней диффузионно-кинетической, когда скорость диффузии среды меньше скорости деструкции и разрушение материала происходит в поверхностном слое - гетерогенная деграда-

ция; внутренней кинетической, когда скорость диффузии среды больше скорости химических реакций и разрушению подвергается весь объем материала – гомогенная деградация; внутренней диффузионно-кинетической, когда скорость химической реакции соизмерима со скоростью диффузии и разрушительные процессы накапливаются с течением времени - диффузионная деградация.

Из литературы известно, что если процесс проникновения жидкости в полимербетон не сопровождается значительным взаимодействием между молекулами жидкости и полимера или другого компонента, то скорость прохождения через покрытие на основе полимерного композита определяется в основном скоростью процесса диффузии, который характеризует процесс выравнивания концентраций по объему образца. Т.е. коэффициент диффузии это количество вещества, продиффундировавшего через единицу площади в единицу времени при градиенте концентрации равном единице. При этом для стационарного и нестационарного потоков агрессивного вещества коэффициент диффузии рассчитывают по первому или второму уравнению Фика [65]:

$$m = -DS\tau \frac{dc}{dx} \text{ и } \frac{dc}{d\tau} = -D \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (4.41)$$

где m – количество продиффундировавшего вещества; S – площадь; τ – время; $\frac{dc}{dx}$ – градиент концентраций, т.е. изменение концентрации на расстоянии x ; D – коэффициент диффузии.

Коэффициент диффузии определялся по формуле:

$$D = \frac{4R^2}{\pi^2 \Delta t} \ln \left[\frac{Q(t_2) - Q(t_1)}{Q(t_3) - Q(t_2)} \right], \quad (4.42)$$

где $Q(t_1)$, $Q(t_2)$, $Q(t_3)$ – относительное увеличение массы образцов при насыщении за время t_1 , t_2 , t_3 , определенное через равные промежутки времени Δt ; R – приведенный размер образца, определяемый по формуле:

$$\frac{1}{R^2} = \frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{R_2^2} + \frac{1}{R_3^2}. \quad (4.43)$$

Применение этих формул позволяет определить коэффициент диффузии за короткое время, не дожидаясь полного насыщения образцов жидкостью.

Составы эпоксидных композитов и результаты исследований их проницаемости приведены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Составы и результаты исследований.

Номер состава	Содержание компонентов в мас. ч. на 100 мас. ч. смолы				Коэффициент диффузии (см/сек)
	Смола	ПЭПА	Бутанол	Портланд-цемент	
1	2	3	4	5	6
1	LE-828	8	–	–	$1,82 \cdot 10^{-5}$
2	LE-828	10	–	–	$1,50 \cdot 10^{-5}$
3	LE-828	12	–	–	$1,88 \cdot 10^{-5}$
4	LE-828	14	–	–	$2,00 \cdot 10^{-5}$
5	ЭД-20	8	–	–	$3,78 \cdot 10^{-5}$
6	ЭД-20	10	–	–	$2,36 \cdot 10^{-5}$
7	ЭД-20	12	–	–	$3,26 \cdot 10^{-5}$
8	ЭД-20	14	–	–	$3,75 \cdot 10^{-5}$
9	LE-828	10	10	–	$4,16 \cdot 10^{-5}$
10	LE-828	10	25	–	$4,64 \cdot 10^{-5}$
11	LE-828	10	50	–	$10,59 \cdot 10^{-5}$
12	ЭД-20	10	10	–	$6,78 \cdot 10^{-5}$
13	ЭД-20	10	25	–	$18,6 \cdot 10^{-5}$
14	ЭД-20	10	50	–	$25,63 \cdot 10^{-5}$
15	LE-828	10	5	100	$3,47 \cdot 10^{-5}$
16	LE-828	10	10	200	$4,06 \cdot 10^{-5}$
17	LE-828	10	10	300	$4,19 \cdot 10^{-5}$
18	LE-828	10	15	400	$5,15 \cdot 10^{-5}$
19	LE-828	10	20	500	$10,58 \cdot 10^{-5}$
20	ЭД-20	10	5	100	$4,26 \cdot 10^{-5}$
21	ЭД-20	10	10	200	$4,46 \cdot 10^{-5}$
22	ЭД-20	10	10	300	$4,51 \cdot 10^{-5}$
23	ЭД-20	10	15	400	$4,72 \cdot 10^{-5}$
24	ЭД-20	10	20	500	$6,83 \cdot 10^{-5}$

По результатам исследования построены графические зависимости (Рис. 4.16–4.18).

Из рисунка 4.16 видно, что коэффициент диффузии является более низким при количестве отвердителя, равном 10 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. При меньшем

количестве отвердителя получается недоотвержденная структура с повышенным количеством неоднородностей, куда и проникает агрессивная среда.

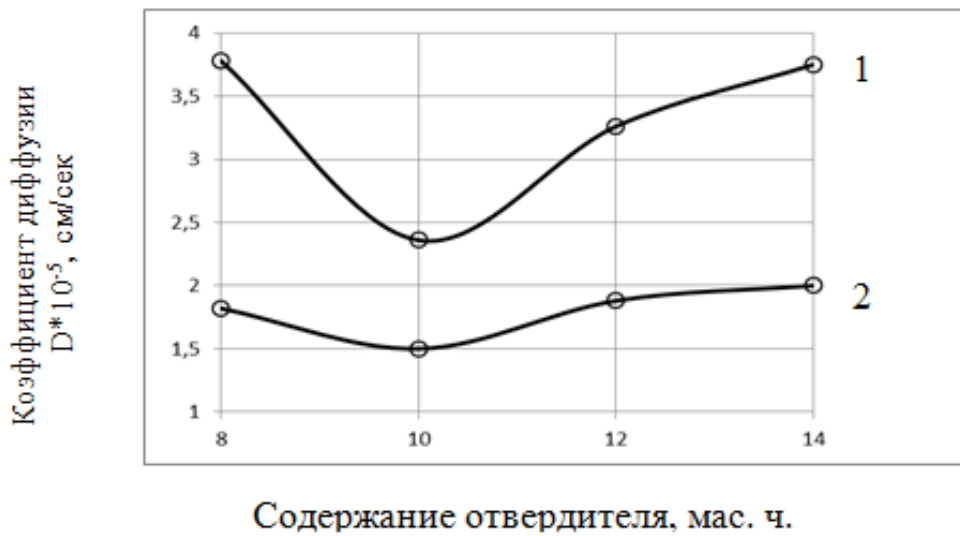


Рисунок 4.16 – Зависимость изменения коэффициента диффузии эпоксидных композиций от содержания отвердителя: 1 – составы, на основе смолы марки ЭД-20; 2 – составы, на основе смолы марки LE-828



Рисунок 4.17 – Зависимость изменения коэффициента диффузии эпоксидных композиций от содержания бутилового спирта: 1 – составы, на основе смолы марки ЭД-20; 2 – составы, на основе смолы марки LE-828

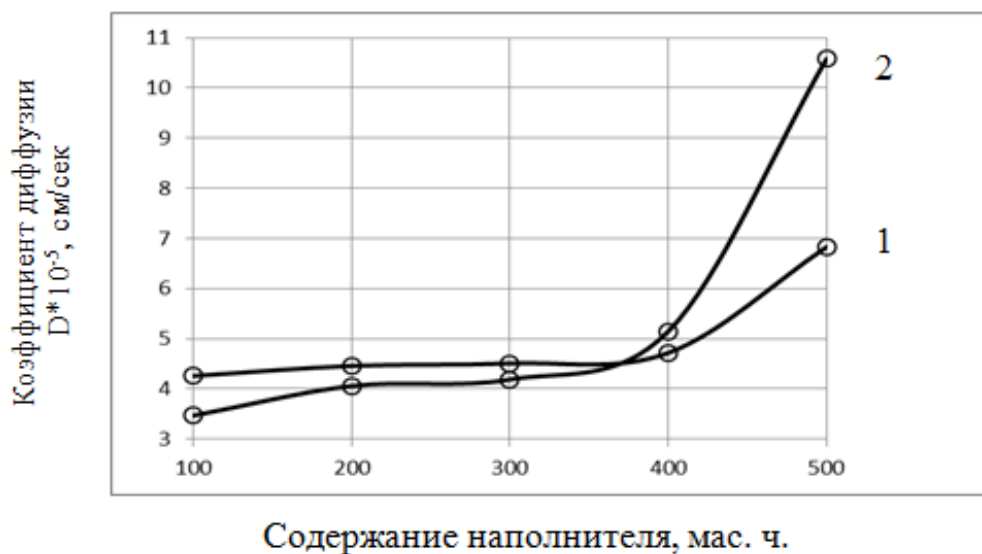


Рисунок 4.18 – Зависимость изменения коэффициента диффузии эпоксидных композиций от содержания наполнителя. 1 – составы, на основе смолы марки ЭД-20; 2 – составы, на основе смолы марки LE-828

Из рисунка 4.17 видно, что коэффициент диффузии увеличивается при повышении количественного содержания растворителя. Это объясняется тем, что растворитель повышает порообразование в отвержденных образцах - куда соответственно и проникает агрессивная среда.

Из графиков следует, что максимальное количество растворителя, при котором не происходит резкого увеличения проницаемости равно 15 массовых частей на 100 массовых частей смолы.

Из рисунка 4.18 видно, что коэффициент диффузии увеличивается при повышении содержания наполнителя сверх определенного количества. Это объясняется тем, что в этом случае вяжущего недостаточно для качественного обволакивания всех зерен наполнителя – в результате возникают пустоты в матрице – и как следствие, большее проникновение агрессивной среды. При этом несмоченные вяжущим зерна портландцемента взаимодействуют с жидкостью, проникающей в образцы.

Таким образом, в результате исследований установлено, что оптимальное количество отвердителя, при котором проницаемость минимальна, равно 10 массовым частям на 100 массовых частей смолы; с повышением количества растворителя в составах – происходит увеличение коэффициента диффузии, поэтому содержание растворителя не должно превышать 10-15 массовых частей на 100 массовых частей смолы; при повышенных содержаниях наполнителя происходит увеличение показателя коэффициента диффузии, что объясняется тем, что вяжущего недостаточно для полного обволакивания зерен и как следствие, возникают поры, куда и проникает агрессивная среда. Оптимальные составы могут быть использованы для получения каркасных полимербетонных покрытий в зданиях с химическими и биологическими агрессивными средами.

4.7. Выводы по главе

1. Разработаны теоретические основы подбора оптимального количественного состава компонентов полимерных композитов по критерию его эффективной прочности.

2. Проведены экспериментальные исследования упругопрочностных свойств полимерных композитов на уровнях микро- и макроструктуры в зависимости от основных структурообразующих факторов.

3. Установлены количественные зависимости изменения свойств матричных композитов от вида полимерного связующего, содержания растворителя и наполнителя.

4. Выявлены физико-механические свойства дисперсно-армированных и каркасных композитов. Установлено увеличение прочностных показателей при использовании в качестве зерен заполнителя в каркасных полимербетонах гранитного щебня и дисперсно-армированного материала – стекловолокна марки E2400.

4. Исследовано влияние рецептурных факторов на усадочные деформации полимерных композитов. В результате испытания выявлена зависимость влияния наполнителя на усадку. Выявлено существенное снижение усадки и повышение трещиностойкости при изготовлении покрытий с применением каркасной технологии.

5. Ускоренными испытаниями исследована проницаемость полимерных композитов. Выявлено, что коэффициент диффузии увеличивается при повышении содержания наполнителя сверх определенного количества, найдено оптимальное содержание отвердителя, способствующее снижению проницаемости в эпоксидных композитах.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАСТАЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ И КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

5.1. Исследование обрастаемости композитов в стандартной биологической среде

Исследования отечественных и зарубежных авторов свидетельствуют о значительном повреждающем воздействии в зданиях и сооружениях микроскопических грибов [21]. Согласно данным авторов, механизм биологической деградации является сложным процессом и объединяет ряд этапов: заселение и адсорбция микроорганизмов на поверхности изделий; образование колоний микроорганизмов и накопление продуктов метаболизма; стимулирование процессов биоразрушения за счет одновременного воздействия микроорганизмов, влажности, температуры. Интенсивность протекания данных процессов определяется структурой и химическим составом КМ и составляющих его компонентов; технологией изготовления; степенью старения; наличием в материале минеральных и органических загрязнений, биозащитных компонентов.

В результате действия грибов может происходить механическое разрушение материала за счет разрастающегося мицелия; изменение физических, химических, механических свойств композиционного материала; изменение цветности изделия вследствие влияния микроорганизмов [27, 59].

Основным фактором, стимулирующим размножение грибов, является влага на поверхности субстрата. Если материал имеет незначительную влажность, то сначала появляются менее требовательные к влажности грибы, а затем уже заселяются более влаголюбивые виды или грибы, для которых первые микроорганизмы являются питательной средой [13].

Важнейшими факторами, влияющими на жизнь микробов, являются температура и реакция среды. Первая стадия биоповреждений начинается с адгезии микроорганизмов на границе раздела. Это можно объяснить различными причинами: клейкостью, адсорбцией коллоидов, взаимодействием разноименно заряженных поверхностей, электростатическим притяжением и т. д. После адсорбции к поверхности материала микроорганизмы вступают в комплекс взаимодействий с его компонентами.

Устойчивость строительных материалов к биокоррозии прежде всего зависит от химического состава компонентов, от того, в какой мере они могут служить источниками питания для микроорганизмов [43].

Отсутствие в субстрате доступных элементов питания приводит к тому, что грибы начинают приспосабливаться, искать новые пути заселения, при этом они могут использовать для питания летучие и газообразные вещества из окружающего воздуха [52].

Наибольшее повреждающее воздействие на строительные материалы и изделия оказывают мицелиальные грибы [81]. Их высокая деструктирующая активность обусловлена способностью адаптироваться к материалам различной химической природы. Это связано с наличием у них хорошо развитого и мобильного ферментного комплекса. В этой связи интерес вызывает изучение поведения разрабатываемых материалов в среде различных видов микроорганизмов.

Были проведены исследования биологической стойкости эпоксидных композитов на основе двух видов эпоксидных смол – ЭД-20 и LE-828. Исследования образцов на биостойкость проведены в стандартной среде мицелиальных грибов (ГОСТ 9.049–91, метод 1, метод 3). Методика проведения эксперимента представлена во второй главе. При выполнении исследований устанавливалось влияние количества отвердителя, растворителя и наполнителя на обрастаемость образцов на основе эпоксидной смолы.

В качестве вяжущих рассматривались смолы марок ЭД-20 и LE-828 соответственно российского и китайского производства. Отвердителем служил поли-

этиленполиамин, растворителем – бутиловый спирт, наполнителем – портландцемент. Результаты исследований приведены в таблицах 5.1–5.3.

Таблица 5.1 – Обрастаемость композитов в зависимости от содержания отвердителя

Состав	Степень роста грибов, баллы		Характеристика по ГОСТ 9.049-91
	Метод 1	Метод 3	
Смола LE-828 (100), ПЭПА (8)	2	4	Грибостоек
Смола LE-828 (100), ПЭПА (10)	3	5	Негрибостоек
Смола LE-828 (100), ПЭПА (12)	2	4	Грибостоек
Смола LE-828 (100), ПЭПА (14)	2	4	Грибостоек
Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (8)	2	4	Грибостоек
Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10)	1	4	Грибостоек
Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (12)	3	5	Негрибостоек
Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (14)	1	4	Грибостоек

Таблица 5.2 – Обрастаемость композитов в зависимости от содержания растворителя

Состав	Степень роста грибов, баллы		Характеристика по ГОСТ 9.049-91
	Метод 1	Метод 3	
Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (500)	3	4	Негрибостоек
Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (25)	2	4	Грибостоек
Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (50)	0	4	Грибостоек
Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10)	2	4	Грибостоек
Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (25)	1	4	Грибостоек
Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (50)	2	5	Грибостоек

Таблица 5.3 – Обрастаемость композитов в зависимости от содержания наполнителя

Состав	Степень роста грибов, баллы		Характеристика по ГОСТ 9.049-91
	Метод 1	Метод 3	
Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (100)	3	5	Негрибостоек
Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (200)	3	5	Негрибостоек
Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (300)	3	5	Негрибостоек
Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (400)	2	4	Грибостоек
Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (500)	2	4	Грибостоек
Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (100)	2	4	Грибостоек
Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (200)	3	5	Негрибостоек
Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (300)	3	4	Негрибостоек
Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (400)	3	4	Негрибостоек
Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (500)	3	5	Негрибостоек

Результаты исследования показывают, что применяемые в качестве основных компонентов (отвердитель) и добавочных (растворитель, наполнители) оказывают влияние на грибостойкость материалов. Варьирование содержания компонентов в составах позволяет получать грибостойкие полимерные композиты. В то же время испытания по методу 3 показали, что при наличии внешних загрязнений все рассмотренные варианты полимерных материалов обрастают микроорганизмами при испытании в стандартной биологической среде.

5.2. Исследование обрастаемости образцов из полимерных композитов при выдерживании в натуральных условиях жаркого климата

Бетон является одним из основных материалов, который используется для строительства различных сооружений, испытывающих во время эксплуатации климатические воздействия различного рода. Бетон, являющийся прочным материалом, тем не менее, также подвержен различным видам разрушения, причинами которых чаще всего являются внешние воздействия окружающей среды – перепады температуры, повышенная влажность и агрессивные вещества, вызывающие коррозию. Например, при длительном взаимодействии с водой в бетоне могут возникнуть трещины, что в будущем приведёт к снижению прочности и повреждению бетонных конструкций. Задачей современного материаловедения является разработка эффективных защитных покрытий. В качестве компонентов таких покрытий могут выступать эпоксидные связующие, наполненные различными наполнителями. Исследование старения эпоксидных композитов под воздействием морской воды, жаркого и влажного климата морского побережья является важнейшей задачей.

Составы композиций, принятые для исследований, отличались процентным содержанием в них вяжущего, отвердителей (полиэтиленполиамин и аминифенольный отвердитель), наполнителей (портландцемент и строительный гипс) и пигментов (зеленый (глауконитовый), желтый (железнокислый), оранжевый (свинцовый крон)). Образцы имели форму круглой пластины, диаметром 170 мм и толщиной 10 мм.

Образцы были выдержаны в течение 15 месяцев в климатических условиях Черноморского побережья. В натуральных климатических условиях образцы выдерживались под навесом и на открытой площадке на расстоянии 400 метров от моря в г. Сочи, после этого были перенесены на одну неделю в камеру тепла и влаги при температуре ± 29 °С и влажности более 90 % для инициации роста микроорганизмов, контаминирующих данные образцы. После этого с образцов методом

отпечатков проводился высеv микрофлоры в чашки Петри на агаризованную среду Чапека-Докса. Чашки Петри опять помещались в камеру тепла и влаги на 10 дней, после чего грибы, выросшие на питательной среде выделяли в чистую культуру и идентифицировали до вида. Идентификация микромицетов проводилась на основании их морфолого-культуральных особенностей (методика приведена в главе 2). Результаты испытаний приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Видовой состав микробиоты, выделенных с поверхности образцов, выдержанных в различных условиях 15 месяцев г. Сочи

№ п/п	Состав композита, в мас. ч.	Условия экспонирования образцов		
		В помещении при комнатных условиях	На открытой площадке	Под навесом
1	2	3	4	5
1	Смола ЭД-20 – 100, ПЭПА –10	<i>Aspergillus niger</i> <i>Aspergillus oryzae</i> <i>Trichoderma viride</i> <i>Aspergillus fumigatus</i>	<i>Trichoderma viride</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Aspergillus ustus</i> <i>Aspergillus fumigatus</i> <i>Fusarium moniliforme</i>	<i>Aspergillus ustus</i> <i>Aspergillus fumigatus</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Cladosporium elatum</i>
2	Смола ЭД-20 – 100, АФ-2 –25	<i>Cladosporium herbarum</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Penicillium chrysogenum</i> <i>Trichoderma viride</i> <i>Penicillium variable</i> <i>Aspergillus fumigatus</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Penicillium notatum</i>	<i>Aspergillus fumigatus</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Penicillium variable</i> <i>Aspergillus oryzae</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Cladosporium elatum</i>	<i>Aspergillus fumigatus</i> <i>Aspergillus ustus</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Trichoderma viride</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i>
3	Смола ЭД-20 – 100–, АФ-2 –25–, наполнитель – портландцемент	<i>Penicillium chrysogenum</i> <i>Penicillium variable</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Penicillium notatum</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Cladosporium elatum</i>	<i>Aspergillus fumigatus</i> <i>Aspergillus oryzae</i> <i>Trichoderma viride</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Aspergillus oryzae</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Aspergillus fumigatus</i>

1	2	3	4	5
4	Смола ЭД-20 – 100–, АФ-2 –25–, наполнитель – строительный гипс	<i>Aspergillus clavatus</i> <i>Aspergillus fumigatus</i> <i>Aspergillus oryzae</i> <i>Trichoderma viride</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Aspergillus oryzae</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Aspergillus fumigatus</i> <i>Aspergillus ustus</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Trichoderma viride</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Alternaria tenuissima</i>	<i>Cladosporium herbarum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Aspergillus oryzae</i> <i>Penicillium chrysogenum</i> <i>Alternaria brassicae</i>
5	Смола ЭД-20 – 100–, АФ-2 –25–, пигмент оранжевый (свинцовый крон)	<i>Trichoderma viride</i> <i>Aspergillus oryzae</i> <i>Penicillium chrysogenum</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Penicillium notatum</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Cladosporium elatum</i>	<i>Alternaria brassicae</i> <i>Trichoderma viride</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Aspergillus ustus</i> <i>Aspergillus fumigatus</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Aspergillus niger</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Penicillium notatum</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Cladosporium elatum</i>
6	Смола ЭД-20 – 100–, АФ-2 –25–, пигмент желтый (железнокислый)	<i>Alternaria alternata</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Trichoderma viride</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Aspergillus oryzae</i> <i>Penicillium chrysogenum</i> <i>Alternaria brassicae</i>	<i>Alternaria brassicae</i> <i>Aspergillus fumigatus</i> <i>Aspergillus ustus</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Cladosporium herbarum</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Aspergillus ustus</i> <i>Trichoderma viride</i> <i>Aspergillus fumigatus</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Aspergillus oryzae</i>
7	Смола ЭД-20 – 100–, АФ-2 –25–, пигмент зеленый (глауконитовый)	<i>Trichoderma viride</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Aspergillus oryzae</i> <i>Fusarium moniliforme</i>	<i>Alternaria brassicae</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Aspergillus ustus</i> <i>Trichoderma viride</i> <i>Aspergillus fumigatus</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Aspergillus oryzae</i>	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Aspergillus ustus</i> <i>Aspergillus fumigatus</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Aspergillus oryzae</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Alternaria tenuissima</i>

Как видно из таблицы 5.4 на поверхности образцов состава №1 выделены следующие виды микромицетов: 3 вида рода *Aspergillus* (*Aspergillus oryzae*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus ustus*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 1 вид рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*), 1 вид рода *Trichoderma* (*Trichoderma viride*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся на открытой площадке и под навесом.

На образцах состава № 2 были выделены следующие виды микромицетов: 3 вида рода *Aspergillus* (*Aspergillus oryzae*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus ustus*), 2 вида рода *Alternaria* (*Alternaria solani*, *Alternaria brassicae*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 2 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium herbarum*, *Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*), 1 вид рода *Trichoderma* (*Trichoderma viride*), 3 вида рода *Penicillium* (*Penicillium chrysogenum*, *Penicillium variable*, *Penicillium notatum*). В отличие от состава №1 большее число микроорганизмов было выявлено на образцах, находившихся в помещении при комнатных условиях.

На образцах состава № 3 были выделены следующие виды микромицетов: 2 вида рода *Aspergillus* (*Aspergillus oryzae*, *Aspergillus fumigatus*), 1 вид рода *Alternaria* (*Alternaria brassicae*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 2 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium herbarum*, *Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Trichoderma* (*Trichoderma viride*), 3 вида рода *Penicillium* (*Penicillium chrysogenum*, *Penicillium variable*, *Penicillium notatum*). На данном составе также наибольшее число микромицетов выявлено на образцах, находившихся в помещении при комнатных условиях.

На образцах состава № 4 были выделены следующие виды микромицетов: 4 вида рода *Aspergillus* (*Aspergillus clavatus*, *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus ustus*), 2 вида рода *Alternaria* (*Alternaria brassicae*, *Alternaria tenuissima*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 2 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium herbarum*, *Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Trichoderma* (*Trichoderma viride*), 1 вид рода *Penicillium* (*Penicillium chrysogenum*). Образцы данного

состава, находившиеся на открытой площадке, были подвержены большому количеству развитых на них микромицетов.

На образцах состава № 5 были выделены следующие виды микромицетов: 4 вида рода *Aspergillus* (*Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus ustus*), 1 вид рода *Alternaria* (*Alternaria brassicae*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 1 вид рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Trichoderma* (*Trichoderma viride*), 1 вид рода *Penicillium* (*Penicillium chrysogenum*, *Penicillium notatum*). Образцы данного состава, находившиеся под навесом, подверглись меньшему влиянию микромицетов.

На образцах состава № 6 были выделены следующие виды микромицетов: 4 вида рода *Aspergillus* (*Aspergillus clavatus*, *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus ustus*), 2 вида рода *Alternaria* (*Alternaria brassicae*, *Alternaria tenuissima*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 2 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium herbarum*, *Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Trichoderma* (*Trichoderma viride*), 1 вид рода *Penicillium* (*Penicillium chrysogenum*). Образцы данного состава, находившиеся в помещении, были подвержены большому количеству развитых на них микромицетов.

На образцах состава № 7 были выделены следующие виды микромицетов: 3 вида рода *Aspergillus* (*Aspergillus oryzae*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus ustus*), 2 вида рода *Alternaria* (*Alternaria brassicae*, *Alternaria tenuissima*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 2 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium herbarum*, *Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Trichoderma* (*Trichoderma viride*). Образцы данного состава, находившиеся на открытой площадке и под навесом, были подвержены большому количеству развитых на них микромицетов.

Также нами были проведены испытания эпоксидных полимербетонов, выдержанных в условиях переменной влажности Черноморского побережья (г. Геленджик). Многочисленные исследования показывают, что действие различных климатических факторов приводит к изменению состава и структуры строительных материалов [38]. В таких условиях также изменяется видовой состав микроорганизмов, участвующих в деструктивных процессах [122]. Поэтому, важным

является изучение изменений видового состава микробиоты на поверхности эпоксидных композитов в зависимости от их состава и условий выдерживания образцов (солнечная радиация, влажный морской климат, солевой туман). Учитывая, что на процессы биоповреждения материалов влияет степень старения материалов [60], был определен видовой состав микроорганизмов и грибов на образцах, выдержанных в морской воде, на открытой площадке, на открытом воздухе под навесом.

Образцы имели форму прямоугольной пластины, размером 100×150 мм и толщиной 10 мм. Составы связующего отличались процентным содержанием в них растворителя и наполнителя, в качестве которых применялись эпоксидная смола марки ЭД-20, отвердитель – полиэтиленполиамин, растворитель – ацетон и наполнитель – портландцемент. В качестве заполнителя для каркасных композитов использовали гранитный щебень и кирпичный бой с размером 2,5–5 мм. Образцы выдерживали на Черноморском побережье Краснодарского края на открытой площадке, под навесом и в морской воде. После истечения 14 и 27 месяцев проводилась идентификация микромицетов, контаминирующих поверхность образцов. Идентификация проводилась с применением общепринятых методик и определителей. Номенклатура и классификация даны по «Словарю грибов Айнсворта и Биспи» (*Kirk P.M. et al.*, 2008).

Исследуемые составы были разделены на пять групп:

- а) составы на основе ЭД-20, полиэтиленполиамин;
- б) составы на основе ЭД-20, полиэтиленполиамин, ацетона;
- в) составы на основе ЭД-20, полиэтиленполиамин, цемента;
- г) каркасные композиты на основе кирпичного боя;
- д) каркасные композиты на основе гранитного щебня.

Видовой состав микробиоты, определенной с поверхности образцов по истечении 15 месяцев, представлен в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Видовой состав микробиоты, выделенных с поверхности образцов, выдержанных в различных условиях в течение 15 месяцев г. Геленджик

№ п/п	Состав компози- та, в мас. ч.	Условия экспонирования образцов		
		На открытой площадке	В морской среде	Под навесом
1	2	3	4	5
1	Смола ЭД-20 – 100, ПЭПА –10	<i>Aspergillus oryzae</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Penicillium nigricans</i>	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Alternaria brassicae</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Alternaria solani</i>
2	Смола ЭД-20 – 100, ПЭПА –10, ацетон –10	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Penicillium nigricans</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Penicillium claviforme</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Penicillium variable</i>	<i>Alternaria tenuissima</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Alternaria brassicae</i>
3	Смола ЭД-20 – 100, ПЭПА –10, портландцемент –100	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Cladosporium elatum</i>	<i>Cladosporium herbarum</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Penicillium cyclopium</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Alternaria solani</i>
4	Смола ЭД-20 – 100, ПЭПА –10, каркас – кирпич- ный бой фракции 2,5 – 5 мм	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Aspergillus niger</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Cladosporium elatum</i>	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Mucor corticola</i>

1	2	3	4	5
5	Смола ЭД-20 – 100, ПЭПА –10, каркас – гранитный щебень фракции 2,5 – 5 мм	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Cladosporium elatum</i>	<i>Mucor corticola</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Fusarium moniliforme</i>	<i>Aspergillus oryzae</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Cladosporium elatum</i>

По полученным данным, после 15 месяцев выдерживания образцов в различных средах можно выделить 10 видов микромицетов: 2 вида рода *Alternaria* (*Alternaria solani*, *Alternaria brassicae*), 2 вида рода *Aspergillus* (*Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*), 1 вида рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 2 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium herbarum*, *Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*), 2 вида рода *Penicillium* (*Penicillium claviforme*, *Penicillium nigricans*).

Результаты исследований показали преобладание среди вышеуказанных контаминантов грибов рода *Alternaria*, рода *Cladosporium*, рода *Aspergillus*.

Видовой состав микробиоты, определенной с поверхности образцов по истечении 27 месяцев, представлен в таблице 5.6.

По полученным данным, после 27 месяцев выдерживания образцов в различных средах можно выделить 11 видов микромицетов: 2 вида рода *Alternaria* (*Alternaria solani*, *Alternaria brassicae*), 2 вида рода *Aspergillus* (*Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*), 1 вида рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 2 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium herbarum*, *Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*), 3 вида рода *Penicillium* (*Penicillium claviforme*, *Penicillium nigricans*, *Penicillium cyclopium*).

Таблица 5.6 – Видовой состав микробиоты, выделенных с поверхности образцов, выдержанных в различных условиях в течение 27 месяцев г. Геленджик

№ п/п	Состав композита, в мас. ч.	Условия экспонирования образцов		
		На открытой площадке	В морской среде	Под навесом
1	2	3	4	5
1	Смола ЭД-20 – 100, ПЭПА – 10	<i>Aspergillus oryzae</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Penicillium nigricans</i>	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Penicillium claviforme</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Penicillium cyclopium</i>
2	Смола ЭД-20 – 100, ПЭПА – 10, ацетон – 10	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Penicillium nigricans</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Penicillium claviforme</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Penicillium variabile</i> <i>Penicillium nigricans</i>	<i>Alternaria tenuissima</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Cladosporium elatum</i>
3	Смола ЭД-20 – 100, ПЭПА – 10, портландцемент – 100	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Penicillium cyclopium</i>	<i>Cladosporium herbarum</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Penicillium cyclopium</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Penicillium cyclopium</i>
4	Смола ЭД-20 – 100, ПЭПА – 10, каркас – кирпичный бой фракции 2,5 – 5 мм	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Penicillium cyclopium</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Penicillium nigricans</i>	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Mucor corticola</i>

1	2	3	4	5
5	Смола ЭД-20 – 100, ПЭПА –10, каркас – гранитный щебень фракции 2,5 – 5 мм	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Penicillium cyclopium</i>	<i>Mucor corticola</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Penicillium nigricans</i>	<i>Aspergillus oryzae</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Alternaria brassicae</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Cladosporium elatum</i>

Результаты исследований показали преобладание среди вышеуказанных контаминантов грибов рода *Alternaria*, рода *Cladosporium*, рода *Penicillium*, рода *Aspergillus*. Стоит также отметить появление ранее не встречающихся на испытуемых образцах таких видов микромицетов, как *Penicillium cyclopium*.

Образцы, находившиеся на открытой площадке у морского побережья, испытывали воздействие солнечной радиации, и интенсивного потока воздушных масс, которые, как известно губительно действуют на споры и мицелий плесневелых грибов. Таким образом, были выделены следующие виды микромицетов – 10 (микробиота композитов, выдержанных под навесом представлена 20 видами): 1 вид рода *Aspergillus* (*Aspergillus clavatus*), 3 вида рода *Alternaria* (*Alternaria alternata*, *Alternaria brassicae*, *Alternaria solani*), 2 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium herbarum*, *Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 1 вид рода *Botryotrichum* (*Botryotrichum piluliferum*), 1 вид рода *Penicillium* (*Penicillium variable*), 1 вид рода *Gliocladium* (*Gliocladium roserum*).

