

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
АРХИТЕКТУРЫ И СТРОИТЕЛЬСТВА»

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

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук



Научный руководитель:
академик РААСН,
д-р техн. наук, профессор
Ерофеев В.Т.

ПЕНЗА 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, СОСТАВЫ, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЭПОКСИДНЫХ И ДРУГИХ СВЯЗУЮЩИХ	15
1.1 Структурообразование полимерных композиционных материалов.....	15
1.2 Составы и свойства композиционных строительных материалов...	26
1.3 Технология изготовления и применение полимерных композиционных материалов.....	49
1.4 Заключение по обзору литературы и выбор направления исследований.....	61
2 ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	64
2.1 Цель и задачи исследований.....	64
2.2 Применяемые материалы и их характеристики.....	65
2.3 Технология изготовления экспериментальных образцов.....	69
2.4 Методы исследования и аппаратура.....	71
2.5 Методы математического планирования эксперимента и статистическая обработка результатов.....	79
2.6 Выводы по главе 2.....	80
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СОЗДАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ С УЛУЧШЕННОЙ СТРУКТУРОЙ И ПОВЫШЕННЫМИ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ	81
3.1 Теоретическое обоснование получения материалов с улучшенными упруго-прочностными свойствами.....	81
3.2 Исследование компонентов эпоксидных композитов методом ИК-спектроскопии.....	89
3.3 Исследование процессов структурообразования эпоксидных композитов.....	94

3.4 Исследование влияния компонентов на степень отверждения эпоксидных компонентов.....	105
3.5 Технология получения и разработка аналитико-графического спо- соба определения составов эпоксидных композиций.....	110
3.6 Выводы по главе 3.....	122
4 ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ.....	125
4.1 Плотность эпоксидных композитов.....	125
4.2 Прочность и жесткость эпоксидных композитов при статическом нагружении.....	128
4.3 Демпфирующие свойства эпоксидных композитов, наполненных отходами производства.....	132
4.4 Ударная прочность эпоксидных композитов.....	135
4.5 Усадочные деформации модифицированных эпоксидных компо- зитов.....	137
4.6 Теплофизические свойства модифицированных эпоксидных ком- позитов.....	143
4.7 Выводы по главе 4.....	145
5 ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ И КЛИМАТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ.....	148
5.1 Кинетические зависимости набухания и растворения в компози- тах.....	148
5.2 Кинетические зависимости изменения прочности и долговечности в композитах под влиянием агрессивных сред.....	153
5.3 Экспериментальное исследование химической стойкости компо- зитов с модифицирующими добавками.....	158
5.4 Экспериментальное исследование климатической стойкости ком- позитов с модифицирующими добавками.....	168
5.5 Выводы по главе 5.....	173
6 БИОЛОГИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ.....	175
6.1 Оценка грибостойкости и фунгицидности композитов.....	175

6.2 Анализ видового состава микроорганизмов на поверхности образцов эпоксидных композитов после экспозиции в климатических условиях морского побережья и старения в морской воде.....	177
6.3 Исследование стойкости эпоксидных композитов в модельной среде мицелиальных грибов.....	185
6.4 Стойкость эпоксидных композитов в модельной среде бактерий.....	197
6.5 Выводы по главе 6.....	211
7 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ОПЫТНОЕ ВНЕДРЕНИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ.....	213
7.1 Исследование вязкости модифицированного эпоксидного связующего.....	213
7.2 Исследование смачивания наполнителей полимерным связующим.....	215
7.3 Изучение влияния степени наполнения и ПАВ на реологические свойства эпоксидных композиций.....	219
7.4 Технологическая схема изготовления изделий из коррозионно-стойких эпоксидных композитов.....	223
7.5 Промышленное внедрение коррозионно-защитных эпоксидных композитов.....	228
7.6 Технико-экономическая эффективность применения эпоксидных композитов.....	231
7.7 Выводы по главе 7.....	233
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	234
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	238
Приложение А. СМЕТНАЯ ДОКУМЕНТАЦИЯ.....	261
Приложение Б. АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ.....	266
Приложение В. ДИПЛОМ, ПАТЕНТЫ.....	270

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

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 их использовать 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.

Связь работы с научными программами фундаментально-ориентированных и прикладных исследований

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 процес-

сов 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 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 долговечности 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 асбесто-содержащих 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 (полисилоксаном) 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 пресскомпозитов 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 матери-

алы 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

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 полимерных 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 сре-

дах, 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, конструкций, 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, 2017 г.), XVI 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.

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Технологии строительных материалов и деревообработки» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства в соответствии с паспортом специальности 05.23.05 – «Строительные материалы и изделия», п. 1 «Разработка теоретических основ получения различных строительных материалов с заданным комплексом эксплуатационных свойств»; п. 4 «Разработка методов прогнозирования и оценки стойкости строительных изделий и конструкций в заданных условиях эксплуатации»; п. 5 «Разработка методов повышения стойкости строительных изделий и конструкций в суровых условиях эксплуатации»; п. 6 «Создание теоретических основ получения строительных композитов гидратационного твердения и композиционных вяжущих веществ и бетонов» и п. 13 «Создание материалов для специальных конструкций и сооружений с учетом их специфических требований».

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.

1 СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, СОСТАВЫ, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЭПОКСИДНЫХ И ДРУГИХ СВЯЗУЮЩИХ

1.1 Структурообразование полимерных композиционных материалов

Непрерывно возрастающие требования к уровню физико-технических свойств строительных материалов вызывают необходимость создания их новых образцов с комплексом улучшенных показателей. В последнее время наибольшее внимание во всем мире уделяется композиционным материалам, находящим широкое применение в строительстве, машино-, самолето- и ракетостроении, химической промышленности и т. д. [1, 5, 8, 12, 26, 43, 104]. Независимо от области исследования ученые относят к композиционным любой материал с гетерогенной (состоящей из двух или более фаз) структурой [12, 18].

Гетерофазные системы, составляющие фазы которых взаимодействуют друг с другом только по межфазной границе, принято называть композиционными материалами (КМ). В современном представлении подобные материалы представляют собой достаточно сложную иерархическую систему, которая формируется в результате физико-химических взаимодействий между исходными компонентами. Следует учесть, что свойства композиционных материалов не находятся в зависимости от свойств структурообразующих компонентов и определяются во многом структурой образующегося КМ [180, 183]. Данное определение не отражает возможности изготовления КМ на основе различных связующих (полимерных, битумных, цементных, серных и т.д.) с включением различных видов и различного количества дисперсных фаз (порошков, волокон и т. д.). Главным фактором, характеризующим общность определения, являются общие закономерности структурообразования КМ [144].

Обобщение закономерностей структурообразования КСМ различных видов на феноменологическом уровне выполнено И. А. Рыбьевым [164]. Дальнейшее

развитие эта теория, в соответствии с которой композиционные материалы представляются полиструктурными, т. е. составленными из многих структур, прорастающих одна в другую по принципу «структура в структуре» или «композит в композите», получила в работах В.И. Соломатова и его учеников [176–195].

При проектировании состава полимерных композитных материалов (ПКМ) необходимо учитывать, что гетерофазность состава является необходимым признаком композиционного материала: новый материал имеет более сложную структуру при условии сохранения исходными компонентами их индивидуальных свойств. Структура ПКМ образована полимерной матрицей, представляющей непрерывную фазу, и одной или несколькими дисперсными фазами; вид и число последних определяют вид ПКМ. В работе [177] дана следующая классификация ПКМ в зависимости от числа и вида дисперсных фаз:

- дисперсно-наполненные ПКМ (в матрице распределены дисперсные частицы различной природы – мел, тальк, аэросил и т. д.);
- дисперсно-армированные ПКМ (в матрице распределены органические или неорганические волокна сравнительно небольшого размера);
- армированные ПКМ (в матрице распределены ориентированные непрерывные волокна различной природы);
- «гибридные» связующие (смеси полимеров, неспособных к взаимному растворению, образующие при отверждении пару взаимопроникающих сеток).

В зависимости от требований к проектируемому материалу может оказаться целесообразным сочетание признаков нескольких групп.

В целом конструирование КМ, то есть создание материала с заданными свойствами, имеет задачей формирование в материале системы силовых связей и контактов структурных элементов, пространственное размещение этих элементов и связей в объеме КМ [184]. Для решения задачи конструирования КМ необходимо выделить несколько подзадач. Во-первых, необходимо выбрать матричный материал – полимерное связующее и способы его модификации. Во-вторых, необходимо задаться выбором вида и дисперсности наполнителя для обеспечения необ-

ходимых физико-механических характеристик полимерного компаунда. В-третьих, выбирается наполнитель, исходя из его вида и гранулометрического состава; выбором наполнителя обеспечиваются необходимые прочностные, деформативные и специальные характеристики ПКМ. В-четвертых, определяются оптимальные технологические параметры формования и отверждения ПКМ.

В зависимости от строения матричные материалы (ММ) подразделяют на линейные (термопластичные), образованные не связанными между собой макромолекулами, и сетчатые (термореактивные), макромолекулы которых, в свою очередь, образуют неправильную или регулярную сетку. Линейные полимеры с малой молекулярной массой характеризуются неудовлетворительными физико-механическими характеристиками. Повысить данные характеристики возможно, но за счет усложнения технологического процесса переработки ММ. В связи с этим наиболее перспективными связующими считаются сетчатые ММ.

Образование сетчатых полимеров происходит в результате реакции поликонденсации (полиприсоединения). Данная реакция заключается во взаимодействии мономеров или олигомеров (низкомолекулярных жидких полимеров) со сшивающими агентами (отвердителями), в результате чего смесь переходит в неплавкое и нерастворимое состояние. Полученная сетка имеет пространственное строение и носит название трехмерного полимера [114, 116]. После завершения реакции поликонденсации структура полимера остается неизменной.

При поликонденсации имеет место процесс активного выделения побочных веществ; в результате значения усадочных деформаций возрастают [90, 98]. Поликонденсация в блоке сопровождается значительным увеличением пористости. В ходе реакции полиприсоединения выделения низкомолекулярных побочных веществ не происходит. Так как процесс полиприсоединения сопровождается меньшими по значению значениями усадочных деформаций, использование связующих, отверждаемых по данному механизму, предпочтительнее, так как позволяет получить менее дефектный материал.

Исходный олигомер, как и всякая полярная жидкость, характеризуется наличием упорядоченных областей – ассоциатов, являющихся результатом физического взаимодействия отдельных молекул вследствие теплового движения. Ассоциаты в эпоксидных и других, подобных им, олигомерах имеют форму глобул и фиксируются при отверждении системы. Многочисленные экспериментальные исследования [6, 23] показали, что все попытки изменения характера структуры за счет широкого варьирования химического строения исходных олигомеров и отвердителей, а также изменения условий структурообразования или воздействия на отвержденный полимер различных физических полей не приводили к существенному изменению надмолекулярной структуры сетчатого полимера. Во всех случаях она оставалась глобулярной, изменялись только размер и объемная доля надмолекулярных образований.

Таким образом, пространственно-сшитые полимеры можно рассматривать как густосетчатые агрегаты (микрогели, микрозерна, глобулы), распределенные в редкосетчатой матрице. Последняя является более дефектной и менее прочной фазой полимерного материала из-за содержания большого количества низкомолекулярных фракций. Содержанием и свойствами матрицы определяются основные эксплуатационные характеристики эпоксидных композитных материалов (ЭКМ) [53, 77].

В работе [101] поэтапно рассматривается процесс изменения структуры эпоксидного олигомера при отверждении. Показано, что процесс сшивания проходит через стадию образования отдельных пространственно-сшитых частиц, число которых растет, однако они не связаны друг с другом. Смола термопластична, способна к плавлению и растворению. В точке гелеобразования, по достижении некоторой критической концентрации глобулы соединяются между собой сеткой химических и физических связей, образуя так называемую матрицу. Последняя имеет относительно низкую молекулярную массу. На последней стадии процесса отверждения растет число химических сшивок как внутри глобул, так и между ними.

Следует отметить, что процесс сшивания после гелеобразования проходит в условиях ограниченной молекулярной поверхности. Поэтому в полностью отвержденном полимере наряду с гель-фракцией всегда присутствует золь-фракция, представляющая собой низкомолекулярные растворимые вещества.

В настоящее время общепринято, что строение неоднородных гетерогенных систем описывается их структурными уровнями. В вопросах наполнения сетчатых полимеров в композитах преимущественно строительного назначения ведущая роль принадлежит школе проф. В. И. Соломатова [176–195]. Эта единая система научных представлений о закономерностях структурообразования и свойствах композиционных материалов получила название полиструктурной теории [177].

Вопросы направленного регулирования свойств ПКМ решаются для их отдельных структурных уровней, выделение которых основано на характере доминирующего взаимодействия в системе. Выделено три структурных уровня: микроструктура полимерного компаунда, мезоструктура растворной части и макроструктура полимербетона [181, 184]. Микроструктура компаунда образуется при совмещении матричного материала и тонкодисперсного наполнителя (возможно, в присутствии добавок – пластификаторов, модификаторов или аппретов). Мезоструктура полимерраствора получается при совмещении полимерного компаунда и мелкого заполнителя. Макроструктура же полимербетона образуется при совмещении полимерраствора и крупного заполнителя.

В результате КМ представляют собой иерархическое объединение структур от низшего к высшему уровню. Структура и свойства КМ определяются процессами, происходящими при взаимодействиях внутри каждого отдельного уровня и между различными уровнями [192].

Многие авторы выделяют только структурные уровни компаунда и полимербетона, так как набор основных структурообразующих факторов для мезо- и макроструктур практически полностью одинаков [199, 213, 227].

Разделение дисперсных фаз на наполнители и заполнители имеет основной различие в характере доминирующих явлений на межфазной границе и не определяется однозначно размерами частиц, хотя и связано с ними [39, 43, 77].

Переход границы сопровождается качественными изменениями, выражающимися в преобладании поверхностных и капиллярных явлений над гравитационными. В качестве характерных признаков наполнителей, полученных традиционными методами измельчения, часто указываются отсутствие внутренних пор и постоянство пустотности при виброуплотнении [74].

В работе [76] в качестве основного отличия заполнителей от тонкодисперсных наполнителей принимается создание заполнителями в твердеющей матрице собственных полей деформаций и напряжений. Следует подчеркнуть, что как в первом, так и во втором случае размер частиц не является критерием, на основании которого производится разграничение. Для наполнителей определяющими являются поверхностные характеристики, для заполнителей – прочность и плотность упаковки [91].

Необходимо отметить следующее. Совместное действие основных структурообразующих факторов не может быть представлено простым суммированием парциальных влияний [99].

Минеральные наполнители, не претерпевая в КМ физико-химических изменений, в то же время приводят к возникновению в КМ внутреннего ван-дерваальсова поля, вызывающего упорядочение структуры матрицы в зоне действия поверхностного потенциала частиц [102].

На переход полимерной матрицы в состояние тонких пленок (образование т. н. пленочной фазы) под влиянием ориентирующего действия наполнителя было указано в работах академика П. А. Ребиндера. Изменению свойств матрицы вблизи поверхности наполнителя способствуют силовые поля, действующие на коротких расстояниях (около 2 нм) [161].

В настоящее время признано, что поверхность межфазного раздела в полимерном компаунде представляет собой не резкую границу, а промежуточную фа-

зу. Область матрицы, примыкающая к поверхности раздела фаз, значительно отличается по свойствам от полимера в блоке. В работе [160] подчеркивается ориентационная структурированность, приобретаемая кинетическими единицами вяжущего в поле сил активных центров поверхности дисперсных частиц.

Основные явления, приводящие к образованию промежуточной фазы: затекание прилегающих слоев матричного материала в поры наполнителя; изменение состава связующего на поверхности раздела в результате селективной адсорбции одного из компонентов (в частности, сшивающего агента); влияние наполнителя на отверждение ММ; наличие аппретов на поверхности наполнителя; эффекты упорядочения [160].

В работе [163] выделены три группы факторов, определяющих изменение структуры и свойств сетчатого полимера в граничных слоях под влиянием твердой поверхности наполнителя.

1. Энтропийный фактор, состоящий в геометрическом ограничении конформации цепей полимера. Независимо от химической природы наполнителя энтропийный фактор ограничивает сегментальную и облегчает групповую подвижность, снижает плотность упаковки. Данный фактор проявляется при любой температуре, убывая вместе с ее ростом и удалением от границы раздела. Вызывает уменьшение плотности, увеличение проницаемости, модуля упругости, температуры стеклования и термостойкости КМ.

2. Энергетический (адсорбционный) фактор, связанный с величиной межмолекулярных сил на границе раздела. Энергетический фактор зависит от природы наполнителя, возрастая вместе с увеличением его поверхностной энергии. Данный фактор ограничивает сегментальную и групповую подвижность, вызывая уплотнение и ориентацию цепей в адсорбционном слое. Проявляется снижением проницаемости, увеличением плотности, прочности, модуля упругости, температуры стеклования и термостойкости КМ. Вклад адсорбционного фактора уменьшается с увеличением температуры, снижаясь до предельного значения при температуре стеклования.

3. Химический фактор, связанный со снижением степени отверждения в тонких адсорбционных слоях под влиянием поверхности наполнителя. Вызывает увеличение проницаемости, уменьшение плотности, прочности, модуля упругости, температуры стеклования и термостойкости КМ. Вклад химического фактора становится определяющим при высоких степенях наполнения и определяется предысторией адсорбционного взаимодействия наполнителя со связующим (замедление реакции за счет блокирования функциональных групп при адсорбции олигомера; изменение кинетических условий реакции за счет селективной адсорбции; катализ или ингибирование реакции функциональными группами наполнителя).

Совместное действие указанных факторов межфазного взаимодействия приводит к структурной неоднородности граничных слоев и экстремальным зависимостям свойств наполненных систем. Суммарный эффект определяется типом связующего, механизмом отверждения, адсорбционной активностью и дисперсностью наполнителя [161].

В последнее время исследования структурообразования композитов позволили по-новому взглянуть на эффект усиления наполнителем полимера [111, 176, 173, 163, 44, 47]. Представления об оптимальной структуре как среде с равномерно распределенным дисперсным наполнителем, покрытым ориентированными пленками, не в полной мере объясняет упрочнение композитов, тем более что практически равномерного распределения частиц наполнителя достичь невозможно. Как уже было сказано выше, композиционный строительный материал представляется полиструктурным, составленным из многих структур, переходящих и проникающих одна в другую по принципу "структура в структуре". Для решения инженерных задач достаточно рассматривать структуру композиционных материалов на двух уровнях: микроструктуры, присущей связующим, и макроструктуры, характерной для композита в целом [41, 76, 91]. Свойства микроструктуры определяются процессами, протекающими в контактной зоне жидкой и твердой фаз, то есть зависят от природы наполнителя или физико-химической ак-

тивности его поверхности, количества и дисперсности наполнителя. Макроструктура образуются при совмещении связующего с наполнителем средних и крупных фракций песка, щебня. Эксплуатационные свойства композитов определяются свойствами и соотношением микро- и макроструктуры, причем микроструктура играет решающую роль в процессе структурообразования. Такое разделение полиструктуры достаточно для практической технологии и отражает объективные закономерности структурообразования и формирования свойств композитов [39].

Степень наполнения определяет количество реагирующих функциональных групп эпоксидного олигомера. На примере эпоксидных композитов (ЭК), наполненных молотым и рядовым кварцевым песком, портландцементом [76, 81] рассматривается влияние степени наполнения на прочностные свойства: предел прочности при сжатии, предел прочности при изгибе и ударную циклическую прочность. Отмечается, что характер изменения прочности при варьировании степени наполнения идентичен для различных образцов, что свидетельствует о едином физическом механизме этих изменений. Основными параметрами, влияющими на прочность и характеристики микроструктуры является величина общей площади поверхности частиц наполнителя и среднее значение расстояния между смежными частицами. Эти параметры непосредственно связаны между собой и оказывают на прочность как совместное, так и самостоятельное действие [82]. Изменение площади поверхности наполнителя в основном влияет на адгезионную прочность, а расстояние между частицами на когезионную прочность полимерной матрицы. Увеличение концентрации наполнителя приводит к повышению степени сшивания микроструктуры композита и появлению преднапряженных мостиков молекулярных цепочек матрицы между смежными частицами. При значительном повышении степени отверждения за счет дефицита связующего происходит разрыв межмолекулярных цепочек, что приводит к разупрочнению композита [84]. Различия в состоянии микроструктуры проявляются в характере разрушения ЭК при изменении концентрации наполнителя. Малонаполненные ЭК более склонны к вязкому разрушению, тогда как высоконаполненные – к хрупкому. Метаста-

бильное состояние является переходным и разрушение ЭК при этом не имеет ярко выраженного характера. В зоне метастабильных состояний усиливающее действие наполнителя на ЭК максимально [84].

Существенное влияние на микроструктуру ЭК оказывает дисперсность наполнителя. Количественная оценка влияния дисперсности наполнителя на свойства композитов дается в многочисленных работах [160, 205, 220]. При исследовании прочностных характеристик эпоксидных полимеррастворов выявлена оптимальная удельная поверхность для кварцевого песка 0,12–0,23 м²/г. Дальнейшее увеличение дисперсности наполнителя хотя и приводит к некоторому улучшению свойств, но экономически себя не оправдывает, так как резко возрастают затраты на помол и приготовление композита. Кроме того, высокодисперсные наполнители агрегируются, что приводит к технологическим трудностям, а также к снижению физико-механических свойств ЭК.

Отмечается [20], что главной величиной, оказывающей непосредственное влияние на прочность ЭК при изменении дисперсности кварцевого песка, является доля удельной поверхности, приходящаяся на одну частицу. Адгезионно-когезионный характер разрушения ЭК свидетельствует о разрыве у поверхности частиц песка адгезионного слоя, переходящем в структуру полимерной матрицы. Изменением дисперсности наполнителя можно регулировать величину общей площади поверхности его частиц и расстояние между частицами. Таким образом, оптимальное распределение частиц в объеме ЭК и переход его структуры в метастабильное состояние могут быть достигнуты изменением как дисперсности наполнителя, так и степени наполнения. Увеличение удельной поверхности кварцевого наполнителя до 0,5–1,0 м²/г обеспечивает резкое возрастание прочности. Дальнейшее увеличение дисперсности до удельной поверхности 5 м²/г и 10 м²/г мало влияет на упрочнение системы [28].

Влияние на микроструктуру количества наполнителя и адсорбционных свойств его поверхности подтверждают исследования ИК спектров эпоксидных

композиций. При изменении количества и марки белой сажи, используемой для наполнения ЭК, изменяются кинетика отверждения и структура композитов [30].

Параметры микроструктуры ЭК зависят и от типа эпоксидной смолы и отвердителя. Особенно это важно для кварцесодержащих наполнителей, так как увеличение эпоксигрупп в молекуле связующего (при замене ЭД-16 на ЭД-20) усиливает взаимодействие эпоксидной смолы и наполнителя (стекла, кварца) за счет образования как водородных и ориентационных связей, так и ковалентных между гидроксильными группами поверхности кремнезема и эпоксигруппами [126].

Влияние наполнителя на микроструктуру связано с кластерообразованием в ЭК. Зерна наполнителя за счет стремления системы к уменьшению поверхностной энергии агрегируются в кластеры, которые существуют в композите наряду с неагрегированными частицами [181, 214]. Метастабильное состояние системы, обеспечивающее максимальное насыщение структуры кластерами, приводит к наибольшему ее упрочнению. Формирование макроструктуры определяется: объемной долей полимерного связующего и наполнителя и упаковкой последнего, соотношением их прочностных и деформационных свойств, а также интенсивностью взаимодействия между связующим и наполнителем [214].

При сплошном заполнении объема, когда отдельные зерна наполнителей касаются друг друга, дальнейшее уменьшение пустотности (а следовательно, и сокращение расхода связующего в объеме) возможно лишь за счет размещения в пустотах предыдущей фракции зерен меньших размеров. Такое уплотнение структуры особенно эффективно при прерывистой гранулометрии наполнителей и сопровождается заметным упрочнением композитов. Практически эффект упрочнения реализуется в смесях с 4–5 фракциями. При увеличении их количества требуемое распределение зерен наполнителей в плотных смесях затруднительно и прочность уменьшается. Данного недостатка можно избежать при формировании композитов по каркасной технологии [82, 83]. По данной технологии формирование структуры осуществляется в два этапа: на первом осуществляется склеивание

зерен крупного заполнителя оптимального гранулометрического состава друг с другом; на втором – заполнение пустот каркаса растворной составляющей.

1.2 Составы и свойства композиционных строительных материалов

Очевидно, что основным компонентом композиционных материалов является связующее вещество, которое под воздействием отверждающих систем или воды переходит из жидкого или тестообразного состояния в твердое. Для изготовления КСМ используется большая группа неорганических и органических связующих, выбираемых с учетом условий эксплуатации и требований к изделиям. Наибольшее применение находят материалы на основе цементных, гипсовых, известковых, битумных и полимерных связующих. В некоторых областях строительства перспективны композиты на основе жидкого стекла, магнизиальных и серных связующих.

Интенсификация строительства сопровождается непрерывными поисками более совершенных КСМ. Примером таких поисков могут служить работы последних лет по улучшению свойств бетонов с помощью полимеров. Их изготавливают на полимерных связующих в смеси с химически стойкими наполнителями и заполнителями без участия минеральных вяжущих. По виду связующего различают фенолформальдегидные, фурановые, полиэфирные, эпоксидные, карбамидные, полиуретановые, ацетоноформальдегидные, полиметилметакрилатный, полиэтиленовый и другие полимербетоны, а также многочисленные разновидности композитов на модифицированных и совмещенных смолах [12, 37, 54, 109].

Свойства ПКМ, основанные на особенностях их агрегатных, фазовых и релаксационных состояний, делают их практически универсальными конструкционными материалами. ПКМ во многих случаях не требуют трудоемких отделочных работ, не нуждаются в защите на открытом воздухе [110, 123]. Конструкции на основе ПКМ имеют высокую эффективность и надежность при эксплуатации, что способствует их широкому распространению в строительстве. ПКМ исполь-

зуются для изготовления антикоррозионных покрытий, труб, коллекторов, электролизных и травильных ванн, емкостей для хранения агрессивных жидкостей и т.д. [117].

В настоящее время считается, что композиционные материалы на основе полимерных связующих (полимерные композиционные материалы, или ПКМ) имеют широкие возможности для оптимизации их свойств. Подобные материалы обладают целым рядом ценных эксплуатационных показателей, что позволяет применять ПКМ в различных областях производства, в которых ранее применялись природные каменные материалы, металлокерамика и специальные сплавы [1, 2, 3, 112, 111]. Применение ПКМ позволяет упростить задачу проектирования рациональных материалов для защиты конструкций и сооружений от воздействия различных агрессивных сред.

Задача придания ПКМ улучшенных физико-механических и специальных свойств решается в первую очередь путем подбора материала вяжущего и заполнителя для дисперсно-армированных ПКМ.

Требования к матричным материалам в отношении достаточной прочности и необходимого модуля упругости, адгезии к частицам наполнителя предъявляются независимо от области применения. Специальные требования к связующим – необходимый уровень вязкости, термо-, огне- и атмосферостойкости, химической стойкости – определяются технологией изготовления и областью применения ПКМ.

Характерные взаимосвязи свойств ПКМ и свойств матричных материалов приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Взаимосвязь свойств ПКМ со свойствами матричного материала

Свойства ПКМ	Свойства полимерной матрицы
1	2
Теплостойкость	Высокая температура стеклования
Водо- и атмосферостойкость	Низкое водопоглощение, слабое изменение свойств при водопоглощении

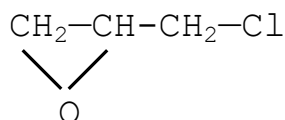
Окончание таблицы 1.1

1	2
Прочность при осевом растяжении	Высокая ударная вязкость, оптимальная адгезия к армирующему материалу
Прочность при осевом сжатии	Высокая ударная вязкость, высокий модуль упругости и предел прочности при осевом сжатии, оптимальная адгезия к наполнителю и армирующему материалу
Трансверсальная прочность	Высокая адгезия к наполнителю, оптимальное значение модуля упругости
Ударная вязкость	Высокая ударная вязкость, оптимальная адгезия
Технологичность	Низкая вязкость, высокая жизнеспособность композиций, нетоксичность, невысокая температура отверждения

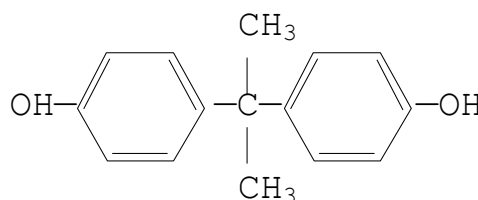
Приведенные в таблице 1.1 свойства образуют три группы:

- прочность, жесткость, теплостойкость;
- пластичность, ударная вязкость;
- технологические свойства.

В настоящее время среди различных синтетических связующих более широкое применение находят эпоксидные смолы. Наиболее широко используемыми в промышленности являются диановые эпоксидные смолы, синтезируемые конденсацией эпихлоргидрина (3-хлор-1,2-эпоксипропана)



с дигидроксидифенилпропаном (2,2-бис-(п-гидроксифенилом))



На основе этих веществ получены следующие марки отечественных смол: ЭД-24, ЭД-24Н, ЭД-22, ЭД-20, ЭД-16, ЭД-16Р, ЭД-14, ЭД-14Д, ЭД-НСП, ЭД-

20СП, ЭД-10, ЭД-8. За рубежом наиболее распространены торговые марки: аральдит, эпикот, эпон, эполак, хайсол, нурекс, сумикон, унокс [226, 227].

Молекулярная масса эпоксидно-диановых смол находится в пределах 350–3500. Кроме самостоятельного применения, диановые эпоксидные смолы используются для модификации других типов связующих (полиамидных, карбамидных, полиэфирных) [6, 22, 113].

Эпоксидные олигомеры относятся к классу простых эфиров с боковыми гидроксильными и концевыми эпоксидными группами [116]. Установлено, что эпоксидные группы определяют химическую стойкость, прочность и высокотемпературные характеристики отвержденного полимера, а гидроксильные группы являются адгезионно-реакционноспособными [123, 134]. Содержание эпоксидных групп – 2–2,5 %, гидроксильных – 6,8–0,1 % по массе. При этом по мере роста молекулярной массы концентрация эпоксигрупп снижается, а гидроксигрупп – увеличивается; смола переходит из жидкого агрегатного состояния в твердое с температурой размягчения 85–100 °С.

Неотвержденные диановые эпоксидные смолы представляют собой термопластичные продукты (для молекулярных масс менее 800 – вязкие жидкости, более 800 – твердые хрупкие вещества), имеющие цвет от желтого до бронзового и консистенцию от вязкой жидкости до твердого хрупкого вещества. Плотность эпоксидных смол колеблется в пределах 1150–1210 кг/м³. Они растворимы в ацетоне, бензоле, толуоле, этилацетате, метилэтилкетоне, диоксане, их смесях со спиртами и других органических растворителях.

При разработке ЭКМ необходимо учитывать современные требования повышенной экологической безопасности при производстве таких материалов. Результаты проведенных исследований указывают на низкую токсичность продуктов отверждения эпоксидных смол. Данный фактор представляется определяющим при оценке экологичности процесса производства ПКМ на базе эпоксидно-диановых смол.

По мнению большинства авторов, полимеры на основе эпоксисоединений обладают следующими основными достоинствами [139, 145]:

- высокая адгезия к различным материалам;
- пластичность и морозостойкость;
- отверждение без выделения побочных продуктов и, как следствие, незначительная усадка;
- высокая химическая стойкость (ЭКМ стойки к воздействию многих кислот, щелочей и органических растворителей);
- достаточная теплостойкость;
- хорошие диэлектрические свойства;
- возможность регулирования свойств полимеров при помощи выбора отвердителя.

Среди всех терморезистивных смол (за исключением полиамидных) эпоксидные обладают наиболее низким коэффициентом линейного термического расширения, что облегчает их совмещение с минеральными наполнителями [144, 156].

К настоящему времени основные закономерности связи химической структуры и процесса отверждения с конечными физико-механическими свойствами ЭКМ большей частью исследованы. Варьируя характеристики различных отвердителей, удается получить разнообразные материалы с широким спектром свойств [106, 12, 35, 41].

Благодаря высокой реакционной способности эпокси- и гидроксильных групп отверждение эпоксидных олигомеров происходит под действием мономерных, олигомерных и полимерных связующих, таких, как амины, амиды, ангидриды и кислоты, некоторые виды смол, изоцианаты и т. п. Химическое взаимодействие может происходить как по эпоксидным, так и по гидроксильным группам олигомера. Высокая реакционная способность этиленоксидного цикла эпоксидных и глицидиловых групп открывает возможность сополимеризации эпоксисоединений с различными веществами, содержащими в молекуле подвижный атом

водорода. Таким образом, становится возможным в широких пределах варьировать режимы отверждения (температуру, время) и характеристики получаемых трехмерных полимеров [40].

По механизмам поликонденсации и полиприсоединения эпоксидные смолы отверждаются первичными и вторичными ди- и полиаминами, многоосновными кислотами и их ангидридами, феноло-формальдегидными смолами резольного и новолачного типов, многоатомными спиртами и фенолами в количестве 5–120 % от массы смолы. По механизму полимеризации эпоксидные смолы отверждаются третичными аминами, аминами фенолами и их солями, кислотами Льюиса и их комплексами с основаниями, взятыми в количестве 5–15 % от массы смолы [53]. Окончательное количество отвердителя устанавливается в зависимости от конкретных условий – температуры, вида, количества и влажности наполнителя, типа пластификатора и модификатора [75]. Материалы с полимеризационными отвердителями отличает повышенная адгезия к металлам, стеклу, они составляют основу клеев и связующих для армированных пластиков.

В зависимости от типа сшивающего агента реакция может протекать при комнатной температуре (и сопровождаться значительным выделением тепла) или же требовать нагревания [107]. В композитах, стабильных при нормальных температурах и быстро отверждающихся при повышенных температурах, используют микрокапсулированные отвердители или отвердители, нанесенные на цеолиты [102].

Набором сшивающих агентов и добавок к ним можно регулировать скорость и глубину отверждения эпоксидов. Так, введение в композиции соединений с группами OH, SH или COOH (резорционно-формальдегидные смолы, тиоколы, салициловая кислота) повышает реакционную способность, что позволяет быстро отверждать эпоксидные смолы при сравнительно низких температурах. Добавки, увеличивающие молекулярную подвижность, способствуют росту глубины превращения олигомера в полимер [109].

Характер структурообразования зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия, гибкости и взаимного расположения макромолекул. Для холодного отверждения смол с молекулярной массой менее 1000 в качестве отвердителя применяют алифатические амины, взятые в количестве 5–15 % от массы смолы [30], а также смеси аминов с эпихлоргидрином (до 10 % по массе). Применение отвердителей последнего типа приводит к значительному улучшению механических характеристик КМ на основе смеси эпоксидных смол и мономера ФА [32].

При взаимодействии аминов с эпоксидными смолами происходит разрыв этиленоксидного цикла и присоединение амина, не сопровождающееся выделением побочных продуктов, поэтому усадка смолы при отверждении минимальна, а поры и вздутия в готовых изделиях не образуются [46].

Жизнеспособность композиций с алифатическими аминами составляет от нескольких минут до трех часов. При комнатной температуре длительность отверждения составляет около 24 часов, однако степень отверждения продолжает увеличиваться в течение 10–30 сут и к концу данного периода составляет 65–70 %. Для повышения степени отверждения и стабилизации свойств продуктов проводят термообработку (сухой прогрев) при 60–120 °С в течение 2–12 ч [137]. В процессе термообработки происходит увеличение многих физико-механических показателей полимера (в частности, предела прочности при сжатии и модуля упругости).

Наиболее распространенным алифатическим аминным отвердителем является полиэтиленполиамин (ПЭПА). Приведенные в работе [151] результаты экспериментальных исследований указывают на то, что использование отвердителей, отличных от ПЭПА, позволяет в лучшем случае получать материалы с аналогичными физико-механическими характеристиками. В частности, предел прочности на сжатие ЭК, изготовленных с использованием некоторых отвердителей, заметно снижен по сравнению с аналогичным показателем для материалов на основе

ПЭПА: в случае продукта конденсации формальдегида с этилендиамином – на 3–5 %, в случае низкомолекулярных полиаминоолигоимидов – на 25–30 % [151].

Отвержденные аминами эпоксидные смолы имеют плотную гетерогенную структуру с размером глобул около 100 нм. Размер глобул, зависящий от состава композиции и условий отверждения, увеличивается с повышением температуры. Плотность отвержденных композиций уменьшается с уменьшением размера глобул [168]. Межглобулярное пространство заполнено аморфной фазой с пониженной плотностью.

Если эпоксидные смолы имеют в отвержденном состоянии небольшое число сшивок, находящихся на значительном расстоянии друг от друга, то сегменты цепей между сшивками обладают некоторой подвижностью. Вследствие этого для подобных материалов характерны несколько большие значения предела прочности при изгибе и меньшая хрупкость по сравнению с отвержденными фенолоформальдегидными смолами [170].

Использование отвердителей, содержащих ароматические циклы, позволяет получить более теплостойкие материалы [24]. Отверждение ароматическими аминами проводится при повышенной температуре, поэтому конечный продукт характеризуется более высокой температурой стеклования. Композиции, отверждаемые ароматическими аминами, характеризуются повышенной стойкостью к действию агрессивных сред, высоким модулем упругости и пределом прочности при сжатии. Однако необходимость отверждения при повышенной температуре усложняет процесс изготовления ЭКМ (при комнатной температуре отверждение продолжается 2–3 сут, однако продукты получают чрезвычайно хрупкими и имеют низкую температуру размягчения), а высокие прочностные характеристики нивелируются хрупкостью и низкой вязкостью разрушения. Поэтому сшивающие агенты, содержащие ароматические циклы, не получили широкого распространения [13].

Известно, что без наполнителей (органических или минеральных) полимеры, за исключением лакокрасочных материалов, практически не применяются.

Наполнение может рассматриваться как один из основных широко используемых и высокоэффективных методов физико-химической модификации как линейных, так и сетчатых полимеров, так как оно позволяет решить задачу разработки композитов с высокими показателями механической прочности, жесткости, химической стойкости, диэлектрических и других свойств при одновременной простоте технологии переработки и относительно низкой стоимости.

В полимерных композиционных материалах в подавляющем большинстве случаев используются твердые высокодисперсные наполнители с частицами зернистой или чешуйчатой формы и волокнистые наполнители [35, 157]. Хорошо зарекомендовали себя бинарные наполнители.

В зависимости от химической природы наполнители подразделяются на минеральные и органические. Для придания специальных свойств (демпфирующих, антикавитационных, безыскровости, токопроводности, износостойкости и др.) в полимерные композиции вводят также полимерные наполнители: порошок поливинилхлорида, резиновая крошка, полиэтилен, эпоксидный полимер, бакелитовая мука или металлические порошки (железа, меди, никеля, цинка и др.) [160, 161].

Наполнители либо оказывают усиливающее, упрочняющее действие на полимер, либо играют пассивную роль, лишь разбавляя полимер, снижая его расход. В первом случае их относят к активным, во втором – к инертным [168, 213].

Постоянно растущий спрос на эпоксидные и другие полимерные материалы, требования к комплексу эксплуатационных свойств, долговечности и надежности в сочетании с экологичностью, а также дефицит химического сырья стимулируют поиск путей создания новых полимеров и композиционных полимерных материалов наряду с совершенствованием уже известных. При этом следует отметить, что модификации на современном этапе зачастую оказывается предпочтение ввиду более быстрого и полного удовлетворения требований потребителей без значительных затрат на длительные и дорогостоящие разработки новых материалов. Например, за последнее время примерно половина всех рецептур лакокрасочных

материалов заменена подобным образом [22]. Целью модификации является улучшение технологических и конструкционных характеристик материалов на основе эпоксидных полимеров, а также увеличение срока их службы в сложных эксплуатационных условиях. Это, прежде всего, регулирование скорости и температуры отверждения, повышение жизнеспособности и снижение вязкости, кроме того, улучшение деформационно-прочностных свойств, тепло- и химостойкости, снижение ползучести и горючести, совершенствование экономических показателей (сокращение расхода эпоксидных смол, уменьшение стоимости композитных материалов, утилизация крупнотоннажных отходов). Модификация, как известно [45, 49, 206], заключается в целенаправленном изменении структуры полимеров на различных уровнях и связанных с ней свойств. Она может осуществляться практически на всех стадиях технологического процесса, начиная с подготовки компонентов и кончая готовым изделием.

Наиболее распространенным в литературе [206] является деление существующих методов модификации на три основные группы: химические, физические и физико-химические. Часто используются и комбинированные методы.

Свойства эпоксидного компаунда (ЭК) как одного из видов ПК оказывают доминирующее влияние на физико-механические свойства материала. При этом специальные требования к наполнителю, обусловленные областью применения материала, часто отходят на второй план. Следует также отметить возможность самостоятельного использования ЭК при изготовлении химически стойких покрытий.

Основными факторами, определяющими специфику межфазных явлений в ПК, являются значения поверхностных энергий матрицы и наполнителя и связанная с размерами и формой дисперсных частиц удельная поверхность границы раздела фаз [182]. Введение тонкодисперсных активных наполнителей – частиц неорганических веществ, характеризующихся значительной поверхностной энергией, – преследует в качестве основной цели улучшение комплекса основных физи-

ко-механических свойств – усиление полимера. Соответственно, подобные наполнители получили название усиливающих.

Наиболее часто свойствами, подлежащими оптимизации, являются предел прочности при сжатии и модуль упругости. В этом случае усиление может быть достигнуто при условии высокой адгезии матричного материала к поверхности жестких и прочных частиц наполнителя [26].

Наполнение полимеров является одним из наиболее известных и важных методов их модификации. Свойства наполненного полимерного материала обуславливаются в первую очередь видом наполнителя, его дисперсностью, степенью наполнения, характером поверхности наполнителя, природой взаимодействия на границе раздела фаз «полимер – наполнитель».

В качестве наполнителей и заполнителей в ПК используют природные минералы, горные породы: кварц, каолин, андезит, мел, базальт, диабаз и другие, а также искусственные материалы: аэросил, кокс, графит, отходы различных производств. Форма частиц наполнителей очень разнообразна: сферическая, чешуйчатая, в виде дисков, чаще всего неправильная. Она зависит от природы наполнителя, способа его дисперсирования и заметно влияет на свойства ПК [31, 105, 129]. Более предпочтительны волокнистые наполнители, менее – с формой частиц, близкой к шарообразной.

В работах [149, 157] дана достаточно полная классификация наполнителей ПКМ. Они классифицируются по происхождению: естественные и искусственные; свойствам по отношению к различным факторам, например агрессивным средам: кислотостойкие, щелочестойкие, универсальные; размерам частиц: грубодисперсные, тонкодисперсные; влиянию на свойства композитов: активные и инертные и т.д. Необходимо отметить, что принятое деление наполнителей является достаточно условным, поскольку, например, активный наполнитель, улучшая прочностные характеристики, может отрицательно влиять на другие свойства ПКМ.

Наполнение полимеров приводит к упрочнению композитов. В работах [26, 64, 98, 100] упрочняющий эффект наполнителя связывается с его ориентирующим действием и переходом полимера в состояние тонких пленок на поверхности частиц наполнителя. ПКМ можно рассматривать при этом как слоистую систему, составленную из чередующихся слоев наполнителя и ориентированных адсорбированных слоев полимера. Экспериментальные данные подтверждают эту модель: прочность композитов повышается с ростом величины активной поверхности наполнителя до определенного максимума, соответствующего предельно ориентированному бимолекулярному слою связующего. Поскольку связующее в композите обеспечивает одновременность работы под нагрузкой всех частиц наполнителя, склеивая их, в усилении полимеров большую роль играют процессы адгезии на границе раздела фаз «полимер – наполнитель» [114]. Однако характер взаимодействия полимера с наполнителем в композитах очень сложен и до конца не выяснен.

Влияние вида наполнителя на микроструктуру ЭК в первую очередь связано с кинетикой отверждения и характером структурообразования в граничных слоях. Отмечается, что независимо от минералогического состава наполнителя его введение в полимер приводит к возникновению активных центров структурообразования [100]. Вблизи его поверхности формируется отличная от матричной в объеме структура. Первичными факторами, влияющими на свойства микроструктуры ЭК, являются: адсорбционное взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя (необходимое условие адгезии), число возможных конформаций цепей в граничном слое в результате этого взаимодействия и ограничения, накладываемые геометрией поверхности [129].

Часто для повышения прочностных характеристик и уплотнения структуры ЭК используют бинарные наполнители: для кварцесодержащих – мел, корунд, доломит; некварцесодержащих – микроклин-магнетит, роговая обманка, корунд и другие [48, 50]. Основным условием подбора пар наполнителей является схожесть

геометрических констант кристаллов наполнителей и близость или кратность их элементарных ячеек.

Значительно повысить прочность, средопроницаемость и химическую стойкость эпоксидных композитов позволяет применение бинарных наполнителей наряду с прессованием [48, 55]. В качестве дисперсного химостойкого наполнителя была использована пензенская опока, предварительно просушенная при температуре, находящейся в интервале от +110 до +120 °С, и размолотая до удельной поверхности 1200–1500 см²/г. Дисперсный наполнитель вводили в предварительно модифицированный эпоксидолигомер, после него осуществляли введение в композицию отвердителя АФ-2.

В качестве мелкозернистого наполнителя использовали отходы производства стекла с удельной поверхностью 3–42 см²/г [55]. Оптимальный зерновой и гранулометрический состав мелкозернистого наполнителя подбирали расчетно-экспериментальным методом с целью получения наибольшей плотности упаковки. Высокая плотность и эффективный химический состав мелкозернистого наполнителя обеспечивает высокие радиационно-защитные свойства композитов [55].

Сравнение прочностных показателей ЭК, наполненных цементом, показало, что предел прочности при сжатии композитов на основе ДЭГ-1 равен 61,6 МПа, на основе ЭД-22 – 47,5 МПа [35]. Композиты отверждались алифатическим отвердителем триэтилтетраамином (ТЭТА), следовательно, он более эффективен при отверждении алифатических смол (ДЭГ-1), чем ароматических (ЭД-22). Использование в качестве отвердителя ЭК на основе ЭД-22 ароматического отвердителя АБА повышает их предел прочности при сжатии до 85 МПа.

Важно отметить, что проектирование конкретных составов ПК должно вестись с учетом возникающих в процессе формирования внутренних напряжений. Они являются одной из причин образования дефектной структуры, ухудшающей

свойства композитов и снижающих их долговечность. В настоящее время имеется много исследований, посвященных этой проблеме [109, 115, 123].

Изучается влияние на внутренние напряжения вида наполнителя, его концентрации и модификаторов и других факторов. Рассматриваются различные аспекты проблемы [125]. Возникновение внутренних напряжений связано со структурными изменениями в ЭК [125], отверждение которых проходит через стадию образования надмолекулярных структур глобулярного типа. Морфология этих структур не меняется при различных условиях формирования. При неполном отверждении в начальный период возникновения глобулярных структур в покрытиях на основе эпоксидных смол в отличие от композитов между отдельными глобулами возникают структуры фибриллярного типа, характерные для линейных полимеров и образующие в ряде случаев редкую сетку, узлами которой являются глобулы [126]. Время начала образования надмолекулярных структур главным образом зависит от степени наполнения композита и колеблется от 3–4 часов у высоконаполненных композитов до нескольких суток у низконаполненных. С увеличением времени формирования число глобул на единицу поверхности наполнителя увеличивается. При полном отверждении композитов, соответствующем максимальной величине внутренних напряжений, число глобул на единицу поверхности наполнителя достигает предельного значения [144]. При этом наряду с глобулами наблюдаются ассиметричные структурные элементы, представляющие собой ассоциаты из глобул. Изменения характера надмолекулярных структур на различной удаленности от границы раздела фаз свидетельствует о неодинаковой скорости полимеризации и неравномерном распределении функциональных групп в отдельных слоях. Выявлена сложная зависимость влияния концентрации активного наполнителя рутила на внутренние напряжения ЭК. При введении рутила в количестве 10 % внутренние напряжения снижаются от 0,9 (смола без наполнителя) до 0,7 МПа, а затем наблюдается их рост. При 50%-м наполнении внутренние напряжения составляют около 1,2 МПа [102].

Отмечается, что эта зависимость связана с размером упорядоченных структур около наполнителя. При содержании рутила около 10 % обнаружено наличие ассиметричных структур, размер которых уменьшается с увеличением степени наполнения. Наличие такой структуры приводит при 10%-м содержании наполнителя к понижению внутренних напряжений. Дальнейшее уменьшение размера ассиметричных структур ведет к образованию цепочечных структур из вторичных надмолекулярных структур, что является основной причиной резкого нарастания внутренних напряжений [141, 148, 152].

Характер зависимостей внутренних напряжений в ЭК от вида наполнителя не изменяется. Эти зависимости имеют экстремальный характер, однако величина напряжений как в начальный, так и последующие периоды твердения композита существенно изменяется. Так, через одни сутки внутренние напряжения в ЭК, наполненных известняком, кварцевым песком, коксом, составляли соответственно 0,15 МПа, 3,0 МПа, 4,5 МПа. Через 28 суток напряжения в этих композитах соответственно возросли до 1,2 МПа, 4,5 МПа и 6,3 МПа [160].

Авторами [160] исследуются возможности понижения внутренних напряжений в олигомерных системах и предотвращения развития крупных глобулярных образований путем введения ПАВ. Отмечается, что ПАВ в этом случае должны иметь определенную структуру, блокировать часть полярных групп и изменять конформацию макромолекул, препятствуя их агрегации.

Наиболее распространенные способы понижения внутренних напряжений основаны на ослаблении межмолекулярного взаимодействия между структурными элементами ЭК за счет введения низкомолекулярных пластификаторов, например дибутилфталата, молекулы которых адсорбируются на границе раздела структурных элементов. При повышении концентрации дибутилфталата в ЭК, наполненных кварцевым песком, с 10 % до 30 % от массы эпоксидной смолы ЭД-20 внутренние напряжения возрастают через 28 суток с 2,1 МПа до 4,7 МПа [160].

Для снижения напряжений в композите эффективно применение малых концентраций высших жирных кислот. Так, введение 3%-й олеиновой кислоты

снижает внутренние напряжения в ЭК, наполненных кварцевым песком, через 26 суток с 5,5 МПа до 3,5 МПа, наполненных известняком – с 7,5 до 5,7 МПа [152].

Установлено, что добавки фторхлоруглеродных жидкостей 11Ф и 12Ф, вводимые в количестве 0,1–0,5 % от массы эпоксидной смолы ЭД-20, способствуют протеканию релаксационных процессов в структуре ЭК на основе фторсодержащих наполнителей, что приводит к снижению собственных напряжений более чем на 20 % [156].

Хорошие результаты дает регулирование температурного режима формирования композитов, изменение концентрации ускорителей и инициаторов полимеризации. Так, при наполнении эпоксидной смолы цементом и температуре отверждения 20, 60 и 80 °С внутренние напряжения соответственно равны 2, 6 и 6 МПа [157].

Создание тиксотропной структуры до начала процесса полимеризации способствует сокращению малых периодов релаксации и также приводит к понижению внутренних напряжений в ЭК. Формирование тиксотропной структуры в эпоксидном олигомере наблюдается при введении карбоксилосодержащих соединений или полиуретановых олигомеров с оптимальной концентрацией гидроксильных групп. Взаимодействие добавок с активными группами эпоксидной смолы происходит с образованием водородных или физических связей [162].

Отмечается [165] влияние на внутренние напряжения густоты пространственной сшивки, на которую влияет наряду с другими факторами природа отвердителя. В ЭК, отвержденных изоцианатами, формируется более густая пространственная сетка между структурными элементами, чем при отверждении их аминами и, как результат, в последнем случае внутренние напряжения в 1,5–2 раза меньше. Однако до сих пор нет установившихся представлений об особенностях кинетики формирования ЭК и ее взаимосвязи с их структурой [28]. Не до конца выяснен вопрос о влиянии пространственной сетки на релаксационные свойства

сетчатых полимеров [24], главным образом из-за отсутствия достоверных данных об их структурной организации.

Исследовалось влияние агрессивной среды на внутренние напряжения и результат их совместного действия на ЭК [23]. Выявлено, что набухание образцов в воде может резко снизить внутренние напряжения и даже изменить их знак. В порах полимерной матрицы внутренние напряжения понижаются линейно с увеличением относительной влажности. Показана возможность определения коэффициента диффузии воды в полимере из данных о кинетике внутренних напряжений в композите при выдержке его в воде.

Внутренние напряжения обычно рассматривают как механическую характеристику, по величине равную произведению модуля упругости композита на величину усадки или разность коэффициентов линейного расширения при термическом отверждении. На самом же деле они определяются не всей усадкой, а незавершенной, проявляющейся после перехода композита в студнеобразное состояние, и возникают при замедлении релаксационных процессов. Это замедление обусловлено неравномерным отверждением граничных слоев, неодинаковой скоростью протекания полимеризации, наличием градиента температур и влагосодержания. С увеличением прочности взаимодействия на границе раздела фаз «полимер – наполнитель», внутренние напряжения резко возрастают [54].

На основании анализа изученных материалов можно сделать вывод: при оценке влияния внутренних напряжений на свойства ЭК необходимо иметь в виду, что для каждой пары «полимер – наполнитель» существуют свои особенности в общих закономерностях процессов структурообразования, химических и физических реакций, протекающих при формировании композита. Также известно, что усадочные деформации полимербетонов можно существенно снизить при их изготовлении по каркасной технологии [80].

В связи с возрастающим объемом применения эпоксидных композиционных материалов и расширением сырьевой базы их компонентов принципиальное значение приобретает задача уточнения пределов их работоспособности в различ-

ных агрессивных средах и климатических условиях. В настоящее время вопрос использования полимерных композитов в наиболее распространенных агрессивных средах активно изучается [80, 91, 95, 104].

Основное 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), стойкость карбамидных более универсальна, однако ее показатели значительно ниже по сравнению с фурановыми композитами [123, 202].

Химическая стойкость полимербетонов высока, но не абсолютна. В процессе 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. При химической деструкции могут происходить следующие превращения: разрыв основной цепи макромолекул в полимере, приводящий к уменьшению 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 [206]. Темп потери прочности КСМ в агрессивных средах зависит от их температуры, концентрации и длительности воздействия, параметров проницаемости полимербетона, размеров и формы изделий [206, 216].

Отмечается, что стойкость композитов в первую очередь реализуется благодаря химическому сопротивлению связующего и зависит от сопротивления отдельных фаз и характера агрессивной среды [158, 206]. Более эффективно использование в качестве связующего эпоксидных смол, содержащих большее количе-

ство реакционноспособных групп, которые, вступая во взаимодействие с наполнителем, обеспечивают более прочное присоединение с ним. Так, адгезия смолы ЭД-20 к стеклу выше по сравнению с ЭД-16 [151].

