

На правах рукописи



ГАВРИЛОВ Михаил Александрович

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И
ХИМИКО-БИОЛОГИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ
ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Пенза – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства».

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор,
академик РААСН
Ерофеев Владимир Трофимович

Официальные оппоненты – **Хозин Вадим Григорьевич**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Казанский государственный
архитектурно-строительный университет»,
заведующий кафедрой «Технология строи-
тельных материалов, изделий и
конструкций»

Бондарев Борис Александрович,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Липецкий государственный тех-
нический университет», профессор кафедры
«Строительное материаловедение и дорожные
технологии»

Ведущая организация – **ФГБОУ ВО «Волгоградский
государственный технический университет»**

Защита состоится 28 июня 2019 года в 15-00 на заседании диссертационного совета Д212.184.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», по адресу: 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, д. 28, корп. 1, конференц-зал.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке Пензенского государственного университета архитектуры и строительства и на сайте: <http://dissovet.pguas.ru/index.php/contact-us/d-212-184-01/102-15-gavrilov-mihail-aleksandrovich>.

Автореферат разослан 27 апреля 2019 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Бакушев Сергей
Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Создание строительных материалов и изделий, обладающих улучшенными эксплуатационными показателями, повышенной эффективностью, способствующих снижению материалоемкости, стоимости и трудоемкости изготовления, является одной из важнейших задач в области строительного производства.

В настоящее время в промышленности широко применяются новые химические и биологические технологии, растет число предприятий с агрессивными производственными средами. Поэтому задача увеличения объемов выпуска долговечных и эффективных строительных материалов, способных обеспечить длительную и надежную работу конструкций и сооружений в агрессивных средах, становится чрезвычайно актуальной.

Одним из способов повышения долговечности зданий и сооружений является применение при их возведении полимерных композиционных материалов (ПКМ), область применения которых в строительстве неуклонно расширяется. В связи с появлением новых химически стойких материалов, предлагается использовать их для защиты от вредных природных и техногенных воздействий. Несмотря на все возрастающие темпы использования в строительстве композиционных материалов на основе полимерных связующих, некоторые проблемы их структурообразования и долговечности в условиях химических и биологических агрессивных сред, неблагоприятных климатических факторов остаются малоизученными. К тому же, полимерные композиты обладают высокой стоимостью, превышающей порой во много раз стоимость материалов на основе цементных, гипсовых и других минеральных вяжущих. Эта проблема в отечественной и зарубежной практике решается различными методами, например, за счет применения при изготовлении полимербетонов модифицирующих добавок и заполнителей на основе местных сырьевых материалов и отходов промышленных предприятий.

Коррозионностойкие полимерные композиты (ПК), наполненные отходами, кроме снижения их стоимости за счет введения таких компонентов, позволяют дополнительно решать проблемы, связанные с утилизацией отходов промышленности различных отраслей и охраной окружающей среды. Имеется большой экспериментальный материал по использованию в качестве компонентов ПКМ отходов, позволяющих регулировать в заданных уровнях их прочностные и деформативные свойства. Известен опыт применения многотоннажных отходов асбестоцементного производства при изготовлении строительных материалов и изделий. Однако защитные свойства наполненных асбестосодержащими отходами строительного и промышленного производств ПКМ к воздействию химических и биологических активных сред, а также климатических факторов, изучены в недостаточном объеме.

В качестве связующих в ПК широкое применение нашли эпоксидные смолы благодаря высоким физико-механическим характеристикам. Однако высокая стоимость, хрупкость, вязкость, наличие внутренних усадочных деформаций, а в ряде случаев недостаточно высокая водо-, химическая, биологическая и атмосферная стойкость, ограничивают широкое использование немодифицированных эпоксидных композитов (ЭК) в строительстве.

Диссертационная работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований по грантам РААСН (2013–2015 гг.) «Исследование механизмов деструкции и разработка способов повышения стойкости строительных композитов на основе цементных и полимерных связующих, металлических материалов в агрессивных климатических условиях», РФФИ № 13-08-97171 «Исследования в области создания новых полимербетонов, каркасных и фибробетонов, бетонов различного фракционного состава с биоцидными добавками для организации промышленного производства строительных изделий с повышенной долговечностью, биологической и климатической стойкостью».

Степень разработанности темы исследования

Теоретическими основами диссертационной работы стали исследования отечественных и зарубежных ученых, посвященные проблемам изучения процессов структурообразования, разработки рациональных составов и технологий получения полимерных строительных материалов и строительных изделий на их основе: Абдрахмановой Л.А., Акуловой М.В., Андрианова Р.А., Баженова Ю.М., Берегового В.А., Бобрышева А.Н., Бондарева Б.А., Борисова Ю.М., Гусева Б.В., Елшина И.М., Ерофеева В.Т., Иванова А.М., Иващенко Ю.Г., Калгина Ю.И., Козомазова В.Н., Корнеева А.Д., Королева Е.В., Низиной Т.А., Овчинникова И.Г., Патуроева В.В., Потапова Ю.Б., Прошина А.П., Рахимова Р.З., Румянцевой В.Е., Селяева В.П., Соколовой Ю.А., Соломатова В.И., Строганова В.Ф., Сулейманова А.М., Федосова С.В., Хозина В.Г., Черкасова В.Д., Ярцева В.П., Федорцова А.П., Ерастова А.В., Зоткиной М.М., Салимова Р.Н., Черушовой Н.В., Лазарева А.В.

В то же время следует отметить, что на данный момент недостаточно полно изучены процессы полимеризации композиционных строительных материалов на модифицированных эпоксидных связующих, не выявлены количественные зависимости изменения их упруго-прочностных показателей от введения асбестосодержащих наполнителей и добавок – модификаторов связующего, а также не определены особенности их поведения при эксплуатации в условиях химически и биологически активных сред, воздействия климатических факторов.

Цель и задачи диссертационного исследования

Цель диссертационной работы заключается в разработке и экспериментальном исследовании свойств композиционных материалов на основе модифицированных эпоксидных связующих, наполненных асбестосодержащими отходами промышленного и строительного производств, оценке их дол-

говечности в условиях воздействия химико-биологических и температурно-влажностных сред, а также степени влияния технологических факторов производства материалов и изделий на физико-технические и эксплуатационные свойства.

Для этого потребовалось решить следующие основные задачи:

1. Обосновать и выявить эффективность применения эпоксидных композитов на основе модифицированного кремнийорганическим лаком эпоксидного связующего и асбестосодержащих волокнистых мелкодисперсных наполнителей с применением полиструктурной теории формирования строительных композитов и математических методов планирования эксперимента.

2. Оптимизировать реологические показатели, режимы прессования и вибропрессования материалов и изделий из эпоксидных композитов на основе модифицированного кремнийорганическим лаком эпоксидного связующего и асбестосодержащих волокнистых мелкодисперсных наполнителей.

3. Исследовать методом ИК-спектроскопии физико-химические процессы структурообразования композитов в зависимости от введения отвердителя, модификатора и наполнителя.

4. Установить закономерности изменения физико-механических и технологических свойств разрабатываемых эпоксидных композитов от количественного содержания модифицирующей добавки и наполнителей на основе асбестосодержащих отходов производства в сочетании с технологиями изготовления.

5. Установить количественные зависимости изменения стойкости модифицированных эпоксидных композитов в условиях воздействия химических и биологических агрессивных сред.

6. Определить показатели плотности, прочности при статическом нагружении, демпфирующие свойства, ударную прочность, усадочные деформации, теплофизические свойства, химическое и биологическое сопротивление, а также технологические свойства эпоксидных композитов на основе модифицированного кремнийорганическим лаком эпоксидного связующего и асбестосодержащих волокнистых мелкодисперсных наполнителей.

Объектами исследования выступают эпоксидные связующие, модифицированные кремнийорганическим лаком, а также волокнистыми наполнителями на основе асбестосодержащих отходов и тонкодисперсными отходами строительного производства.

Предметами исследования являлись технологические, физико-механические, физико-химические, химико-биологические свойства эпоксидных композитов и образцы литевых, прессованных, вибропрессованных полимерных материалов.

Научная новизна работы

1. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения эффективных композиционных строительных материалов на основе модифицированных кремнийорганическим лаком (полисилокс-

саном) эпоксидных связующих, наполненных тонкодисперсными волокнами асбеста и отходами молотого шифера в сочетании с технологией формирования методами прессования и вибропрессования.

2. Выявлены закономерности влияния модификатора – кремнийорганического лака, и наполнителей на основе асбестоцементных отходов на изменение усадочных деформаций, демпфирующих свойств, статической и ударной прочности модифицированных эпоксидных композитов в зависимости от структурообразующих факторов. Определены области рецептур составов модифицированных эпоксидных композитов с наилучшим набором свойств, что позволило получить материалы с улучшенными характеристиками: плотностью 1,56–1,58 г/см³; прочностью при сжатии 137–153 МПа; прочностью при изгибе 28,5–35,3 МПа; сопротивлением ударным нагрузкам – 140–150 МДж/м³ и коэффициентом химической и биологической стойкости, находящемся в пределах 0,85–0,95. Оптимальная объемная степень наполнения для литевых композитов составляет 0,6, для пресс-композитов – 0,85, для вибропресскомпозитов – 0,9.