5.3. Исследование обрастаемости образцов из полимерных композитов при выдерживании в условиях умеренного климата

Таблица 5.7 – Видовой состав микробиоты, выделенных с поверхности образцов на основе смолы LE-828, выдержанных в различных условиях в течение 6 месяцев г. Санкт-Петербурге, в зависимости от содержания отвердителя

№ п/п	Состав композита, в мас. ч.	Условия экспонирования образцов		
		В водной среде	На открытой площадке	Под навесом
1	Смола LE-828 – 100, ПЭПА – 8	<i>Alternaria brassicae</i> <i>Aspergillus terreus</i> <i>Aspergillus clavatus</i> <i>Botryotrichum piluliferum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Paecilomyces variotti</i>	<i>Aspergillus oryzae</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Aspergillus ustus</i> <i>Penicillium claviforme</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Penicillium nigricans</i>	<i>Aspergillus ustus</i> <i>Penicillium claviforme</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Penicillium nigricans</i>
2	Смола LE-828 – 100, ПЭПА – 10	<i>Penicillium notatum</i> <i>Penicillium lanosum</i>	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Penicillium nigricans</i> <i>Fusarium moniliforme</i>	<i>Aspergillus oryzae</i> <i>Fusarium avenaceum</i>
3	Смола LE-828 – 100, ПЭПА – 12	<i>Aspergillus niger</i> <i>Penicillium cyclopium</i> <i>Fusarium moniliforme</i>	<i>Aspergillus oryzae</i> <i>Fusarium avenaceum</i> <i>Cladosporium elatum</i>	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Penicillium nigricans</i>
4	Смола LE-828 – 100, ПЭПА – 14	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Gliocladium roserum</i>	<i>Penicillium nigricans</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Fusarium avenaceum</i>	<i>Botryotrichum piluliferum</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i>

Как видно из таблицы 5.7 на поверхности образцов состава №1 можно выделить следующие виды микромицетов: 4 вида рода *Aspergillus* (*Aspergillus oryzae*, *Aspergillus ustus*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus clavatus*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 1 вид рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*), 1 вид *Alternaria* (*Alternaria brassicae*), 1 вид *Botryotrichum* (*Botryotrichum piluliferum*), 1 вид *Paecilomyces* (*Paecilomyces variotti*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся на открытой площадке и водной среде.

На образцах состава №2 были выделены следующие виды микромицетов: 1 вид рода *Aspergillus* (*Aspergillus oryzae*), 2 вида рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*, *Fusarium avenaceum*), 1 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*), 3 вида рода *Penicillium* (*Penicillium nigricans*, *Penicillium notatum*, *Penicillium lanosum*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся на открытой площадке.

На образцах состава №3 были выделены следующие виды микромицетов: 2 вида рода *Aspergillus* (*Aspergillus oryzae*, *Aspergillus niger*), 2 вида рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*, *Fusarium avenaceum*), 1 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*), 2 вида рода *Penicillium* (*Penicillium nigricans*, *Penicillium cyclopium*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся на открытой площадке и водной среде.

На образцах состава №4 были выделены следующие виды микромицетов: 2 вида рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*, *Fusarium avenaceum*), 1 вид рода *Penicillium* (*Penicillium nigricans*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*), 1 вид рода *Gliocladium* (*Gliocladium roserum*), 1 вид рода *Botryotrichum* (*Botryotrichum piluliferum*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся в водной среде.

Как видно из таблицы 5.8 на образцах состава №1 можно выделить следующие виды микромицетов: 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 1 вид рода *Cladosporium* (*Cladosporium herbarum*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium*

dolichotrichum), 2 вид *Alternaria* (*Alternaria brassicae*, *Alternaria alternate*, *Alternaria solani*), 1 вид *Botryotrichum* (*Botryotrichum piluliferum*), 3 вида рода *Penicillium* (*Penicillium cyclopium*, *Penicillium nigricans*, *Penicillium notatum*, *Penicillium chrysogenum*), 1 вид рода *Gliocladium* (*Gliocladium roserum*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся на открытой площадке и водной среде.

Таблица 5.8 – Видовой состав микробиоты, выделенных с поверхности образцов на основе смолы ЭД-20, выдержанных в различных условиях в течение 6 месяцев г. Санкт-Петербурге, в зависимости от содержания отвердителя

№ п/п	Состав композита, в мас. ч.	Условия экспонирования образцов		
		На открытой площадке	В водной среде	Под навесом
1	Смола ЭД-20 –100, ПЭПА –8	<i>Botryotrichum piluliferum</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Gliocladium roserum</i>	<i>Alternaria alternata</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Penicillium cyclopium</i> <i>Penicillium nigricans</i>	<i>Alternaria brassicae</i> <i>Penicillium notatum</i> <i>Penicillium chrysogenum</i>
2	Смола ЭД-20 –100, ПЭПА –10	<i>Fusarium avenaceum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Penicillium nigricans</i>	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Fusarium avenaceum</i> <i>Fusarium moniliforme</i>	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Penicillium claviforme</i> <i>Cladosporium elatum</i>
3	Смола ЭД-20 –100, ПЭПА –12	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Penicillium variabile</i> <i>Verticillium tenerum</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Penicillium chrysogenum</i> <i>Penicillium notatum</i>	<i>Alternaria brassicae</i> <i>Aspergillus ustus</i> <i>Fusarium moniliforme</i>
4	Смола ЭД-20 –100, ПЭПА –14	<i>Penicillium claviforme</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Penicillium nigricans</i>	<i>Penicillium variabile</i> <i>Aspergillus oryzae</i> <i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Penicillium variabile</i> <i>Aspergillus oryzae</i> <i>Penicillium chrysogenum</i>

На образцах состава №2 были выделены следующие виды микромицетов: 2 вида рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*, *Fusarium avenaceum*), 1 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*, *Cladosporium herbarum*), 3 вида рода *Penicillium* (*Penicillium nigricans*, *Penicillium claviforme*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся под навесом и водной среде.

На образцах состава №3 были выделены следующие виды микромицетов: 1 вид рода *Aspergillus* (*Aspergillus ustus*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 1 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*), 3 вида рода *Penicillium* (*Penicillium variabile*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium notatum*), 1 вид рода *Verticillium* (*Verticillium tenerum*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся на открытой площадке.

На образцах состава №4 были выделены следующие виды микромицетов: 1 вид рода *Aspergillus* (*Aspergillus oryzae*), 1 вид рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*), 4 вида рода *Penicillium* (*Penicillium claviforme*, *Penicillium nigricans*, *Penicillium variabile*, *Penicillium chrysogenum*). На образцах данного состава было выявлено одинаковое количество микромицетов.

Как видно из таблицы 5.9 на поверхности состава №1 можно выделить следующие виды микромицетов: 1 вид рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*), 2 вида *Aspergillus* (*Aspergillus ustus*, *Aspergillus versicolor*), 1 вид *Botryotrichum* (*Botryotrichum piluliferum*), 4 вида рода *Penicillium* (*Penicillium claviforme*, *Penicillium variabile*, *Penicillium lanosum*, *Penicillium oxalicum*).

На образцах состава №2 были выделены следующие виды микромицетов: 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 1 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium herbarum*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*), 1 вид рода *Aspergillus* (*Aspergillus niger*), 1 вид рода *Alternaria* (*Alternaria solani*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся в водной среде.

Таблица 5.9 – Видовой состав микробиоты, выделенных с поверхности образцов на основе смолы ЭД-20, выдержанных в различных условиях 6 месяцев г. Санкт-Петербурге, в зависимости от содержания наполнителя

№ п/п	Состав композита, в мас. ч.	Условия экспонирования образцов		
		На открытой площадке	В водной среде	Под навесом
1	Смола ЭД-20 –100, ПЭПА –10, бутанол –10, цемент –100	<i>Botryotrichum piluliferum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Penicillium claviforme</i> <i>Aspergillus ustus</i>	<i>Penicillium variabile</i> <i>Penicillium lanosum</i> <i>Penicillium oxalicum</i>	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Cladosporium elatum</i>
2	Смола ЭД-20 –100, ПЭПА –10, бутанол –10, цемент –200	<i>Aspergillus niger</i> <i>Alternaria solani</i>	<i>Cladosporium herbarum</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Fusarium moniliforme</i>	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Fusarium moniliforme</i>
3	Смола ЭД-20 –100, ПЭПА –10, бутанол –10, цемент –300	<i>Alternaria solani</i> <i>Alternaria plurisep-tata</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Cladosporium elatum</i>	<i>Penicillium cyclopium</i> <i>Penicillium lanosum</i> <i>Penicillium oxalicum</i>	<i>Alternaria solani</i> <i>Gliocladium roserum</i>
4	Смола ЭД-20 –100, ПЭПА –10, бутанол –10, цемент –400	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Alternaria solani</i> <i>Gliocladium roserum</i>	<i>Botryotrichum piluliferum</i> <i>Botryosporium longibrachiatum</i> <i>Fusarium avenacenum</i>	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Penicillium claviforme</i> <i>Aspergillus ustus</i>
5	Смола ЭД-20 –100, ПЭПА –10, бутанол –10, цемент –500	<i>Penicillium variabile</i> <i>Aspergillus oryzae</i> <i>Penicillium chrysogenum</i> <i>Verticillium tenerum</i>	<i>Alternaria plurisep-tata</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Cladosporium elatum</i>	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Alternaria brassicae</i>

На образцах состава №3 были выделены следующие виды микромицетов: 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 1 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*), 3 вида рода *Penicillium* (*Penicillium cyclopium*, *Penicillium lanosum*, *Penicillium oxalicum*), 2 вида рода *Alternaria* (*Alternaria solani*, *Alternaria plurisep-*

tata). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся в водной среде.

На образцах состава №4 были выделены следующие виды микромицетов: 1 вид рода *Aspergillus* (*Aspergillus ustus*), 1 вид рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Penicillium* (*Penicillium claviforme*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 2 вида *Botryotrichum* (*Botryotrichum piluliferum*, *Botryosporium longibrachiatum*), 1 вид рода *Alternaria* (*Alternaria solani*). На образцах данного состава было выявлено одинаковое количество микромицетов.

На образцах состава №5 были выделены следующие виды микромицетов: 1 вид рода *Aspergillus* (*Aspergillus oryzae*), 1 вид рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*), 2 вида рода *Penicillium* (*Penicillium variabile*, *Penicillium chrysogenum*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 2 вида рода *Alternaria* (*Alternaria pluri-septata*, *Alternaria brassicae*).

Как видно из таблицы 5.10, на составе №1 можно выделить следующие виды микромицетов: 2 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*, *Cladosporium herbarum*), 1 вид рода *Aspergillus* (*Aspergillus ustus*), 1 вид рода *Penicillium* (*Penicillium variabile*), 1 вид рода *Alternaria* (*Alternaria brassicae*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся под навесом и в водной среде.

На образцах состава №2 были выделены следующие виды микромицетов: 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium avenaceum*), 1 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*), 1 вид рода *Alternaria* (*Alternaria brassicae*), 1 вид рода *Paecilomyces* (*Paecilomyces variotti*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся в морской среде.

На образцах состава №3 были выделены следующие виды микромицетов: 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 1 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Penicillium* (*Penicillium variabile*), 1 вид рода *Alternaria* (*Alternaria tenuissima*), 2 вида рода *Aspergillus* (*Aspergillus ustus*, *Aspergillus oryzae*), 1

вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*), 1 вид рода *Botryotrichum* (*Botryotrichum piluliferum*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся в водной среде.

Таблица 5.10 – Видовой состав микробиоты, выделенных с поверхности образцов на основе смолы LE-828, выдержанных в различных условиях 6 месяцев г. Санкт-Петербурге, в зависимости от содержания наполнителя

№ п/п	Состав композита, в мас. ч.	Условия экспонирования образцов		
		На открытой площадке	В водной среде	Под навесом
1	Смола LE-828 –100, ПЭПА –10, бутанол –10, цемент –100	<i>Alternaria brassicae</i> <i>Aspergillus ustus</i>	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Fusarium moniliforme</i>	<i>Penicillium variabile</i> <i>Aspergillus ustus</i> <i>Fusarium moniliforme</i>
2	Смола LE-828 –100, ПЭПА –10, бутанол –10, цемент –200	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Alternaria brassicae</i>	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Fusarium avenacenum</i> <i>Paecilomyces variotti</i> <i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Alternaria brassicae</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i>
3	Смола LE-828 –100, ПЭПА –10, бутанол –10, цемент –300	<i>Penicillium variabile</i> <i>Aspergillus ustus</i> <i>Fusarium moniliforme</i>	<i>Aspergillus oryzae</i> <i>Botryotrichum piluliferum</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Cladosporium elatum</i>	<i>Alternaria tenuissima</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i>
4	Смола LE-828 –100, ПЭПА –10, бутанол –10, цемент –400	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Penicillium claviforme</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Penicillium clavigerum</i> <i>Penicillium cyclopium</i>	<i>Aspergillus clavatus</i> <i>Cladosporium macrocarpum</i> <i>Fusarium moniliforme</i>
5	Смола LE-828 –100, ПЭПА –10, бутанол –10, цемент –500	<i>Alternaria brassicae</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Aspergillus ustus</i>	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Chaetomium globosum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Cladosporium herbarum</i>	<i>Aspergillus niger</i> <i>Aspergillus ustus</i> <i>Fusarium moniliforme</i>

На образцах состава №4 были выделены следующие виды микромицетов: 2 вида рода *Aspergillus* (*Aspergillus clavatus*), 1 вид рода *Cladosporium* (*Cladosporium macrocarpum*), 3 вида рода *Penicillium* (*Penicillium claviforme*, *Penicillium clavigerum*, *Penicillium cyclopium*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся под навесом и в водной среде.

На образцах состава №5 были выделены следующие виды микромицетов: 1 вид рода *Aspergillus* (*Aspergillus ustus*, *Aspergillus niger*), 2 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*, *Cladosporium herbarum*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 1 вид рода *Alternaria* (*Alternaria brassicae*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*, *Chaetomium globosum*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся в водной среде.

Как видно из таблицы 5.11 на поверхности состава №1 можно выделить следующие виды микромицетов: 2 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*, *Cladosporium macrocarpum*), 2 вида рода *Penicillium* (*Penicillium claviforme*, *Penicillium urticae*), 1 вид рода *Alternaria* (*Alternaria tenuissima*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся в водной среде.

На образцах состава №2 были выделены следующие виды микромицетов: 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moniliforme*), 1 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*), 1 вид рода *Penicillium* (*Penicillium claviforme*), 1 вид рода *Botryotrichum* (*Botryotrichum piluliferum*), 1 вид рода *Mucor* (*Mucor corticola*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся в водной среде.

На образцах состава №3 были выделены следующие виды микромицетов: 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 1 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium herbarum*), 1 вид рода *Penicillium* (*Penicillium nigricans*), 1 вид рода *Aspergillus* (*Aspergillus niger*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*).

Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся на открытой площадке и водной среде.

Таблица 5.11 – Видовой состав микробиоты, выделенных с поверхности образцов на основе смолы LE-828, выдержанных в различных условиях 6 месяцев г. Санкт-Петербурге, в зависимости от содержания растворителя

№ п/п	Состав композита, в мас. ч.	Условия экспонирования образцов		
		На открытой площадке	В водной среде	Под навесом
1	Смола LE-828 –100, ПЭПА –10, бутанол –10	<i>Alternaria tenuissima</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Cladosporium elatum</i>	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Cladosporium macrocarpum</i> <i>Gliocladium roserum</i> <i>Fusarium moniliforme</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Penicillium claviforme</i> <i>Penicillium urticae</i>
2	Смола LE-828 –100, ПЭПА –10, бутанол –25	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Penicillium claviforme</i>	<i>Aspergillus oryzae</i> <i>Botryotrichum piluliferum</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Cladosporium elatum</i>	<i>Cladosporium elatum</i> <i>Fusarium moniliforme</i> <i>Mucor corticola</i>
3	Смола LE-828 –100, ПЭПА –10, бутанол –50	<i>Aspergillus niger</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Fusarium moniliforme</i>	<i>Botryotrichum piluliferum</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Fusarium moniliforme</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Penicillium nigricans</i>

Как видно из таблицы 5.12. на образцах состава №1 можно выделить следующие виды микромицетов: 1 вид рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Alternaria* (*Alternaria tenuissima*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*), 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 1 вид рода *Aspergillus* (*Aspergillus terreus*, *Aspergillus clavatus*), 1 вид рода *Botryotrichum* (*Botryotrichum piluliferum*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся в водной среде.

Таблица 5.12 – Видовой состав микробиоты, выделенных с поверхности образцов на основе смолы ЭД-20, выдержанных в различных условиях 6 месяцев г. Санкт-Петербурге, в зависимости от содержания растворителя

№ п/п	Состав композита, в мас. ч.	Условия экспонирования образцов		
		На открытой площадке	В водной среде	Под навесом
1	Смола ЭД-20 –100, ПЭПА –10, бутанол –10	<i>Alternaria tenuissima</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i>	<i>Aspergillus terreus</i> <i>Aspergillus clavatus</i> <i>Botryotrichum piluliferum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Fusarium moniliforme</i>	<i>Botryotrichum piluliferum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Fusarium moniliforme</i>
2	Смола ЭД-20 –100, ПЭПА –10, бутанол –25	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Fusarium moniliforme</i>	<i>Aspergillus niger</i> <i>Botryotrichum piluliferum</i> <i>Cladosporium elatum</i>	<i>Botryotrichum piluliferum</i> <i>Cladosporium elatum</i> <i>Penicillium nigricans</i>
3	Смола ЭД-20 –100, ПЭПА –10, бутанол –50	<i>Aspergillus niger</i> <i>Cladosporium herbarum</i> <i>Chaetomium dolichotrichum</i>	<i>Botryotrichum piluliferum</i> <i>Aspergillus clavatus</i> <i>Botryotrichum piluliferum</i> <i>Cladosporium elatum</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> <i>Penicillium nigricans</i>

На образцах состава №2 были выделены следующие виды микромицетов: 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moniliforme*), 1 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Chaetomium* (*Chaetomium dolichotrichum*), 1 вид рода *Penicillium* (*Penicillium nigricans*), 1 вид рода *Botryotrichum* (*Botryotrichum piluliferum*), 1 вид рода *Aspergillus* (*Aspergillus niger*). На образцах данного состава было выявлено одинаковое количество микромицетов.

На образцах состава №3 были выделены следующие виды микромицетов: 1 вид рода *Fusarium* (*Fusarium moliniforme*), 2 вида рода *Cladosporium* (*Cladosporium herbarum*, *Cladosporium elatum*), 1 вид рода *Penicillium* (*Penicillium nigricans*), 2 вида рода *Aspergillus* (*Aspergillus niger*, *Aspergillus clavatus*), 1 вид рода *Chaeto-*

mium (*Chaetomium dolichotrichum*). Наибольшее количество микромицетов было выявлено на образцах, находившихся на открытой площадке и водной среде.

5.4. Выводы по главе

1. Исследована биостойкость полимербетонов в лабораторных и натуральных условиях.

2. При исследовании материалов в стандартной биологической среде выявлено, что компоненты, применяемые в качестве основных (отвердители) и добавочных (растворители, наполнители), оказывают влияние на грибостойкость материалов. Использование составляющих компонентов в оптимальном количественном содержании позволяет получать грибостойкие полимерные композиты.

3. При выдерживании материалов в натуральных условиях жаркого климата установлено, что с поверхности композитов, выдержанных в морской среде было выделено наибольшее число микромицетов. В качестве основных биодеструкторов выделены: *Alternaria tenuissima*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus clavatus*, *Cladosporium elatum*, *Fusarium moniliforme*, *Penicillium nigricans*.

4. При выдерживании материалов в натуральных условиях умеренного климата установлено, что количество микромицетов зависит не только от условий экспонирования, но и от количественного содержания отвердителя, растворителя и наполнителя. Видовой состав основных выявленных микроорганизмов следующий: *Cladosporium elatum*, *Alternaria tenuissima*, *Chaetomium dolichotrichum*, *Fusarium moliniforme*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus clavatus*, *Botryotrichum piluliferum*, *Penicillium nigricans*.

ГЛАВА 6. ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД И КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

6.1. Исследование стойкости полимерных композитов в условиях умеренного климата

Была исследована климатическая стойкость эпоксидных композиций на основе двух видов эпоксидных смол марок ЭД-20 и LE-828, отверждаемых ПЭПА.

Получение эпоксидных композитов с улучшенными физико-механическими и другими свойствами определяется процессами полимеризации, непосредственно зависящими от сшивающих агентов – отвердителей. Выбор типа отвердителя определяется конкретным назначением отвержденного композита и условиями его эксплуатации. Наиболее распространенным отвердителем эпоксидных смол является полиэтиленполиамин (ПЭПА).

При выполнении исследований количество отвердителя для обоих видов вяжущих было принято в пределах от 8 до 14 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Образцы изготавливались по следующей технологии. На первом этапе приготовленные смеси на основе смолы и отвердителя укладывались в формы и отверждались в течение одних суток в нормальных температурно-влажностных условиях. На втором этапе образцы вне форм доотверждались при температуре 80 °С в течение 6 часов.

Полимерные композиты, как правило, используются в таких условиях, где требуется применение долговечных материалов, например для защиты изделий и конструкций, обеспечивающих их работоспособность в особенно жестких климатических условиях.

При проведении климатических исследований испытания материалов проводят в различных климатических зонах – тропической, высокогорной, морской.

Настоящие исследования посвящены оценке стойкости полимерных материалов в речной воде и климатических условиях г. Санкт-Петербурга. Климат Санкт-Петербурга – умеренный и влажный, переходный от континентального к морскому. Для данного региона характерна частая смена воздушных масс, обусловленная в значительной степени циклонической длительностью. Летом преобладают западные и северо-западные ветры, зимой – западные и юго-западные. Такой тип климата объясняется географическим положением и атмосферной циркуляцией, характерной для Ленинградской области. Это обуславливается сравнительно небольшим количеством поступающего на земную поверхность и в атмосферу солнечного тепла.

Изготовленные образцы экспонировались в течение 9 месяцев в пресной воде реки Охта (правый приток Невы) и климатических условиях (на открытой площадке и под навесом) в Красногвардейском районе г. Санкт-Петербурга. В условиях открытой площадки образцы испытывали воздействие ультрафиолетового облучения, переменной влажности, а под навесом – воздействие повышенной влажности. Через каждые 3 месяца выдерживания образцы испытывались на изгиб и сжатие и взвешивались.

Таблица 6.1 – Коэффициенты стойкости исследуемых образцов на основе смолы *LE-828* от содержания отвердителя

№ состава	Компоненты состава	Вода (3 мес.)	Вода (6 мес.)	Вода (9 мес.)	Открытая площадка (3 мес.)	Открытая площадка (6 мес.)	Открытая площадка (9 мес.)	Навес (3 мес.)	Навес (6 мес.)	Навес (9 мес.)
1	Смола <i>LE-828</i> (100), ПЭПА (8)	0.891	0.874	0.865	0.953	0.935	0.926	0.953	0.935	0.891
2	Смола <i>LE-828</i> (100), ПЭПА (10)	0.866	0.848	0.839	0.932	0.913	0.913	0.950	0.932	0.866
3	Смола <i>LE-828</i> (100), ПЭПА (12)	0.888	0.871	0.862	0.974	0.966	0.966	0.957	0.940	0.888
4	Смола <i>LE-828</i> (100), ПЭПА (14)	0.890	0.870	0.858	0.950	0.930	0.920	0.960	0.950	0.890

Таблица 6.2 – Коэффициенты стойкости исследуемых образцов на основе смолы ЭД-20 от содержания отвердителя

№ состава	Компоненты состава	Вода (3 мес.)	Вода (6 мес.)	Вода (9 мес.)	Открытая Площадька (3 мес.)	Открытая площадька (6 мес.)	Открытая площадька (9 мес.)	Навес (3 мес.)	Навес (6 мес.)	Навес (9 мес.)
1	Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (8)	0.823	0.798	0.774	0.944	0.919	0.919	0.919	0.895	0.823
2	Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10)	0.851	0.828	0.818	0.918	0.873	0.873	0.918	0.873	0.851
3	Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (12)	0.868	0.849	0.834	0.947	0.908	0.888	0.947	0.908	0.868
4	Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (14)	0.921	0.911	0.902	0.978	0.959	0.949	0.978	0.959	0.921

Учитывая известные функции для подбора эмпирических формул [6.6–6.9] и анализируя поведение относительных коэффициентов стойкости для испытаний в воде, общий вид аппроксимирующей функции $y(t)$ принимаем в виде:

$$y(t) = a \cdot (t - b)^c, \quad (6.6)$$

где a , b , c – подлежат определению, t – время испытаний.

Неизвестные параметры в формуле (6.6) будем находить по методу наименьших квадратов (МНК), в соответствии с которым минимизируется сумма квадратов отклонений между табличными значениями функции и ее аппроксимацией относительно неизвестных параметров предполагаемой аппроксимацией. Для этого предварительно преобразуем функциональную зависимость (6.6). Прологарифмируем обе части формулы (6.6), получим:

$$lg(y) = lg(a) + c \cdot lg(t - b),$$

где lg – символ логарифмирования по основанию 10.

Проведенное логарифмирование приводит к линейному уравнению кривой, если положить:

$$\hat{Y}_k = \lg(y_k), \quad B = \lg(a), \quad A = c, \quad X_k = \lg(t_k - b),$$

$$\hat{Y}_k = A \cdot X_k + B,$$

где y_k – табличные значения коэффициентов стойкости, t_k – нумерация времени испытаний (1, 2, 3).

Чтобы определить параметр b аппроксимирующей функции, можно выполнить поиск минимального значения средней квадратической ошибки E_2 , которая вычисляется по следующей формуле [6.7]:

$$E_2 = \left(\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (\hat{Y}_k - y_k)^2 \right)^{1/2}, \quad (6.7)$$

где N – число табличных данных плюс 1, соответствующее коэффициенту стойкости контрольных образцов.

Итерационно изменяя значения определяемого параметра и вычисляя среднюю квадратическую ошибку, можно найти такое значение параметра b , при котором средняя квадратическая ошибка будет минимальная, минимальная в пределах выбранного шага итерации. При этом на каждом шаге итерации осуществляется процедура метода наименьших квадратов относительно линейной функции. После того, как будут определены параметры аппроксимирующей функции, можно будет осуществить аналитический прогноз, прогноз изменения коэффициента стойкости (в относительных единицах или в процентах) в зависимости от времени испытаний в воде и на открытой площадке. В результате численных экспериментов получены данные для образцов, выдержанных в воде, представлены в таблице 6.3.

Приведенные значения средней квадратической ошибки определялись для случая, когда коэффициенты стойкости выражались в процентах. Если коэффици-

енты стойкости выразить в относительных единицах, то каждую среднюю квадратическую ошибку следует уменьшить в 100 раз. Таким образом, выбранная функция аппроксимации (6.6) дает достаточно малую среднеквадратическую ошибку. Если рассмотреть предельное значение функции (1) при рассчитанных параметрах (табл. 3), то получим ноль, например, для значений из таблицы 6.6:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} a \cdot (t - b)^c = \lim_{t \rightarrow \infty} 0.8883616 \cdot (t - 0.9952)^{-0.0221692} = 0.$$

Таблица 6.3 – Аппроксимация коэффициентов стойкости образцов, выдержанных в воде

Марка вяжущего	Содержание отвердителя, мас. ч.	Параметры аппроксимации			Средняя квадратическая ошибка аппроксимации, E_2	Период прогноза, мес.	Прогноз значения коэффициента стойкости, %
		a	b	c			
LE-828	8	0.8912	0.9853	-0.0272	0.0215	83	81.46
	10	0.8659	0.9928	-0.0291	0.0354	83	78.66
	12	0.8881	0.9869	-0.0273	0.0213	83	81.16
	14	0.8883	0.9952	-0.0221	0.2958	83	82.58
ЭД-20	8	0.8259	0.9679	-0.0556	0.2478	83	68.75
	10	0.8490	0.9978	-0.0267	0.3394	83	77.75
	12	0.8663	0.9987	-0.0215	0.2809	83	80.69
	14	0.9217	0.9870	-0.0187	0.0813	83	86.64

Результаты прогнозирования в соответствии с полученными данными показаны на рисунке 6.1 (а, б) для различных добавок с периодом прогноза 83 месяца (6,92 года).

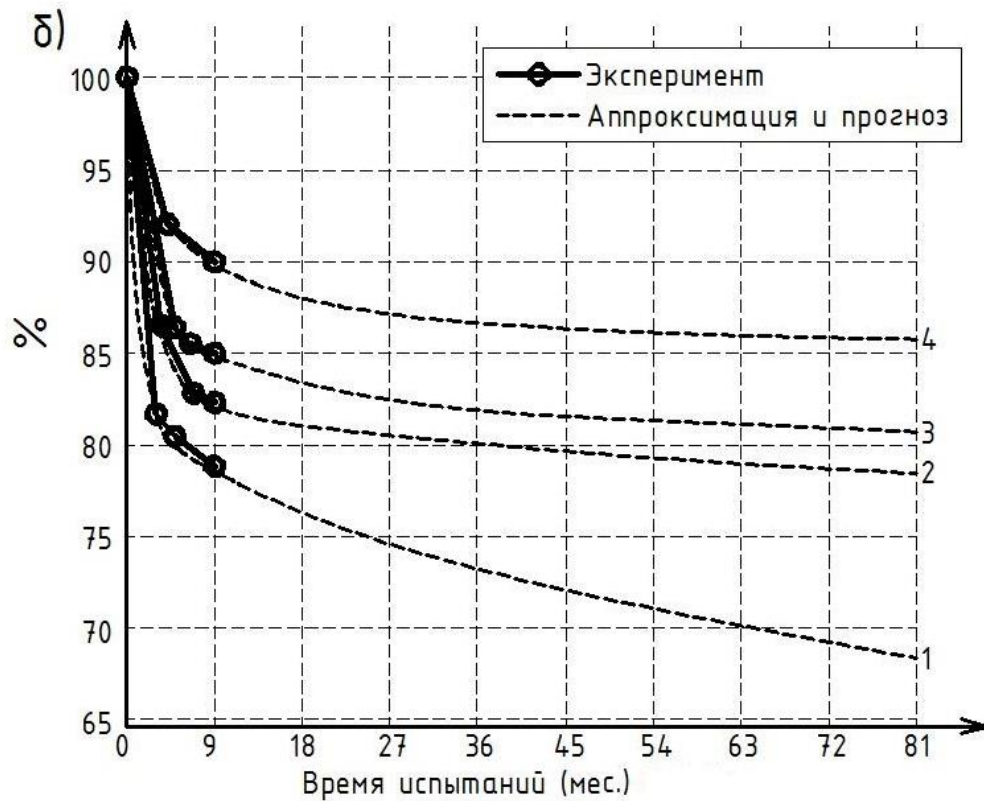
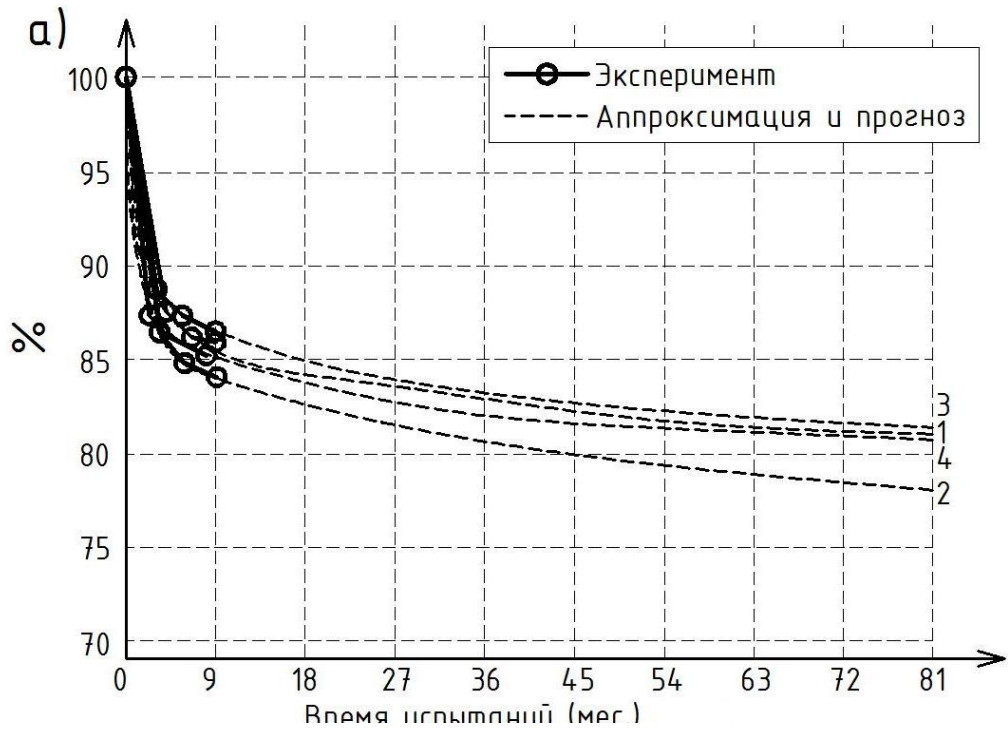


Рисунок 6.1 – Изменение коэффициента стойкости во времени для составов:

- а) 1 – смола LE-828 (100), ПЭПА (8); 2 – смола LE-828 (100), ПЭПА (10);
3 – смола LE-828 (100), ПЭПА (12); 4 – смола LE-828 (100), ПЭПА (14);
б) 1 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (8); 2 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10);
3 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (12); 4 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (14)

Аналогичные расчеты были выполнены для образцов, находящихся на открытой площадке. Для аппроксимации коэффициентов которых также была принята функция (6.6). Результаты численных экспериментов сведены в таблицу 6.4.