Обширные данные по химической стойкости ЭК, наполненных коксом, трепелом, графитом, сульфированным углем, флюоритом, в зависимости от концентрации растворов кислот и щелочей, температуры среды приведены в работах [151, 153, 160, 167]. Отмечается влияние на химическую стойкость природы, количества и дисперсности наполнителя, которые должны способствовать максимальному уплотнению структуры композита, повышению адгезионного взаимодействия на границе полимер-наполнитель [13, 18, 23, 46, 76].

Выявлено, что наиболее эффективно работают в условиях кислых сред ЭК, наполненные кислотостойкими наполнителями – андезитом, каолином, диабазом, гранитом, кварцем [76, 77], щелочных – щелочестойкими – цементом, мрамором, мелом, доломитом [79]. При введении в ЭК инертных наполнителей: графита, кокса, сажи – обеспечивается работоспособность композитов как в кислых, так и в щелочных средах.

Так, предел прочности при сжатии полимеррастворов на основе ЭД-20, наполненных кварцевым и известковым песком, через 360 суток экспозиции в 60%-м растворе гидроокиси натрия соответственно составил 60 МПа и 84 МПа, в 10%-м растворе хлористого натрия – 49 МПа и 82 МПа, в 20%-м растворе соляной кислоты – 57 МПа и 45 МПа [79]. Испытания композитов на основе ЭД-16, наполненных графитом и двуокисью титана, показывают, что их химическая стойкость при использовании инертного наполнителя несколько ниже, но это не препятствует его применению. Коэффициент химической стойкости ЭК, наполненных графитом (100 %), через 6 месяцев экспозиции в 10%-м растворе гидроокиси натрия составил 0,75 %, 10%-м растворе соляной кислоты – 0,74, 10%-м растворе серной кислоты – 0,78. У ЭК, наполненных двуокисью титана (100 %), при аналогичных испытаниях соответственно получены коэффициенты 1,27, 1,02 и 1,25 [79].

Повышение дисперсности наполнителя от 0,07 до 0,2 м²/г повышает коэффициент диффузии ЭК, наполненного кварцевой мукой, в 3%-м водном растворе серной кислоты. Зависимость величины сорбции и коэффициента диффузии от содержания наполнителя имеет экстремальный характер, а от количества пластификатора – линейный. Установлена оптимальная дисперсность 0,2 м²/г [81].

Экстремальный характер зависимости химической стойкости ЭК от степени наполнения подтверждается испытаниями в кислотных и щелочных средах. Коэффициент химстойкости в 10%-м растворе гидроокиси натрия после выдержки в течение 6 месяцев композитов, наполненных графитом в количестве 25 %, 60 % и 100 %, соответственно составил 1,02, 0,83 и 0,75, а у наполненных в таких же количествах двуокисью титана – 0,97, 1,65 и 1,27. При аналогичных испытаниях ЭК, наполненных графитом, в 10%-м растворе соляной кислоты при содержании наполнителя 25 %, 50 % и 100 % получен соответственно коэффициент стойкости 0,89, 0,57 и 0,74 [80].

Большой материал накоплен по влиянию на стойкость ЭК в агрессивных средах поверхностно-активных веществ [77, 105, 116, 133, 153]. ПАВ используют как аппретирующие добавки и модификаторы эпоксидной смолы. Применение аппретов особенно эффективно для кварцесодержащих наполнителей. Хотя и эти наполнители и эпоксидная смола являются стойкими в кислотах, стойкость полимеррастворов мала [153, 156] из-за слабой связи полимера с наполнителем за счет адсорбирования молекул воды поверхностью последнего.

Установлено, что ЭК, наполненные кварцевым песком, с добавкой 1 % сульфанола, СП-4, окиси алкилдиметиламина через 360 суток экспозиции соответственно имеют предел прочности при сжатии в 60%-м растворе гидроокиси натрия 63 МПа, 69 МПа и 73 МПа, а в 20%-м растворе соляной кислоты – 55 МПа, 60 МПа и 65 МПа. При использовании в качестве наполнителя известняка предел прочности при сжатии ЭК с теми же добавками после года выдержки соответственно составил в 60%-м растворе гидроокиси натрия 84 МПа, 92 МПа и 97 МПа [156]. Поэтому для повышения химической стойкости ЭК, наполненных

кислыми наполнителями, необходимо применять катионоактивные и неионогенные ПАВ. При использовании основных наполнителей следует применять анионоактивные и неионогенные ПАВ.

Химическая стойкость ЭК существенно зависит от вида и количества отвердителя [165, 167], характера образующихся при твердении молекулярных связей. Отверждение эпоксидных полимербетонов аминокомплексом повышает их стойкость к соляной, хромовой, уксусной кислотам. Отверждение ароматическими полиаминами с устойчивым кольцом в структуре также повышает стойкость композитов. Применение алифатических полиаминов менее эффективно.

Химическая стойкость определяется не только с компонентами ЭК, но и параметрами агрессивной среды, основными из которых являются ее вид, время действия, температура и концентрация [173].

Композиты имеют минимальный коэффициент химической стойкости при воздействии неорганических кислот малых и больших концентраций. Например, при концентрации серной кислоты более 60 % и азотной более 70 % разрушается полимерная матрица [174]. Повышение концентрации раствора гидроокиси натрия с 10 % до 40 % приводит к снижению коэффициента стойкости композита, наполненного графитом, на 3 %. При использовании в качестве наполнителя окиси титана коэффициент стойкости увеличивается на 3 % за одинаковый период экспозиции. Стойкость при изменении концентрации агрессивной среды определяется конкретным составом ЭК [175]. Установлено снижение в два раза предела прочности при сжатии ЭК, наполненных белой сажей, в 20%-м растворе электролита через шесть месяцев при повышении его температуры с 20 до 90 °С [145]. Отмечается, что стойкость ЭК в щелочных средах, как правило, ниже, чем в кислотных [165, 145, 174].

На основании экспериментальных данных приводятся обширные аналитические исследования химической стойкости ЭК [143, 151, 187].

Таким образом, исследованию химического сопротивления полимербетонов посвящено большое количество работ [8, 20, 23, 32, 43, 75, 95, 131]. В то же время количественные зависимости их химического сопротивления, в том числе изделий, изготовленных по различным технологиям, при длительном воздействии морской воды и переменной влажности морского побережья изучены недостаточно. Морская вода и высокая влажность обуславливают коррозию полимербетона. Важность изучения его стойкости состоит в том, что в указанных условиях к деструкционным процессам от химических сред добавляются процессы биокоррозии.

В последнее время особенно актуальными становятся исследования по биодеградации и биосопротивлению строительных материалов. Биоповреждениям подвержены практически все материалы, в том числе полимерные, цементные растворы и бетоны [33, 34, 72, 85, 92, 214]. Под биоповреждениями понимается разрушение материалов и нарушение работоспособности изделий в результате воздействия биологически активных сред и продуктов их жизнедеятельности. Под воздействием микроорганизмов поверхность композиционных материалов покрывается пигментными пятнами или становится бесцветной, что объясняется поглощением микроорганизмами отдельных компонентов композита.

В работах А.В. Чуйкова отмечается, что асфальтобетонные полы в жировых цехах мясокомбинатов разрушаются за два – три месяца эксплуатации. Долговечность полов на основе керамических плиток в кишечных цехах мясокомбинатов, а также в цехах варки колбас и студневарочном не превышает двух – трех лет. Цементно-бетонные панели покрытий в животноводческих зданиях разрушаются за три – четыре года. Например, почти половина цементно-бетонных фундаментов на Пензенском молочном комбинате после двух лет эксплуатации имела повреждения, 10 % были разрушены [85].

Значительной биокоррозии подвержены санитарно-технические кабины в жилых зданиях. На их стенах обнаружен рост плесневых грибов, покрывающих до 80 % поверхности. В условиях периодического увлажнения существенным

разрушениям подвержен деревобетон (арболит). При воздействии микроорганизмов возможно ухудшение эксплуатационных качеств изделий без их заметного разрушения. Установлено значительное снижение пропускной способности трубопроводов для транспортировки жидкостей, а также скорости движения судов за счет обрастаний. При благоприятных условиях некоторые обрастатели (например, моллюск дрейсена) могут расселяться на поверхности конструкций судов массой до 150 кг/м^2 . Ущерб, причиняемый объектам в результате биоповреждений, исчисляется суммой в десятки миллионов долларов [34, 85, 92, 96, 107, 214].

Риск возникновения и развития биоповреждений должен быть исключен на самой ранней стадии, т.е. уже при проектировании строительных изделий, так как внешне безобидные пятна плесени, кроме разрушения материалов, могут представлять смертельную опасность для людей и животных [106, 143, 149, 167]. 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. Специальный журнал Европейского медицинского общества сообщает, что попавшие в человеческий организм мельчайшие дозы грибкового яда через несколько лет могут вызвать появление раковых опухолей [106, 143]. С этой точки зрения важными являются исследования биоповреждений КСМ от воздействия микроскопических грибов, так как поведение композитов в подобных условиях, а также методы повышения их биостойкости изучены и разработаны недостаточно [106, 167].

Поражаемость наиболее значительна в географических зонах с относительно высокой температурой воздуха, повышенной влажностью, обилием органической пыли (тропики и субтропики) [85, 92]. Следует отметить, что проведение комплексных исследований по установлению видового состава микроорганизмов, заселяющихся в морской воде и в условиях переменной влажности морского побережья, представляет большой интерес.

Таким образом, можно сделать вывод, что ЭК обладают высокой стойкостью к действию наиболее распространенных агрессивных сред: растворов кислот, щелочей и их солей. Однако высокая активность и температура агрессивной среды, продолжительное время ее воздействия, недостаточная химическая стойкость наполнителя по отношению к среде и другие факторы значительно ускоряют деструкцию ЭК. Поэтому при проектировании конкретных составов ЭК необходимы поправки в рецептуре на реальные условия эксплуатации материала.

1.3 Технология изготовления и применение полимерных композиционных материалов

Технология изготовления материалов и изделий из КМ включает несколько этапов [89, 101, 102]: подготовку компонентов, приготовление смесей, производство материалов и изделий.

В рамках полиструктурной теории установлены следующие принципы технологии КМ [176]:

- приготовление и использование наполнителей требуемой дисперсности и физико-химической активности;
- широкое применение добавок полифункционального действия, пластификаторов, ПАВ;
- четкое фракционирование заполнителей и применение их смесей, подобранных по правилам прерывистой гранулометрии;
- оптимальное наполнение связующих с целью обеспечения комплекса требуемых свойств КМ;
- уплотнение смесей и назначение режимов термообработки изделий с учетом обеспечения оптимальных условий структурообразования на всех уровнях структуры КМ.

Приготовление смесей – важнейший этап, от которого во многом зависят свойства КСМ. Полиструктурная теория предопределяет различную технологию

приготовления смесей, в соответствии с которой отдельно в скоростных смесителях готовятся связующие и в обычных – смесь заполнителей с последующим их совмещением со связующим [177, 184]. 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 [194]. 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 и особенно характерна для материалов, изготавливаемых по каркасной технологии [81–84, 128].

Полимерные связующие приготавливаются в специальных быстроходных смесителях периодического или непрерывного действия (типа СБ-81, С-80 и др.) с частотой вращения рабочего органа 200–1000 мин⁻¹ [83]. Порядок совмещения компонентов в смесителе следующий: смола, модификаторы, наполнитель, отвердитель. Длительность перемешивания – 25–30 с. Полученное полимерное связующее подается в смеситель с заполнителем 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 заполнители в течение 30–60 с, а затем полимерное связующее и заполнители в течение 1,5–2 мин [83].

Современное развитие производства, рост количества предприятий с наличием агрессивных технологических сред предъявляют высокие требования к надежности и коррозионной стойкости конструкционных материалов и совершенствованию методов защиты материалов, прогнозирования их долговечности. Старение и разрушение строительных материалов, конструкций, технологическо-

го оборудования вследствие химической коррозии приводит не только к огромным экономическим потерям, но и к экологическим катастрофам [131].

Химическая промышленность РФ производит на данный момент свыше 70 тыс. наименований различных химических продуктов. Технология производства 80 % из них не оптимизирована. При этом 40–50 % оборудования и сооружений работает в условиях присутствия агрессивных сред, 30 % – в слабо агрессивных средах и только 10 % не требует активной антикоррозионной защиты [131, 132, 183].

Наибольшие потери от коррозии несут топливно-энергетический комплекс (ТЭК), сельское хозяйство, химическая и нефтехимическая отрасли промышленности. Потери металла вследствие химической коррозии составляют: в ТЭК – 30 %, химии и нефтехимии – 20 %, сельском хозяйстве – 15 %, металлообработке – 5 % [11]. В настоящее время проблема коррозии усугубляется резким старением основного металлофонда, физическим и моральным износом, совершенно недостаточной степенью возобновляемости и реновации. Большая часть из 800 млн тонн потенциально опасных стальных конструкций выработала свой ресурс на 50–70 %. Значительная часть сооружений вступает в период интенсификации отказов [197].

Характер технологической среды оказывает значительное влияние на закономерности коррозионных процессов и требует принятий различных решений для осуществления основной инженерной задачи – защиты материалов и конструкций от коррозии. На строительные конструкции воздействуют химические и биологические среды, различные климатические факторы.

В настоящее время на многих объектах различных отраслей промышленности (химической, металлургической, стекольной) используются растворы азотной кислоты и ее смеси с различными кислотами. Многочисленными исследованиями и натурными обследованиями установлено негативное воздействие азотной кислоты на конструкционные материалы [156, 191]. Так, на одном из предприятий Самарской области по производству азотсодержащих удобрений были проведе-

ны исследования, которые показали, что защитные сооружения из тяжелого бетона, керамического кирпича и металла имеют низкую стойкость к азотнокислой химической коррозии [78]. При проектировании защиты химического производства от воздействия агрессивных азотнокислых факторов основное внимание уделяется анализу характера агрессивной среды и условиям протекания процесса. Наиболее перспективными матричными материалами для создания стойких к азотнокислой коррозии ПКМ являются ММ на базе сетчатых полимеров – эпоксидных, полиэфирных, фенолформальдегидных [110, 111]. Интерес к ПКМ на основе термореактивных связующих обусловлен многочисленными преимуществами ММ данного класса, среди которых хорошие технологические свойства, невысокая температура отверждения, высокая адгезия ко многим типам наполнителей, возможность широкого варьирования свойств конечного продукта за счет изменения рецептурных и технологических факторов, сравнительно невысокая усадка (особенно у эпоксидных ММ) и, как следствие, стабильность размеров изделий; сравнительно высокая теплостойкость, химическая стойкость, водо- и атмосферостойкость.

Приведенные выше факторы обуславливают выбор матричного материала на основе эпоксидной смолы с точки зрения упрощения технологического процесса изготовления защитного покрытия. О стойкости эпоксидного связующего в азотнокислой среде можно судить по данным, предоставленным в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Изменение стойкости эпоксидного связующего после 720 ч экспозиции в агрессивных средах [137]

Среда	Стойкость микротвердости	Изменение массы, %
Кислота H ₂ SO ₄ :		
3 %	0,7	+0,15
30 %	0,8	+0,74
60 %	0,5	+0,02
Кислота HNO ₃ :		
10 %	0,9	+0,94
50 %	0,9	+0,2
70 %	0,5	—
Вода H ₂ O	0,7	+1,14

Эпоксидные смолы неустойчивы к действию азотной кислоты концентрацией выше 70 %. После экспозиции образцов в 80%-м растворе азотной кислоты в течение 720 часов образцы разрушились [137].

Как следует из таблицы 1.2, продукты отверждения эпоксидных смол являются одними из наиболее перспективных матричных материалов для создания стойких к азотнокислой коррозии КМ.

Как было уже сказано выше, эпоксидные смолы – это олигомеры или мономеры, содержащие в молекуле не менее двух эпоксидных или глицидиловых групп и способные превращаться в полимеры пространственного (сетчатого) строения. Эпоксидные полимеры широко используются в строительной технологии в качестве защитных антикоррозионных покрытий строительных конструкций и оборудования, заливочных компаундов различного назначения [141].

ПКМ на основе эпоксидных смол – эпоксидные композиционные материалы (ЭКМ) – отличаются высокой прочностью, низкой проницаемостью, высокой химической стойкостью. Их демпфирующая способность в 5–6 раз выше аналогичного показателя чугуна. Они не требуют дополнительной окраски. Применение различных наполнителей в составе ЭКМ позволяет получить материалы со специальными свойствами. При взаимодействии ЭКМ с агрессивной средой стойкость полимербетонов обусловлена правильным выбором вяжущего, наполнителей, заполнителей, а также отвердителей [98, 126]. По мнению многих исследователей [127, 160], наполнитель должен быть инертным к агрессивным средам. Между смолой и наполнителем должна быть соответственно хорошая адгезия, близкие значения коэффициентов температурного расширения, определенное соотношение упругих свойств. Это осуществляется подбором пар «смола – наполнитель» и химической активацией поверхности наполнителя.

ПКМ все более расширяют свой функциональный диапазон. Они выполняют не только защитную и защитно-декоративную роль (пленочные полимерные покрытия), но и становятся главной составляющей комбинированного материала в конкретных технических изделиях. Соответственно назначению и виду ПКМ

дифференцируются и усложняются требования к их свойствам: адгезионным, физико-механическим, диффузионно-сорбционным, электрическим, теплофизическим, термохимическим и др. Создание новых ПКМ обеспечивается сочетанием этих свойств, что достигается различными способами модификации существующих промышленных полимеров наряду с синтезом новых видов с определенными функциональными группами, молекулярной и надмолекулярной структурой [142, 143, 147].

Из вышеизложенного видно, что улучшение свойств полимерных композитов достигается в большей степени путем применения модифицированных эпоксидных связующих. Можно также выделить перспективные технологии, применение которых позволяет улучшить многие свойства полимербетонов и других полимерных композитов. Здесь в первую очередь следует выделить технологии получения материалов с дисперсным армированием, технологии уплотнения материалов, получение материалов каркасной структуры [129, 133].

С учетом изучения работ отечественных и зарубежных авторов в области теории и практики композиционных материалов, в том числе дисперсно-армированных, а также собственных исследований определены основные направления создания дисперсно-армированных композитов [163, 165, 198]. Для получения КМ с повышенной прочностью необходимо использовать матрицу и арматуру с близкими значениями предельной растяжимости. Если практически это не удастся, то следует отдавать предпочтение варианту, при котором матрица имеет предельную растяжимость, большую, чем арматура.

Наличие сцепления между матрицей и арматурой является одним из главных условий, необходимых для восприятия нагрузки дискретными волокнами в композите. При этом для полного использования дискретных волокон в КМ их длина должна быть больше критической ($2l_0$) и пропорциональна диаметру [204, 205]. По показателям взаимодействия вяжущих и порошков на основе измельченной дисперсной арматуры сделан вывод о степени контактного взаимодействия дисперсной арматуры и эпоксидного связующего. При разрушении КМ, армиро-

ванного волокнами одинаковой длины и диаметра, только прочность волокон, параллельных растяжению, будет использована полностью, а в волокнах, расположенных под углом, напряжения уменьшается пропорционально $\cos^2\alpha$ [204].

Теоретическое значение прочности композитов при увеличении объемного содержания дисперсной арматуры растет. На практике этого не происходит, так как в данном случае растет неоднородность структуры из-за соприкосновения отдельных волокон между собой и образования структурных элементов в виде переплетенных «ежей». Однородность фибробетона можно повысить за счет применения каркасной технологии.

Ориентация фибр происходит тогда, когда один из размеров конструктивного элемента меньше или намного больше размера фибр, либо когда при изготовлении изделий используется высокоподвижный бетон или осуществляется длительная вибрационная обработка смесей. Эти обстоятельства следует учитывать при изготовлении тонкостенных конструкций и изделий, например при укладке покрытий полов из каркасного фибробетона.

Шведский исследовательский институт цемента и бетона для защиты железобетонных сооружений атомной энергетики рекомендует применять две системы армированных покрытий [206]. Первая включает эластичный слой, полимерный слой, армированный стеклотканью, и покровный слой. Вторая система включает только армированный и покровный слои. Лучшей трещиностойкостью обладает система, включающая грунт – хлоропрен с растворителем; эластичный слой – хлоропрен с растворителем; покровный слой на эпоксидной эмали.

Для уплотнения свежеприготовленных смесей КСМ применяют вибрирование, вибропрессования и центрифугирование [186]. В работах [186, 206, 226] указывается, что виброуплотнение бетонных смесей на полимерных связующих необходимо производить при повышенных амплитудах и частотах. Оптимальными являются амплитуда 5 мм и частота 75 Гц. В этом случае резко повышаются прочность и плотность образцов. Эффективны для уплотнения ударные столы, вибрирующие с частотой 250–300 кол/мин и амплитудой 2–3 мм. При их приме-

нении достигается 20%-я экономия связующего. Большой эффект дает вибропрессование: при давлении 25 МПа можно получать плотные композиции, содержащие 6 % смолы. Центрифугирование смеси используется в основном при изготовлении труб [186]. Осуществляется оно послойно. Первый и второй слои формируются при скорости вращения формы 100–150 об/мин в течение 3 мин, а уплотняются – при 750–800 об/мин в течение 4–8 мин до появления на поверхности трубы полимерной пленки.

Разработки, проведенные в последнее время, показали целесообразность двухстадийного режима уплотнения смесей в изделиях, учитывающего различные реологические характеристики микро- и макроструктуры. В соответствии с [206] для уплотнения микроструктуры эффективны высокочастотные механические воздействия с малой амплитудой, а для макроструктуры, напротив, – низкочастотное вибрирование с повышенными амплитудами колебаний. Поэтому уплотнение должно начинаться в режиме, оптимальном для микроструктуры, и завершаться режимом, оптимальным для макроструктуры.

Многочисленными исследованиями доказана целесообразность применения прессования для улучшения свойств материалов [121, 154]. Из полимербетонной смеси с объемным наполнителем 0,81–0,83 методом прессования изготавливают плитные или блочные материалы. За счет давления прессования происходит принудительное заполнение пустот между зернами наполнителя и офактуривание наружной поверхности материала химически стойким связующим.

Плиты и другие изделия на основе полимербетонов, наполненные асбестоцементными отходами, могут стать более эффективными по сравнению с керамическими, из расплава и обработанных горных пород, органическими – углеграфитовыми и другими, используемыми при футеровке изделий и оборудования в зданиях химической промышленности.

Проведены исследования химической стойкости пресс-композиций по показателю потери прочности при сжатии образцов после экспозиции в течение 12 месяцев в 20%-м растворе Na_2SO_4 [131]. Результаты исследования показали прирост

химической стойкости пресс-композитов с химически стойким наполнителем на 18 %. В качестве контрольных составов были взяты пресс-композиты на основе отходов производства.

В настоящее время идет внедрение отдельной технологии и при получении бетонов на неорганических связующих, прежде всего цементных бетонов [97].

Новый подход к технологии изготовления КСМ позволил создать в рамках полиструктурной теории каркасные композиты, которые можно отнести к классу материалов с направленной макроструктурой. В строительном материаловедении к таковым причисляются бетоны отдельного бетонирования, бетоны, изготавливаемые вибронагнетательным способом, бетоны с фиксированным щебеночным каркасом, бетоны с заполнителями, выполненными в виде плоских или пространственных решеток [38, 48, 55, 74, 104, 108, 118, 121]. Каркасная технология способствует снижению трудоемкости изготовления различных строительных изделий.

Технология отдельного бетонирования строится на втапливании крупного заполнителя в растворную смесь или на заполнении раствором межзеренного пространства предварительно уложенных в форму заполнителей. По первому способу, предложенному С. В. Шестоперовым, заполнитель втапливается в раствор под действием собственной массы с применением или без применения вибрирования [215]. Заполнение межзеренных пустот заполнителя (второй способ) возможно путем подачи раствора сверху или снизу [215].

Анализ научно-исследовательских работ [107, 118] показывает, что достоинства отдельного способа бетонирования конструкции наиболее полно реализуются при инъекционном методе при одновременном вибрировании раствора. Прочность бетонов, изготовленных с применением инъекционного и гравитационного методов, составляет соответственно 10,7–17,5 и 10,0–12,5 МПа, причем первый позволяет получать бетоны с более равномерной прочностью и плотностью. В то же время, как отмечается в работе [179], применение инъекционных способов сдерживается из-за недостаточной прочности получаемых бетонов, ко-

торая может снижаться вследствие наличия сухих контактов между зернами заполнителя, некачественного заполнения раствором пустот между зернами заполнителя, а также малой прочности растворной составляющей, имеющей высокое содержание воды (водоцементное отношение порядка 0,55 и выше). Высокое содержание воды в растворных смесях обуславливается необходимостью придания раствору большей подвижности для как можно более глубокого проникновения в межзеренное пространство.

Проценко П.В. установил, что структуру и свойства инъекционных бетонов можно улучшить при проведении одновременного вибрирования крупного заполнителя, растворной составляющей и получаемой при этом бетонной смеси. Такая технология была названа вибронагнетательным способом формования бетонных конструкций [154, 155].

Формование конструкций вибронагнетательным способом эффективно при бетонировании массивных гидротехнических сооружений на минеральных неорганических связующих. Однако изготовление армированных тонкостенных конструкций, полов, а также изделий на основе органических связующих сопровождается значительными сложностями. К тому же при приготовлении этих бетонов технологически трудно получать ровные поверхности изделий. При производстве указанных конструкций более эффективен способ формования изделий с фиксированным щебеночным каркасом. Раздельное формование сборных и железобетонных изделий с фиксированным щебеночным каркасом включает следующие процессы: установка арматурного каркаса в форму; подача отдозированного, предварительно смоченного водой или водным раствором ПВА крупного заполнителя; предварительное уплотнение щебня с досыпкой заполнителя в форму на полную ее высоту; фиксация положения щебеночного каркаса с помощью прижимной перфорированной крошки, прикрепленной к верху формы; заполнение межзеренного пространства крупного заполнителя цементно-песчаным раствором [154].

В работах [35, 53, 69] предлагается способ изготовления изделий на заполнителях, которые соединены между собой в плоские или пространственные решетки, имеющие кубическую, тетрагональную или гексагональную структуру. Эти материалы характеризуются повышенной прочностью, но трудоемки в изготовлении. К тому же решетки из заполнителей можно выполнить только из тех материалов, которые поддаются формованию.

Анализ вышеприведенных технологий показывает, что перспективным путем формования композитов с заданным комплексом свойств и с направленной макроструктурой является создание прессованных, вибропрессованных и каркасных композитов, рациональные способы изготовления которых в настоящее время не исследованы.

Для ускорения отверждения изделия из КСМ подвергаются термообработке, нагреву электромагнитной энергией сверхвысоких частот или радиационной обработке [78, 80, 81, 98, 129]. Современные энергосберегающие технологии направлены на сокращение длительности и снижение температуры прогрева изделий: использование солнечной энергии и применение мягких режимов тепловой обработки в сочетании с добавками-ускорителями [130, 151, 169].

Из многочисленных видов композиционных строительных материалов наиболее широкое применение в строительстве находят цементные бетоны. Однако им присущи существенные недостатки: невысокая прочность при растяжении, ограниченная химическая стойкость, малая предельная растяжимость, приводящие конструкции, изделия и покрытия к быстрому износу. В связи со всеобщей химизацией промышленности требования к долговечности материалов становятся определяющими. Создание бетонов на полимерных, полимерцементных и полимергипсовых связующих позволяет снизить массу конструкций, повысить прочность и долговечность их при эксплуатации в агрессивных средах.

Известны многочисленные примеры успешного применения полимерцементных составов для получения легких бетонов, устройства бесшовных полов, ремонта дорог, мостов, аэродромов, спортивных и других сооружений [8,

35, 55, 79]. В качестве полимерных добавок используются эмульсии поливинилацетата, сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом, дивинилстирольный латекс, фуриловый спирт, акриловые эфиры и др. Расширению применения полимерцементных бетонов в строительстве способствуют разработки в области создания новых технологий и составов полимерцементных бетонов. В последнее время разработаны новые составы и технология укладки полимерцементных бетонов, повышающие долговечность работы покрытий, испытывающих одновременное воздействие агрессивных сред и механических нагрузок [55, 79].

Полимербетоны и армополимербетоны находят применение в промышленном, гидротехническом, транспортном, жилищном строительстве, при строительстве и восстановлении аэродромных покрытий как у нас в стране, так и за рубежом [80, 95, 97, 106, 117, 130]. Заводами освоено выпуск колонн, подкрановых балок, фундаментов, шпал, электролизных ванн, труб, плиток пола и других изделий из фуранового полимербетона [117, 141, 143, 149, 173]. Высокая химическая стойкость позволяет использовать полимербетоны для изготовления труб и емкостей, подвергающихся интенсивной коррозии. Известен опыт внедрения полимербетонных труб на фурановых и карбамидных смолах на Светлогорском заводе искусственного волокна и в совхозах Сырдарьинской области [174, 195]. Производство фурановых полимербетонных емкостей налажено на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате и Днепропетровском трубопрокатном заводе [194].

Как показывает практика, полимербетоны наиболее эффективны в качестве покрытий и полов, испытывающих агрессивные воздействия технологических сред, значительные механические и истирающие нагрузки. Полимербетонные покрытия прошли широкую производственную проверку на предприятиях химической промышленности, цветной металлургии, машиностроения, в животноводческих помещениях, складах минеральных удобрений и т. д. [2, 3, 4, 21, 30, 34, 43, 52, 72, 87, 97, 87, 132, 143].

Многолетняя эксплуатация покрытий в подобных условиях свидетельствует об их повышенной долговечности по сравнению с кислотоупорной плиткой, цементным бетоном и древесиной. В то же время следует отметить, что технология изготовления полимербетонных покрытий, заключающаяся в обычном перемешивании компонентов и укладке смеси на основание, характеризуется высоким расходом дорогостоящих синтетических смол, низким уровнем технологичности и высокими требованиями к основанию, а сами эти материалы имеют недостаточно большие показатели прочности и стойкости к действию ударных нагрузок, характеризуются повышенной усадкой и многокомпонентностью. Многие недостатки монолитных полимербетонных покрытий устраняются при каркасном способе изготовления. Технология устройства монолитных покрытий из каркасных композитов в зданиях с агрессивными средами включает следующие операции: грунтовку (пропитку) бетонной, металлической или других поверхностей основания, нанесение гидроизоляции (эластичного подслоя) и каркасной смеси, пропитку каркаса с одновременным нанесением лицевого декоративного слоя [22, 113]. Дальнейшие исследования показали, что по каркасной технологии можно изготавливать покрытия различного функционального назначения: полы – "ловушки" агрессивных сред, антистатические, теплые и др. [22].

1.4 Заключение по обзору литературы и выбор направления исследований

Обзор отечественной и зарубежной научно-технической литературы в области композиционных строительных материалов и строительных изделий на их основе, а также опыта практического применения подобных материалов, свидетельствуют о том, что для защиты зданий и сооружений от химической и биологической коррозии необходимы материалы с универсальными характеристиками, прежде всего, с высокими показателями прочности при сжатии, растяжении, изгибе, высокой ударной вязкостью и долговечностью, особенно в условиях с по-

вышенной химической и биологической активностью. В связи с вышеизложенным, перспективными являются эпоксидные композиты, модифицированные асбестосодержащими волокнистыми тонкодисперсными отходами строительного и химического производств.

Проектирование модифицированных эпоксидных композитов с улучшенными показателями 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.

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.

Для проведения исследования выбраны материалы на основе ультрадисперсных асбестосодержащих природных и техногенных асбестосодержащих наполнителей, изготовленные с применением модифицированного эпоксидного связующего. Важно проведение исследований материалов по показателям статической и динамической прочности, долговечности в условиях воздействия силовых нагрузок и агрессивных сред. Необходимо выявление особенностей структурообразования модифицированных эпоксидных композитов с применением точных 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 райо-

нов 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.

Предполагается выполнение исследований в четыре этапа. На первом этапе будут проведены исследования процессов структурообразования в модифицированных эпоксидных композитах, а также рассмотрено влияние компонентов на степень их отверждения. На втором этапе исследования будут посвящены изучению сопротивления разрушению (стойкости) модифицированных эпоксидных композитов под действием силовых нагрузок. Исследования на третьем этапе будут направлены на изучение химической, климатической стойкости, а также и биологического сопротивления композитов в лабораторных и натуральных условиях. Четвертый этап исследований предусматривает изучение технологических свойств модифицированных эпоксидных композитов, а также обоснование экономической целесообразности их применения.

2 ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Цель и задачи исследований

Цель диссертационной работы заключается в экспериментальном исследовании композиционных материалов на основе модифицированных эпоксидных связующих, наполненных отходами промышленного и строительного производств, разработке технологии изготовления материалов и изделий и оценке их долговечности в условиях воздействия химико-биологических и температурно-влажностных сред. Для этого потребовалось решить следующие основные задачи.

1. Провести анализ известных экспериментальных данных по проблеме создания эффективных полимерных композиционных материалов и оценке их долговечности в условиях воздействия различных агрессивных сред.

2. Обосновать и выявить эффективность получения 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.

3. Оптимизировать реологические показатели, режимы прессования и вибропрессования материалов и изделий и на основе этих данных разработать технологическую схему процесса изготовления эпоксидных композитов на основе модифицированного кремнийорганическим лаком эпоксидного связующего и асбестосодержащих волокнистых мелкодисперсных наполнителей.

4. Исследовать методом ИК-спектроскопии параметры эпоксидной смолы, отвердителя, модификатора – кремнийорганического лака, наполнителей на основе асбестоцементных отходов, физико-химические процессы структурообразования композитов в зависимости от введения отвердителя, модификатора и наполнителя.

5. Установить закономерности изменения физико-механических и технологических свойств разрабатываемых эпоксидных композитов в зависимости от количественного содержания модифицирующей добавки и наполнителей на основе асбестосодержащих отходов производства в сочетании с технологиями изготовления, обеспечивающих наилучшие физико-технические свойства ЭК.

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

7. Установить 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.

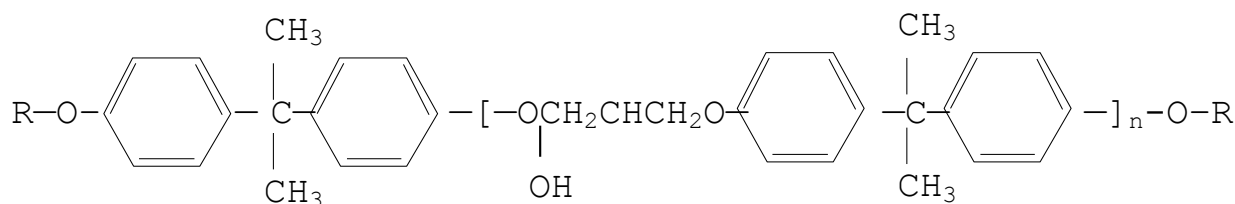
Объектами исследования выступали эпоксидные композиты на основе связующего, модифицированного кремнийорганическим лаком, с использованием в качестве наполнителей асбестосодержащих волокнистых отходов химического производства и тонкодисперсных отходов строительного производства.

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

2.2 Применяемые материалы и их характеристики

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

В качестве *эпоксидного связующего* была использована диановая эпоксидная смола марки ЭД-20 по ГОСТ 10587-84, которая представляет собой олигомер следующего строения:



где R – глицидиловая группа.

Использование смолы ЭД-20, имеющей сравнительно высокую молекулярную массу, обосновывается требованием повышения химической стойкости материала.

При комнатной температуре смола ЭД-20 является высоковязкой жидкостью, растворимой в толуоле, ксилоле, кетонах, смесях кетонов со спиртами, ледяной уксусной кислоте. Основные свойства смолы приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Основные свойства смолы марки ЭД-20

№ п/п	Свойства	Показатели свойств по ГОСТ 10587-84
1	Плотность, кг/м ³	1160–1250
2	Молекулярная масса	400–600
3	Содержание эпоксидных групп, %	14–18
4	Содержание гидроксильных групп, %	0,8–2,5
5	Температура размягчения, °С	10
6	Динамическая вязкость, при 40 °С, Па·с	20–60
7	Условная вязкость по ВЗ-1 при температуре 100 °С, с, не более	20
8	Содержание, % общего хлора, не более ионов хлора, не более летучих веществ, не более	0,75 0,016 1
9	Время желатинизации с малеиновым ангидридом при 100 °С, ч, не более	4

В качестве отвердителя был использован полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-02-594-85). Полиэтиленполиамин является непостоянной по составу технической смесью аминов, включающей примерно 25 соединений (брутто-формула C₆N₄H₁₈). Основными составляющими ПЭПА являются: триэтилететрамин

(до 90 %): $\text{NH}_2\text{--}[(\text{CH}_2)_2\text{--NH}]_2\text{--}(\text{CH}_2)_2\text{--NH}_2$; диэтилентриамин:
 $\text{NH}_2\text{--}(\text{CH}_2)_2\text{--NH--}(\text{CH}_2)_2\text{--NH}_2$.

Полиэтиленполиамин отверждает эпоксидную смолу по механизму полиприсоединения [134]. ПЭПА представляет собой маслянистую жидкость от желтого до бурого цвета, хорошо растворимую в воде, плотностью 0,9–1,05. Основные свойства полиэтилениполиамины приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Основные свойства полиэтилениполиамины

Показатели	Величины, нормируемые по ТУ 6-02-594-85
Динамическая вязкость при 800 °С, Па · с, не более	1,5
Содержание азота, титруемого кислотой, %	20,0–22,0
Содержание:	
– азота, %, не более	29,0
– хлора, %, не более	–
– воды, %, не более	2,0
– минеральных примесей, %, не более	0,2
Стехиометрический коэффициент	0,65
Температура совмещения с эпоксидной смолой, °С	20–40

Основные свойства продуктов отверждения диановых эпоксидных смол приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Свойства продуктов отверждения

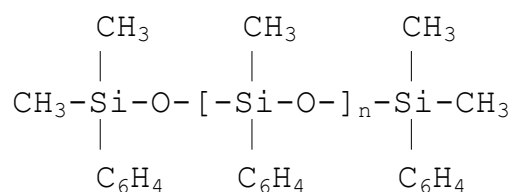
Показатели	Величины
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1160–1250
Температура стеклования, °С	60–180
Теплостойкость по Мартенсу, °С	55–170
Температура разложения, °С	340–350
Водопоглощение за 24 ч, %	0,01–0,1
Предел прочности:	
при сжатии, МПа	100–240
при растяжении, МПа	40–90
Ударная вязкость, МДж/м ³	5–25

Как видно из таблицы 2.3, продукты отверждения диановых эпоксидных смол аминными отвердителями стойки к воздействию кислот, солей и щелочей [116]. Они противостоят действию большинства растворителей за исключением

кетонов, ароматических углеводородов и сложных эфиров (90–95 °С), отличаются высокой адгезионной способностью и механической прочностью [116, 134].

В качестве модифицирующей добавки для эпоксидного связующего был использован полисилоксан – кремнийорганический лак КО-922 [141].

Лак КО-922 представляет собой раствор полиметилфенилсилоксана в ароматическом растворителе. Полиметилфенилсилоксан – это линейный полимер, содержащий силоксановую связь в основной цепи. Боковые радикалы в ПМФС – метильные и фенильные:



В работе [158] показано, что фенильные группы придают кремнийорганическим соединениям ряд ценных свойств, в том числе – термостойкость, масло- и бензостойкость. Боковые радикалы полиметилсилоксана (ПМС) – метильные; в остальном строение ПМС аналогично строению ПМФС.

Полисилоксаны не являются коррозионно активными и токсичными. В присутствии кислорода воздуха и металлов они не претерпевают изменений при температурах до 250 °С, а в отсутствие кислорода воздуха – и при более высоких температурах. Разрушение происходит при воздействии концентрированных кислот и щелочей.

Лак КО-922 представляет собой жидкость светло-желтого цвета, содержащую около 50 % твердого вещества. Лак устойчив к действию кислот и щелочей, сохраняет эластичные свойства при 180 °С в течение 2000 часов, а при 220 °С – 150 часов. Молекулярная масса ПМФС, входящего в состав лака КО-922, сравнительно невелика. Благодаря этому он растворяется в большинстве органических растворителей, за исключением метилового спирта и гликолей. Основные характеристики лака КО-922 приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Основные характеристики лака КО-922

Показатели	Величины, нормируемые по ГОСТ 16508-70
Цвет лака по йодометрической шкале, мг йода	0,25
Массовая доля летучих веществ, %	48–52
Вязкость по визкозиметру ВЗ-4, с	17–27
Время высыхания лаковой пленки до степени 3, мин, не более	60
Массовая доля водорода, связанного с кремнием, мин, не более	0,001

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.

2.3 Технология изготовления экспериментальных образцов

В ходе исследования приготовление композиций осуществляли следующим образом. В разогретую до температуры $45\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$ эпоксидную смолу вводили модифицирующую добавку, после чего для обеспечения равномерного распределения модификатора производили перемешивание в течение 30–60 секунд. Затем вводили сшивающий агент и нагретые до $50 \text{ }^\circ\text{C}$ наполнители, после чего производили дополнительное перемешивание в течение 2–5 мин. Общее время при-

готовления композиции – 4–7 мин, жизнеспособность при температуре 50 °С составляет 10–12 мин.

Составы с объемной долей наполнителя менее 0,5 (серии 1 и 2) и 0,1 (серии 3 и 4) заливались в предварительно нагретые формы. Составы с $v_f = 0,5–0,6$ (серии 1 и 2) и 0,1–0,2 (серии 3 и 4) укладывались шпателем и уплотнялись давлением 10–50 кПа. Изготовление образцов ПКМ методом вибропрессования проводилось на специальной установке (рисунок 2.1). Давление прессования варьировалось в пределах от 140 до 700 МПа.

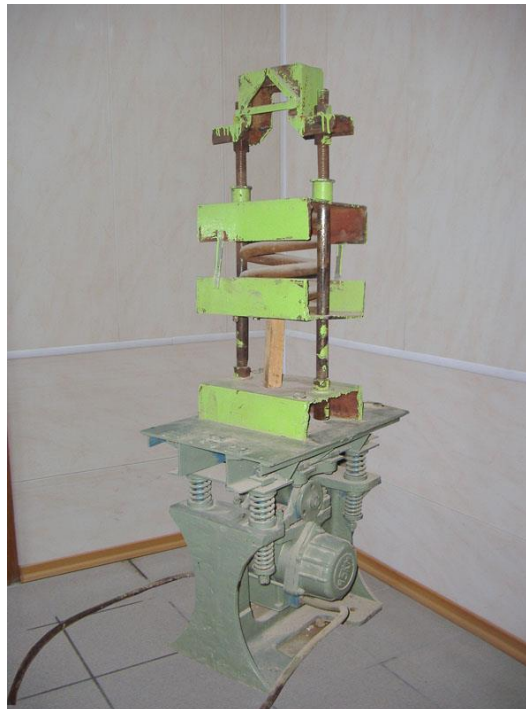


Рисунок 2.1 – Установка для вибропрессования

Были изготовлены образцы-балочки размерами 0,01×0,01×0,05 м. Отверждение производилось в течение 2 ч при температуре 30 °С. После извлечения из форм образцы подвергались тепловой обработке при температуре 80 °С в течение 4 ч.

2.4 Методы исследования и аппаратура

При исследовании структуры и физико-технических свойств компонентов и композиционных материалов на основе эпоксидных связующих использовались механические, физические, химические, биологические и математические методы.

Массу образцов устанавливали с помощью лабораторных весов марки Т-200 с точностью 10^{-5} кг.

Линейные размеры использованных для испытаний образцов из эпоксидных композиционных материалов определяли с точностью 0,1 мм.

Испытания на прочность образцов эпоксидных композитов на сжатие и изгиб при статическом нагружении производились согласно ГОСТ 57921-2017 с помощью разрывной машины ИР 5040-5 (ГОСТ 28840-90). При проведении экспериментальных исследований прочность и деформативность композитов определяли на стандартных образцах, имеющих форму призмы с размерами $2 \times 2 \times 7$ см.

Испытания на удар производились согласно методу ASTM D 7126 [221] с использованием вертикального копра Coesfeld. Данный копер оснащен полусферическим бойком массой 2,3 кг с диаметром наконечника 10 мм. Высота падения ударного бойка – 50 мм. Датчик скорости движения бойка устанавливается на расстоянии 3-6 мм над поверхностью образца. Копер оснащен системой антиотскока для предотвращения повторного удара бойка по поверхности образца. В процессе испытаний фиксировались глубина отпечатка, размеры и площадь зоны повреждения $F_1, F_{\max}, E_1, E_{\max}$.

Энергию удара E_i , Дж, определяли по формуле

$$E_i = C_E \cdot h, \quad (2.1)$$

где $C_E = 6,7$ – коэффициент нормирования энергии удара на толщину образца, Дж/мм; h – толщина образца, мм.

В момент удара регистрировалась зависимость контактной силы от времени. Из данной зависимости была определена величина импульса ударника J , при котором происходило разрушение образца:

$$J = F_{\max} \int_0^{\tau} f(\tau) d\tau, \quad (2.2)$$

где F_{\max} – максимальная сила, зафиксированная в процессе разрушения образца; τ – продолжительность контакта ударника с образцом.

Демпфирующие свойства композитов определяли резонансным методом. Испытания проводили на консольно закрепленных образцах размером 40×40×160 мм. Вылет консоли составлял 120 мм. Колебания испытываемого образца возбуждались от катушки, для чего к боковой поверхности образца приклеивалась небольшая стальная пластинка. Для записи колебаний использовали пьезоэлектрический датчик ДН-3 с коэффициентом преобразования 10,1 мВ·с²/м. Сигнал от вибропреобразователя подается на виброизмерительный прибор ПИ-19. Контур возбуждения состоит из генератора синусоидальных колебаний звуковой частоты ГЗ-117, усилителя и катушки. Показатели демпфирования (декремент колебаний) определяли при резонансных колебаниях исследуемого объекта при постоянной амплитуде вынуждающей силы. Сначала регистрировали резонансную частоту f_p и амплитуду A_p резонансных колебаний, затем расстраивали резонанс путем изменения частоты вынуждающей силы и регистрировали амплитуду A и соответствующую ей частоту f_a колебаний. По параметрам резонансного пика рассчитывали логарифмический декремент δ колебаний по формуле:

$$\delta = \frac{\lambda \cdot \pi \cdot (1 - Z^2)}{\sqrt{(1 - Z^2 \lambda^2)}}, \quad (2.3)$$

где λ – степень спада амплитуды колебаний, равная A/A_p ; Z – коэффициент расстройки резонанса, равный f_a/f_p .

Определение краевого угла смачивания производилось при помощи метода «неподвижной капли» на приборе для измерения краевого угла смачивания АСАМ-NSC.

Физико-химические методы исследований предполагали использование ИК-спектроскопии. Инфракрасный спектр представляет собой «отпечаток пальцев» образца с полосами поглощения ИК-излучения, которые соответствуют частотам колебаний связанных атомов, составляющих молекулы исследуемого образца. Так как каждое вещество представляет собой уникальную комбинацию атомов, то не бывает двух соединений с одинаковыми инфракрасными спектрами. Поэтому инфракрасная спектроскопия позволяет производить идентификацию материалов самого разного рода (при качественном анализе). Кроме того, интенсивность полос в спектре – это прямое указание на количество компонента в материале. Благодаря современным программным алгоритмам, ИК-спектроскопия является превосходным инструментом для количественного анализа.

Измерения при помощи метода ИК-спектроскопии являются очень точными и воспроизводимыми. Это очень надежный метод для идентификации с положительным результатом практически любого образца. Высокая чувствительность позволяет определять даже небольшое содержание примесей. Это делает ИК-спектроскопию незаменимым инструментом для достоверного качественного анализа, будь то сравнительный анализ или анализ неизвестных примесей. К тому же, высокая чувствительность вкупе с большим разнообразием программных алгоритмов значительно расширила практическое использование инфракрасного излучения для количественного анализа. Количественные методы легко совершенствовать, проверять и объединять в простые способы для рутинного анализа. ИК-спектры образцов регистрировались на фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в виде таблеток в КВг (1%-я твердая суспензия).

На химическую стойкость составы испытывали в водопроводной воде и в средах, моделирующих процессы биологической коррозии, происходящей при воздействии продуктов метаболизма микроорганизмов (серная кислота (0–2 %), азотная кислота (0–2 %), аммиак (0–2 %) и лимонная кислота (0–5 %), щавелевая кислота (0–5 %), перекись водорода (0–5 %)), при нормальной температуре. В качестве критериев оценки стойкости рассматривали изменение массосодержания и

коэффициенты химической стойкости, определяемые как относительное изменение предела прочности при сжатии и при растяжении, а также модуля упругости после и до выдерживания образцов в рассматриваемой агрессивной среде.

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 как

$$K_{\text{ст}} = \frac{\sigma_t}{\sigma_0}, \quad (2.4)$$

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 мл на каждый квадратный сантиметр поверхности образца.

Стабильность растворов в течение всего времени испытаний оценивали путем периодического замера величины pH. При ее значительном изменении раствор заменяли свежим.

Биологические методы применялись при установлении видового состава микроорганизмов при выдерживании образцов в морской воде и переменных влажностных условиях, а также при оценке биостойкости материалов в стандартной биологической среде.

При установлении видового состава микроорганизмов, заселяющихся на образцах, использовали метод отпечатков и изъятия проб.

Метод отпечатков. Метод отпечатков предусматривает непосредственный контакт плотной питательной среды с исследуемым объектом, при этом удается избежать ряда промежуточных операций, которые могут быть источниками дополнительных ошибок, и значительно упростить процедуру исследования. Суще-

ствуется множество вариантов техники выполнения отпечатков, например, бактотест (бакпечатки). Чашки Петри заранее заполняют средой мясопептонного агара (МПА), средой Чапека и пр. В закрытом виде они могут храниться в течение четырех суток. Для взятия отпечатка необходимо снять крышку и прижать поверхность среды к исследуемой поверхности. Затем крышку закрывают и инкубируют бактотест в термостате. Применение бакпечаток при санитарно-микробиологических исследованиях разрешено методическими указаниями МУК 4.2.016-94 «Применение метода отпечатков на «бактотесты» при санитарно-бактериологическом контроле на предприятиях общественного питания, торговли пищевыми продуктами в детских дошкольных и лечебно-профилактических учреждениях». С поверхности крупных предметов на один бактотест берут 10 отпечатков, что соответствует площади 100 см². При исследовании мелких предметов (чашки, ложки и т.п.) одним бактотестом исследуют три объекта. Для окончательной идентификации грибов использовали данные микологических справочников [21, 32, 57, 79].

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

Метод изъятия проб. Этот метод использовался в настоящем исследовании в большей степени. Зараженные образцы композита с размерами 1×1×3 см изымались с места экспонирования с соблюдением стерильности выполнения работ и доставлялись в лабораторию.

Последующее определение количества и видового состава бактерий и плесневых грибов проводилось путем посева предварительно измельченных до порошкообразного состояния проб в объеме 10 мг шпателем на поверхность питательных сред (МПА и др.) или суспендированием весового количества материала в стерильном физиологическом растворе с последующим высевом определенного объема (0,1 мл) взвеси на питательную среду.

Для определения бактериальной контаминации чашки после посева инкубируют в течение 24 ч при температуре 22 °С и 37 °С. Результат учитывают путем прямого подсчета видимых невооруженным взглядом колоний и выражают в КОЕ на 1 г пробы. С целью дифференцировки микробов-контаминантов на морфологические группы определяют культурные типы колоний и по две-три колонии каждого типа окрашивают по Граму с последующей микроскопией. При необходимости выделяют чистые культуры бактерий и идентифицируют в соответствии с общепринятыми методиками.

Для выделения плесневых грибов чашки инкубируют при 22 °С в течение пяти суток, после чего подсчитывают количество выросших колоний. В качестве основной среды для выделения плесневых грибов использовали МПА, руководствуясь данными, что эта среда при 37 °С позволяет достаточно полно выращивать на ней носоглоточные микробы, сапрофиты воздуха, а также устанавливать основной видовой состав встречающихся в воздухе плесневых грибов.

Чашки с посевами проб инкубировали первые 24 ч при 37 °С, последующие 72 ч – при 22 °С. Затем изучали микроморфологию колоний, подразделяя их на условные группы. По 10 штаммов из каждой группы грибов пересевали в пробирки со скошенным МПА для дальнейшего изучения. На следующем этапе готовили препараты из смеси спирта с глицерином и агаровыми блоками. Для окончательной идентификации грибов использовали данные микологических справочников [72, 85, 92, 96].

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

При оценке биостойкости материалов использовали *метод определения грибостойкости и фунгицидности*. Испытания образцов из композиционных материалов на грибостойкость велись в соответствии с ГОСТ 9.049-91 с использованием определителей, предложенных К.Б. Рейпером, С.А. Томом (Raper, Thom, 1949); К.Б. Рейпером, Д.И. Феннелем (Raper, Fennel, 1965); Н.М. Пидопличко

(1971); М.А. Литвиновым (1967); А.А. Милько (1974); Т.С. Кириленко (1977); К. Доншем, В. Гамсом (Donch, Gams, 1980); А.Ю. Лугаускас, А.Н. Микульскене, Д.Ю. Шляужене (1987); В.И. Билаем, Э.З. Ковалем (1988). В качестве тест-организмов использовались следующие виды микромицетов [80]: *Aspergillus oryzae* (Ahlburg) Cohn, *Aspergillus niger* vgn Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Chaetomium globosum* Kunze, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium chrysogenum* Thom, *Penicillium cyclopium* Westling, *Trichoderma viride* Pcis, ex Fr.

Испытания проводились двумя методами. Их сущность заключается в выдерживании материалов, зараженных спорами плесневых грибов, в оптимальных для их развития условиях с последующей оценкой грибостойкости и фунгицидности образцов. Методом 1 (без дополнительных источников углеродного и минерального питания) устанавливали, является ли материал питательной средой для микромицетов. Методом 3 (на твердой питательной среде Чапека – Докса) определяли наличие у материала фунгицидных свойств и влияние внешних загрязнений на его грибостойкость. Поверхность образцов размером 1×1×3 см заражали водной суспензией тест-грибов путем равномерного нанесения ее с помощью пульверизатора, после чего их помещали в чашки Петри и загружали в специальные камеры, работающие в режиме температуры (29±2) °С и влажности свыше 90 %, и выдерживали в течение 14 дней. В каждую чашку помещали по одному образцу, причем все варианты исследовались на пяти образцах. Твердая питательная среда готовилась из следующих компонентов: NaNO₃ – 2,0 г; KCl – 0,5 г; MgSO₄ – 0,5 г; KН₂PO₄ – 0,7 г; K₂HPO₄ – 0,3 г; FeSO₄ – 0,01 г; сахара – 30 г; агар – 20 г; вода дистиллированная – 1 л.