3. Методами ИК-спектроскопии изучены процессы структурообразования композиционных материалов. Выявлены характеристические полосы поглощения для функциональных групп в отвержденных композитах на основе эпоксидных связующих и тонкодисперсных наполнителей на основе волокнистых отходов химического производства и тонкодисперсных отходов строительного производства. Определено влияние наполнителей на процессы отверждения эпоксидных композитов.

4. Установлены количественные зависимости изменения свойств эпоксидных композитов при выдерживании в водном растворе азотной кислоты, морской воде и в условиях переменной влажности морского побережья. Выявлены материалы с повышенной стойкостью, что обуславливается получением улучшенной структуры материала.

5. Установлена стойкость эпоксидных композитов, наполненных асбестосодержащими отходами, в стандартной среде мицелиальных грибов и средах, моделирующих продукты метаболизма мицелиальных грибов (водные растворы лимонной и щавелевой кислот, перекиси водорода) и бактерий (водные растворы серной и азотной кислот, аммиака). Проведена идентификация микроорганизмов-биодеструкторов, заселяющихся на поверхности образцов модифицированных эпоксидных композитов при их выдерживании в условиях переменной влажности морского побережья и после старения в морской воде. Полученные результаты могут быть использованы для разработки методов защиты от биодеструкции.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Теоретическая значимость работы обусловлена получением новых знаний в области долговечности полимерных строительных материалов и изделий. Полученный комплекс экспериментальных показателей биологической и климатической стойкости и сравнительная оценка свойств полимер-

ных композитов, изготовленных методами литьевого формования, прессования и вибропрессования, необходимы для моделирования их долговечности. Полученные результаты в виде зависимостей для показателей структуры, физико-механических свойств полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих от содержания модификаторов и наполнителей на основе асбестоцементных отходов позволят более корректно оценивать силовое сопротивление материалов и изделий в реальных условиях.

2. Предложена и обоснована возможность получения высоконаполненных полимерных композитов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками путем модификации связующего полисилоксаном и введения в состав композита асбестосодержащих наполнителей на основе отходов химического и строительного производств при использовании прессования и вибропрессования. Вклад в решение экологической проблемы региона по утилизации техногенных отходов очевиден.

3. Подобраны эффективные составы, стойкие в условиях воздействия химических и биологических агрессивных сред, для создания мастичных композитов и полимербетонов на основе эпоксидной смолы, модифицированной кремнийорганическим лаком в присутствии асбестосодержащих наполнителей, пригодные для антикоррозионной защиты строительных конструкций и устройства покрытий полов.

4. Произведена оценка степени влияния технологических факторов при получении эпоксидных композитов, содержащих в своем составе модификатор-полисилоксан и асбестосодержащие наполнители на основе отходов химического и строительного производств.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология диссертационного исследования предполагает системный подход с учетом основной цели и всех аспектов поставленных задач исследований, выделение главного и существенного с перспективой дальнейшего развития научных основ формирования структуры и свойств по созданию композиционных строительных материалов на основе модифицированного эпоксидного связующего.

Методологической основой диссертационного исследования послужили современные положения теории и практики создания полимерных композиционных материалов, а также исследование их физико-механических свойств и физико-химических процессов структурообразования с использованием современного отечественного измерительно-вычислительного оборудования.

Положения, выносимые на защиту

1. Обоснование эффективности применения кремнийорганического модификатора (полисилоксана), волокнистых отходов химического производства (ВОХП) и тонкодисперсных отходов строительного производства (ТДОСП) при изготовлении эпоксидных композитов.

2. Закономерности изменения физико-механических свойств (статическая и ударная прочность, демпфирующие свойства, усадочные деформации, теплофизические свойства), стойкости в химических и биологических агрессивных средах, технологических свойств (вязкость, смачивание наполнителя связующим, реологические свойства) полимерных композитов от количественного содержания составляющих компонентов (кремнийорганический модификатор КО-922 и наполнители на основе асбестосодержащих отходов химического и строительного производств).

3. Закономерности влияния технологических факторов при изготовлении полимерных композитов на основе модифицированного кремнийорганическим модификатором (полисилоксаном) эпоксидного связующего с применением асбестосодержащих волокнистых отходов производства на физико-технические и эксплуатационные свойства.

Степень достоверности результатов диссертационного исследования

Достоверность результатов исследования и выводов по работе обеспечена методической обоснованностью комплекса исследований с применением стандартных средств измерений и методов исследований, а также современных методов физико-химических испытаний: инфракрасной спектроскопии, математико-статистических методов планирования эксперимента, обеспечивающих раскрытие закономерностей получения полимерных композиционных строительных материалов на основе модифицированных эпоксидных связующих, процессов структурообразования и твердения композитов на их основе.

Апробация работы

Основные положения и результаты докладывались на всероссийских и международных НТК: X Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы строительства и строительной индустрии» (г. Тула, 2009 г.), Международная научно-техническая конференция «Новые энерго- и ресурсосберегающие наукоемкие технологии в производстве строительных материалов» (г. Пенза, 2009 г.), III Международная научно-техническая конференция «Биоповреждения и биокоррозия в строительстве» (г. Саранск, 2009 г.), IX Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы развития жилищно-коммунального хозяйства городов и населенных пунктов» (г. Москва, 2010 г.), XIV Международная научно-техническая конференция «Строительство. Коммунальное хозяйство. Энергосбережение – 2010» (г. Уфа, 2010 г.), Международная научная конференция «Биотехнологии начала III тысячелетия» (г. Саранск, 2010 г.), III Межвузовская научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Новые технологии и инновационные разработки» (г. Тамбов, 2010 г.), Всероссийская научно-техническая конференция «Компьютерные технологии в строительстве» (г. Махачкала, 2011 г.), VI Международная научно-техническая конференция «Надежность и долговечность строительных материалов, кон-

струкций, оснований и фундаментов» (г. Волгоград, 2011 г.), X Международная научно-техническая конференция «Актуальные вопросы строительства» (г. Саранск, 2012 г.), XIII Республиканская научно-практическая конференция «Наука и инновации в Республике Мордовия» (г. Саранск, 2013 г.), Научная конференция, посвященная 100-летию Иванова А.М. (г. Воронеж, 2014 г.), XIII Международная научно-техническая конференция «Актуальные вопросы строительства и архитектуры» (г. Саранск, 2014 г.), XV Международная научно-техническая конференция «Актуальные вопросы строительства и архитектуры» (г. Саранск, 2018 г.).

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в сборе и анализе литературных данных, выборе объектов и методов исследования, в разработке программы экспериментальных испытаний, получении результатов исследования, их обобщении и анализе, подготовке материалов публикаций.

Публикации

По теме диссертационного исследования опубликованы 22 научные работы, в том числе 13 статей в изданиях, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК Минобрнауки России, две статьи в изданиях, входящих в международную реферативную базу данных и систем цитирования Scopus. Новизна технических решений подтверждена двумя патентами на изобретение.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы из 227 наименований, изложена на 278 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка, 29 таблиц, три приложения на 18 страницах.

Автор выражает глубокую благодарность доктору технических наук, профессору Бобрышеву А.Н., кандидатам технических наук Худякову В.А., Губанову Д.А. и Казначееву С.В. за оказанную помощь и научные консультации по отдельным разделам диссертационной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность выбранного направления исследования, степень его разработанности, сформулированы цель и задачи исследований, показаны научная новизна работы и ее теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, методология и методы исследования, степень достоверности и апробация результатов.

В первой главе определена степень разработанности темы, приводится обзор научно-технической литературы отечественных и зарубежных ученых в области исследования структуры, физико-механических свойств, технологии изготовления, применения полимерных композиционных материалов, приведены основные способы улучшения физико-механических свойств и

долговечности модифицированных эпоксидных композитов и выделены приоритетные направления в развитии отрасли.

Показано, что для защиты зданий и сооружений от коррозии необходимы материалы с универсальными характеристиками, прежде всего, с высокими показателями прочности при сжатии, растяжении, изгибе, высокой ударной вязкостью и долговечностью в агрессивных средах. Указанным требованиям в большей мере отвечают композиционные материалы на основе различных полимерных связующих. Проектирование модифицированных эпоксидных композитов с улучшенными показателями прочности, химической и биологической стойкости должно осуществляться с использованием следующих рецептурных принципов: 1) использование тонкодисперсных наполнителей, в том числе на основе отходов строительного и химического производств, являющихся активными компонентами; 2) применение пластификатора при модификации вяжущего для улучшения пластично-вязких свойств связующего; 3) применение технологий прессования и вибропрессования для получения материалов с оптимальной структурой.