Таблица 6.4 – Аппроксимация коэффициентов стойкости образцов, выдержанных на открытой площадке

Марка вяжущего	Содержание отвердителя, мас. ч.	Параметры аппроксимации			Средняя квадратическая ошибка аппроксимации, E_2	Период прогноза, мес.	Прогноз значения коэффициента стойкости, %
		a	b	c			
ЛЕ-828	8	0.9591	0.7485	-0.0302	0.0526	83	86.79
	10	0.9308	0.9709	-0.0202	0.2826	83	87.06
	12	0.9735	0.9631	-0.0081	0.1197	83	94.78
	14	0.9577	0.7155	-0.0343	0.0602	83	85.50
ЭД-20	8	0.9446	0.8724	-0.0276	0.3782	83	86.22
	10	0.9237	0.7666	-0.0545	0.6879	83	77.13
	12	0.9932	0.1000	-0.0819	0.2753	83	75.61
	14	0.9976	0.1000	-0.0360	0.1876	83	88.47

Диаграммы с прогнозом для образцов, выдерживаемых на открытой площадке, приведены на рисунке 6.2 (а, б).

Как видно из рисунка 6.2, характер изменения коэффициентов стойкости образцов типа "Смола ЛЕ-828" отличается от предыдущих случаев (рис. 6.16), а также от коэффициентов стойкости образцов типа "Смола ЭД-20", выдержанных под навесом. В связи с этим для аппроксимации зависимостей коэффициентов стойкости во времени были выбраны следующие функции (для образцов, выдержанных под навесом):

$$y(t) = a \cdot e^{b \cdot t} = a \cdot \exp(b \cdot t), \quad (6.8)$$

где a, b – числовые коэффициенты, подлежащие определению,

$$y(t) = a_3 \cdot t^3 + a_2 \cdot t^2 + a_1 \cdot t + a_0, \quad (6.9)$$

где a_0, a_1, a_2, a_3 – числовые коэффициенты (полинома 3-го порядка), подлежащие определению.

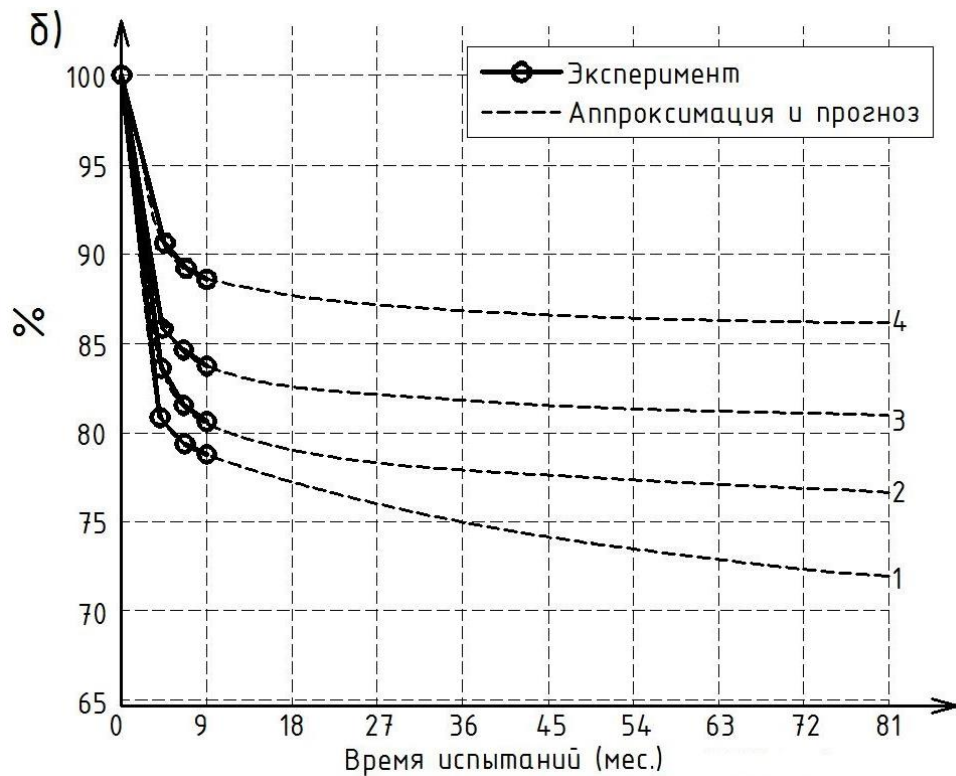
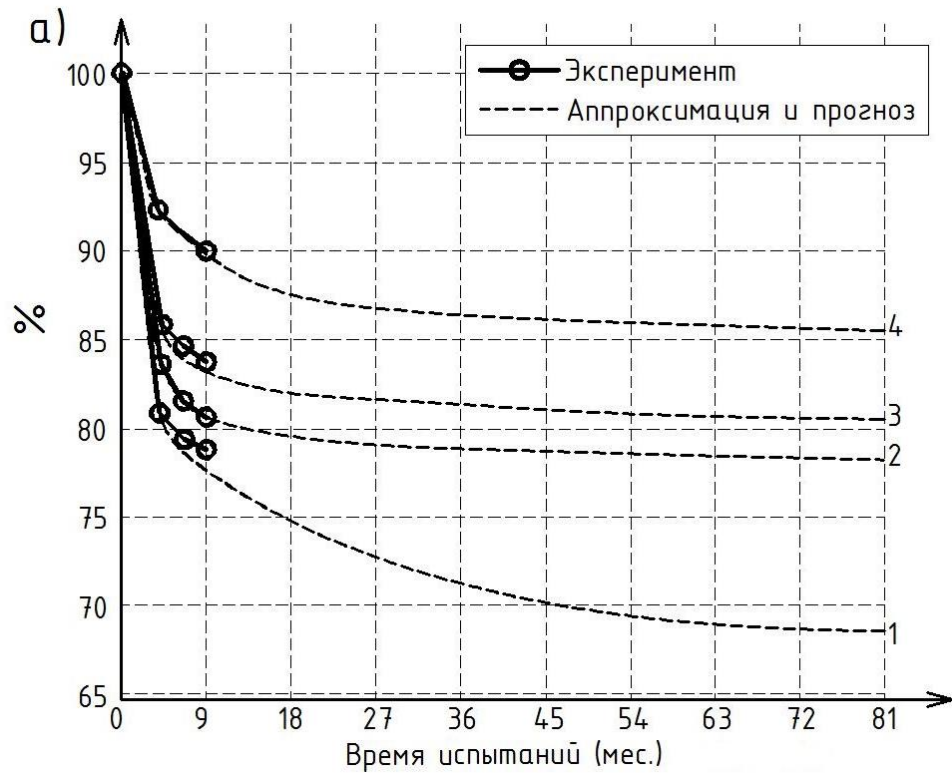


Рисунок 6.2 – Изменение коэффициента стойкости во времени для составов:

- а) 1 – смола LE-828 (100), ПЭПА (8); 2 – смола LE-828 (100), ПЭПА (10);
 3 – смола LE-828 (100), ПЭПА (12); 4 – смола LE-828 (100), ПЭПА (14);
 б) 1 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (8); 2 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10);
 3 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (12); 4 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (14)

Для функции (6.8) используются линеаризующие функциональные преобразования вида:

$$y^* = \ln(y); \quad x^* = t; \quad a^* = \ln(a); \quad b^* = b;$$

$$y^* = a^* + b^* \cdot x^*.$$

Для функции (6.9) для определения коэффициентов необходимо решить следующее нормальное уравнение:

$$(X^T X) \cdot B = X^T \cdot Y, \quad (6.10)$$

где X – матрица вида

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_1^* & (x_1^*)^2 & (x_1^*)^3 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & x_n^* & (x_n^*)^2 & (x_n^*)^3 \end{bmatrix},$$

где n – размерность отсчетов времени испытаний (здесь $n = 4$), B – вектор искомых коэффициентов, Y – вектор исследуемого параметра – коэффициента стойкости при нормальных условиях, в воде, на открытой площадке, под навесом.

Как известно, любую аналитическую функцию можно разложить в ряд Тейлора. Однако увеличение степени полинома может, во-первых, привести к так называемому "полиномиальному раскачиванию", а, во-вторых, повышение степени полинома приводит к накоплению ошибок вычислений в силу конечной разрядной сетки компьютера. Результаты аппроксимации приведены в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Аппроксимация коэффициентов стойкости образцов, выдержанных под навесом

Марка вяжущего	Содержание отвердителя, мас. ч.	Параметры аппроксимации		Средняя квадратическая ошибка аппроксимации, E_2	Период прогноза, мес.	Прогноз значения коэффициента стойкости, %
		a	b			
LE-828	8	0.0336	-0.0365	0.6145	59	49.81
	10	0.0462	-0.0450	1.0217	59	45.52
	12	0.0374	-0.0374	0.7411	59	49.11
	14	0.0378	-0.0360	1.0559	59	50.55
ЭД-20	8	0.0551	-0.0610	1.1729	59	31.14
	10	0.0378	-0.0534	1.3806	59	35.68
	12	0.0435	-0.0466	0.2791	59	41.07
	14	0.0300	-0.0266	0.4990	59	60.47

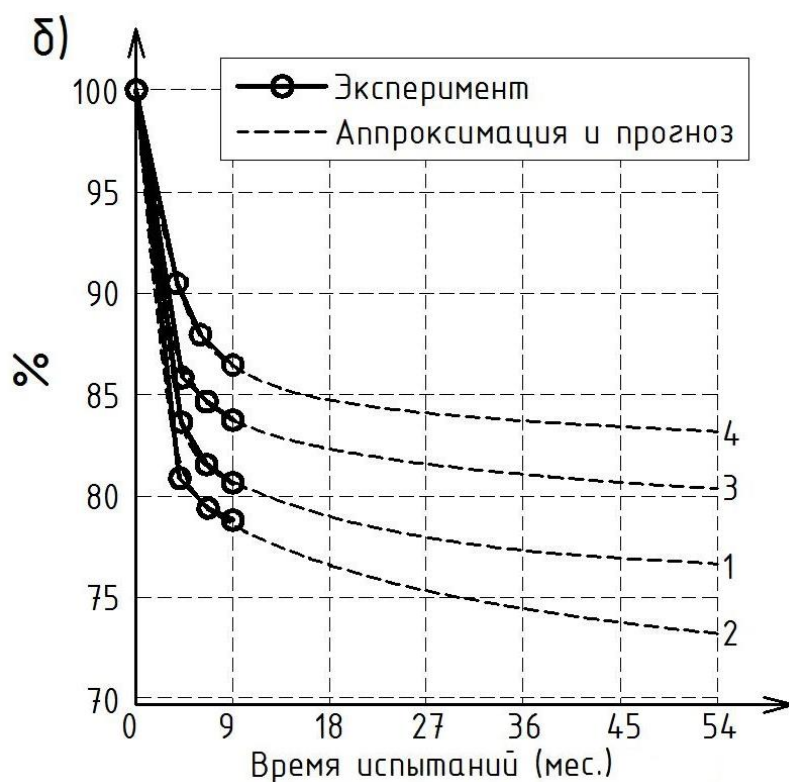
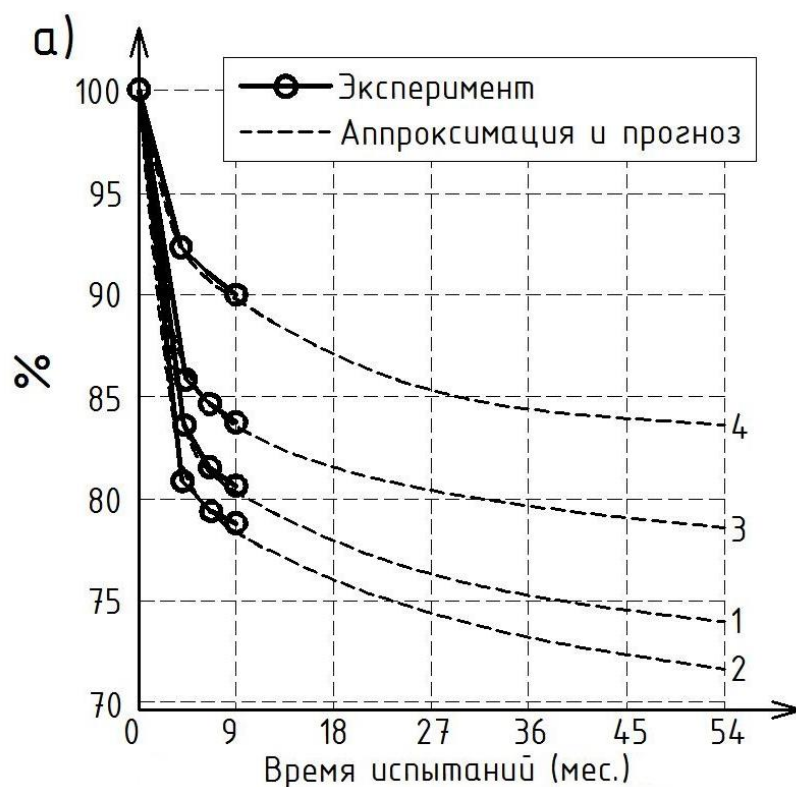


Рисунок 6.3 – Изменение коэффициента стойкости во времени для составов:
 а) 1 – смола LE-828 (100), ПЭПА (8); 2 – смола LE-828 (100), ПЭПА (10); 3 – смола LE-828 (100), ПЭПА (12); 4 – смола LE-828 (100), ПЭПА (14);
 б) 1 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (8); 2 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10); 3 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (12); 4 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (14)

Диаграммы с прогнозом для образцов, выдерживаемых под навесом, приведены на рисунке 6.3 (а, б).

Из результатов испытания образцов после выдерживания в воде видно, что эпоксидные композиты на обоих видах вяжущих имеют достаточно высокие показатели стойкости. Причем относительные показатели прочности при изгибе имеют близкие значения, а стойкость при оценке на сжатие оказалась выше у составов, сформированных на смоле марки LE-828. Большой стойкостью обладают составы с содержанием отвердителя в пределах от 10 до 12 мас. ч. на 100 мас. ч. вяжущего.

При выдерживании образцов на открытой площадке более высокая стойкость характерна для составов с повышенным содержанием полиэтиленполиаминна при испытании как на сжатие, так и при изгибе. Сравнительные испытания показали, что более высокая стойкость характерна для составов на основе смолы LE-828. Причем более высокая стойкость композитов, установленная при испытании образцов, выдержанных на открытой площадке обнаружена у составов на смоле LE-828 при содержании отвердителя равном 12 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы, а у составов на смоле ЭД-20 при содержании отвердителя – 14 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы.

Также были проведены исследования по влиянию разжижителей на свойства полимербетонов. Наиболее просто разжижение эпоксидных смол достигается введением растворителей. При этом не только многократно снижается вязкость, но и повышается жизнеспособность смеси. Твердение маловязких систем протекает с большей полнотой, а прочность при изгибе эпоксидного полимера увеличивается при добавлении растворителей в количестве до 20%. В то же время введение растворителей приводит к снижению прочности при сжатии, испарение растворителей приводит к образованию пор и капилляров в композитах.

Растворяющая способность растворителей тем выше, чем меньше его количество требуется для получения раствора рабочей вязкости. Наиболее используемым разжижителем эпоксидных смол в связи с его малододефицитностью является

бутиловый спирт (бутанол). При выборе оптимального содержания растворителя учитывают его влияние на различные свойства: прочность, жесткость, адгезию, вероятность растворения подложки, долговечность и т. д. Важное значение для защитных материалов имеет способность обеспечить работоспособность изделий и конструкций в жестких климатических условиях. Влияние бутанола на климатическую стойкость эпоксидных связующих в умеренных, переходных от умеренно-континентального к умеренно-морскому условиям, характерным для климата Санкт-Петербурга исследовано не достаточно полно.

Цель настоящих исследований состояла в сравнении влияния на климатическую стойкость полимербетонов, составленных на эпоксидных смолах российского и китайского производства, соответственно, марок ЭД-20 и LE-828 (см. табл. 6.6, 6.7).

Таблица 6.6 – Коэффициенты стойкости исследуемых образцов на основе смолы LE-828 от содержания растворителя

№ состава	Компоненты состава	Вода (3 мес.)	Вода (6 мес.)	Вода (9 мес.)	Открытая площадка (3 мес.)	Открытая площадка (6 мес.)	Открытая площадка (9 мес.)	Навес (3 мес.)	Навес (6 мес.)	Навес (9 мес.)
1	Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10)	0.896	0.854	0.842	0.958	0.917	0.910	0.979	0.938	0.896
2	Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (25)	0.900	0.879	0.855	0.964	0.921	0.908	0.986	0.964	0.900
3	Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (50)	0.875	0.844	0.831	0.969	0.938	0.925	0.969	0.938	0.875

Поставим задачу определения коэффициентов стойкости в зависимости от времени испытаний, как в промежуточных значениях табличных данных, так и за их пределами, т. е. осуществим прогноз изменения относительных значений ко-

эффицентов стойкости. Для этого будем использовать статистические методы построения эмпирических формул [6.11–6.14]. Подбор эмпирических формул, очевидно, зависит от места испытаний – в воде, на открытой площадке и под навесом.

Таблица 6.7 – Коэффициенты стойкости исследуемых образцов на основе смолы ЭД-20 от содержания растворителя

№ состава	Компоненты состава	Вода (3 мес.)	Вода (6 мес.)	Вода (9 мес.)	Открытая Площадка (3 мес.)	Открытая площадка (6 мес.)	Открытая площадка (9 мес.)	Навес (3 мес.)	Навес (6 мес.)	Навес (9 мес.)
1	Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10)	0.924	0.904	0.894	0.974	0.944	0.934	0.983	0.964	0.924
2	Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (25)	0.929	0.900	0.887	0.971	0.957	0.948	0.971	0.943	0.929
3	Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (50)	0.900	0.815	0.846	0.912	0.856	0.826	0.902	0.885	0.836

Учитывая известные функции для подбора эмпирических формул [6.11–6.14] и анализируя поведение относительных коэффициентов стойкости для испытаний в воде, общий вид аппроксимирующей функции $y(t)$ принимаем в виде:

$$y(t) = a \cdot (t - b)^c, \quad (6.11)$$

где a, b, c – подлежат определению, t – время испытаний.

Неизвестные параметры в формуле (6.11) будем находить по методу наименьших квадратов (МНК), в соответствии с которым минимизируется сумма квадратов отклонений между табличными значениями функции и ее аппроксимацией относительно неизвестных параметров предполагаемой аппроксимации. Для

этого предварительно преобразуем функциональную зависимость (6.11). Прологарифмируем обе части формулы (6.11), получим

$$\lg(y) = \lg(a) + c \cdot \lg(t - b),$$

где \lg – символ логарифмирования по основанию 10.

Проведенное логарифмирование приводит к линейному уравнению кривой, если положить

$$\hat{Y}_k = \lg(y_k), \quad B = \lg(a), \quad A = c, \quad X_k = \lg(t_k - b),$$

$$\hat{Y}_k = A \cdot X_k + B,$$

где y_k – табличные значения коэффициентов стойкости, t_k – нумерация времени испытаний (1, 2, 3).

Чтобы определить параметр b аппроксимирующей функции, можно выполнить поиск минимального значения средней квадратической ошибки E_2 , которая вычисляется по следующей формуле [6.12]:

$$E_2 = \left(\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (\hat{Y}_k - y_k)^2 \right)^{1/2}, \quad (6.12)$$

где N – число табличных данных плюс 1, соответствующее коэффициенту стойкости контрольных образцов.

Таблица 6.8 – Аппроксимация коэффициентов стойкости образцов, выдержанных в воде

Марка вяжущего	Содержание разжижителя, мас. ч.	Параметры аппроксимации			Средняя квадратическая ошибка аппроксимации, E_2	Период прогноза, мес.	Прогноз значения коэффициента стойкости, %
		a	b	c			
ЛЕ-828	10	0.9052	0.7824	-0.0652	0.3349	83	72.96
	25	0.9078	0.8583	-0.0494	0.2921	83	77.10
	50	0.8771	0.9288	-0.0495	0.1286	83	74.48
ЭД-20	10	0.9262	0.9096	-0.0318	0.0461	83	83.38
	25	0.9398	0.7132	-0.0497	0.1221	83	79.73
	50	0.9747	0.1738	-0.1342	0.1142	83	62.36

Итерационно изменяя значения определяемого параметра и вычисляя среднюю квадратическую ошибку, можно найти такое значение параметра b , при котором средняя квадратическая ошибка будет минимальная, минимальная в пределах выбранного шага итерации. При этом на каждом шаге итерации осуществляется процедура МНК относительно линейной функции. После определения параметров аппроксимирующей функции, можно будет осуществить аналитический прогноз изменения коэффициента стойкости (в относительных единицах или в процентах) в зависимости от времени испытаний.

Приведенные значения средней квадратической ошибки определялись для случая, когда коэффициенты стойкости выражались в процентах. Если коэффициенты стойкости выразить в относительных единицах, то каждую среднюю квадратическую ошибку следует уменьшить в 100 раз. Таким образом, выбранная функция аппроксимации (6.11) дает достаточно малую среднеквадратическую ошибку. Если рассмотреть предельное значение функции (6.1) при рассчитанных параметрах (таблица 6.8), то получим ноль, например, для значений из таблицы 6.8:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} a \cdot (t - b)^c = \lim_{t \rightarrow \infty} 0.8771899 \cdot (t - 0.8583)^{-0.0494754} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{0.8771899}{(t - 0.8583)^{0.0494754}} = 0.$$

Результаты аппроксимации и прогнозирования в соответствии с полученными данными показаны на рисунке 6.4 (а, б) для различных добавок с периодом прогноза 83 месяца (6,92 года).

Представленные аппроксимирующие зависимости позволяют их использовать в виде интерполяционных полиномов для определения значений коэффициентов стойкости в промежуточных точках.

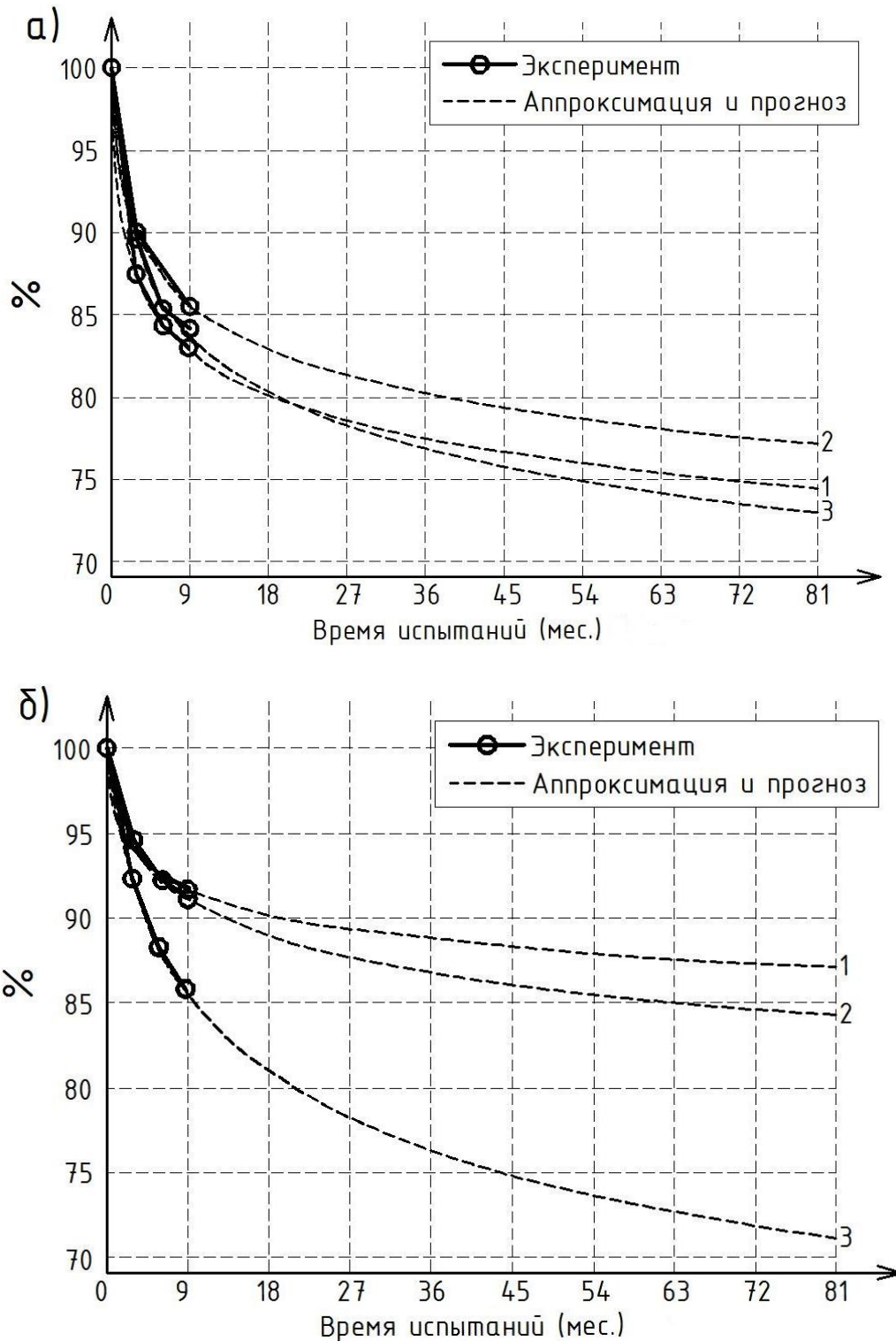


Рисунок 6.4 – Изменение коэффициента стойкости во времени для составов:
 а) 1 – смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10); 2 – смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (25); 3 – смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (50);
 б) 1 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10); 2 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (25); 3 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (50)

Приведенные значения средней квадратической ошибки в таблице 6.9 определялись для случая, когда коэффициенты стойкости выражались в процентах. Если коэффициенты стойкости выразить в относительных единицах, то каждую среднюю квадратическую ошибку следует уменьшить в 100 раз. Таким образом, выбранная функция аппроксимации дает достаточно малую среднеквадратическую ошибку.

Таблица 6.9 – Аппроксимация коэффициентов стойкости образцов, выдержанных на открытой площадке

Марка вяжущего	Содержание разжижителя, мас. ч.	Параметры аппроксимации			Средняя квадратическая ошибка аппроксимации, E_2	Период прогноза, мес.	Прогноз значения коэффициента стойкости, %
		a	b	c			
LE-828	10	0.9942	0.1000	-0.0677	0.5351	83	79.34
	25	0.9966	0.1000	-0.0682	0.6118	83	79.41
	50	0.9968	0.1000	-0.0543	0.3710	83	83.19
ЭД-20	10	0.9975	0.1000	-0.0480	0.4091	83	84.99
	25	0.9839	0.4254	-0.0292	0.0057	83	89.29
	50	0.9878	0.1000	-0.1315	0.2613	83	63.74

Результаты аппроксимации и прогнозирования в соответствии с данными из таблицы 6.9 показаны на рисунке 6.5 (а, б).

Анализ данных в случае испытаний образцов типа LE–828(100) под навесом выбрана аппроксимирующая функция в виде

$$y = -a \cdot t^c + b. \quad (6.13)$$

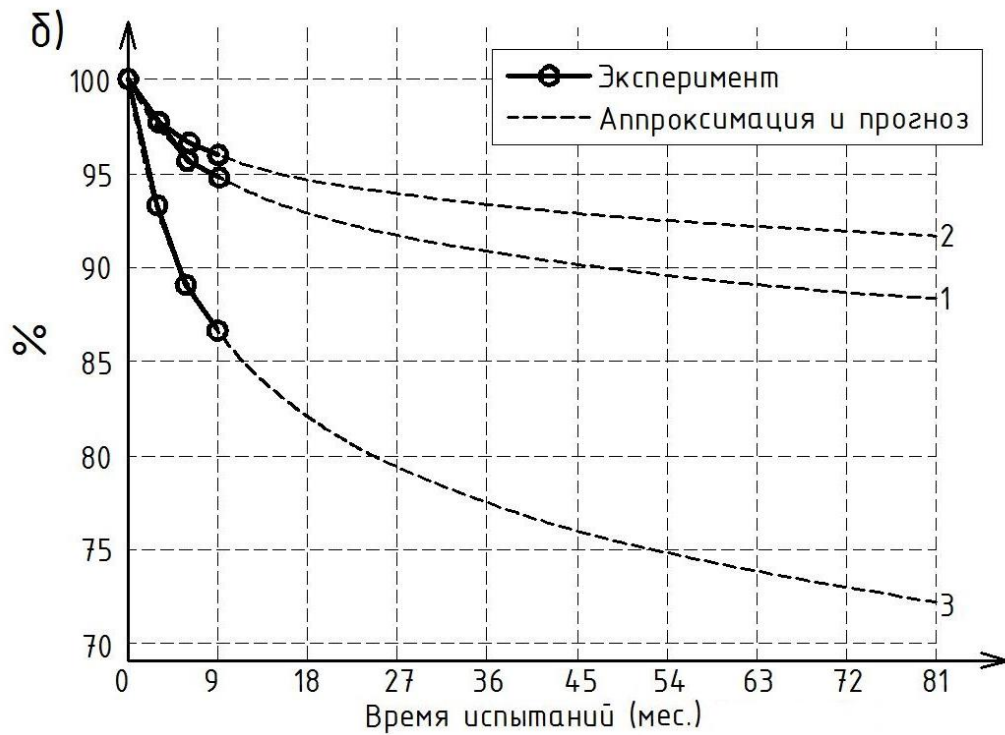
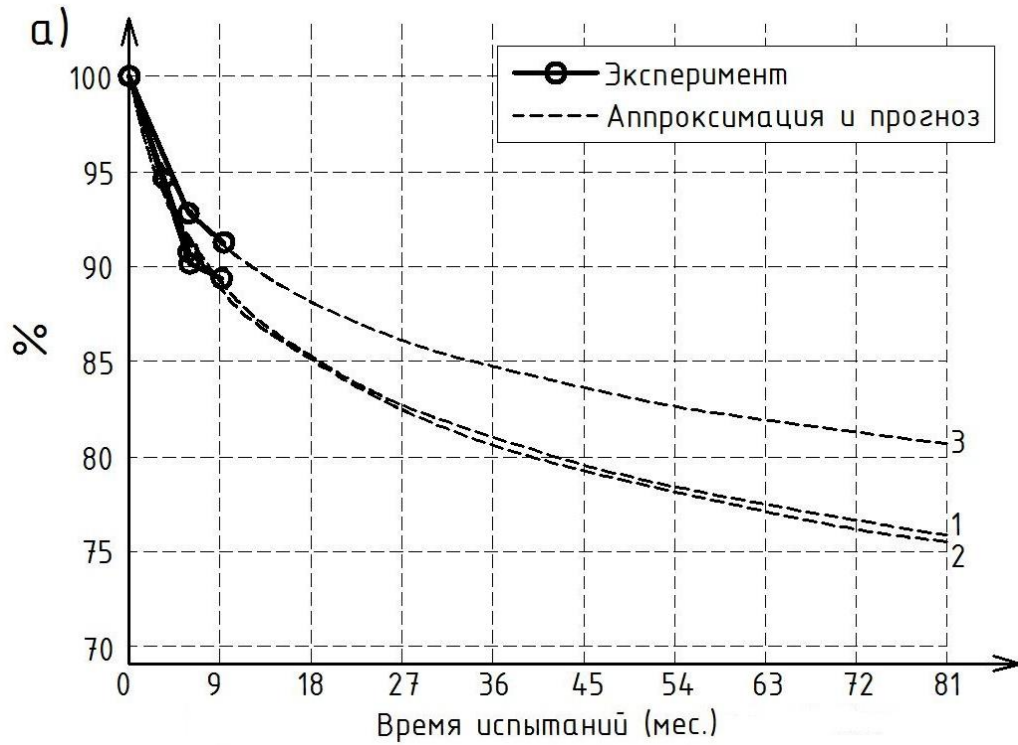


Рисунок 6.5 – Изменение коэффициента стойкости во времени для составов:
 а) 1 – смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10); 2 – смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (25); 3 – смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (50);
 б) 1 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10); 2 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (25); 3 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (50)

Для определения параметров a, c, b функции (6.13) применим МНК с предварительной линеаризацией:

$$a \cdot t^c = b - y;$$

$$\lg(b - y) = \lg(a) + c \cdot \lg(t);$$

$$\hat{Y} = A + C \cdot \hat{X}; \rightarrow \hat{Y} = \lg(b - y); A = \lg(a); C = c; \hat{X} = \lg(t). \quad (6.14)$$

Для применения МНК сначала определяется параметр b , входящий в (6.13), (6.14):

$$b = \frac{y_1 \cdot y_n - y_s \cdot y_s'}{y_1 + y_n - 2 \cdot y_s'}$$

Численные результаты аппроксимации и прогнозирования под навесом представлены в таблице 6.10.