В качестве характеристики для определения микробиологической стойкости материалов рассматривали их обрастаемость микроскопическими грибами, которую устанавливали спустя 14 суток с момента начала эксперимента. Оценку грибостойкости изделий производили по шестибалльной 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 % испытуемого образца; 5 – при осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих более 25 % поверхности.

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

Метод определения коэффициента биостойкости. Биологическая стойкость образцов определялась на образцах с размерами 1×1×3 см. Поверхность образцов заражали водной суспензией тест-грибов (*Aspergillus oryzae* (Ahlburg) 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* Peis, ex Fr.) путем равномерного нанесения ее с помощью пульверизатора, после чего их помещали в чашки Петри с питательной средой (NaNO₃ – 2,0 г; KCl – 0,5 г; MgSO₄ – 0,5 г; KH₂PO₄ – 0,7 г; K₂HPO₄ – 0,3 г; FeSO₄ – 0,01 г; сахароза – 30 г; агар – 20 г; вода дистиллированная – 1 л) и загружали в специальные камеры, работающие в режиме температуры (29±2) °С и влажности свыше 90 %, и выдерживали в течение 6 месяцев. В каждую чашку помещали по одному образцу, причем все варианты исследовались на 5 образцах. В качестве критериев оценки рассматривали изменения массосодержания и коэффициента биологической стойкости после 1, 3 и 6 месяцев выдерживания.

Методы определения изменения массосодержания и коэффициента биологической стойкости аналогичны методам определения химической стойкости.

Определение климатической стойкости в натуральных условиях. Климатическая стойкость композитов определялась на образцах с размерами 1×1×3 см. Образцы испытывались на базе ГЦКИ ВИАМ (г. Геленджик). Натурные испытания (г. Геленджик) проводились в морской воде, а также под навесом и на открытом стенде под углом 45° в 10–15 метрах от Черного моря. В качестве критериев оценки рассматривали изменения массосодержания и коэффициента климатической стойкости после трех, шести и двенадцати месяцев выдерживания.

2.5 Методы математического планирования эксперимента и статистическая обработка результатов

Для изучения и обоснования полученных результатов, а также при выборе составов многокомпонентных систем и технологий их приготовления пользовались методами математического планирования эксперимента (ММПЭ). Важнейшей задачей методов обработки полученной в ходе эксперимента информации является задача построения математической модели изучаемого процесса. Ее можно использовать и при анализе процессов, и при проектировании объектов. Можно получить хорошо аппроксимирующую математическую модель, если целенаправленно применяется активный эксперимент. Другой задачей обработки полученной в ходе эксперимента информации является задача оптимизации, т.е. нахождения такой комбинации влияющих независимых переменных, при которой выбранный показатель оптимальности принимает экстремальное значение.

Цель планирования эксперимента – нахождение таких условий и правил проведения опытов, при которых удастся получить надежную и достоверную информацию о свойствах композиционного материала при значительном сокращении количества опытов.

Были разработаны планы экспериментов, выбраны факторы и назначены уровни их варьирования. В результате обработки результатов эксперимента были

получены уравнения регрессии и построены модели поверхностей отклика по исследуемым параметрам.

Для получения достоверных данных проводилась статистическая обработка результатов эксперимента с использованием известных формул [88, 103, 171]:

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n x_i / n; \quad (2.5)$$

$$S_i^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1); \quad (2.6)$$

$$S_{DISP} = \sqrt{S_{DISP}^2}, \quad (2.7)$$

где \bar{X} – среднее арифметическое; x_i – численное значение результатов опытов; n – количество опытов; S_{DISP} – выборочная дисперсия; S_{DISP}^2 – дисперсия воспроизводимости.

Обработка данных, полученных экспериментально, а также построение графиков выполнялись с использованием программного комплекса «FACTOR», разработанного на кафедре «Строительные материалы и технологии» ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва».

2.6 Выводы по главе 2

1. Поставлена основная цель и сформулированы задачи исследований диссертационной работы.
2. Рассмотрены основные характеристики и свойства компонентов, используемых при получении эпоксидных композиционных материалов.
3. При изучении структуры, свойств, отдельных компонентов и эпоксидных композитов использовались следующие методы исследований: механические, химические, биологические, ИК-спектроскопии, математические.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СОЗДАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ С УЛУЧШЕННОЙ СТРУКТУРОЙ И ПОВЫШЕННЫМИ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

3.1 Теоретическое обоснование получения материалов с улучшенными упруго-прочностными свойствами

В зависимости от назначения материала «носителями» его функциональных свойств могут являться различные структурные уровни. Так, для радиационно-защитных материалов требуемые функциональные свойства (высокая средняя плотность и повышенное значение коэффициента линейного ослабления) в основном определяются типом используемого крупного заполнителя [158] и могут быть наиболее полно достигнуты только на уровне макроструктуры; природа наполнителя не оказывает заметного влияния на функциональные свойства таких КМ.

Химически стойкие ЭКМ являются материалами функционального назначения, требуемые эксплуатационно-технические показатели которых – низкий коэффициент диффузии, невысокое массопоглощение и повышенная стойкость к воздействию агрессивной среды – могут быть достигнуты уже на уровне *микроструктуры* эпоксидного компаунда. Поэтому химически стойкие полимерные компаунды могут рассматриваться не только как структурный уровень ЭКМ – грубодисперсного конгломерата, но и применяться как *самостоятельный материал для химически стойких покрытий*.

Далее, как и в работе [206], под *усилением полимера* будет пониматься улучшение как физико-механических (пределы прочности, сопротивление удару и т.д.), так и эксплуатационных (массопоглощение, химическая, биологическая и климатическая стойкость) свойств материала за счет варьирования рецептурно-

технологических факторов (переход от полимера к компаунду и далее к композиционному материалу, тепловая обработка и др.).

Под *оптимизацией* материала понимается выбор точки уже исследованной в натурном эксперименте области факторного пространства, которая соответствует наилучшему в принятом смысле качеству (свойству или сочетанию свойств).

Если компаунд используется как самостоятельный материал, то требования к его функциональным свойствам являются доминирующими. Компаунд как структурный уровень ЭКМ должен, помимо необходимых функциональных, обладать и заданными физико-механическими показателями.

Свойства эпоксидных полимерно-композиционных материалов, в частности, их химическая стойкость, обусловлены строением сетчатого полимера, образующегося в результате отверждения эпоксидной смолы. При комнатной температуре эпоксидные олигомеры отверждаются первичными алифатическими аминами. Основными видами таких аминных отвердителей являются диэтилентриамин, триэтилтетрамин, полиэтиленполиамин, гексаметилендиамин, ксилилендиамин [134, 163]. Они летучи, обладают невысокой разбавляющей способностью и умеренной активностью.

Кинетика реакции эпоксидного олигомера с первичным диамином сложна, она протекает без образования побочных продуктов по схеме присоединения диэпоксида к диамину с раскрытием эпоксидного кольца. В результате такого полиприсоединения образуется пространственная сетка, которую можно представить состоящей из замкнутых ячеек, соединенных друг с другом. Известно, что фундаментальным структурным элементом густосетчатых эпоксидных полимеров являются глобулы. Все попытки изменить характер структуры за счет широкого варьирования химического строения эпоксидных олигомеров и отвердителей, изменения условий образования полимеров или воздействия на готовый полимер тепловых и механических полей не приводят к существенному изменению надмолекулярной структуры сетчатого полимера. Физико-механические свойства эпоксидных полимеров оказываются также нечувствительны к широкому варьирова-

нию условий отверждения и последующему воздействию на готовый полимер тепловых и механических полей. В то же время даже незначительные изменения химической структуры эпоксидного полимера приводят к существенному изменению его физико-механических свойств.

Существенными недостатками дисперсно-наполненных КМ на основе эпоксидных матриц являются высокая хрупкость и низкое сопротивление удару. Введение жестких частиц приводит к возрастанию модуля упругости и ухудшению пластических свойств материала. Охрупчивание существенно ограничивает область применения материалов [77].

Управление ударной прочностью ЭКМ осложняется отсутствием (либо высокой сложностью) теоретических моделей, позволяющих прогнозировать изменение данного показателя при варьировании рецептурных и технологических факторов. Даже качественное предсказание поведения материала при ударе в настоящее время не представляется возможным [77].

Наиболее просто повышение сопротивления удару может быть достигнуто уменьшением степени сшивки полимерной матрицы посредством снижения температуры отверждения композиций. Однако получаемые таким образом материалы имеют пониженную теплостойкость и прочность.

Известно [82], что величину ударной прочности можно контролировать включением каучуковой фазы, несовместимой с матричным материалом. Включение дополнительной низко модульной фазы увеличивает сопротивление удару благодаря тому, что присутствие частиц каучука способствует диссипации энергии при ветвлении трещин, а также за счет кавитации в частицах и на границе каучук – матрица [132]. Недостатком этого способа является увеличение коэффициента диффузии и снижение стойкости материала.

Следовательно, наибольшего эффекта при изменении физико-механических свойств можно добиться с помощью структурной модификации полимера. С помощью структурной модификации можно получить эпоксидный композит с заданным комплексом свойств.

Как правило, в качестве структурных модификаторов применяют вещества, несовместимые (или частично совместимые) с полимерной матрицей. Часто в качестве модификаторов используются различные олигомеры.

Обычно модификаторы вводятся с целью снижения модуля упругости и повышения предельной деформативности композитов, а также для уменьшения вязкости композиций, стоимости изделия, возможного решения вопросов утилизации отходов производства и т.д. При этом важную роль играет дефицитность модификатора. Также необходимо учитывать, что улучшение одних свойств может негативно отразиться на других. Поэтому выбор модификатора всегда представляет собой компромисс, результатом которого, тем не менее, должен явиться комплекс необходимых свойств получаемого композитного материала. Различают следующие основные способы модификации сетчатых полимеров: химический, модификация путем наполнения и комплексный. Химическая модификация основана на изменении химической природы олигомеров и отвердителей, модификация путем наполнения – на возможности модифицировать структуру эпоксидных ПКМ путем введения тонко- или ультрадисперсных добавок, улучшающих свойства композитов на физическом уровне. Комплексная модификация представляет собой комбинацию вышеописанных способов модификации.

При создании модифицированных композитов следует учитывать тот факт, что изменение строения молекул при отверждении полимера может привести к появлению несовместимости, проявляющейся в ухудшении свойств композита. Поэтому при создании компаунда очень важно знать механизмы отверждения эпоксидной смолы и степень влияния химической структуры модификатора на структуру отвержденного полимера. Несомненно, что при наполнении эпоксидной матрицы будет происходить изменение структуры конечного компаунда, что, в свою очередь, также следует учесть при выборе компонента для модификации.

От строения модификатора зависит межмолекулярное взаимодействие (ван-дер-ваальсовы, водородные, донорно-акцепторные связи), влияющее на основ-

ные технические свойства эпоксидных полимеров: модуль упругости, твердость, плотность молекулярной упаковки, прочность.

В соответствии с общей теорией искусственных композиционных материалов необходимо на каждом уровне определять структуру материала с оптимальными свойствами, а также рассмотреть вопросы формирования полимеров сетчатой структуры эпоксидных олигомеров.

Усиление может быть достигнуто в случае изменения матричным материалом структуры в граничном слое под влиянием наполнителя [131], поэтому как физико-механические, так и функциональные свойства коррозионностойких ЭК определяются химической природой, формой, размерами и адсорбционными свойствами наполнителя. Как следует из обзорной главы, необходимо учитывать три группы факторов, определяющих изменение структуры и свойств сетчатого полимера в граничных слоях под влиянием твердой поверхности наполнителя: энтропийный, энергетический, химический. Это обстоятельство несколько сужает круг материалов, наполнение которыми оказывается целесообразным для ЭК, стойких в химических и биологических средах.

Известно, что максимальное усиление может быть достигнуто в том случае, когда размеры частиц наполнителя соизмеримы со средним расстоянием между концами полимерных цепей [206]. Однако применение наполнителей с высокой дисперсностью связано со значительными энергозатратами на измельчение; помимо этого, возрастает вероятность образования агрегатов частиц, не смоченных матричным материалом. Оптимальная величина удельной поверхности должна выбираться как экстремум некоторой целевой функции, определяемой на основании априорной информации и учитывающей как ожидаемое изменение физико-механических свойств, так и усложнение технологии изготовления ЭК. Полимерные компаунды с оптимальными прочностными свойствами могут быть получены при использовании наполнителя с удельной поверхностью от 300 до 500 м²/кг [149], однако качественные изменения структуры, сопровождающиеся существенным усилением, имеют место и при меньшей дисперсности (от 100 м²/кг).

Усиление композитов может быть достигнуто их армированием короткими волокнами [160]. Введение волокон в состав материала позволяет замедлить распространение трещин, а также уменьшить усадку [180]. Совместная работа волокон и ЭК зависит от целого ряда факторов: прочности и модуля упругости матрицы, состояния поверхности и геометрических размеров волокон [196].

Важным при введении волокнистых материалов наряду с увеличением ударной прочности компаунда является снижение его стоимости. В этом отношении перспективно использование отходов промышленных предприятий. Волокнистые отходы химической промышленности (ВОХП) и тонкодисперсные отходы строительного производства (ТДОСП) являются крупнотоннажными отходами промышленности и строительства соответственно, требующими затрат на утилизацию.

Управление структурообразованием и свойствами ЭК возможно посредством введения модифицирующих добавок. Утверждается [181], что целенаправленная модификация способствуют образованию устойчивых кластеров и повышению физико-механических свойств материала.

На поверхности раздела «смола-наполнитель» добавки могут выполнять различные функции. На усиливающий эффект оказывают влияние природа матричного материала, отношение его объема к общей площади поверхности наполнителя.

Одними из модификаторов, использование которых может значительно улучшить как физико-механические, так и эксплуатационные свойства ЭК, являются кремнийорганические. Применительно к кварцосодержащему наполнителю наиболее адекватным объяснением механизма их действия являются положения теории химической связи, хотя роль модификатора в улучшении свойств ЭК может состоять и не в образовании химических связей между матрицей и наполнителем, а в снижении возникающих на границе раздела напряжений. Доминирующий характер указанного механизма усиления имеет место в случае применения

полисилоксанов; реакция с поверхностью минерального наполнителя не является необходимым условием положительного влияния добавки [158].

Представляется целесообразным рассмотреть возможность создания эпоксидного ПКМ на основе ультрадисперсного модификатора. В качестве последнего используются отходы строительного производства, содержащие хризотил-асбест и портландцемент. Для сравнения будут приведены данные о ПКМ на основе ультрадисперсных отходов производства хризотилового асбеста, а также природного минерала, содержащего амфиболовый асбест.

Существуют данные, которые свидетельствуют о возможности физико-химической модификации эпоксидного ПКМ при применении ультрадисперсных модификаторов, содержащих портландцемент и асбест. Выдвинута гипотеза, что под воздействием продуктов гидратации портландцемента в ходе отверждения эпоксидной смолы полиэтиленполиамином волокна хризотил-асбеста могут менять свои свойства.

Хризотил-асбест (его химическая формула $6\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) сам по себе не является кислотостойким материалом. Так, при воздействии 1N раствора соляной кислоты происходит разрушение хризотил-асбеста с полным удалением магния из структуры волокон. Неполный выход из решетки хризотил-асбеста ионов магния наблюдается при воздействии на волокна дистиллированной воды с температурой около 37 °С. Отмечено, что вначале водой вымывается магний в виде гидроксида, что подтверждается быстрым повышением величины рН и последующей ее стабилизацией [150]. В скелете асбеста остаются в основном кремний и кислород. И, хотя при растворении в воде магний полностью не удалялся, в структуре хризотил-асбеста произошли значительные изменения, которые привели к изменению его химического состава, физико-химических характеристик и снижению прочности волокон.

При химическом воздействии на волокна хризотил-асбеста продуктов гидратации клинкерных фаз портландцемента по результатам исследований в световом, растровом и трансмиссионном электронных микроскопах выявлено наруше-

ние поверхности волокон [150]. Методом аналитической электронной микроскопии с энергодисперсионным определением элементного состава обнаружено наличие экрана из продуктов гидратации и карбонизации клинкерных фаз портландцемента на активной поверхности асбестовых волокон [150]. Зафиксировано уменьшение количества магния в кристаллической решетке хризотил-асбеста, появление в ней ионов кальция, калия, натрия, хлора, являющихся составной частью продуктов гидратации портландцемента [150].

Отмечено снижение биологической активности волокон хризотил-асбеста [150]. Например, воздействие серной и соляной кислот привели к уменьшению мутагенности хризотил-асбестовых волокон и их способности индуцировать свободно радикальные процессы на мембранах живых клеток. При влиянии ряда других веществ установлено изменение поверхностных характеристик волокон и снижение их цитотоксичности, мутагенности и канцерогенной активности. Предположение о снижении биологической активности хризотил-асбестовых волокон под воздействием окружающей среды в 10 раз и продуктов гидратации портландцемента в 30 раз подтверждено экспериментально.

Приведенные данные доказывают, что под воздействием продуктов гидратации портландцемента и окружающей среды волокна хризотил-асбеста радикально меняют свои свойства. Меняется химический состав, структурная формула и, соответственно, физико-химические свойства. Представляется целесообразным рассмотреть вышеизложенные данные как одну из предпосылок к созданию эпоксидного ПКМ, модифицированного физико-химическим способом.

Амфиболовый асбест в отличие от хризотилового является сложным гидросиликатом, включающим в себя оксиды железа и ряда тяжелых металлов. По физико-механическим свойствам амфиболовый асбест аналогичен хризотилловому, но в отличие от последнего стоек в кислых средах. Состав амфибол-асбеста весьма изменчив: окись магния (MgO) 6–7 %, окись и закись железа (FeO , Fe_2O_3) 34–44 %, окись алюминия (Al_2O_3) 5–10 %, двуокись кремния (SiO_2) 49–53 %. Тот факт, что амфибол-асбест является стойким к кислым средам материалом, говорит

в пользу его применения в качестве компонента эпоксидного ПКМ для защиты от агрессивных химических воздействий. В дальнейшем будут приведены данные сравнительного анализа образцов материалов на основе смеси хризотил-асбеста с портландцементом, чистого хризотил-асбеста и амфибол-асбеста в составе природного асбестосодержащего минерала.

К настоящему времени исследовано влияние полисилоксановых добавок на свойства радиационно-защитных ЭКМ. В частности, в работе [158] приведены результаты исследования влияния полиметилфенилсилоксана и полиэтилгидросилоксана, вводимых в матричный материал ЭКМ. В работах [151, 206] было отмечено определенное положительное влияние полисилоксанов на структуру и свойства ЭКМ.

Следует отметить, что повышения плотности упаковки частиц в составе ПКМ можно достичь также путем применения способов прессования и вибропрессования на стадии изготовления материала, а также путем использования каркасной технологии. Данные способы также позволяют повысить физико-механические показатели и средонепроницаемость ПКМ.

3.2 Исследование компонентов эпоксидных композитов методом ИК-спектроскопии

Для исследования структуры полимеров и композитов на их основе, как правило, изучают спектры поглощения, т.е. определяют, какая часть энергии падающего света с данной длиной волны поглощается при прохождении его через слой исследуемого вещества. В ИК-спектрах регистрируется отношение интенсивности J , проникающего через образец, к интенсивности падающего света J_0 .

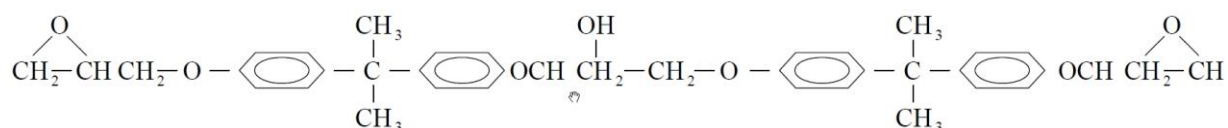
Для получения полной информации о структурообразовании полимерных композитов необходимы исследования ИК-спектров отдельных компонентов, образующих материал. Ниже приведены ИК-спектры эпоксидной смолы и наполнителей, а также отвержденных композитов [57].

ИК-спектры эпоксидной смолы ЭД-20

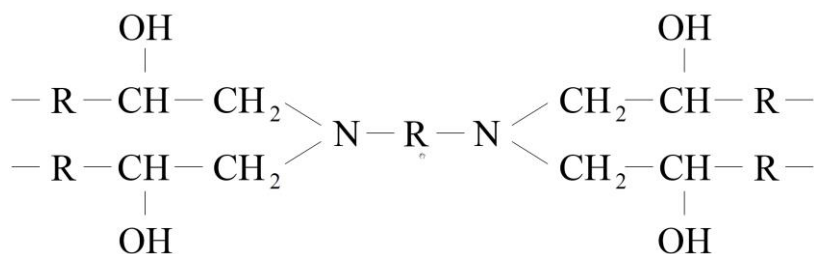
Эпоксидная смола ЭД-20 – это эпоксидный олигомер, содержащий в макромолекуле не менее двух эпоксидных групп $=\text{COC}=\text{}$ или двух глицидиловых групп $-\text{CH}_2-\text{CHO}-\text{CH}_2$. Группы способны в присутствии отвердителей превращаться в сетчатые полимеры. Наибольшее распространение получили диановые олигомеры, представляющие собой продукты конденсации эпихлоргидрина с дифенилолпропаном (ЭД), структуру которых можно представить следующей общей формулой:



R имеет различные формы. Например:



Отверждение эпоксидной смолы происходит при участии аминных отвердителей, например, диаминного:



При взаимодействии аминных отвердителей со смолой происходит разрыв эпоксидного кольца и присоединение амина, не сопровождающееся выделением каких-либо веществ.

Основные полосы поглощения, характерные для ИК-спектров смолы ЭД-20:

5000 см^{-1} – валентные ν_s -колебания групп CH_2 ;

3450 см^{-1} – валентные ν_s -колебания OH -групп;

3006 см^{-1} – валентные ν_s -колебания связи $\text{C}-\text{H}$ в эпоксидных группах;

2963–2965 cm^{-1} – валентные асимметричные ν_{as} колебания связи С–Н в метильных группах;

2930–2936 cm^{-1} – валентные ν_{as} -колебания связи С–Н в метиленовых группах;

2870–2872 cm^{-1} – валентные ν_{S} -колебания связи С–Н в метильных группах;

1716–1732 cm^{-1} – валентные колебания связи С=О в альдегидах, кетонах, сложных эфирах;

1640–1680 cm^{-1} – валентные колебания –С=N, валентные колебания связи С=О в амидах и циклогександиенонах;

1608–1609 cm^{-1} – «пульсационные» колебания бензольных колец;

1508–1510 cm^{-1} – «пульсационные» колебания бензольного кольца;

1458–1460 cm^{-1} – деформационные δ -колебания связи С–Н в метиленах и метиленовых группах;

1383–1387 cm^{-1} – деформационные δ -колебания связи С–Н в метильных группах;

1362 cm^{-1} – деформационные δ -колебания связи С–ОН;

1246–1250 cm^{-1} – валентные ν_{S} -колебания связи С–О в алифатической части;

1036–1042 cm^{-1} – валентные колебания связи С–О в алифатической части;

916–920 cm^{-1} – скелетные колебания эпоксидных колец;

862–864 cm^{-1} – скелетные колебания эпоксидных колец;

826–829 cm^{-1} – деформационные δ -колебания связи С–Н в ароматическом кольце.

ИК-спектры хризотил-асбеста

Хризотил-асбест: $6\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Радикал $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{200}$.

Химическая формула: $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ – относится к слоистым магниевым силикатам. Имеет двухслойную решетку, состоящую из сдвоенных слоев кремнекислородных мотивов, образующих сдвоенную моноклинную сетку.

Основные полосы поглощения, характерные для ИК-спектров хризотил-асбеста:

3930,44 см^{-1} – суммарные колебания нескольких связей;

3672,01 см^{-1} – валентные ν_s -колебания адсорбированных, слабо связанных с поверхностью молекул H_2O ;

3525,44 см^{-1} – валентные ν_s -колебания адсорбированных, связанных водородными связями между собой молекул H_2O и ОН-групп;

3463,73–3440,58 см^{-1} – валентные колебания молекул H_2O и ОН-групп, скоординированных вокруг катионов разной природы;

3378,87 см^{-1} – валентные колебания молекул воды и ОН-групп, связанных с поверхностью сильными водородными связями;

3120,44 см^{-1} – валентные ν_s -колебания межслоевой воды;

2923,72 см^{-1} – валентные колебания связи С–Н с метиленовых группах;

2850,44 см^{-1} – валентные колебания связи С–Н в метильных группах;

2518,72, 2511,01 см^{-1} – валентные колебания групп ОН в карбоновых кислотах;

1797,43–1720 см^{-1} – суммарные полосы колебаний;

1650,86–1635,43 см^{-1} – деформационные колебания молекул воды;

1542,86–1512,01 см^{-1} – деформационные колебания ОН-групп;

1473,43–1488,86 см^{-1} – валентные колебания карбонат-аниона CO_3^{-2} ;

1087,72–1072,29 см^{-1} – валентные колебания связи Si–O в сдвоенных кремнекислородных цепочках;

1014,0 см^{-1} – валентные колебания связи Si–O в одинарных кремнекислородных цепочках;

713,57 см^{-1} – валентные колебания связи Si–O в тетраэдрических кольцах;

609,43 см^{-1} – деформационные δ -колебания кремнекислородных мостиков Si-O-Si;

478,14 и 455,14 см^{-1} – валентные ν_s -колебания связи Si–O–Mg;

439,72 см^{-1} – деформационные δ -колебания связи Si–O–Mg.

ИК-спектры серпентинита

Серпентинит – $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot (\text{OH})_4$. Относится к слоистым силикатам. Имеет однослойную решетку. Радикал $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{200}$.

Основные полосы поглощения, характерные для ИК-спектров серпентинита:

3756,87 см^{-1} – суммарная полоса поглощения;

3687,44–3648 см^{-1} – валентные ν_{S} -колебания адсорбированных, слабо связанных с поверхностью молекул воды;

3440 см^{-1} – валентные ν_{S} -колебания OH-групп и молекул H_2O , скоординированных вокруг катионов Mg^{2+} и других катионов;

3240,01 см^{-1} – валентные ν_{S} -колебания OH-групп и молекул H_2O , связанных сильной водородной связью с другими группировками структуры;

2916,01 см^{-1} – валентные ν_{S} -колебания связи C–H в насыщенных углеводородах;

1650,86 – 1612,29 см^{-1} – деформационные δ -колебания OH-групп и молекул воды;

1434,86 см^{-1} – валентные колебания карбонат-анионов CO_3^{2-} ;

1080,00 см^{-1} – валентные колебания связи Si–O в одинарных цепочках;

956,57 см^{-1} – валентные ν_{S} -колебания Si–O в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]^{4-}$;

609,43 см^{-1} – деформационные δ -колебания кремнекислородных мостиков Si–O–Si;

563,14 см^{-1} – деформационные δ -колебания связи Si–O–Si;

470,57 и 459,00 см^{-1} – валентные колебания связи Si–O–Mg;

439,72 см^{-1} – деформационные δ -колебания связи Si–O–Mg.

ИК-спектры шифера

Шифер – композиционный материал, состоящий из хризотил-асбеста, портландцемента и воды.

Основные полосы поглощения, характерные для ИК-спектров шифера:

- 3926,58 cm^{-1} – суммарная полоса поглощения (очень слабая);
- 3741,44 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания свободных молекул воды;
- 3695,16 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания адсорбированных слабо связанных с поверхностью молекул воды;
- 3440,58–3459,87 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания ОН-групп и молекул воды, скоординированных вокруг катионов;
- 2916,01 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания связи С–Н в насыщенных углеводородах;
- 1504,24–1558,29 cm^{-1} – деформационные δ -колебания ОН-групп и молекул воды;
- 1080,00 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания связи Si–O в двойных цепочках;
- 968,15 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания связи Si–O в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]^{4-}$;
- 875,57 cm^{-1} – деформационные δ -колебания связи Si–O в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]^{4-}$;
- 605,57 cm^{-1} – деформационные δ -колебания Si–O–Si в кремнекислородных мостиках;
- 570–580 cm^{-1} – валентные колебания связи Ca–O;
- 713,57 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания связи Si–O в кремнекислородных кольцах;
- 451,29–462,86 cm^{-1} – валентные ν_S -колебания связи Si–O–Mg;
- 435,86 cm^{-1} – деформационные δ -колебания связи Si–O–Mg.

3.3 Исследование процессов структурообразования эпоксидных КОМПОЗИТОВ

Как было указано выше, от химического строения модификатора зависит межмолекулярное взаимодействие (ван-дер-ваальсовы, водородные, донорно-акцепторные связи), влияющее на основные технические свойства эпоксидных полимеров: модуль упругости, твердость, плотность молекулярной упаковки, прочность и т.д. В нашем случае можно сделать предположение, что химическая

природа поверхности наполнителя, в частности, наличие на ней гидроксильных или других активных групп, может катализировать или ингибировать реакции отверждения [57].

Влияние наполнителей на структуру и свойства сетчатых полимеров проявляется как в кинетическом аспекте (наполнитель изменяет скорость и глубину реакций отверждения в граничных слоях), так и в свете того, что в сформированном полимере это влияние связано с ограничением молекулярной подвижности в результате действия энергетического и энтропийного факторов. Множество одновременно происходящих процессов в наполненных реакционных системах усиливает структурную гетерогенность граничных слоев в сетчатых полимерах. Имеющиеся литературные данные по наполнению сетчатых полимеров во многом противоречивы, и на их основе трудно составить однозначные представления о структуре, свойствах граничных слоев и их вкладе в свойства всей системы. Это во многом затрудняет реализацию всех возможностей наполнения как эффективного метода физико-химической модификации сетчатых полимеров.

Учитывая вышеизложенные теоретические данные о возможном изменении природы асбестовых хризотил-волокон под воздействием продуктов гидратации портландцемента, представляется целесообразным рассмотреть механизм образования композитов на эпоксидном связующем и данном наполнителе с помощью метода инфракрасной спектроскопии.

Для изучения механизма взаимодействия эпоксидной смолы ЭД-20 с наполнителями хризотил-асбестом, серпентинитом и шифером использовался метод инфракрасной (ИК) спектроскопии. ИК-спектры эпоксидной смолы ЭД-20, хризотил-асбеста, серпентинита, шифера и образцов композиционных материалов на основе ЭД-20 и перечисленных наполнителей снимались на фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в виде таблеток в КВг или в тонком слое в диапазоне длин волн $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Обработка спектров осуществлялась с помощью программ СПЕКТРАЛЮМ 1.02 и ACD/SpecManager 4.06.

На основании литературных данных установлено, что на ИК-спектрах всех образцов наблюдаются полосы поглощения смолы ЭД-20 при $825,43 - 826 \text{ см}^{-1}$ – δ -колебания паразамещенного бензольного кольца.

Полоса колебаний концевых групп при 920 см^{-1} в композиционных материалах с наполнителем хризотил-асбестом, серпентинитом и шифером отсутствует. На ИК-спектрах всех композиционных материалов отсутствует полоса поглощения валентных ν_s –колебаний связи С–О в алифатической части макромолекулы ЭД-20. Полоса поглощения при 1250 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями связи С–О в ароматической части композита с наполнителем шифером. В композитах с серпентинитом и хризотил-асбестом эта полоса сместилась в сторону меньших длин волн, то есть больших частот колебаний (полосы при $1299,96 \text{ см}^{-1}$ и $1296,00 \text{ см}^{-1}$ соответственно). Слабая полоса деформационных колебаний δ -связи С–ОН присутствует только в ИК-спектре композита с серпентинитом. На ИК-спектрах композитов с хризотил-асбестом и шифером наблюдается серия линий в интервале длин волн $1434,86 - 1461,86 \text{ см}^{-1}$ и $1419,43 - 1465,72 \text{ см}^{-1}$ соответственно, обусловленные δ -колебаниями CH_3 -групп. В композите с наполнителем серпентинитом наблюдается только одна полоса поглощения при 1458 см^{-1} – δ -колебания CH_3 -групп. На ИК-спектрах образцов всех композиционных материалов наблюдаются интенсивные полосы поглощения пульсационных колебаний бензольных колец при $1512,01 \text{ см}^{-1}$, $1612,29 \text{ см}^{-1}$ (с хризотил-асбестом); при $1504,29 - 1512,01 \text{ см}^{-1}$, $1608,43 \text{ см}^{-1}$ (с серпентинитом); при $1512,01 \text{ см}^{-1}$ и $1612,29 \text{ см}^{-1}$ (с шифером). Эти полосы поглощения в ИК-спектрах композитов не изменились. На ИК-спектре композита с хризотил-асбестом наблюдается средне-слабой интенсивности полоса поглощения при $1581,43 \text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями ароматического кольца. На ИК-спектре композита с серпентинитом эта полоса очень слабая. На ИК-спектре композита с наполнителем шифером эта полоса смещена в сторону уменьшения частоты колебаний ароматического кольца до $1558,29 \text{ см}^{-1}$. На крыле полосы поглощения при $1612,29 \text{ см}^{-1}$, $1608,43 \text{ см}^{-1}$ всех ИК-спектров наблюдаются слабые полосы поглощения при $1658,58 \text{ см}^{-1}$,

1643,15 cm^{-1} , обусловленные деформационными колебаниями ОН-групп и амино-групп NH. На ИК-спектре композита с наполнителем хризотил-асбестом очень слабые полосы поглощения при 1708,72 cm^{-1} , 1797,43 cm^{-1} и при 1886,15 cm^{-1} . Можно предположить, что эти полосы отражают валентные колебания вновь образовавшихся химических связей типа C=O при взаимодействии макромолекул ЭД-20 с двухслойным некислородным мотивом хризотил-асбеста.

На ИК-спектрах образцов композита с хризотил-асбестом наблюдается широкая средней интенсивности полоса поглощения в интервале длин волн 2823,44 cm^{-1} –2939,15 cm^{-1} , очевидно обусловленная валентными ν_s – колебаниями C–H связей в метильных группах CH_3 . Полосы поглощения при 2823,44 cm^{-1} и 2881,30 cm^{-1} в композите отражают ν_s -колебания связи C–H в метильных группах смолы ЭД-20. Пик при 2823,44 cm^{-1} смещен в сторону больших длин волн, то есть в сторону уменьшения частот колебаний. Это указывает на взаимодействие групп CH_3 с хризотил-асбестом. Максимумы при 2916,01 cm^{-1} и 2939,15 cm^{-1} отражают антисимметричные колебания ν_{GS} -связи C–H в метиленовых группах. В композите с наполнителем серпентинитом рассмотренная полоса поглощения более интенсивна. Это связано с тем, что в отличие от хризотил-асбеста в структуре серпентинита кремнекислородные тетраэдры образуют только один слой, и связь CH_3 -групп осуществляется с меньшим количеством атомов кислорода кремнекислородного слоя.

На ИК-спектрах образцов композита на основе молотого шифера расщепленная на несколько компонент полоса поглощения в интервале длин волн 2815,72–2970,01 cm^{-1} менее интенсивная по сравнению с таковыми полосами поглощения на ИК-спектрах композитов с хризотил-асбестом и серпентинитом. Структура шифера включает хризотил-асбест, гидросиликаты кальция и другие гидратированные новообразования, вследствие чего на поверхности и в приповерхностном слое образцов с наполнителем шифером наблюдается большое разнообразие активных центров, например атомы Si^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , O^{2-} , OH^- , H_2O , Fe^{3+} ,

Cr^{3+} , Cl^- , F^- и др., поэтому связь группы CH_3 -групп возможна с атомами Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} , Fe^{3+} и др. Эти связи уменьшают интенсивность колебаний CH_3 -групп ЭД-20.

В высокочастотной протонно-кислородной области ИК-спектров образцов всех композитов наблюдается широкая, расщепленная на несколько компонент полоса поглощения в интервале длин волн $3047,15 \text{ см}^{-1}$ – $3645,01 \text{ см}^{-1}$. Однако интенсивность этих полос разная. Наиболее интенсивная полоса наблюдается у ИК-спектров образцов композита, наполненного шифером. В названном интервале частот колебаний находятся линии валентных ν_s – колебаний ОН-групп, молекул воды и аминогрупп NH. Следовательно, в образцах композита, наполненного шифером, перечисленные группы более прочно связаны через атомы кислорода и азота с другими группировками гидросиликатов кальция шифера.

На ИК-спектрах образцов композита с наполнителем хризотил-асбестом наблюдаются следующие полосы поглощения: при $3305,58 \text{ см}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями группы ν_s группы NH (свободные группы); $3344,15 \text{ см}^{-1}$ – полоса поглощения отражает ν_s -колебания связанных аминогрупп NH; при $3421,30 \text{ см}^{-1}$ – валентные колебания скоординированных вокруг катионов молекул воды; очень слабый максимум при $3826,30 \text{ см}^{-1}$ отражает суммарные колебания разных функциональных групп.

На ИК-спектре образцов композита с наполнителем серпентинитом в высокочастотной области спектра наблюдается очень слабый максимум при $3120,44 \text{ см}^{-1}$, обусловленный ν_s -колебаниями связи C–H в бензольном ядре; слабый максимум при $3290,15 \text{ см}^{-1}$ отражает ν_s -колебания аминогрупп аминного отвердителя; максимум смещен в сторону меньших частот колебаний вследствие частичного связывания этих групп с катионами октаэдрической части структуры серпентинита. Максимум при $3398,15 \text{ см}^{-1}$ – валентные колебания ν_s скоординированных вокруг катионов молекул воды. Очень слабый максимум при $3841,73 \text{ см}^{-1}$ отражает суммарные колебания разных функциональных групп. Высокочастотная протонно-кислородная область ИК-спектра образца композита с наполнителем шифером расщеплена в наибольшей степени. Слабый максимум

при $3047,15 \text{ см}^{-1}$ обусловлен валентными колебаниями связанных водородной связью ОН-групп с другими группировками структуры, например, с аминогруппами аминного отвердителя. Максимум при $3143,58 \text{ см}^{-1}$ обусловлен валентными ν_S -колебаниями связи С–Н в бензольном ядре; максимум немного смещен в сторону больших частот колебаний. $3336,44 \text{ см}^{-1}$ – максимум асимметричных валентных колебаний ν_{GS} связанных аминогрупп отвердителя; $3417,44 \text{ см}^{-1}$ – максимум ν_S -колебаний молекул воды, скоординированных вокруг катионов.

Валентные колебания свободных аминогрупп наблюдаются при $3448,30 \text{ см}^{-1}$. Максимум при $3552,44 \text{ см}^{-1}$ обусловлен колебаниями гидроксильных групп, связанных между собой водородными связями, максимумы же при $3587,16 \text{ см}^{-1}$ и 3645 см^{-1} обусловлены валентными ν_S -колебаниями абсорбированных на поверхности гидроксильных групп, связанных между собой водородной связью разной силы. Очень слабые максимумы при $3749,16 \text{ см}^{-1}$ и $3837,87 \text{ см}^{-1}$ отражают валентные ν_S -колебания свободных гидроксильных групп.

В низкочастотной области ИК-спектров образцов всех композитов в интервале длин волн $435,86\text{--}767,57 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются среднеслабые и слабые полосы поглощения, которые можно отнести к колебаниям связей Si–O–Mg, Si–O, Si–O–Si. Именно в этой части ИК-спектров наблюдаются изменения. Так, на ИК-спектрах образцов композита с наполнителем хризотил-асбестом в этой области наблюдаются следующие максимумы: при $439,72 \text{ см}^{-1}$ – деформационные δ -колебания связи Si–O–Mg; при $455,15 \text{ см}^{-1}$ – валентные ν_S -колебания связи Si–O–Mg; при $601,72 \text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания связи Si–O; максимум смещен в сторону меньших частот колебаний, что указывает на взаимодействие атомов кислорода этой связи с –СН и СН₂-группами эпоксидной смолы. Слабый максимум при $709,72 \text{ см}^{-1}$ отражает валентные ν_S -колебания связи Si–O; относительная интенсивность максимума деформационных колебаний связи Si–O в ортосиликатном мотиве при $875,57 \text{ см}^{-1}$ уменьшилась. Это указывает на взаимодействие тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ с –СН – и –СН₂ – группами эпоксидной смолы. Изменения: характерный максимум валентных ν_S -колебаний связи Si–O–Mg при

478,14 см^{-1} отсутствует. Появились новые максимумы при 555,43 см^{-1} (средне-слабый), при 756,00 см^{-1} и при 763,72 см^{-1} . Новые максимумы позволяют утверждать, что атомы кислорода и атомы водорода слоистого кремнекислородного мотива хризотил-асбеста взаимодействуют с функциональными группами эпоксидной смолы и аминного отвердителя.

На ИК-спектрах образцов композита с наполнителем серпентинитом в низкочастотной области спектра наблюдается меньше максимумов, чем на ИК-спектрах с хризотил-асбестом. Слабый максимум при 462,86 см^{-1} отражает валентные ν_{S} -колебания связи Si-O-Mg. Средне-сильный максимум при 555,29 см^{-1} обусловлен не только деформационными колебаниями связи Si-O, но и взаимодействием этой связи с функциональными группами ЭД-20 и аминного отвердителя. Появились новые пики при 729–736 см^{-1} и при 767,57 см^{-1} . Слабый максимум при 948,86 см^{-1} отражает валентные ν_{S} -колебания связи Si-O в ортосиликатном мотиве.

На ИК-спектрах образцов композитов с наполнителем шифером в низкочастотной области наблюдаются следующие полосы поглощения: 435,86 см^{-1} – деформационные δ -колебания связи Si-O-Mg; максимумы в интервале 443,57–482,14 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями связи Si-O-Mg; на ИК-спектрах образцов в этой области спектра наблюдаются два новых максимума при 559,29 см^{-1} и 713,57 см^{-1} . Максимум деформационных δ -колебаний связи C-H в ароматическом ядре остался без изменения. Максимум при 875,57 см^{-1} – деформационные колебания связи Si-O в ортосиликатном мотиве. На ИК-спектре отсутствуют максимумы скелетных колебаний эпоксидных колец при 914–916 см^{-1} . Средней интенсивности максимумы при 956,57 см^{-1} и 979,72 см^{-1} обусловлены валентными ν_{S} -колебаниями связи Si-O в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]^{4-}$, максимумы 1014,43 см^{-1} и 1087,72 см^{-1} отражают валентные ν_{S} -колебания C-O в цепочках; максимум при 1033,72 см^{-1} отражает валентные ν_{S} -колебания C-O в алифатической части. Максимум при 1107,00 см^{-1} обусловлен валентными ν_{S} -колебаниями связи Si-O в кремнекислородных слоях, максимум смещен в сторону больших

длин волн, то есть в сторону меньших частот колебаний, что указывает на связь этой Si–O – связи с CH– и CH₂ – группами или с OH-группами смолы и аминного отвердителя. Максимум среднесильный при 1180 см⁻¹ обусловлен валентными ν_s -колебаниями в кремнекислородных слоях, возможно, связанных с функциональными группами смолы ЭД-20. На ИК-спектрах образцов композитов с наполнителем хризотил-асбестом также наблюдаются максимумы ν_s -колебаний связи Si–O в кремнекислородных мотивах разной степени конденсации: при 1010,57–1026,00 см⁻¹ – валентные колебания связи Si–O в цепочках; максимум смещен в сторону больших длин волн, что указывает на связь кремнекислородных цепочек с функциональными группами смолы ЭД-20. Среднесильной интенсивности максимум при 1180,29 см⁻¹ принадлежит колебаниям связи Si–O в кремнекислородных слоях, не связанных с ЭД-20. На ИК-спектрах композитов с наполнителем серпентинитом наблюдаются точно такие же максимумы, с одним отличием – наблюдается максимум при 1122,43 см⁻¹, обусловленный валентными ν_s -колебаниями связи Si–O в кремнекислородных слоях, связанных с функциональными группами смолы ЭД-20.

На ИК-спектрах образцов всех композитов смещения максимума при 1246–1250 см⁻¹ валентных колебаний связи C–O в ароматической части не произошло, но относительная интенсивность максимума разная. С наполнителями асбестом и шифером она одинакова и меньше, чем с наполнителем серпентинитом. Следовательно, конденсированная структура хризотил-асбеста оказывает незначительное поляризующее действие на бензольные кольца смолы ЭД-20, а значит, и на связь C–O по сравнению с серпентинитом.

На ИК-спектрах образцов всех композитов появился новый максимум при 1296–1299 см⁻¹. Максимум обусловлен валентными колебаниями связи Si–O в конденсированном трехмерном кремнекислородном мотиве. В тетраэдре [SiO₄]⁴⁻ имеется четыре связи Si–O. Если на тетраэдр не оказывается никакого воздействия, то все четыре связи колеблются, как одна, то есть они вырождены. Деформация тетраэдра [SiO₄]⁴⁻ под воздействием других группировок структуры снима-

ет вырождение, и в ИК-спектре появляются полосы поглощения валентных колебаний всех четырех связей Si–O в тетраэдре. Максимум при 1296–1299,86 см⁻¹ отражает колебание ν_1 одной из связей Si–O в тетраэдре. Максимум смещен в сторону увеличения частот колебаний.

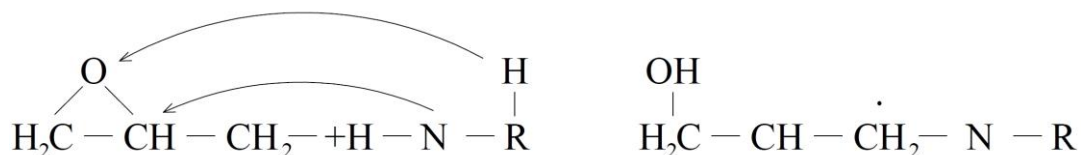
Таким образом, анализ ИК-спектров образцов всех композитов показал, что на ИК-спектрах образцов отсутствуют полосы поглощения скелетных колебаний эпоксидных колец, отсутствует полоса поглощения колебаний концевых эпоксидных групп при 920 см⁻¹. Отсутствует максимум деформационных δ -колебаний связи C–H в метильных группах; отсутствует максимум при 2963–2965 см⁻¹ – валентных асимметричных ν_{AS} -колебаний связи C–H в эпоксидных кольцах в ИК-спектрах композитов с наполнителями хризотил-асбестом и серпентинитом. На ИК-спектрах образцов всех композитов отсутствует максимум валентных колебаний связи C–H в эпоксидных кольцах при 3006 см⁻¹; отсутствуют максимумы валентных ν_S -колебаний связи C=O при 1716–1732 см⁻¹. На ИК-спектрах образцов всех композитов отсутствует максимум валентных ν_S -колебаний связи Si–O–Mg при 478,14 см⁻¹. Наблюдается расщепление интенсивности максимума деформационных колебаний связи C–H в метильных и метиленовых группах при 1465–1411 см⁻¹ на три максимума с хризотил-асбестом, два максимума с серпентинитом и пять – с шифером. На ИК-спектрах образцов всех композитов наблюдается расщепление средней интенсивности максимума при 2870–2872 см⁻¹ на две компоненты. Средней интенсивности максимум валентных колебаний связи C–H в метиленовых группах при 2930–2936 см⁻¹ также расщеплен на две компоненты. Расщепление объясняется нарушением симметрии в окружении данной связи.

Появились новые максимумы при 555,43 см⁻¹, 756,00 см⁻¹, 763,72 см⁻¹ с наполнителем хризотил-асбестом, при 729 – 736 см⁻¹ с наполнителем серпентинитом и при 559,29 см⁻¹, 713,57 см⁻¹ с наполнителем шифером и общий для всех композитов новый максимум при 1296–1299,96 см⁻¹. Пульсационные колебания бензольных ядер практически остались без изменения. Таким образом, реакционно способной частью силикатных наполнителей является область структуры, в ко-

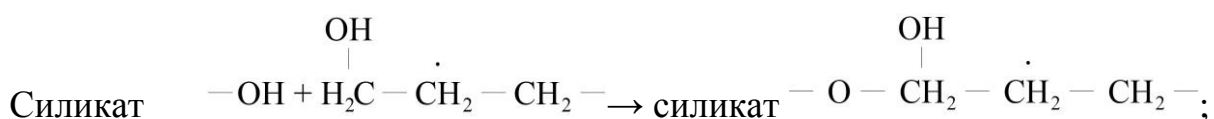
торой конденсированные тетраэдры через общие атомы кислорода связаны с магнитоокислородными октаэдрами. Это объясняется неравноценностью связей Si–O–Mg. Связь Si–O более ковалентна, а связь Mg–O более ионна. Связь Si–O более поляризуема, более деформируема.

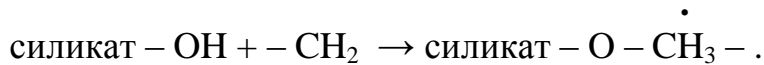
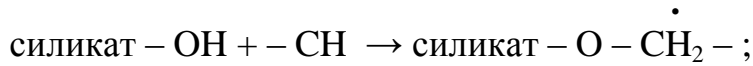
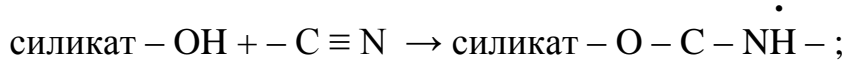
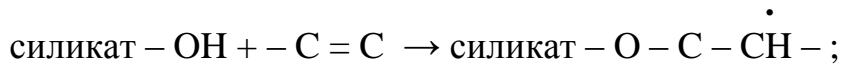
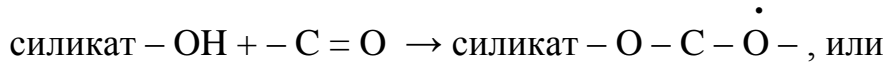
В структуре композитов наблюдается распределение молекул воды и OH-групп по силе водородных связей, ими образуемых. Наибольшая дифференциация воды и OH-групп наблюдается в композите с шифером, наименьшая – с асбестом, что объясняется многокомпонентностью структуры шифера. В данной структуре присутствуют гидросиликаты кальция, гидроалюминаты кальция, гидроферриты кальция, хризотил-асбест, вода.

В эпоксидном кольце имеются изогнутые химические связи. Большая плотность электронных облаков связей в эпоксидном цикле не сосредоточена в области между ядрами атомов углерода и кислорода. Облака каждого из атомов образуют друг с другом угол, равный примерно 104° . Вследствие этого перекрывание электронных облаков атомов углерода и кислорода меньше, чем в обычных связях. Поэтому связи C–O–C ослаблены, вследствие чего атомы аминогрупп отвердителя легко атакуют связь C–O, и кольцо раскрывается. Если у эпоксидного кольца есть заместители, то этот процесс протекает особенно легко:

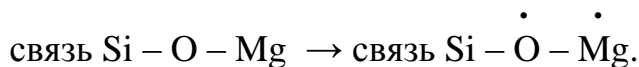


Поверхность частиц наполнителей, представляющих собой силикаты, гидратирована, то есть покрыта прочно связанными с ней гидроксильными группами OH. Тогда взаимодействие поверхности силикатных наполнителей с радикалами и химическими связями эпоксидной смолы можно представить следующим образом:

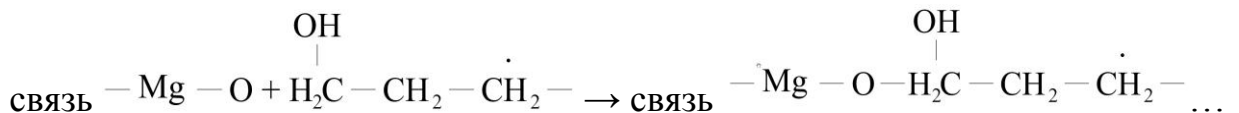
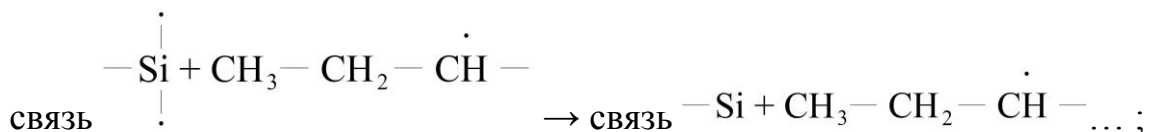




В результате этих реакций на поверхности частиц наполнителей появляются органические заместители, которые взаимодействуют с радикалами эпоксидной смолы. Возникают новые связи, а, значит, и новые максимумы на ИК-спектрах. Отсутствие на ИК-спектрах всех композитов основного максимума валентных колебаний связи Si–O–Mg означает, что под действием радикалов смолы ЭД-20 происходит разрыв этих связей:



Появившийся на ИК-спектрах всех композитов средней интенсивности максимум при 1296–1299,8 см⁻¹ отражает валентные колебания связи Si–CH₃. Максимум смещен в сторону более высоких частот колебаний, что означает, что связь Si–CH₃ ведет себя более или менее автономно:



Отсутствие на ИК-спектрах всех композитов максимума колебаний концевых эпоксидных колец при 920 см⁻¹ означает, что все эпоксидные кольца под действием аминного отвердителя раскрываются и вступают в реакции с гидроксиль-

ными группами поверхности наполнителей и химическими связями Si–O–Mg. Ароматическое кольцо взаимодействует только с шифером.

Общий вид ИК-спектров всех композитов таков: в высокочастотной области наблюдается несколько типов гидроксильных групп, которые нечетко разделены, отсюда и размытость полосы поглощения в интервале частот 3000–3600 см⁻¹. В низкочастотной области спектров наблюдаются интенсивные четко выраженные довольно узкие максимумы, особенно с серпентинитом. Это означает, что микроструктура композитов более или менее упорядочена. Макроструктура хризотил-асбеста и серпентинита волокнистая. Волокна оказывают упорядочивающее влияние на структуру композитов, однако упорядочивающего влияния на распределение воды в структуре волокна практически не оказывают.

3.4 Исследование влияния компонентов на степень отверждения эпоксидных компонентов

Эпоксидные полимеры в своей массе имеют благоприятные физико-технические свойства, что позволяет применять данные материалы в качестве матричных композиций при производстве полимербетонов. Последние, в свою очередь, могут использоваться как материалы покрытия и штучные изделия для эксплуатации в неблагоприятных условиях. В настоящее время распространены компаунды различных составов, но свойства полимерных композиций на их основе изучены в недостаточном объеме [58].

Важная роль при создании полимерных композитов с комплексом требуемых строительного-технологических свойств отводится отвердителю. Учитываются его природа, физическое состояние и содержание в эпоксидном композите. Отверждение эпоксидных смол и компаундов на их основе может производиться посредством взаимодействия с полиаминами, многоосновными кислотами и их ангидридами, фенолформальдегидными смолами или другими мономерами, олигомерами или полимерами с активными атомами водорода, а также по механизму

каталитической полимеризации. В экспериментальной части нашего исследования в качестве отвердителя был использован полиэтиленполиамин, поскольку в отличие от двухосновных кислот и ангидридов кислот он способен отверждать эпоксидную смолу ЭД-20 при комнатной температуре.