С точки зрения экономической целесообразности в технологии получения различных строительных материалов является выгодным использование многотоннажных отходов производства. Отмечена перспективность применения модифицированных эпоксидных композитов, наполненных асбестосодержащими волокнистыми тонкодисперсными отходами строительного и химического производств.

В настоящее время одной из важнейших задач исследования модифицированных эпоксидных композитов является возможность их применения в качестве защитных материалов в условиях с повышенной химической и биологической активностью. Для этого необходимо исследовать стабильность свойств (стойкость) композиционных материалов данного типа в условиях воздействия механических нагрузок и агрессивных сред. В то же время выявлено, что в литературных источниках содержится недостаточное количество сведений о долговечности полимерных композитов, наполненных волокнистыми асбестосодержащими отходами химического и строительного производств.

Для проведения исследования выбраны материалы на основе модифицированного эпоксидного связующего, изготовленные с применением ультрадисперсных асбестосодержащих природных и техногенных асбестосодержащих наполнителей. Внедрение новых материалов возможно лишь после детальной проработки рецептурно-технологических режимов, тщательного изучения физико-механических свойств и показателей химико-биологической стойкости. В связи с этим важно проведение исследований материалов по показателям статической и динамической прочности, долговечности в условиях воздействия силовых нагрузок и агрессивных сред. Необходимо выявление особенностей структурообразования модифициро-

ванных эпоксидных композитов с применением физико-химических методов (инфракрасная спектроскопия и т.д.).

Внешними агрессивными факторами являются физические, химические, биологические среды. При этом в качестве основных следует рассматривать влажностные, температурные, микробиологические среды, характерные для районов морского побережья и тропического климата, а химические среды в комплексе с другими – в качестве сред, приводящих к преждевременному старению материалов и усилению повреждений от климатических факторов.

Выполнение исследований запланировано в четыре этапа. На первом – проведение исследований процессов структурообразования в модифицированных эпоксидных композитах, а также выявление влияния компонентов на степень их отверждения; На втором – изучение сопротивления разрушению (стойкости) модифицированных эпоксидных композитов под действием силовых нагрузок; На третьем – изучение химической и климатической стойкости, а также и биологического сопротивления композитов в лабораторных и натуральных условиях; На четвертом – изучение технологических свойств модифицированных эпоксидных композитов, а также обоснование экономической целесообразности их применения. Такой порядок проведения исследования обеспечивает научный подход и надежные гарантии эксплуатации разработанных материалов в условиях механических нагрузок, химически и биологически активных сред. В заключении по главе приведен детальный план исследований.

Во второй главе приводятся цель и задачи исследования, характеристики исходных материалов, методы приготовления образцов и их исследования, описаны приборы и оборудование.

Для изготовления эпоксидных композитов были использованы эпоксидные вяжущие, отвердители, наполнители, модифицирующие добавки.

В качестве эпоксидного связующего была использована диановая эпоксидная смола марки ЭД-20 по ГОСТ 10587-84. Отвердителем служил полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-02-594-85). В качестве модифицирующей добавки для эпоксидного связующего был использован полисилоксан – кремнийорганический лак КО-922. В качестве наполнителей были использованы: кварцевый песок, измельченный до удельной поверхности $2000 \text{ см}^2/\text{г}$; волокнистые отходы химической промышленности (ВОХП) с удельной поверхностью $4000 \text{ см}^2/\text{г}$; тонкодисперсные отходы строительного производства (молотый шифер, ТДОСП) с удельной поверхностью $5100 \text{ см}^2/\text{г}$. ВОХП представляют собой тонкодисперсные волокна асбеста, которые содержат основные минералы цементного клинкера в количестве от 0 % до 10 %. ТДОСП представляют собой тонкодисперсные волокна асбеста (процентное содержание около 10–12 %) в сочетании с тонкодисперсным портландцементом (около 88–90 %). В качестве заполнителя для состава-эталона был использован кварцевый песок.

Для решения поставленных задач в работе, наряду с применением стандартных методов испытаний, позволяющих определить прочность, модуль упругости, химическую стойкость, использовали ряд высокоинформативных химико-биологических методов: метод инфракрасной спектроскопии при исследовании структуры композитов и качественного состава исходных материалов, методы отпечатков, изъятия проб для определения видового состава микроорганизмов, метод оценки грибостойкости и фунгицидности для установления характеристик биостойкости. Кроме того, определяли ударную прочность падающим грузом в соответствии с ASTM D 7126, демпфирующие свойства – при помощи резонансного метода, краевой угол смачивания – при помощи «метода неподвижной капли».

Химическую стойкость материалов оценивали по изменению предела прочности образцов после определенного времени экспозиции в агрессивной среде согласно ГОСТ 25881-83 «Бетоны химически стойкие. Методы испытаний». Коэффициент химической стойкости определяли согласно следующей формулы: $K_{СТ} = \sigma_t / \sigma_0$ (где σ_t – предел прочности после экспозиции в агрессивной среде в течение времени t , МПа; σ_0 – предел прочности до экспозиции, МПа).

В процессе исследования химической стойкости концентрации растворов азотной кислоты выбирались из условия проектирования композитов для устройства защитных покрытий строительных конструкций и технологического оборудования. Количество агрессивной жидкости принималось из расчета не менее восьми миллилитров на каждый квадратный сантиметр поверхности образца. Стабильность растворов в течение всего времени испытаний оценивали путем периодического замера величины рН. При ее значительном изменении раствор заменяли свежим.

Для оптимизации составов материалов использовали математические методы планирования эксперимента. Значимость коэффициентов в уравнениях регрессии оценивали по критерию Стьюдента. Проверку адекватности проводили по критерию Фишера. Для получения достоверных данных осуществляли статистическую обработку результатов: определяли средние значения показателей и коэффициент их изменчивости.

Образцы для исследований изготавливали литьевым способом, методом прессования и вибропрессования. Исследования выполнены на базе лабораторий ПГУАС, МГУ им. Н.П. Огарева и ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Третья глава посвящена экспериментально-теоретическому обоснованию создания модифицированных эпоксидных композитов с применением пластификаторов и мелкодисперсных наполнителей.

Улучшение физико-механических свойств полимерных композитов достигается за счет структурной модификации полимера с помощью кремнийорганического лака марки КО-922 и асбестосодержащих наполнителей.

Доминирующее влияние на структуру, физико-механические и эксплуатационные свойства полимерных композитов оказывают физико-

химические взаимодействия между компонентами и однородность распределения фаз, что определяется дисперсностью наполнителей и степенью наполнения. Процессы структурообразования модифицированных полимерных композитов изучены с помощью методов ИК-спектроскопии. Исследованы спектры поглощения эпоксидной смолы, полиэтиленполиами́на, наполнителей и композитов на их основе, которые позволили установить влияние химического состава наполнителей на структурные превращения и рассчитать степень отверждения эпоксидных композитов. Установлено, что, в целом, асбестосодержащие наполнители ингибируют процессы отверждения, но в разной степени. Композиты на основе ТДОСП (молотого шифера) показали степень отверждения 0,67 по сравнению с контрольным составом, в то время как составы на основе ВОХП (асбестового волокна) и серпентинита – 0,58. Повышение степени отверждения ТДОСП по сравнению с другими наполненными составами объясняется присутствием в составе компонентов портландцемента, который в некоторой степени катализирует данный процесс. В композитах, наполненных ТДОСП, в ходе отверждения эпоксидного связующего полиэтиленполиами́ном отмечены изменения, позволяющие сделать вывод о химической модификации композита наряду с физической. Так, на внешней поверхности волокон хризотил-асбеста формируется монослой портландита, который при дальнейшем взаимодействии уже с углекислотой воздуха образует сростки кальцита CaCO_3 с волокнистой фазой (данное явление отмечено на спектрограмме шифера с пиком в области 1086 см^{-1}). Кроме того, в образцах композита, наполненного ТДОСП, реакционно-активные группы более прочно связаны через атомы кислорода и азота с другими группировками гидросиликатов кальция шифера; с компонентами молотого шифера взаимодействует ароматическое кольцо аминного отвердителя. Эти процессы ведут к безвозвратному изменению состава, физико-химических и биологических характеристик хризотил-асбеста.

Экспериментальными исследованиями установлено, что полимерные композиты с улучшенными свойствами могут быть получены при использовании наполнителей с удельной поверхностью от 4000 до $5100 \text{ см}^2/\text{г}$ и коротких волокон на основе волокнистых отходов химической промышленности (ВОХП) и тонкодисперсных отходов строительного производства (ТДОСП).

Разработана рациональная технология литевых, прессованных, вибропрессованных и каркасных полимербетонов. Показано повышение плотности упаковки частиц в составе полимерного композита за счет применения прессования и вибропрессования на стадии изготовления материала. Проведены исследования по подбору технологии уплотнения смесей при различных режимах прессования и вибропрессования. Приведена технология создания каркасных полимербетонов.