Таблица 6.10 – Аппроксимация коэффициентов стойкости образцов, выдержанных под навесом

Марка вяжущего	Содержание разжижителя, мас. ч.	Параметры аппроксимации			Средняя квадратическая ошибка аппроксимации, E_2	Период прогноза, мес.	Прогноз значения коэффициента стойкости, %
		a	b	c			
LE-828	10	0.0071	1.0071	2.0095	0.3113	27.49	25.06
	25	0.0027	1.0027	2.5565	0.5497	24.04	25.07
	50	0.0151	1.0152	1.5622	0.5355	33.77	25.06
ЭД-20	10	0.0068	1.0068	1.7552	0.3220	40.68	25.04
	25	0.0647	1.0646	0.5469	0.2245	68.93	69.63
	50	0.0077	-0.0315	1.5622	0.8850	36,01	25.11

Результаты аппроксимации и прогнозирования в соответствии с данными из таблицы 6.10 показаны на рисунке 6.6 (а, б).

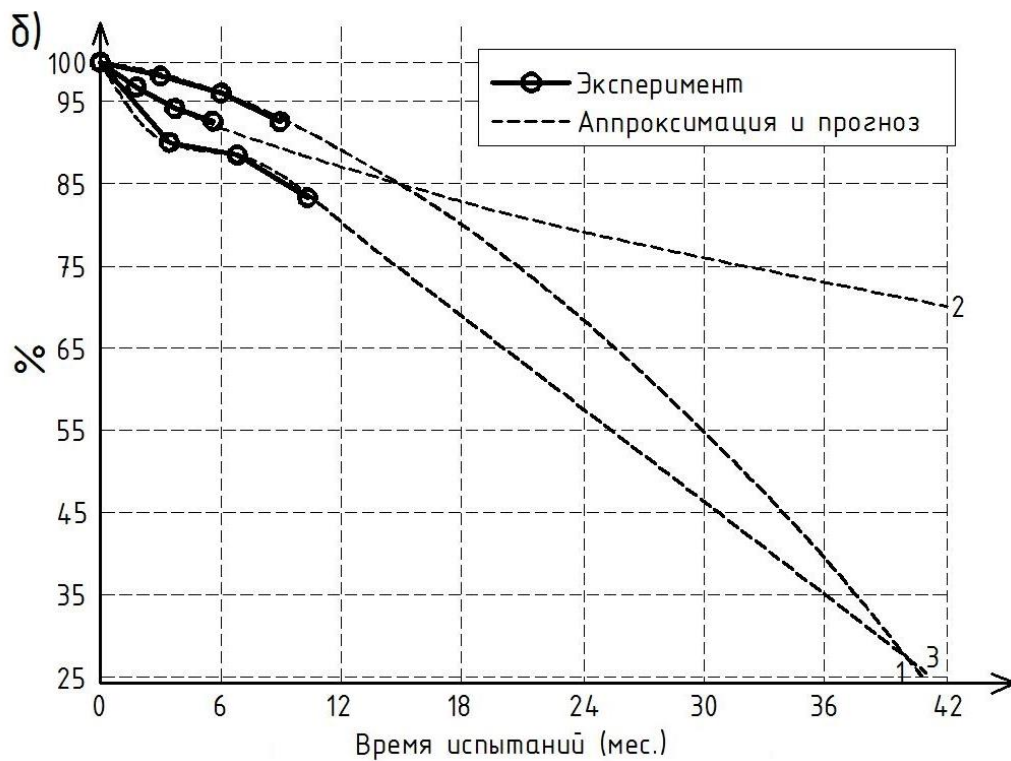
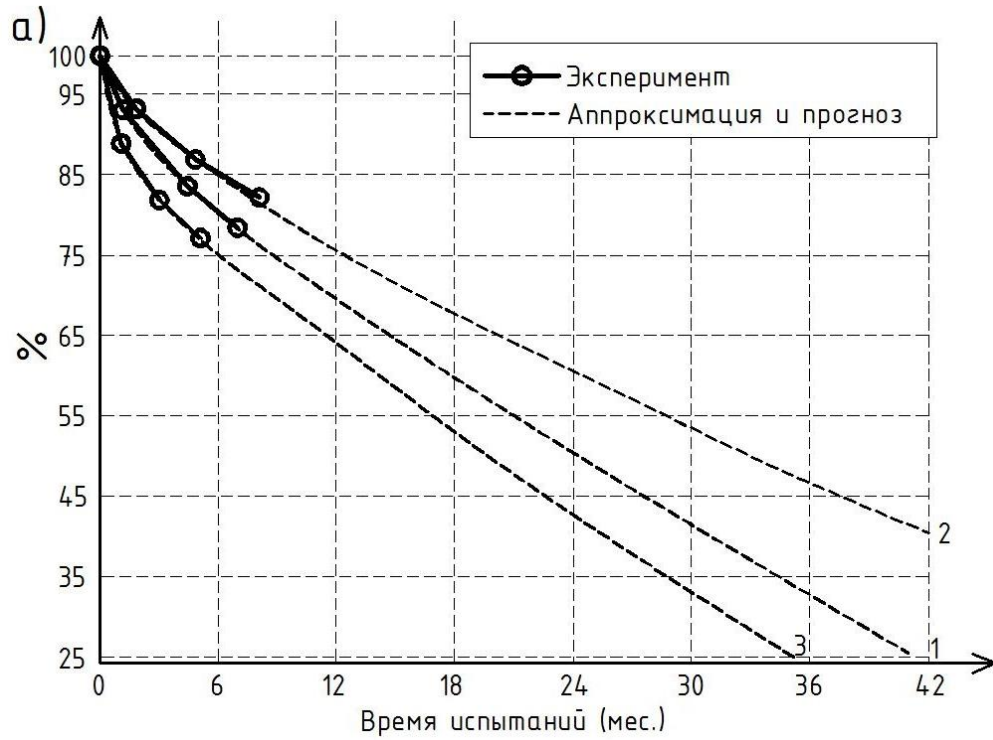


Рисунок 6.6 – Изменение коэффициента стойкости во времени для составов:
 а) 1 – смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10); 2 – смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (25); 3 – смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (50);
 б) 1 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10); 2 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (25); 3 – смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (50)

Определение коэффициентов корреляции коэффициентов стойкости двух образцов. Рассмотрим в качестве случайных величин значения столбцов таблицы 6.10 и вычислим коэффициенты корреляции между коэффициентами стойкости образцов LE-828 (100) и ЭД-20 (100), выдержанных в воде, на открытой площадке и под навесом. Обозначим коэффициенты стойкости LE-828 (100) через X , а коэффициенты стойкости ЭД-20 (100) через Y . Тогда коэффициент корреляции r_n между двумя переменными вычислим по формуле:

$$r_n = \frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{(x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{(y_i - \bar{y})^2}}$$

где \bar{x} , \bar{y} – средние значения массивов X и Y , n – размерность массивов.

Результаты численных расчетов сведены в таблицы 6.12 – 6.14, в которых включены коэффициенты корреляции, вычисленные для интерполированных значений коэффициентов стойкости. Интерполяция проводилась относительно добавок бутанола от 10 до 50 на сетке 1000 значений.

Таблица 6.11 – Корреляция коэффициентов стойкости образцов LE-828 (100), ЭД-20 (100), выдержанных в воде

№ п/п	Время испытаний	Коэффициент корреляции	Интерполированный коэффициент корреляции
1	3 месяца	0.999922	0.999925
2	6 месяцев	0.692420	0.697332
3	9 месяцев	0.760269	0.736292

Таблица 6.12 – Корреляция коэффициентов стойкости образцов LE-828 (100), ЭД-20 (100), выдержанных на открытой площадке

№ п/п	Время испытаний	Коэффициент корреляции	Интерполированный коэффициент корреляции
1	3 месяца	-0.861226	-0.836980
2	6 месяцев	-0.955656	-0.936004
3	9 месяцев	-0.999996	-0.999997

Таблица 6.13 – Корреляция коэффициентов стойкости образцов LE-828 (100), ЭД-20 (100), выдержанных под навесом

№ п/п	Время испытаний	Коэффициент корреляции	Интерполированный коэффициент корреляции
1	3 месяца	0.847387	0.826215
2	6 месяцев	0.261030	0.208734
3	9 месяцев	0.994835	0.996321

При коэффициенте корреляции, близком к +1 (плюс единица), то считается, что имеется линейная зависимость между двумя переменными с положительным коэффициентом при аргументе. Когда расчетное значение коэффициента корреляции близко к –1 (минус единица), то также имеется линейная зависимость только с отрицательным коэффициентом при аргументе предполагаемой линейной функции. Малые по абсолютному значению коэффициенты корреляции указывают на слабую функциональную зависимость между исследуемыми переменными.

Также были проведены исследования по влиянию наполнителя на свойства полимербетонов. В качестве наполнителя использовался портландцемент. Высокие показатели физико-механических свойств полимербетонов с данным наполнителем установлены в многочисленных исследованиях.

Таблица 6.14 – Коэффициенты стойкости исследуемых образцов на основе смолы LE-828 от содержания наполнителя

№ состава	Компоненты состава	Вода (3 мес.)	Вода (6 мес.)	Вода (9 мес.)	Открытая площадка (3 мес.)	Открытая площадка (6 мес.)	Открытая площадка (9 мес.)	Навес (3 мес.)	Навес (6 мес.)	Навес (9 мес.)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (100)	0.930	0.905	0.878	0.979	0.955	0.934	0.992	0.967	0.930

2	Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (200)	0.928	0.903	0.876	0.979	0.966	0.938	0.992	0.967	0.928
3	Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (300)	0.906	0.875	0.816	0.969	0.938	0.893	0.984	0.969	0.902
4	Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (400)	0.831	0.808	0.781	0.946	0.923	0.862	0.923	0.900	0.831
5	Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (500)	0.871	0.847	0.811	0.944	0.895	0.827	0.944	0.919	0.864

Таблица 6.15 – Коэффициенты стойкости исследуемых образцов на основе смолы ЭД-20 от содержания наполнителя

№ состава	Компоненты состава	Вода (3 мес.)	Вода (6 мес.)	Вода (9 мес.)	Открытая Площадька (3 мес.)	Открытая площадька (6 мес.)	Открытая площадька (9 мес.)	Навес (3 мес.)	Навес (6 мес.)	Навес (9 мес.)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (100)	0.872	0.851	0.831	0.953	0.932	0.912	0.932	0.904	0.856
2	Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (200)	0.886	0.864	0.825	0.955	0.909	0.862	0.955	0.932	0.854

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3	Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (300)	0.886	0.867	0.811	0.976	0.940	0.895	0.994	0.976	0.904
4	Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (400)	0.907	0.883	0.831	0.968	0.944	0.901	0.968	0.956	0.878
5	Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (500)	0.888	0.849	0.802	0.967	0.928	0.875	0.987	0.967	0.882

Зависимости изменения коэффициента стойкости полимерных композитов от содержания портландцемента приведены на рисунках 6.7 – 6.9.

Из графических зависимостей следует, что в водной среде более стойкими являются составы с содержанием наполнителя в количестве от 100 до 300 мас. ч. При этом интервалы значений стойкости композитов на различных вяжущих являются примерно одинаковыми.

При испытании материалов на открытой площадке имеется различие в поведении наполненных портландцементом материалов на связующих российского и китайского производства. Более высокая стойкость характерна для высоконаполненных полимерных композитов в случае применения смолы ЭД-20, а для составов на смоле LE-828 преимущественно для малонаполненных.

Похожие зависимости установлены и для материалов, экспонированных «под навесом». Более рациональными являются высоконаполненные составы на эпоксидном вяжущем ЭД-20 и малонаполненные составы на смоле LE-828.

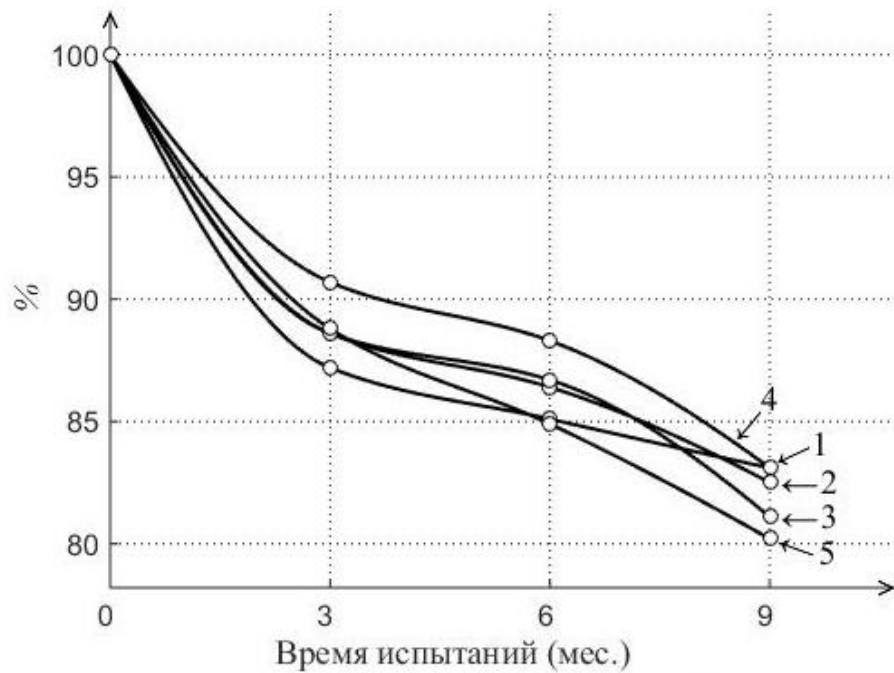
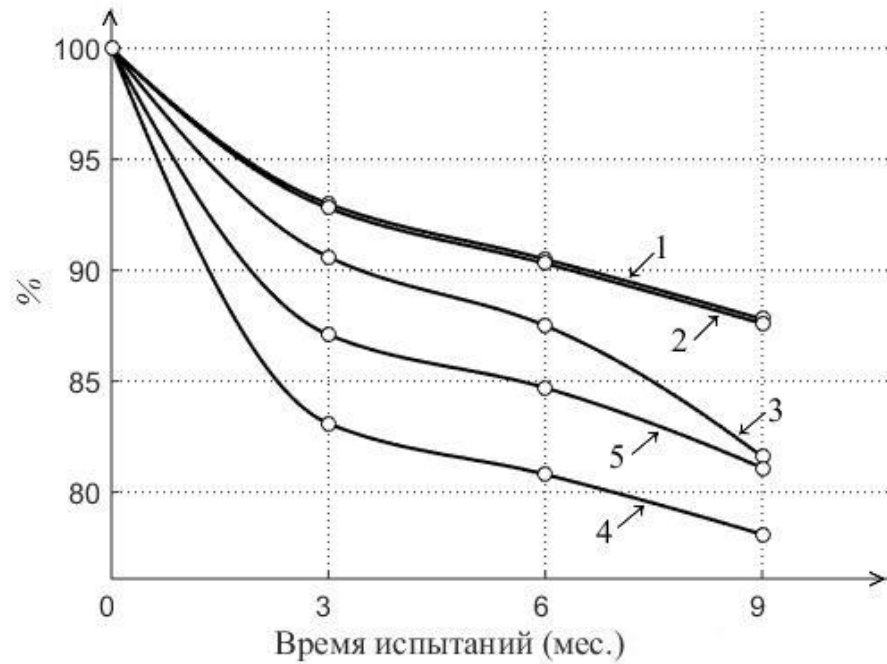


Рисунок 6.7 – Изменение коэффициента стойкости во времени для составов: а) 1 – Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (100); 2 – Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (200); 3 – Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (300); 4 – Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (400); 5 – Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (500); б) 1 – Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (100); 2 – Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (200); 3 – Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (300); 4 – Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (400); 5 – Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (500)

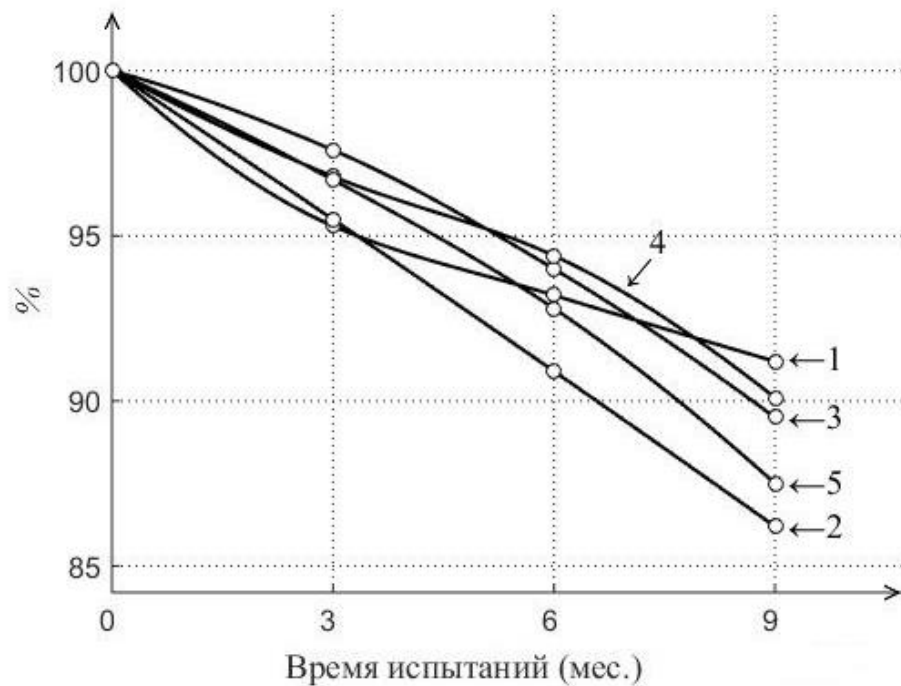
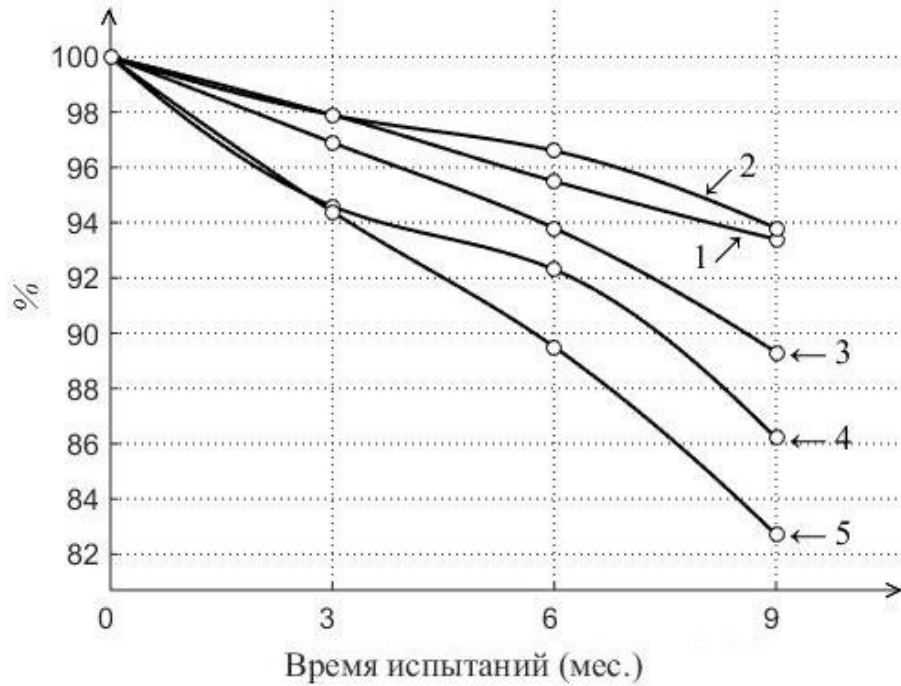


Рисунок 6.8 – Изменение коэффициента стойкости во времени для составов: а) 1 – Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (100); 2 – Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (200); 3 – Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (300); 4 – Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (400); 5 – Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (500); б) 1 – Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (100); 2 – Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (200); 3 – Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (300); 4 – Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (400); 5 – Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (500)

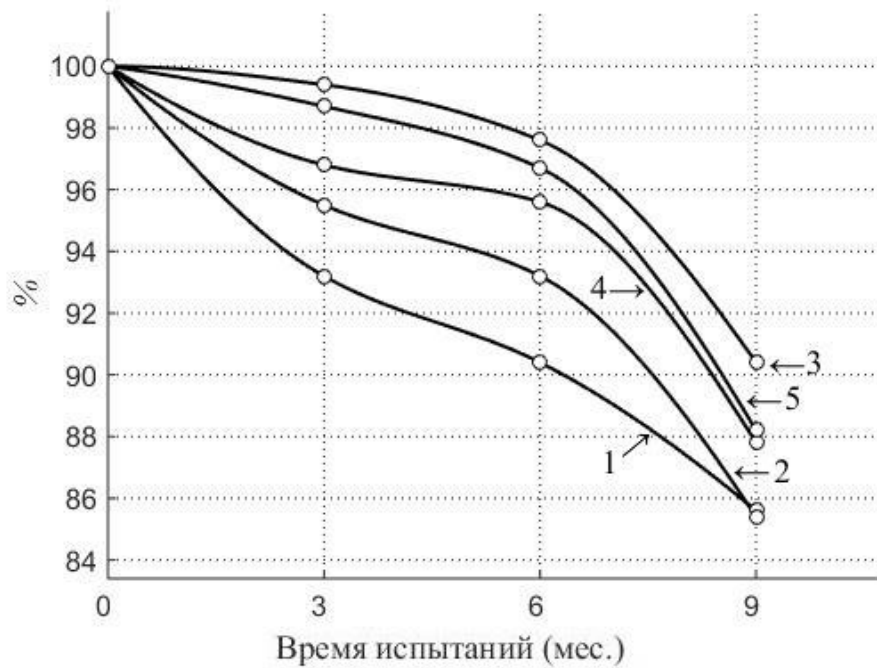
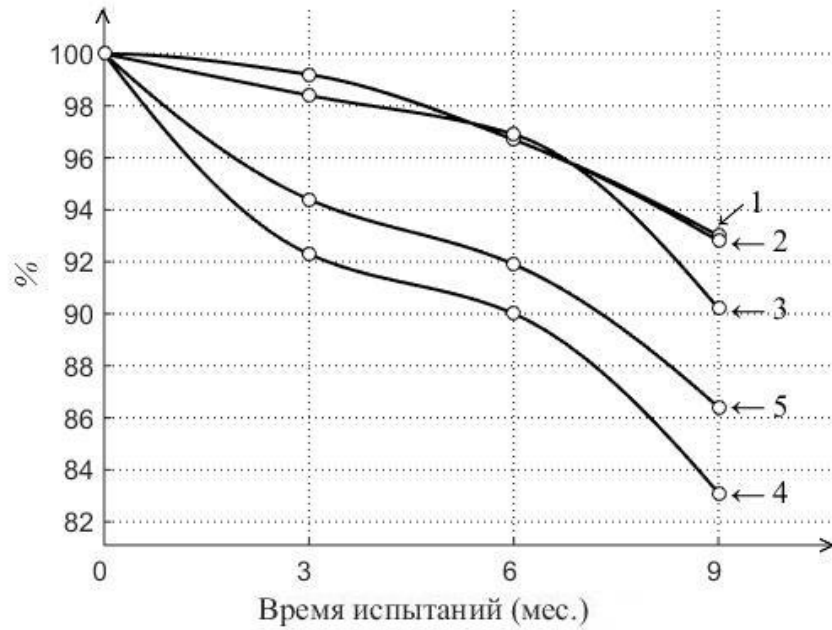


Рисунок 6.9 – Изменение коэффициента стойкости во времени для составов: а) 1 – Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (100); 2 – Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (200); 3 – Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (300); 4 – Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (400); 5 – Смола LE-828 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (500);

б) 1 – Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (100); 2 – Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (200); 3 – Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (300); 4 – Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (400); 5 – Смола ЭД-20 (100), ПЭПА (10), бутанол (10), цемент (500)

6.2. Исследование изменения показателей при ударном нагружении образцов, выдержанных в условиях жаркого климата

Зависимости ударной прочности полимербетонов от условий экспозиции приведены на рисунках 6.10 – 6.14.

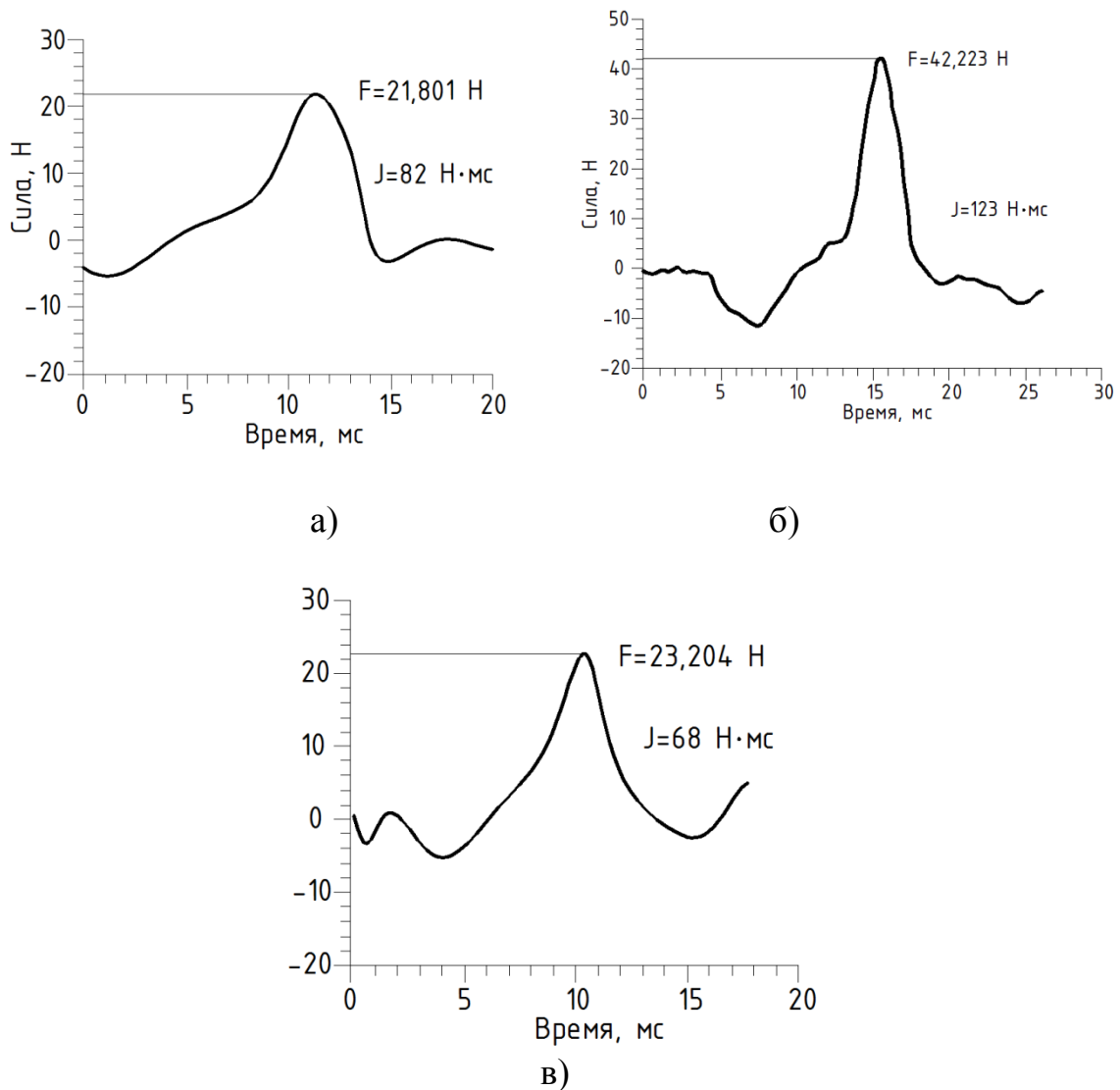
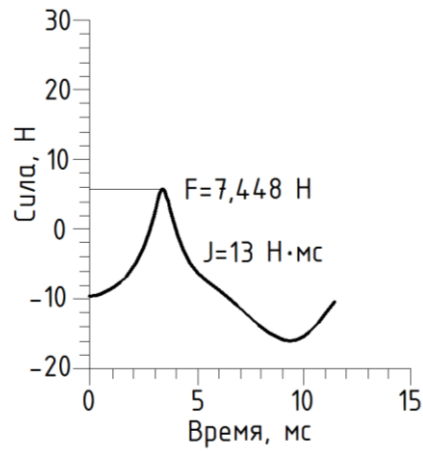
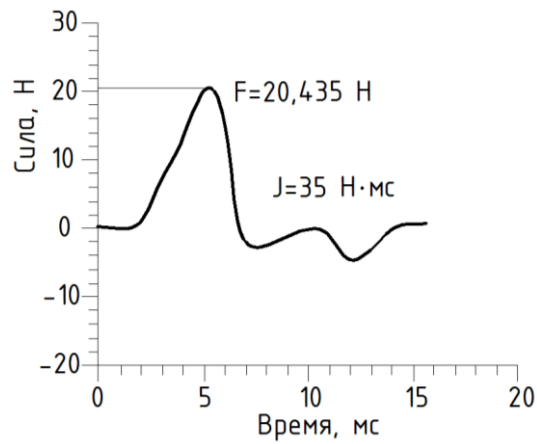


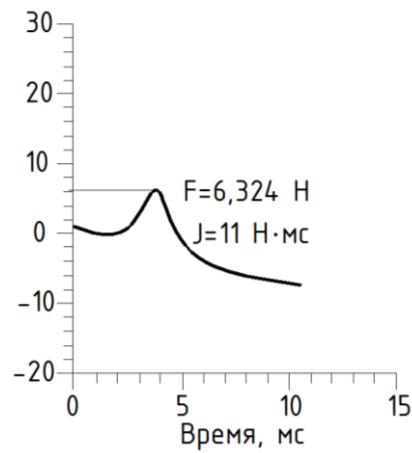
Рисунок 6.10 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов состава №1: а) после выдерживания на открытой площадке; б) после выдерживания под навесом; в) после выдерживания в морской среде



а)

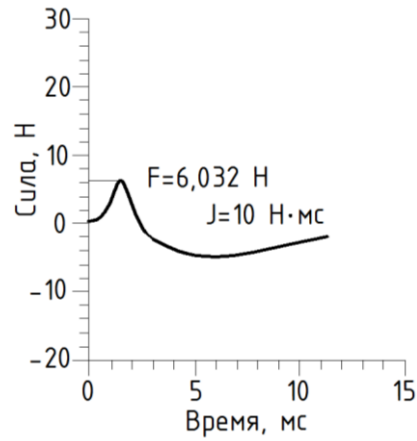


б)

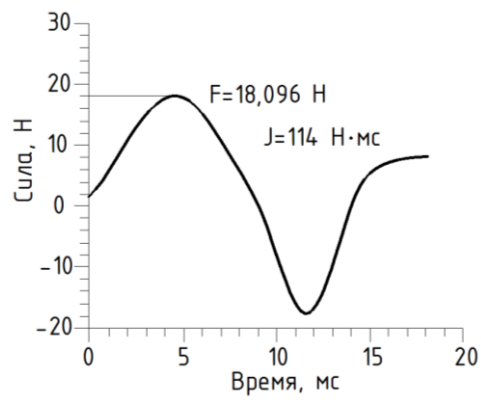


в)

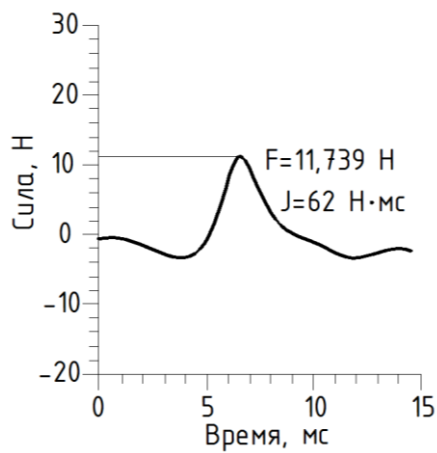
Рисунок 6.11 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов состава №2: а) после выдерживания на открытой площадке; б) после выдерживания под навесом; в) после выдерживания в морской среде



а)

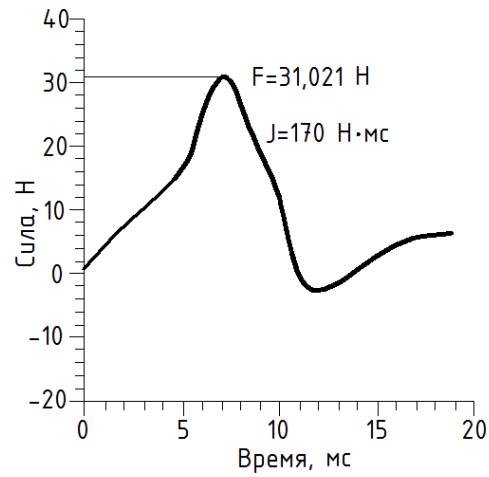


б)