Также сильное влияние на свойства полимерных матричных материалов оказывают наполнители: их природа и содержание в композициях могут определять весь комплекс свойств композита. Установлено, что максимальные значения физико-технических показателей обнаруживают полимерные связующие, получаемые сочетанием определенных пар «смола – наполнитель». Характер данного взаимодействия определяется в основном свойствами вяжущего, а также химическим и минералогическим составом наполнителя. Наибольший эффект достигается при возникновении между наполнителем и полимером химических связей или значительных адгезионных сил. Как уже было сказано в обзорной главе, наполнители, способные к такому взаимодействию с полимером, называются активными; не взаимодействующие с полимером – инертными. Представляется целесообразной попытка оценить эффективность отверждения полимерных композиций в зависимости от вида наполнителя по показателям прочности и долговечности.

Учитывая, что адгезионная прочность между полимером и наполнителем зависит от степени отверждения наполненного связующего, были проведены исследования, направленные на оценку процесса отверждения эпоксидного связующего с асбестосодержащими наполнителями. Исследования проводились методом инфракрасной спектроскопии. О степени отверждения эпоксидных композиций судили по изменению максимума поглощения при 845 см^{-1} , соответствующего эпоксидной группе. Для более точного определения коэффициента экстинкции этих полос поглощения связей использован метод «внутреннего стандарта», в качестве которого служила полоса поглощения ароматических колец в эпоксидных смолах ($1530\text{--}1540\text{ см}^{-1}$). Отношение площадей полос поглощения или, в первом приближении, их высот [81] служит характеристикой относительной степени от-

верждения. На рисунках 3.1–3.4 показаны ИК-спектры с некоторыми видами асбестосодержащих наполнителей.

Соотношение степени отверждения и некоторых физико-технических свойств эпоксидных композитов на основе асбестосодержащих модификаторов приведено в таблице 3.1. Данные приведены для литевых составов. Исследования образцов пресс-композитов и вибропресс-композитов не проводились.

Таблица 3.1 – Физико-технические свойства эпоксидных композитов с асбестосодержащими модификаторами

Наполнитель	Плотность, г/см ³	Прочность на сжатие, МПа	Прочность на изгиб, МПа	Относительная степень отверждения
Контрольный состав (ненаполненная ЭД-20)	1,28	91,7	26,8	1,00
ТДОСП (молотый шифер)	1,57	145,1	32,5	0,67
ВОХП (асбестовое волокно)	1,39	137,4	29,1	0,58
Серпентин	1,37	129,4	28,6	0,58

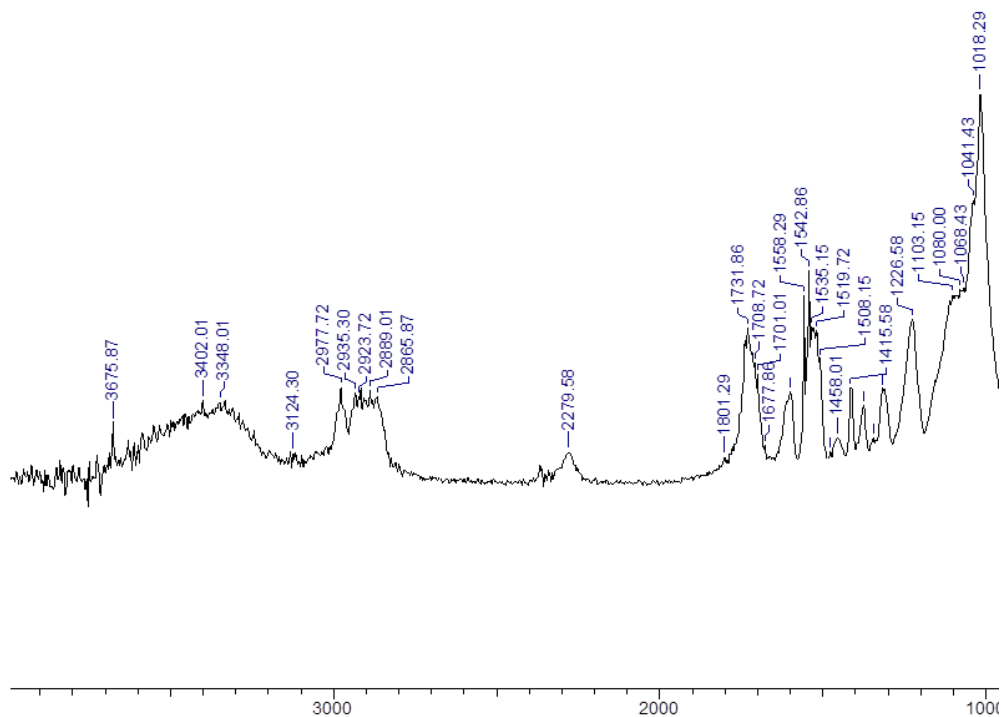


Рисунок 3.1 – ИК-спектр эталонной эпоксидной композиции (ЭД-20 отвержденная)

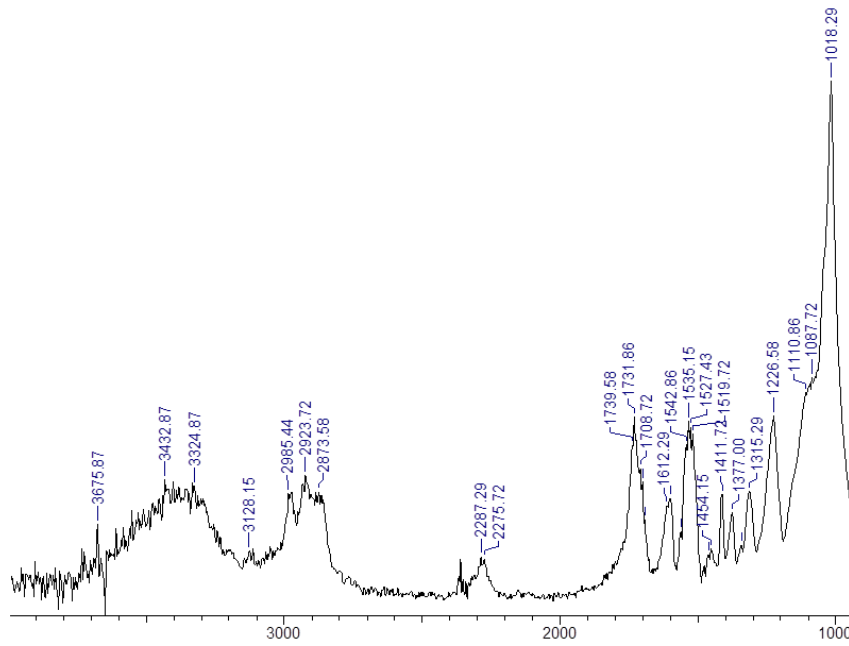


Рисунок 3.2 – ИК-спектр эпоксидной композиции на основе ГДОСП

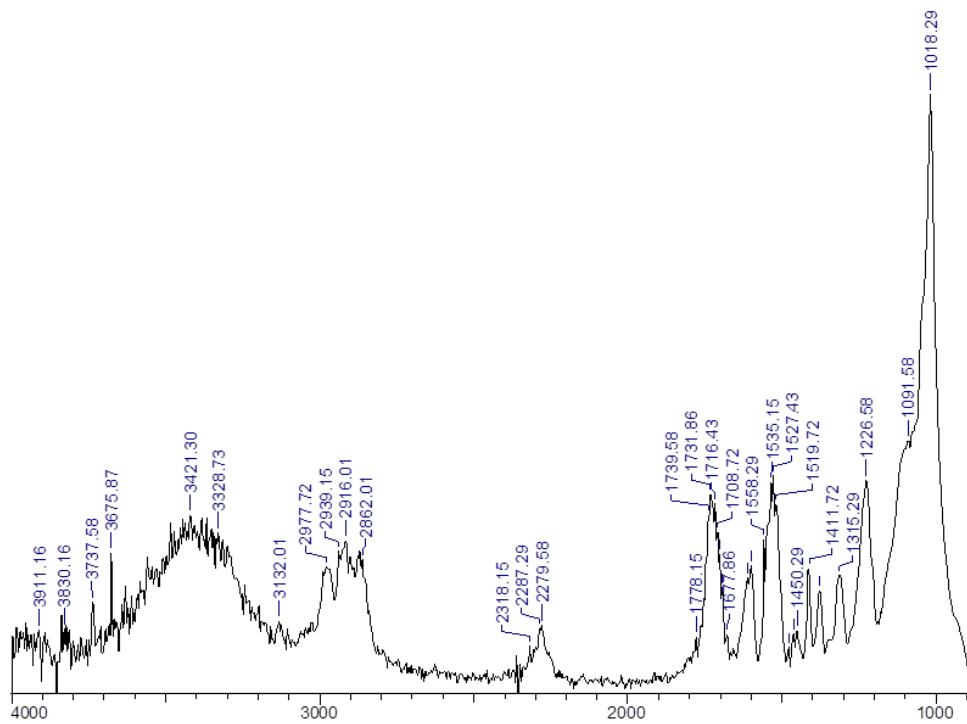


Рисунок 3.3 – ИК-спектр эпоксидной композиции на основе ВОХП

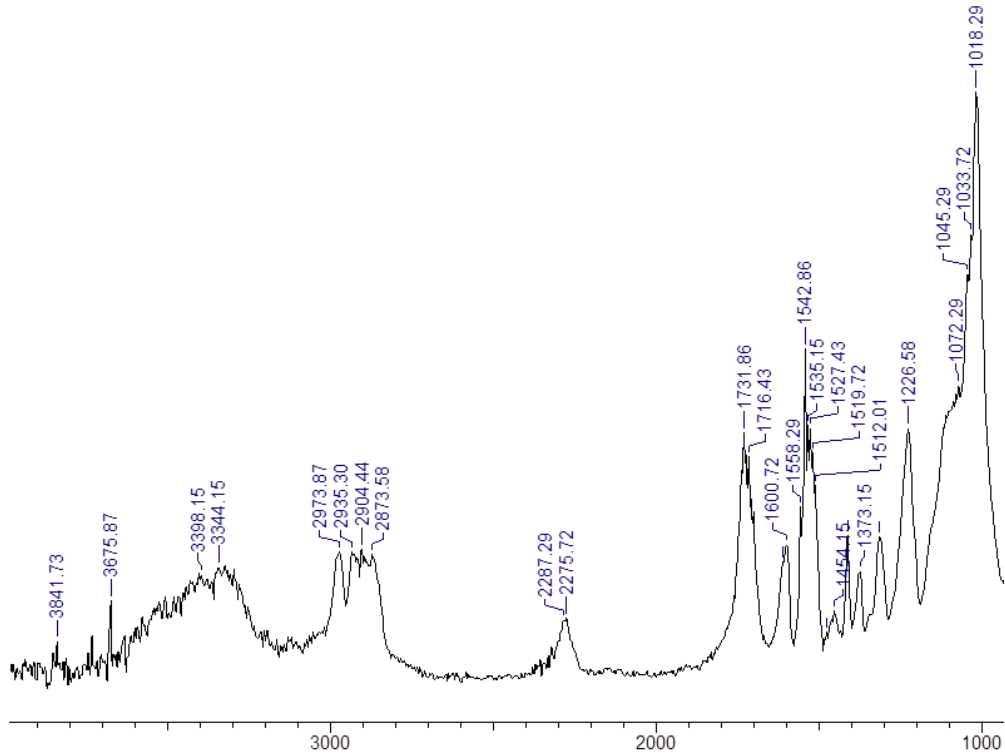


Рисунок 3.4 – ИК-спектр эпоксидной композиции на основе молотого серпентинита

Из результатов исследований композиций, наполненных асбестосодержащими модификаторами, видно, что кислотность поверхности наполнителя может способствовать катализации или ингибированию твердения связующего. Необходимо отметить, что все наполнители показывают снижение показателя степени отверждения по сравнению с контрольным составом. Введение в состав композита ВОХП, являющихся в своем составе некондиционными волокнами асбеста, также ингибирует процесс отверждения по аналогии с серпентином. Выявлено, что породообразующий минерал серпентин, являющийся силикатом, оказывает ингибирующее действие на процесс отверждения эпоксидной смолы. В то же время присутствие портландцемента в составе ТДОСП оказывает положительное влияние на степень отверждения.

3.5 Технология получения и разработка аналитико-графического способа определения составов эпоксидных композиций

В обзорной главе показано, что рациональная технология получения материалов и изделий из КМ должна основываться на следующих основных принципах: приготовление и использование наполнителей требуемой дисперсности и физико-химической активности; широкое применение добавок полифункционального действия, пластификаторов, ПАВ; четкое фракционирование наполнителей и применение их смесей, подобранных по правилам прерывистой гранулометрии; оптимальное наполнение связующих с целью обеспечения комплекса требуемых свойств КМ; уплотнение смесей и назначение режимов термообработки изделий с учетом обеспечения оптимальных условий структурообразования на всех уровнях структуры КМ. С учетом рассмотрения последнего принципа важным является составление предпосылок для получения материалов методом прессования и изготовление каркасных полимербетонов на основе эпоксидных матриц наполненных отходами производства.

Изготовление образцов из композитов методом прессования должно осуществляться следующим образом. В разогретую до температуры 45–50 °С эпоксидную смолу вводится модифицирующая добавка, после чего для обеспечения равномерного распределения модификатора производится перемешивание в течение 30–60 секунд. Затем вводится сшивающий агент и нагретые до 50 °С наполнители, после чего производится дополнительное перемешивание в течение 2–5 мин. Общее время приготовления композиции составляет 4–7 мин, а жизнеспособность при температуре 50 °С составляет 10–12 мин.

Составы с объемной долей наполнителя менее 0,5 (серии 1 и 2) и 0,1 (серии 3 и 4) заливаются в предварительно нагретые формы. Составы с $v_f = 0,5–0,6$ (серии 1 и 2) и 0,1–0,2 (серии 3 и 4) укладываются шпателем и уплотняются давлением 10–50 кПа. Изготовление образцов ПКМ методом вибропрессования осуществля-

ется на специальной установке (рисунок 2.1). Давление прессования варьируется в пределах от 140 до 700 МПа в зависимости от вида изделий [56].

Отверждение в формах производится в течение 2 ч при температуре 30 °С. После извлечения из форм образцы для ускорения отверждения подвергаются тепловой обработке при температуре 80 °С в течение 4 ч.

Каркасные полимербетоны получают путем заполнения пустот каркаса из склеенных зерен крупного заполнителя матричной составляющей. Качественное заполнение пустот каркаса определяется оптимальным соотношением диаметра заполнителя каркаса с диаметром наполнителя связующего, вязкостью последней, а также адгезией эпоксидного связующего с клеем каркаса.

В работе [81] получена зависимость позволяющая подобрать размеры наполнителей (r) и заполнителей (R) в каркасных полимербетонах:

$$r = 0,14\sqrt{R^2 + 0,9(R + \delta_{к.с})}, \quad (3.1)$$

где δ – толщина пленки связующего на зернах каркаса, определяемая по формуле $\delta_{к.с} = V_k/\rho$ (здесь V_k – объем клея в каркасной смеси; ρ – суммарная поверхность заполнителей).

Связующее должно обладать соответствующей текучестью для более эффективного заполнения пустот каркаса. Процесс пропитки отождествляется с движением вязкой жидкости в канале круглого сечения [81]. В этом случае структурные и технологические параметры процесса пропитки определяются по формуле Пуазейля:

$$Q = \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8\eta l} \quad \text{или} \quad \eta = \frac{\pi r^4 \Delta p t}{8Ql}. \quad (3.2)$$

При этом расход жидкости Q приравнивается расходу связующего; η – вязкости связующего; время t – времени вибрирования; напор Δp – времени напору при подаче связующего в каркас снизу или объемному весу связующего при его подаче сверху на поверхность; радиус канала r – радиусу пор – f_n ; длина канала l –

толщине пропитываемого каркаса l_c ; C – коэффициент больше 1, учитывающий местные сопротивления сужений в каркасе.

Третье условие оптимальности характеристик каркаса – хорошая адгезия клея каркаса с эпоксидными связующими. Прочность склеивания во многом зависит от сродства склеиваемых материалов. Согласно адсорбционной теории высокая адгезия возможна только в том случае, если оба материала полярны или неполярны. Эпоксидные олигомеры относятся к классу простых эфиров с боковыми гидроксильными и концевыми эпоксидными группами. Для обеспечения более высокой адгезии клей каркаса также должен содержать в структуре полярную группу.

При создании композиционных материалов решается комплекс задач [158, 206, 209]: достижение высоких эксплуатационно-технических показателей, обеспечение технологичности самих композиций и процесса их изготовления, экономичности, экологической полноценности. В зависимости от конкретной задачи технолог – «материальщик» находит то или иное положение оптимума. Обладая информацией о технических, экономических, экологических показателях компонентов, образующих композит, исследователь должен сузить область оптимума до уровня последовательной связи: состав – технология – структура – свойства. Следуя данной цепочке, определяется оптимальный состав полимерного композита.

В рамках задачи исследования ниже формируются задачи получения составов полимерных композитов, основанных на применении модифицирующей добавки – пластификатора (кремнийорганического лака КО-922) и асбестосодержащих наполнителей на основе отходов строительного и химического производств.

На первом этапе найдены области варьирования рецептурных факторов с учетом следующих ограничивающих рамок:

- по пластификатору: пластификация, существенно улучшая технологические свойства, может привести к снижению прочности, модуля упругости и других эксплуатационных показателей конструкционных композитов;

- по наполнителю: известно, что для каждого вида терморезактивной синтетической смолы и наполнителя существует строго определенная степень наполнения, обеспечивающая максимальную прочность композита. Уменьшение или увеличение степени наполнения приводит к значительному падению прочности системы. При этом оптимальное количество наполнителя определяется не столько природой синтетической смолы и наполнителя, но и дисперсностью последнего. Значительный интерес представляет определение рациональных составов композитов, изготавливаемых методами прессования и вибропрессования.

Методами прессования были изготовлены две серии ЭКМ. Серия 1 изготовлена на бинарном наполнителе, включающем молотый кварцевый песок и ВОХП; серия 2 – на наполнителе, включающем кварцевый песок и ТДОСП. В качестве пластификатора для составов всех серий применяли кремнийорганический лак КО-922.

Исходными данными для расчета состава ЭК являются:

- истинные плотности наполнителей, модификатора, смолы и сшивающего агента;
- объем композиции;
- объемная доля ВОХП или ТДОСП v_b ;
- объемная доля кварцевого песка (SiO_2) v_p ;
- массовая доля $\omega_a = \frac{m_a}{m_r}$ пластификатора по отношению к смоле;
- массовая доля $\omega_h = \frac{m_h}{m_r}$ сшивающего агента по отношению к смоле.

В основу расчетной схемы положено уравнение абсолютных объемов пятикомпонентной системы:

$$V = \frac{m_p}{\rho_p} + \frac{m_b}{\rho_b} + \frac{m_r}{\rho_r} + \frac{m_a}{\rho_a} + \frac{m_h}{\rho_h}, \quad (3.3)$$

где V – объем композиции; m_p , m_b , m_r , m_a и m_h – масса наполнителя (SiO_2), масса ВОХП или ТДОСП, масса смолы, масса пластификатора и масса сшивающего агента соответственно; ρ_p , ρ_b , ρ_r , ρ_a и ρ_h – их плотности.

Методики расчета объемного и массового содержания компонентов (определяемые характеристики и расчетные формулы) приведены в таблицах 3.2 и 3.3 соответственно.

Таблица 3.2 – Определение объемного содержания компонентов

№ п/п	Определяемая характеристика	Расчетная формула	Примечание
1	Объем наполнителя	$V_f = Vv_f$	V – объем композиции; v_f – суммарная доля дисперсной фазы
2	Объем ВОХП или ТДОСП	$V_b = c_r v_f$	c_r – коэффициент армирования; v_f – суммарная доля дисперсной фазы
3	Объем SiO_2	$V_p = (1 - c_r)v_f$	c_r – коэффициент армирования; v_f – суммарная доля дисперсной фазы
4	Объем связующего	$V_m = V(1 - v_f)$	V – объем композиции; v_f – суммарная доля дисперсной фазы

Таблица 3.3 – Определение массового содержания компонентов

№ п/п	Определяемая характеристика	Расчетная формула	Примечание
1	Масса смолы	$m_r = V_m \left(\frac{1}{\rho_r} + \frac{\omega_a}{\rho_a} + \frac{\omega_h}{\rho_h} \right)^{-1}$	V_m – объем связующего; ω_a и ω_h – концентрации модификатора и отвердителя
2	Масса отвердителя	$m_h = \omega_h m_r$	ω_h – концентрация отвердителя; m_r – масса смолы
3	Масса модификатора	$m_a = \omega_a m_r$	ω_a – концентрация модификатора; m_r – масса смолы
4	Масса ВОХП или ТДОСП	$M_b = V_b \rho_b$	V_b – объем ВОХП или ТДОСП; ρ_b – плотность ВОХП или ТДОСП
5	Масса SiO_2	$M_p = V_p \rho_p$	V_p – объем SiO_2 ; ρ_p – плотность SiO_2

В пределах каждой серии истинные плотности индивидуальных компонентов постоянны. Значения объема композиции на шесть образцов

$6 \cdot 0,01 \cdot 0,01 \cdot 0,05 \cdot 1,1 = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ и массовой доли сшивающего агента ($\omega_h=0,135$) для всех составов фиксированы. Действующими переменными являются:

- объемная доля ВОХП или ТДОСП v_b ;
- объемная доля кварцевого песка (SiO_2) v_p ;
- концентрация ω_a .

Уровни и интервалы варьирования действующих переменных приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Исследуемая область факторного пространства для композиций, наполненных кварцевым песком, ВОХП или ТДОСП

Наполнитель	Факторы	Интервалы варьирования	Уровни варьирования		
			-1	0	+1
кварцевый песок + ВОХП	v_b	0,06	0	0,06	0,12
	v_p	0,14	0,2	0,34	0,48
	ω_a	0,02	0	0,02	0,04
кварцевый песок + ТДОСП	v_b	0,0594	0	0,0594	0,1188
	v_p	0,022	0,022	0,044	0,066
	ω_a	0,02	0	0,02	0,04

Значения, приведенные в таблице 3.4, определены по результатам предварительных исследований, в ходе которых установлено, что увеличение объемной доли v_b ВОХП сверх значения 0,12 приводит к резкому ухудшению реологических свойств композиции и снижению всех показателей материала.

Расчетная схема включает следующие этапы (расчетные формулы приведены в таблицах 3.2 и 3.3):

1. Определение объема ВОХП или ТДОСП (1);
2. Определение объема SiO_2 (2);
3. Определение массы ВОХП или ТДОСП (3);

4. Определение массы SiO_2 (4);
5. Определение объема связующего (5);
6. Определение массы смолы (6);
7. Определение массы пластификатора (7);
8. Определение массы сшивающего агента (8).

Матрица планирования и результаты расчета для композиций с ВОХП приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Матрица планирования и результаты расчета для композиций с ВОХП (массы компонентов даны в граммах)

№ опыта	v_b		v_p		ω_a		M_b	M_p	M_r	M_a	M_h
1	-1	0	-1	0.2	-1	0	0	16.2175	27.185989	0	3.670109
2	0	0.06	-1	0.2	-1	0	2.826	16.2175	25.14704	0	3.39485
3	1	0.12	-1	0.2	-1	0	5.652	16.2175	23.108091	0	3.119592
4	-1	0	0	0.34	-1	0	0	27.56975	22.428441	0	3.02784
5	0	0.06	0	0.34	-1	0	2.826	27.56975	20.389492	0	2.752581
6	1	0.12	0	0.34	-1	0	5.652	27.56975	18.350543	0	2.477323
7	-1	0	1	0.48	-1	0	0	38.922	17.670893	0	2.385571
8	0	0.06	1	0.48	-1	0	2.826	38.922	15.631944	0	2.110312
9	1	0.12	1	0.48	-1	0	5.652	38.922	13.592995	0	1.835054
10	-1	0	-1	0.2	0	0.02	0	16.2175	26.542858	0.5308572	3.583286
11	0	0.06	-1	0.2	0	0.02	2.826	16.2175	24.552143	0.4910429	3.314539
12	1	0.12	-1	0.2	0	0.02	5.652	16.2175	22.561429	0.4512286	3.045793
13	-1	0	0	0.34	0	0.02	0	27.56975	21.897858	0.4379572	2.956211
14	0	0.06	0	0.34	0	0.02	2.826	27.56975	19.907143	0.3981429	2.687464
15	1	0.12	0	0.34	0	0.02	5.652	27.56975	17.916429	0.3583286	2.418718
16	-1	0	1	0.48	0	0.02	0	38.922	17.252858	0.3450572	2.329136
17	0	0.06	1	0.48	0	0.02	2.826	38.922	15.262143	0.3052429	2.060389
18	1	0.12	1	0.48	0	0.02	5.652	38.922	13.271429	0.2654286	1.791643
19	-1	0	-1	0.2	1	0.04	0	16.2175	25.929452	1.0371781	3.500476
20	0	0.06	-1	0.2	1	0.04	2.826	16.2175	23.984743	0.9593897	3.23794
21	1	0.12	-1	0.2	1	0.04	5.652	16.2175	22.040034	0.8816014	2.975405
22	-1	0	0	0.34	1	0.04	0	27.56975	21.391798	0.8556719	2.887893
23	0	0.06	0	0.34	1	0.04	2.826	27.56975	19.447089	0.7778835	2.625357
24	1	0.12	0	0.34	1	0.04	5.652	27.56975	17.50238	0.7000952	2.362821
25	-1	0	1	0.48	1	0.04	0	38.922	16.854143	0.6741657	2.275309
26	0	0.06	1	0.48	1	0.04	2.826	38.922	14.909435	0.5963774	2.012774
27	1	0.12	1	0.48	1	0.04	5.652	38.922	12.964726	0.518589	1.750238

После обработки результатов получены уравнения регрессии:

$$M_r = 19.909 - 1.990 \cdot X_1 - 4.644 \cdot X_2 - 0.471 \cdot X_3 - 0.001 \cdot X_1^2 + 0.047 \cdot X_1 X_3 - 0.002 \cdot X_2^2 + 0.111 \cdot X_2 X_3 + 0.011 \cdot X_3^2 - 0.002 \cdot X_1^2 X_2 - 0.001 \cdot X_1^2 X_3 - 0.001 \cdot X_2^2 X_3 - 0.003 \cdot X_1 X_3^2 - 0.004 \cdot X_2 X_3^2 \quad (3.4)$$

$$M_h = 2.687 - 0.269 \cdot X_1 - 0.627 \cdot X_2 - 0.062 \cdot X_3 + 0.002 \cdot X_1^2 - 0.002 \cdot X_1 X_2 + 0.006 \cdot X_1 X_3 - 0.001 \cdot X_2^2 + 0.013 \cdot X_2 X_3 + 0.002 \cdot X_3^2 - 0.002 \cdot X_1^2 X_3 + 0.002 \cdot X_1 X_2^2 + 0.000 \cdot X_2^2 X_3 - 0.001 \cdot X_1 X_3^2 \quad (3.5)$$

По уравнениям построены графические зависимости (рисунки 3.5 и 3.6).

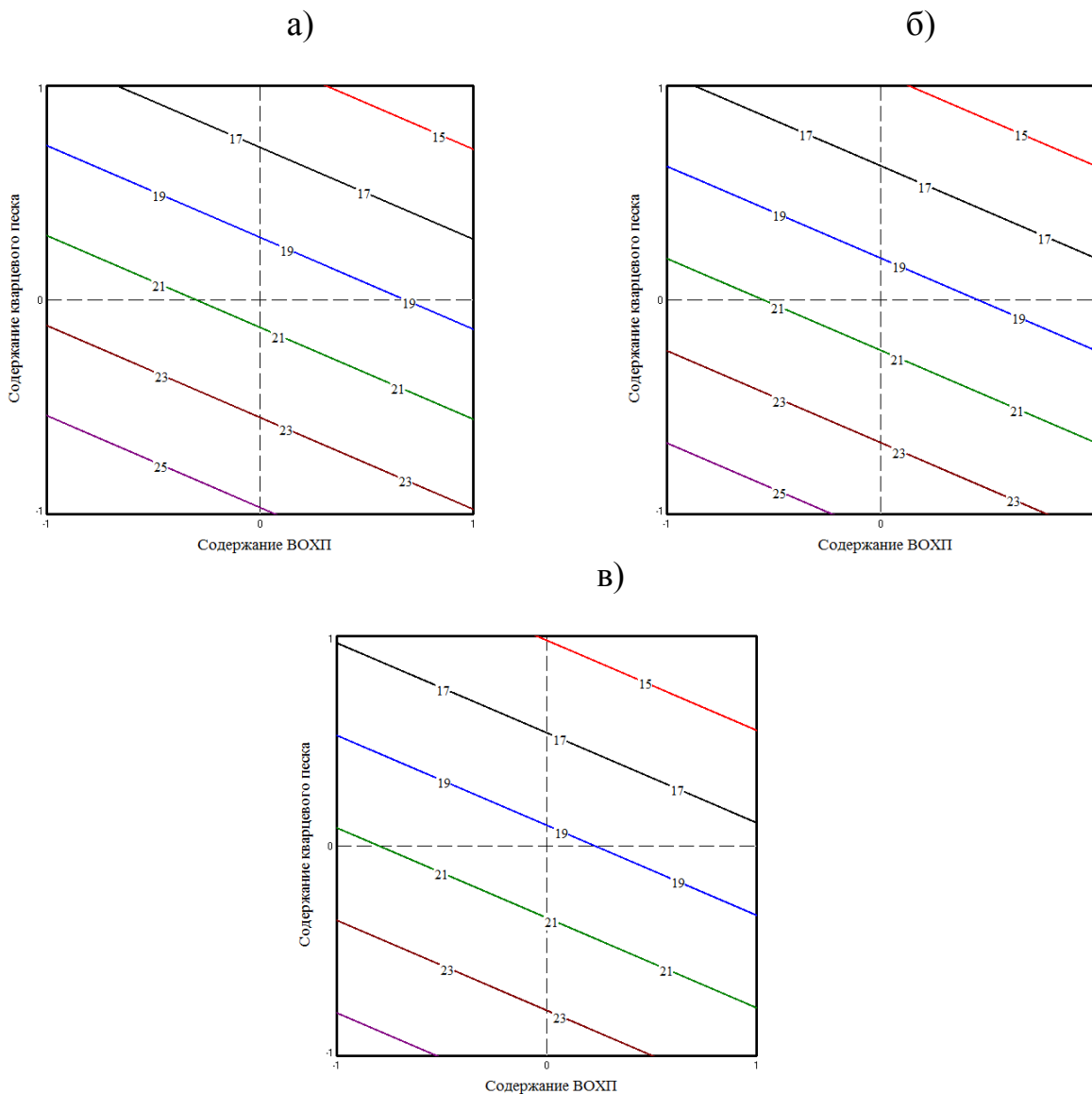


Рисунок 3.5 – Зависимости изменения M_r от содержания кварцевого песка и ВОХП:

а) при $\omega_a = 0$; б) при $\omega_a = 0,02$; в) при $\omega_a = 0,04$

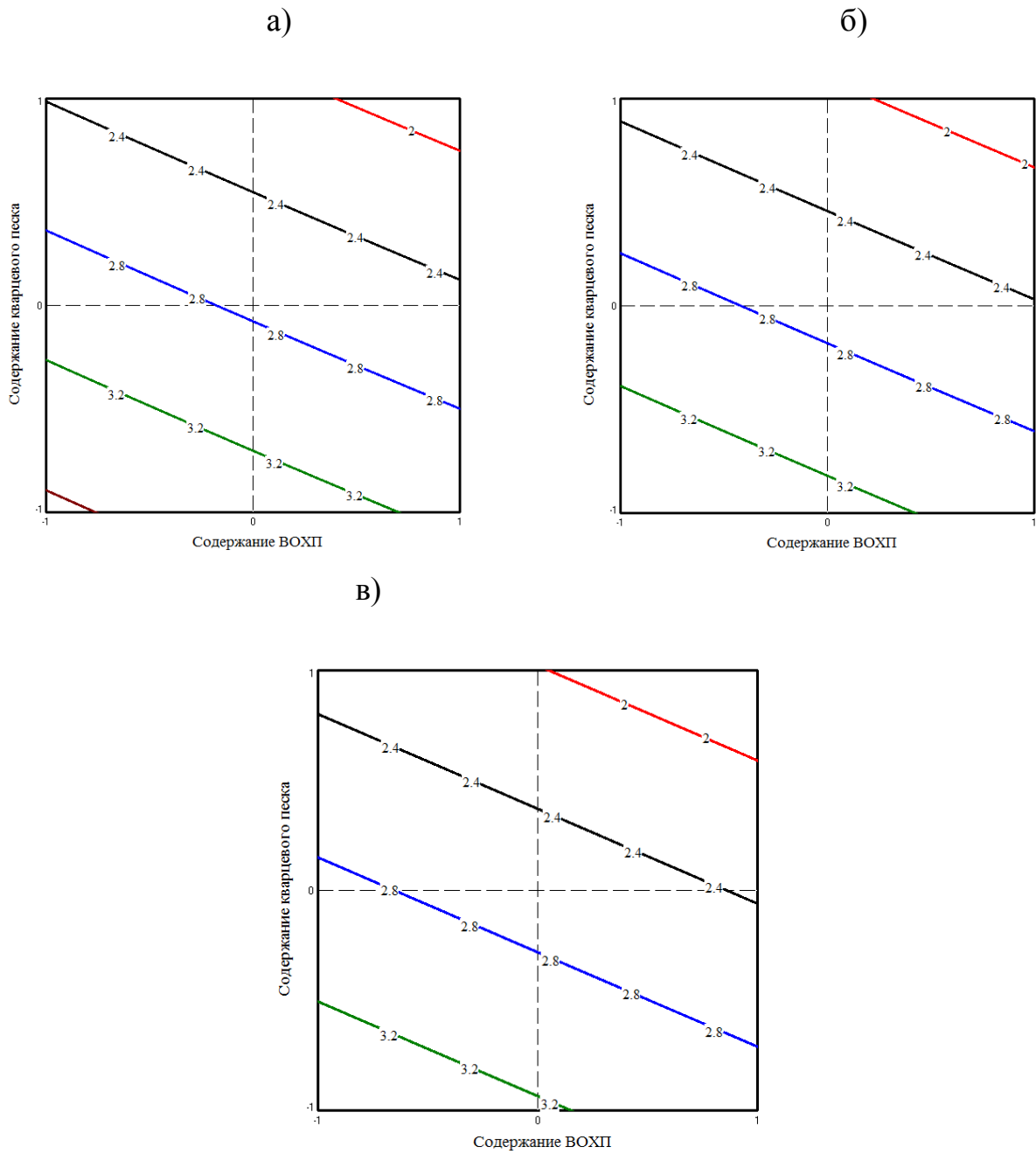


Рисунок 3.6 – Зависимости изменения M_h от содержания кварцевого песка и ВОХП:

а) при $\omega_a = 0$; б) при $\omega_a = 0,02$; в) при $\omega_a = 0,04$

Матрица планирования и результаты расчета для композиций с ТДОСП приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Матрица планирования и результаты расчета для композиций с ТДОСП (массы компонентов даны в граммах)

№ опыта	v_b		v_p		ω_a		M_b	M_p	M_r	M_a	M_h
1	-1	0	-1	0.022	-1	0	0	1.783925	33.234872	0	4.486708
2	0	0.0594	-1	0.022	-1	0	2.798	1.783925	31.216312	0	4.214202
3	1	0.1188	-1	0.022	-1	0	5.595	1.783925	29.197753	0	3.941697
4	-1	0	0	0.044	-1	0	0	3.56785	32.487257	0	4.38578
5	0	0.0594	0	0.044	-1	0	2.798	3.56785	30.468698	0	4.113274
6	1	0.1188	0	0.044	-1	0	5.595	3.56785	28.450138	0	3.840769
7	-1	0	1	0.066	-1	0	0	5.351775	31.739643	0	4.284852
8	0	0.0594	1	0.066	-1	0	2.798	5.351775	29.721083	0	4.012346
9	1	0.1188	1	0.066	-1	0	5.595	5.351775	27.702523	0	3.739841
10	-1	0	-1	0.022	0	0.02	0	1.783925	32.448644	0.6489729	4.380567
11	0	0.0594	-1	0.022	0	0.02	2.798	1.783925	30.477836	0.6095567	4.114508
12	1	0.1188	-1	0.022	0	0.02	5.595	1.783925	28.507029	0.5701406	3.848449
13	-1	0	0	0.044	0	0.02	0	3.56785	31.718715	0.6343743	4.282027
14	0	0.0594	0	0.044	0	0.02	2.798	3.56785	29.747908	0.5949582	4.015968
15	1	0.1188	0	0.044	0	0.02	5.595	3.56785	27.777101	0.555542	3.749909
16	-1	0	1	0.066	0	0.02	0	5.351775	30.988786	0.6197757	4.183486
17	0	0.0594	1	0.066	0	0.02	2.798	5.351775	29.017979	0.5803596	3.917427
18	1	0.1188	1	0.066	0	0.02	5.595	5.351775	27.047172	0.5409434	3.651368
19	-1	0	-1	0.022	1	0.04	0	1.783925	31.698754	1.2679502	4.279332
20	0	0.0594	-1	0.022	1	0.04	2.798	1.783925	29.773493	1.1909397	4.019422
21	1	0.1188	-1	0.022	1	0.04	5.595	1.783925	27.848231	1.1139292	3.759511
22	-1	0	0	0.044	1	0.04	0	3.56785	30.985695	1.2394278	4.183069
23	0	0.0594	0	0.044	1	0.04	2.798	3.56785	29.060433	1.1624173	3.923158
24	1	0.1188	0	0.044	1	0.04	5.595	3.56785	27.135171	1.0854068	3.663248
25	-1	0	1	0.066	1	0.04	0	5.351775	30.272635	1.2109054	4.086806
26	0	0.0594	1	0.066	1	0.04	2.798	5.351775	28.347373	1.1338949	3.826895
27	1	0.1188	1	0.066	1	0.04	5.595	5.351775	26.422111	1.0568844	3.566985

После обработки результатов получены уравнения регрессии:

$$M_r = 29.751 - 1.971 \cdot X_1 - 0.729 \cdot X_2 - 0.704 \cdot X_3 - 0.001 \cdot X_1 X_2 + 0.047 \cdot X_1 X_3 - 0.002 \cdot X_2^2 + 0.017 \cdot X_2 X_3 + 0.015 \cdot X_3^2 - 0.01 \cdot X_1^2 X_2 + 0.002 \cdot X_1^2 X_3 + 0.001 \cdot X_1 X_2^2 - 0.001 \cdot X_2^2 X_3 - 0.002 \cdot X_1 X_3^2 - 0.001 \cdot X_2 X_3^2 \quad (3.6)$$

$$M_h = 4.015 - 0.266 \cdot X_1 - 0.097 \cdot X_2 - 0.096 \cdot X_3 + 0.001 \cdot X_1^2 + 0.001 \cdot X_1 X_2 + 0.007 \cdot X_1 X_3 + 0.001 \cdot X_2^2 + 0.003 \cdot X_2 X_3 + 0.002 \cdot X_3^2 - 0.003 \cdot X_1^2 X_2 - 0.002 \cdot X_1^2 X_3 + 0.001 \cdot X_1 X_2^2 + 0.003 \cdot X_2^2 X_3 - 0.002 \cdot X_1 X_3^2 \quad (3.7)$$

По уравнениям построены графические зависимости (рисунки 3.7 и 3.8).

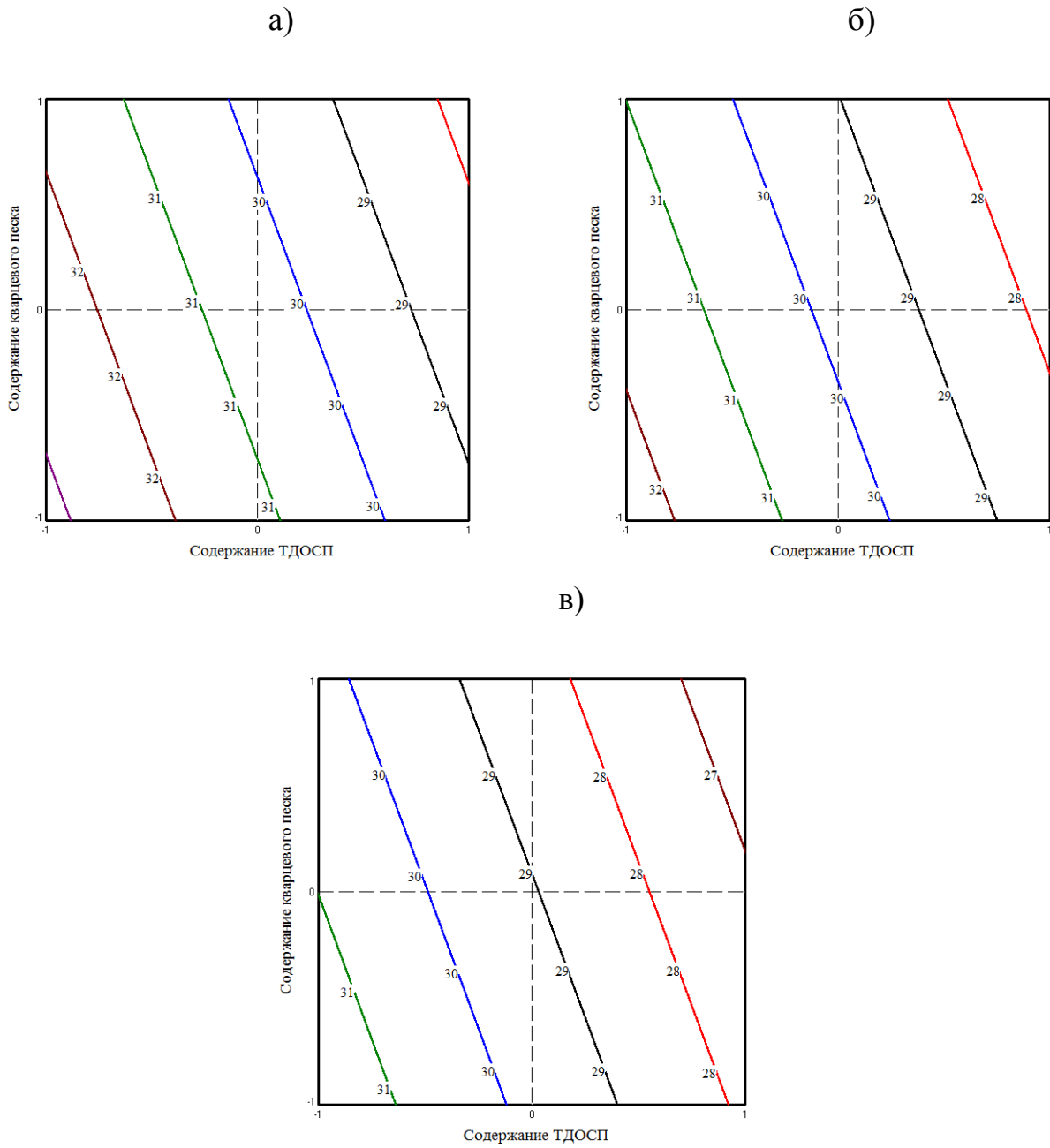


Рисунок 3.7 – Зависимости изменения M_r от содержания кварцевого песка и ТДОСП:

а) при $\omega_a = 0$; б) при $\omega_a = 0,02$; в) при $\omega_a = 0,04$

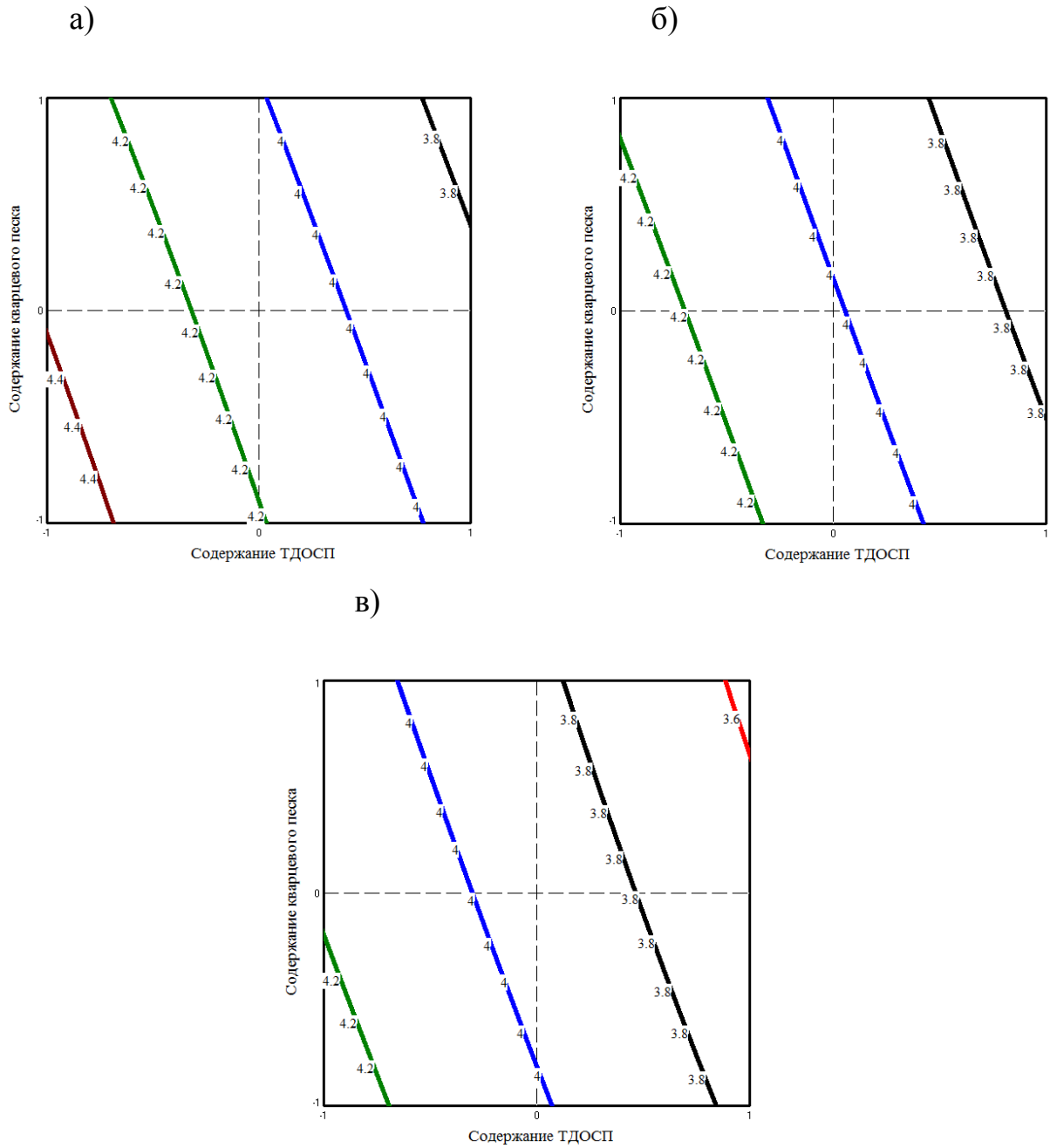


Рисунок 3.8 – Зависимости изменения M_h от содержания кварцевого песка и ТДОСП:

а) при $\omega_a = 0$; б) при $\omega_a = 0,02$; в) при $\omega_a = 0,04$

Таким образом, в результате проведения исследований получены рациональные составы эпоксидных композитов на основе ТДОСП и ВОХП, образцы которых изготовлены двумя различными способами: прессованием и вибропрессованием.

Приведенные на рисунках 3.7–3.8 номограммы позволяют исполнителю осуществить практический выбор того или иного состава наполнителя для заданных условий.

Номограммы с целью их практического применения могут быть изменены по желанию. Для этого следует выполнить аналитические расчеты и преобразования по формулам, приведенным в таблицах 3.2 и 3.3.

3.6 Выводы по главе 3

1. Выполнено теоретическое обоснование получения материалов с улучшенными упруго-прочностными свойствами:

- установлено, что улучшение физико-механических свойств полимербетонов и других полимерных композитов достигается за счет структурной модификации полимера с помощью пластификатора (кремнийорганического лака КО-922);

- выявлено, что полимерные композиты с улучшенными свойствами могут быть получены при использовании наполнителей с удельной поверхностью от 4000 до 5100 см²/г и коротких волокон на основе волокнистых отходов химической промышленности (ВОХП) и тонкодисперсных отходов строительного производства (ТДОСП);

- установлено, что повышение плотности упаковки частиц в составе полимерного композита достигается путем применения прессования и вибропрессования на стадии изготовления материала;

- показано, что качественное заполнение пустот каркаса в каркасных полимербетонах определяется оптимальным соотношением диаметра наполнителя каркаса с диаметром наполнителя связующего, вязкостью последнего, а также адгезией эпоксидного связующего к каркасу.

2. При выборе модели для оценки и оптимизации свойств полимерных композитов предпочтение отдано полиномиальной модели. При этом предложен для

проведения исследований 10-точечный план, полученный из центрального ротатбельного плана для квадратичной модели, позволяющий сократить количество опытов.

3. Выполнен расчет составов эпоксидных композитов, изготовленных методами прессования и вибропрессования. При этом исходными данными для расчета были выбраны истинные плотности наполнителей, модификатора, смолы и связующего агента, объем композиции, суммарная объемная доля дисперсных фаз, коэффициент армирования, массовая доля пластификатора по отношению к смоле, массовая доля сшивающего агента по отношению к смоле.

4. С помощью методов ИК-спектроскопии выявлено влияние химического состава модификаторов на относительную 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 коэффициента степени отверждения ТДОСП по сравнению с другими составами (кроме контрольного) объясняется присутствием в составе образцов портландцемента, который в некоторой степени катализирует данный процесс.

5. Установлено, что в композитах на основе ТДОСП в ходе отверждения эпоксидного связующего полиэтиленполиамином 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.

4 ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

4.1 Плотность эпоксидных композитов

Для регулирования прочностных и деформационных показателей в составы химически стойких композитов на практике очень часто вводятся тонкодисперсные армирующие материалы. В качестве таких модификаторов в настоящей работе используются два вида подобных материалов: волокнистые отходы некоторых предприятий Республики Мордовия (ВОХП) и тонкодисперсные отходы строительного производства Пензенской области (ТДОСП). Как было отмечено в обзорной главе, в состав предлагаемых для модификации отходов входят хризотил-асбест, портландцемент и кварц. Хризотил-асбест – $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$ – волокнистый материал группы серпентина. При прогнозировании свойств хризотил-асбеста, в том числе биологической активности и канцерогенности, необходимо учитывать как набивные (первоначальные) характеристики, так и их изменения под воздействием различных факторов. В настоящее время признано, что хризотил-асбест существенно менее опасен в использовании по сравнению с амфиболовыми асбестами (крокидолит, тремолит и др.) [150]. На основе хризотил-асбеста изготавливают более трех тысяч видов изделий, применяемых в Российской Федерации, США, Канаде, Бразилии, Великобритании, Китае, Индии и других странах [58, 150, 208].

Перед изготовлением составов используемые отходы предварительно измельчались: ВОХП до удельной поверхности $4000 \text{ см}^2/\text{г}$, ТДОСП – до $5100 \text{ см}^2/\text{г}$, затем просушивались при температуре $60\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$.

В качестве связующего для композитных материалов применялась эпоксидная смола ЭД-20, в качестве отвердителя – полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Надежность и коррозионная стойкость ПКМ в химически агрессивных средах зависит от плотности структуры в композиционном материале. Достичь

наилучших показателей в этом отношении позволяет оптимальное соотношение между всеми компонентами композита – связующим, отвердителем и наполнителем. Данное соотношение определялось расчетно-экспериментальным путем (раздел 3.5).

Повышения плотности упаковки частиц в составе ПКМ можно достичь путем применения способов прессования и вибропрессования на стадии изготовления материала. Данные способы также позволяют повысить физико-механические показатели и средонепроницаемость ПКМ.

Исследования композитов с применением данных технологий проводились на материалах, имеющих в своем составе ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП и ВОХП. Зависимость средней плотности литевых и прессованных полимеррастворов от степени наполнения приведена на рисунке 4.1.

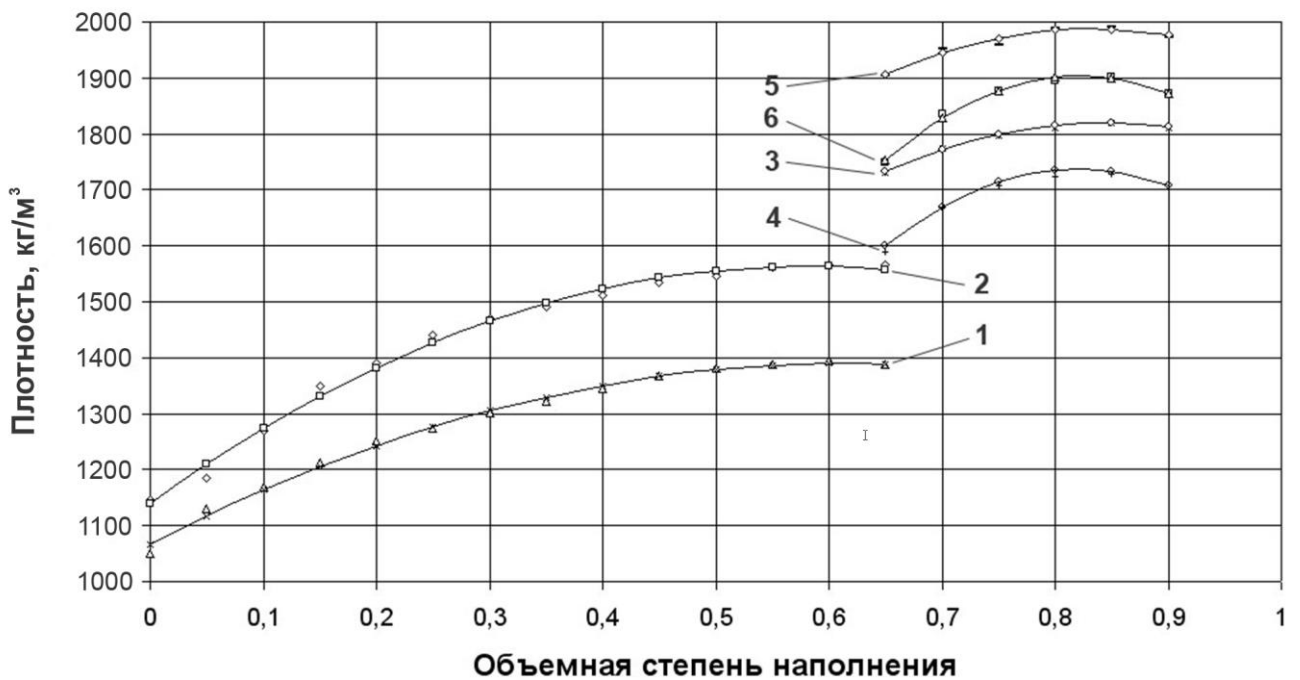


Рисунок 4.1 – Зависимость плотности ЭКМ от степени наполнения: 1 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, литевой способ; 2 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, литевой способ; 3 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, прессование; 4 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, прессование; 5 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, вибропрессование; 6 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, вибропрессование

Из данных, представленных на рисунке 4.1, следует, что наибольшее значение плотности самоуплотняющихся литевых образцов соответствует полимеррастворам с объемной степенью наполнения ВОХП и ТДОСП от 0,55 до 0,6.