Выбрана модель для оценки и оптимизации свойств модифицированных полимерных композитов. Выбор факторов оптимизации составов производили исходя из технологической и экономической целесообразности. При

этом для проведения исследований предпочтение отдано полиномиальной модели, полученной из центрального ротатбельного плана для квадратичной модели, позволяющей сократить количество опытов. Разработан аналитико-графический способ определения составов эпоксидных композиций с заранее заданными свойствами.

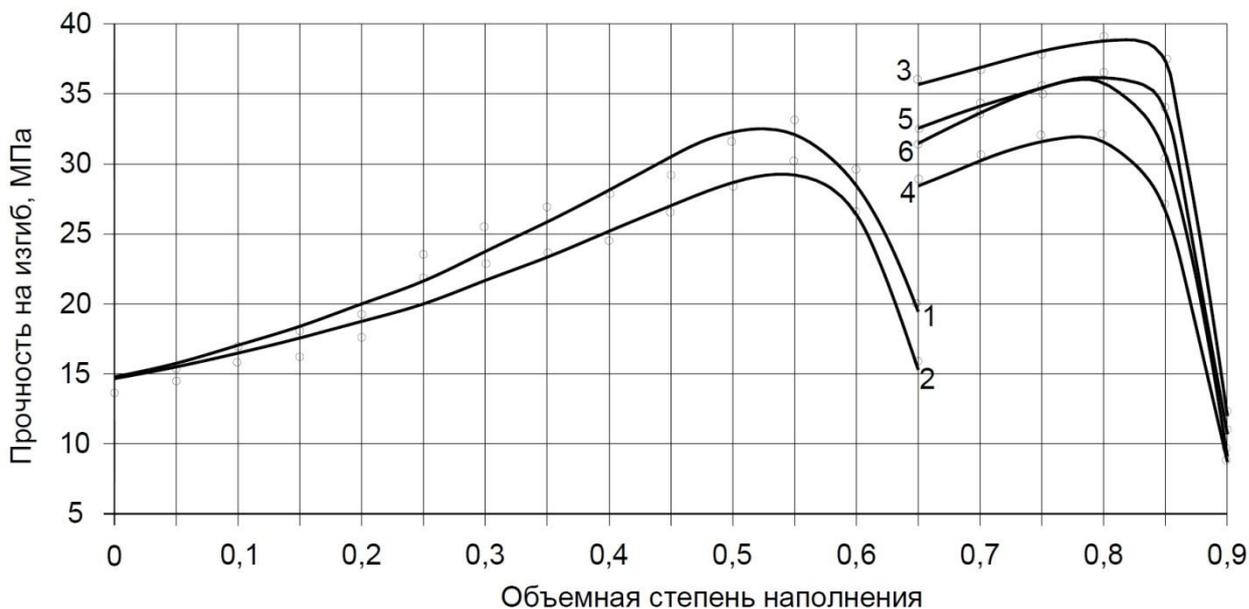
В четвертой главе приведены результаты исследования физико-механических свойств эпоксидных композитов. Установлено влияние технологии изготовления и рецептурных факторов на плотность и упруго-прочностные свойства эпоксидных композитов. Выявлено влияние количественного содержания кремнийорганического лака КО-922 на физико-механические свойства эпоксидных композитов. Термограмма композиций с добавкой пластификатора в виде кремнийорганического лака КО-922 выявила преимущество состава на основе ТДОСП, что говорит от высокой степени полимеризации эпоксидного связующего вследствие модификации. Применение КО-922 в качестве пластификатора упорядочивает структуру композита, в то же время делая ее менее дефектной. Установлено повышение модуля упругости, статической и динамической прочности при введении модифицирующей добавки в количестве 2–2,5 мас. ч. на 100 мас. ч. эпоксидного связующего.

Выявлено, что наибольшая плотность для литевых композитов при соотношении «полимер/наполнитель», равном 0,55–0,6, соответствует 1,56–1,58 г/см³; для композитов, изготовленных методом прессования, при П/Н, равном 0,8–0,85, соответствует 1,79–1,81 г/см³; для вибропрессованных композитов при П/Н, равном 0,80–0,85, соответствует 1,90–1,98 г/см³. Установлено, что наибольшая прочность при изгибе для литевых композитов при соотношении «полимер/наполнитель», равном 0,55–0,6, соответствует 28,5–33,4 МПа; для композитов, изготовленных методом прессования, при П/Н, равном 0,8–0,85, соответствует 32,1–38,3 МПа; для вибропрессованных композитов при П/Н, равном 0,80–0,85, соответствует 35,1–35,3 МПа. Показано, что наибольшая прочность при сжатии для литевых композитов при соотношении «полимер/наполнитель», равном 0,55–0,6, соответствует 137–141 МПа; для композитов, изготовленных методом прессования, при П/Н, равном 0,8–0,85, соответствует 140–143 МПа; для вибропрессованных композитов при П/Н, равном 0,80–0,85, соответствует 151–153 МПа.

Известно, что при введении пластификаторов возрастает способность материала к большим высокоэластическим и вынужденно высокоэластическим деформациям. Прочность, модуль упругости при пластификации непрерывно снижаются с увеличением концентрации пластификатора. В то же время обнаружено, что модуль упругости и прочностные свойства в ряде случаев могут увеличиться. Такое изменение механических свойств полимерных материалов противоположно изменению, наблюдаемому при пластификации, поэтому этот эффект называется антипластификацией. Возрастание модуля упругости и прочности происходит лишь до определенной

концентрации введенного вещества, дальнейшее увеличение содержания добавки приводит к уменьшению значения этих характеристик. Это видно из результатов, приведенных на рисунке 1.

а)



б)

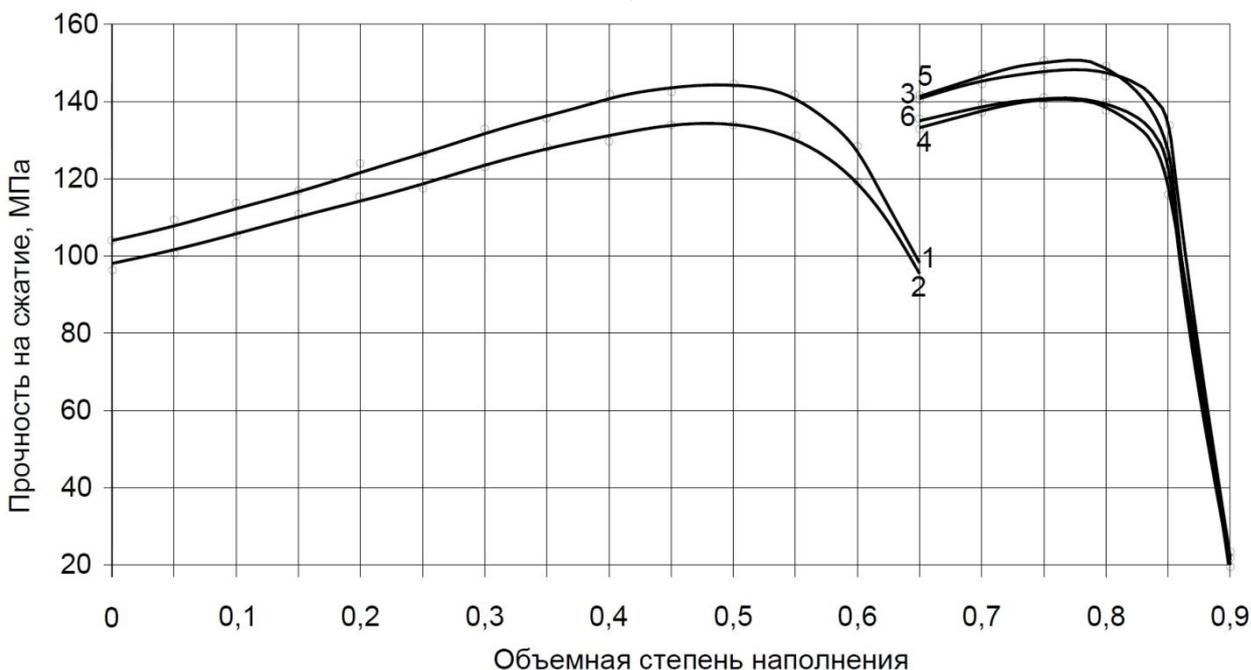


Рисунок 1 – Зависимости изменения прочности ЭКМ на изгиб (а) и сжатие (б) от вида и количества наполнителя, технологии изготовления: 1 – асбестовое волокно, литьевой способ; 2 – молотый шифер, литьевой способ; 3 – молотый шифер, прессование; 4 – асбестовое волокно, прессование; 5 – молотый шифер, вибропрессование; 6 – асбестовое волокно, вибропрессование

Кроме статических нагрузок на строительные конструкции зданий и сооружений оказывают влияние вибрационные и ударные воздействия. Одним из основных способов эффективного снижения вибраций является при-

менение в конструкциях, подверженных воздействию динамических нагрузок, материалов с высокими вибропоглощающими свойствами. Эффективность вибропоглощающих средств зависит от демпфирующих свойств применяемых в них материалов. Представленные в таблице 1 данные наглядно демонстрируют улучшенные свойства модифицированных эпоксидных композитов.