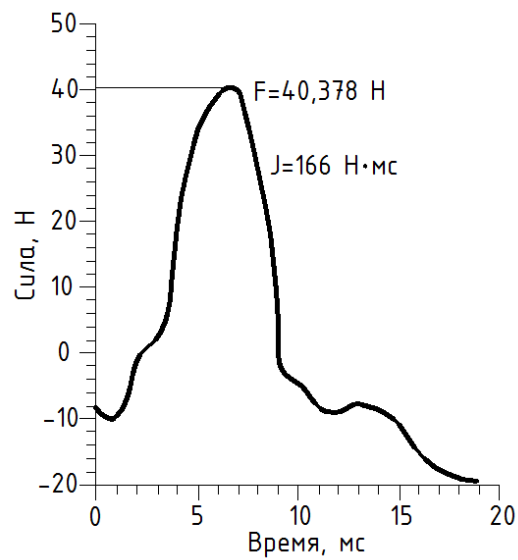


в)

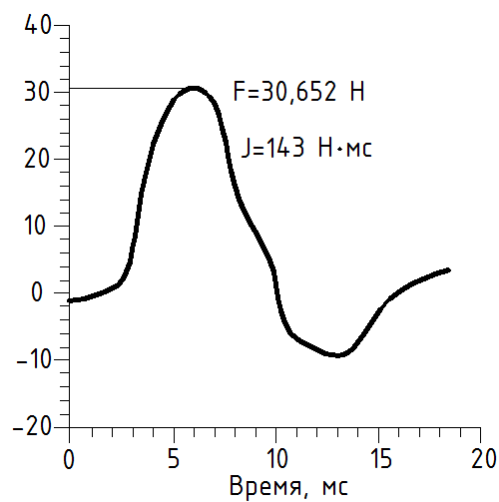
Рисунок 6.12 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов состава №3: а) после выдерживания на открытой площадке; б) после выдерживания под навесом; в) после выдерживания в морской среде



а)

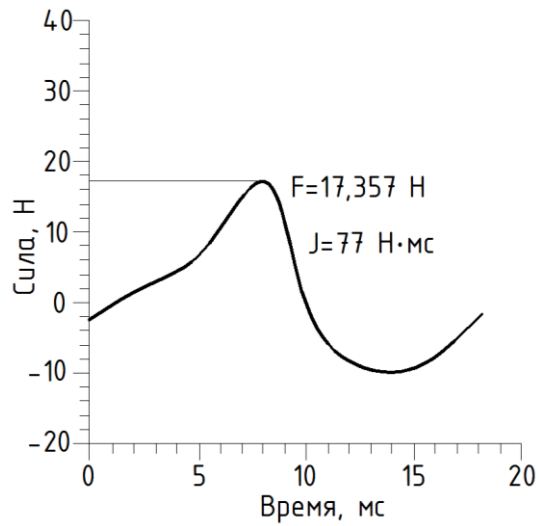


б)

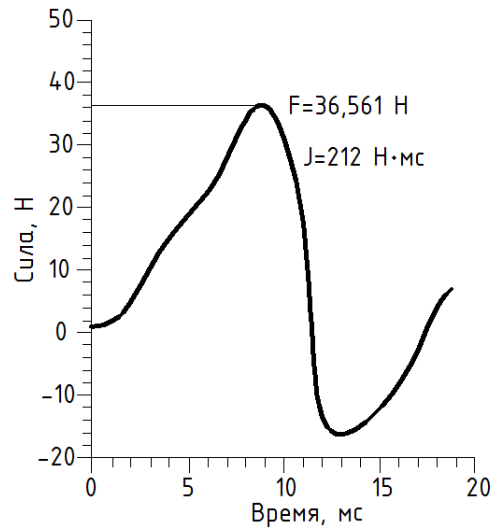


в)

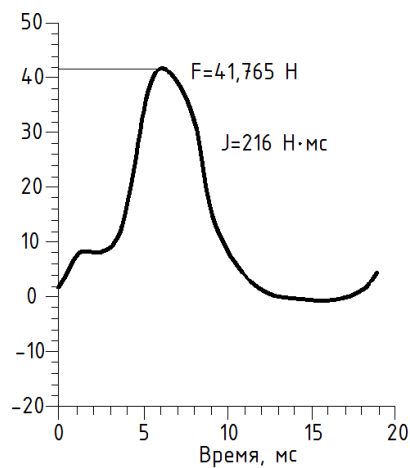
Рисунок 6.13 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов состава №4: а) после выдерживания на открытой площадке; б) после выдерживания под навесом; в) после выдерживания в морской среде



а)



б)



в)

Рисунок 6.14 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов состава №5: а) после выдерживания на открытой площадке; б) после выдерживания под навесом; в) после выдерживания в морской среде

Таблица 6.16 – Влияние условий экспонирования на характеристики ударных повреждений полимербетонов после 1 года экспозиции

№ состава	Максимальная контактная сила, Н			Продолжительность контакта, мс		
	После экспозиции на открытой площадке	После экспозиции под навесом	После экспозиции в морской воде	После экспозиции на открытой площадке	После экспозиции под навесом	После экспозиции в морской воде
1	21,8	42,2	23,2	9,8	7,9	7,6
2	7,4	20,4	6,3	2,5	5,5	3,1
3	6,0	18,1	11,7	3,8	9,8	6,1
4	31,0	40,4	30,7	11,1	6,9	8,5
5	17,4	36,6	41,8	8,4	11,8	10,9

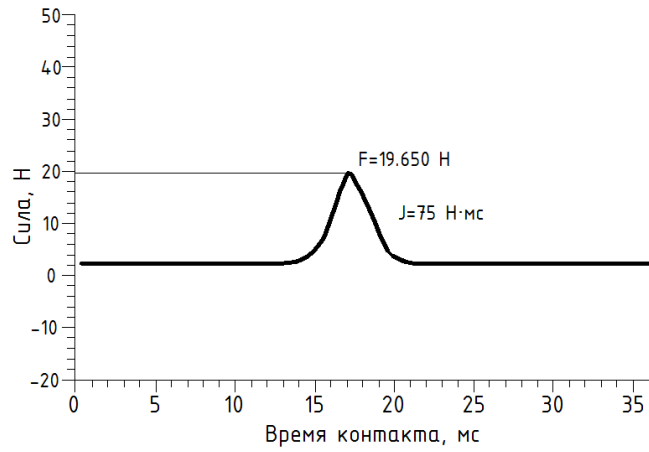
В таблице 6.17 приведены значения импульса ударника, при котором происходило разрушение образца для различных составов, использованных в эксперименте.

Таблица 6.17 – Влияние условий экспонирования на величину импульса ударника, при котором происходило разрушение полимербетонов после 1 года экспозиции.

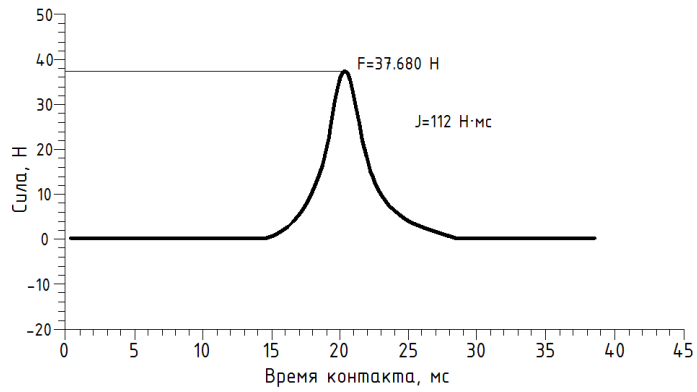
№	Величина импульса, соответствующего разрушению образцов, Н·мс		
	После экспозиции на открытой площадке	После экспозиции под навесом	После экспозиции в морской воде
1	82	123	68
2	13	35	11
3	10	114	62
4	170	166	143
5	77	212	216

Результаты испытаний на ударную прочность после 1 года экспозиции наглядно демонстрируют, что с течением времени происходит снижение прочностных показателей.

Примеры кривых зависимости контактной силы удара от времени для образцов с различными условиями экспозиции после 2 лет экспозиции приведены на рисунках 6.15-6.19 и в таблице 6.18.



а)



б)

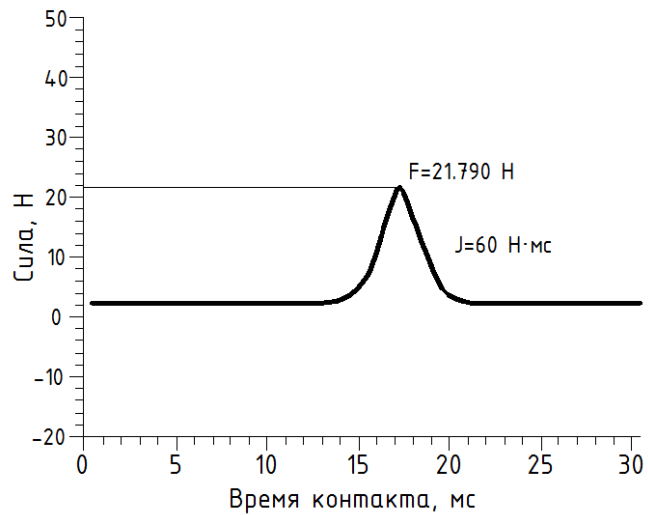
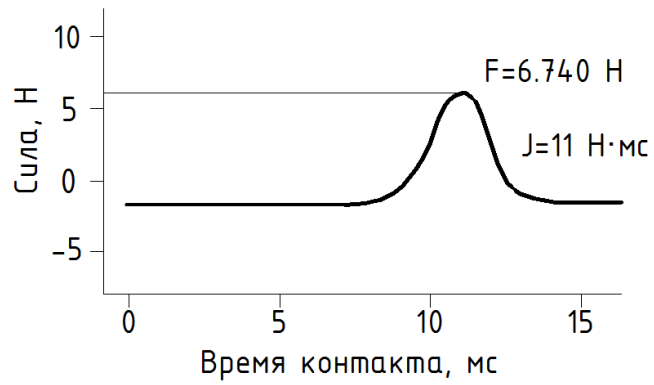
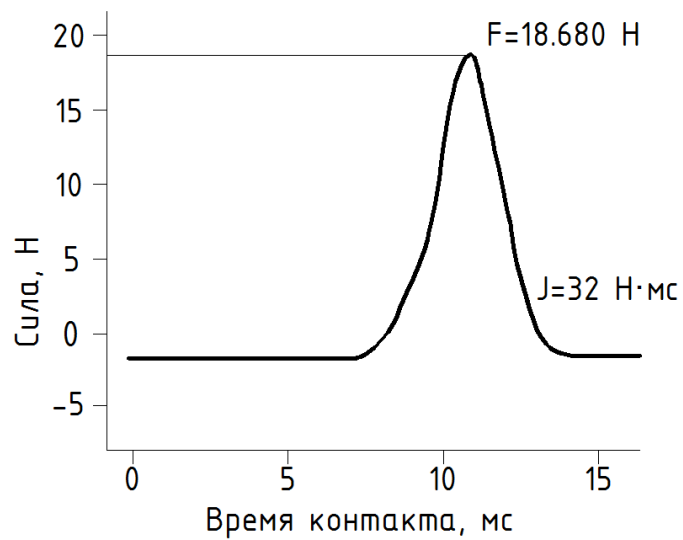


Рисунок 6.15 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов состава №1: а) после выдерживания на открытой площадке; б) после выдерживания под навесом; в) после выдерживания в морской среде



а)



б)

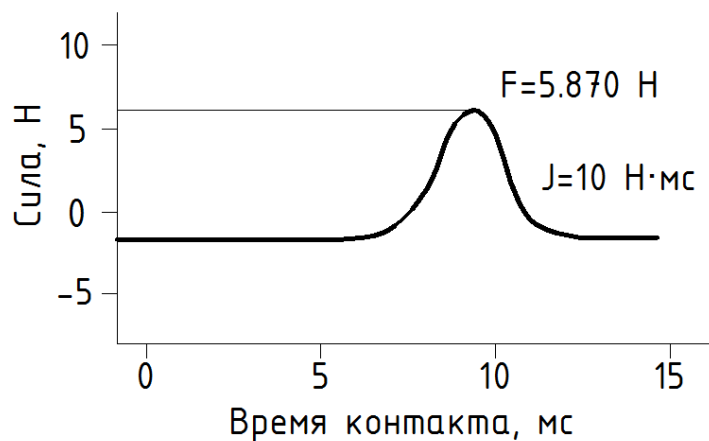
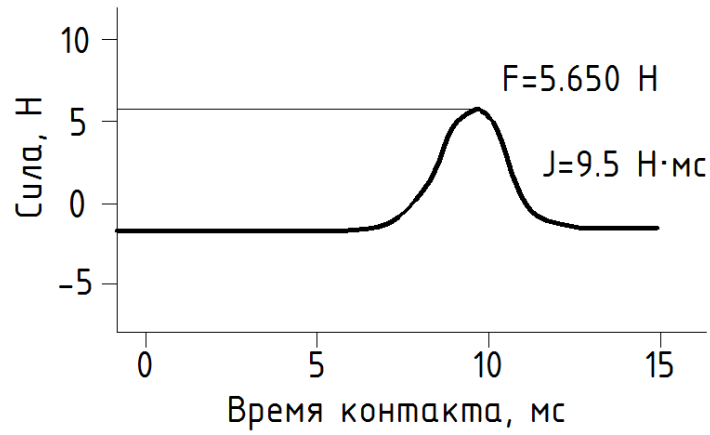
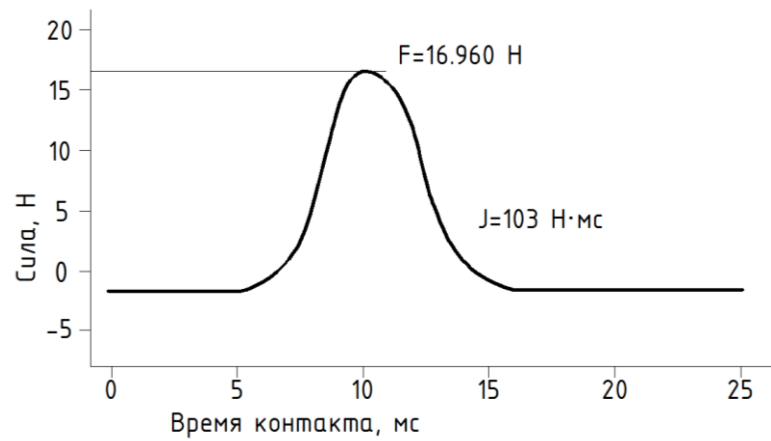


Рисунок 6.16 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов состава №2: а) после выдерживания на открытой площадке; б) после выдерживания под навесом; в) после выдерживания в морской среде



а)



б)

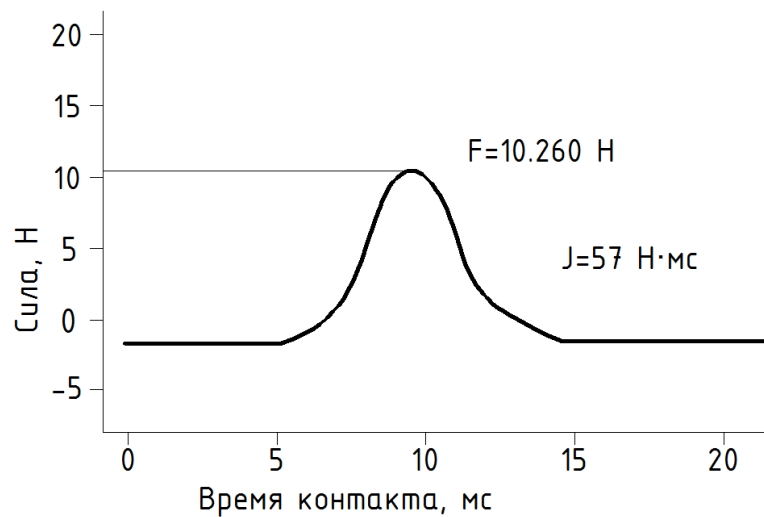
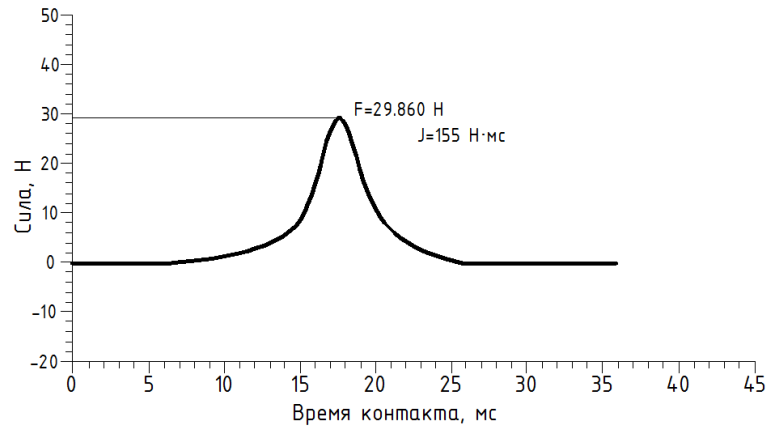
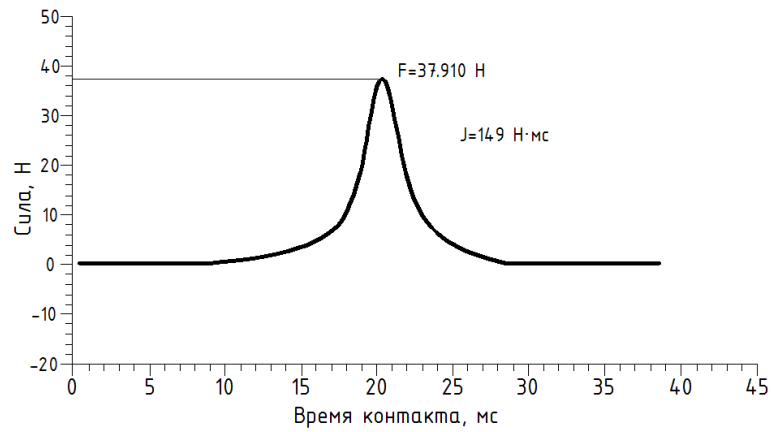


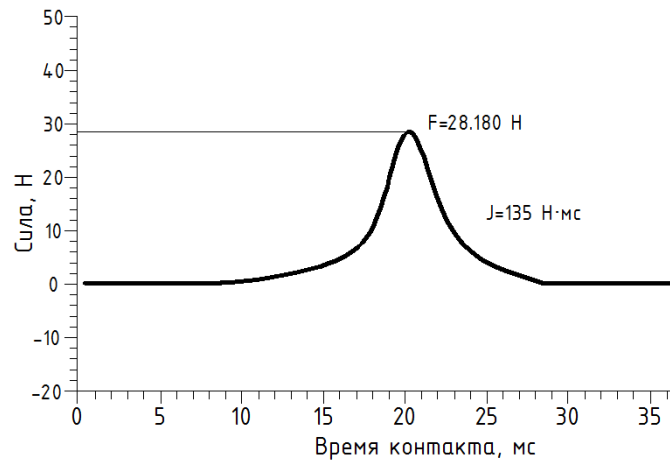
Рисунок 6.17 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов состава №3: а) после выдерживания на открытой площадке; б) после выдерживания под навесом; в) после выдерживания в морской среде



а)

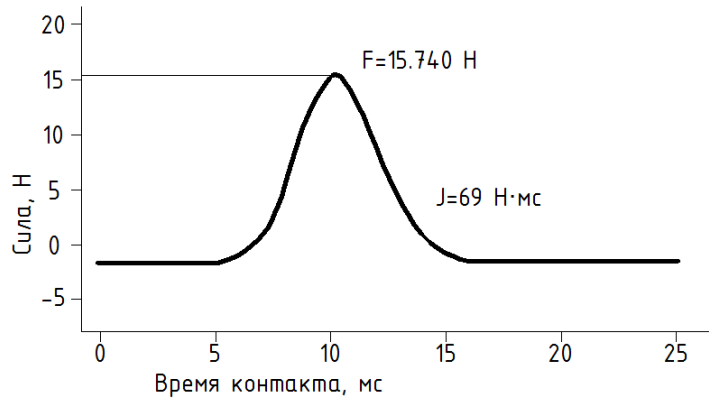


б)

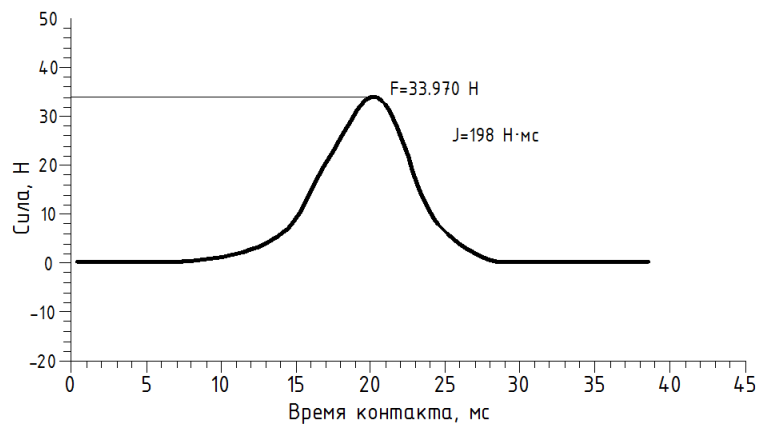


в)

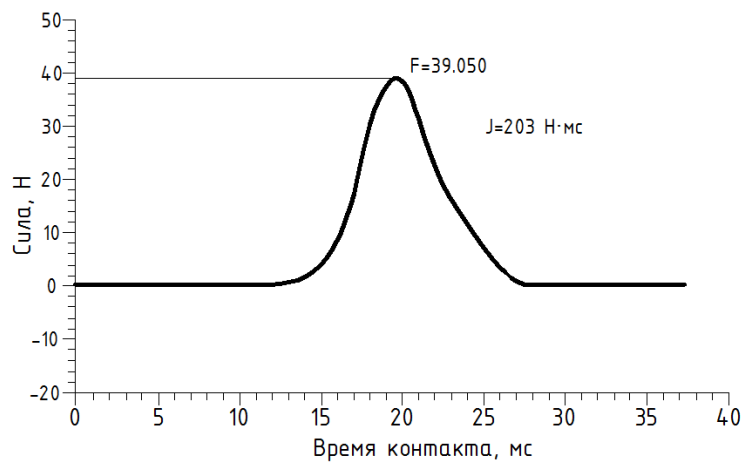
Рисунок 6.18 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов состава №4: а) после выдерживания на открытой площадке; б) после выдерживания под навесом; в) после выдерживания в морской среде



а)



б)



в)

Рисунок 6.19 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов состава №5: а) после выдерживания на открытой площадке; б) после выдерживания под навесом; в) после выдерживания в морской среде

Таблица 6.18 – Влияние условий экспонирования на характеристики ударных повреждений полимербетонов после 2 лет экспозиции

№ состава	Максимальная контактная сила, Н			Продолжительность контакта, мс		
	После экспозиции на открытой площадке	После экспозиции под навесом	После экспозиции в морской воде	После экспозиции на открытой площадке	После экспозиции под навесом	После экспозиции в морской воде
1	19,65	37,68	21,79	9,5	7,6	7,2
2	6,74	18,68	5,87	2,4	5,2	2,9
3	5,65	16,96	10,26	3,5	9,4	5,7
4	29,86	37,91	28,18	10,6	6,5	8,1
5	15,74	33,97	39,05	8,0	11,4	10,3

Так для состава №1, после экспозиции на открытой площадке после 2 лет, максимальная контактная сила уменьшается на 9 % по сравнению с образцами 1 года.

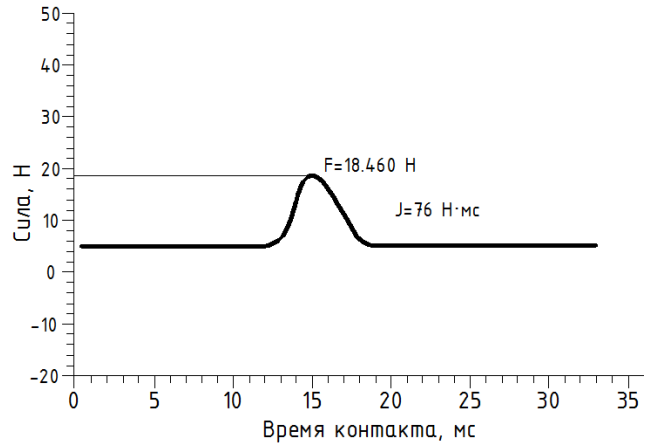
Во всех случаях уменьшение прочности не превышает 15% по сравнению с образцами 1 года экспозиции.

В таблице 6.19 приведены значения импульса ударника, при котором происходило разрушение образца для различных составов после 2 лет экспозиции.

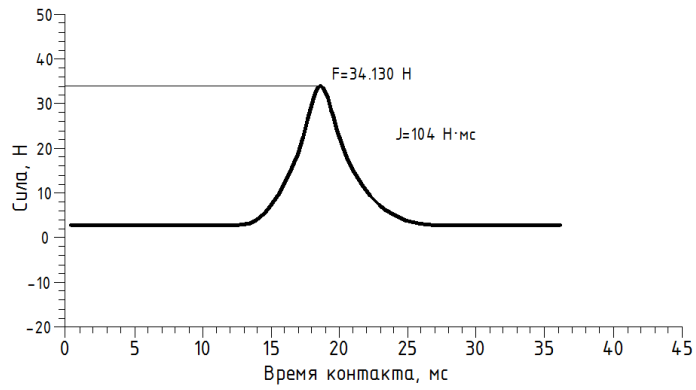
Таблица 6.19 – Влияние условий экспонирования на величину импульса ударника, при котором происходило разрушение полимербетонов после 2 лет экспозиции.

№	Величина импульса, соответствующего разрушению образцов, Н·мс		
	После экспозиции на открытой площадке	После экспозиции под навесом	После экспозиции в морской воде
1	75	112	60
2	11	32	10
3	9,5	103	57
4	155	149	135
5	69	198	203

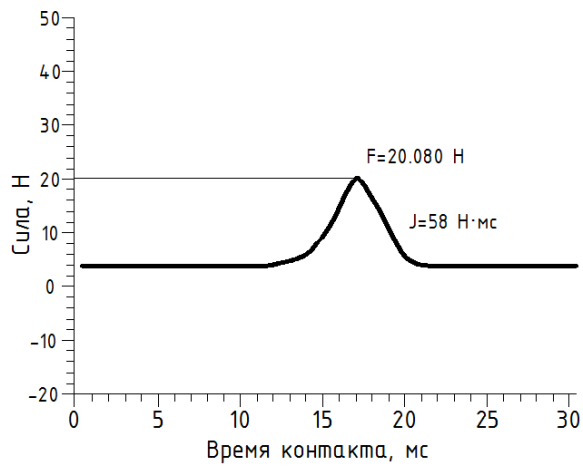
Примеры кривых зависимости контактной силы удара от времени для образцов с различными условиями экспозиции после 3 лет экспозиции приведены на рисунках 6.20-6.24 и в таблице 6.20.



а)

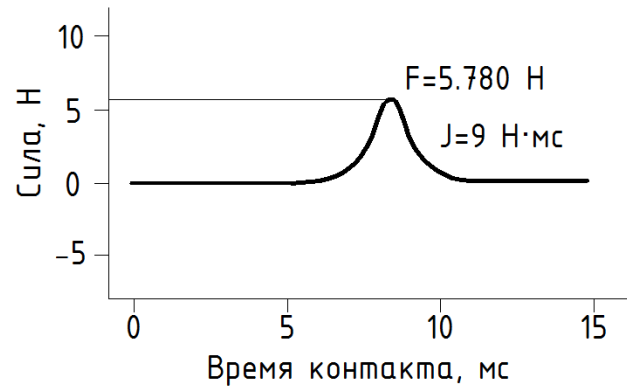


б)

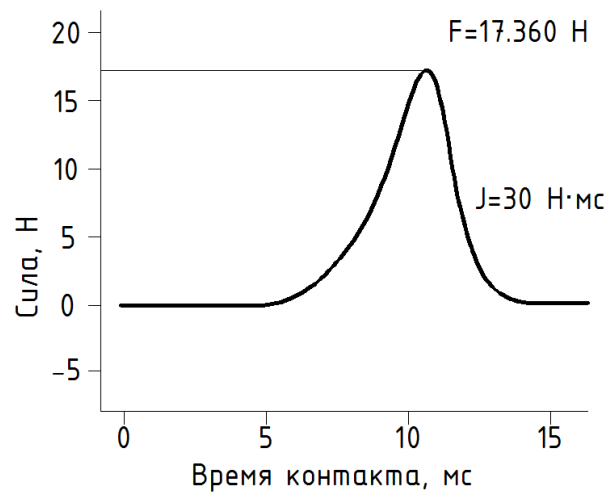


в)

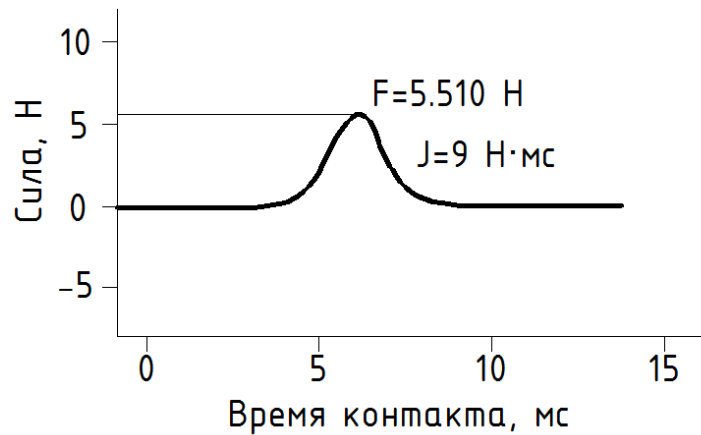
Рисунок 6.20 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов состава №1: а) после выдерживания на открытой площадке; б) после выдерживания под навесом; в) после выдерживания в морской среде



а)

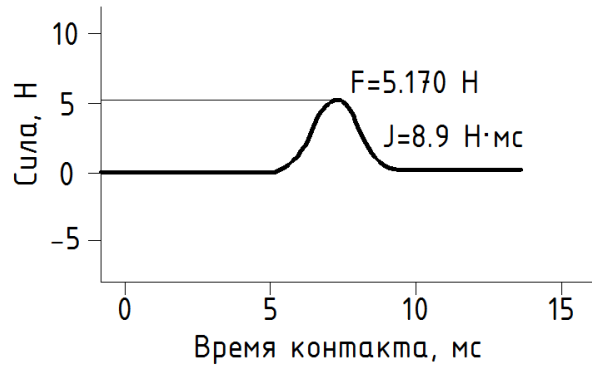


б)

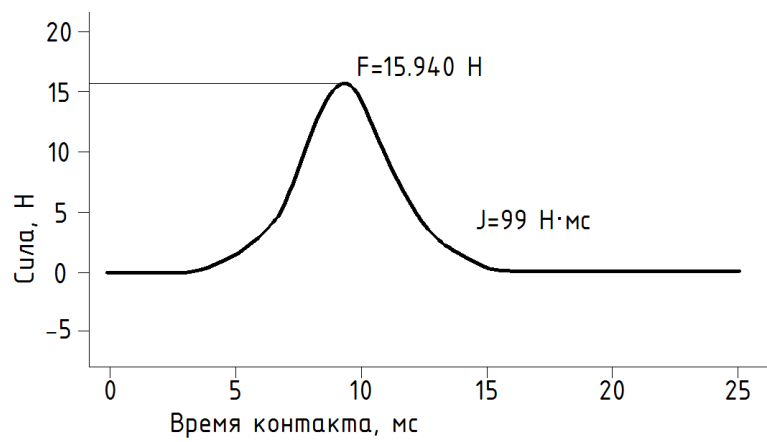


в)

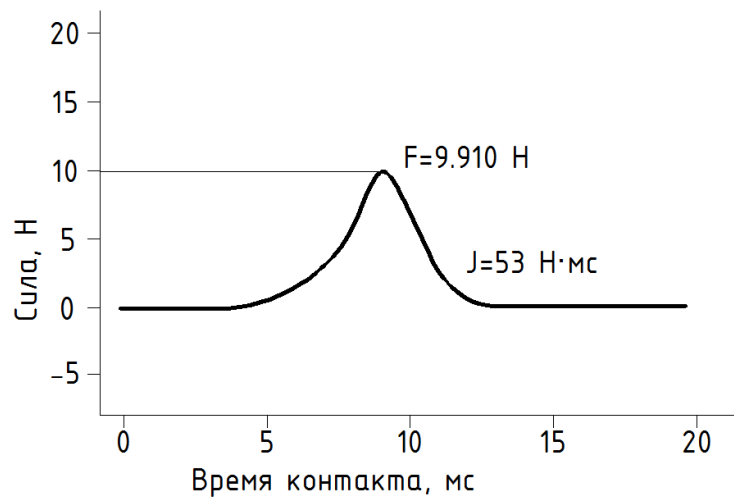
Рисунок 6.21 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов состава №2: а) после выдерживания на открытой площадке; б) после выдерживания под навесом; в) после выдерживания в морской среде



а)