Смесь при твердении пригружалась для сохранения правильной геометрической формы образцов.

Литьевые смеси теряют подвижность при степени наполнения 0,4–0,45. Это является результатом значительной вязкости системы вследствие закапсулирования эпоксидной матрицы избытком наполнителя. Часть наполнителя коагулируется в пространственные микро- и макрообразования, скрепленные тонким слоем связующего.

По-видимому, последним можно объяснить некоторое увеличение плотности при увеличении наполнения с 0,45 до 0,55. Также отмечено снижение технологических и физико-механических свойств литьевых ЭКМ при степени наполнения более 0,6. Увеличение степени наполнения подобных смесей приводит к снижению плотности вследствие увеличения суммарной пористости материалов.

Степень наполнения прессованных и вибропрессованных образцов ЭКМ также влияет на среднюю плотность. Как видно из данных, представленных на рисунке 4.1, эта зависимость возрастает при увеличении степени наполнения от 0,65 до 0,85. Это можно объяснить тем, что полимерное связующее мигрирует в самые тончайшие пустоты композита за счет давления; при длительном контакте также будет осуществляться перемещение макромолекул. Также отмечено увеличение количества точек контакта по причине более тесного сближения молекул связующего и наполнителя.

Как отмечено в [141], зависимость плотности ЭКМ от давления прессования носит ярко выраженный экстремальный характер. Однако в связи с тем, что при увеличении давления выше некоторых значений энергозатраты возрастают значительно интенсивнее, чем плотности материалов, давление прессования было ограничено интервалом 140–700 МПа.

4.2 Прочность и жесткость эпоксидных композитов при статическом нагружении

Применение при изготовлении полимерных композитов модифицирующих компонентов является одним из основных методов улучшения их физико-механических свойств. В качестве модифицирующих добавок применяют пластификаторы, тонкодисперсные наполнители и другие компоненты. В настоящих исследованиях в качестве модификаторов использовались кремнийорганический лак и асбестосодержащие отходы строительного и химического производств.

Проведены испытания образцов модифицированных эпоксидных композитов на воздействие изгибающих и сжимающих нагрузок. При проведении экспериментальных исследований прочность и деформативность композитов определяли на стандартных образцах, имеющих форму призмы с размерами $2 \times 2 \times 7$ см. При установлении влияния количественного содержания кремнийорганического лака и наполнителей был принят матричный состав, состоящий из следующих компонентов: эпоксидная смола ЭД-20 (100 мас. ч.) и полиэтиленполиамин (10 мас. ч.). Испытывались образцы, изготовленные как литьевым способом, так и методами прессования и вибропрессования [56, 67].

Известно, что при введении пластификаторов возрастает способность материала к большим высокоэластическим и вынужденно высокоэластическим деформациям. Прочность, модуль упругости при пластификации непрерывно снижается с увеличением концентрации пластификатора. В то же время обнаружено, что модуль упругости и прочностные свойства в ряде случаев могут увеличиться [206]. 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 рисунках 4.2, 4.3 и 4.4.

Результаты испытаний при изгибе и сжатие наполненных композитов, изготовленные различными способами формования приведены на рисунках 4.2 и 4.3 соответственно. Из графиков следует, что для композитов, изготовленных различными способами, существуют оптимальные показатели количественного содержания наполнителя. При литьевом способе более высокие показатели прочности соответствуют степени наполнения в пределах от 0,4 до 0,6.

Прессование (и особенно вибропрессование) ЭКМ не только способствует образованию плотной структуры композита, но и повышает их прочностные характеристики, прежде всего на растяжение при изгибе, вследствие появления дополнительного межфазового контактного взаимодействия, которое может конкурировать с прочностью химических связей.

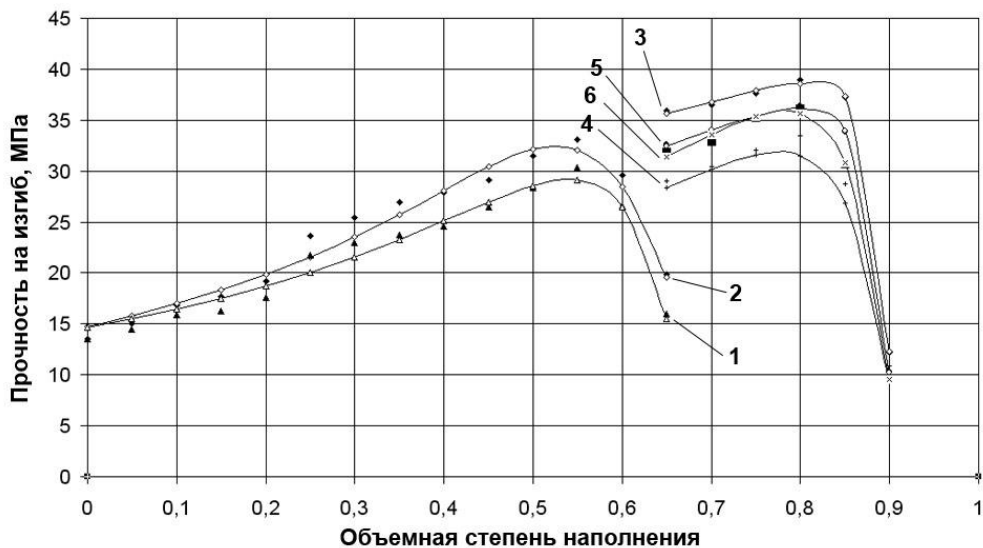


Рисунок 4.2 – Зависимость прочности ЭКМ на изгиб от степени наполнения: 1 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, литьевой способ; 2 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, литьевой способ; 3 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, прессование; 4 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, прессование; 5 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, вибропрессование; 6 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, вибропрессование

Как показали результаты испытаний образцов, полученных с применением прессования, наполнение полимеров также имеет свои пределы. При увеличении содержания наполнителя выше 0,9 по объему происходит резкое снижение прочностных характеристик по причине его недоуплотнения, что имеет место в композитах литьевой технологии со значительно меньшим содержанием наполнителя.

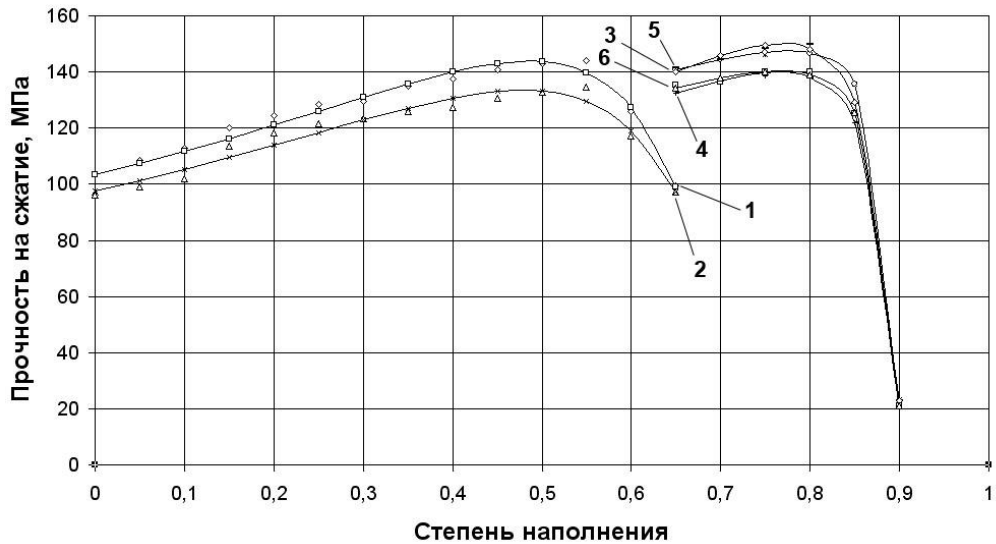


Рисунок 4.3 – Зависимость прочности ЭКМ на сжатие от степени наполнения: 1 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, литьевой способ; 2 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, литьевой способ; 3 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, прессование; 4 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, прессование; 5 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, вибропрессование; 6 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, вибропрессование

Наиболее высокая прочность при сжатии соответствует образцам на основе ТДОСП. Также достаточно высокими показателями обладают образцы на основе ВОХП, что свидетельствует о наличии армирующего действия асбестовых волокон. Однако в случае композита на основе ВОХП речь может идти только о физической модификации матричного материала армирующими волокнами, поэтому применение в качестве модификатора ТДОСП предпочтительнее. Данный тезис подтверждается также испытаниями на растяжение при изгибе. У составов на основе ВОХП прочность также ниже по сравнению с составами на основе ТДОСП.

При разрушении образцов не было обнаружено нарушения адгезионных связей связующего с поверхностью наполнителя у композитов на основе ТДОСП; в то же время отмечена незначительная степень отслаивания волокон ВОХП от полимеризовавшейся матрицы. Пресс-составы и литьевые составы на основе ТДОСП имеют разрыв наполнителей по дефектным местам в объеме полимера. При этом неразрушенные частицы наполнителя, выходящие на поверхность разлома, всегда оказывались покрытыми полимерным чехлом. Можно утверждать, что составы на основе ТДОСП, в отличие от основанных на ВОХП, работают как единая система вплоть до разрушения без нарушения адгезионных связей между

связующим и зернами наполнителя. В данном случае речь может идти не только о физической модификации материала армирующими волокнами, но и о химическом упрочнении и повышении жесткости.

В то время как прочность определяется напряжением, при котором происходит разрушение материала или конструкции, деформативная устойчивость материала характеризуется жесткостью. В свою очередь, жесткость определяется деформацией, развивающейся под действием данной силы или напряжения. Основным параметром, характеризующим жесткость материалов при воздействии нагрузок, является модуль упругости.

После испытания образцов пресс-композитов и литевых составов на изгиб были рассчитаны показатели модуля упругости для исследуемых составов (рисунки 4.4 и 4.5).

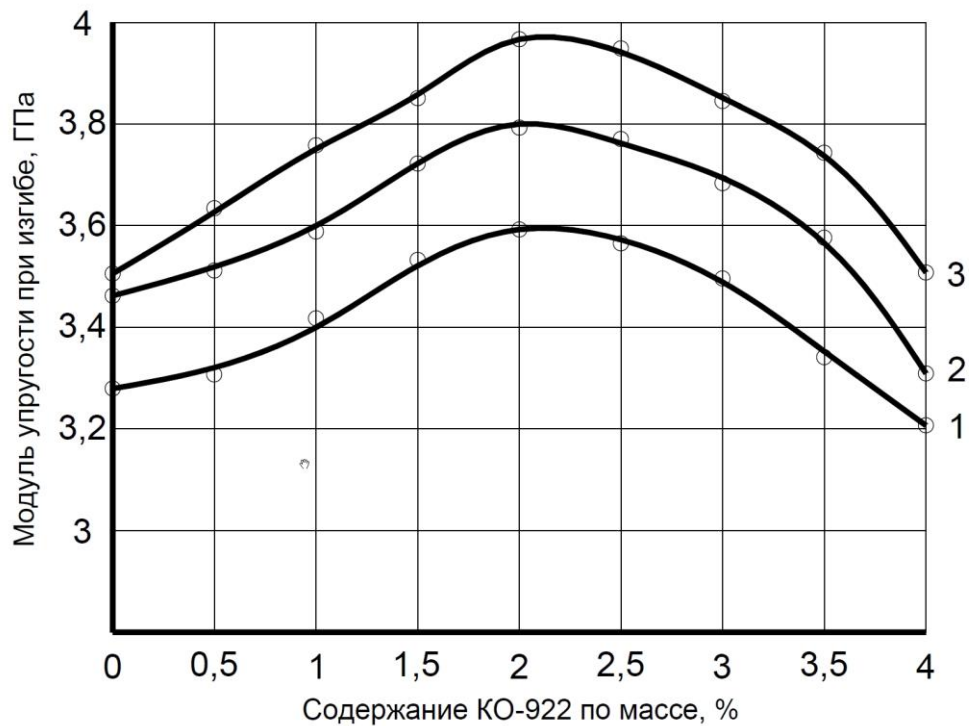


Рисунок 4.4 – Зависимость модуля упругости ЭКМ от содержания пластификатора:

1 – литевой состав на основе ТДОСП, 2 – пресс-композит на основе ТДОСП, 3 – вибропресс-композит на основе ТДОСП

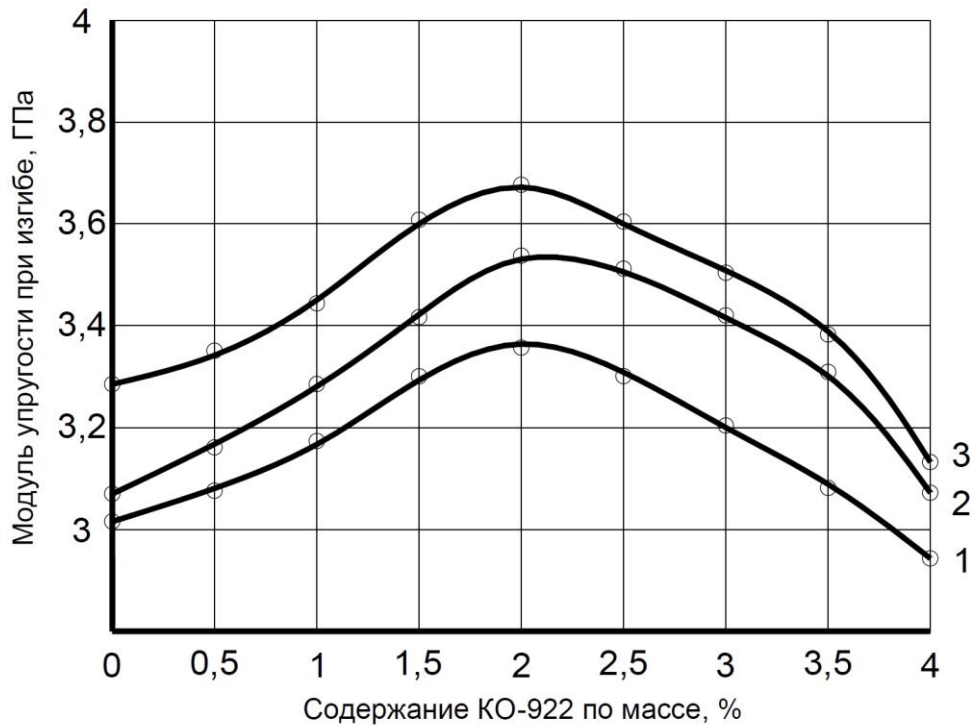


Рисунок 4.5 – Зависимость модуля упругости ЭКМ от содержания пластификатора:

1 – литевой состав на основе ВОХП, 2 – пресс-композит на основе ВОХП, 3 – вибропресс-композит на основе ВОХП

Из полученных данных видно, что составы на основе ТДОСП имеют более высокие показатели модуля упругости, чем составы на основе ВОХП. Это можно объяснить более высокой прочностью адгезионных связей связующего с поверхностью наполнителя. В то же время отмечено, что пресс-составы имеют жесткость выше, чем их литевые аналоги. Очевидно, что технология изготовления до известного предела положительно влияет на жесткость материала.

4.3 Демпфирующие свойства эпоксидных композитов, наполненных отходами производства

Развитие техники, связанное с увеличением мощности машин и механизмов и скоростей их работы, приводит к значительному возрастанию шумов и вибраций, понижающих надежность работы оборудования, ухудшающих условия труда. Одним из основных способов их гашения является применение в конструкциях, подверженных воздействию динамических нагрузок, материалов с высокими

вибропоглощающими свойствами. Важнейшим показателем, характеризующим возможность материалов сопротивляться нагрузкам, является демпфирующая способность [84, 97].

Многие виды строительных материалов, например бетон, железобетон и дерево, являются высокодемпфирующими. Известно, что на демпфирующие свойства строительных материалов влияют различные факторы, в первую очередь – их структура [82, 129]. В большей степени эта зависимость проявляется у материалов, имеющих сложную внутреннюю структуру. Так, полимерным композитам присущи различные механизмы поглощения энергии: жидкостное трение, механический гистерезис, поглощение энергии вследствие релаксации напряжений и деформаций различных спектров, а также рассеяние энергии из-за трения по поверхностям микропор и микротрещин [82, 129]. Модифицированные композитные материалы на основе эпоксидной смолы (далее – ЭКМ) также могут обладать высокой степенью поглощения вибрационных колебаний.

Из всех структурных параметров наибольшее влияние на демпфирующие свойства ЭКМ оказывает соотношение «полимер-наполнитель» и степень отверждения композита. Улучшению демпфирующих свойств способствует введение в композит армирующих тонкодисперсных добавок. Важную роль играет характер поровой структуры: с ростом пористости отвержденного композита демпфирующие свойства улучшаются, с уменьшением – ухудшаются. Частичное или полное заполнение пор матричным материалом меняет демпфирующие свойства ЭКМ.

Настоящее исследование посвящено оценке демпфирующих свойств ЭКМ с различным содержанием тонкодисперсных армирующих добавок. В качестве наполнителей были использованы кварцевый песок, тонкодисперсные отходы строительного производства – молотый шифер (далее – ТДОСП), волокнистые отходы химического производства (далее – ВОХП) [63].

Демпфирующие свойства композитов определяли резонансным методом, описанным в главе 2.

Исследуемые составы и результаты исследования приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Исследуемые составы и результаты исследований

№ состава	Состав, мас. ч.	Плотность ρ , г/см ³	Прочность на сжатие R , МПа	Логарифмический декремент колебаний δ
1	Эпоксидная смола ЭД-20 – 100, полиэтиленполиамин – 10	1,61	143,7	0,137
2	Эпоксидная смола ЭД-20 – 100, полиэтиленполиамин – 10, кварцевый песок – 100	1,67	142,1	0,105
3	Эпоксидная смола ЭД-20 – 100, полиэтиленполиамин – 10, ТДОСП – 100	1,55	139,4	0,144
4	Эпоксидная смола ЭД-20 – 100, полиэтиленполиамин – 10, ВОХП – 60	1,39	127,4	0,164
5	Эпоксидная смола ЭД-20 – 100, полиэтиленполиамин – 10, кварцевый песок – 60	1,66	141,3	0,109
6	Эпоксидная смола ЭД-20 – 100, полиэтиленполиамин – 10, ВОХП – 30	1,41	126,5	0,158

Исследования демпфирующих свойств немодифицированного ЭКМ и составов на основе асбестосодержащих наполнителей показывают различные эффекты. Логарифмический декремент колебаний ненаполненного состава составил 0,137. Введение в состав кварцевого песка способствует повышению плотности по сравнению с контрольным составом, что ведет к ухудшению демпфирующих свойств материала. Изменение количественного содержания кварцевого песка в композите не оказывает решающего влияния на декремент колебаний, т.е. демпфирующие свойства остаются на прежнем уровне.

При введении в состав материала тонкодисперсных волокнистых модификаторов ТДОСП и ВОХП плотность образцов снизилась: в случае с ТДОСП – на 3,8 %, в случае с ВОХП – на 13,7 %. В то же время изменение декремента колеба-

ний составляет 5,1 % (ТДОСП) и 19,7 % (ВОХП). Это позволяет утверждать, что содержание модификаторов положительным образом влияет на демпфирующие свойства материала. Изменение массосодержания волокон в составах на основе ВОХП не оказывает решающего влияния на декремент колебаний.

Таким образом, введение в состав ЭКМ тонкодисперсных волокнистых модификаторов положительным образом сказывается на демпфирующих свойствах материала. На основании данных, полученных в ходе испытаний, выявлена целесообразность применения модификаторов для повышения демпфирующих свойств материала: в первую очередь рекомендованы ВОХП, затем ТДОСП.

4.4 Ударная прочность эпоксидных композитов

Одной из важнейших задач при проектировании различных сооружений является совершенствование методов расчета, которые учитывают распространение волн напряжения, создаваемых динамической нагрузкой. Во многих случаях динамическая нагрузка представляет собой одиночный симметричный импульс давления. Покрытия из эпоксидных композиционных материалов (ЭКМ) в зависимости от области применения часто подвергаются механическим нагрузкам динамического характера подобного типа. Состояние эпоксидного композита в момент приложения динамической нагрузки может быть стеклообразным, высокоэластическим либо вязкотекучим. Разновидность состояния ЭКМ диктует особенности его поведения под нагрузкой [163].

При ударных воздействиях тело реагирует на нагрузки как упругое, вне зависимости от вязкости системы, в то время как при длительно действующих напряжениях проявляется пластическая деформация высоковязких веществ. Следовательно, закономерности изменения прочности зависят от скорости деформирования, что, в свою очередь, определяет релаксационную природу механических свойств эпоксидных композитов [163].

Физико-механические показатели, полученные в результате испытаний строительных материалов на ударное сопротивление, позволяют определить ка-

ческие характеристики упруго-вязко-пластического состояния материалов, изменяющиеся в течение малого периода времени. Напряженно-деформированное состояние материалов при проведении испытаний в этом случае оценивалось показателем максимальной контактной силы, при которой происходит разрушение. Параметр продолжительности контакта ударника с образцами связывали с упруго-вязко-пластическим состоянием материала. Интегральная сумма изменяющейся величины силы ударника от времени контакта его с образцами является характеристикой импульса ударника [61].

Испытания на удар производились согласно методу ASTM D 7126 [202] с использованием вертикального копра Coesfeld. Данный копер оснащен полусферическим бойком массой 2,3 кг с диаметром наконечника 10 мм. Высота падения ударного бойка – 50 мм. Датчик скорости движения бойка устанавливается на расстоянии 3–6 мм над поверхностью образца. Копер оснащен системой антиотскока для предотвращения повторного удара бойка по поверхности образца. В процессе испытаний фиксировались глубина отпечатка, размеры и площадь зоны повреждения $F_1, F_{\max}, E_1, E_{\max}$.

Энергию удара E_i , Дж, определяли по формуле:

$$E_i = C_E \cdot h, \quad (4.1)$$

где $C_E = 6,7$ – коэффициент нормирования энергии удара на толщину образца, Дж/мм; h – толщина образца, мм.

В момент удара регистрировалась зависимость контактной силы от времени [62]. Из данной зависимости была определена величина импульса ударника J , при котором происходило разрушение образца:

$$J = F_{\max} \int_0^{\tau} f(\tau) d\tau, \quad (4.2)$$

где F_{\max} – максимальная сила, зафиксированная в процессе разрушения образца; τ – продолжительность контакта ударника с образцом.

Образцы хранились в комнатных условиях (г. Саранск) при температуре от 20 до 25 °С и относительной влажности от 35 до 60 % в течение одного года. Да-

лее на все испытываемые образцы наносились ударные повреждения с энергией удара, нормированной на толщину образца согласно ASTM D 7136 (метод А).

Результаты испытаний приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Зависимость максимальной силы и продолжительности контакта от состава

№	Максимальная контактная сила, Н	Продолжительность контакта, мс	Величина импульса, соответствующего разрушению образцов, Н·мс
1	5516	0,54	747,1
2	3333	0,47	392,9
3	5499	0,52	714,7
4	3447	0,21	881,8
5	4610	0,55	635,5

Примеры кривых зависимости контактной силы удара от времени и значения импульса для образцов приведены на рисунке 4.6.

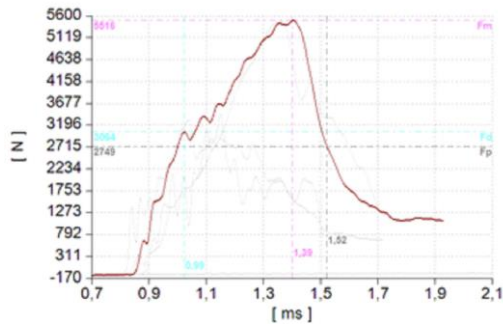
Из графических зависимостей следует, что наполнитель существенным образом влияет на ударную прочность полимерных композитов. Из рассмотренных композитов более высокие показатели ударной прочности имеют составы, наполненные волокнистыми асбестоцементными отходами.

4.5 Усадочные деформации модифицированных эпоксидных композитов

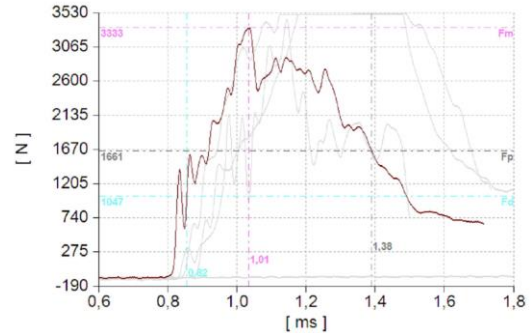
При отверждении эпоксидного олигомера происходит сокращение межмолекулярных расстояний от 0,3–0,4 нм до 0,15 нм [84]. Вызванное сокращением межмолекулярных расстояний изменение объема проявляется в усадочных деформациях, приводящих к возникновению внутренних напряжений [60].

Усадочные процессы проявляются при формировании изделий из КМ и оказывают непосредственное влияние как на внешний вид и форму изделий, так и на физико-механические показатели композитов. Преимущественно усадка обусловлена миграцией и испарением растворителя. При этом вследствие незавершенности релаксационных процессов происходят рост внутренних напряжений и последующее растрескивание материала. В целом усадочные процессы оказыва-

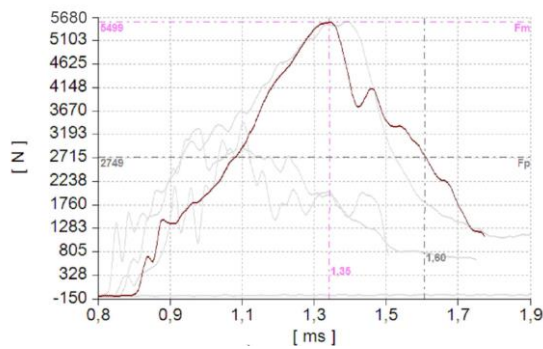
ют негативное влияние на качественные показатели изделий, и поэтому их изучению придают особое внимание.



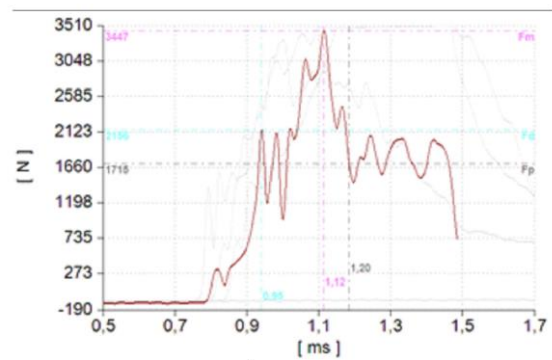
а)



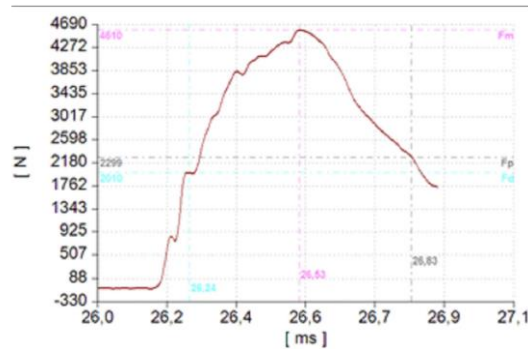
б)



в)



г)



д)

Рисунок 4.6 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов контрольных составов: а) ненаполненный композит; б) состав на основе ТДОСР; в) состав на основе ВОХР; г) состав на основе кварцевого песка; д) состав на основе портландцемента

Усадка является самопроизвольным процессом, развивающимся во времени. В связи с этим кинетика усадки весьма информативна в исследовании приро-

ды процесса формирования КМ [27]. Испарение растворителя приводит к появлению свободного объема, что сопровождается уменьшением линейных размеров, повышением уровня внутренних напряжений, растрескиванием и связанным с этим искажением формы изделий. Модель линейной усадки проиллюстрирована на рисунке 4.7.

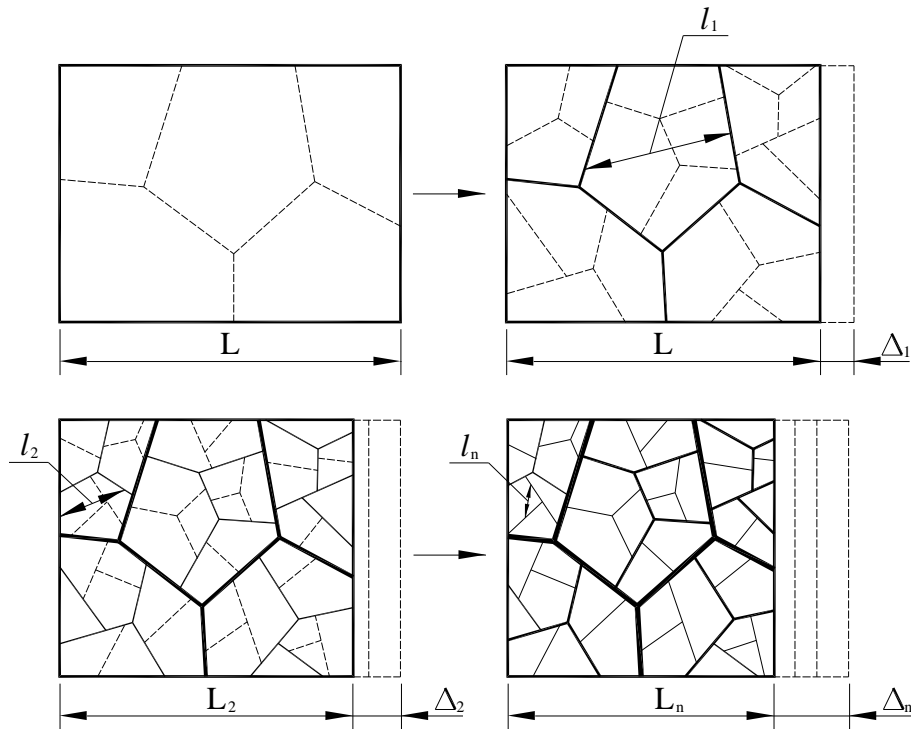


Рисунок 4.7 – Модель линейной усадки композита: Δ – линейная усадка

Усадка непосредственно связана с состоянием жесткого структурного каркаса композита. Снижение усадочных деформаций обеспечивается введением в КМ наполнителей и заполнителей, что увеличивает количество связей и повышает его жесткость. Кроме того, в наполненных композитах происходит трансформирование матричного материала в пленочное состояние. Известно, что пленочная матрица менее подвержена усадке, поскольку в ней отсутствует ее естественный признак – массивность матрицы. В начальный период усадки скорость ее проявления максимальна. При этом максимален и объем КМ, не затронутый усадочными процессами. В последующем локальные усадочные объемы разрастаются, коалесцируют между собой и в результате захватывают весь объем композита. В данной ситуации скорость усадки падает до нуля, а абсолютная величина линейной усадки стабилизируется на асимптотическом значении (Δ_m).

В подобной интерпретации просматривается явная аналогия кинетики усадки с процессом кинетики роста модуля упругости (прочности) композита при твердении. Здесь для процесса усадки характерным структурным размером является объем композита, не затронутого усадочными деформациями, пропорциональными скорости усадки. В связи с этим зависимость принимает вид [27]

$$d\Delta / dt = k_d (\Delta_m - \Delta) l_i. \quad (4.3)$$

В процессе усадки наблюдается сопутствующее трещинообразование. В результате образуется иерархическая сеть трещин с выраженной автомодельностью. Трещины, возникающие в начальный период, имеют наибольшее раскрытие и образуют сеть с наибольшими ячейками l_i . В дальнейшем формируются более мелкие трещины с меньшим раскрытием (рисунок 4.7). Итоговая топология проявляется в виде фрактальной структуры трещиноватости.

Кинетика усадки описывается зависимостью [27]

$$\Delta = \Delta_m (1 - e^{i t^{1-(1/D_i)}}), \quad (4.4)$$

где Δ_m – максимальная усадка; $i = k_d c_d^{1/D_i} [1 - (1/D_i)]^{-1}$ – постоянная величина.

Кинетика усадки проверялась по экспериментальным данным для полиэфирного, фурфуролацетатного и эпоксидного композитов (см. рисунок 4.8) [26]. Показатель n , характеризующий размерность структуры, оказывающей преимущественное влияние на процессы усадки, определялся по результатам линейного регрессионного анализа из уравнения $\ln \ln z = -\ln i - n \ln t$, где $z = (\Delta_m - \Delta) / \Delta_m$ – новая переменная. Регрессионный анализ показал, что для всех исследованных КМ показатель n изменялся в интервале 0,65–0,75. Соответствующая найденному показателю внешняя (хаусдорфова) зависимость, ответственная за усадку структуры, в среднем $D_e \approx 2,4$ и отвечает фрактальной размерности полидисперсного структурного каркаса из частиц наполнителя и пленочной фазы матрицы.

Усадочные деформации ПКМ на основе эпоксидных смол определяются видом сшивающего агента, видом, количеством и поверхностной активностью дисперсных фаз.

Известно [24], что скорость роста усадочных деформаций в ПКМ максимальна в первые часы отверждения. Через 14 суток величины усадочных деформаций стабилизируются и в зависимости от степени наполнения, типов и количеств модифицирующих добавок могут составлять 0,02–0,15 %.

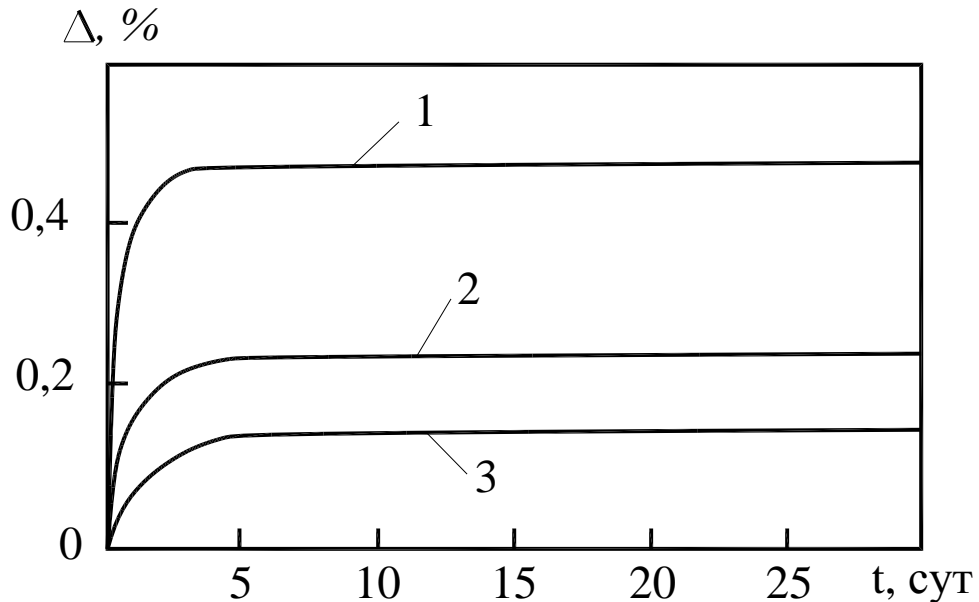


Рисунок 4.8 – Кинетика усадки полимерных композитов [100]:

1 – полиэфирного (ПН-1, наполнитель – керамзит), 2 – ФАМ (наполнитель – молотый кварцевый песок); 3 – эпоксидного (смола ЭД-20, наполнитель – молотый гранит)

Возникающие при контракционном сжатии значительные внутренние напряжения могут вызвать нарушения сплошности ЭКМ (трещинообразование в матрице, появление зародышевых трещин на межкластерных поверхностях и отслаивание матрицы от дисперсных частиц) [23].

Величина усадочных деформаций снижается при наполнении. Отмечено [27], что введение оптимального количества наполнителя ведет к уменьшению собственных деформаций кластеров, снижению вероятности зарождения трещин и упрочнению структуры ЭКМ.

Определяющее влияние на их величину имеет степень наполнения, однако использование некоторых добавок также позволяет уменьшить усадку. В частности, введение в полимербетонную смесь фторхлоруглеродных жидкостей в количестве до 1 % от массы связующего способствует снижению величины усадочных деформаций в четыре раза – с 0,08 % до 0,02 %. Для снижения усадочных дефор-

маций до величины 0,02–0,04 % рекомендовано использование каменноугольной смолы [158].

Кинетика развития усадочных деформаций в зависимости от времени твердения и технологии изготовления образцов показана на рисунке 4.9.

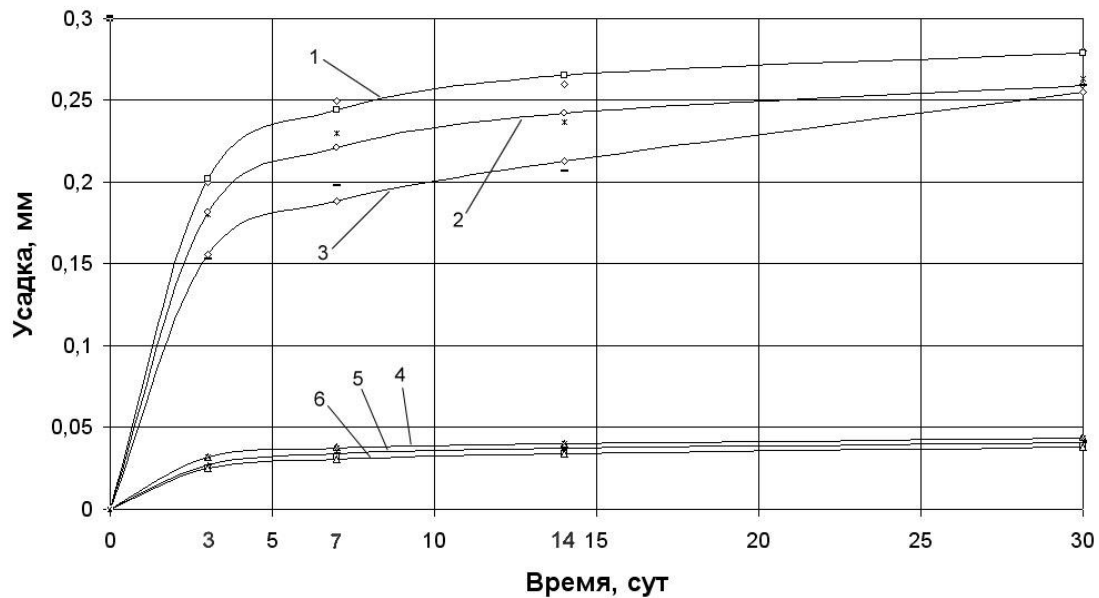


Рисунок 4.9 – Зависимость линейной усадки различных видов ЭКМ от времени: 1 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, литьевой способ; 2 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, литьевой способ; 3 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, прессование; 4 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, прессование; 5 – ЭД-20, ПЭПА, ТДОСП, вибропрессование; 6 – ЭД-20, ПЭПА, ВОХП, вибропрессование

Из данных, представленных на рисунке 4.9, можно отметить наиболее интенсивное проявление усадочных деформаций ЭКМ в первые сутки отверждения. В возрасте 1–3 сут развитие усадочных процессов замедляется и после трех суток ими практически можно пренебречь.

Сравнение интенсивности усадки композитов, изготовленных различными способами, показывает преимущество по этому показателю материалов, изготовленных с помощью вибропрессования.

4.6 Теплофизические свойства модифицированных эпоксидных композитов

Реакции полимеризации полимеров являются экзотермическими [158, 183]. По величине и скорости тепловыделения можно судить о процессах структурообразования, протекающих в системах, и определять способы направленного регулирования этих процессов.

Количество тепла, выделяющегося при отверждении термореактивных смол, колеблется в пределах 250–520 кДж на 1 кг и зависит от вида полимера и типа отвердителя, от соотношения их объемных долей в системе, от наличия и количества ПАВ, от температуры компонентов смеси, технологических приемов приготовления и отверждения смесей, и некоторых других особенностей.

Тепловыделение, а следовательно, и структурирование композиционных материалов наряду с вышеперечисленными факторами определяются природой и активностью наполнителя, его дисперсным составом и объемной долей в композиции [141], наличием взаимодействия между наполнителем и ПАВ.

Теплота, выделяющаяся в процессе полимеризации ЭК, расходуется на нагревание термостата (Q_m) и исследуемой композиции (Q_k), потерями тепла пренебрежем:

$$Q_m = C_m \cdot M_m \cdot \Delta T; \quad (4.5)$$

$$Q_k = C_k \cdot M_k \cdot \Delta T, \quad (4.6)$$

где C_m – удельная теплоемкость термостата, Дж/кг; M_m – масса термостата, кг; C_k – удельная теплоемкость смеси, Дж/кг; M_k – масса полимеррастворной смеси, кг; ΔT – изменение температуры, К.

При неизменных условиях опытов количество теплоты, выделяющееся в процессе структурообразования ЭК, будет пропорционально величинам изменения температуры систем.

При проведении экспериментов рассматривались литьевые составы с объемной степенью наполнения, изменяющейся в пределах от 0 до 0,65. В качестве

тонкодисперсных модификаторов использовались отходы производства асбеста ВОХП (удельная поверхность в тонкодисперсном состоянии $S_{уд} = 4000 \text{ см}^2/\text{г}$), отходы строительного производства ТДОСП ($S_{уд} = 5100 \text{ см}^2/\text{г}$), природный материал серпентин ($S_{уд} = 4400 \text{ см}^2/\text{г}$). Составы отверждались полиэтиленполиамином, массовое содержание которого относительно связующего принималось 10 мас. ч. на 100 мас. ч. связующего. Содержание ПАВ – кремнийорганической добавки КО-922 – составляло 1 % от массы связующего.

Как видно из результатов исследований (рисунок 4.10), пики экзотермических кривых смещены в области более высоких температур, что позволяет сделать предположение о более высокой степени полимеризации эпоксидного связующего вследствие модификации.

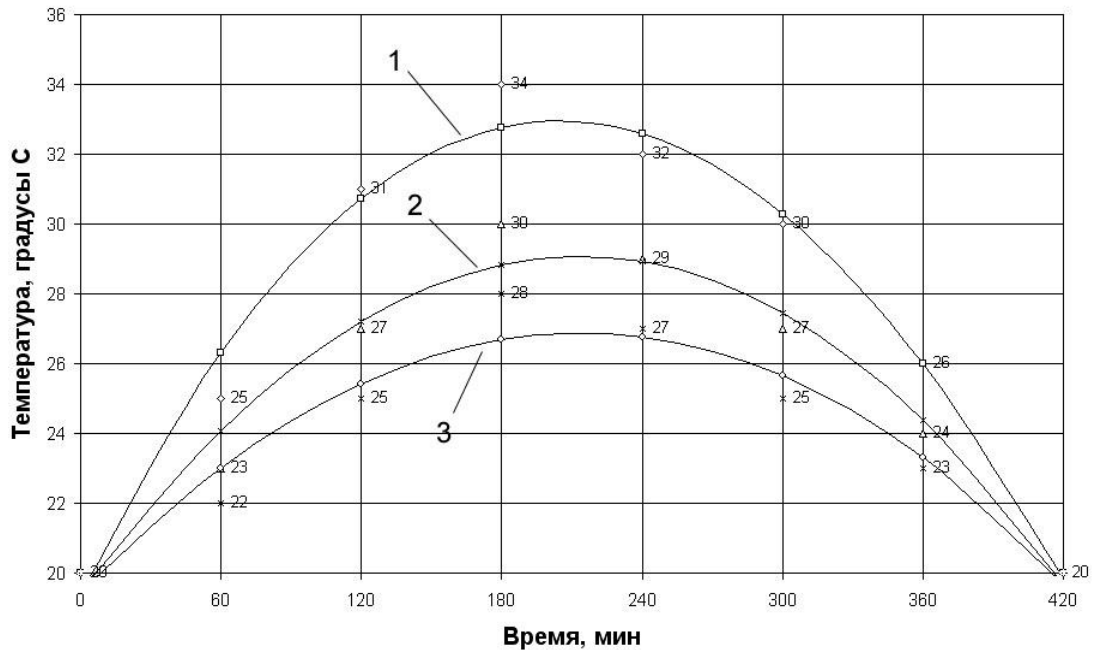


Рисунок 4.10 – Термограмма композиций с добавкой КО-922 для различных видов асбестосодержащих наполнителей: 1 – на основе ТДОСП, 2 – на основе ВОХП, 3 – на основе серпентина

На температурных кривых можно выделить следующие характерные участки:

1) В течение первых 40 минут происходит плавное повышение температуры, соответствующее началу желатинизации.

2) Крутое восхождение графиков вследствие более интенсивного разогрева систем при переходе композитов из гелеобразной в твердую фазу (60–120 мин).

3) Достижение максимального выделения теплоты (140–240 мин), соответствующее образованию твердой фазы.

4) Снижение температуры композиций до температуры термоса в течение нескольких часов.

Наличие первого участка на графиках можно объяснить началом превращения молекул эпоксидного олигомера в активные центры структурообразования вследствие взаимодействия с катализаторами КО-922.

На втором участке происходит дальнейшее присоединение мономеров к активным центрам, сопровождающееся быстрым ростом температуры. В это время происходит также начало формирования пространственной полимерной матрицы, осуществляется химическое взаимодействие между молекулами модифицированного связующего и наполнителем.

На третьем участке происходит окончательное формирование пространственной эпоксидной матрицы, что сопровождается максимальным каталитическим эффектом.

Наибольший интерес представляет последняя стадия, характеризующая скорость спада температуры в композициях, которая зависит от скорости прохождения температурных квантов через отвердевшую структуру материалов. Согласно [158], наибольшая скорость, отвечающая однородной, бездефектной структуре материала, наблюдается в образцах с минимальными и средними концентрациями КОЖ. Это позволяет сделать вывод о том, что применение КО-922 в качестве пластификатора улучшает структуру композитов, делая ее менее дефектной и более упорядоченной.

4.7 Выводы по главе 4

1. Установлено влияние технологии изготовления и рецептурных факторов на плотность и прочность эпоксидных композитов.

2. Выявлено влияние количественного содержания кремнийорганического лака КО-922 на физико-механические свойства эпоксидных композитов. Установ-

лено повышение модуля упругости, статической и динамической прочности при введении модифицирующей добавки в количестве 2–2,5 мас. ч. на 100 мас. ч. эпоксидного связующего.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. Установлено положительное влияние наполнителей на основе волокнистых отходов химического производства (ВОХП) и тонкодисперсных отходов строительного производства (ТДОСП) на демпфирующие свойства эпоксидных композитов. Логарифмический декремент колебаний повышается для данных видов составов на 8–18 % по сравнению с ненаполненными составами.

7. Исследована ударная прочность эпоксидных композитов, наполненных различными наполнителями. Выявлено, что наполнители снижают прочность, при этом из рассмотренных составов наибольший показатель имеют образцы материала, наполненного ВОХП.

8. Выявлено, что наименьшие усадочные деформации характерны для вибропрессованного состава на основе ТДОСП и равны 0,044–0,046 мм для возраста состава, равного 30 сут.

9. 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.

5 ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ И КЛИМАТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

5.1 Кинетические зависимости набухания и растворения в композитах

Как было сказано в обзорной главе, под химическим сопротивлением материалов и конструкций в определенных пределах времени эксплуатации понимается их способность воспринимать воздействия агрессивных сред без разрушения и без существенного изменения геометрических размеров и формы. Вследствие высокой антикоррозионной стойкости полимерные композиты на основе эпоксидных смол занимают ведущее положение среди других синтетических материалов [82, 101, 133]. Химическое сопротивление материала зависит от нескольких факторов: в частности, от вида и концентрации агрессивной среды, времени его воздействия и температуры, а также от микро-, мезо- и макроструктуры композита.

В условиях эксплуатации полимерные материалы, используемые в антикоррозионной технике, подвергаются воздействию различных агрессивных сред, наиболее типичными из которых является вода, водные растворы кислот и щелочей. Следует отметить, что указанные агрессивные жидкости являются полярными и действие их приводит к незначительному снижению свободной поверхности энергии при разрушении сетчатых полимеров. Поэтому при рассмотрении химического сопротивления композиционных материалов в водных растворах электролитов необходимо знать, какое влияние оказывает на перенос электролита вода и какие изменения структуры, а, следовательно, и свойств материала, происходят в композите под действием воды [23, 36, 100, 143, 151]. В то же время эти агрессивные среды имеют малый размер молекул, атомов и ионов, что позволяет им проникать в дефектные зоны строительных материалов [158, 173, 185].

При исследовании химического сопротивления композиционных материалов в жидких агрессивных средах большое распространение получил метод, основанный на изучение изменения массы образца композита под действием

агрессивной среды. Его практическое и технологическое значение не столь велико, так как изменение массы – следствие проявления сложных физических и химических процессов, одновременно влияющих на изменения этого параметра. Однако исследования, проведенные на эпоксидных композитах, позволили получить интересные результаты, касающиеся влагостойкости и химической стабильности и ее зависимости от химического строения смол. Этот неразрушающий метод удобен тем, что без больших трудозатрат позволяет наблюдать за поведением исследуемых материалов в жидких агрессивных средах [151, 158, 187]. При этом методе одним из основных количественных показателей является относительное изменение массы [26].

Одним из важнейших эксплуатационных показателей дисперсно-наполненных композитов является их проницаемость для агрессивных сред, сопровождающаяся явлением набухания. Механизм набухания КМ не поддается всестороннему анализу с позиции простых соображений. В общем случае он включает адсорбцию молекул среды на поверхности КМ, диффузию среды в объем КМ, физико-химические взаимодействия среды с матрицей и наполнителем, отвод продуктов реакции от поверхности взаимодействия, образование из продуктов реакции слоя, препятствующего диффузионному и конвективному транспорту среды в объем композита, и другие.

При набухании, переходящем в растворение, процесс категоризируется как неограниченное набухание, которому преимущественно подвержены КМ на основе эластомерных полимеров [102]. Ограниченное набухание отличается временной стабилизацией и определенной глубиной проникания среды, что чаще проявляется в матрицах из густосетчатых реактопластов.

Известно, что наполнение КМ дисперсными частицами снижает их проницаемость. В диффузионных расчетах наполненный композит, как правило, моделируют, а чаще представляют в действительности как матричную континуальную среду с равномерно распределенными в ее объеме частицами наполнителя. Такая модель существенно упрощает вычисления [26].

Когда некоторые участки диффундирующей среды опережают основную линию диффузионного фронта, считается, что это связано с дефектностью структуры. Однако наблюдаются случаи значительного опережения фронта, когда среда просачивается сравнительно быстро через отдельные участки композита (например, покрытия). Такой характер просачивания чаще всего объясняется с позиции представлений о повышении локальных напряжений, растрескивании и последующем протекании среды по устью трещин. При этом первопричина растрескивания чаще всего остается неустановленной, и ее прогнозируют с помощью методов статистической теории прочности.

Частицы наполнителя распределены в КМ весьма неравномерно. В объеме композита образуются как каркасная или решетчатая структура из частиц и пленочной фазы матрицы, так и отдельные изолированные кластерные образования частиц, а также отдельные частицы наполнителя. Если рассматривать плотность частиц наполнителя в произвольной плоскости сечения КМ, можно увидеть, что зоны, где плотность частиц велика (кластерные образования), чередуются с практически не занятыми наполнителем зонами. Таким образом, из анализа распределения дисперсных частиц наполнителя следует, что концентрация их в объеме композиционного материала неоднородна и изменяется по периодическому закону в любом произвольно выбранном направлении. По существу, это определяет образование в объеме КМ ячеистой структуры. Естественно предположить, что наиболее эффективно диффузионное проникновение среды в КМ, оно будет осуществляться по зонам, свободным от наполнителя. В таких зонах активизируются процессы набухания, что приводит к возникновению перенапряжений на границе с наполненными участками композита и интенсифицирует их растрескивание [26].

Тем не менее даже при наличии в структуре КМ зон, свободных от наполнителя, его проницаемость ниже ненаполненной матрицы. Это определяется тем, что отдельные (равномерно и случайно распределенные в объеме КМ) частицы наполнителя, являясь преградой для среды, сдерживают ее распространение в

массив композита. Последнее справедливо, если наполнитель химически инертен по отношению к среде.

Рассмотрим кинетику набухания КМ. Чаще всего в КМ реализуется ограниченное набухание, при котором преимущественно осуществляется физическое взаимодействие среды с материалом. В этом случае количество массы g , продиффундировавшей в композит среды, асимптотически стабилизируется на некотором значении g_m . В дальнейшем с течением времени эта величина остается неизменной.

В процессе ограниченного набухания в начальный период среда интенсивно проникает в композит через поверхностные трещины, поры и другие дефекты. Отметим, что при ограниченной диффузии среда проникает в КМ лишь на определенную глубину h дефектного слоя (рисунок 5.1). Поэтому если исходный объем материала равен V_0 , то объем, занятый средой, будет составлять V_h . В этой связи следует учитывать лишь объем, подвергающийся непосредственному воздействию среды, который при анализе набухания является исходным.