Установлено положительное влияние наполнителей на основе волокнистых отходов химического производства (ВОХП) и тонкодисперсных отходов строительного производства (ТДОСП) на демпфирующие свойства и ударную прочность эпоксидных композитов.

Логарифмический декремент колебаний повышается для данных видов составов на 35–37 % по сравнению с наполненными составами с кварцевым наполнителем.

Исследована ударная прочность эпоксидных композитов. Из приведенных в таблице 1 данных следует, что наибольший показатель имеют образцы материала, наполненного ВОХП.

Таблица 1 – Исследуемые составы и результаты исследований

№ состава	Состав, мас. ч.	Плотность ρ , г/см ³	Прочность на сжатие R , МПа	Логарифмический декремент колебаний δ	Максимальная контактная сила, Н	Продолжительность контакта, мс	Величина импульса, соответствующего разрушению образцов, Н·мс
	Эпоксидная смола ЭД-20 – 100, полиэтиленполиамин – 10, кварцевый песок – 100	1,67	142,1	0,105	3333	0,47	392,9
3	Эпоксидная смола ЭД-20 – 100, полиэтиленполиамин – 10, ТДОСП – 100	1,55	139,4	0,144	5499	0,52	714,7
4	Эпоксидная смола ЭД-20 – 100, полиэтиленполиамин – 10, ВОХП – 60	1,39	127,4	0,164	3447	0,21	881,8

Для композитов на основе полимерных связующих важное значение имеют значения усадочных деформаций. Приведены кинетические зависимости усадочных деформаций, которые определяются видом сшивающего агента, а также видом, количеством и поверхностью наполнителя. Выявлено, что наименьшие усадочные деформации характерны для вибропрессованного состава на основе ТДОСП и равны 0,044–0,046 мм для полимерного композита 30-суточного возраста (рисунок 2).

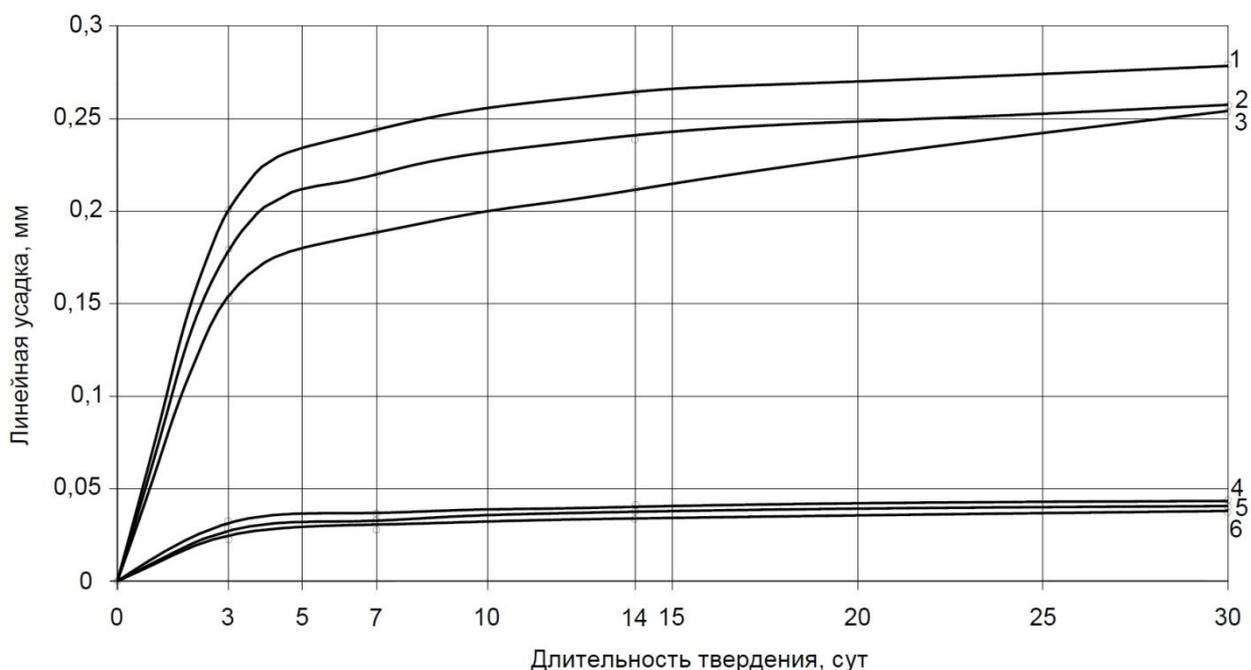


Рисунок 2 – Зависимости изменения линейной усадки ЭКМ, изготовленных по различным технологиям, от вида наполнителя и длительности твердения: 1 – молотый шифер, литьевой способ; 2 – асбестовое волокно, литьевой способ; 3 – молотый шифер, прессование; 4 – асбестовое волокно, прессование; 5 – молотый шифер, вибропрессование; 6 – асбестовое волокно, вибропрессование

Таким образом, все вышеперечисленное дает основание утверждать, что применение отходов ВОХП и ТДОСП для замены кварцевого наполнителя позволяет улучшить физико-механические свойства эпоксидных композитов.

Пятая глава посвящена изучению поведения образцов модифицированных эпоксидных композитов в процессе экспонирования в лабораторных условиях при воздействии химически активных сред и температурно-влажностных факторов. Важнейшей характеристикой строительных материалов, используемых для строительства зданий с агрессивными средами, является способность их сопротивляться воздействию различных растворов коррозионных сред без допустимого снижения прочности и деформативности. Приведены теоретические предпосылки оценки коррозионной стойкости полимерных композитов. Показаны кинетические режимы с одновременным проявлением набухания и растворения, а также изменения прочности и долговечности под влиянием агрессивных сред. Показано, что кинетические изменения физико-механических параметров в композитах протекают самостоятельно в результате совместной реализации химических и других процессов. Большое влияние на стойкость оказывают химические добавки – стабилизаторы деструкции, и дисперсные наполнители.

Приведены экспериментальные исследования химического сопротивления полимерных композитов, изготовленных с применением наполнителей на основе ТДОСП и ВОХП способами литья, прессования и вибропрессования.

Было сделано предположение, что в изучаемых композитах происходят химические процессы с образованием армирующих и коррозионноустойчивых элементов. Эти теоретические предположения подтвердились экспериментальными данными. О стойкости представленных видов ЭКМ в 5%-м растворе азотной кислоты можно судить по данным, представленным на рисунке 3, свидетельствующим о положительном влиянии добавок-отходов на коррозионную стойкость композитов в кислых средах.

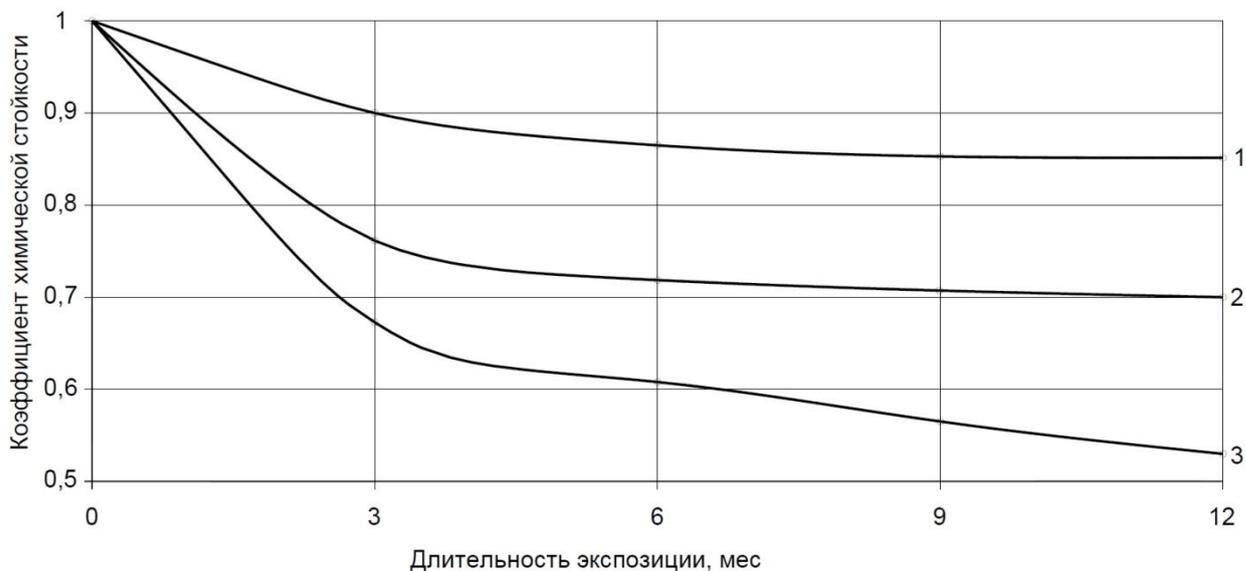


Рисунок 3 – Зависимость изменения коэффициента химической стойкости ЭКМ на основе различных наполнителей в 5%-м растворе азотной кислоты от длительности экспозиции: 1 – состав на основе молотого шифера; 2 – состав на основе асбестового волокна; 3 – контрольный состав (ЭД-20, ПЭПА)

Математическая обработка экспериментальных результатов показывает, что зависимость коэффициента химической стойкости от длительности экспозиции описывается функцией вида: $K_{x.c.} = (a-bx)/(1+cx+dx^2)$, где x – объемная степень наполнения; a , b , c и d – эмпирические коэффициенты. Коэффициент химической стойкости для составов при экспозиции в среде в течение 12 мес составил: для состава на базе ТДОСП – 0,85, для состава на основе ВОХП – 0,7. Предложенные в качестве наполнителя эпоксидных композитов тонкодисперсные порошки на основе асбестосодержащих отходов производства повышают их коррозионную стойкость в растворе азотной кислоты на 40–70 %.