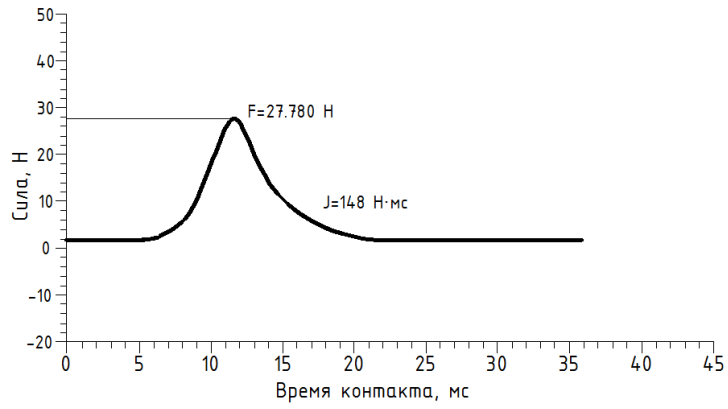


б)

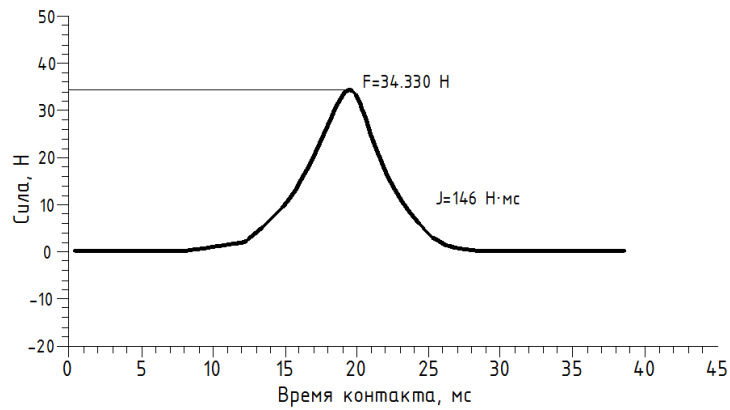


в)

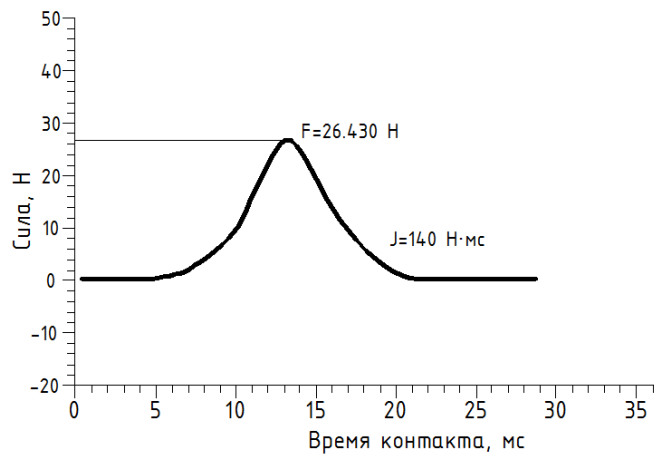
Рисунок 6.22 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов состава №3: а) после выдерживания на открытой площадке; б) после выдерживания под навесом; в) после выдерживания в морской среде



а)

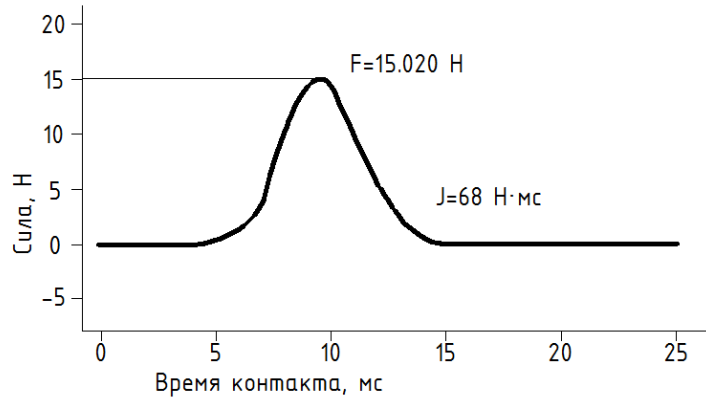


б)

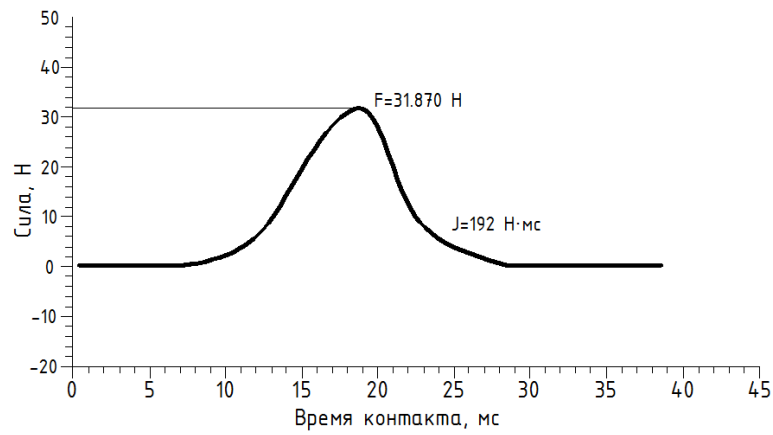


в)

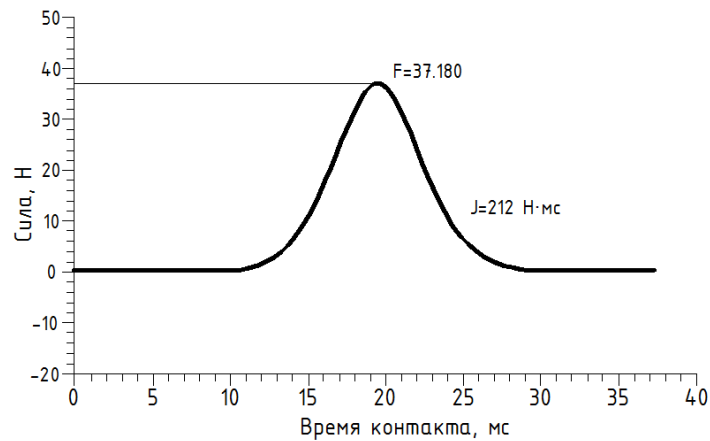
Рисунок 6.23 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов состава №4: а) после выдерживания на открытой площадке; б) после выдерживания под навесом; в) после выдерживания в морской среде



а)



б)



в)

Рисунок 6.24 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов состава №5: а) после выдерживания на открытой площадке; б) после выдерживания под навесом; в) после выдерживания в морской среде

Таблица 6.20 – Влияние условий экспонирования на характеристики ударных повреждений полимербетонов после 3 лет экспозиции

№ состава	Максимальная контактная сила, Н			Продолжительность контакта, мс		
	После экспозиции на открытой площадке	После экспозиции под навесом	После экспозиции в морской воде	После экспозиции на открытой площадке	После экспозиции под навесом	После экспозиции в морской воде
1	18,46	34,13	20,08	10,4	7,7	7,4
2	5,78	17,36	5,51	2,3	5,1	2,9
3	5,17	15,94	9,91	3,1	9,2	5,8
4	27,78	34,33	26,43	10,0	6,4	8,8
5	15,02	31,87	37,18	7,8	11,1	11,5

В таблице 6.21 приведены значения импульса ударника, при котором происходило разрушение образца для различных составов, использованных в эксперименте.

Таблица 6.21 – Влияние условий экспонирования на величину импульса ударника, при котором происходило разрушение полимербетонов после 3 лет экспозиции.

№	Величина импульса, соответствующего разрушению образцов, Н·мс		
	После экспозиции на открытой площадке	После экспозиции под навесом	После экспозиции в морской воде
1	76	104	58
2	9	30	9
3	8,9	99	53
4	148	146	140
5	68	192	212

По результатам исследований можно сделать следующие выводы.

1. После экспонирования полимербетонов в натуральных климатических условиях жаркого климата Геленджика происходит ухудшение их стойкости к механическим ударным нагрузкам.

2. Изменения максимальной контактной силы и ударного импульса разрушения зависят от состава полимербетонов и условий натурального экспонирования.

3. Снижение максимальной контактной силы каркасных композитов после натурального экспонирования сопровождается увеличением пластичности, способствующей поглощению энергии при механических воздействиях.

6.3. Исследование изменения декоративных свойств полимерных композитов

Стойкость полимерных покрытий оценивалась по изменению показателей твердости, ударной прочности и цветостойкости. Твердость на поверхности образцов определялась инструментальным индентированием. При инструментальном индентировании происходит непрерывное внедрение наконечника в испытуемый образец под действием плавно возрастающей нагрузки с последующим ее снятием и регистрацией зависимости перемещения наконечника от нагрузки. Прослеживая полный цикл нагружения и снятия испытательной нагрузки, определялись значения твердости. При исследовании ударной прочности материалов использовался метод ASTM D 7136.

При исследовании цветостойкости использована цветовая модель RGB (Red – красный, Green – зеленый, Blue – синий). Данная модель имеет широкое применение как в компьютерных программных средах (например, MATLAB, Visual C#), так и в различных прикладных исследованиях, в которых использовалась средняя яркость отдельных составляющих кодов RGB, их изменение по горизонтальному и вертикальному размерам изображений исследуемых образцов.

Нами за оценку качества цветовой поверхности принята средняя яркость поверхности отсканированных изображений образцов. Яркость (Bright) изображения рассчитывается по следующей известной формуле:

$$Bright = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (0,299 \cdot Red_j + 0,587 \cdot Green_j + 0,114 \cdot Blue_j), \quad (6.1)$$

где *Red*, *Green*, *Blue* – составляющие кода RGB, *N* – число пикселей изображения.

Практически, составляющие красного, зеленого и синего берутся для каждого пикселя изображения. При этом предполагается, что геометрические размеры испытуемых образцов имеют одинаковые размеры. Нередко на практике образцы для различных испытаний вырезают из одной пластины. Поэтому возможны расхождения в геометрических, и, следовательно, размерах отсканированных изображений. В наших исследованиях была предусмотрена операция приведения размеров образцов к одному наименьшему размеру. В частности, язык программирования C# на платформе .NET позволяет это сделать без ущерба качества изображения. Возможные малые погрешности рассматриваются в специальных руководствах и здесь не рассматриваются. Во всяком случае, можно отметить, что средние значения кодов RGB имеют отличия в 10–12 знаке после десятичной точки относительно своего исходного размера. Приведение к одному размеру можно осуществлять на основе обрезки изображений. Но в таком случае возможна потеря информации о свойствах на краях образцов. Это еще один довод в пользу программного изменения размеров изображений образцов с сохранением их свойств, в частности, средней яркости. Средняя яркость, рассчитанная по приведенной формуле учитывает особенности световосприятия человеческого зрения – чувствительность человеческого глаза к различным частям спектра.

Составы композиций, принятые для исследований, отличались процентным содержанием в них вяжущего, отвердителей (полиэтиленполиамин и аминифенольный отвердитель), наполнителей (портландцемент и строительный гипс) и пигментов – зеленый (глауконитовый), желтый (железнокислый), оранжевый (свинцовый крон)). Образцы изготавливались в виде круглой пластины, диаметром 170 мм и толщиной 10 мм. Составы образцов приведены в таблице 6.22.

Таблица 6.22 – Исследуемые составы

№ п/п	Компоненты	Содержание массовых частей в составах						
		1	2	3	4	5	6	7
1	Эпоксидная смола	100	100	100	100	100	100	100
2	Полиэтиленполиамин	10	-	-	-	-	-	-
3	Аминофенольный отвердитель	-	10	10	10	10	10	10
4	Портландцемент	-	-	100	-	-	-	-
5	Строительный гипс	-	-	-	100	-	-	-
6	Зеленый пигмент (глауконитовый)	-	-	-	-	2	-	-
7	Желтый пигмент (железнокислый)	-	-	-	-	-	2	-
8	Оранжевый пигмент (свинцовый крон)	-	-	-	-	-	-	2

Показатели физико-механических свойств и яркости исследуемых полимерных композитов приведены в таблице 6.23.

Таблица 6.23 – Результаты исследований контрольных образцов

Условия выдерживания образцов	Состав	Е, МПа		Н, МПа		Максимальная контактная сила при ударе бойка, Н	Среднее значение яркости образца
		Модуль упругости	Станд. откл	Твердость вдавливания	Станд. откл		
Образцы, выдержанные в помещении лаборатории	ЭД-20+ПЭПА	6,18	0,84	399	8,5	3326	67,83
	ЭД-20+АФ-2	7,76	0,75	210,6	19,6	2688	83,68
	ЭД-20+АФ-2+строительный гипс	6,72	0,86	377,6	11,6	5395	122,77
	ЭД-20+АФ-2 +портландцемент	10,16	0,72	462,6	3,57	3855	61,09
	ЭД-20+АФ-2 +зеленый пигмент	6,35	0,86	401,3	9,24	2599	61,23
	ЭД-20+АФ-2 +оранжевый пигмент	7,02	0,79	419,5	12,46	3695	71,04
	ЭД-20+АФ-2 +желтый пигмент	3,87	0,76	371,9	11,7	2920	100,47

Сравнение полученных результатов показывает следующее. Существует различие показателей в зависимости от используемых компонентов – у композиций с АФ-2 выше модуль упругости и яркость, но твердость и ударная прочность выше у составов, отвержденных ПЭПА. Модуль упругости и твердость выше у

состава, наполненного портландцементом, в то же время, яркость и ударная прочность больше у материалов, содержащих в качестве наполнителя строительный гипс. Интересные результаты получены при исследовании физико-механических показателей пигментированных составов. Среди сравниваемых материалов более высокие показатели характерны для составов с оранжевым пигментом, а более низкие показатели – с желтым. В то же время сравнение показателей яркости свидетельствует о более высоких их значениях для составов с желтым пигментом.

Различные добавки приводят к различной средней яркости исследуемых образцов (таблица 6.23). Это дает основание предположить об определенной корреляционной связи как между типом добавки, такими показателями как модуль упругости и твердость вдавливания, с одной стороны, так и определенной зависимости между ними и средней яркости образцов.

Результаты сканирования контрольных образцов приведены на рисунке 6.25.

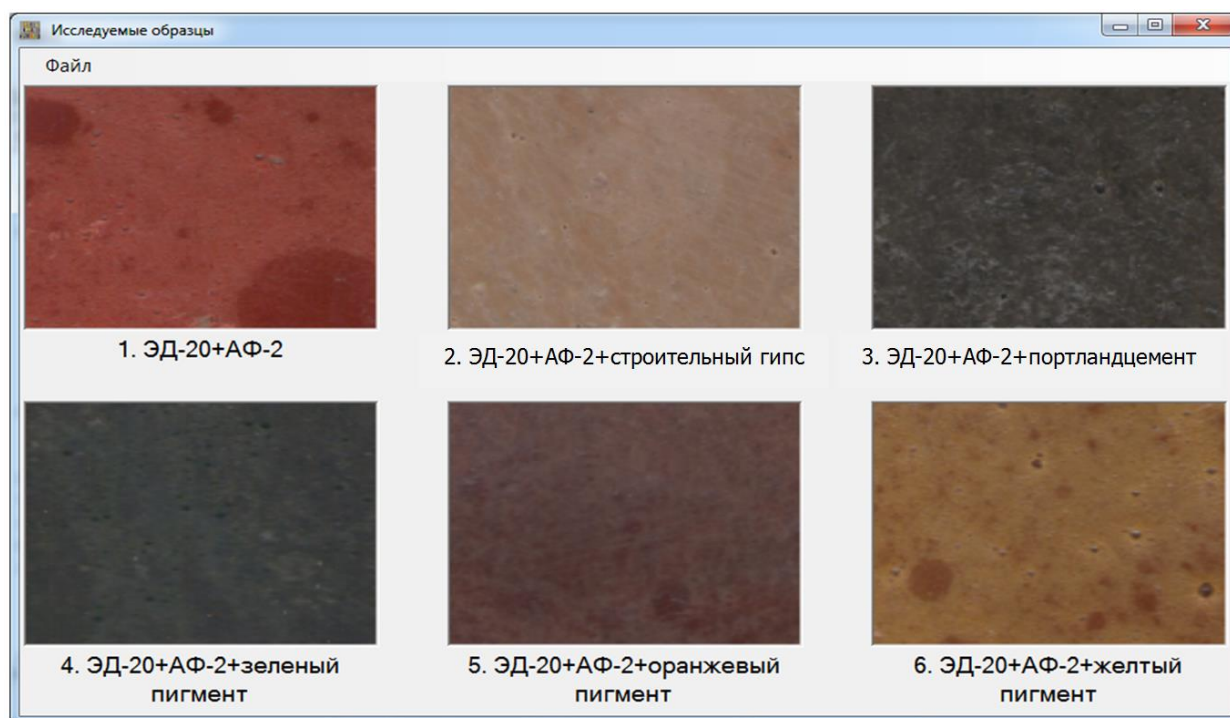


Рисунок 6.25 – Изображения поверхности контрольных образцов

Изменения средней яркости контрольных образцов показаны на рисунках 6.26, 6.27.

На рисунках 6.26, 6.27 нумерация кривых соответствует таблице 6.22, в которой испытуемый образец ЭД-20+АФ-2 кодируется как первый образец.

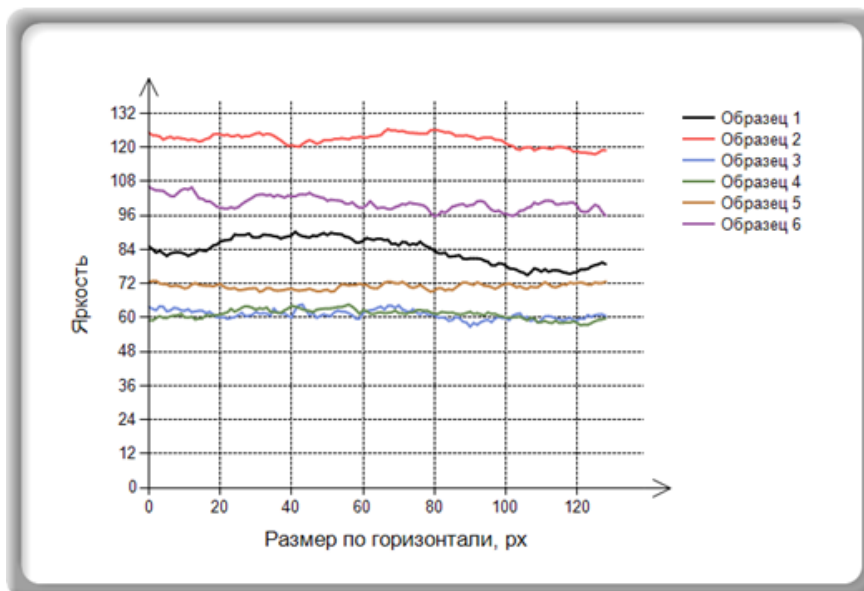


Рисунок 6.26 – Средняя яркость контрольных образцов по ширине

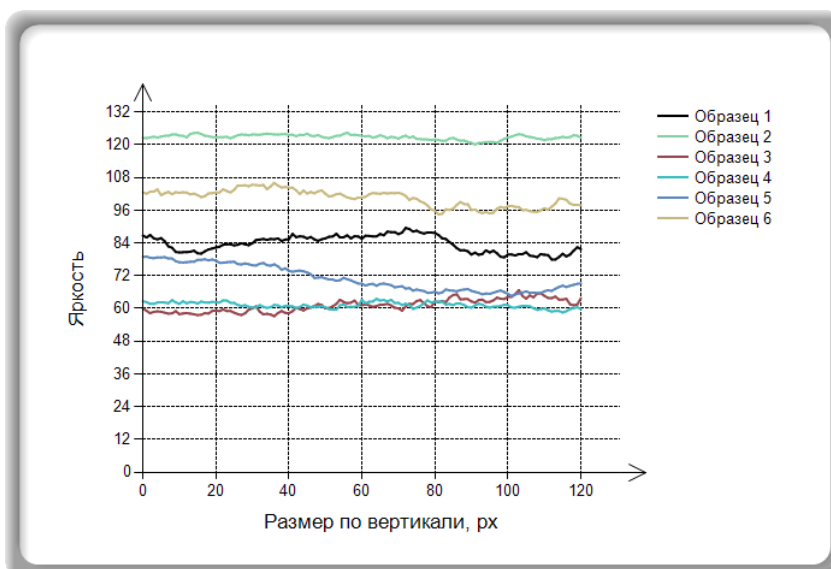


Рисунок 6.27 – Средняя яркость контрольных образцов по высоте

Образцы испытывались после выдерживания в условиях воздействия ультрафиолетового облучения, переменной влажности и солевого тумана (открытая

площадка), повышенной влажности и солевого тумана (под навесом) Черноморского побережья. После испытания образцов, выдержанных в условиях воздействия агрессивных сред получены значения коэффициентов стойкости. Показатели образцов, выдержанных в агрессивных средах сравнивались с показателями контрольных образцов, хранившихся в помещении испытательной лаборатории. Коэффициенты стойкости образцов, рассчитанные по показателям твердости, модуля упругости, ударной прочности и яркости приведены в таблице 6.24.

Таблица 6.24 – Коэффициенты стойкости исследуемых образцов

№ п/п	Состав образца	Относительные значения к контрольным образцам							
		Показатели образцов, выдержанных на открытой площадке				Показатели образцов, выдержанных под навесом			
		Модуль упругости	Твердость вдавливания	Максимальная контактная сила	Среднее значение яркости	Модуль упругости	Твердость вдавливания	Максимальная контактная сила	Среднее значение яркости
1	ЭД-20+ПЭПА	0,932	0,967	0,638	0,876	0,940	0,874	0,875	0,786
2	ЭД-20+АФ-2	0,958	0,935	0,729	0,837	0,781	0,986	0,882	0,803
3	ЭД-20+АФ-2+строительный гипс	0,946	0,960	0,664	0,902	0,924	0,889	0,868	0,898
4	ЭД-20+АФ-2+портландцемент	0,963	0,933	0,712	1,045	0,628	0,844	0,880	1,023
5	ЭД-20+АФ-2+зеленый пигмент	0,946	0,960	0,768	0,984	0,940	0,941	0,788	0,923
6	ЭД-20+АФ-2+оранжевый пигмент	0,978	0,954	0,769	0,915	0,700	0,823	0,809	1,042
7	ЭД-20+АФ-2+желтый пигмент	0,943	0,919	0,869	0,773	0,994	0,925	0,902	0,924

Из анализа результатов исследования (таблица 6.24) можно выделить следующие результаты. После выдерживания образцов всех рассмотренных составов,

как на открытой площадке, так и под навесом происходит уменьшение показателей модуля упругости, твердости и яркости на поверхности образцов, а также ударной прочности материалов. Значения коэффициентов стойкости при этом различаются в зависимости от состава лакокрасочных материалов и условий испытания.

Так, сравнение составов, отвержденных полиэтиленполиамином и аминифенольным отвердителем показывает, что модуль упругости образцов, выдержанных на открытой площадке с ПЭПА ниже, а под навесом, наоборот, в большей степени понизился показатель у материалов, отвержденных АФ-2. Ударная же прочность материалов понизилась в меньшей степени с АФ-2, чем ПЭПА при обоих условиях экспозиции образцов.

Рассмотрение зависимостей изменения исследуемых показателей у составов с тремя видами пигментов показывает также различие их поведения при выдерживании в условиях климатических воздействий различного типа. При общем характере снижения модуля упругости всех составов, из результатов видно, что по стойкости в условиях открытой площадки композиты в зависимости от типа пигмента по убыванию располагаются в следующем порядке – оранжевый, зеленый, желтый, а в случае экспозиции образцов под навесом другое расположение – желтый, зеленый, оранжевый. Для ударной прочности получен следующий порядок расположения пигментов по влиянию на исследуемые показатели: желтый, оранжевый, зеленый при обоих условиях экспозиции образцов. Данные результаты объясняют различную стойкость декоративных составов в зависимости от природы пигмента в средах с различными комплексами воздействий.

Требует тщательного анализа механизм поведения составов, наполненных строительным гипсом и портландцементом. Из результатов исследования следует,

что у составов, наполненных портландцементом, падение показателя твердости является более значительным. Падение модуля упругости при выдерживании под навесом также больше у составов в случае их наполнения портландцементом. Ударная прочность образцов в меньшей степени понизилась у композитов, наполненных портландцементом. Изменение средней яркости у составов с портландцементом изменилось в сторону увеличения под навесом и на открытой площадке, что, возможно, объясняется как выравниванием поверхности с течением времени, так и ее осветлением.

Среднее арифметическое значение яркости может изменяться как по горизонтальному размеру образцов, так и по его вертикали, что влечет за собой определенные отклонения, возможно от желаемого цвета поверхности. При этом дополнительное усреднение каждой кривой даст среднюю яркость по всем пикселям данного изображения. Некоторые примеры изменения средней яркости приведены на рисунках 6.28–6.31.

На рисунках 6.28 – 6.31 график средней яркости контрольного образца – это образец, хранившийся в исследовательской лаборатории архитектурно-строительного факультета Национального Исследовательского Мордовского Государственного Университета имени Н. П. Огарёва.

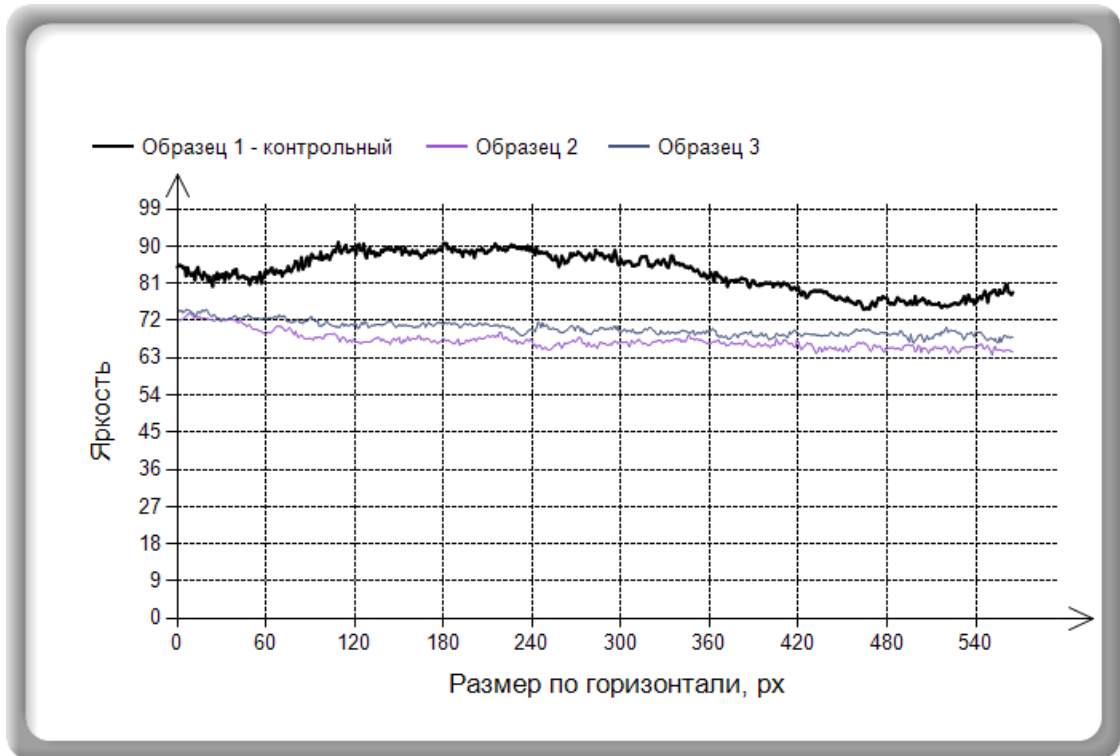


Рисунок 6.28 – Средняя яркость по ширине образца ЭД-20+АФ-2

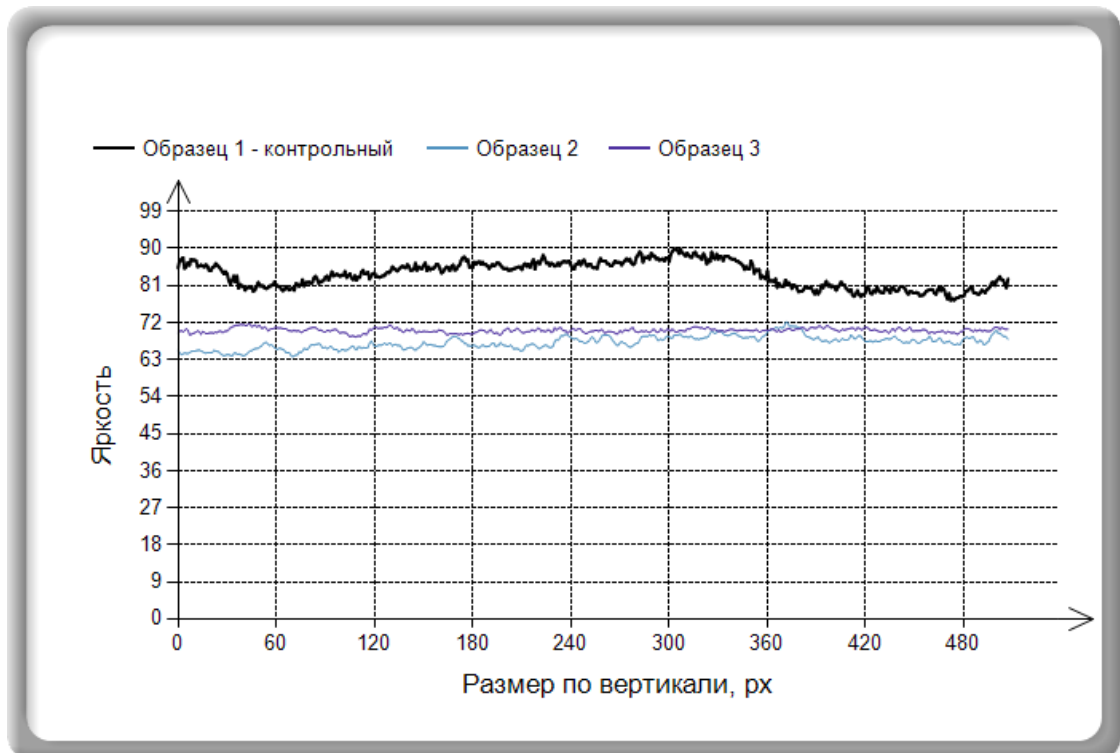


Рисунок 6.29 – Средняя яркость по высоте образца ЭД-20+АФ-2



Рисунок 6.30 – Средняя яркость по ширине образца
ЭД-20+АФ-2+ портландцемент

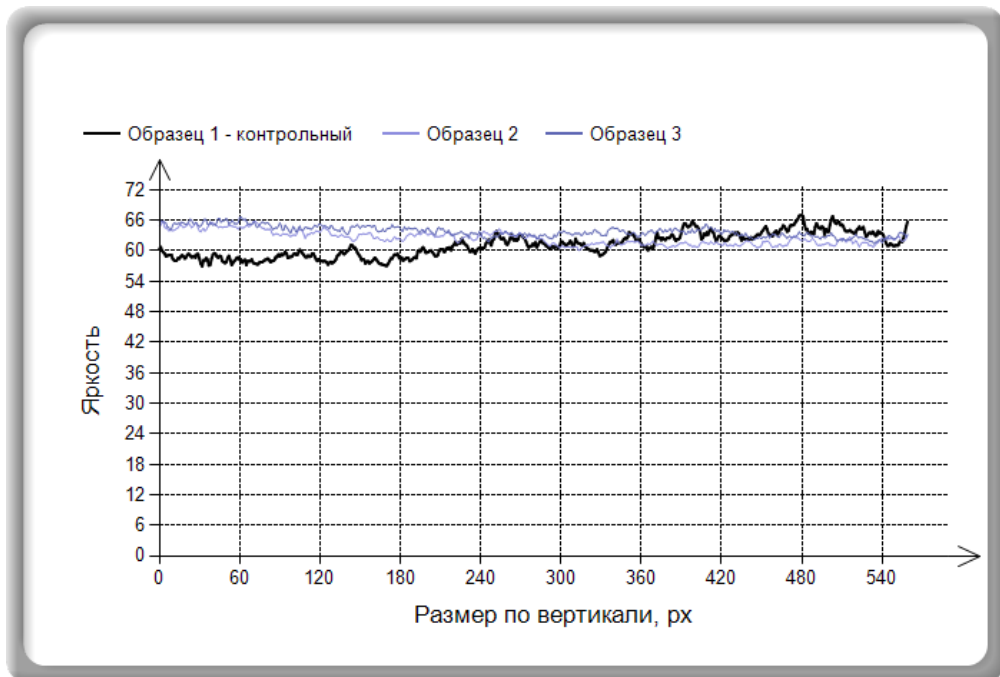


Рисунок 6.31 – Средняя яркость по высоте образца
ЭД-20+АФ-2+ портландцемент

Образец 2 – отсканированный образец, выдержанный в течение 24 месяцев под навесом на Черноморском побережье. Образец 3 – отсканированный образец,

выдержанный также в течение 24 месяцев на открытой площадке Черноморского побережья. Цвета кривых на диаграммах взяты условно для отличия от кривой средней яркости контрольного образца.

Разработанная программа позволяет в автоматизированном режиме получать значения средней яркости для образцов, выбираемых пользователем.

Имеются аналогичные диаграммы для всех типов образцов, приведенные в таблице 6.23.