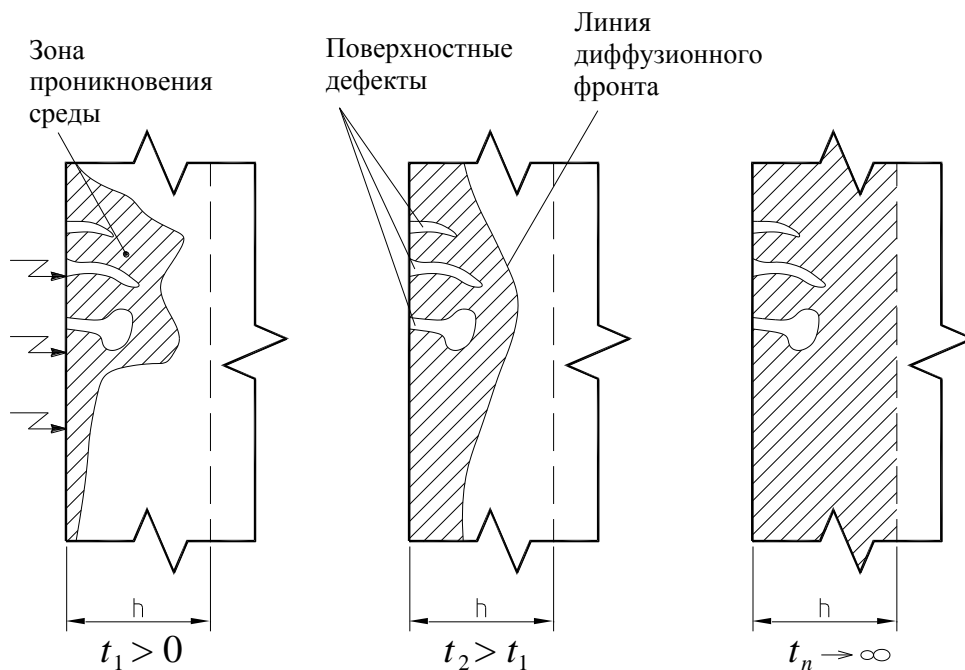


Рисунок 5.1 – Модель ограниченного набухания

Здесь не рассматривается межкристаллическая и межмолекулярная диффузия в матричном материале КМ, что существенно упрощает модель. Это связано с тем, что преимущественно динамика набухания определяется поверхностной дефектностью. Тем не менее на стадии приближения к асимптоте g_m выравнивание диффузионного фронта осуществляется за счет механизмов межкристаллитной и межмолекулярной диффузии (см. рисунок 5.1).

В целом при анализе долговечности и определении ресурса работоспособности КМ предпочтительной является модель непрерывного набухания, дающая более реальную оценку поведению материала в условиях постоянного действия агрессивных сред.

При взаимодействии композитов с агрессивными средами могут наблюдаться несколько типичных кинетических режимов (рисунок 5.2), связанных с одновременным проявлением набухания и растворения [26].

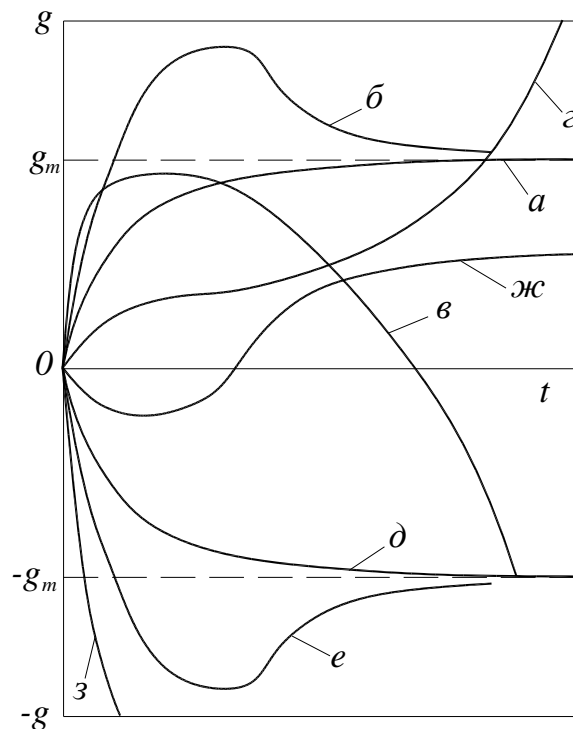


Рисунок 5.2 – Кинетические режимы взаимодействия КМ с агрессивными средами: а) режим ограниченного набухания; б) режим «прямой овершут»; в) набухание с растворением («неограниченное набухание»); г) режим разгонного набухания; д) режим ограниченного растворения; е) режим «обратный овершут»; ж) режим «ложный старт»; з) режим разгонного растворения

5.2 Кинетические зависимости изменения прочности и долговечности в композитах под влиянием агрессивных сред

Полимерные композиты являются наиболее стойкими к действию агрессивных сред. Они широко используются в качестве антикоррозионных покрытий и несущих элементов конструкций, эксплуатирующихся в неблагоприятных условиях. Тем не менее, срок службы композитов ограничен, и это вызывает необходимость изучения процесса развития их деструкций в условиях действия агрессивных сред.

Длительный контакт с агрессивной средой вызывает распад химических связей матрицы, сопровождаемый разупрочнением композита [26]. При этом снижение прочности $\Delta\sigma$ пропорционально массопоглощению (рисунок 5.3):

$$\Delta\sigma = \beta_m g, \quad (5.1)$$

где $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_t$; σ_0 – начальная прочность КМ; σ_t – прочность КМ после экспозиции в среде в течение времени t ; β_m – коэффициент пропорциональности. Кинетика ограниченного массопоглощения в классическом представлении определяется выражением

$$g = g_m [1 - \exp(-\omega_m t)]. \quad (5.2)$$

Зависимость снижения прочности от длительности экспозиции с учетом формулы (5.2) получена из выражения

$$(\sigma_0 - \sigma_t) = (\sigma_0 - \sigma_{\min}) [1 - \exp(-\omega_m t)] \quad (5.3)$$

$$\text{или } C_t = C_m [1 - \exp(-\omega_m t)] + \exp(-\omega_m t), \quad (5.4)$$

где σ_{\min} – минимальная прочность КМ, соответствующая максимальной степени массопоглощения g_m ; ω_m – скорость распада структурных связей; $C_t = \sigma_t / \sigma_0$ – так называемая стойкость композита; $C_m = \sigma_{\min} / \sigma_0$.

Формула (5.4) имеет более простой вид в значениях напряжения:

$$(\sigma_t - \sigma_{\min}) / (\sigma_0 - \sigma_{\min}) = \exp(-\omega_m t). \quad (5.5)$$

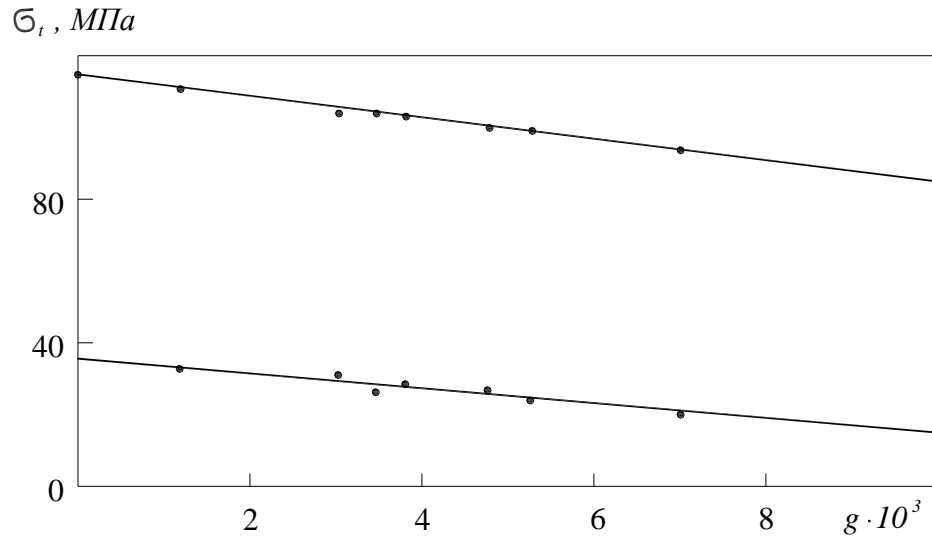


Рисунок 5.3 – Зависимость прочности полиэфирного композита при сжатии (1) и изгибе (2) от степени массопоглощения воды [100]

Поэтому формула (5.5) является частной формой более общей зависимости (5.4). Проверка выражений (5.4) и (5.5) показала сходимость расчетных и экспериментальных данных (рисунок 5.4) [26].

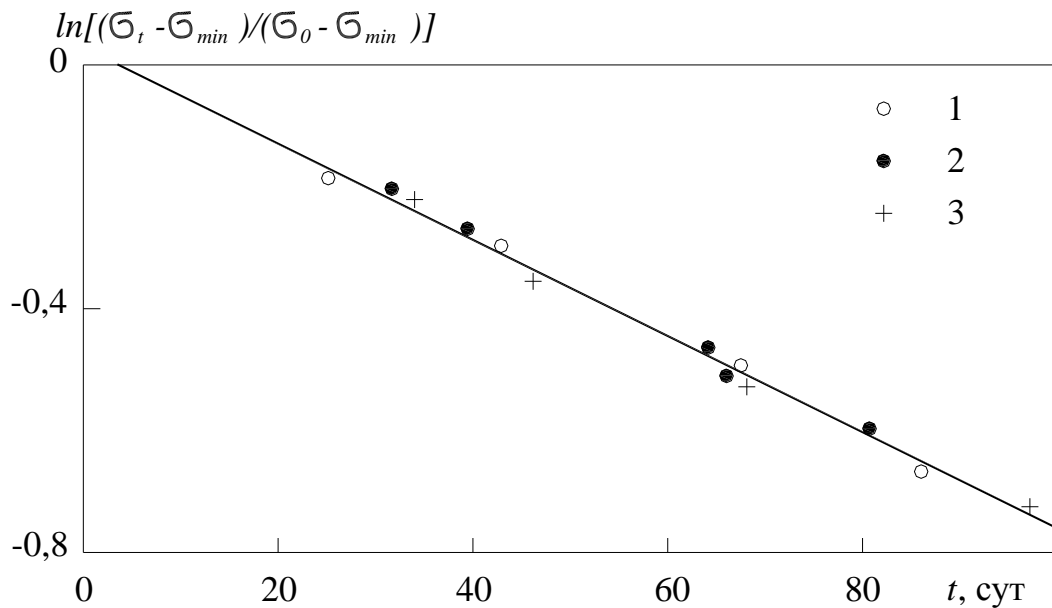


Рисунок 5.4 – Изменение прочности полиэфирного композита ($\sigma_0 = 95$ МПа), наполненного молотым кварцем ($s_u = 50$ м²/кг), в зависимости от времени экспозиции в агрессивных средах: 1 – в воде ($\sigma_{min} = 60$ МПа); 2 – в 15%-м растворе серной кислоты ($\sigma_{min} = 65$ МПа); 3 – в 15%-м растворе едкого натра ($\sigma_{min} = 0$) [100]

Рассмотрим кинетику деструкций КМ на модели распада структурных связей. Принимаем, что процесс развития деструкций протекает по термофлуктуационному механизму [27, 28]. Вероятность распада связей определяется зависимостью

$$p_t = \exp[-u_0(n_0 - n_t) / RT], \quad (5.6)$$

где n_0 – начальное число структурных связей в КМ; n_t – число нарушенных за время t связей.

Прочность КМ обратно пропорциональна p_t , откуда имеем

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp(-u_0 n_t / RT). \quad (5.7)$$

Здесь $\sigma_0 = \sigma_1 \exp(u_0 n_1 / RT)$ – начальная прочность КМ; σ_1 – прочность единичной связи. Из (5.5) и (5.6) следует

$$n_t = \omega_m t. \quad (5.8)$$

Повышение температуры вызывает интенсификацию химической деструкции. В связи с этим представляет практический интерес обобщенная температурно-временная зависимость деструкций. Последняя определяется из выражений (5.4), (5.7) и (5.8).

$$C_t = C_m [1 - \exp(-u_0 \omega_m t / RT)] + \exp(-u_0 \omega_m t / RT). \quad (5.9)$$

Стойкость КМ повышается различными методами. В первую очередь она зависит от правильного подбора полимера, химически инертного по отношению к среде, концевые группы макромолекул которого имеют малую полярность, что снижает его взаимодействие с ионами электролитов [23, 25]. Большое влияние на стойкость оказывают химические добавки – стабилизаторы деструкции и дисперсные наполнители.

По характеру действия добавки делятся на два больших класса [27]. К первому из них относятся вещества, заполняющие пустоты и поры композита и препятствующие диффузионному проникновению среды, а также обладающие отгаливающим действием по отношению к ней [27]. Например, добавки низкомолекулярных кремнийорганических веществ в силу выраженных гидрофобных свойств

повышают водостойкость КМ. Некоторые дисперсные неорганические наполнители вследствие высокой адсорбционной активности способны образовывать и удерживать у поверхности отдельных частиц ассоциаты молекул среды. В результате агрессивная среда выделяется в самостоятельную фазу композита в виде микроскопических локализованных включений, распределенных в объеме материала. Ко второму классу добавок относятся вещества (стабилизаторы деструкции), вступающие в химическое взаимодействие со средой [27]. Образующиеся продукты реакции обладают либо инертностью по отношению к КМ, либо по крайней мере гораздо меньшей, чем у среды, агрессивностью. Кроме того, они должны иметь высокое диффузионное сопротивление и тем самым сдерживать распространение среды в массив композита. Заслуживает также особого внимания позитивные эффекты коррозии бетонов [214]. В рассматриваемых аспектах особое внимание заслуживает явление упрочнения композитов в агрессивной среде в начальный период экспозиции (рисунок 5.5), не вписывающееся в привычные рамки понятий о термохимической деструкции [27].

Подобное явление наблюдается только в случае ограниченного массопоглощения для КМ, химически не взаимодействующих со средой [27]. Здесь упрочнение непосредственно связано с временным «залечиванием» средой поверхностных дефектов. Одновременно в поверхностном слое КМ происходит химически активированный процесс разрыва связей в перенапряженных участках, сопровождающийся релаксацией внутренних напряжений и более равномерным их распределением в протяженных областях.

Однако в немалой степени упрочнение обязано повышению общей поверхностной энергии, обусловленному возникновением в композите локализованных включений среды. При этом последние с течением времени увеличивают размеры и в дальнейшем, коалесцируя между собой, образуют сплошные микроканалы. Очевидно, что изменение поверхностной энергии КМ зависит от размеров микровключений.

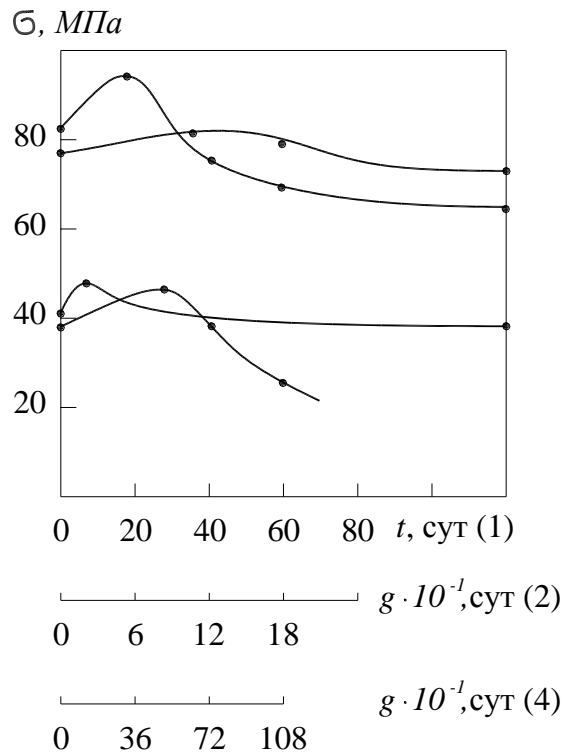


Рисунок 5.5 – Упрочнение композитов в агрессивных средах: 1 – полиэфирный дисперсно-наполненный композит в 15%-м растворе серной кислоты; 2 – эпоксидный дисперсно-наполненный композит в 20%-м растворе серной кислоты; 3 – полиэфирный полимербетон в 30%-м растворе серной кислоты; 4 – цементный бетон в 5%-м растворе сульфата натрия [100]

Подразумевая, что размеры микровключений линейно увеличиваются со временем, аналогично формуле (5.8) находим

$$h_i = \omega_i t, \quad (5.10)$$

где h_i – размер единичного микровключения; ω_i – скорость квазистационарного роста микровключения среды. Снижение энергии КМ, связанное с возникновением микровключения, согласно модели Гриффитса, равно [101]:

$$U_i = (\sigma_i^2 \pi h_i^3 / 12E) - \alpha \pi h_i^2, \quad (5.11)$$

где σ_i – напряжение в области микровключения. Из формулы (5.11) следует, что упрочнение возможно лишь в том случае, когда размеры микровключений малы и не достигают критических значений. Примем, что при этом для M микровключений соблюдается условие $h_1 \approx h_2 \approx \dots \approx h_i$. Суммарное изменение энергии, обусловленное M микровключениями, с учетом зависимости (5.7) равно

$$u_0 n_t = M[(\sigma_i^2 \pi h_i^3 / 12E) - \alpha \pi h_i^2]. \quad (5.12)$$

Подстановка выражений (5.10) и (5.12) в (5.7) дает

$$\sigma_t = \sigma_0 \exp[-(\sigma_i^2 \pi M \omega_i^3 / 12ERT)t^3 + (\alpha \pi M \omega_i^2 / RT)\tau^2]. \quad (5.13)$$

Полученная зависимость качественно описывает упрочнение КМ. Действительно, если время экспозиции мало, то второе слагаемое показателя экспоненты по величине превышает первое, тогда $\sigma_t > \sigma_0$. К сожалению, параметры σ_i , M , ω_i на практике определить сложно, и поэтому количественная оценка σ_t по формуле (5.13) затруднена. При коалесценции микровключений и формировании сплошных каналов формула (5.13) становится непригодной и деструкция КМ описывается выражением (5.7).

При получении зависимости (5.7) подразумевалось, что микровключения среды образуются исключительно в результате разрыва структурных связей КМ. В действительности из-за гибкости макромолекул полимерной матрицы многие связи лишь деформируются, не претерпевая распада. Кроме того, вследствие энергетической выгоды и стерических эффектов микровключения чаще образуются в свободном межмолекулярном пространстве. Отсюда следует, что зависимость (5.7) лишь в грубом приближении характеризует реальный процесс упрочнения композитов в агрессивных средах.

5.3 Экспериментальное исследование химической стойкости композитов с модифицирующими добавками

Полимерные композиты считаются наиболее стойкими по отношению к действию агрессивных сред среди конструкционных строительных материалов. Для прогнозирования их работоспособности и поиска возможности улучшения антикоррозионных свойств необходимо изучение поведения композитов в агрессивных средах.

Нами была поставлена цель исследования химического сопротивления составов, пригодных для изготовления материалов с целью защиты строительных

конструкций от коррозии. Строительные конструкции на объектах химической промышленности подвергаются агрессивным воздействиям; также значительные механические нагрузки от напольного транспорта испытывают покрытия полов. В связи с вышеизложенным оправдано применение в подобного рода сооружениях эпоксидных композитов.

Воздействие агрессивных сред на полимерные композиты сопровождается изменением их массы и физико-механических свойств. Это обстоятельство должно использоваться для оценки стойкости материалов в различных агрессивных средах. В связи с этим стойкость композитов в агрессивной среде оценивали по изменению совокупности показателей по сравнению с исходными: массосодержания, разрушающего напряжения при сжатии, растяжении. Для проведения испытаний были изготовлены образцы различных составов. Эпоксидные композиты модифицировались ультрадисперсными волокнами молотого шифера, серпентинита и отходов производства асбеста. Все образцы с вышеперечисленными компонентами были выдержаны в течение 180 суток в воде и 5%-х растворах азотной кислоты. Из результатов многочисленных экспериментов, ранее проведенных отечественными и зарубежными исследователями, известно, что наиболее высокую устойчивость в агрессивных средах показывают составы на эпоксидных связующих. Таким образом, представляло большой интерес исследовать эпоксидные композиты, модифицированные асбестосодержащими отходами производства, в частности молотым шифером.

Установлено, что независимо от состава композитов, вида агрессивных жидкостей, времени и температуры испытаний имеет место закономерное увеличение массы образцов, значение которого определяется вышеперечисленными факторами. При модификации эпоксидных композитов асбестосодержащим волокном происходит увеличение их массопоглощения, причем увеличение относительного массосодержания непосредственно зависит от количества вводимого модификатора. Так, если при введении ТДОСП в количестве 5 мас. ч. на 100 мас. ч. связующего относительное массосодержание имеет показатель, рав-

ный 0,95, то уже при увеличении содержания вводимого модификатора до 10 мас. ч. показатель возрастает до величины более 1,0 за 30 суток испытаний.

Проведенные исследования показали, что наибольшее массопоглощение ультрадисперсно-армированных композитов происходит в растворе азотной кислоты, а наименьшее – в воде. Из результатов также видно, что при модификации композита с помощью молотого шифера (ТДОСП) происходит уменьшение адсорбционных эффектов. В отличие от модификации эпоксидных композитов серпентинитом и отходом производства асбеста (ВОХП), где массопоглощение образцов возрастает пропорционально увеличению количества модификатора, при применении ТДОСП наблюдается иная картина. При увеличении количества вводимого ТДОСП адсорбция несколько падает.

В работе [133] представлены данные о химической неустойчивости чистого хризотил-асбеста, особенно в кислой среде. Установлено, что магний, входящий в кристаллическую решетку хризотила, вступая во взаимодействие с кислой средой, переходит в хлорид магния, который, будучи хорошо растворимым соединением, вымывается из кремнекислородного скелета. При воздействии 1N раствора соляной кислоты отмечено удаление магния из структуры волокон.

В то же время отмечено наличие экрана из продуктов гидратации и карбонизации клинкерных фаз портландцемента, входящего в состав ТДОСП, на активной бруситоподобной поверхности асбестовых волокон. Зафиксировано уменьшение количества магния в кристаллической решетке асбеста, появление в ней ионов кальция, калия, натрия, хлора, являющихся составной частью продуктов гидратации портландцемента [133].

Приведенные выше данные источника [133] показывают, что под воздействием продуктов гидратации портландцемента и окружающей среды волокна хризотил-асбеста радикально меняют свои свойства. Меняется химический состав, структурная формула и, соответственно, физико-химические свойства. Можно утверждать, что образуется силикатное волокно, не являющееся хризотил-асбестом. Нами было сделано предположение, что в изучаемых композитах про-

исходят аналогичные химические процессы с образованием армирующих и коррозионностойких 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 5.6, свидетельствующим о положительном влиянии добавок-отходов на коррозионную стойкость композитов в кислых средах.

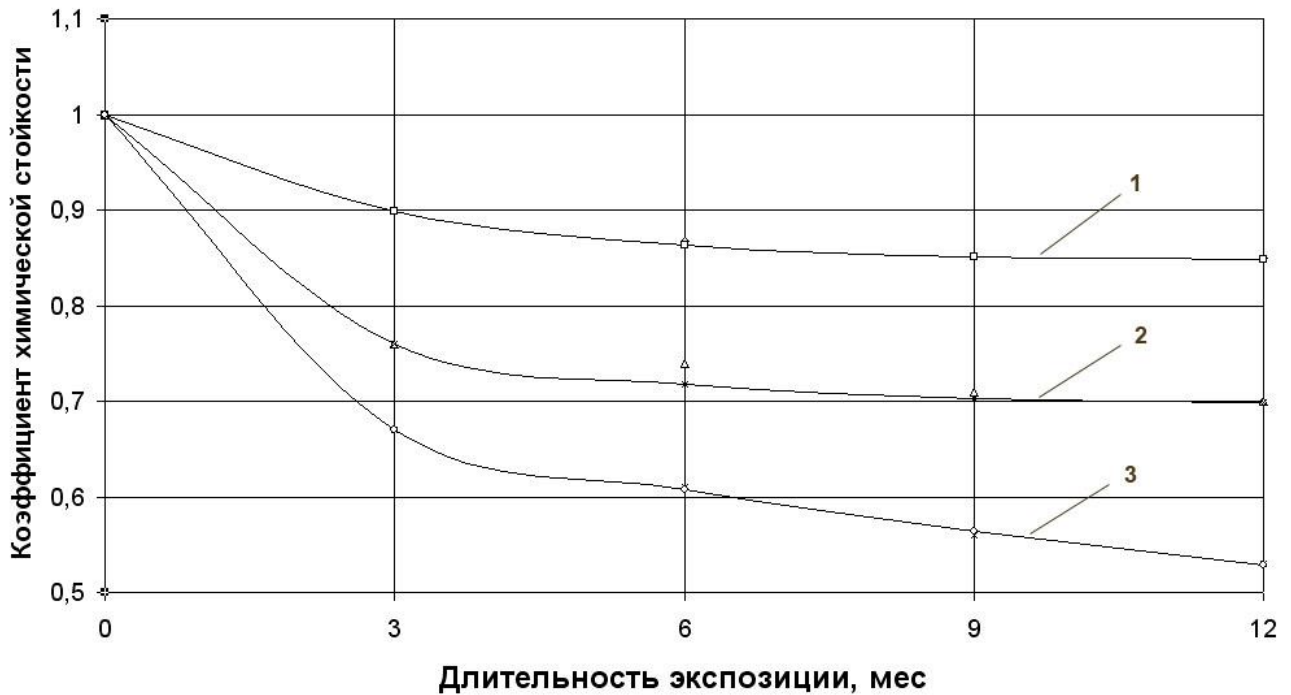


Рисунок 5.6 – Химическая стойкость ЭКМ в 5%-м растворе азотной кислоты: 1 – состав на основе ТДОСП; 2 – состав на основе ВОХП; 3 – контрольный состав (ЭД-20, ПЭПА)

Математическая обработка экспериментальных результатов показывает, что зависимость коэффициента химической стойкости данных видов ЭКМ от длительности экспозиции описывается функцией вида:

$$K_{x.ст.} = \frac{a + bx}{1 + cx + dx^2}, \quad (5.14)$$

где x – объемная степень наполнения; a , b , c и d – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Эмпирические коэффициенты уравнения (5.14)

Номер состава	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
1	0,999	1,629	1,782	0,013
2	0,999	5,718	7,417	0,068

Проведенные исследования подтверждают, что разрабатываемые композиционные материалы обладают достаточными для химически стойких защитных материалов значениями физико-механических свойств. Это подтверждено и экспериментальными данными. Предложенные в качестве наполнителя эпоксидных композитов отходы производства с кислотостойкими и армирующими свойствами повышают их коррозионную стойкость в растворах кислот на 40–70 %. Это позволяет рекомендовать их для применения в изделиях, подвергающихся воздействию азотнокислой коррозии.

Для установления химического сопротивления эпоксидных пресс-композиций в зависимости от вида заполнителя и технологии изготовления были проведены испытания составов на основе модифицированных эпоксидных связующих. Цель исследований состояла в установлении количественных зависимостей изменения массосодержания, прочности и жесткости эпоксидных композиций и пресс-композиций и разработке составов, стойких к воздействию воды и 5%-го раствора азотной кислоты.

Сопротивление действию воды и разбавленных водных растворов является наиболее универсальной характеристикой стойкости полимерных композиционных материалов.

Водостойкость и химическая стойкость оценивались по кинетике изменения массосодержания, прочности при сжатии и растяжении и модуля упругости материалов.

Результаты данных исследований приведены на рисунках 5.7–5.14.

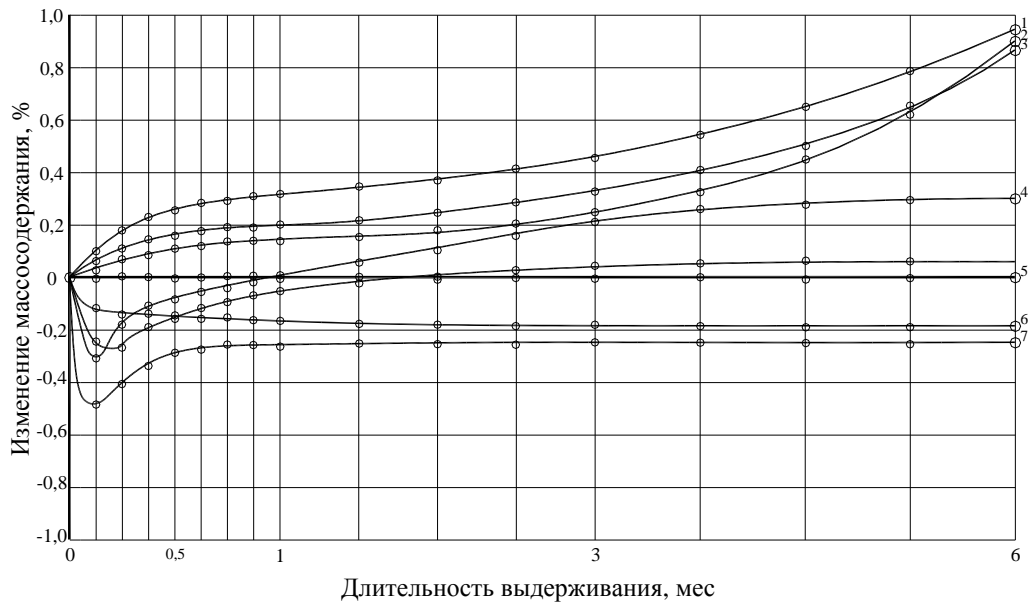


Рисунок 5.7 – Изменение массосодержания ЭКМ в воде: 1 – литьевого композит на основе ВОХП; 2 – литьевого композит на основе ТДОСП; 3 – литьевого состав-эталон; 4 – пресс-комполит на основе ВОХП; 5 – пресс-комполит на основе ТДОСП; 6 – вибропресс-комполит на основе ВОХП; 7 – вибропресс-комполит на основе ТДОСП

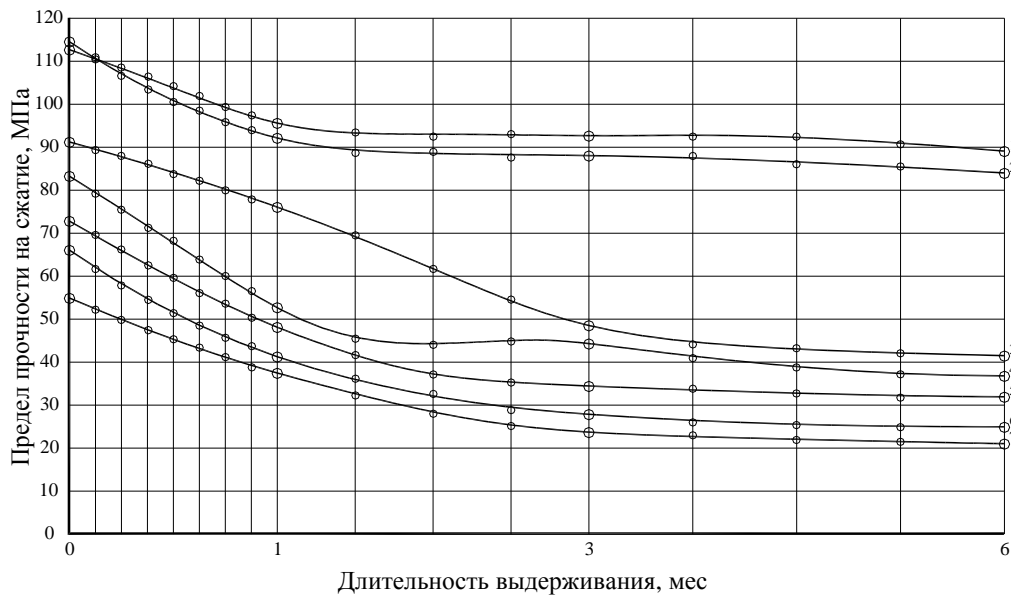


Рисунок 5.8 – Динамика изменения предела прочности на сжатие после экспозиции в воде: 1 – вибропресс-комполит на основе ТДОСП; 2 – вибропресс-комполит на основе ВОХП; 3 – пресс-комполит на основе ТДОСП; 4 – пресс-комполит на основе ВОХП; 5 – литьевого композит на основе ТДОСП; 6 – литьевого композит на основе ВОХП; 7 – литьевого состав-эталон

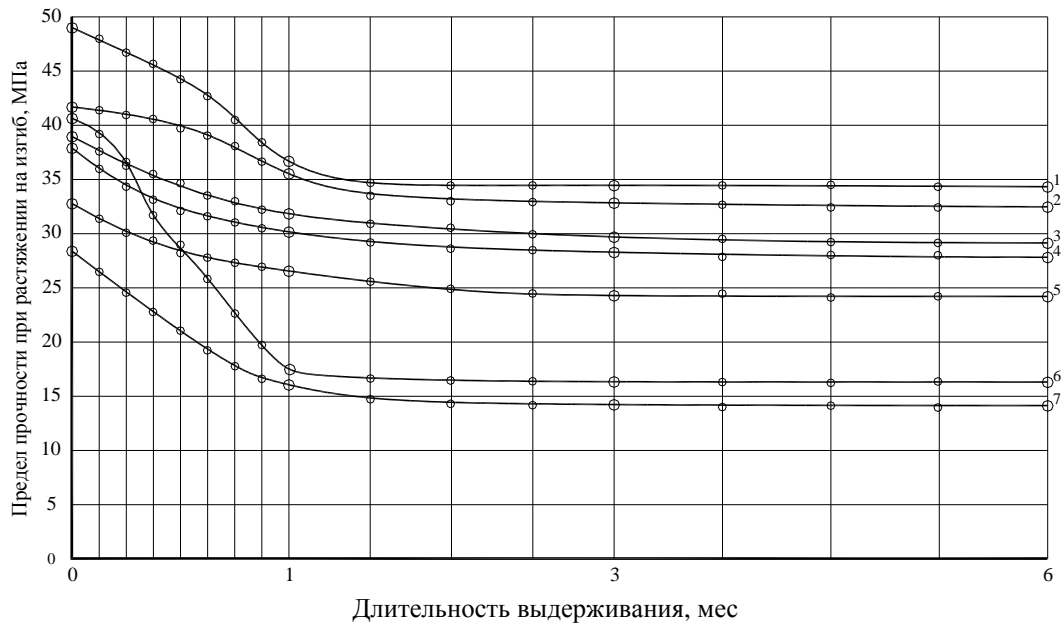


Рисунок 5.9 – Динамика изменения предела прочности на изгиб после экспозиции в воде:

1 – вибропресс-композит на основе ТДОСП; 2 – вибропресс-композит на основе ВОХП;
 3 – пресс-композит на основе ТДОСП; 4 – пресс-композит на основе ВОХП; 5 – литьевого композит на основе ТДОСП; 6 – литьевого композит на основе ВОХП; 7 – литьевого состав-эталон

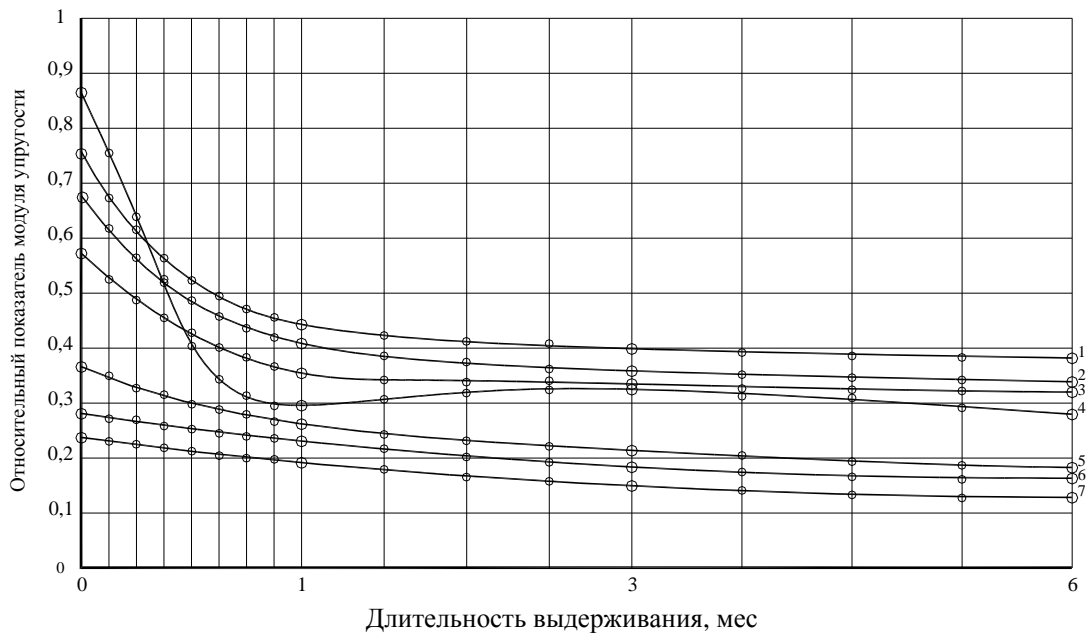


Рисунок 5.10 – Динамика изменения модуля упругости на сжатие после экспозиции в воде:

1 – вибропресс-композит на основе ТДОСП; 2 – вибропресс-композит на основе ВОХП;
 3 – пресс-композит на основе ТДОСП; 4 – пресс-композит на основе ВОХП; 5 – литьевого композит на основе ТДОСП; 6 – литьевого композит на основе ВОХП; 7 – литьевого состав-эталон

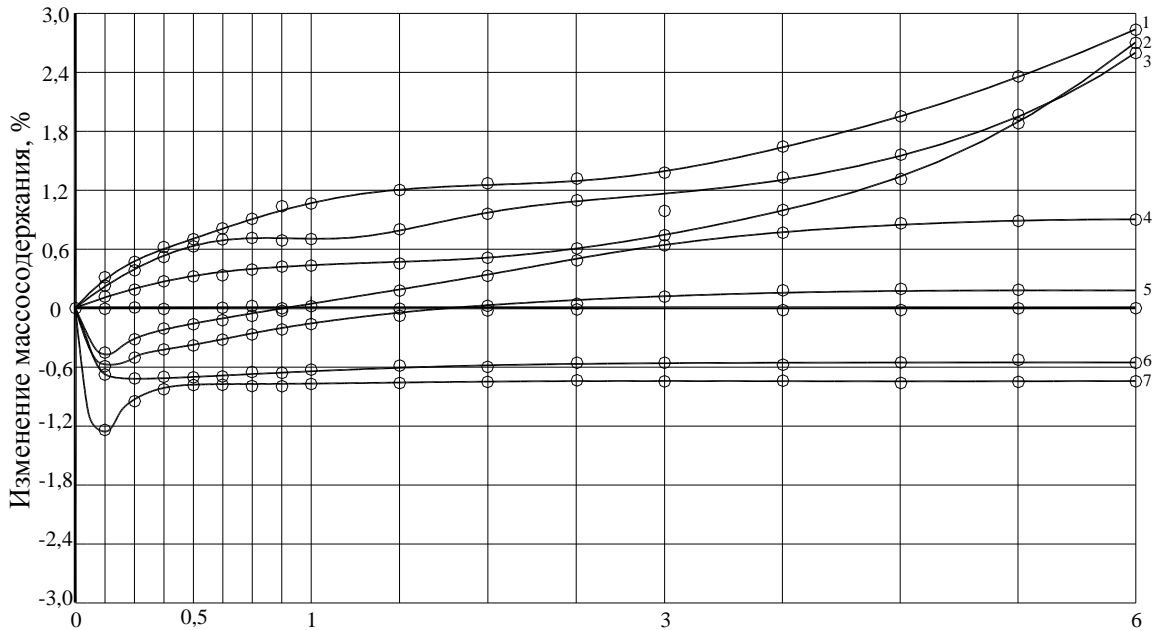


Рисунок 5.11 – Изменение массосодержания ЭКМ в растворе азотной кислоты: 1 – литевой композит на основе ВОХП; 2 – литевой композит на основе ТДОСП; 3 – литевой состав – эталон; 4 – пресс-композит на основе ВОХП; 5 – пресс-композит на основе ТДОСП; 6 – вибро-пресс-композит на основе ВОХП; 7 – вибропресс-композит на основе ТДОСП

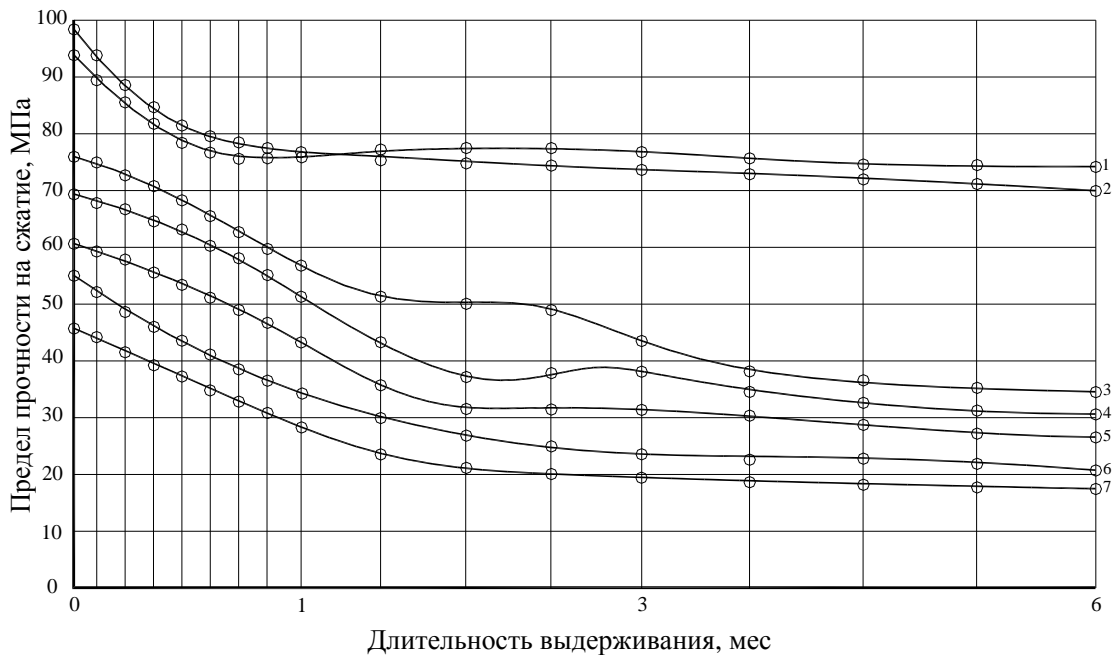


Рисунок 5.12 – Динамика изменения предела прочности на сжатие после экспозиции в растворе азотной кислоты: 1 – вибропресс-композит на основе ТДОСП; 2 – вибропресс-композит на основе ВОХП; 3 – пресс-композит на основе ТДОСП; 4 – пресс-композит на основе ВОХП; 5 – литевой композит на основе ТДОСП; 6 – литевой композит на основе ВОХП; 7 – литевой состав-эталон

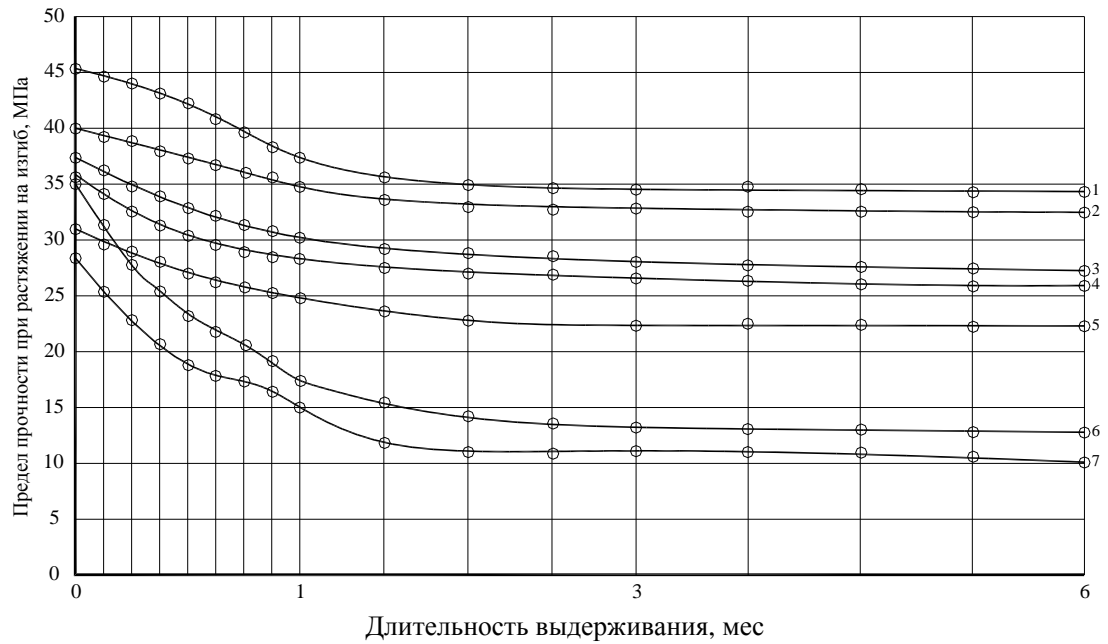


Рисунок 5.13 – Динамика изменения предела прочности на изгиб после экспозиции в растворе азотной кислоты: 1 – vibропресс-композит на основе ТДОСП; 2 – vibропресс-композит на основе ВОХП; 3 – пресс-композит на основе ТДОСП; 4 – пресс-композит на основе ВОХП; 5 – литьевой композит на основе ТДОСП; 6 – литьевой композит на основе ВОХП; 7 – литьевой состав-эталон

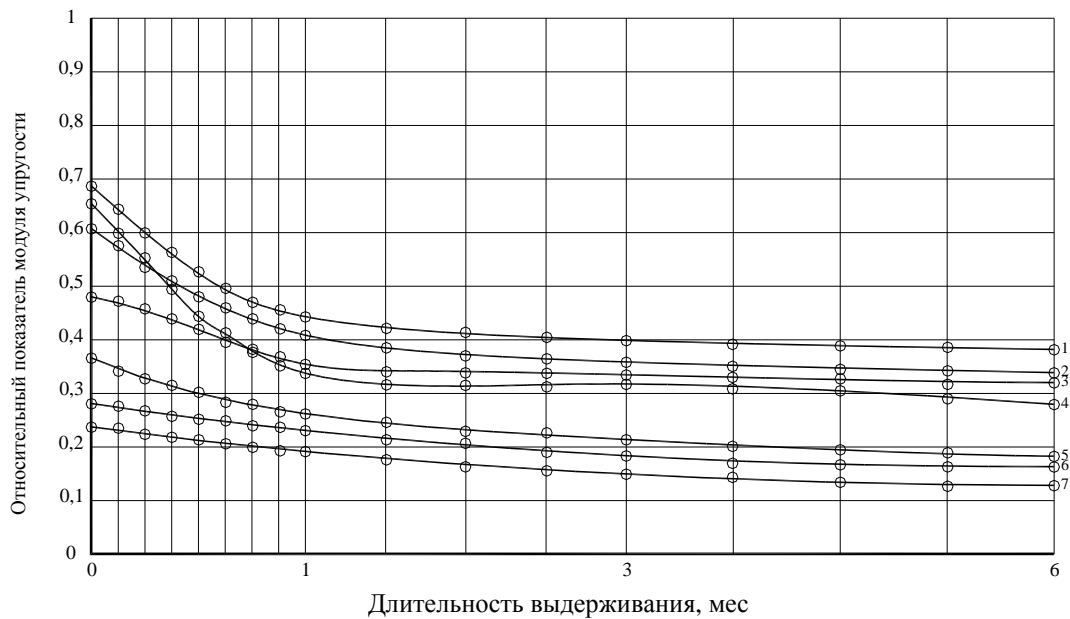


Рисунок 5.14 – Динамика изменения модуля упругости после экспозиции в растворе азотной кислоты: 1 – vibропресс-композит на основе ТДОСП; 2 – vibропресс-композит на основе ВОХП; 3 – пресс-композит на основе ТДОСП; 4 – пресс-композит на основе ВОХП; 5 – литьевой композит на основе ТДОСП; 6 – литьевой композит на основе ВОХП; 7 – литьевой состав-эталон

Из полученных результатов следует различное поведение материалов при выдерживании в агрессивных средах. Обращает на себя внимание увеличение поглощения сред у материалов, изготовленных литьевым способом, и уменьшение массосодержания образцов, сформированных способами прессования и вибропрессования. При этом у литьевых композитов наблюдается тенденция к увеличению массосодержания по мере выдерживания, а для прессованных и вибропрессованных образцов композитов массосодержание характеризуется стабильностью. Явная способность к набуханию у литьевых композитов свидетельствует о неплотности их структуры. Уменьшение массосодержания у прессованных композитов на начальном этапе экспозиции (2–5 суток), затем в течение шести месяцев сохранилось практически на том же уровне [62].

Влияние длительного действия воды и водного раствора азотной кислоты на прочность материалов сказалось в уменьшении их в пределах 38 %, 25 % и 22 %, соответственно для литьевых, прессованных и вибропрессованных материалов. Причем падение прочности произошло для всех материалов в первый месяц экспозиции, а в дальнейшем прочность изменилась весьма незначительно. Следует также отметить, что длительное выдерживание композитов в средах мало сказалось на их деформативности [62].

Результаты исследования кинетики изменения массосодержания композитов на основе ТДОСП свидетельствуют, что изменение показателей массосодержания данных типов композитов происходит согласно режиму «ложного старта», причем показатели пресс-композита несколько выше, чем у литьевого. Это можно объяснить тем, что образующиеся в процессе полимеризации композита продукты гидратации портландцемента способствуют кальматированию микропор в образце материала, тем самым повышая его однородность. В то же время можно утверждать, что образование армирующих и коррозионно-стойких элементов в образцах материалов способствует их упрочнению.

5.4 Экспериментальное исследование климатической стойкости композитов с модифицирующими добавками

Данные исследования посвящены оценке устойчивости эпоксидных композитов на основе отходов строительного и химического производств по отношению к ударным нагрузкам в условиях натурной климатической экспозиции.

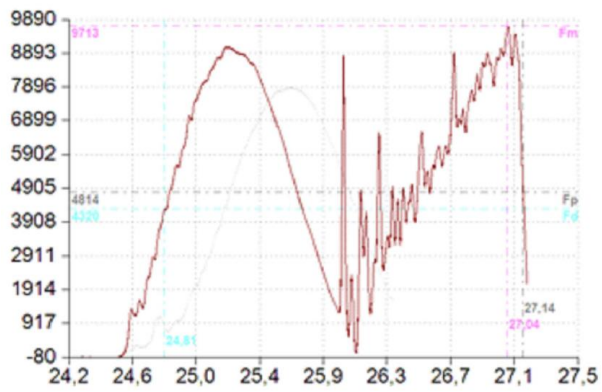
Изготовленные образцы были выставлены на натурную климатическую экспозицию согласно ГОСТ 9.906 [70] Геленджикского центра климатических испытаний им. Г. В. Акимова. Было проверено влияние трех видов натурной климатической экспозиции: под навесом, на открытой площадке, с погружением в морскую воду. Длительность натурной экспозиции составляла один год [61].

Испытаны образцы эпоксидных композитов с использованием различных видов наполнителя. В качестве наполнителей были использованы тонкодисперсные отходы строительного производства (ТДОСП), представляющие собой тонкодисперсные волокна асбеста в сочетании с тонкодисперсным портландцементом; волокнистые отходы химической промышленности (ВОХП), представляющие собой тонкодисперсные волокна асбеста с содержанием основных минералов цементного клинкера в количестве от 0 до 10 %; кварцевый песок и портландцемент. В качестве связующего применена эпоксидная смола ЭД-20, в качестве отвердителя – полиэтиленполиамин. Составы образцов приведены в таблице 5.2.

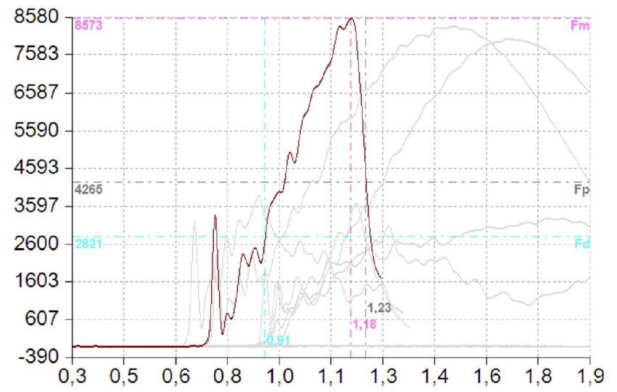
Таблица 5.2 – Исследуемые составы

№ состава	Содержание массовых частей в составе					
	ЭД-20	ПЭПА	ТДОСП	ВОХП	Песок	Портландцемент
1	100	10	-	-	-	-
2	100	10	100	-	-	-
3	100	10	-	100	-	-
4	100	10	-	-	100	-
5	100	10	-	-	-	100

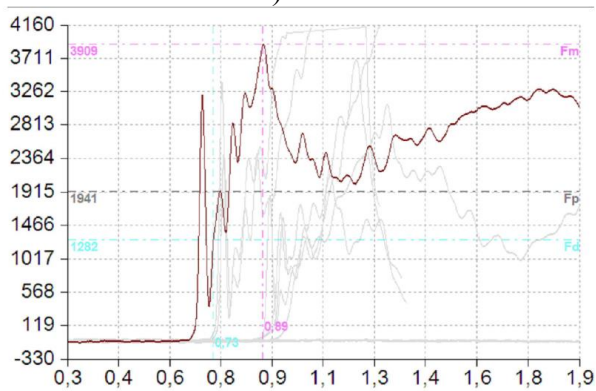
Результаты проведенных испытаний приведены на рисунках 5.15 – 5.17, а также в таблицах 5.3 и 5.4.