Выявлены закономерности влияния на стойкость композитов технологических процессов их изготовления. Так, вибропресскомполит на основе ТДОСП показал изменение массосодержания при экспозиции в воде на уровне 0,19 %, в то время как для литьевого состава данный показатель равен 0,9 %, для пресс-комполита – 0,02 %. В растворе азотной кислоты данный показатель равен для образцов на основе тех же составов 0,7 %, 0,01 % и 2,6 %, соответственно. Испытания образцов на сжатие и изгиб после экспозиции в воде и растворе азотной кислоты также показывают преимущество вибро-

прессованных составов на основе ТДОСП над литьевыми и пресс-композитами на базе ВОХП и контрольными составами.

Оптимальные составы композитов исследованы при выдерживании образцов в морской воде и натуральных условиях Черноморского побережья: на открытой площадке и под навесом. После экспозиции образцы испытывали на воздействие ударных нагрузок. При определении ударной прочности композитов на основе ТДОСП выявлено увеличение максимальной контактной силы при экспозиции под навесом (22,9 %) и в большей степени после экспозиции в морской воде (в 2,5 раза). Последнее можно объяснить возникновением пластифицирующего эффекта в композите, определенным образом влияющего на прочностные показатели.

В шестой главе проанализированы показатели биологического сопротивления модифицированных эпоксидных композитов.

На основании данных, полученных в ходе испытаний, выявлены особенности обрастания образцов культурами микромицетов в зависимости от вида наполнителя. Составы, принятые для испытаний, приведены в таблице 2. Установлено, что по сравнению с образцами, наполненными кварцевым песком, составы, наполненные асбестосодержащими отходами (ТДОСП и ВОХП), показали грибостойкие свойства. Также выявлена поражаемость отдельных составов эпоксидных композитов при наличии внешних загрязнений по методу 3 ГОСТ 9.049-91. В этом случае важным является снижение проницаемости и повышение стойкости композитов при выдерживании в продуктах метаболизма бактерий и мицелиальных грибов.

Таблица 2 – Влияние наполнителей на обрастаемость ЭКМ

№ п/п	Состав композита в мас. ч.	Степень роста грибов в баллах по методу		Характеристика по ГОСТ 9.049-91
		1	3	
1	Ненаполненный состав	3	5	Негрибостоек
2	Состав на основе кварцевого песка (100 мас. ч.)	3	5	Негрибостоек
3	Состав на основе ТДОСП (100 мас. ч.)	2	4	Грибостоек
4	Состав на основе ВОХП (100 мас. ч.)	1	3	Грибостоек
5	Состав на основе кварцевого песка (60 мас. ч.)	3	5	Негрибостоек
6	Состав на основе ВОХП (60 мас. ч.)	0	1	Фунгициден

Получена информация о видах культур плесневых грибов, колонии которых преимущественно развиваются в зависимости от условий экспонирования. Эти сведения позволяют подобрать моделирующие химические среды для дальнейшего исследования протекания процессов микробиологической коррозии. Проведен сравнительный анализ видового разнообразия микромицетов в зависимости от условий экспонирования. Становится возможным

очертить круг воздействующих на материал плесневых грибов и с учетом выделяемых ими продуктов метаболизма подобрать моделирующие химические среды либо воздействовать в лабораторных условиях выявленными чистыми культурами с целью определения скорости протекания микробиологической коррозии. Составы, принятые для испытаний, приведены в таблице 3. Результаты испытаний также приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Видовой состав микроорганизмов, выделенных с поверхности образцов эпоксидных композитов

№ состава	Видовой состав микроорганизмов в зависимости от условий эксплуатации		
	на открытой площадке	под навесом	после старения в морской воде
1	2	3	4
1 (ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 10 мас.ч.)	<i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Fusarium avenaceum</i> , <i>Paecilomyces variotii</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Penicillium oxalaceum</i> , <i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Chaetomium globosum</i>	<i>Alternaria brassicae</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Paecilomyces variotii</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Penicillium godlewskii</i> , <i>Penicillium canescens</i>
2 (ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 10 мас.ч., кварц. песок – 100 мас.ч.)	<i>Alternaria brassicae</i> , <i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Fusarium avenaceum</i> , <i>Paecilomyces variotii</i> , <i>Botrysporium piiluliferum</i> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Penicillium cyclopium</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Fusarium avenaceum</i> , <i>Paecilomyces variotii</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Botrysporium piiluliferum</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Cladosporium herbarum</i> , <i>Alternaria pluriseptaia</i> , <i>Mucor corticola</i>	<i>Alternaria brassicae</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Alternaria solani</i>
3 (ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 10 мас.ч., ТДОСП – 100 мас.ч.)	<i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Fusarium avenaceum</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Stachybotrys chertarum</i> , <i>Penicillium corylophilum</i> , <i>Penicillium godlewskii</i>	<i>Alternaria brassicae</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Paecilomyces variotii</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Penicillium corylophilum</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Stachybotrys chertarum</i> , <i>Rhizopus cohnii</i>	<i>Alternaria brassicae</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Botrysporium piiluliferum</i> , <i>Alternaria solani</i> , <i>Stachybotrys chertarum</i>

Окончание таблицы 3

1	2	3	4
4 (ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 10 мас.ч., ВОХП – 30 мас.ч.)	<i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Aspergillus ustus</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Fusarium avenacenum</i> , <i>Alternaria pluriseptaia</i> , <i>Alternaria alternate</i> , <i>Stachybotrys chertarum</i> , <i>Rhizopus cohnii</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Penicillium corylophilum</i> , <i>Penicillium chrysogenum</i>
5 (ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 10 мас.ч., кварц. песок – 60 мас.ч.)	<i>Alternaria brassicae</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Fusarium avenacenum</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Stachybotrys chertarum</i> , <i>Penicillium urticae</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Fusarium avenacenum</i> , <i>Paecilomyces variotii</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Botrysporium piiluliferum</i> , <i>Alternaria pluriseptaia</i> , <i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Penicillium nigricans-3 k</i> , <i>Penicillium corylophilum</i> , <i>Penicillium oxaliceum</i> , <i>Penicillium chrysogenum</i> , <i>Penicillium urticae</i>
6 (ЭД-20 – 100 мас.ч., ПЭПА – 10 мас.ч., ВОХП – 60 мас.ч.)	<i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Fusarium avenacenum</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Alternaria solani</i> , <i>Stachybotrys chertarum</i> , <i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Alternaria brassicae</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Fusarium avenacenum</i> , <i>Paecilomyces variotii</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Botrysporium piiluliferum</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <i>Stachybotrys chertarum</i>	<i>Alternaria brassicae</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Paecilomyces variotii</i> , <i>Botrysporium piiluliferum</i> , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Penicillium oxaliceum</i> , <i>Penicillium urticae</i>

Для проведения исследования стойкости композитов обоснован состав модельной среды продуктов метаболизма бактерий, включающий в водном растворе различные концентрации серной и азотной кислот, а также аммиака. Методом математического планирования эксперимента получены математические и графические зависимости изменения массосодержания и коэффициента стойкости композитов, наполненных асбестосодержащими отходами, от процентного содержания кислот и аммиака в водном растворе агрессивной среды. Обоснован состав модельной среды для оценки стойкости эпоксидных полимербетон в продуктах метаболизма мицелиальных грибов, включающий в водном растворе различные концентрации лимонной и щавелевой кислот, а также перекиси водорода. Реализация матрицы планирования эксперимента позволила получить математические и графические зависимости изменения массосодержания и стойкости композитов при выдерживании в среде

от процентного содержания кислот и перекиси водорода в водном растворе агрессивной среды.