Сравнительные показатели образцов из таблицы 6.24 представлены на рисунках 6.32 – 6.35, которые сравнивают между собой коэффициенты стойкости, модули упругости, твердости вдавливания, максимальной контактной силы, средней яркости в относительных единицах в зависимости от номера состава образцов. Эти результаты испытаний получены для образцов, выдержанных на открытой площадке и под навесом Черноморского побережья.

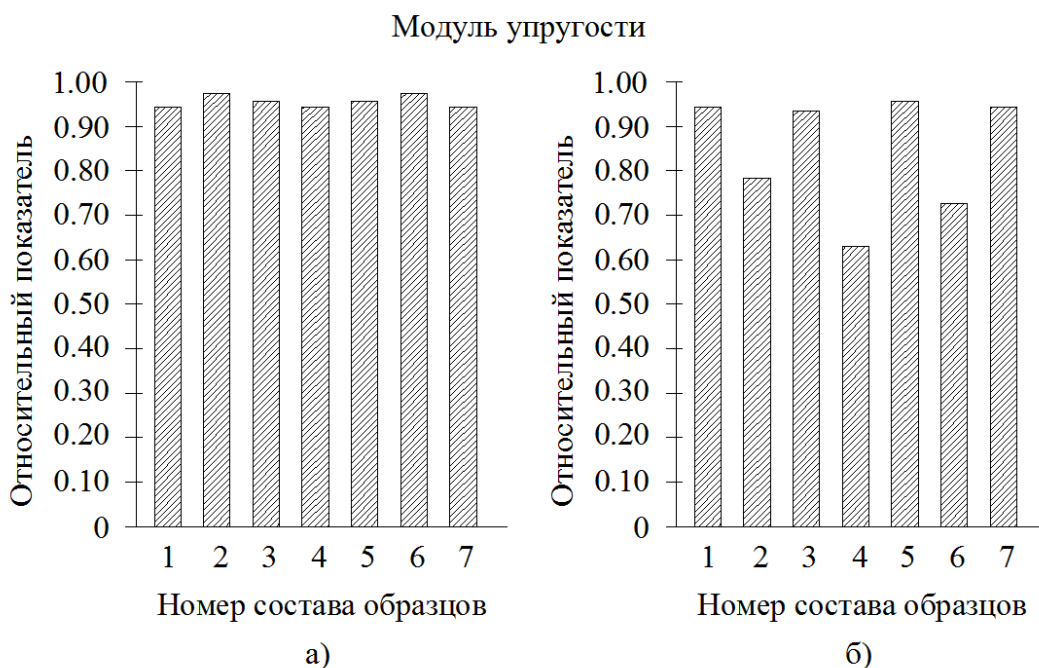


Рисунок 6.32 – Сравнение модулей упругости:
а) образцы на открытой площадке; б) образцы под навесом



Рисунок 6.33 – Сравнение твердости вдавливания:
а) образцы на открытой площадке; б) образцы под навесом



Рисунок 6.34 – Сравнение максимальной контактной силы:
а) образцы на открытой площадке; б) образцы под навесом



Рисунок 6.35 – Сравнение средней яркости:
 а) образцы на открытой площадке; б) образцы под навесом

Проверим предположение, что между данными в таблице относительных коэффициентов стойкости (таблица 6.24) существует корреляционная связь. В связи с этим рассчитаем множественные коэффициенты корреляции при линейной регрессионной зависимости между переменными – показателями образцов. Для этого сведем в таблицу 6.25 показатели образцов, выдержанные на открытой площадке и под навесом, матрицу регрессоров, информационную матрицу и значения средней яркости, принятого в качестве функции отклика или исследуемого показателя.

Таблица 6.25 – Расчет схемы уравнения регрессии между показателями образцов

Показатели образцов, выдержанные на открытой площадке и под навесом			Значения матрицы регрессоров X				Средняя яркость, значения функции отклика, исследуемого показателя Y
Модуль упругости	Твердость вдавливания	Максимальная контактная сила					
0,9320	0,9670	0,6380	1,0000	0,9320	0,9670	0,6380	0,8760
0,9580	0,9350	0,7290	1,0000	0,9580	0,9350	0,7290	0,8370
0,9460	0,9600	0,6640	1,0000	0,9460	0,9600	0,6640	0,9020
0,9630	0,9330	0,7120	1,0000	0,9630	0,9330	0,7120	1,0450
0,9460	0,9600	0,7680	1,0000	0,9460	0,9600	0,7680	0,9840
0,9780	0,9540	0,7690	1,0000	0,9780	0,9540	0,7690	0,9150
0,9430	0,9190	0,8690	1,0000	0,9430	0,9190	0,8690	0,7730
0,9400	0,8740	0,8750	1,0000	0,9400	0,8740	0,8750	0,7860
0,7810	0,9860	0,8820	1,0000	0,7810	0,9860	0,8820	0,8030
0,9240	0,8890	0,8680	1,0000	0,9240	0,8890	0,8680	0,8980
0,6280	0,8440	0,8800	1,0000	0,6280	0,8440	0,8800	1,0230
0,9400	0,9410	0,7880	1,0000	0,9400	0,9410	0,7880	0,9230
0,7000	0,8230	0,8090	1,0000	0,7000	0,8230	0,8090	1,0420
0,9940	0,9250	0,9020	1,0000	0,9940	0,9250	0,9020	0,9240
Информационная матрица $X^T \cdot X$							Коэффициенты уравнения регрессии
14,0000 12,5730 12,9100 11,1530							2.1926
12,5730 11,4527 11,6346 9,9745							-0.2282
12,9100 11,6346 11,9348 10,2603							-0.7523
11,1530 9,9745 10,2603 8,9831							-0.4828

В матрицу регрессоров заложены значения показателей образцов с различной рецептурой (таблицы 6.23, 6.24). Для расчета коэффициентов множественной регрессионной модели принято следующее нормальное уравнение:

$$(X^T \cdot X) \cdot B = X^T \cdot Y, \quad (6.2)$$

где T – символ транспонирования, Y – исследуемый показатель (например, средняя яркость).

Если модель наблюдений (матрица X) полного ранга, то решение нормального уравнения можно осуществить методом Гаусса. В противном случае прихо-

дится применять псевдообращение Мура–Пенроуза, т. е. разрешить нормальное уравнение, умножив его на псевдообратную матрицу Мура–Пенроуза:

$$B = (X^T \cdot X)^{-} \cdot X^T \cdot Y, \quad (6.3)$$

где символ « $-$ » означает псевдообращение Мура–Пенроуза.

Когда регрессионная модель создана, то можно вычислить аппроксимирующую кривую и рассчитать остаточную дисперсию $D_{ост}$ относительно тех же точек, которыми определена, например, средняя яркость. Обозначим выборочную дисперсию исследуемого показателя через D . Тогда множественный коэффициент корреляции (R) можно рассчитать по следующей формуле:

$$R = \sqrt{1 - \frac{D_{ост}}{D}}. \quad (6.4)$$

Проведенные расчеты сведены в таблицу 6.26.

Таблица 6.26 – Коэффициенты линейной регрессионной модели

№ п/п	Свойства	Значения коэффициентов регрессионной модели				Значения множественных коэффициентов корреляции
		b_0	b_1	b_2	b_3	
1	Модуль упругости	0,5255	0,9335	-0,2550	-0,3135	$K_1=0,7798$
2	Твердость вдавливания	1,1123	0,1470	-0,2186	-0,1627	$K_2=0,7176$
3	Максимальная контактная сила	2,1297	-0,1609	-0,8761	-0,4186	$K_3=0,7940$
4	Средняя яркость	2,1926	-0,2282	-0,7523	-0,4828	$K_4=0,8183$

Как видно из приведенных расчетов имеется достаточно высокая корреляционная связь между показателями образцов, выдержанных на открытой площадке и под навесом.



Рисунок 6.36 – Аппроксимация показателя «Модуль упругости»



Рисунок 6.37 – Аппроксимация показателя «Твердость вдавливания»

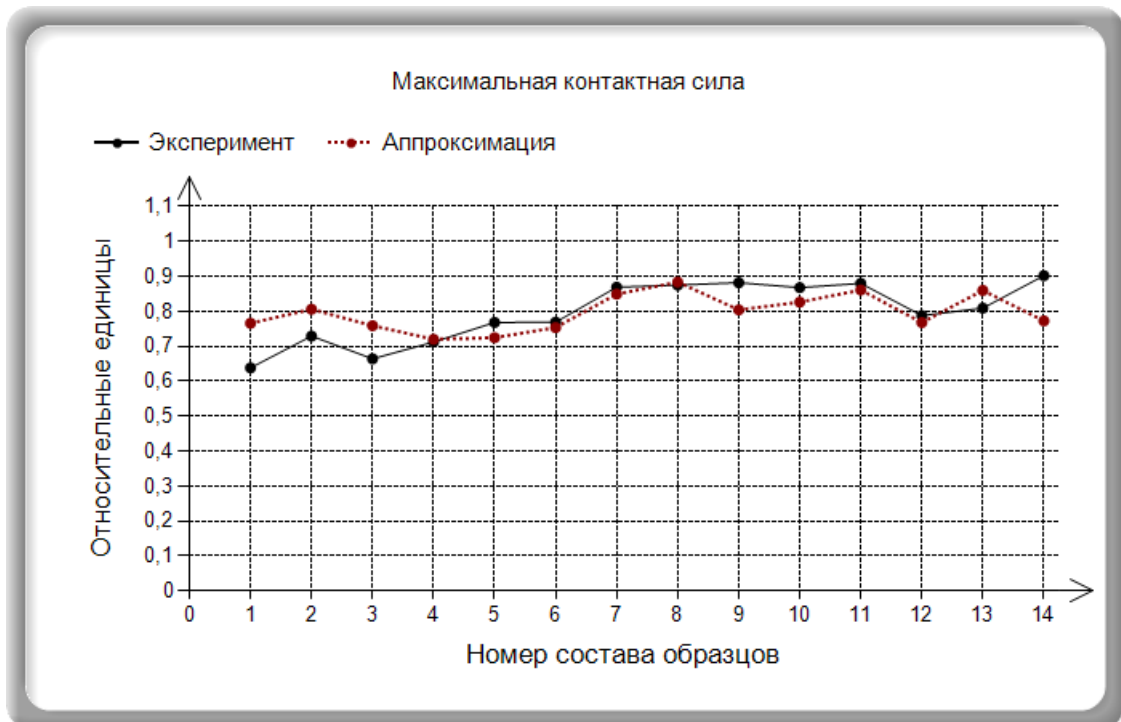


Рисунок 6.38 – Аппроксимация показателя «Максимальная контактная сила»

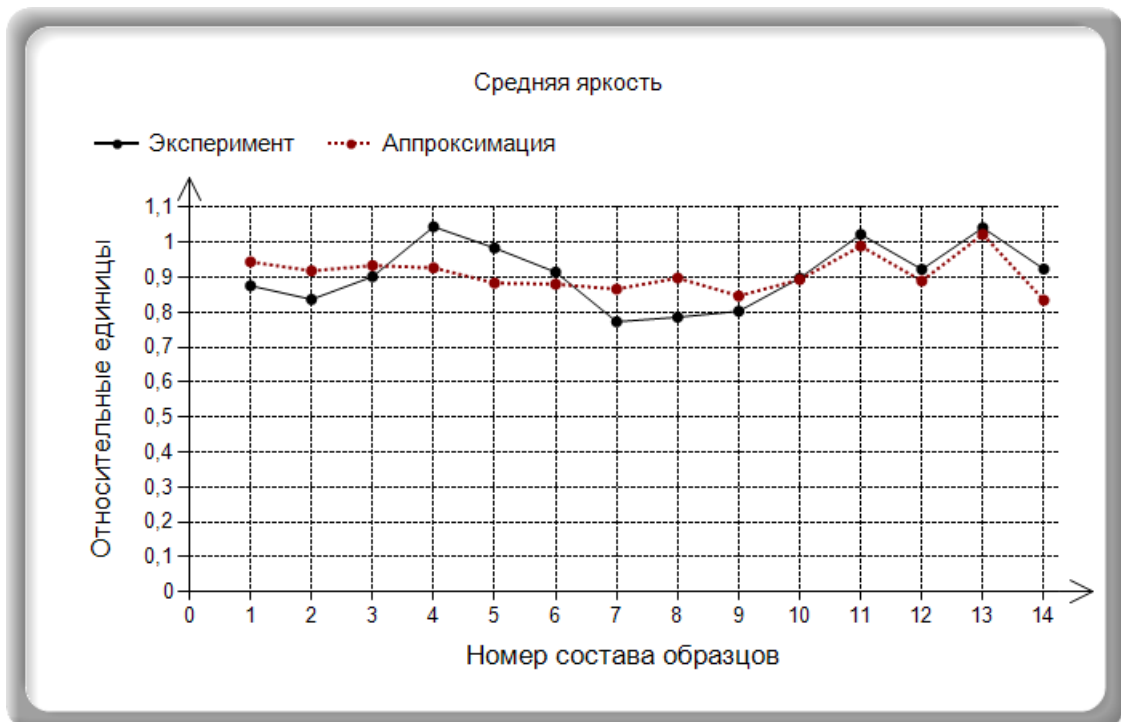


Рисунок 6.39 – Аппроксимация показателя «Средняя яркость»

Приведенные диаграммы аппроксимации построены на основе рассчитанных коэффициентов уравнений регрессии. Например, аппроксимирующая кривая средней яркости (Y) будет определяться уравнением

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3,$$

где Y – вектор значений средней яркости, X_1, X_2, X_3 – векторы значений модуля упругости, твердости вдавливания, максимальной контактной силы, взятые из таблицы 6.24.

Дисперсия значений исследуемого показателя (например, средней яркости) будет определять собой остаточную дисперсию, которая входит в формулу множественного коэффициента корреляции.

Проведенный анализ показывает достаточно высокую корреляционную зависимость между показателями образцов, которые выдерживались на открытой площадке и под навесом Черноморского побережья. Как и предполагалось, средняя яркость более существенно зависит от показателей модуля упругости, твердости вдавливания, максимальной контактной силы.

6.4. Выводы по главе

1. Получены количественные зависимости стойкости эпоксидных композитов от вида отвердителя (полиэтиленполиамин и АФ-2), наполнителя (портландцемент и строительный гипс) и пигмента (желтый, оранжевый и зеленый) по показателям твердости, модуля упругости, ударной прочности и цвета. Выявлены лакокрасочные и тонкозернистые составы с улучшенными показателями твердости, ударной прочности, цветостойкости и требуемой деформативности.

2. Выполнен корреляционный анализ взаимосвязи относительной стойкости полученных результатов по различным видам испытаний и найдены аппроксимирующие функции. Установлена достаточно высокая корреляционная связь между показателями образцов, выдержанных в условиях ультрафиолетового облучения, переменной влажности, солевого тумана (открытая площадка морского побере-

жья) и повышенной влажности, солевого тумана (воздушные условия «под навесом» морского побережья).

3. Эпоксидные композиты, составленные с применением вышеуказанных компонентов, обладают повышенными показателями физико-химического сопротивления и могут быть использованы в качестве защитных покрытий по строительным конструкциям, клеевых составов и в качестве связующих для полимербетонов.

4. Проведены исследования эпоксидных композитов на основе смол марок ЭД-20 и LE-828 в зависимости от количественного содержания отвердителя – полиэтиленполиамин по показателю климатической стойкости.

5. Проведенная обработка экспериментальных данных позволила подобрать эмпирические формулы, по которым можно осуществлять аналитический прогноз изменения коэффициентов стойкости рассматриваемых материалов в зависимости от времени испытаний в климатических условиях. Также можно решать задачу определения времени прогноза, когда коэффициент стойкости примет наперед заданное значение, включая нулевое значение.

7. ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ, РЕКОМЕНДУЕМЫЕ СОСТАВЫ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

7.1. Рациональные составы полимерных композиционных материалов и технологии изготовления защитных покрытий по бетонным и железобетонным конструкциям

Технологический процесс устройства лакокрасочных покрытий включает следующие операции: подготовку поверхности; нанесение грунтовки; приготовление рабочих составов; нанесение полимерного состава и его отверждение.

Качество подготовки поверхности во многом определяют долговечную работу полимерных покрытий. Подготовленные поверхности к антикоррозионной и химической защите должна соответствовать требованиям части 2 СНиП 3.04.03-85 “Защита строительных конструкций и сооружений от коррозии”.

При подготовке под окраску поверхностей железобетонных конструкций в начале определяются места возможного отслоения бетона (визуально или путем простукивания молотком) и различных загрязнений, в случае обнаружения дефектных мест удаляются отслоившиеся слои бетона, при наличии жировых пятен и масел поверхность обезжиривается на глубину до 5–10 мм 5%-м раствором кальцинированной соды в воде (30–40 °С) с последующей нейтрализацией 5%-м раствором соляной кислоты и смывкой ее остатков чистой водой; рабочие поверхности высушиваются при помощи сжатого воздуха или тепловентилятора, подготовленные поверхности обеспыливаются механическим способом с использованием промышленного пылесоса или вручную с помощью щетки. Влажность бетона в поверхностном слое толщиной 20 мм должна быть не более 10 % и определяется с помощью влагомера типа ВИМС-2.1.

После подготовили поверхности на нее с помощью валика, кисти или сжатого воздуха наносится грунтовочной слой. В качестве грунтовочного состава используются композиции пониженной вязкости, для этого в составы водятся растворители. Содержание растворителя рекомендуется принимать в количестве 100 мас. ч. на 100 мас. ч. эпоксидной смолы. Не позднее 3–8 часов по липкому грунтовочному слою наносятся слои рабочего лакокрасочного состава. Защитные покрытия изготавливаются в зависимости от действующих агрессивных сред и механических нагрузок: тонкослойными, мастичными и каркасными. В состав тонкослойного лакокрасочного материала кроме вяжущего и отвердителя рекомендуется вводить пластификаторы и разжижители. Составы грунтовки и мастичных покрытий приведены в таблицах 7.1 и 7.2.

Таблица 7.1 – Составы композиций для грунтовки

№ п/п	Компоненты	Содержание массовых частей в составах			
		Состав №1	Состав №2	Состав №3	Состав №4
1	Эпоксидная смола	100	100	100	100
2	Полиэтиленполиамин	10	10	–	–
3	Аминофенольный отвердитель	–	–	25	25
4	Бутиловый спирт	25	–	25	–
5	Дибутилфталат	–	10	–	10

Таблица 7.2 – Составы мастичных композиций

№ п/п	Компоненты	Содержание массовых частей в составах лакокрасочных композиций						
		1	2	3	4	5	6	7
1	Эпоксидная смола	100	100	100	100	100	100	100
2	Полиэтиленполиамин	10	–	–	–	–	–	–
3	Аминофенольный отвердитель	–	25	25	25	25	25	25
4	Бутиловый спирт	–	–	–	–	–	–	–
5	Портландцемент	–	–	100	–	–	–	–
6	Строительный гипс	–	–	–	100	–	–	–
7	Зеленый пигмент (глауконитовый)	–	–	–	–	2	–	–
8	Желтый пигмент (железнокислый)	–	–	–	–	–	2	–
9	Оранжевый пигмент (свинцовый крон)	–	–	–	–	–	–	2

Полимерные составы готовятся вручную или с помощью мешалок типа СО-8А и СО-11, при этом отвердитель и другие компоненты в композиции вводятся при тщательном перемешивании непосредственно перед использованием материала.

При повышенных нагрузках и воздействии агрессивных сред рекомендуется использовать покрытия на основе каркасных полимербетонов. Ниже описываются отдельные операции технологического процесса при укладке каркасного полимербетонного покрытия.

Поверхность, предназначенная для устройства каркасных полимербетонных покрытий, должна быть ровной, без раковин, трещин, выбоин, жировых пятен, наплывов краски, цементного молока и пыли. Выявленные дефекты в подстилающем слое следует устранять. Трещины, следует заполнять полимерраствором. Очистку при небольших объемах производится металлическими щетками, а при больших - пескоструйными аппаратами. Обеспыливание производится пылесосами или с помощью сжатого воздуха. Масляные пятна очищаются ацетоном или бутанолом.

Поверхности, подвергавшиеся ранее воздействию агрессивных сред, тщательно промывают чистой водой и сушат. Если агрессивные среды были кислыми, то после промывания поверхность нейтрализуют щелочным раствором или 4–5 %-ным раствором кальцинированной соды, вновь промывают водой и сушат. Слой бетона, подвергшейся коррозии, удаляют, поверхность очищают, промывают, делают насечку и укладывают новый слой бетона. При значительных повреждениях бетона конструкций, работающих в условиях динамических нагрузок, для ремонта рекомендуется применять полимерцементные растворы (цементные растворы с добавкой латексов, поливинилацетатной эмульсии и др.).

Предел прочности при сжатии (марка материала) бетонной подготовки (стяжки) должен быть не менее 20 МПа (200 кг/см²) ко времени устройства каркасных полимербетонных покрытий. Марку стяжки следует определять с помощью неразрушающих методов. Допускается определение марки стяжки по 3-м

контрольным кубикам, изготовленным одновременно со стяжкой или же по трем образцам, вырубленным из стяжки с размером ребра не менее 25 мм. Отклонение поверхности от горизонтальной плоскости при контроле 2-метровой рейкой должно быть не более 2 мм.

Перед началом работ по устройству покрытий составляется схема расположения карт с учетом последовательности их заполнения. Технологический процесс устройства каркасных покрытий включает следующие операции: грунтовка основания, укладка, формирование и отверждение каркасной смеси, заполнение пустот каркаса связующим с устройством лицевого слоя, отверждение. Грунтовочный слой следует наносить кистями или распылителями. При использовании кисти грунтовка «втирается» в защищаемую поверхность. Она заполняет все поры и обеспечивает более высокое сцепление. В качестве грунтовки следует применять жидкий полимерный состав на основе эпоксидных смол или их компаундов (состав приведен в табл. 7.1).

Приготовление смесей производится в растворомешалке скоростного действия, а при малых объемах вручную по следующей технологии. В работающий смеситель постепенно вводится смола, растворитель, пластификатор, отвердитель. Длительность перемешивания с учетом выгрузки составляет 3 мин.

Для лучшей адгезии к основанию каркасная смесь укладывается на не полностью затвердевшую грунтовку. Каркасная смесь готовится в бетономешалке принудительного действия. При приготовлении каркасной смеси в бетономешалку постепенно вводятся смола, растворитель, пластификатор, отвердитель и наполнитель. Составы каркасов приведены в таблице 7.3.

Клей каркаса может быть изготовлен отдельно в скоростном смесителе с последующей подачей в работающую бетономешалку, содержащую наполнитель. Длительность перемешивания каркасной смеси с учетом выгрузки 5–10 мин. Смесь должна иметь однородный состав с равномерным обволакиванием зерен наполнителя вяжущим.

Таблица 7.3 – Составы каркасов

№ п/п	Компоненты	Состав №1	Состав №2	Состав №3	Состав №3
		мас. ч.	мас. ч.	мас. ч.	мас. ч.
1	Эпоксидная смола ЭД-20	100	100	100	100
2	Аминофенольный отвердитель	25	25	–	–
3	Полиэтиленполиамин	–	–	10	10
4	Гранитный щебень	1800	–	1800	–
5	Кирпичный бой	–	1000	–	1000

Каркасная смесь укладывается и формируется полосами размером 2–3 м, разделенными с помощью металлических маячных реек. В качестве смазки для реек используют следующий состав: эмульсол ЭТ(А)-55 – 60 %, графитовый порошок – 35–40 %, вода – 5–10 % по массе. Вместо графита можно применять сажу. Допускается смазка парафином, раствором битума, силиконовыми смазками, автомаслами. Каркасная смесь укладывается на участках, ограниченных маячными рейками, через одну полосу. Смесь разравнивается правилом и уплотняется виброрейкой. Допускается уплотнение площадочным вибратором и асфальтобетонным катком. Регулирование толщины слоя осуществляют с помощью реек. Неровности выравнивают с помощью специальных гладилок или кельм, изготовленных из винилпласта или высоконаполненного полиэтилена, нержавеющей стали или дюралюминия. Поверхности заглаживающих и формирующих инструментов периодически смазывают дибутилфталатом.

После отверждения каркаса производится заливка его пустот полимерными композициями. Составы пропиточных композиций приведены в таблице 7.4.

Полимерная композиция наносится на поверхность каркаса наливом или укладкой с последующим разравниванием правилом, шпателем или валиком. На промежуточные полосы каркасная смесь укладывается на следующие сутки. Маячные рейки при этом не используются. В местах примыкания пола к вертикаль-

ным поверхностям (колонны, стены и т. д.), у проемов, предназначенных для прохождения трубопроводов и т. п. устанавливают плинтуса, чтобы агрессивные среды не просачивались под облицовку плинтусы устанавливают на клей из кислотоупорных композиций, которые используются для устройств деформационных швов.

Таблица 7.4 – Составы пропиточных композиций

Компоненты	Состав № 1	Состав № 2	Состав № 3	Состав № 4	Состав № 1	Состав № 2	Состав № 3	Состав № 4
	мас. ч.	мас. ч.	мас. ч.	мас. ч.	мас. ч.	мас. ч.	мас. ч.	мас. ч.
Эпоксидная смола	100	100	100	100	100	100	100	100
Аминофенольный отвердитель	25	25	25	25	–	–	–	–
Полиэтиленполиамин	–	–	–	–	10	10	10	10
Пластификатор	–	15	15	15	–	15	15	15
Растворитель	15	–	–	–	15	–	–	–
Наполнитель на основе гранитного щебня	–	–	200	–	–	–	200	–
Наполнитель на основе кирпичного боя	–	–	–	200	–	–	–	200

Через 1–2 суток после пропитки каркаса наносят лицевой слой. Перед нанесением лицевого слоя может производиться шлифовка поверхности покрытия механическим способом при помощи шлифовальной машины типа СО-111А. Состав для лицевого слоя рекомендуется готовить заранее и сразу для всей площади пола путём смешивания связующего с пигментом в краскотёрке марки 0-59 или 0-10. Этим обеспечивается равномерная окраска покрытия пола. Для лицевого слоя используются также готовые окрасочные композиции, приготовленные на тех же связующих, что и пропиточные материалы, например эмаль ЭП-7100 и др.

Движение пешеходов и внутрицехового транспорта по поверхности пола разрешается соответственно через 2–3 и 9–10 суток после нанесения лицевого слоя.

7.2. Внедрение результатов исследований

Обследование железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в условиях воздействия на них различных климатических факторов, на черноморском побережье в г. Сочи показало наличие различных дефектов. Обычные методы ремонта бетона с применением цементно-песчаных растворов и бетонов, не давали желаемого эффекта. В этом случае целесообразным является применение полимерных композиций, имеющих повышенные физико-механические показатели и высокие и высокие значения адгезионной прочности.

Разработанные в диссертационной работе лакокрасочные, мелкозернистые полимерные составы, каркасные полимербетоны внедрены при нанесении защитных покрытий по железобетонным конструкциям.

Заделка трещин в бетоне полимерными материалами выполнялась после прорезки треугольного желоба по трещине и последующего заполнения его полимерраствором, на эпоксидной смоле отверждаемая аминофенольным отвердителем и наполненной измельченным кирпичным боем. Применение разработанной композиции, позволило её использовать в условиях высокой влажности окружающей среды и ремонтируемого бетона. После 1 суток твердения композиций было нанесено защитное покрытие.

Покрытие устраивались по бетонной поверхности. Температура укладываемых материалов и нижележащего слоя, а также температура воздуха на уровне пола была в пределах от 0 до +7 °С.

Устройство покрытий выполнялось в следующей технологической последовательности: подготовка поверхности бетонного основания, грунтовка основания, укладка, формирование и отверждение каркасной смеси, заполнение пустот каркаса связующим, отверждение.

Бетонное основание подвергали очистке от мусора и пыли и выравняли (шлифовали) при помощи шлифовальной машины с абразивным алмазным дис-

ком. Отклонение поверхности от горизонтальной плоскости при контроле 2-метровой рейкой было не более 2 мм. После шлифовки пыль тщательно убрали при помощи пылесоса.

При приготовлении каркасной смеси в смесители постепенно вводились смола, пластификатор, отвердитель и наполнитель. Продолжительность перемешивания каркасной смеси с учетом выгрузки составляла 5–10 мин. В этом случае достигается получение однородного состава с равномерным обволакиванием зерен наполнителя вяжущим.

Каркасная смесь укладывалась при температуре от 0 до +7 °С полосами шириной 2–3 м, разделенными металлическими маячными рейками смазанными парафином. Смесь укладывалась на участках, ограниченных маячными рейками, через одну полосу, разравнивалась правилом уплотнялась виброрейкой. Регулировалось толщиной укладываемого слоя осуществление с помощью реек. Неровности выравнивали с помощью специальных гладилок, изготовленных из винипласта. Заглаживание поверхности и формующие инструменты смазывались диоктилфталатом. Твердение каркаса осуществлялось в течении 2–4 суток. На промежуточные полосы каркасная смесь укладывалась на следующие сутки. Маячные рейки при этом не использовались.

После отверждения каркаса производилась заливка его пустот полимерными композициями. Полимерная композиция наносилась на поверхность каркаса наливом или укладкой с последующим разравниванием правилом. Состав полимерных композиций, приведен в таблице 7.5.

Таблица 7.5 – Составы смесей

Компоненты	Содержание составляющих, мас. ч.	
	Эпоксидная смола ЭД-20	100
Аминофенольный отвердитель	25	–
Полиэтиленполиамин	–	10
Пластификатор: диоктилфталат	10	10
Растворитель: бутанол	5	5
Портландцемент	100	100

Приготовление полимерных композиций производилось в смесителе скоростного действия и заключалось в совмещении смолы, отвердителя, пластификатора, растворителя и тонкодисперсного наполнителя и перемешивании в течение 2-х минут с учетом выгрузки. Загрузка компонентов в работающий смеситель производилось в следующей последовательности подача дозированного количества смолы, пластификатора, растворителя и небольшими порциями наполнителя и отвердителя. Твердение каркасного полимербетонного покрытия осуществлялось в течение 10 суток.

Движение пешеходов и транспорта по поверхности покрытия разрешалось соответственно через 2–3 и 9–10 суток после нанесения лицевого слоя.

7.3. Техничко-экономическая оценка применения защитных материалов

Техничко-экономическая эффективность применения каркасных покрытий на основе полимерных вяжущих обуславливается увеличением их долговечности. Рассчитаем экономический эффект от применения покрытий, эксплуатируемых в условиях воздействия агрессивных сред. В качестве варианта используем покрытие из полимербетона получаемого обычным смешиванием компонентов.

Годовой экономический эффект согласно "Инструкции по определению экономической эффективности использования в строительстве новой техники, изобретений и рационализаторских предложений" (СН 509-78) рассчитывается по формуле:

$$\mathcal{E} = [(Z_1 + Z_{1C})\varphi + \mathcal{E}_\mathcal{E} - (Z_2 + Z_{2C})]A, \quad (7.1)$$

где Z_1 и Z_2 – приведенные затраты на заводское изготовление конструкций (деталей) с учетом стоимости транспортировки по сравниваемым вариантам базовой и новой техники, руб. на ед. измерения; Z_{1C} и Z_{2C} – приведенные затраты по возведению конструкций на стройплощадке (без учета стоимости заводского изготов-

ления) по сравниваемым вариантам базовой и новой техники, руб. на ед. измерения; φ – коэффициент изменения срока службы новой строительной конструкции по сравнению с базовым вариантом; A – годовой объем строительно-монтажных работ с применением новых строительных конструкций в расчетном году, натуральные единицы; \mathcal{E}_3 – экономия в сфере эксплуатации конструкций за срок их службы, руб.

Для сравниваемых покрытий затраты Z_1 и Z_2 равны нулю, т.к. покрытия изготавливаются непосредственно на стройплощадке. Приведенные затраты на изготовление покрытий Z_{1C} и Z_{2C} в ценах 1984 года определялись в соответствии с нормативными документами СНиП (часть IV "Сметные нормы"), ЕРЕР и ценников для четвертого территориального района строительства. Расход материалов и трудоемкость выполнения работ по устройству покрытий, характеризующая использование материально-технических и трудовых ресурсов, определена в калькуляции трудовых затрат и машинного времени по ЕРЕР, ЕНиР и приведены в таблицах 7.6, 7.7.