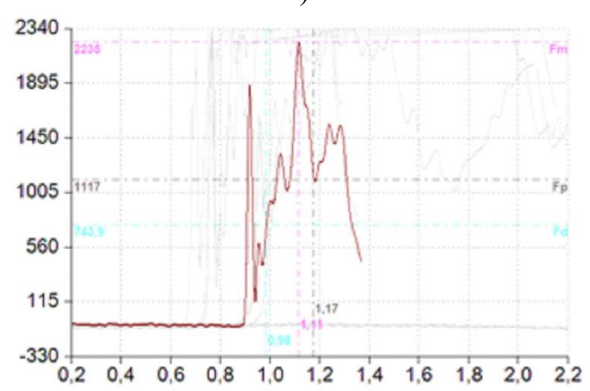
а)



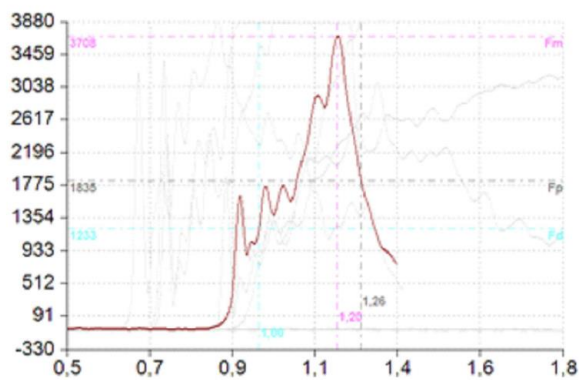
б)



в)

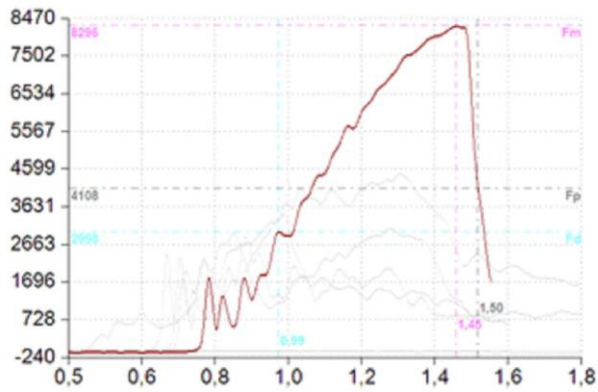


г)

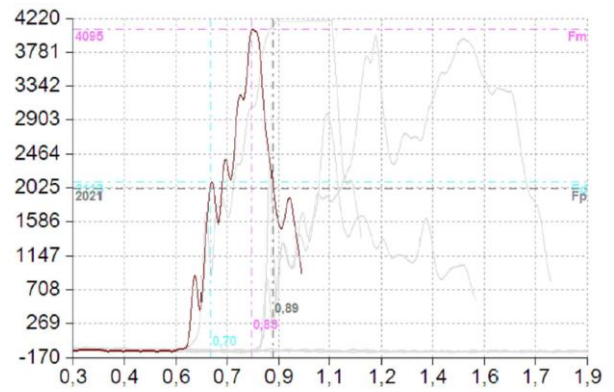


д)

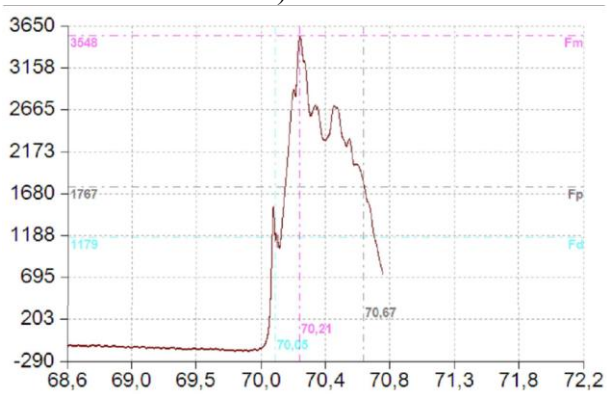
Рисунок 5.15 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов в ходе экспозиции в морской воде: а) ненаполненный композит; б) состав на основе ТДОСП; в) состав на основе ВОХП; г) состав на основе кварцевого песка; д) состав на основе портланд-цемента



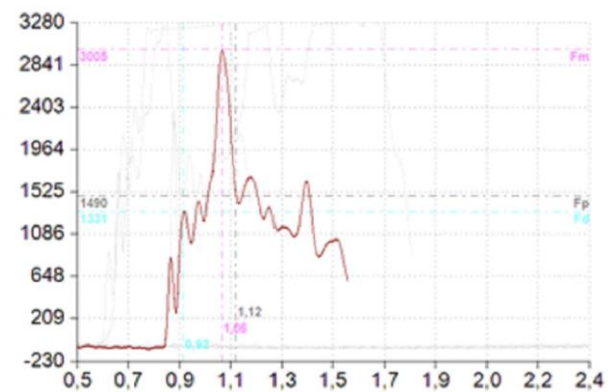
а)



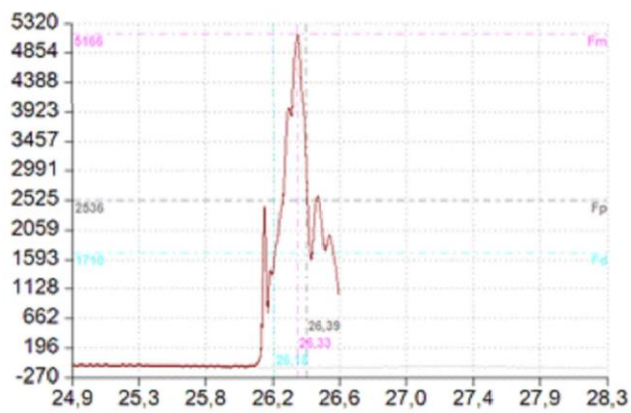
б)



в)

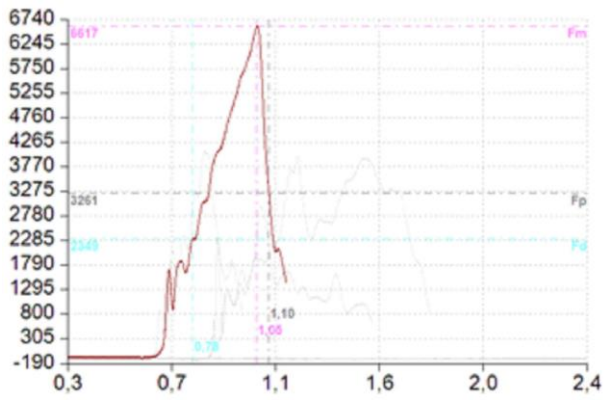


г)

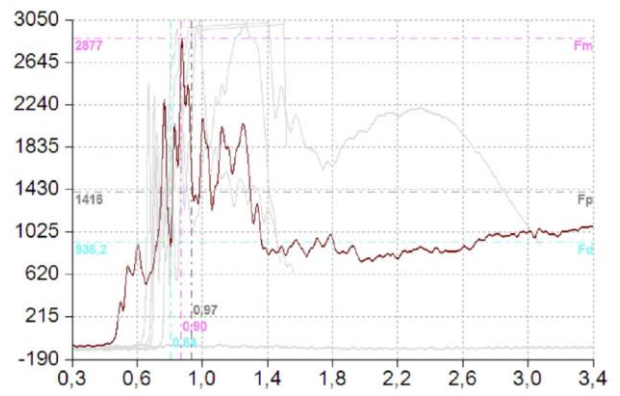


д)

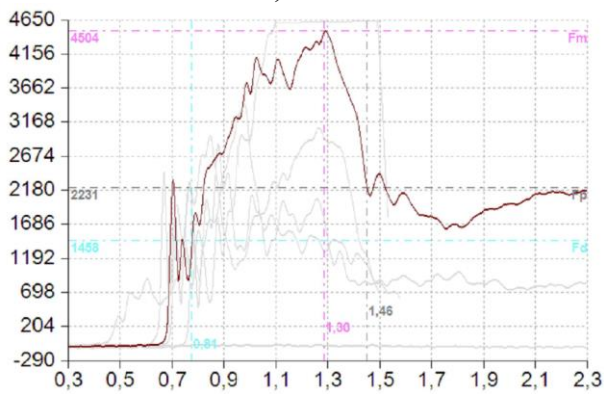
Рисунок 5.16 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов в ходе экспозиции на открытой площадке: а) ненаполненный композит; б) состав на основе ТДОСП; в) состав на основе ВОХП; г) состав на основе кварцевого песка; д) состав на основе портландцемента



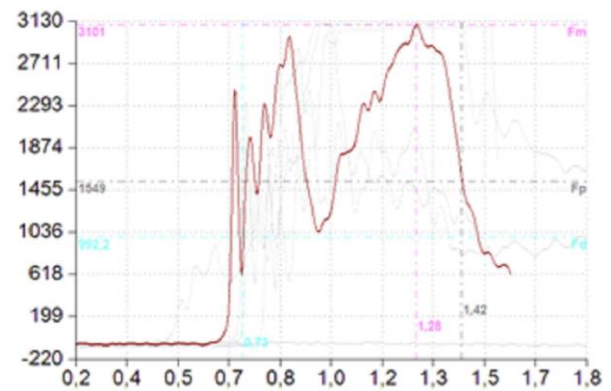
а)



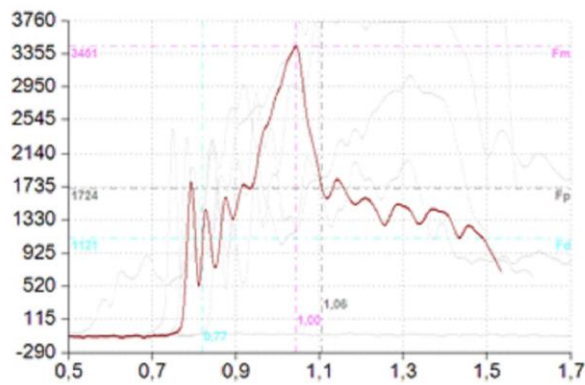
б)



в)



г)



д)

Рисунок 5.17 – Зависимости изменения силы ударника от времени при испытании образцов в ходе экспозиции под навесом: а) ненаполненный композит; б) состав на основе ТДОСП; в) состав на основе ВОХП; г) состав на основе кварцевого песка; д) состав на основе портландцемента

Таблица 5.3 – Зависимость максимальной силы и продолжительности контакта от состава

№ 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	8296	6617	9713	0,44	0,28	0,67
2	2877	4095	8573	0,14	0,19	0,21
3	4504	3548	3909	0,62	0,51	0,29
4	3101	3005	2235	0,41	0,16	0,11
5	3461	5166	3708	0,13	0,17	0,21

Таблица 5.4 – Величина импульса ударника, при котором происходило разрушение полимербетонов в зависимости от состава

№	Величина импульса, соответствующего разрушению образцов, Н·мс		
	После экспозиции на открытой площадке	После экспозиции под навесом	После экспозиции в морской воде
1	935,7	469,8	1645,6
2	102,3	197,1	452,3
3	704,6	454,1	285,4
4	318,2	121,2	61,5
5	112,9	223,5	196,7

Результаты испытаний на ударную прочность показывают существенное изменение физико-механических свойств эпоксидных композиционных материалов после одного года натурной климатической экспозиции. Для составов 3–5 закономерностью является снижение максимальной контактной силы и импульса ударника после натурной экспозиции. Так, для состава 3 максимальная контактная сила уменьшилась в наибольшей степени после экспозиции под навесом (64,5 %), в то время как для состава 4 этот показатель снизился после экспозиции в морской воде на 64,8 %. В то же время необходимо отметить увеличение максимальной контактной силы в случае с составом 5, которая после экспозиции под навесом выросла на 12 %.

Следует отметить, что для образцов, изготовленных с применением ТДОСП (состав 2), характерно увеличение максимальной контактной силы при экспозиции под навесом (22,9 %) и еще в большей степени после экспозиции в морской

воде (в 2,5 раза). Последнее можно объяснить наличием новообразований в композите, определенным образом влияющих на прочностные показатели (см. главу 3).

Анализ результатов выполненного эксперимента показывает, что составы 3–5 наряду с уменьшением максимальной контактной силы разрушаются при меньших значениях импульса ударника. Например, состав 3, экспонированный в морской воде, показал уменьшение разрушающей силы в 1,4 раза, а величина импульса при этом уменьшилась в 2,5 раза.

5.5 Выводы по главе 5

1. Приведены теоретические предпосылки оценки коррозионной стойкости полимерных композитов. Выявлены 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.

2. Исследовано химическое сопротивление полимерных композитов, изготовленных на основе ТДОСП и ВОХП способами литья, прессования и вибропрессования. Коэффициент химической стойкости для составов в возрасте 12 мес составил: для состава на базе ТДОСП – 0,85, для состава на основе ВОХП – 0,7.

3. При определении наибольшей 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.

4. Получены количественные зависимости стойкости полимерных композитов от количественного содержания модифицирующих добавок и наполнителей.

5. Выявлены закономерности влияния на стойкость композитов технологических процессов их формирования. Так, вибропресс-композит 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-композита 0,02 %. В растворе азотной кислоты данный показатель равен для 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 вибропрессованных составов на основе ТДОСП над литьевыми и пресс-композитами на базе ВОХП и контрольными составами.

6 БИОЛОГИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

6.1 Оценка грибостойкости и фунгицидности композитов

В обзорной главе показано, что из микроорганизмов наибольшее повреждающее воздействие на промышленные и строительные материалы оказывают мицелиальные грибы, высокая деструктирующая активность которых обусловлена способностью адаптироваться к материалам различной химической природы, что связано прежде всего с наличием у них хорошо развитого и мобильного ферментного комплекса. В связи с этим вызывает интерес изучение поведения эпоксидных композитов в среде различных видов микроорганизмов. Такой средой согласно ГОСТ 9.049-91 рассматривается набор из 10 видов мицелиальных грибов.

В настоящее время существует широкий набор технологических приемов, позволяющих целенаправленно регулировать структуру, а следовательно и свойства эпоксидных композитов, одним из которых является применение наполнителей различной природы и фракционального состава. Наполнители участвуют в формировании микроструктуры матричной основы и контактных зон композита. Однако использование отдельных видов тонкомолотых добавок может привести к неоднородному строению композита. В связи с этим при выборе наполнителя для получения биостойких эпоксидных композитов нами учитывалась его пригодность [59].

Были проведены исследования биологической стойкости эпоксидных композитов, наполненных тонкодисперсными отходами строительного производства (ТДОСП) в виде молотого шифера, волокнистыми отходами химического производства (ВОХП), а также кварцевым песком. Изготавливались равноподвижные смеси, при этом количество отвердителя было зафиксировано и на протяжении всего опыта оставалось постоянным.

Испытания проводились согласно ГОСТ 9.049-91 двумя методами – 1 и 3. Их сущность заключается в выдерживании материалов, зараженных спорами плесневых грибов, в оптимальных для их развития условиях с последующей

оценкой грибостойкости и фунгицидности образцов. Методика исследований приведена во второй главе.

В качестве характеристики для определения микробиологической стойкости материалов рассматривали их обрастаемость микроскопическими грибами, которую устанавливали спустя 14 суток с момента начала эксперимента. Оценка грибостойкости изделий производили по шестибальной шкале: 0 – при осмотре под микроскопом рост плесневых грибов не виден; 1 – при осмотре под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий в виде неветвящихся гиф; 2 – при осмотре под микроскопом виден мицелий в виде ветвящихся гиф, возможно спороношение; 3 – при осмотре невооруженным глазом рост грибов едва заметен, но отчетливо виден под микроскопом; 4 – при осмотре невооруженным глазом рост грибов отчетливо виден и покрывает до 25 % испытуемого образца; 5 – при осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих более 25 % поверхности.

Материал считается грибостойким, если получает оценку по методу 1, равную 0–2 балла, и обладает фунгицидными свойствами, если вокруг образца на питательной среде наблюдается зона отсутствия роста грибов или на поверхности и на краях образцов наблюдается рост грибов, оцениваемый 0 и 1 баллом. Составы, принятые для испытаний, приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Влияние наполнителей на обрастаемость ЭКМ

№ п/п	Состав композита в мас. ч.	Степень роста грибов в баллах по методу		Характеристика по ГОСТ
		1	3	
1	2	3	4	5
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

Окончание таблицы 6.1

1	2	3	4	5
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

В результате проведенных испытаний выявлено, что образцы материалов на основе ТДОСП и ВОХП показали более высокую устойчивость к воздействию мицелиальных грибов, нежели контрольные составы на ненаполненном вяжущем и на основе кварцевого песка. Выявлено, что фунгицидными свойствами обладает состав на основе ВОХП, в то время как состав на основе ТДОСП характеризуется как грибостойкий. Следовательно, можно рекомендовать данные составы к применению в биологически активных средах.

6.2 Анализ видового состава микроорганизмов на поверхности образцов эпоксидных композитов после экспозиции в климатических условиях морского побережья и старения в морской воде

Композиты на основе эпоксидных смол широко применяются в гидротехническом строительстве [33, 80]. В данных эксплуатационных условиях происходит деструкция строительных материалов, в том числе на основе полимерных связующих, под действием увеличения действующих температур, кислорода, света, проникающей радиации, механических повреждений, воды и других факторов. В связи с этим различают виды деструкции полимерных композитов: механическая, термическая, термоокислительная, физико-химическая, радиационная, гидролитическая. Очевидно, что условия эксплуатации в пресной и морской воде значительно различаются с увеличением агрессивности в сторону последней. Кроме этого, в условиях морского климата агрессивные компоненты также содержатся в

воздухе и оказывают влияние даже на эксплуатацию конструкций, не подверженных непосредственному воздействию морской воды [80, 86].

Помимо химического взаимодействия агрессивных агентов морской воды и прибрежного климата с компонентами эксплуатируемых материалов, коррозионные процессы могут быть инициированы микробиологическими факторами. Одним из таких факторов является развитие на поверхности конструкций колоний плесневых грибов. Ферментные системы, имеющиеся в живых организмах, могут воздействовать на органические полимеры, причем специфичность их действия зависит от состава и физической структуры полимера. Под действием ферментов полимеры вовлекаются в гидролитические и окислительно-восстановительные реакции, в результате которых могут образовываться свободные радикалы. Изучение процессов деструкции полимерных композитов позволит разрабатывать научные основы их стабилизации. Видовой состав микроорганизмов, заселяющихся на поверхности изделий, в значительной степени зависит от климатического района. Таким образом, информация о разновидностях микромицетов, споры которых присутствуют в данных климатических условиях и способны к прорастанию на конкретных материалах, представляет практический интерес [59, 64].

Зона экспозиции образцов располагалась на Черноморском побережье в г. Геленджик. Методика испытания моделировала различные условия эксплуатации и включала выдерживание в морской воде, на воздухе на открытой площадке и под навесом. Образцы, испытываемые в атмосферных условиях, закрепляли на стендах, расположенных на открытой площадке и в открытом помещении, обращенных на юг под углом к горизонту, равным 45° . При выдерживании в открытом помещении (под навесом) исключалось воздействие прямого солнечного света и атмосферных осадков. Продолжительность экспозиции образцов составляла 12 месяцев. Составы, принятые для испытаний, приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Составы для испытаний

№ п/п	Компоненты	Содержание в составах, мас. ч.					
		1	2	3	4	5	6
1	Эпоксидная смола	100	100	100	100	100	100
2	Полиэтиленполиамин (ПЭПА)	10	10	10	10	10	10
3	ТДОСП	–	–	100	–	–	–
4	ВОХП	–	–	–	30	–	60
5	Кварцевый песок	–	100	–	–	60	–

Результаты испытаний приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – 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	<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 oxalicum</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	<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>

Окончание таблицы 6.3

1	2	3	4
3	<i>Fusarium moniliforme</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Fusarium avenacenum</i> , <i>Penicillium nigricans</i> , <i>Cladosporium elatum</i> 4-k, <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>
4	<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-1 k</i> , <i>Penicillium corylophilum</i> , <i>Penicillium chrysogenum-3 k</i>
5	<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-1 k</i> , <i>Penicillium urticae</i>
6	<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>

После экспозиции образцы на одну неделю помещались в камеру тепла и влаги при температуре +29 °С и влажности более 90 % для инициации роста микромицетов, заселивших поверхность данных образцов. Затем методом отпечатков с образцов проводился высев микофлоры в чашки Петри на стандартную агаризованную среду Чапека – Докса, которые снова помещались в камеру тепла и влаги

на 10 дней для проращивания заселившихся колоний до стадии морфологической идентификации культуры.

Анализ видового состава выделенных с поверхности культур позволил сделать следующие выводы.

После выдерживания в морской воде. Состав № 1 (эталонный) характеризуется довольно широким спектром заселенных грибов. Идентифицированы виды *Alternaria brassicae* и *Alternaria solani* семейства *Pleosporaceae*; вид *Chaetomium dolichotrichum* семейства *Chaetomiaceae*; вид *Cladosporium elatum* семейства *Cladosporiaceae*; вид *Aspergillus ustus* семейства *Trichocomaceae*;

В составах с наполнителем из кварцевого песка (№ 2 и № 5) отмечено отсутствие семейства *Cladosporiaceae*; значительное изменение видового состава грибов семейства *Trichocomaceae* (виды *Penicillium nigricans*, *Penicillium chrysogenum*). Уменьшение содержания кварцевого наполнителя приводит к появлению видов *Penicillium corylophilum*, *Penicillium oxalicum* и *Penicillium urticae* того же семейства; при большем же его содержании обнаружены виды *Paecilomyces variotii*, *Penicillium godlewskii* и *Penicillium canescens*.

Составы, наполненные ВОХП, аналогично эталонным оказались заражены грибами семейства *Pleosporaceae* вида *Alternaria brassicae*, при этом в составе с меньшим содержанием ВОХП не обнаружено семейство *Chaetomiaceae*. При концентрации картона 60 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы семейство *Chaetomiaceae* представлено видом *Chaetomium dolichotrichum*, как и в составе № 1. Разнообразно представлено семейство *Trichocomaceae*: видами *Penicillium nigricans*, *Penicillium corylophilum*, *Penicillium chrysogenum* в составе № 4 и видами *Paecilomyces variotii*, *Penicillium oxalicum* и *Penicillium urticae* в составе № 6. Также в составе с большим содержанием ВОХП обнаружены грибы неопределенного семейства *Botryosporium piluliferum*.

На образцах состава № 3, наполненных ТДОСП, идентифицированы грибы семейств *Pleosporaceae* и *Chaetomiaceae*, видовой состав аналогичен выявленному на эталонном. Семейство *Trichocomaceae* обнаружено в единственном виде *Penicillium nigricans*. Также, аналогично составу № 6, найдены плесневые грибы не-

определенного семейства *Botryosporium piluliferum*. Кроме этого, выявлено нетривиальное для данного метода испытаний заселение поверхности образцов видом *Stachybotrys chartarum* семейства Stachybotryaceae.

После выдерживания на открытой площадке. На поверхности образцов состава № 1 без наполнителя идентифицированы плесневые грибы семейств Pleosporaceae (вид *Alternaria brassicae*), Chaetomiaceae (вид *Chaetomium dolichotrichum*), Trichocomaceae (виды *Paecilomyces variotii*, *Aspergillus ustus*); неопределенного семейства *Botryosporium piluliferum*. Кроме этого, выявлены не встречавшиеся после воздействия морской воды виды *Chaetomium globosum* семейства Chaetomiaceae, *Penicillium cyclopium* семейства Trichocomaceae и семейство Nectriaceae (виды *Fusarium moniliforme* и *Fusarium avenaceum*).

На образцах составов, наполненных кварцевым песком (№ 2 и № 5), аналогично эталонному № 1 обнаружены *Alternaria brassicae*, *Chaetomium dolichotrichum*, *Chaetomium globosum*, *Fusarium avenaceum*. По остальному обнаруженному видовому составу микромицетов, кроме имеющегося при обеих степенях наполнения *Penicillium nigricans*, составы значительно различаются в зависимости от концентрации кварцевого песка. При содержании наполнителя в количестве 60 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы выявлены *Penicillium urticae*, *Stachybotrys chartarum*, *Cladosporium elatum*, при соотношении песка к смоле 1:1 – *Penicillium oxalicum*, *Penicillium chrysogenum*, *Fusarium moniliforme*.

Для составов № 4 и № 6, наполненных ВОХП, характерно наличие грибов вида *Cladosporium elatum* семейства Cladosporiaceae, причем состав со степенью наполнения 60 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы дополнительно заражен видом *Cladosporium herbarum* того же семейства. Плесневые грибы семейства Nectriaceae представлены видом *Fusarium moniliforme* для состава № 4 и *Fusarium avenaceum* для состава № 6. Обнаружен вид *Chaetomium dolichotrichum* семейства Chaetomiaceae на поверхности образцов с ВОХП обоих составов, кроме этого грибы этого же семейства вида *Chaetomium globosum* имеются на образцах состава № 6. Грибы семейства Pleosporaceae – вид *Alternaria brassicae* на образцах состава № 4 и *Alternaria solani* на образцах состава № 6. Грибы семейства Tricho-

comaceae – виды *Penicillium nigricans* и *Aspergillus ustus* для состава № 4, а для состава № 6 – те же и *Penicillium chrysogenum*. Также на образцах состава № 6 найден плесневый гриб *Stachybotrys chartarum*.

Виды плесневых грибов, выделенные с поверхности образцов состава № 3, соответствуют эталонному в части культур *Alternaria brassicae*, *Chaetomium dolichotrichum*, *Chaetomium globosum*, *Fusarium moniliforme* и *Fusarium avenaceum*. Кроме этого, присутствуют разнообразные виды семейства *Trichocomaceae* – *Penicillium nigricans*, *Penicillium corylophilum*, *Penicillium godlewskii*, причем два последних вида встретились только на этих образцах в рамках данного метода испытаний. Также отмечено наличие *Cladosporium elatum* и *Stachybotrys chartarum*.

После выдерживания под навесом. При таком виде испытаний, в отличие от условий открытой площадки, на образцы не воздействуют солнечный свет и атмосферные осадки. Исследование образцов состава № 1 позволило выявить на его поверхности следующие виды: *Fusarium moniliforme* и *Fusarium avenaceum* семейства *Nectriaceae*; *Chaetomium dolichotrichum* и *Chaetomium globosum* семейства *Chaetomiaceae*; *Paecilomyces variotii* и *Penicillium nigricans* семейства *Trichocomaceae*; *Cladosporium elatum* и *Cladosporium herbarum* семейства *Cladosporiaceae*; неопределенное семейство *Botryosporium piluliferum*. Из новых культур относительно двух предыдущих методов экспонирования выделены: вид *Alternaria pluriseptata* семейства *Pleosporaceae* и *Mucor corticola* семейства *Mucoraceae*.

Состав № 2, максимально наполненный кварцевым песком, отличается сравнительно малым спектром выделенных культур грибов. Идентифицированы виды *Fusarium moniliforme*, *Alternaria brassicae*, *Chaetomium dolichotrichum* и *Chaetomium globosum*. В составе № 5 с меньшим содержанием кварцевого песка, помимо указанных видов, дополнительно обнаружены: *Paecilomyces variotii*, *Penicillium nigricans*, неопределенное семейство *Botryosporium piluliferum* (найденные и в эталонном составе); *Penicillium chrysogenum* и *Alternaria alternata*. Причем последний вид идентифицирован единственный раз среди всех методов испытаний и составов.

На поверхности составов № 4 и № 6, аналогично составу № 1, обнаружены виды *Fusarium moniliforme*, *Fusarium avenaceum*, *Chaetomium dolichotrichum*. Совпадающие с составом № 1 культуры *Chaetomium globosum*, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium nigricans*, *Cladosporium elatum* и культура *Botryosporium piluliferum*, относящаяся к неопределенному семейству, найдены только на образцах состава № 6. Соответственно, культура, аналогичная найденной на образцах состава № 1, находящаяся только на образце № 4, – *Alternaria pluriseptata*. Виды грибков, найденные на образцах составов, наполненных ВОХП, не совпадающие с найденными на образцах эталонного состава, – *Stachybotrys chartarum*, *Rhizopus cohnii* (семейство *Mucoraceae*, состав № 4) и *Aspergillus oryzae* (семейство *Trichocomaceae*, состав № 6).

Микромицеты, присутствующие в составе №3, значительно различаются по видовому составу от эталонного. Идентичны лишь *Chaetomium dolichotrichum*, *Paecilomyces variotii* и *Penicillium nigricans*. Характерными же для этого состава являются виды: *Alternaria brassicae*, *Aspergillus ustus*, *Penicillium corylophilum*, *Aspergillus oryzae*, *Stachybotrys chartarum* и *Rhizopus cohnii*.

В результате проведенного исследования получена информация о видах культур плесневых грибов, колонии которых преимущественно развиваются в тех или иных условиях экспонирования. Эти сведения являются шагом по направлению к моделированию коррозионных процессов, вызванных микромицетами. 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.

6.3 Исследование стойкости эпоксидных композитов в модельной среде мицелиальных грибов

Как было уже сказано в обзорной главе, вероятность биологических повреждений полимерных материалов обусловлена воздействием на них продуктов метаболизма микроорганизмов. В процессе своей жизнедеятельности микроорганизмы выделяют различные кислоты, воду и ферменты, которые оказывают негативное воздействие на различные материалы. При этом выявлено, что основные процессы разрушения различных материалов обусловлены действием кислот. Их перечень весьма обширен: от органических, как многоатомных (гуминовых, пировиноградной), так и более простых по структуре (уксусная, молочная, винная, щавелевая, яблочная, лимонная), до неорганических. Установлено, что такие кислоты, как щавелевая и лимонная, могут накапливаться грибами в большом количестве (до 10 %). Максимальное продуцирование кислот культурами грибов наблюдается при температурах до 40 °С и низких значениях рН среды. Согласно [28, 72, 81] среду мицелиальных грибов при проведении исследований можно моделировать водным раствором органических кислот и перекиси водорода. Определяющим фактором в процессе распространения микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности является диффузия культуральной жидкости в структуру строительного материала. Нами проведены исследования по установлению влияния вида наполнителя и состава агрессивной среды, моделирующей воздействие мицелиальных грибов на стойкость эпоксидных композитов по показателю изменения массосодержания и твердости на поверхности образцов [64].

В качестве материала для исследования использовались составы ненаполненных и наполненных эпоксидных композитов. Исследуемые составы приведены в таблице 6.1. В качестве наполнителей применялись портландцемент, хризотил-асбест, а также ТДОСП и ВОХП. В качестве предполагаемых агентов химической коррозии, вызываемой воздействием продуктов жизнедеятельности мицелиальных грибов, были использованы комбинации лимонной и щавелевой кислот, а также перекись водорода с концентрацией до 5 %. Оптимизируемыми показате-

лями были приняты изменение массосодержания (ΔG) и коэффициент стойкости ($K_{ст.т.}$) по изменению твердости. Образцы экспонировались в модельных средах в течение 90 суток.

Эксперимент был реализован с помощью методов математического планирования. Выбран симметричный план в кубической области планирования, содержащий 13 точек наблюдения. В качестве варьируемых факторов были назначены: X_1 – концентрация лимонной кислоты; X_2 – концентрация щавелевой кислоты; X_3 – концентрация перекиси водорода. Матрица планирования и рабочая матрица приведены в таблице 6.4. Результаты эксперимента приведены в таблицах 6.5 и 6.6.

Таблица 6.4 – Матрица планирования и рабочая матрица среды, моделирующей воздействие продуктов метаболизма мицелиальных грибов

№ опыта	Матрица планирования, характеризующая интервалы варьирования факторов			Рабочая матрица, характеризующая процентное содержание компонентов в водном растворе		
	X_1	X_2	X_3	лимонной кислоты	щавелевой кислоты	перекиси водорода
1	2	3	4	5	6	7
1	0	+1	+1	2,5	5	5
1	2	3	4	5	6	7
2	+1	0	+1	5	2,5	5
3	-1	0	+1	0	2,5	5
4	0	-1	+1	2,5	0	5
5	+1	+1	0	5	5	2,5
6	-1	+1	0	0	5	2,5
7	0	0	0	2,5	2,5	2,5
8	+1	-1	0	5	0	2,5
9	-1	-1	0	0	0	2,5
10	0	+1	-1	2,5	5	0
11	+1	0	-1	5	2,5	0
12	-1	0	-1	0	2,5	0
13	0	-1	-1	2,5	0	0

Таблица 6.5 – Зависимость изменения массосодержания эпоксидных композитов различного состава в модельных агрессивных средах

№ опыта	Изменение массосодержания (в %) эпоксидных композитов в зависимости от вида наполнителя					
	без наполнителя	портланд-цемент	серпентинит	ТДОСП	ВОХП	кварцевый песок
1	0,379	2,905	0,704	8,237	0,384	1,101
2	0,215	8,981	0,853	23,639	0,486	11,066
3	0,537	58,851	0,673	3,436	-1,163	2,941
4	0,455	3,319	1,079	10,016	23,389	-0,874
5	0,160	14,312	0,753	3,627	0,412	6,231
6	0,493	-2,212	0,806	16,520	0,496	0,702
7	0,383	0,349	0,604	0,357	2,650	11,277
8	0,344	0,211	0,600	0,125	0,277	0,467
9	0,159	0,283	0,334	0	0,304	0,831
10	0,601	0,355	0,473	0,548	0,932	0,262
11	0,518	0,432	0,230	0,458	4,348	0,369
12	0,348	0	0,824	0,333	0,576	0,391
13	0,334	0,674	0,377	-0,229	1,033	0,368

Таблица 6.6 – Зависимость изменения коэффициента стойкости по изменению твердости эпоксидных композитов различного состава в модельных агрессивных средах

№ опыта	Коэффициент стойкости, усл.ед.,					
	без наполнителя	портланд-цемент	серпентинит	ТДОСП	ВОХП	кварцевый песок
	2	3	4	5	6	7
1	1,15	1,14	1,36	1,00	1,44	1,17
2	1,05	1,20	1,42	1,22	1,25	0,63
3	1,39	1,20	1,25	1,16	1,51	1,29
4	0,96	1,17	1,37	1,40	1,29	0,98
5	1,02	1,04	1,43	1,13	1,09	0,82
6	0,90	1,40	1,14	0,92	1,05	0,63
7	1,02	1,04	1,33	1,21	1,30	0,99
8	0,50	1,48	1,56	1,32	1,54	1,00
9	1,83	1,66	1,26	1,33	1,35	1,23
10	0,63	1,15	1,44	1,13	1,20	0,88
11	0,50	1,41	1,49	1,08	1,28	1,11
12	0,93	1,37	1,27	1,31	1,30	0,97
13	0,97	1,38	1,36	1,34	1,29	1,02

После проведения статистической обработки результатов эксперимента получены уравнения регрессии, описывающие зависимости изменения массосодержания (ΔG) и коэффициента стойкости ($K_{ст.т.}$) эпоксидных композитов от типа

наполнителя и состава модельной среды с органическими кислотами и перекисью водорода.

Для композитов без наполнителя:

$$\begin{aligned} \Delta G = & 0,380 - 0,128 \cdot X_1 X_2 - 0,123 \cdot X_1 X_3 - 0,085 \cdot X_2 X_3 + 0,037 \cdot X_1^2 X_2 - 0,027 \cdot X_1^2 X_3 - 0,037 \cdot X_1 X_2^2 - \\ & - 0,037 \cdot X_1 X_3^2 - 0,025 \cdot X_2^2 X_3 + 0,050 \cdot X_2 X_3^2 - 0,093 \cdot X_1^2 X_2^2 + 0,027 \cdot X_1^2 X_3^2 + 0,060 \cdot X_2^2 X_3^2 \\ K_{\text{ст.т.}} = & 1,020 + 0,247 X_1 + 0,070 X_2 - \\ & - 0,190 X_3 + 0,041 X_1^2 + 0,363 X_1 X_2 + 0,023 X_1 X_3 + 0,001 X_2^2 + 0,132 X_2 X_3 - 0,094 X_3^2 \end{aligned}$$

Для композитов, наполненных портландцементом:

$$\begin{aligned} \Delta G = & 0,350 + 4,147 \cdot X_1 X_2 - 12,587 \cdot X_1 X_3 - 0,027 \cdot X_2 X_3 + 2,902 \cdot X_1^2 X_2 + 16,863 \cdot X_1^2 X_3 + 4,112 \cdot X_1 X_2^2 - \\ & - 12,372 \cdot X_1 X_3^2 + 1,297 \cdot X_2^2 X_3 - 0,182 \cdot X_2 X_3^2 + 2,797 \cdot X_1^2 X_2^2 + 16,727 \cdot X_1^2 X_3^2 + 1,462 \cdot X_2^2 X_3^2 \\ K_{\text{ст.т.}} = & 1,040 + 0,025 X_1 + 0,157 X_2 + 0,075 X_3 + 0,182 X_1^2 + 0,030 X_1 X_2 - \\ & - 0,010 X_1 X_3 + 0,097 X_2^2 + 0,050 X_2 X_3 + 0,072 X_3^2 \end{aligned}$$

Для композитов, наполненных серпентинитом:

$$\begin{aligned} \Delta G = & 0,600 - 0,083 \cdot X_1 X_2 + 0,192 \cdot X_1 X_3 - 0,117 \cdot X_2 X_3 + 0,158 \cdot X_1^2 X_2 + 0,117 \cdot X_1^2 X_3 + 0,052 \cdot X_1 X_2^2 - \\ & - 0,103 \cdot X_1 X_3^2 + 0,233 \cdot X_2^2 X_3 - 0,073 \cdot X_2 X_3^2 + 0,022 \cdot X_1^2 X_2^2 + 0,042 \cdot X_1^2 X_3^2 + 0,057 \cdot X_2^2 X_3^2 \\ K_{\text{ст.т.}} = & 1,330 - 0,122 X_1 + 0,023 X_2 + 0,020 X_3 - 0,004 X_1^2 - 0,003 X_1 X_2 - 0,013 X_1 X_3 + 0,021 X_2^2 - \\ & - 0,022 X_2 X_3 + 0,031 X_3^2 \end{aligned}$$

Для композитов, наполненных ТДОСП:

$$\begin{aligned} \Delta G = & 0,360 - 3,248 \cdot X_1 X_2 + 5,018 \cdot X_1 X_3 - 0,640 \cdot X_2 X_3 + 5,002 \cdot X_1^2 X_2 + 6,572 \cdot X_1^2 X_3 - 3,188 \cdot X_1 X_2^2 + \\ & + 5,083 \cdot X_1 X_3^2 + 4,485 \cdot X_2^2 X_3 - 0,250 \cdot X_2 X_3^2 + 4,702 \cdot X_1^2 X_2^2 + 6,607 \cdot X_1^2 X_3^2 + 4,285 \cdot X_2^2 X_3^2 \\ K_{\text{ст.т.}} = & 1,210 - 0,004 X_1 + 0,151 X_2 + 0,010 X_3 - 0,030 X_1^2 + 0,055 X_1 X_2 + 0,073 X_1 X_3 - 0,005 X_2^2 - \\ & - 0,047 X_2 X_3 + 0,012 X_3^2 \end{aligned}$$

Для композитов, наполненных ВОХП:

$$\begin{aligned} \Delta G = & 2,650 - 0,018 \cdot X_1 X_2 - 0,530 \cdot X_1 X_3 - 5,728 \cdot X_2 X_3 + 0,082 \cdot X_1^2 X_2 - 1,400 \cdot X_1^2 X_3 - 0,028 \cdot X_1 X_2^2 + \\ & + 1,355 \cdot X_1 X_3^2 + 5,452 \cdot X_2^2 X_3 - 5,778 \cdot X_2 X_3^2 - 2,278 \cdot X_1^2 X_2^2 - 1,585 \cdot X_1^2 X_3^2 + 3,782 \cdot X_2^2 X_3^2 \\ K_{\text{ст.т.}} = & 1,300 + 0,006 X_1 + 0,086 X_2 - 0,052 X_3 - 0,006 X_1^2 - 0,037 X_1 X_2 - 0,060 X_1 X_3 - \\ & - 0,036 X_2^2 + 0,060 X_2 X_3 + 0,041 X_3^2 \end{aligned}$$

Для композитов, наполненных песком:

$$\begin{aligned} \Delta G = & 11,280 + 1,473 \cdot X_1 X_2 + 2,038 \cdot X_1 X_3 + 0,520 \cdot X_2 X_3 + 1,408 \cdot X_1^2 X_2 + 3,313 \cdot X_1^2 X_3 + 1,292 \cdot X_1 X_2^2 + \\ & + 2,027 \cdot X_1 X_3^2 - 0,100 \cdot X_2^2 X_3 + 0,465 \cdot X_2 X_3^2 - 9,223 \cdot X_1^2 X_2^2 - 7,588 \cdot X_1^2 X_3^2 - 11,065 \cdot X_2^2 X_3^2 \\ K_{\text{ст.т.}} = & 0,990 + 0,070 X_1 + 0,091 X_2 - 0,011 X_3 - 0,041 X_1^2 + 0,105 X_1 X_2 - 0,200 X_1 X_3 - \\ & - 0,029 X_2^2 + 0,082 X_2 X_3 + 0,051 X_3^2 \end{aligned}$$

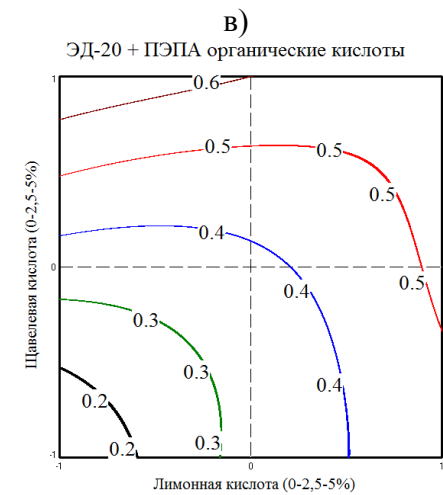
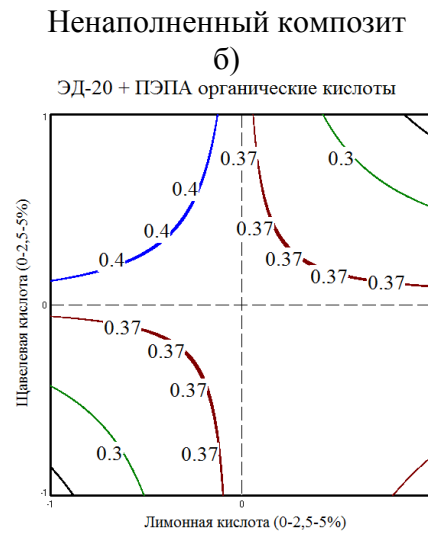
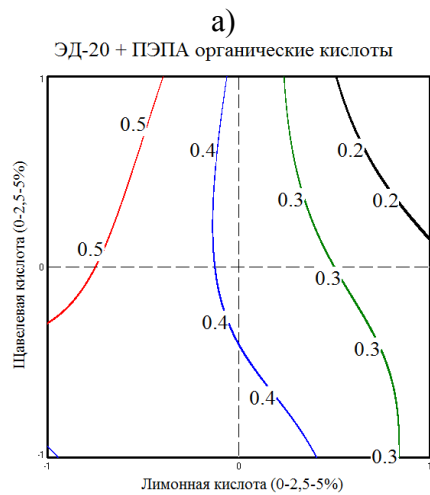
Графические зависимости изменения массосодержания и коэффициента стойкости в зависимости от изменения твердости ненаполненных и наполненных эпоксидных композитов в агрессивных средах, моделирующих воздействие бактериальной среды, приведены на рисунках 6.1–6.12. В зависимости от концентрации предполагаемых агентов химической коррозии, вызванной воздействием продуктов жизнедеятельности мицелиальных грибов можно сделать вывод о целесообразности правильного выбора наполнителя для эксплуатации в различных агрессивных средах.

На основе анализа результатов таблиц 6.5, 6.6 и рисунков 6.1–6.3, показывающих изменение массосодержания исследованных составов в агрессивной среде, моделирующей воздействие мицелиальных грибов, проведем сравнение стойкости наполненных составов со стойкостью ненаполненных.

- Для эпоксидных композитов без наполнителя наиболее высокая стойкость отмечена в модельных средах №№ 2, 5, 9; наименее высокая стойкость в модельных средах №№ 3, 6, 10. В остальных средах величина стойкости принимает промежуточные значения.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из портландцемента по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: последовательно уменьшается в модельных средах №№ 13, 1, 4, 2, 5, 3; несколько выше в модельных средах №№ 6, 10, 12; существенно не изменяется в модельных средах №№ 7, 8, 11.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из серпентинита по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: уменьшается в модельных средах №№ 13, 3, 9, 7, 8, 6, 1, 12, 5, 4, 2; последовательно увеличивается в модельных средах №№ 10, 11.



Композит, наполненный портландцементом

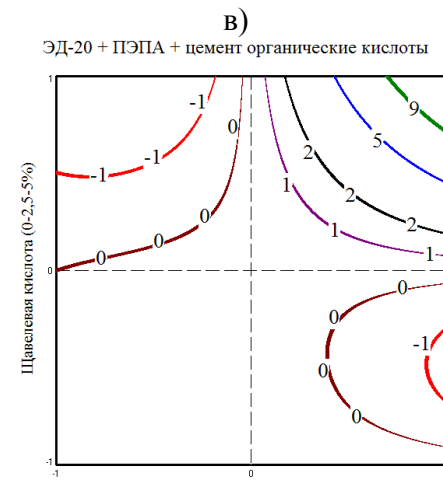
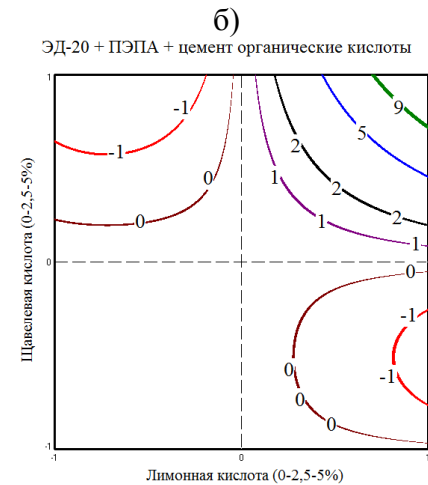
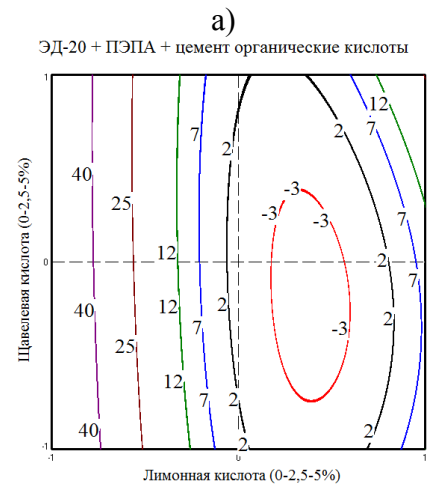
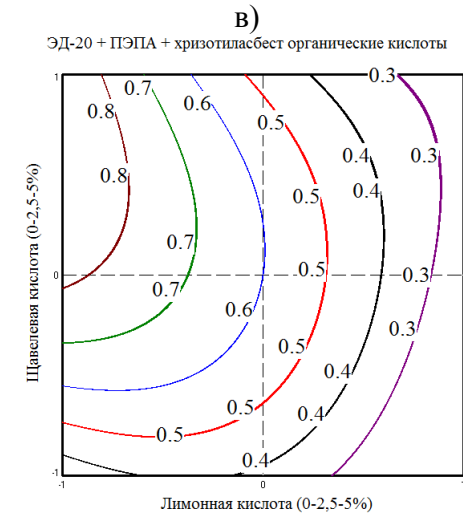
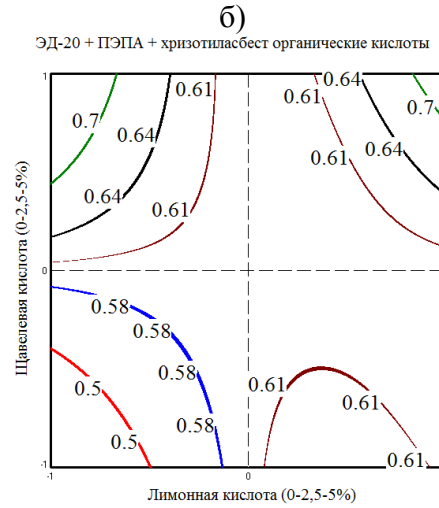
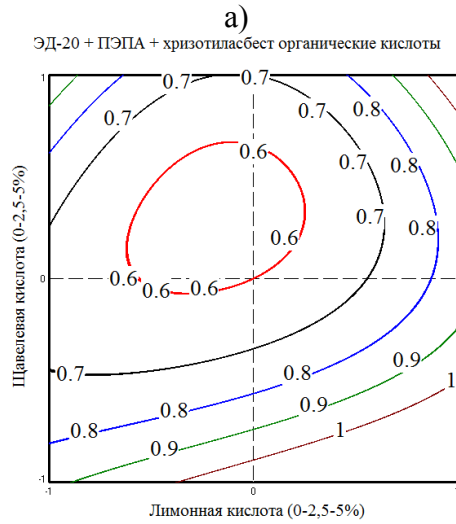


Рисунок 6.1 – Изменение массосодержания образцов эпоксидных композитов после экспозиции в модельных средах с различной концентрацией перекиси водорода, лимонной и щавелевой кислот: а) модель при 5%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = +1$); б) модель при 2,5%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = 0$); в) модель при 0%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = -1$)

Композит, наполненный серпентинитом



Композит, наполненный кварцевым песком

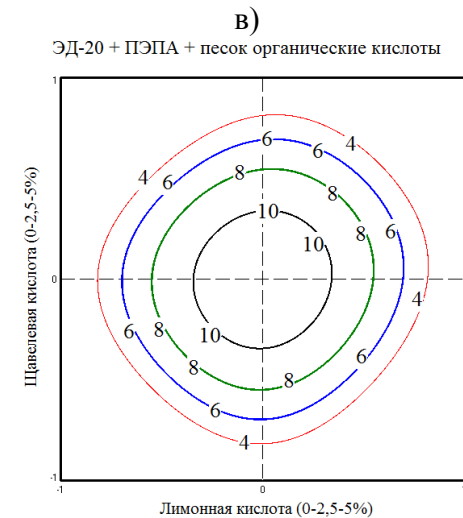
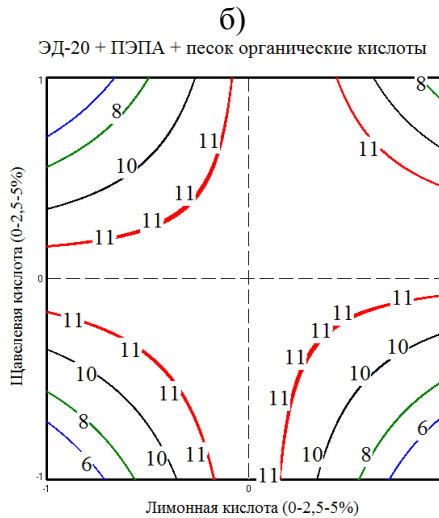
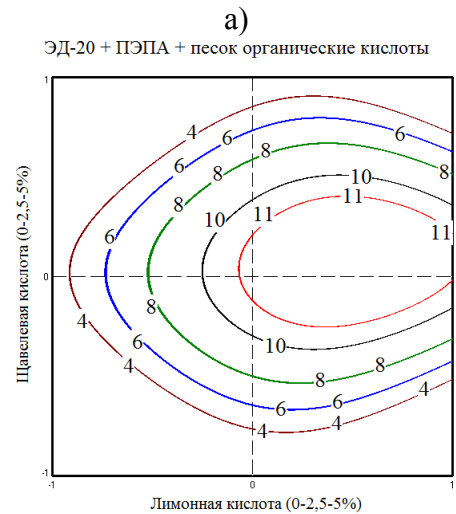
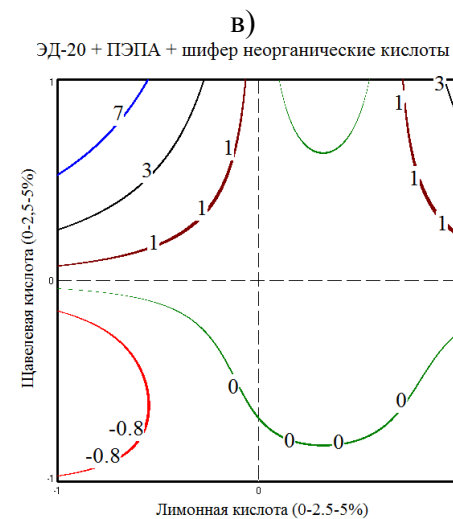
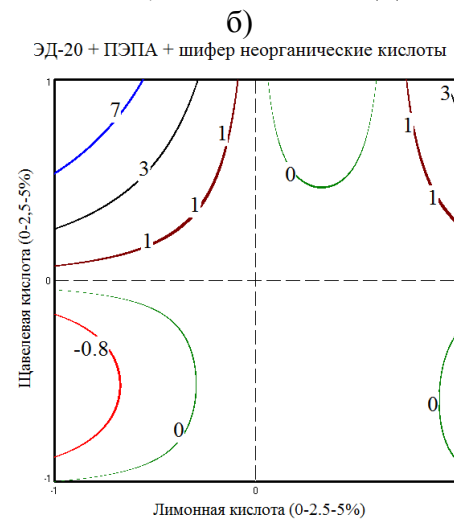
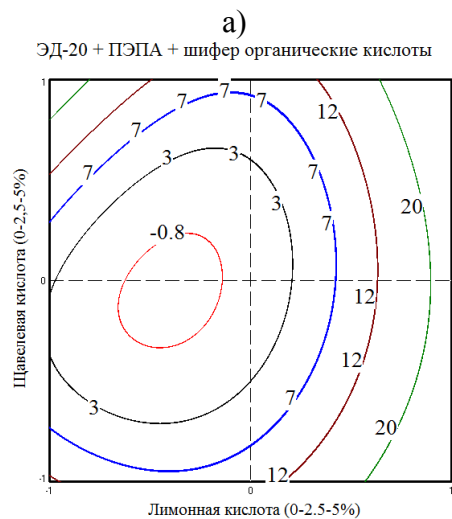


Рисунок 6.2 – Изменение массосодержания образцов эпоксидных композитов после экспозиции в модельных средах с различной концентрацией перекиси водорода, лимонной и щавелевой кислот: а) модель при 5%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = +1$); б) модель при 2,5%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = 0$); в) модель при 0%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = -1$)

Композит, наполненный ТДОСП



Композит, наполненный ВОХП

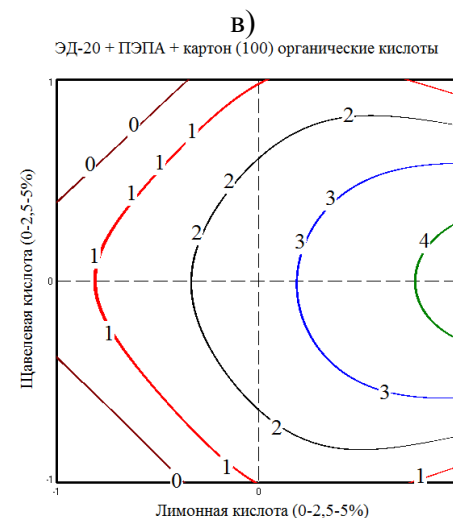
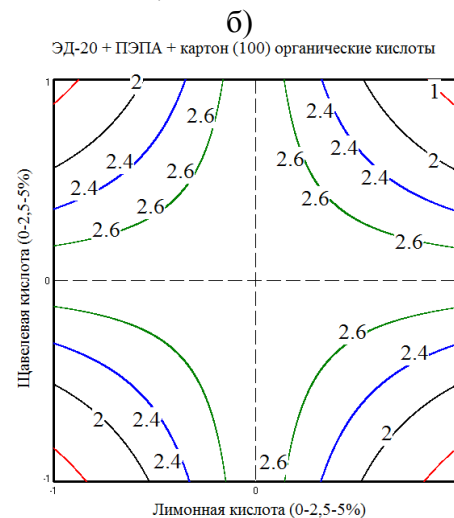
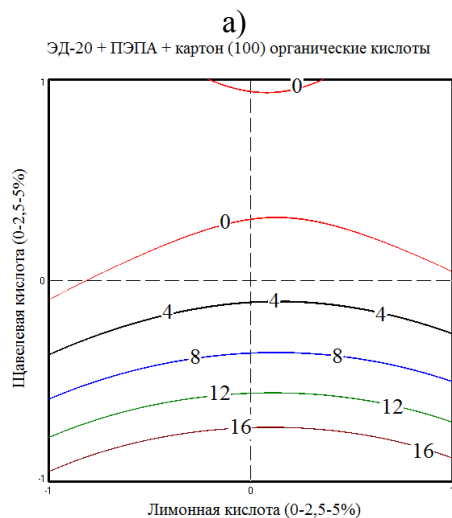
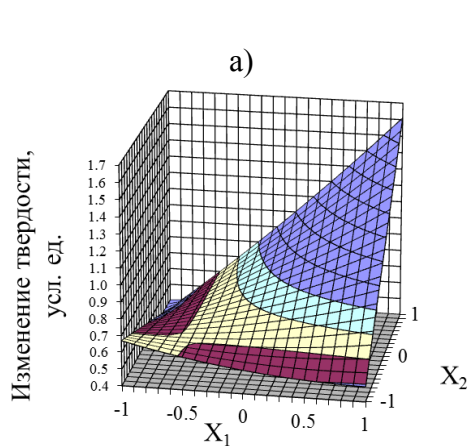
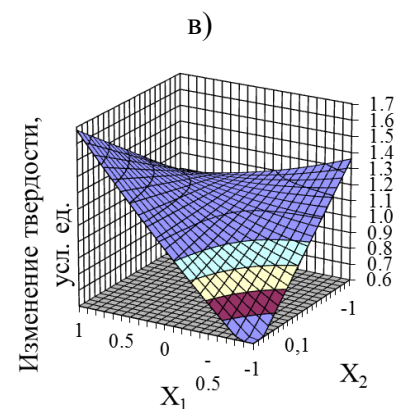
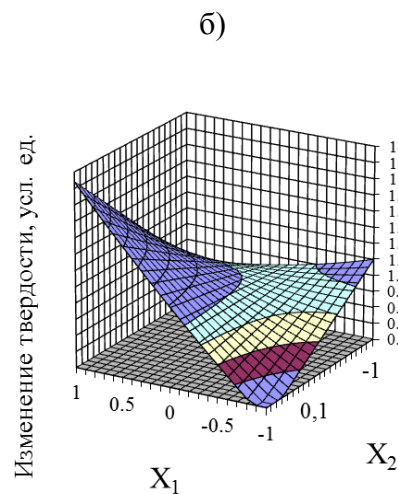