В седьмой главе приведены данные об исследовании технологических свойств модифицированных эпоксидных композитов, рекомендуемых производственных составах, сведения о внедрении результатов исследования и их технико-экономической эффективности.

Установлены графические зависимости смачивания эпоксидным связующим наполнителей, изменения динамической вязкости композиций, наполненных асбестосодержащими наполнителями, при введении кремнийорганического лака. При применении добавки кремнийорганического лака в количестве до 5 % снижение вязкости композиций составляет более чем 45 %, а смачиваемость наполнителя увеличивается на 15–20 %.

Необходимым требованием к полимерным композициям, используемым в качестве защитных материалов, является обеспечение таких реологических показателей, которые позволяют получать качественные покрытия не только на горизонтальных, но и на наклонных и вертикальных поверхностях. Выявлены зависимости изменения предельного напряжения сдвига композиций от введения добавок ТДОСП, ВОХП и серпентина. В зависимости от количественного содержания вводимых добавок определены области, относящиеся к жестким и высокоподвижным полимербетонным смесям.

Предложены составы для изготовления широкого спектра полимерных строительных материалов. Описаны технологии нанесения покрытий мелкозернистыми и каркасными полимерными материалами, штучными полимерными изделиями, а также производственный опыт использования разработанных материалов. Полученные данные свидетельствуют о перспективности применения исследуемых материалов для целей антикоррозионной защиты. Разработка эффективных строительных материалов с использованием техногенных отходов становится стратегически определяющим направлением, позволяющим создать стимулы к развитию рациональной системы сбора и утилизации отходов. Экономическая эффективность от внедрения технологии изготовления каркасных полимербетонных покрытий на основе разрабатываемых матриц составляет по прямым затратам 245,98 руб. на 1 м². Реализация результатов работы позволяет получать экономический, экологический и социальный эффект.

Результаты работы внедрены в учебный процесс на кафедре «Технологии строительных материалов и деревообработки» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства и используются при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Строительство» в ходе изучения учебных дисциплин «Материаловедение», «Технология конструкционных материалов» и «Строительные материалы и изделия». В рамках диссертационного исследования произведено промышленное внедрение результатов работы на строительном объекте ООО «СК Гарант-Строй» в г. Пенза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

1. Разработаны новые материалы на основе модифицированных эпоксидных связующих и описана технология их получения (ненаполненные и наполненные составы, в том числе изготавливаемые методом прессования и вибропрессования с применением техногенных отходов, отличающиеся высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами и расширяющие сырьевую базу изготовления новых составов, защитных полимерных покрытий и полимербетонов.

2. С применением методов ИК-спектроскопии проведено изучение особенностей процессов структурообразования модифицированных эпоксидных композитов при отверждении. Выявлены характеристические полосы поглощения для функциональных групп готовых композитов на основе эпоксидных связующих. Определено влияние наполнителей на основе техногенных отходов строительного и химического производств на степень отверждения эпоксидных композитов. Установлено, что композиты на основе ТДОСП показали степень отверждения 0,67 по сравнению с контрольным составом, в то время как составы на основе ВОХП и серпентинита – 0,58. В композитах на основе ТДОСП в процессе отверждения эпоксидного связующего полиэтиленполиамином присутствуют изменения, позволяющие сделать вывод о химической модификации композита наряду с физической. Так, на внешней поверхности волокон хризотил-асбеста формируется монослой портландита, который при дальнейшем взаимодействии уже с углекислотой воздуха образует сростки кальцита CaCO_3 с волокнистой фазой. В образцах композита, наполненного ТДОСП, реакционно-активные группы более прочно связаны через атомы кислорода и азота с другими группировками гидросиликатов кальция шифера; с компонентами молотого шифера взаимодействует ароматическое кольцо отвердителя ПЭПА.

3. С учетом выявленных показателей вязкости и пластической прочности эпоксидных связующих, модифицированных кремнийорганическим препаратом в присутствии асбестосодержащих отходов произведена оценка влияния технологических факторов при изготовлении литевых, прессованных и вибропрессованных полимерных композитов на их свойства. Установлена оптимальная объемная степень наполнения, составляющая для литевых композитов 0,6, для пресс-композитов 0,85, для вибропресскомпозитов 0,8. Наибольшие показатели плотности и прочности достигаются при давлении прессования 700 МПа и времени прессования 60 с. Предложена методика проектирования составов дисперсно-наполненных и дисперсно-армированных химически и биологически стойких эпоксидных композиционных материалов на основе теории искусственных строительных конгломератов и математических методов планирования эксперимента.

4. Выявлены особенности влияния модификатора – кремнийорганического лака – и наполнителей на основе асбестоцементных отходов на свойства эпоксидных композитов и установлены закономерности изменения усадочных деформаций, демпфирующих свойств, статической и ударной прочности модифицированных эпоксидных композитов в зависимости от структурообразующих факторов. Определены области рецептур составов модифицированных эпоксидных композитов с наилучшим набором свойств.

5. Получены количественные зависимости химической стойкости модифицированных композитов в воде, в водном растворе азотной кислоты от содержания отвердителя, модификатора, вида и количества наполнителя при выдерживании в агрессивных средах в течение 12 месяцев. Выявлены материалы с повышенным химическим сопротивлением, обусловленным особенностями структурообразования материала и технологического процесса изготовления. Отмечены более высокие показатели у материалов на основе ТДОСП, изготовленных методами вибропрессования.

6. Проведены исследования биостойкости модифицированных эпоксидных композитов в стандартной биологической среде. Выявлено, что фунгицидными свойствами обладает состав на основе ВОХП, в то время как состав на основе ТДОСП характеризуется как грибостойкий.

7. Установлены количественные зависимости изменения физико-механических свойств модифицированных эпоксидных композитов при выдерживании в средах, моделирующих продукты метаболизма мицелиальных грибов (водные растворы лимонной и щавелевой кислот, перекиси водорода) и бактерий (водные растворы серной и азотной кислот, аммиака).

8. Определены характерные виды грибов-деструкторов, заселяющих эпоксидные композиты при их выдерживании в условиях влажного климата Черноморского побережья, тропического климата, а также после старения в морской воде в зависимости от рецептурных факторов. Установлено, что наибольшее обрастание вызывают грибы семейства *Moniliaceae*. Полученные данные могут быть полезны при подборе биоцидных добавок, вводимых в полимербетонные смеси.

9. С использованием результатов комплексных экспериментально-теоретических исследований разработаны долговечные защитные материалы на модифицированном эпоксидном связующем с применением наполнителей на основе отходов строительного производства. Установлено, что разработанные материалы обладают высокими физико-техническими показателями. Приведена технология антикоррозионных работ с применением полимерных композиционных материалов на модифицированном эпоксидном связующем. Рекомендованные для защиты покрытий полов и футеровки изделий и оборудования дисперсно-армированные эпоксидные композиционные материалы характеризуются следующими показателями: средняя плотность – 3900 кг/м^3 – 4000 кг/м^3 , предел прочности при сжатии – 125 МПа – 135 МПа , сопро-

тивление ударным нагрузкам – 140–150 МДж/м³. Коэффициент химической и биологической стойкости находится в пределах 0,85–0,95.

10. Дано технико-экономическое обоснование применения модифицированных эпоксидных композитов, отмечены перспективность и эффективность применения покрытий из полимербетонов, составленных с применением техногенных отходов, обеспечивающих повышение долговечности материалов и изделий.

11. Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе Пензенского государственного университета архитектуры и строительства при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Строительство». Применение разработанных композитов позволит увеличить срок службы зданий и сооружений.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

1. Разработанные модифицированные эпоксидные композиты перспективны для использования в качестве защитных покрытий по строительным конструкциям, эксплуатируемым в условиях воздействия водных растворов азотной кислоты, переменной влажности, ультрафиолетового облучения, морского и тропического климата.

2. Установленные в диссертации упруго-прочностные показатели модифицированных эпоксидных композитов могут быть использованы при проектировании деталей и изделий на основе полимерных материалов.

3. Применение в качестве добавочных компонентов в разработанных составах фунгицидных препаратов позволит получить не только грибостойкие, но и фунгицидные составы.