Таблица 7.6 – Расход материалов и стоимость покрытий

Обоснование (Расчетный материал по стоимости строи- тельства за 1 квартал 2017 г.) (код ресурса)	Материал	Единица измере- ния	Кол-во материала	Цена, руб.	Сумма, руб.
1	2	3	4	5	6
Традиционный вариант					
C113–0163	Эпоксидная смола	т	0,0066	110 024	726,16
C113-0401	Аминофенольный отвердитель	т	0,0016	85 614,8	136,98
C104-0126	Дибутилфталат	кг	0,7	34,79	24,35
C115-2825	Тонкоизмельчен- ный бой кирпича	т	0,005	4252,4	21,26
C404-0323	Щебень кирпичный керамический	м ³	0,021	710,7	14,92
Стоимость всех материалов					923,67

1	2	3	4	5	6
Каркасный вариант					
C113-0163	Эпоксидная смола	т	0,0051	110 024	561,12
C113-0401	Аминофенольный отвердитель	т	0,0012	85 614,8	102,74
C104-0126	Дибутилфталат	кг	0,5	34,79	17,39
C115-2825	Тонкоизмельченный бой кирпича	т	0,0073	4252,4	31,04
C404-0323	Щебень кирпичный керамический	м ³	0,025	710,7	27,77
Стоимость всех материалов					740,06

Таблица 7.7 – Расчет заработной платы, затрат труда на эксплуатацию машин по изготовлению 1 м² покрытия

Обоснование	Наименование работ	Заработная плата, руб.	Норма времени, чел.-ч.	Затраты труда на эксплуатацию машин, руб.
Традиционный вариант				
ЕРЕР 13-114	Нанесение кистью грунтовочного слоя	0,06	0,02	0,0004
ЕРЕР 6-305	Приготовление полимербетонной смеси	0,97	1,97	0,94
ЕРЕР 11-83	Укладка полимербетонной смеси	0,18	0,31	0,014
	Итого по всем видам работ	1,21	2,3 (0,28 чел.-дн.)	1,08
Каркасный вариант				
ЕРЕР 13-114	Нанесение кистью грунтовочного слоя	0,06	0,02	0,0004
ЕРЕР 6-333	Приготовление каркасной смеси	0,58	0,21	0,56
ЕРЕР 11-66	Укладка каркасной смеси	0,14	0,22	0,18
ЕРЕР 11-94	Приготовление матрицы и пропитка ею каркаса	0,71	0,35	0,2
	Итого по всем видам работ	1,49	0,80 (0,1 чел.-дн.)	0,94

Таблица 7.8 – Исходные данные для расчета стоимости полимербетонного покрытия

Показатель	Ед. изм.	Базовый вариант	Каркасный вариант	Обоснование
Основная заработная плата рабочих	руб.	1,21	1,49	Табл. 6.8.
Эксплуатация машин и механизмов	руб.	1,08	0,94	Табл. 6.8.
Накладные расходы, зависящие от:				
основной заработной платы	руб.	0,18	0,22	
трудовых затрат	руб.	0,117	0,06	
Трудовые затраты	чел-дн.	0,28	0,1	Табл. 6.9.
Удельные капитальные вложения в производственные фонды	руб.	8,07	6,20	По данным ОАО «Монтажхимзащита»
Всего себестоимость с учетом коэффициента удорожания	руб.	$2,64 \times 93,78 = 247,58$	$2,71 \times 93,78 = 254,14$	
Материалы	руб.	923,67	740,06	Табл. 6.8
Всего себестоимость	руб.	1171,25	994,20	

Приведенные затраты находятся как сумма текущих затрат (себестоимости) и единовременных затрат (капитальных вложений), приведенных к одинаковой размерности в соответствии с нормативным коэффициентом эффективности:

$$Z_i = C_i + E_n \times K_i, \quad (7.2)$$

где C_i – себестоимость единицы строительно-монтажных работ по i -му техническому решению, руб.; E_n – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений, $E_n = 0,15$; K_i – суммарные удельные капитальные вложения в производственные фонды на единицу строительно-монтажных работ по i -му техническому решению, руб.

При расчете экономической эффективности расчет заработной платы, затрат труда на эксплуатацию машин и накладных работ обоснованием для выбора показателей служил ЕРЕР с учетом среднего коэффициента удорожания стоимости нового строительства, реконструкции и капитального ремонта для строительных организаций Республики Мордовия на I квартал 2017 года, т. к. дорогостоящие

материалы в расчет индекса не включены, то расчет стоимости материалов покрытий велся в текущих ценах по расчетному материалу по стоимости строительства за 1 квартал 2017 г.

В расчетах экономической эффективности при определении себестоимости строительно-монтажных работ учитываются прямые затраты и накладные расходы. Последние в соответствии с прил. 3 к инструкции СН 509-78 определяются в зависимости от изменения основной заработной платы рабочих и трудовых затрат (15 % от основной заработной платы и 0,6 руб. на 1 чел.-д.).

Коэффициент учета изменения срока службы равен:

$$\varphi = \frac{P_1 + E_n}{P_2 + E_n}, \quad (7.3)$$

где P_1 и P_2 – доли сметной стоимости строительных изделий в расчете на 1 год их службы по сравниваемым вариантам.

Величины $P_1 + E_n$ и $P_2 + E_n$ устанавливались по прил. 2 СН 509-78 в зависимости от срока службы сравниваемых вариантов.

Ожидаемый годовой экономический эффект от внедрения защитных каркасных покрытий равен:

$$З_1 = 994,20 + 0,15 \times (8,07 \times 93,78) = 1107,72;$$

$$З_2 = 1171,25 + 0,15 \times (6,2 \times 93,78) = 1258,47;$$

$$\Delta_1 = (1258,47 - 1107,72) = 150,75 \text{ руб. на } 1 \text{ м}^2.$$

Таким образом, даже без учета изменения срока службы при изготовлении каркасных покрытий экономический эффект от внедрения разработки составил 150,75 руб. на 1 м².

На основе анализа литературных данных и практического опыта установлено, что срок службы традиционных полимербетонов на предприятиях с агрессивными средами составляет 5–7 лет. Они разрушаются вследствие недостаточной стойкости в агрессивных средах. Расчетная долговечность разработанных защитных каркасных бетонов, эксплуатируемых в аналогичных условиях, – не менее 15

лет. Тогда коэффициент изменения срока службы нового и базового вариантов составляет:

$$\varphi = 0,3125 / 0,1724 = 1,8126.$$

Годовой экономический эффект от внедрения защитных каркасных покрытий с учетом коэффициента изменения срока службы равен:

$$Э_2 = (1258,47 \times 1,8126 - 1107,72) = 1173,39 \text{ руб. на } 1 \text{ м}^2.$$

Таким образом, с учетом изменения срока службы при изготовлении каркасных покрытий экономический эффект от использования разработки составил соответственно 1 173,39 руб. на 1 м².

Экспериментальными исследованиями установлено, что применение аминофенольного отвердителя позволяет отверждать эпоксидные покрытия в условиях воздействия воды и повышенной влажности. Применение традиционного отвердителя – полиэтиленполиамина невозможно в условиях морского побережья, где вновь изготавливаемые изделия будут подвергаться постоянному воздействию водно-солевого тумана и воды. Нанесение покрытий на изделия в этом случае возможно в заводских условиях, где покрытия отвергаются в воздушно-сухих условиях или при термообработке, затем такие композитные изделия монтируются в построечных условиях в местах воздействия агрессивных климатических факторов. Покрытия могут наноситься в эксплуатируемых объектах. При создании условий для качественного нанесения покрытий по бетонной поверхности и их отверждения (например, в условиях теплообработки) постоянно растущие цены на энергоносители приводят к росту стоимости тепловой энергии. В этой связи существует насущная необходимость в проведении мероприятий, направленных на снижение суммарных энергетических затрат в производстве композитных конструкций, более рациональное использование материальных ресурсов.

Значительную экономию материальных и энергетических затрат можно получить при использовании технологии нанесения покрытий способных отвер-

ждаться в воздушных условиях среды в производстве бетона без его тепловой обработки.

Согласно локальной смете приведенной в приложении 1 расходы на тепловую обработку 10 м² эпоксидного покрытия с устройством временных сооружений, включающую установку элементов каркаса из брусьев, покрытие стен и кровель пленкой, работу тепловой пушки, искусственную сушку лакокрасочных покрытий и разборку временных сооружений, составляет 5 665,9 руб. (см. прил. 1).

Таким образом экономия на 1 м² лакокрасочного покрытия с применением аминофенольного отвердителя составляет 566,6 руб.

7.4. Выводы по главе

1. Описаны технологии нанесения покрытий с помощью лакокрасочных, мелкозернистых и каркасных полимерных материалов.

2. Описан производственный опыт использования разработанных материалов. Разработанная технология и составы каркасных полимербетонных покрытий использованы при укладке покрытий в г. Сочи, испытывающих во время эксплуатации воздействия климатических факторов.

3. Дана технико-экономическая оценка применения разработанных материалов. Экономическая эффективность от внедрения каркасных полимербетонных покрытий составляет по прямым затратам 150,75 руб. на 1 м², а с учетом долговечности 1 173,39 руб. на 1 м². Применение аминофенольного отвердителя обеспечивает экономическая эффективность 566,6 руб. на 1 м² лакокрасочного покрытия при отверждении покрытия в условиях воздействия воды и повышенной влажности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная для строительного материаловедения задача разработки составов полимерных композитов для изготовления защитных покрытий, обеспечивающих эксплуатационную надежность железобетонных конструкций и изделий.

Итоги исследования

1. Проведенный анализ многочисленных литературных данных показал, что проблеме создания, исследования физико-механических и эксплуатационных свойств цементных бетонов и полимерных композитов за последние годы уделено достаточно много внимания. Однако практическое использование защитных полимерных композиционных материалов является недостаточно широким. В значительной степени это связано с недостаточным развитием теоретических методов расчета оптимальных структур и малой изученностью физико-механических и эксплуатационных свойств композитов особенно в части оценки долговечности материалов в различных климатических условиях с учетом биодegradации.

2. Проведены исследования физико-механических свойств бетона в эксплуатируемых железобетонных сооружениях и опытных образцах железобетонных конструкций в береговой зоне Черного моря. Рассмотрены при проведении исследований эксплуатируемый железобетонный пирс, заборные железобетонные элементы береговой зоны, железобетонные элементы, изготовленные на основе бетонов различных классов (плиты перекрытий, лестничные марши, перемычки, фундаментные блоки).

3. С применением физико-химических и биологических методов исследований выявлен уровень деструкции бетона портового сооружения (пирса) и заборных элементов в зависимости от ориентации расположения элементов и характера воздействия морской воды и солевого тумана, зависящей от высоты исследуемой зоны железобетонного сооружения, а также видовой состав микроорганизмов, за-

селившихся на бетонных поверхностях: наибольшее количество микроорганизмов выявлено на образцах, взятых с железобетонных конструкций на расстоянии более 50 и 75 метров.

4. Путем проведения натуральных испытаний и на основе анализа причин разрушения бетона в сооружениях береговой зоны обоснована возможность обеспечения долговечной работы бетонных конструкций с помощью полимерных покрытий. Рассмотрены вопросы структурообразования полимербетонов на уровнях микро- и макроструктуры: показано, что полимербетоны обладают комплексом благоприятных свойств – высокая прочность, возможность отверждения при отрицательных температурах и во влажных условиях с применением аминафенольного отвердителя, дальнейшее улучшение свойств полимербетонов, возможно на основе модифицированных эпоксидных связующих, отмечена перспективность использования материалов каркасной структуры. Проведена оценка изменения свойств полимерных материалов в натуральных условиях жаркого климата: на открытой площадке и под навесом. При испытаниях материалов, выдержанных в условиях жаркого климата под навесом установлено, что все полимерные покрытия на стороне изделия, направленной на север оказались наименее стойкими.

5. Сформулированы научные подходы к управлению структурой и выявлена возможность теоретического подбора оптимального количественного состава компонентов композита по критерию его эффективной прочности. Разработанный метод позволяет определять оптимальный состав композита не только по критерию прочности в опасных точках эффективной модели, но и в аналогичных точках матрицы и наполнителя.

6. Расчетно-экспериментальным методом проведена оптимизация составов эпоксидных композитов по упругопрочностным показателям. Выявлена ударная прочность полимербетонов, показано увеличение прочностных показателей при использовании в качестве зерен заполнителя в каркасных полимербетонах гранитного щебня.

7. Ускоренными испытаниями исследована проницаемость полимерных

композитов. Выявлено, что коэффициент диффузии увеличивается при повышении содержания наполнителя сверх определенного количества, а также определено оптимальное содержание отвердителя в композитах.

8. Исследована биостойкость полимербетонов и проведена оценка их стойкости биоповреждениям в лабораторных и натуральных условиях. При исследовании материалов в стандартной биологической среде выявлено, что применение в качестве основных компонентов (отвердитель) и добавочных (растворитель, наполнители) оказывает влияние на грибостойкость материалов. Выбор содержания компонентов в составах в оптимальных количествах позволяет получать грибостойкие полимерные композиты.

9. Получены количественные зависимости стойкости эпоксидных композитов от вида отверждающих компонентов (полиэтиленполиамин и аминифенольный отвердитель), наполнителя (портландцемент и строительный гипс) и пигмента (желтый, оранжевый и зеленый) по показателям твердости, модуля упругости, ударной прочности и цвета. Выявлены лакокрасочные и мастичные составы с улучшенными показателями твердости, ударной прочности, цветостойкости и требуемой деформативности.

10. Выполнен корреляционный анализ взаимосвязи относительной стойкости полученных результатов по различным видам испытаний и найдены аппроксимирующие функции. Установлена достаточно высокая корреляционная связь между показателями образцов, выдержанных в условиях ультрафиолетового облучения, переменной влажности, солевого тумана (открытая площадка морского побережья) и повышенной влажности, солевого тумана (воздушные условия «под навесом» морского побережья).

11. Проведены исследования эпоксидных композитов на основе смол марок ЭД-20 и LE-828 в зависимости от количественного содержания составляющих компонентов по показателю климатической стойкости. Проведенная обработка экспериментальных данных позволила подобрать эмпирические формулы, по которым можно осуществлять аналитический прогноз изменения коэффициентов

стойкости рассматриваемых материалов в зависимости от времени испытаний в климатических условиях.

12. Разработанные лакокрасочные, мастичные и каркасные композиты, обладающие улучшенными физико-механическими и эксплуатационными показателями, внедрены при изготовлении защитных покрытий на предприятии ООО «Стройиндустрия», рекомендованы министерством строительства и архитектуры Республики Мордовия для применения при строительстве и ремонте зданий и сооружений, конструкции которых подвергаются агрессивному воздействию химических и биологических агрессивных сред, атмосферных факторов.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

1. Теоретические и экспериментальные результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть рекомендованы к применению в практике проектирования полимерных композитов различного назначения, в первую очередь лакокрасочных, мастичных, каркасных и армированных композитов эксплуатируемых в условиях воздействия агрессивных сред.

2. Установленные в диссертации упруго-прочностные показатели эпоксидных композитов могут быть использованы при проектировании деталей и изделий на основе полимерных материалов.

3. Результаты диссертационного исследования расширяют методологические основы в строительном материаловедении и могут использоваться в учебном процессе.

4. В данной работе основной упор был сделан на исследование композитов на эпоксидных смолах. Аналогичные исследования необходимы для материалов составленных на модифицированных эпоксидных вяжущих и других синтетических смол.

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. техн. 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. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Армополимербетон в транспортном строительстве / под ред. В. И. Соломатова. – М. : Транспорт, 1979. – 232 с.

10. Ахмедов С. И. Полимерные композиции на модифицированных карбомидных связующих : автореф. дис. ... канд. техн. наук / С. И. Ахмедов. – Алма-Ата, 1989. – 18 с.

11. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М. : Высш. шк., 1985. – 327 с.

12. 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.

13. Баженов Ю. М. Бетонополимеры / Ю. М. Баженов. – М. : Стройиздат, 1983. – 472 с.

14. Балабанова В. А. Закономерности изменения механических свойств полиэфирной матрицы в зависимости от ее структуры / В. А. Балабанова, Н. С. Майзель, В. В. Коврига // Механика композит. материалов. – 1983. – № 5. – С. 922–925.

15. Барт А. Е. Применение полимербетонов в станкостроении / А. Е. Барт. – М. : ВИИИТЭМР, 1985. – 40 с.

16. 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.

17. Берг О. Я. Высокопрочный бетон / О. Я. Берг, Е. Н. Щербаков, Г. Н. Писанко. – М. : Стройиздат, 1971. – 208 с.

18. 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.

19. Берлин А. А. Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басив. – М. : Химия, 1974. – 391 с.

20. Билай В. И. Грибы, вызывающие коррозию / В. И. Билай, Э. З. Коваль // Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. – Киев, 1978. – С. 19–21.
21. Биологическое сопротивление материалов / В. И. Соломатов, В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов [и др.]. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2001. – 196 с.
22. 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.
23. Бобрышев А. Н. Наполненные полимерные композиты строительного назначения : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / А. Н. Бобрышев. – М., 1990. – 42 с.
24. Бобрышев А. Н. Полимерные композиционные материалы : учеб. пособие / А. Н. Бобрышев, В. Т. Ерофеев, В. Н. Козомазов. – М. : АСВ, 2013. – 480 с.
25. Бобрышев А. Н. Прочность эпоксидных композитов с дисперсными наполнителями : автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. Н. Бобрышев. – Л., 1982. – 21 с.
26. 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.
27. Богатова С. Н. Исследование биологической стойкости эпоксидных покрытий / С. Н. Богатова, А. Д. Богатов, С. В. Казначеев [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2011. – № 3. – С. 42–45.
28. Борановский В. В. Слоистые пластинки электротехнического назначения / В. В. Борановский, Г. М. Дулицкая. – М. : Энергия, 1976. – 288 с.
29. 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.
30. Бужевич Г. А. Исследования по крупнопористому бетону на пористых заполнителях / Г. А. Бужевич. – М. : Госстройиздат, 1962. – 131 с.

31. Волгин В. Д. Отверждение малеинатно-акрилатых смол различными иницирующими системами / В. Д. Волгин, В. Н. Демин, Е. Б. Петриленкова. // Пласт. массы. – 1968. – № 7. – С. 37–38.
32. Волк А. И. Влияние некоторых иницирующих систем на отверждение связующего листовых пластиков / А. И. Волк // Пласт. массы. – 1966. – № 5. – С. 32–33.
33. 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.
34. Горельшев Н. В. Исследование асфальтобетона каркасной структуры и его эксплуатационных свойств в дорожных одеждах : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н. В. Горельшев. – М., 1978. – 36 с.
35. 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.
36. ГОСТ 10180–90. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – М. : Изд-во стандартов, 1990. – 45 с.
37. ГОСТ 21341–2014. Пластмассы и эбонит. Метод определения теплоустойчивости по Мартенсу. – М. : Стандартиформ, 2016. – 8 с.
38. Деряева Е. В. Каркасные строительные композиты на основе винилэфирной смолы РП-14С : дис. ... канд. техн. наук / Е. В. Деряева. – Саранск, 2015. – 234 с.
39. Дидюков З. С. Лакокрасочные покрытия : справ. рук. – Киев : Машгиз, 1962. – С. 57–59.
40. Дмитриевский В. И. Подводное бетонирование / В. И. Дмитриевский. – М. : Транспорт, 1972. – 309 с.
41. Добавки в бетон : справ. пособие : пер. с англ. / под ред. В. С. Рамачандрана. – М. : Стройиздат, 1988. – 575 с.

42. Добщиц Л. М. Пути повышения долговечности цементных бетонов / Л. М. Добщиц // Транспорт : Наука, техника, управление. – 2002. - № 12. – С. 31–34.
43. Долежел Б. Коррозия пластических материалов и резин : пер. с чеш. / Б. Долежел. – М. : Химия, 1964. – 248 с.
44. Дринберг С. А. Растворители для лакокрасочных материалов : справ. пособие / С. А. Дринберг, Э. Ф. Ицко. – Л. : Химия, 1986. – 268 с.
45. Ерофеев В. Т. Каркасные строительные композиты : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / В. Т. Ерофеев. – М., 1993. – 51 с.
46. Ерофеев В. Т. Полиэфирные полимербетоны каркасной структуры : автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. Т. Ерофеев. – Харьков, 1983. – 23 с.
47. Ерофеев В. Т. Рациональные виды строительных материалов и изделий на основе каркасных бетонов / В. Т. Ерофеев // Вестн. Морд. ун-та. – 1992. – № 1. – С. 45–49.
48. Зайцев Ю. В. Механизм разрушения бетона при кратковременном сжатии / Ю. В. Зайцев // Бетон и железобетон. – 1977. – № 7. – С. 35–37.
49. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений : справочник : в 2 т. / под ред. А. А. Герасименко. – М. : Машиностроение, 1987. – 688 с.
50. Звягинцев Д. Г. Адгезия микроорганизмов и биоповреждения / Д. Г. Звягинцев // Биоповреждения, методы защиты. – Полтава, 1985. – С. 12–19.
51. 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.
52. Иващенко Ю. Г. Биостойкость модифицированных полимерсиликатных композитов / Ю. Г. Иващенко, И. Л. Павлова, М. П. Кочергина // Техн. регулирование в транспортном стр-ве. – 2015. – № 6 (14). – С. 55– 61.
53. Иващенко Ю. Г. Структура и свойства полимербетона ФАМ с термохимическими модифицированными наполнителями : дис. ... канд. техн. наук /

Ю. Г. Иващенко. – Саратов, 1979. – 121с.

54. 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.

55. Имиль А. И. Бетонирование методом виброцементации / А. И. Имиль // Ж.-д. стр-во. – 1952. – № 8. – С. 12–14.

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

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

58. Калининская Т. В. Окрашивание полимерных материалов / Т. В. Калининская. – Л. : Химия, 1985. – 184 с.

59. 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.

60. 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.

61. 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.

62. 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.

63. 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.

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

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

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

67. 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.

68. Кондакова И. Э. Каркасные композиты на эпоксидно-каменноугольных связующих : автореф. дис. ... канд. техн. наук / И. Э. Кондакова. – Л., 1981. – 20 с.

69. Корнеев А. Д. Структурообразование и свойства полимербетонов : автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. Д. Корнеев. – Днепропетровск, 1982. – 22 с.

70. Королев А. Я. Снижение адгезионной способности твердых поверхностей / А. Я. Королев, П. В. Давыдов, Л. М. Виноградова // Адгезия полимеров. – М., 1963. – С. 3–11.

71. Коршак В. В. Гетероцепные полиэфиры / В. В. Коршак, С. В. Виноградова. – М. : Изд-во АН СССР, 1958. – 403 с.

72. Красильникова О. М. Полимербетоны с повышенными диэлектрическими характеристиками : автореф. дис. ... канд. техн. наук / О. М. Красильникова. – М., 1982. – 23 с.

73. Кристенсен Р. Введение в механику композитов / Р. Кристенсен. – М. : Мир, 1982. – 334 с.

74. Лазарев А. В. Разработка эффективных составов эпоксидных полимербетонных и оценка их стойкости в морской воде и агрессивных средах морского побережья : дис. ... канд. техн. наук / А. В. Лазарев. – Саранск, 2014. – 171 с.

75. Ленг Ф. Ф. Разрушение композитов с дисперсными частицами в полимерной матрице / Ф. Ф. Ленг // Композиционные материалы. – М., 1978. – С. 11–57.

76. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов. – М. : Химия, 1977. – 231 с.

77. Лихолетов О. Д. Пофазное формирование структуры полимербетонных / О. Д. Лихолетов, Н. А. Мощанский, И. Е. Путляев // Применение полимерных смол в бетонных и железобетонных конструкциях. – Вильнюс, 1971. – С. 113–115.

78. Матросов А. В. Влияние электромагнитных полей на технологические и эксплуатационные свойства строительных материалов: дис. ... канд. техн. наук / А. В. Матросов. – Саранск, 1999. – 159 с.

79. 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.

80. Моделирование пористых материалов / ИК СО АН СССР. – Новосибирск, 1976. – 190 с.

81. Москвин В. М. Коррозия бетона / В. М. Москвин. – М. : Госстройиздат, 1952. – 344 с.

82. Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов / В. И. Калашников, В. Т. Ерофеев, М. Н. Мороз [и др.] // Строит. материалы. – 2014. – № 5. – С. 88–91.

83. Наполнители для полимерных композиционных материалов : пер. с англ. / под ред. Г. С. Каца, Д. Б. Милевски. – М. : Химия, 1981. – 370 с.

84. Наполнители для полимерных композиционных материалов : справ. пособие / пер. с нем. под ред. П. Г. Бабаевского. – М. : Химия, 1981. – 736 с.

85. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Л. Нильсен. – М. : Химия, 1978. – 310 с.
86. Оптимальный состав композита по критерию его прочности / В. Т. Ерофеев, А. С. Тюряхин, И. В. Смирнов [и др.] // Строит. механика и расчет сооружений. – 2016. – № 3 (266). – С. 6–16.
87. Парцевский А. В. Распределение напряжений в слоистых композитах / А. В. Парцевский // Механика полимеров. – 1970. – № 2. – С. 319–325.
88. Патуроев В. В. Полимербетоны / В. В. Патуроев ; НИИ бетона и железобетона. – М. : Стройиздат, 1987. – 286 с.
89. Патуроев В. В. Технология полимербетонов / В. В. Патуроев. – М. : Стройиздат, 1977. – 240 с.
90. Патуроев В. В. Цветной полимербетон для покрытий полов / В. В. Патуроев, С. З. Сарицкая // Стр-во и архитектура Узбекистана. – 1978. – № 10. – С. 99–105.
91. Перлин С. М. Химическое сопротивление стеклопластиков / С. М. Перлин, В. Г. Макаров. – М. : Химия, 1983. – 184 с.
92. Победря Б. Е. Механика композиционных материалов / Б. Е. Победря. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1984. – 336 с.
93. Подвальный А. М. Влияние температурных воздействий на долговечность пластбетонов / А. М. Подвальный // Бетон и железобетон. – 1962. – № 7. – С. 306–311.
94. Потапов Ю. Б. Полиэфирные полимербетоны / Ю. Б. Потапов, В. И. Соломатов, А. Д. Корнеев. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1993. – 171 с.
95. Применение полимерных материалов в качестве покрытий / С. В. Генель, В. А. Белый, В. Я. Булгаков [и др.]. – М. : Химия, 1968. – 238 с.
96. Промышленные полимерные композиционные материалы / под ред. М. Ричардсона. – М. : Химия, 1980. – 472 с.

97. Проскурякова А. О. Оптимизация составов наполненных пенополиуретанов повышенной долговечности : автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. О. Проскурякова. – Липецк, 2014. – 20 с.
98. Проценко П. В. Вибронагнетательный способ отдельного бетонирования конструкций / П. В. Проценко. – М. : Стройиздат, 1978. – 71 с.
99. Розовский А. Я. Кинетика топомических реакций / А. Я. Розовский. – М. : Химия, 1974. – 224 с.
100. Рояк Г. С. Рекомендации по способам защиты бетона в условиях сульфатной агрессии / Г. С. Рояк, И. В. Грановская. – М., 1984. – 22 с.
101. 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.
102. Рыбьев И. А. Закон прочности оптимальных структур / И. А. Рыбьев // Строит. материалы. – 1981. – № 12. – С. 22–23.
103. Рыбьев И. А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ / И. А. Рыбьев. – М. : Высш. шк., 1978. – 310 с.
104. Самигов Н. А. Технология карбамидного полимербетона / Н. А. Самигов, В. И. Соломатов. – Ташкент : ФАН, 1987. – 108 с.
105. Саталкин А. В. Отдельно уложенный бетон / А. В. Саталкин ; Военно-транспорт. акад. – Л., 1945. – Вып. 6. – С. 110.
106. Седов Л. Н. Ненасыщенные полиэфиры / Л. Н. Седов, З. В. Михайлова. – М. : Химия, 1977. – 232 с.
107. 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.
108. Сергеев С. М. Моделирование напряженного 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.

109. Синергетика композиционных материалов / А. Н. Бобрышев, В. Н. Козомазов, Л. О. Бабин ; под ред. В. И. Соломатова. – Липецк : НПО Ориус, 1994. – 153 с.
110. Скудра А. М. Прочность армированных пластиков / А. М. Скудра, Ф. Я. Булавс. – М.: Химия, 1982. – 213 с.
111. Соколова Ю. А. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве / Ю. А. Соколова, Е. М. Готлиб. – М. : Стройиздат, 1990. – 178 с.
112. 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.
113. 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.
114. 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.
115. 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.
116. 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.
117. Соломатов В. И. Развитие полиструктурной теории композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов // Материалы юбилейной конференции. – М. : МИИТ, 2001. – С. 56–66.

118. 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.

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

120. 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.

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

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

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

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

125. Твердохлебов Д. А. Фурфуrolацетоновые композиты каркасной структуры : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Д. А. Твердохлебов. – Саранск, 2005. – 20 с.

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

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

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

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

130. Ударная прочность эпоксидных полимербетонов / В. Т. Ерофеев, О. В. Старцев, И. В. Смирнов [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Стр-во. – 2015. – № 11–12 (683–684). – С. 5–11.

131. 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.

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

133. Формирование структуры композиционных материалов и их свойства / Б. В. Гусев, В. И. Кондращенко, Б. П. Маслов, А. С. Файвусович // – М. : Науч. мир, 2006. – 566 с.

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

135. Химическая энциклопедия : в 5 т. Т. 3 : Меди – Полимерные / редкол.: И. Л. Кнунянц [и др.]. – М. : Большая Рос. энцикл., 1992. – 639 с.

136. Хрулев В. М. Технология и свойства композиционных материалов для строительства : учеб. пособие для строит.-технолог. специальностей вузов / В. М. Хрулев. – Уфа : ТАУ, 2001. – 168 с.

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

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

139. Шогенов В. Н. Структура и механические свойства гетероцепных ароматических полиэфиров : автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В. Н. Шогенов. – Нальчик, 2006. – 35с.
140. 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 [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2006, – Vol. 102. – P. 4291–4303.
141. Jacobes P. A. Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites / P. A. Jacobes, J. A. Martens. – Amsterdam : Elsevier, 1987. – 387 p.
142. 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.
143. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

«Утверждаю»

Заместитель Председателя Правительства,
Министр строительства и архитектуры
Республики Мордовия,
кандидат технических наук

Цыганов В.В.

«13» марта 2017 г.

Обсуждение

диссертационной работы Смирнова И. В. на тему: «Моделирование физико-механических свойств и климатической стойкости эпоксидных композитов» 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 ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» Смирнов И. В.

Слушали: Смирнова И. В., изложившего основные положения диссертационной работы, посвященной разработке технологии получения и эффективных составов полимерных композитов на основе эпоксидной смолы с помощью экспериментально-теоретических методов.

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 эпоксидной смолы в качестве защитных покрытий по строительным железобетонным конструкциям. Применение разработанных составов полимерных композиций для отделочных и ремонтно-восстановительных работ в зданиях и сооружениях увеличит эксплуатационный срок службы зданий, позволит сэкономить средства на все виды ремонта.

Постановили: признать перспективными разработанные в диссертации Смирнова И. В. полимерные композиты на основе эпоксидной смолы при строительстве и ремонте зданий и сооружений, в том числе эксплуатирующихся в условиях воздействия химических и биологических агрессивных сред, атмосферных факторов.

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.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарева»

доктор филологических наук, доцент

А.Ю. Маслова

«15» февраля 2017 г.



СПРАВКА
о внедрении результатов
диссертационной работы Смирнова И. В. на тему: «Моделирование физико-механических свойств и климатической стойкости эпоксидных композитов» в учебный процесс

Результаты диссертационной работы Смирнова И. В. на тему «Моделирование физико-механических свойств и климатической стойкости эпоксидных композитов» 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:

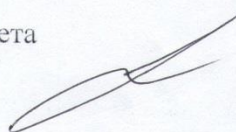
1. Результаты исследований структурообразования и твердения полимерных композитов на основе эпоксидных смол включены в программу преподавания лекционных и практических занятий в раздел «Органические вяжущие материалы».

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

3. На основе результатов диссертационной работы Смирнова И. В. подготовлена лекция «Технология изготовления, механические, физико-химические свойства, долговечность, проницаемость эпоксидных поли-

мербетонов», 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

ПРИЛОЖЕНИЕ В

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



АКТ
об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы
Смирнова Игоря Витальевича

Мы нижеподписавшиеся, главный инженер ООО «Стройиндустрия» А.В. Матросов, старший преподаватель кафедры строительных материалов и технологий Мордовского государственного университета Салимов Р.Н., заведующий лабораториями кафедры строительных материалов и технологий Лазарев В.И. и соискатель кафедры строительных материалов и технологий Смирнов И. В. составили настоящий акт о том, что в мае 2016 года при выполнении субподрядных работ по реконструкции цеха ОАО «СТЗ» были изготовлены бетонные полы с полимербетонным защитным слоем по технологии, разработанной в Мордовском государственном университете имени Н.П. Огарева (исполнитель Смирнов И. В.). Полимерное покрытие по готовой ж/б конструкции наносилось в два этапа. Сначала наносилась грунтовка на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с растворителем, а затем, после отверждения, наносилось покрытие на основе эпоксидной смолы с наполнителем (портландцементом). Полимерные композиции изготавливались следующих составов (в мас.ч.): Эпоксидная смола – ЭД-20 – 100, аминофенольный отвердитель – 25, растворитель (бутанол) – 10 мас.ч. (грунтовка); эпоксидная смола – ЭД-20 – 100, аминофенольный отвердитель – 25, наполнитель (портландцемент) – 100.

Эксплуатация полимерного покрытия пола на основе эпоксидной смолы показала их высокую надежность. При освидетельствовании на по-

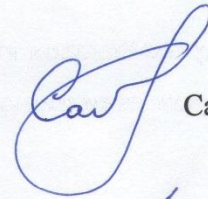
крытиях не было обнаружено следов деятельности колоний микроорганизмов и изменения физико-химических свойств полимерного материала.

Главный инженер ООО «Стройиндустрия»



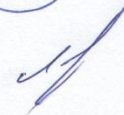
Матросов А.В.

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



Смирнов И. В.