4. Результаты диссертационного исследования расширяют методологические основы в строительном материаловедении и могут использоваться в учебном процессе.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ
ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

**Публикации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Перечнем
ВАК Минобрнауки России:**

1. Худяков, В.А. Высоконаполненные эпоксидные композиты на основе отходов производства / В.А. Худяков, М.А. Гаврилов, В.Л. Хвастунов, Л.В. Левицкая, Н.Г. Лесова // Строительные материалы. – 2007. – № 12 (636). – С. 40–42. (ИФ РИНЦ – 0,841; 0,31/0,06)

2. Худяков, В.А. Оптимизация физико-механических свойств кислотостойких полимерных композитов / В.А. Худяков, Л.В. Левицкая, М.А. Гаврилов, Н.Г. Лесова // Строительные материалы. – 2008. – № 2 (638). – С. 46–47. (ИФ РИНЦ – 0,841; 0,23/0,06)

3. Гаврилов, М.А. Эпоксидные пресс-композиты на основе отходов производства с применением ультрадисперсных модификаторов / М.А. Гаврилов, В.А. Худяков, Н.Г. Лесова, Н.Н. Иванкина // Региональная архитектура и строительство. – 2009. – № 2 (7). – С. 10–16. (ИФ РИНЦ – 0,551; 0,53/0,13)

4. Гаврилов, М.А. Композиционные материалы на основе эпоксидной смолы / М.А. Гаврилов, В.Н. Вернигорова // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – №2 (16). – С. 50–56. (ИФ РИНЦ – 0,551; 0,55/0,27)

5. Гаврилов, М.А. Изучение влияния вида наполнителей на основе асбестосодержащих отходов и их содержания на технологические и механические свойства эпоксидных композитов / М.А. Гаврилов, Д.А. Губанов, В.А. Худяков, В.Т. Ерофеев // Региональная архитектура и строительство. – 2016. – № 2 (27). – С. 33–42. (ИФ РИНЦ – 0,551; 0,47/0,12)

6. Гаврилов, М.А. Химическое сопротивление эпоксидных композитов на основе асбестосодержащих отходов производства / М.А. Гаврилов, В.Т. Ерофеев, В.А. Худяков // Региональная архитектура и строительство. – 2016. – № 3 (28). – С. 32–42. (ИФ РИНЦ – 0,551; 0,34/0,11)

7. Бобрышев, А.Н. Кинетические режимы набухания и растворения композитов / А.Н. Бобрышев, В.Т. Ерофеев, П.В. Воронов, А.А. Бобрышев, М.А. Гаврилов, А.С. Барменков // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 6 (140). – С. 29–35. (ИФ РИНЦ – 0,512; 0,32/0,05)

8. Гаврилов, М.А. Ударная прочность эпоксидных композитов на основе отходов производства / М.А. Гаврилов, В.Т. Ерофеев, В.А. Худяков // Региональная архитектура и строительство. – 2017. – № 1 (30). – С. 12–16. (ИФ РИНЦ – 0,551; 0,14/0,05)

9. Гаврилов, М.А. Пластично-вязкие свойства модифицированных эпоксидных композитов / М.А. Гаврилов, В.Т. Ерофеев, В.А. Худяков // Региональная архитектура и строительство. – 2017. – № 3 (32). – С. 5–10. (ИФ РИНЦ – 0,551; 0,36/0,12)

10. Гаврилов, М.А. Исследование видового разнообразия грибов-литобионтов, выделенных с образцов модифицированных эпоксидных композитов в условиях морского климата / М.А. Гаврилов, В.Т. Ерофеев, В.А. Худяков // Региональная архитектура и строительство. – 2018. – № 1 (34). – С. 55–59. (ИФ РИНЦ – 0,551; 0,29/0,09)

11. Гаврилов, М.А. Демпфирующие свойства модифицированных эпоксидных композитов / М.А. Гаврилов, В.Т. Ерофеев, В.А. Мирский // Региональная архитектура и строительство. – 2018. – № 1 (34). – С. 59–63. (ИФ РИНЦ – 0,551; 0,27/0,09)

12. Гаврилов, М.А. Обрастание мицелиальными грибами образцов модифицированных эпоксидных композитов в натуральных условиях / М.А. Гаврилов, В.Ф. Смирнов, В.Т. Ерофеев // Региональная архитектура и строительство. – 2018. – № 3 (36). – С. 17–22. (ИФ РИНЦ – 0,551; 0,49/0,16)

13. Гаврилов, М.А. Технология изготовления полимербетонов методами литьевого формования, прессования и вибропрессования / М.А. Гаврилов // БСТ: Бюллетень строительной техники. – 2019. – №3 (1015). – С. 48–50. (ИФ РИНЦ – 0,311; 0,39/0,39)

Публикации в изданиях, входящих в международную реферативную базу данных и систем цитирования SCOPUS:

14. Gavrilov, M.A. Rheological Properties of Asbestos Waste Filler-based Epoxy Composite Materials / M.A. Gavrilov, O.V. Tarakanov // Key Engineering Materials. – 2017. – Vol. 737. – P. 231–235. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.737.231.

15. Gavrilov, M.A. On Technological Properties of Modified Epoxy Composites / M.A. Gavrilov // Materials of International Conference on Construction, Architecture and Technosphere Safety ICCATS 2017. – 2017. – С. 012009. DOI:10.1088/1757-899X/262/1/012009.

Публикации в других изданиях:

16. Gavrilov, M.A. Impact Strength of Modified Epoxy Composites / M.A. Gavrilov // PONTE International Journal of Sciences and Research. – 2017. – Vol. 73. – No. 4. – P. 60–64.

17. Гаврилов, М.А. Стойкость эпоксидных композитов в модельной среде бактерий / М.А. Гаврилов, В.А. Худяков, Д.А. Губанов, А.В. Лазарев, С.В. Казначеев // Материалы XV Международной научно-технической конференции. – Саранск, изд-во Мордов. ун-та, 26–28 декабря 2016 года. – 2017. – Саранск, 2017. – С. 354–361.

18. Гаврилов, М.А. Стойкость эпоксидных композитов в модельной среде мицелиальных грибов / М.А. Гаврилов, В.А. Худяков, Д.А. Губанов, А.В. Лазарев, С.В. Казначеев // Материалы XV Международной научно-технической конференции. – Саранск, изд-во Мордов. ун-та, 26–28 декабря 2016 года. – Саранск, 2017. – С. 361–367.

19. Гаврилов, М.А. Влияние бинарного наполнителя на управление свойствами пресскомпозиции особой плотной структуры / М.А. Гаврилов, В.А. Худяков, Е.О. Холдеева // В сборнике: Современные информационные технологии в управлении качеством. Сборник статей III Международной научно-прикладной конференции. – Пенза, изд-во ПГТУ, – 28–31 октября 2013 года. – Пенза. – 2014. – С. 53–57.

20. Ерофеев, В.Т. Анализ видового состава микроорганизмов на поверхности образцов из эпоксидных композитов после экспозиции в климатических условиях морского побережья и старения в морской воде / В.Т. Ерофеев, Д.А. Губанов, М.А. Гаврилов, Е.А. Захарова, В.В. Ушкина // В сборнике: Актуальные вопросы архитектуры и строительства. Материалы 15 международной научно-технической конференции. – Саранск, изд-во Мордов. ун-та, – 26–28 декабря 2016 года. – 2017. – С. 367–372.

21. Ерофеев, В.Т. Стойкость эпоксидных композитов в условиях воздействия модельной среды мицелиальных грибов / В.Т. Ерофеев, А.В. Лазарев, С.В. Казначеев, М.А. Гаврилов // В сборнике: Актуальные вопросы архитектуры и строительства. Материалы 13 Международной научно-технической конференции. – Саранск, изд-во Мордов. ун-та, 26–28 декабря 2013 года. – Саранск. – 2014. – С. 68–74.

22. Лазарев, А.В. Изменение массосодержания эпоксидных композитов при экспозиции в условиях воздействия модельной среды мицелиальных грибов / В.А. Лазарев, С.В. Казначеев, В.Т. Ерофеев, М.А. Гаврилов // В сборнике: Актуальные проблемы архитектуры и строительства. Материалы 13 Международной научно-технической конференции. – Саранск, изд-во Мордов. ун-та, 26–28 декабря 2013 года. – Саранск. – 2014. – С. 95–100.

Патенты на изобретения:

Пат. 2626357 Российская Федерация, МПК, C08L63/00, C08K3/40, C08K5/13, C04B26/14. Полимерное связующее для изготовления полимербетона / В.Т. Ерофеев, А.В. Лазарев, А.Д. Богатов [и др.]; заявитель и патентообладатель федеральное государственное учреждение высшего профессионального образования «Мордовский государ-

ственный университет им. Н.П. Огарева». – № 2016100562; заявл. 11.06.2016, опубл. 26.07.2017, бюл. № 20.

Пат. 2630492 Российская Федерация, МПК, С04В41/48, С04В26/14, С04В111/20. Полимерраствор для получения антикоррозионного покрытия строительных конструкций, работающих в агрессивных средах / В.Т. Ерофеев, А.В. Лазарев, А.Д. Богатов [и др.]; заявитель и патентообладатель федеральное государственное учреждение высшего профессионального образования «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева». – № 2016100562; заявл. 11.01.2016, опубл. 11.09.2017, бюл. № 26.

ГАВРИЛОВ Михаил Александрович

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И
ХИМИКО-БИОЛОГИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ
ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Подписано в печать 25.04.2019. Формат 60×84 1/16
Бумага офсетная. Печать цифровая.
Объем 1,6 п.л. Заказ № 82. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии печатного дома «Инженер»
440000, г. Пенза, ул. Пушкина, дом 7