Рисунок 6.3 – Изменение массосодержания образцов эпоксидных композитов после экспозиции в модельных средах с различной концентрацией перекиси водорода, лимонной и щавелевой кислот: а) модель при 5%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = +1$); б) модель при 2,5%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = 0$); в) модель при 0%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = -1$)



Ненаполненный композит



Композит, наполненный портландцементом

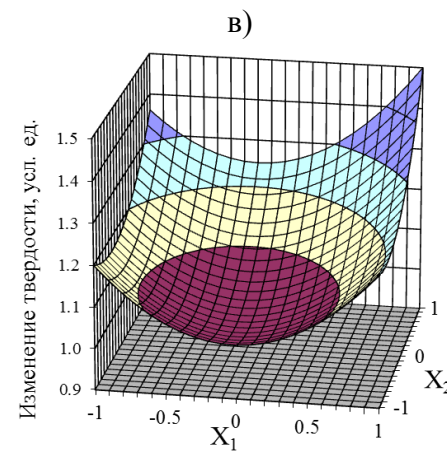
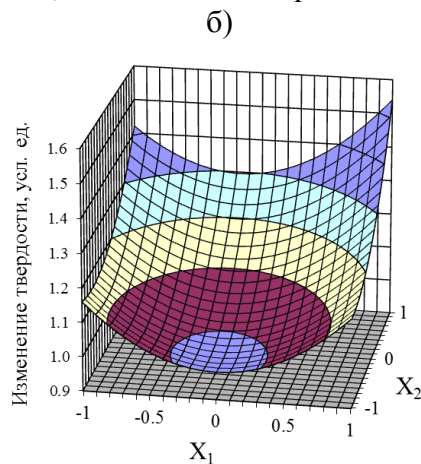
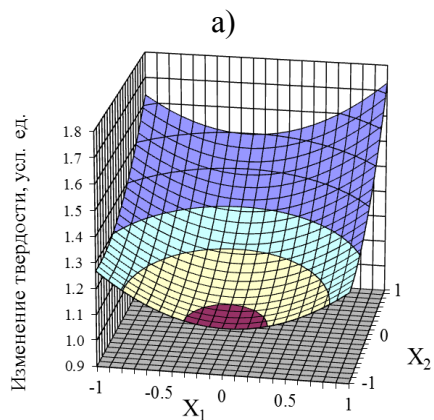
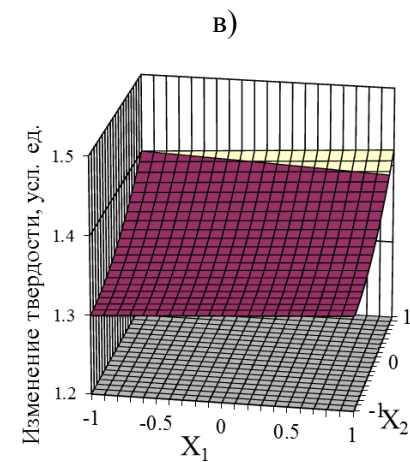
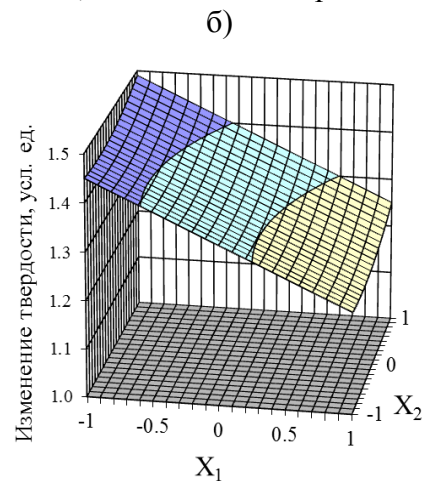
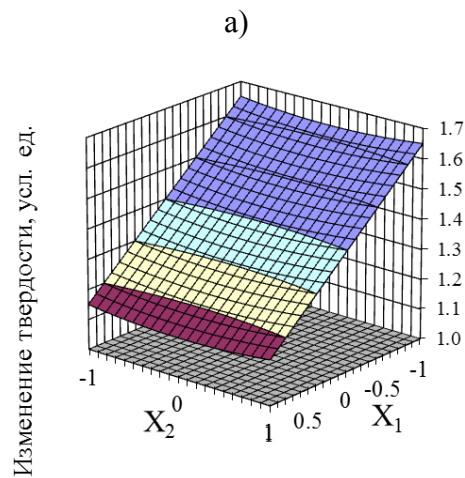


Рисунок 6.4 – Изменение коэффициента стойкости в зависимости от изменения твердости образцов эпоксидных композитов после экспозиции в модельных средах с различной концентрацией перекиси водорода, лимонной и щавелевой кислот: а) модель при 5%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = +1$); б) модель при 2,5%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = 0$); в) модель при 0%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = -1$)

Композит, наполненный серпентинитом



Композит, наполненный кварцевым песком

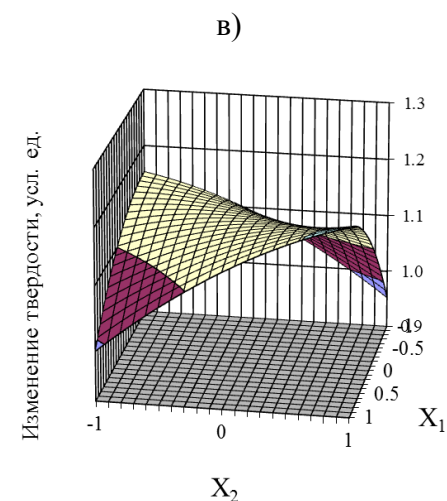
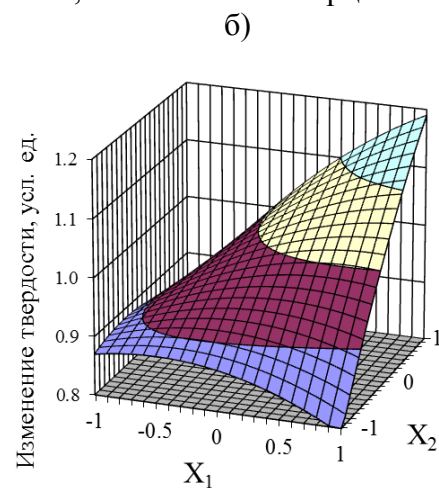
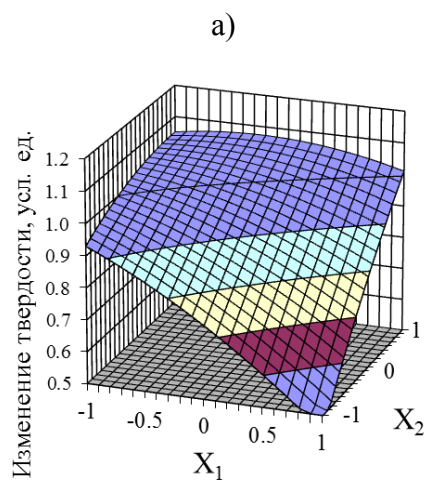
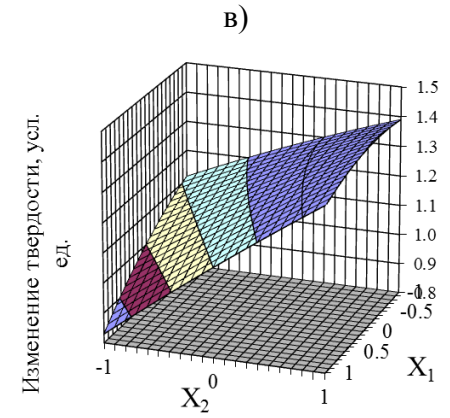
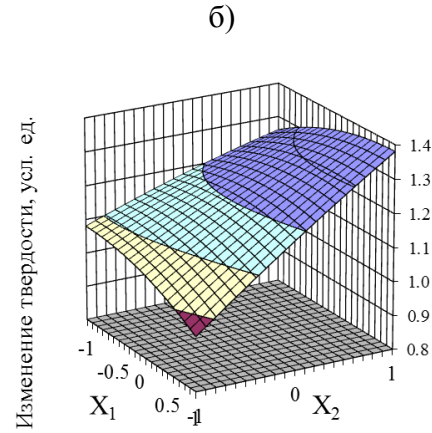
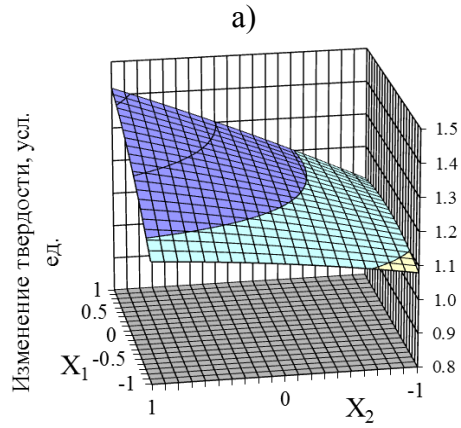


Рисунок 6.5 – Изменение коэффициента стойкости в зависимости от изменения твердости образцов эпоксидных композитов после экспозиции в модельных средах с различной концентрацией перекиси водорода, лимонной и щавелевой кислот: а) модель при 5%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = +1$); б) модель при 2,5%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = 0$); в) модель при 0%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = -1$)

Композит, наполненный ГДОСП



Композит, наполненный ВОХП

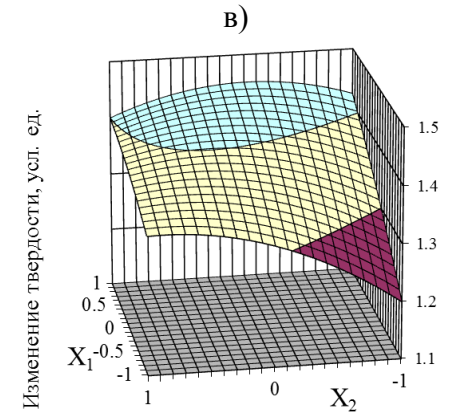
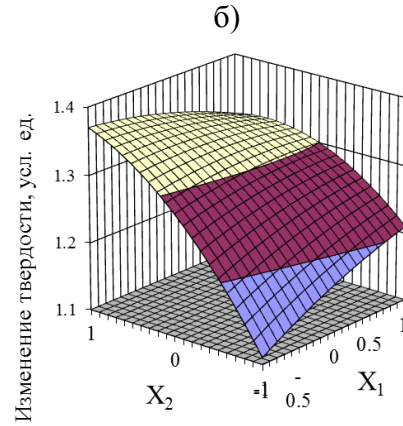
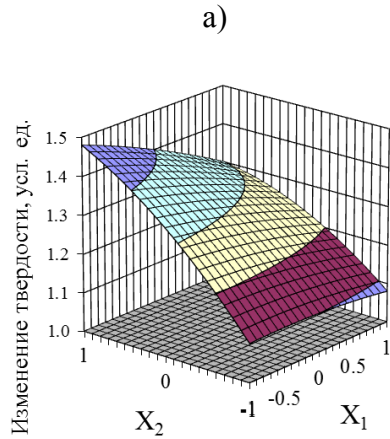


Рисунок 6.6 – Изменение коэффициента стойкости в зависимости от изменения твердости образцов эпоксидных композитов после экспозиции в модельных средах с различной концентрацией перекиси водорода, лимонной и щавелевой кислот: а) модель при 5%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = +1$); б) модель при 2,5%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = 0$); в) модель при 0%-й концентрации перекиси водорода ($X_3 = -1$)

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из ТДОСП по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: последовательно уменьшается в модельных средах №№ 3, 5, 1, 4, 6, 2, а в модельной среде № 13 уменьшение стойкости связано с потерей массы; существенно не изменяется в модельных средах №№ 12, 7, 10, 11, 9, 8.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из ВОХП по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: последовательно уменьшается в модельных средах №№ 13, 7, 11, 4, а в модельной среде № 3 уменьшение стойкости связано с потерей массы; существенно не изменяется в модельных средах №№ 1, 2, 5, 6, 8, 9, 10, 12.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из кварцевого песка по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: последовательно уменьшается в модельных средах №№ 6, 9, 1, 3, 5, 2, 7, а в модельной среде № 4 уменьшение стойкости связано с потерей массы; последовательно увеличивается в модельных средах №№ 11, 10; существенно не изменяется в модельных средах №№ 8, 12, 13.

По аналогии, на основе анализа результатов таблиц 6.5, 6.6 и рисунков 6.4–6.6, показывающих изменение коэффициента стойкости исследованных составов в агрессивной среде, моделирующей воздействие мицелиальных грибов, проведем сравнение стойкости наполненных составов со стойкостью ненаполненных.

- Для эпоксидных композитов без наполнителя стойкость последовательно увеличивается в модельных средах №№ 8, 11, 10, 6, 12, 4, 13, 5, 7, 2, 1, 3, 9. Минимальное значение коэффициента стойкости 0,5 для сред №№ 8 и 11, максимальное – 1,83 для среды № 9.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из портландцемента по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: превышает стойкость композитов без наполнителя и последовательно увеличивается в модельных средах №№ 7, 5, 2, 4, 13, 12, 6, 10, 11, 8; меньше стойкости композитов без наполнителя и последовательно уменьшается в модельных средах №№ 1, 9, 3.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из серпентинита по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: превышает стойкость композитов без наполнителя и последовательно увеличивается в модельных средах №№ 1, 6, 7, 12, 2, 13, 5, 4, 10, 11, 8; меньше стойкости композитов без наполнителя и последовательно уменьшается в модельных средах №№ 3, 9.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из ТДОСП по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: превышает стойкость композитов без наполнителя и последовательно увеличивается в модельных средах №№ 6, 5, 2, 7, 13, 12, 4, 10, 11, 8; меньше стойкости композитов без наполнителя и последовательно уменьшается в модельных средах №№ 1, 3, 9.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из ВОХП по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: превышает стойкость композитов без наполнителя и последовательно увеличивается в модельных средах №№ 5, 3, 6, 2, 7, 1, 13, 4, 12, 10, 11, 8; меньше стойкости композитов без наполнителя в модельной среде № 9.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из кварцевого песка по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: превышает стойкость композитов без наполнителя и последовательно увеличивается в модельных средах №№ 4, 1, 12, 13, 10, 8, 11; меньше стойкости композитов без наполнителя и последовательно уменьшается в модельных средах №№ 3, 5, 6, 2, 9.

6.4 Стойкость эпоксидных композитов в модельной среде бактерий

В последние годы стала крайне актуальной проблема получения строительных композиционных материалов с высокой коррозионной стойкостью. Различают различные виды коррозии, среди которых наиболее учитываемой является химическая. Наряду с коррозией, вызываемой химическими агрессивными средами,

все более активно прогрессируют процессы биоповреждений, которым подвержены практически все строительные материалы. Биологические повреждения многих строительных материалов и изделий, как правило, обусловлены воздействием продуктов метаболизма микроорганизмов и, в частности, бактерий. На увлажненных или погруженных в жидкость материалах и изделиях, к которым относятся коллекторы, трубопроводы, конструкции подземных сооружений и другие, развиваются бактерии. Наиболее активными коррозионными агентами в этом случае являются тионовые, сульфатредуцирующие и нитрифицирующие бактерии, создающие кислые агрессивные среды. В результате деятельности тионовых и нитрифицирующих бактерий создаются агрессивные коррозионные среды, состоящие из накопленных конечных продуктов их метаболизма – соответственно серной и азотной кислот. В литературе представлена двухступенчатая схема развития бактериальной коррозии. Согласно этой схеме, на начальной стадии биокоррозии первичным коррозионным агентом является H_2S , образуемый главным образом анаэробными сульфатредуцирующими бактериями. При этом pH среды на поверхности материала составляет 11–9. На второй стадии биокоррозии интенсивно развиваются аэробные тионовые бактерии вида *Thiobacillus*, окисляющие сероводород и другие серосодержащие соединения до сульфатов. Биоповреждения бетона, вызванные продуктами метаболизма, как правило, начинаются с поверхности и идут вглубь – так же, как и при погружении бетона в жидкую агрессивную среду. С учетом вышесказанного изучение стойкости полимерных строительных материалов в растворах смеси химических веществ, моделирующих продукты метаболизма, представляет значительный интерес.

При проведении экспериментальных исследований нами были использованы сочетания неорганических кислот малой (до 2 %) концентрации, воздействие которых на полимерные композиты позволяло бы достаточно точно моделировать процессы микробиологической коррозии, происходящей при воздействии продуктов метаболизма микроорганизмов. В качестве предполагаемых агентов химической коррозии, вызванной воздействием продуктов жизнедеятельности бактерий, согласно принятому плану эксперимента были использованы комбинации серной

(H_2SO_4) и азотной (HNO_3) кислот и аммиака (NH_3) с максимальной концентрацией, указанной выше. Образцы были выдержаны в средах в течение 90 суток. План эксперимента, построенный с помощью методов математического планирования, состоит из 13 симметрично расположенных в кубическом факторном пространстве точек наблюдения (опытов). Варьируемыми факторами выбраны: X_1 – концентрация серной кислоты; X_2 – концентрация азотной кислоты; X_3 – концентрация аммиака. Матрица планирования и рабочая матрица приведены в таблице 6.7.

Таблица 6.7 – Матрица планирования и рабочая матрица модельной бактериальной среды

№ опыта	Матрица планирования, характеризующая интервалы варьирования факторов			Рабочая матрица, характеризующая процентное содержание компонентов в водном растворе		
	X_1	X_2	X_3	серной кислоты	азотной кислоты	аммиака
1	0	+1	+1	1	2	2
2	+1	0	+1	2	1	2
3	-1	0	+1	0	1	2
4	0	-1	+1	1	0	2
5	+1	+1	0	2	2	1
6	-1	+1	0	0	2	1
7	0	0	0	1	1	1
8	+1	-1	0	2	0	1
9	-1	-1	0	0	0	1
10	0	+1	-1	1	2	0
11	+1	0	-1	2	1	0
12	-1	0	-1	0	1	0
13	0	-1	-1	1	0	0

В качестве материала для исследования нами использовались составы эпоксидных композитов. При этом рассматривался один ненаполненный и несколько наполненных. В качестве наполнителей применялись портландцемент, хризотил-асбест, а также тонкодисперсные отходы строительного и химического производств (ТДОСП и ВОХП). Оптимизируемыми показателями были приняты изменение массосодержания (ΔG) и коэффициент стойкости по изменению твердости ($K_{ст.т.}$). Результаты эксперимента приведены в таблицах 6.8 и 6.9.

Таблица 6.8 – Зависимость изменения массосодержания эпоксидных композитов различного состава в модельных агрессивных средах

№ опыта	Изменение массосодержания (в %) эпоксидных композитов в зависимости от вида наполнителя					
	без наполнителя	портланд-цемент	серпентинит	ТДОСП	ВОХП	кварцевый песок
1	2	3	4	5	6	7
1	0,378	-0,121	0,659	-0,678	0,758	0,562
2	0,334	-0,666	0,748	1,732	0,493	0,573
3	0,379	-0,883	0,836	-0,721	0,737	0,445
4	1,167	1,336	0,425	1,188	1,385	1,408
5	0,382	0,465	0,598	-0,335	0,463	0,342
6	0,242	-0,222	0,532	-0,168	1,331	0,401
7	0,769	-0,578	0,682	-0,623	0,728	0,675
8	0,513	-0,418	0,721	-0,178	0,599	0,460
9	0,488	0,227	0,389	0,175	3,631	0,643
10	0,649	-1,720	0,759	1,510	1,560	0,325
11	0,513	1,747	0,527	-0,233	0,605	0,926
12	0,482	-0,617	0,560	0	0,156	1,135
13	0,402	1,197	0,950	0	0,845	1,105

Таблица 6.9 – Зависимость изменения коэффициента стойкости по изменению твердости эпоксидных композитов различного состава в модельных агрессивных средах

№ опыта	Коэффициент стойкости, усл.ед.					
	без наполнителя	портланд-цемент	серпентинит	ТДОСП	ВОХП	кварцевый песок
1	1,24	1,32	1,25	1,15	1,07	1,01
2	1,05	1,36	1,40	1,50	1,40	0,91
3	0,85	1,16	1,22	1,00	0,97	0,90
4	0,91	1,14	1,22	0,80	0,99	1,42
5	0,94	1,25	1,39	1,04	1,19	0,96
6	1,17	1,14	1,20	1,00	1,31	0,80
7	1,00	1,01	1,07	1,00	1,20	0,82
8	1,33	1,22	1,34	1,41	1,37	1,05
9	1,82	1,24	1,60	1,20	1,34	1,05
10	0,9	0,86	1,08	0,90	0,94	0,89
11	1,19	1,15	1,41	1,16	1,30	0,78
12	1,00	1,20	1,11	0,97	1,10	1,12
13	0,99	1,19	1,36	0,90	1,16	0,85

После проведения статистической обработки результатов эксперимента получены уравнения регрессии, описывающие зависимости изменения массосодер-

жания (ΔG) и коэффициента твердости на поверхности образцов ($K_{\text{СТ.Т.}}$) эпоксидных композитов от типа наполнителя и состава модельной среды с минеральными кислотами и аммиаком.

Для композитов без наполнителя:

$$\begin{aligned} \Delta G &= 0,770 + 0,030 \cdot X_1 X_2 - 0,020 \cdot X_1 X_3 - 0,260 \cdot X_2 X_3 - 0,095 \cdot X_1^2 X_2 - 0,070 \cdot X_1^2 X_3 + 0,040 \cdot X_1 X_2^2 - \\ &\quad - 0,005 \cdot X_1 X_3^2 + 0,125 \cdot X_2^2 X_3 - 0,135 \cdot X_2 X_3^2 - 0,365 \cdot X_1^2 X_2^2 - 0,345 \cdot X_1^2 X_3^2 - 0,120 \cdot X_2^2 X_3^2 \\ K_{\text{СТ.Т.}} &= 1,000 + 0,041 X_1 + 0,100 X_2 + 0,004 X_3 + 0,164 X_1^2 + 0,065 X_1 X_2 + 0,003 X_1 X_3 + 0,151 X_2^2 + \\ &\quad + 0,105 X_2 X_3 - 0,141 X_3^2 \end{aligned}$$

Для композитов, наполненных портландцементом:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -0,580 + 0,335 \cdot X_1 X_2 - 0,540 \cdot X_1 X_3 + 0,365 \cdot X_2 X_3 + 0,110 \cdot X_1^2 X_2 - 0,670 \cdot X_1^2 X_3 + 0,010 \cdot X_1 X_2^2 + \\ &\quad + 0,645 \cdot X_1 X_3^2 + 0,435 \cdot X_2^2 X_3 - 1,095 \cdot X_2 X_3^2 + 0,595 \cdot X_1^2 X_2^2 + 0,475 \cdot X_1^2 X_3^2 + 0,755 \cdot X_2^2 X_3^2 \\ K_{\text{СТ.Т.}} &= 1,010 - 0,030 X_1 + 0,027 X_2 - \\ &\quad - 0,072 X_3 + 0,146 X_1^2 + 0,033 X_1 X_2 + 0,063 X_1 X_3 + 0,056 X_2^2 + 0,128 X_2 X_3 + 0,061 X_3^2 \end{aligned}$$

Для композитов, наполненных серпентинитом:

$$\begin{aligned} \Delta G &= 0,680 - 0,065 \cdot X_1 X_2 - 0,015 \cdot X_1 X_3 + 0,107 \cdot X_2 X_3 + 0,005 \cdot X_1^2 X_2 + 0,125 \cdot X_1^2 X_3 + 0,100 \cdot X_1 X_2^2 - \\ &\quad - 0,030 \cdot X_1 X_3^2 - 0,158 \cdot X_2^2 X_3 + 0,013 \cdot X_2 X_3^2 - 0,120 \cdot X_1^2 X_2^2 - 0,010 \cdot X_1^2 X_3^2 + 0,017 \cdot X_2^2 X_3^2 \\ K_{\text{СТ.Т.}} &= 1,070 - 0,051 X_1 + 0,075 X_2 - 0,016 X_3 + 0,185 X_1^2 + 0,112 X_1 X_2 - \\ &\quad - 0,030 X_1 X_3 + 0,127 X_2^2 + 0,078 X_2 X_3 + 0,030 X_3^2 \end{aligned}$$

Для композитов, наполненных ТДОСП:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -0,620 + 0,048 \cdot X_1 X_2 + 0,670 \cdot X_1 X_3 - 0,505 \cdot X_2 X_3 - 0,128 \cdot X_1^2 X_2 + 0,310 \cdot X_1^2 X_3 - 0,133 \cdot X_1 X_2^2 + \\ &\quad + 0,555 \cdot X_1 X_3^2 + 0,090 \cdot X_2^2 X_3 + 0,250 \cdot X_2 X_3^2 + 0,493 \cdot X_1^2 X_2^2 + 0,815 \cdot X_1^2 X_3^2 + 1,465 \cdot X_2^2 X_3^2 \\ K_{\text{СТ.Т.}} &= 1,000 - 0,117 X_1 + 0,028 X_2 - 0,065 X_3 + 0,191 X_1^2 - 0,042 X_1 X_2 + 0,078 X_1 X_3 - \\ &\quad - 0,029 X_2^2 + 0,087 X_2 X_3 - 0,034 X_3^2 \end{aligned}$$

Для композитов, наполненных ВОХП:

$$\begin{aligned} \Delta G &= 0,730 + 0,540 \cdot X_1 X_2 - 0,175 \cdot X_1 X_3 - 0,335 \cdot X_2 X_3 - 0,610 \cdot X_1^2 X_2 + 0,115 \cdot X_1^2 X_3 - 0,975 \cdot X_1 X_2^2 + \\ &\quad + 0,050 \cdot X_1 X_3^2 - 0,065 \cdot X_2^2 X_3 + 0,025 \cdot X_2 X_3^2 + 0,775 \cdot X_1^2 X_2^2 - 0,230 \cdot X_1^2 X_3^2 + 0,405 \cdot X_2^2 X_3^2 \\ K_{\text{СТ.Т.}} &= 1,200 - 0,067 X_1 + 0,044 X_2 + 0,009 X_3 + 0,127 X_1^2 - 0,038 X_1 X_2 + 0,057 X_1 X_3 - \\ &\quad - 0,025 X_2^2 + 0,075 X_2 X_3 - 0,135 X_3^2 \end{aligned}$$

Для композитов, наполненных песком:

$$\begin{aligned} \Delta G &= 0,670 + 0,030 \cdot X_1 X_2 + 0,080 \cdot X_1 X_3 - 0,015 \cdot X_2 X_3 - 0,090 \cdot X_1^2 X_2 - 0,260 \cdot X_1^2 X_3 - 0,060 \cdot X_1 X_2^2 - \\ &\quad - 0,020 \cdot X_1 X_3^2 + 0,135 \cdot X_2^2 X_3 - 0,405 \cdot X_2 X_3^2 - 0,210 \cdot X_1^2 X_2^2 + 0,100 \cdot X_1^2 X_3^2 + 0,175 \cdot X_2^2 X_3^2 \\ K_{\text{СТ.Т.}} &= 0,820 + 0,021 X_1 + 0,089 X_2 - 0,075 X_3 + 0,015 X_1^2 + 0,040 X_1 X_2 + 0,088 X_1 X_3 + 0,130 X_2^2 - \\ &\quad - 0,112 X_2 X_3 + 0,092 X_3^2 \end{aligned}$$

Графические зависимости изменения массосодержания ненаполненных и наполненных эпоксидных композитов в агрессивных средах, моделирующих воздействие бактериальной среды, приведены на рисунках 6.7–6.12. В зависимости от концентрации предполагаемых агентов химической коррозии, вызванной воздействием продуктов жизнедеятельности бактерий, можно сделать вывод о целесообразности правильного выбора наполнителя для эксплуатации в различных агрессивных средах.

Таким образом, с помощью методов планирования эксперимента изучено влияние вида наполнителя и состава модельной агрессивной среды на основе минеральных кислот и аммиака на массосодержание эпоксидных композитов. Установлены оптимальные виды наполнения, использование которых приводит к повышению стойкости эпоксидных композитов к воздействию агрессивных сред, моделирующих продукты жизнедеятельности микроорганизмов.

На основе анализа результатов таблиц 6.8, 6.9 и рисунков 6.7–6.9, показывающих изменение массосодержания исследованных составов в агрессивной среде, моделирующей воздействие бактериальной среды, проведем сравнение стойкости наполненных составов со стойкостью ненаполненных.

- Для эпоксидных композитов без наполнителя наиболее высокая стойкость отмечена в модельной среде № 6; наименее высокая стойкость – в модельной среде № 4. В остальных средах величина стойкости принимает промежуточные значения.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из портландцемента по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: последовательно уменьшается в модельных средах №№ 4, 13, 11; выше в модельной среде № 9; существенно не изменяется в модельной среде № 5; в модельных средах №№ 1, 2, 3, 6, 7, 8, 10, 12 уменьшение стойкости связано с потерей массы.

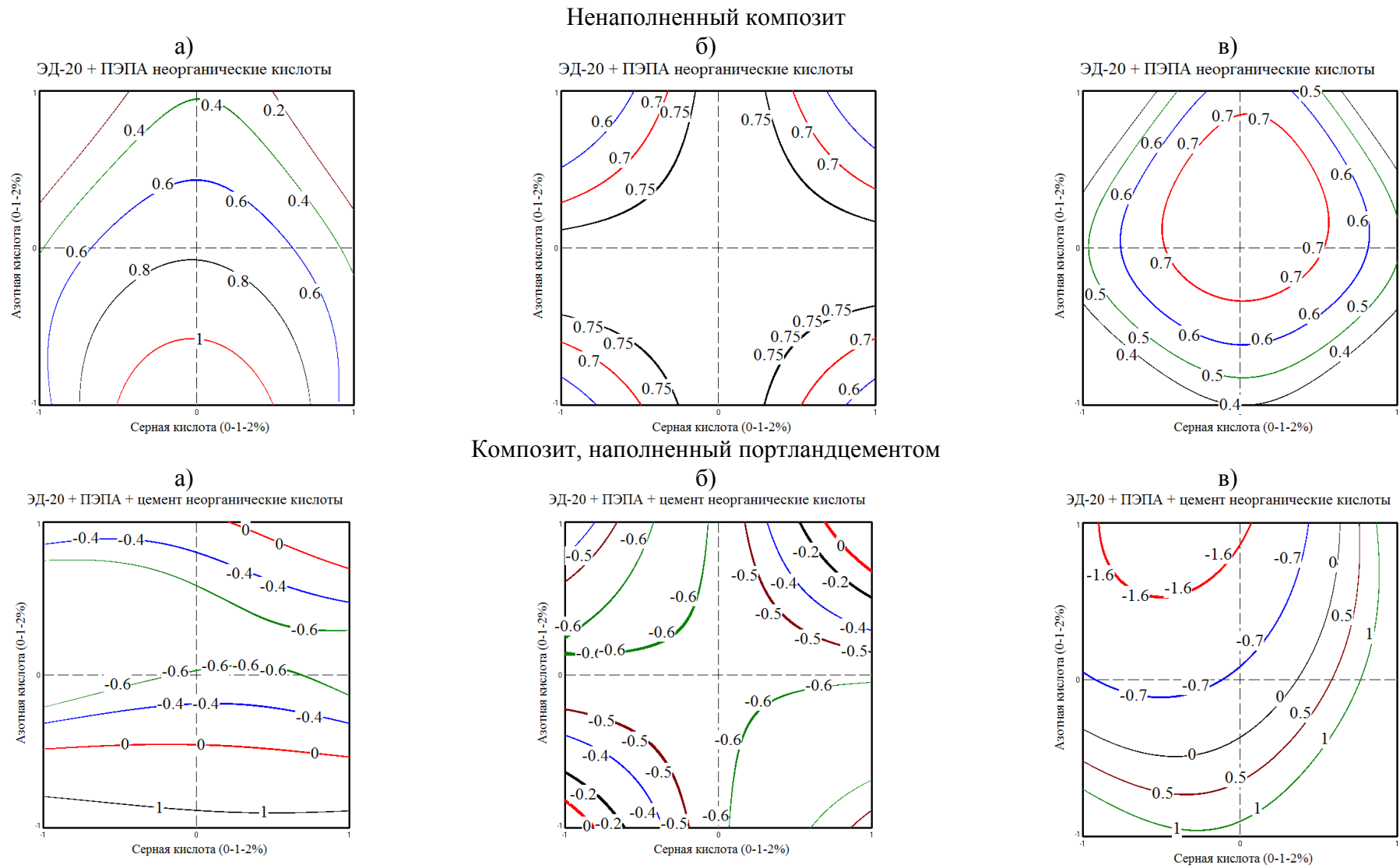
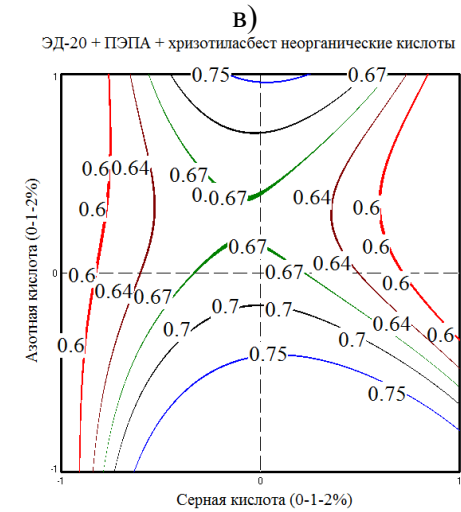
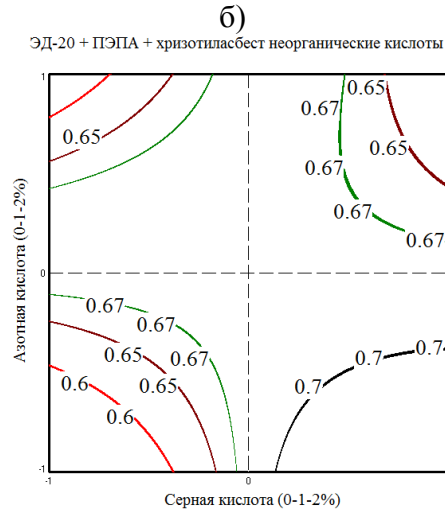
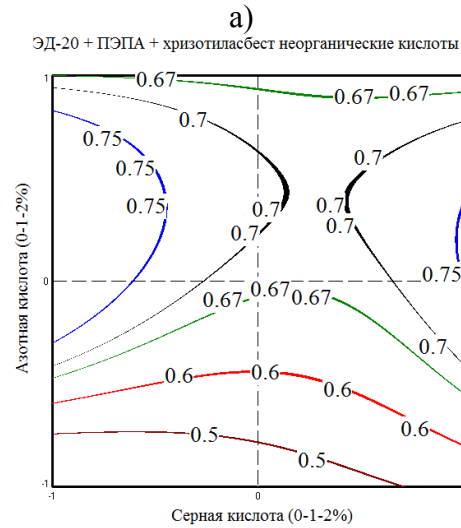


Рисунок 6.7 – Изменение массосодержания образцов эпоксидных композитов после экспозиции в модельных средах с различной концентрацией аммиака, серной и азотной кислот: а) модель при 5%-й концентрации аммиака ($X_3 = +1$); б) модель при 2,5%-й концентрации аммиака ($X_3 = 0$); в) модель при 0%-й концентрации аммиака ($X_3 = -1$)

Композит, наполненный серпентинитом



Композит, наполненный кварцевым песком

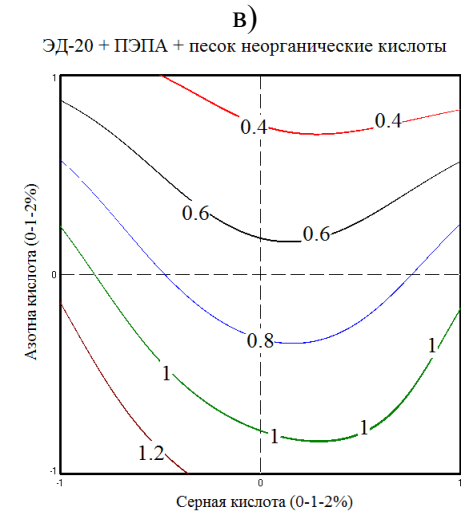
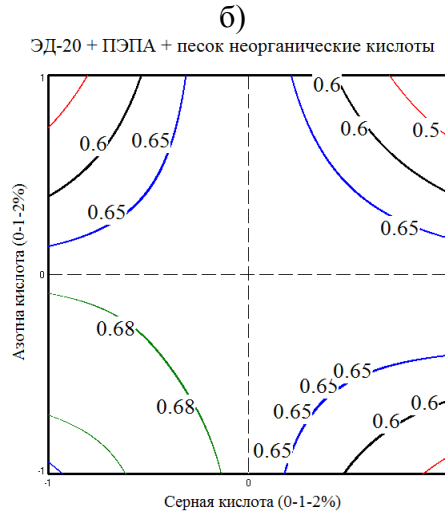
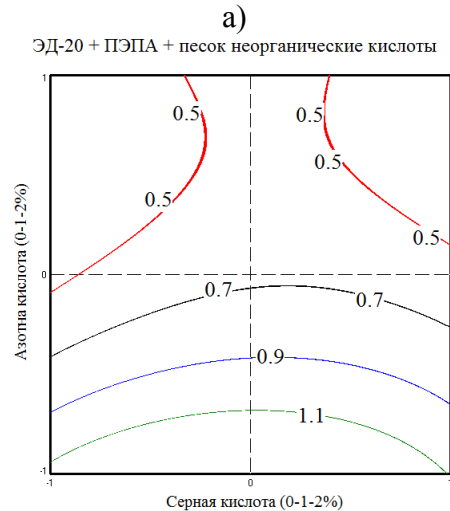
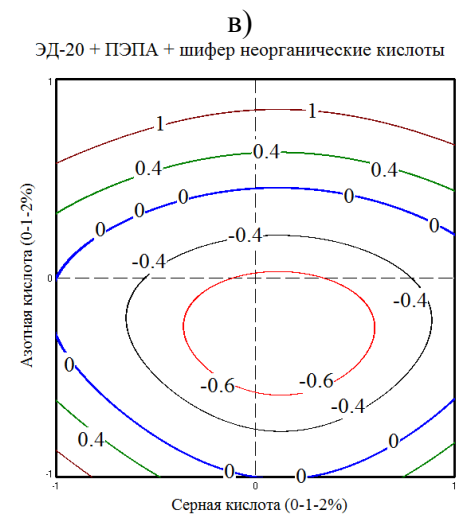
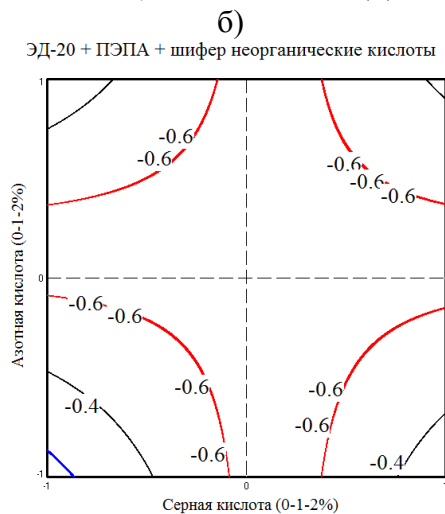
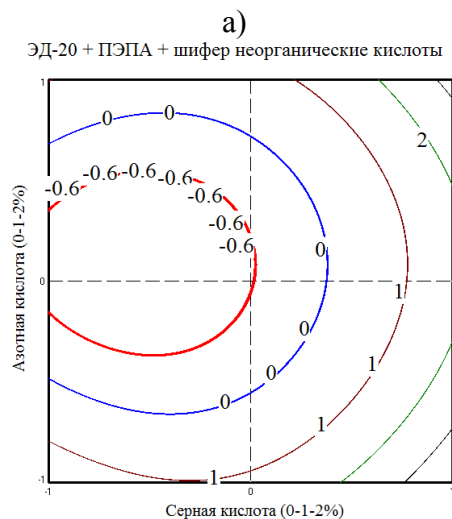


Рисунок 6.8 – Изменение массосодержания образцов эпоксидных композитов после экспозиции в модельных средах с различной концентрацией аммиака, серной и азотной кислот: а) модель при 5%-й концентрации аммиака ($X_3 = +1$); б) модель при 2,5%-й концентрации аммиака ($X_3 = 0$); в) модель при 0%-й концентрации аммиака ($X_3 = -1$)

Композит, наполненный ТДОСП



Композит, наполненный ВОХП

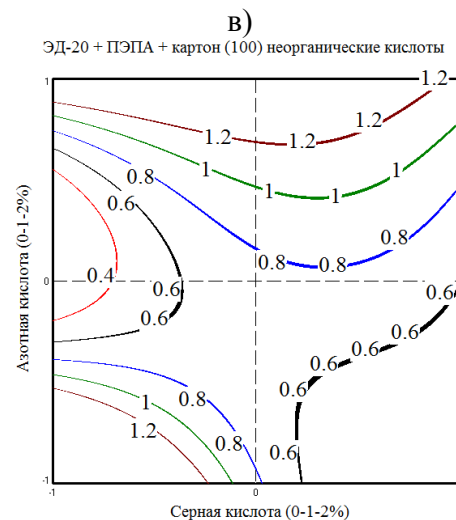
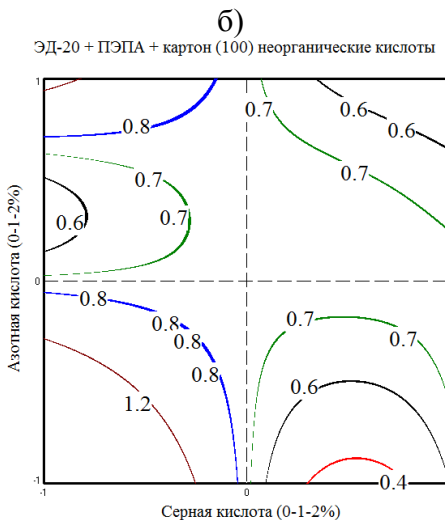
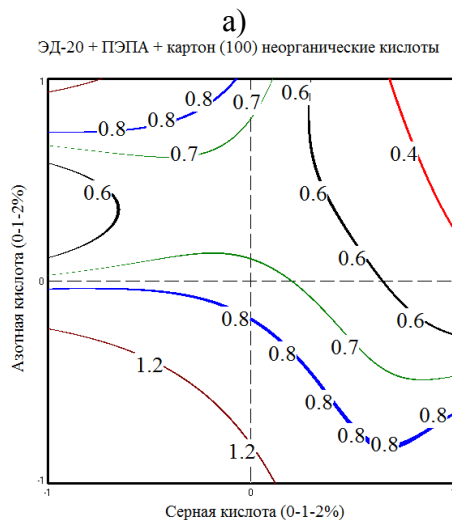
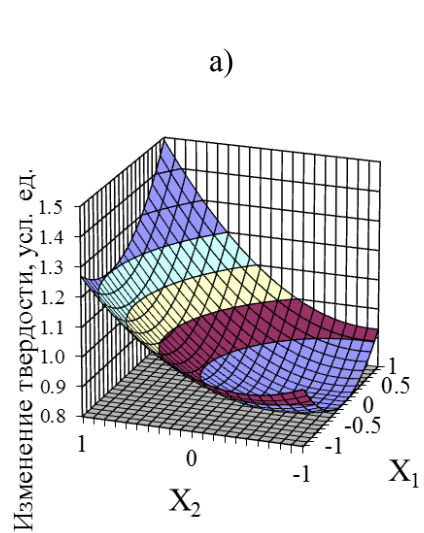
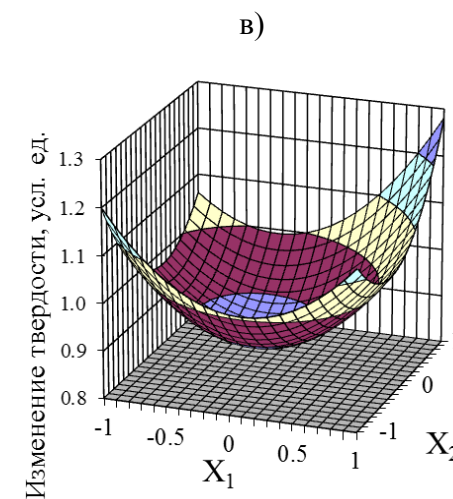
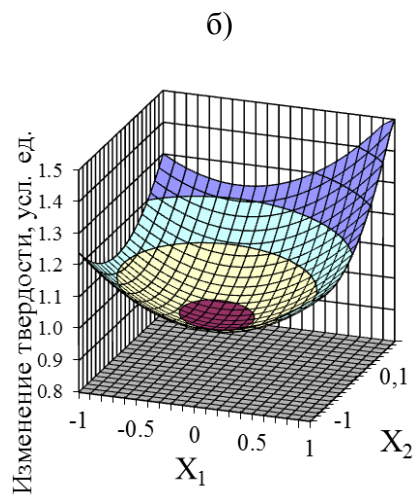


Рисунок 6.9 – Изменение массосодержания образцов эпоксидных композитов после экспозиции в модельных средах с различной концентрацией аммиака, серной и азотной кислот: а) модель при 5%-й концентрации аммиака ($X_3 = +1$); б) модель при 2,5%-й концентрации аммиака ($X_3 = 0$); в) модель при 0%-й концентрации аммиака ($X_3 = -1$)



Ненаполненный композит



Композит, наполненный портландцементом

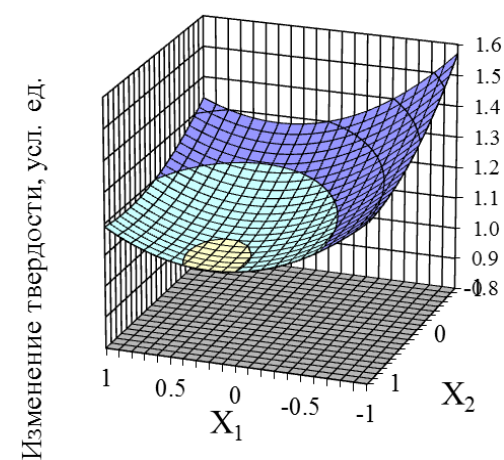
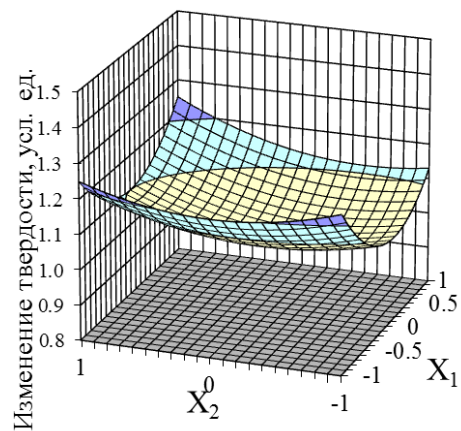
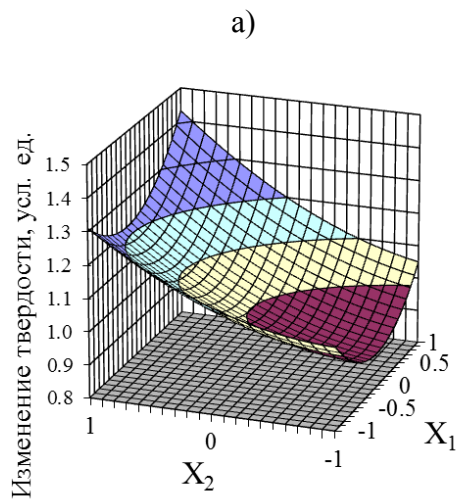
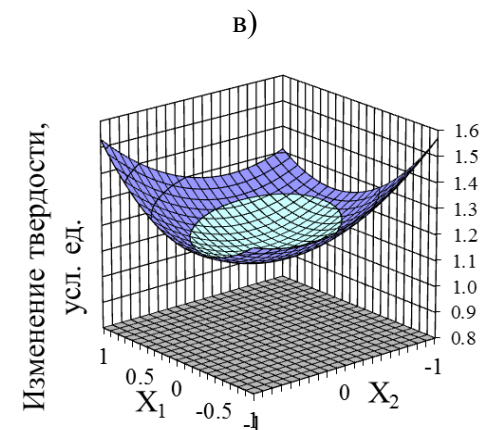
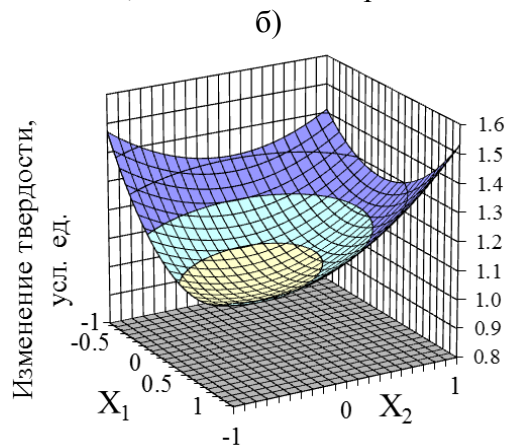
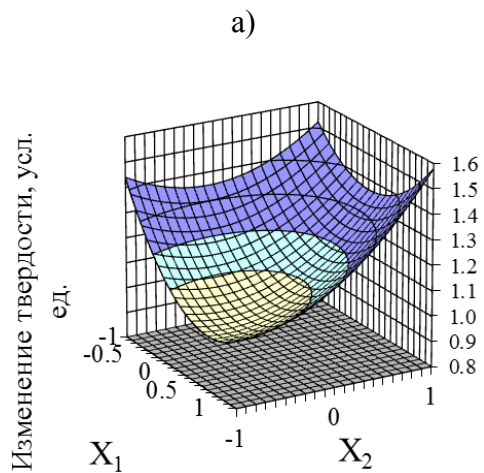


Рисунок 6.10 – Изменение коэффициента стойкости в зависимости от изменения твердости образцов эпоксидных композитов после экспозиции в модельных средах с различной концентрацией аммиака, серной и азотной кислот: а) модель при 5%-й концентрации аммиака ($X_3 = +1$); б) модель при 2,5%-й концентрации аммиака ($X_3 = 0$); в) модель при 0%-й концентрации аммиака ($X_3 = -1$)

Композит, наполненный серпентинитом



Композит, наполненный кварцевым песком

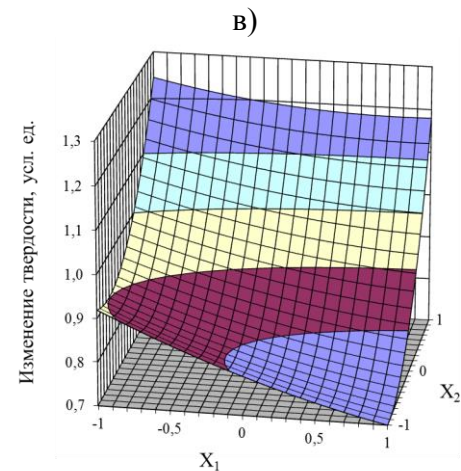
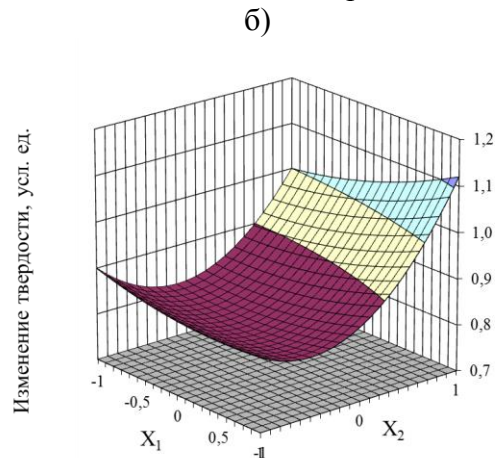
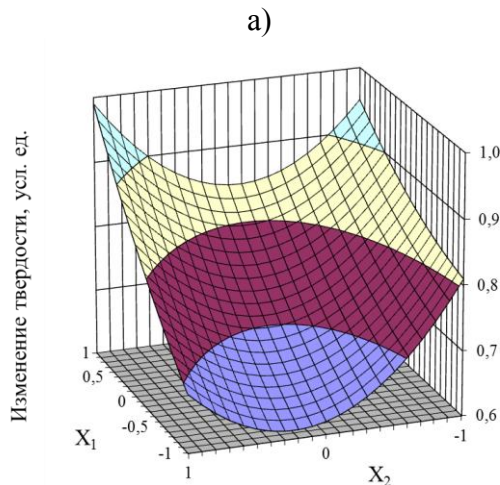


Рисунок 6.11 – Изменение коэффициента стойкости в зависимости от изменения твердости образцов эпоксидных композитов после экспозиции в модельных средах с различной концентрацией аммиака, серной и азотной кислот: а) модель при 5%-й концентрации аммиака ($X_3 = +1$); б) модель при 2,5%-й концентрации аммиака ($X_3 = 0$); в) модель при 0%-й концентрации аммиака ($X_3 = -1$)

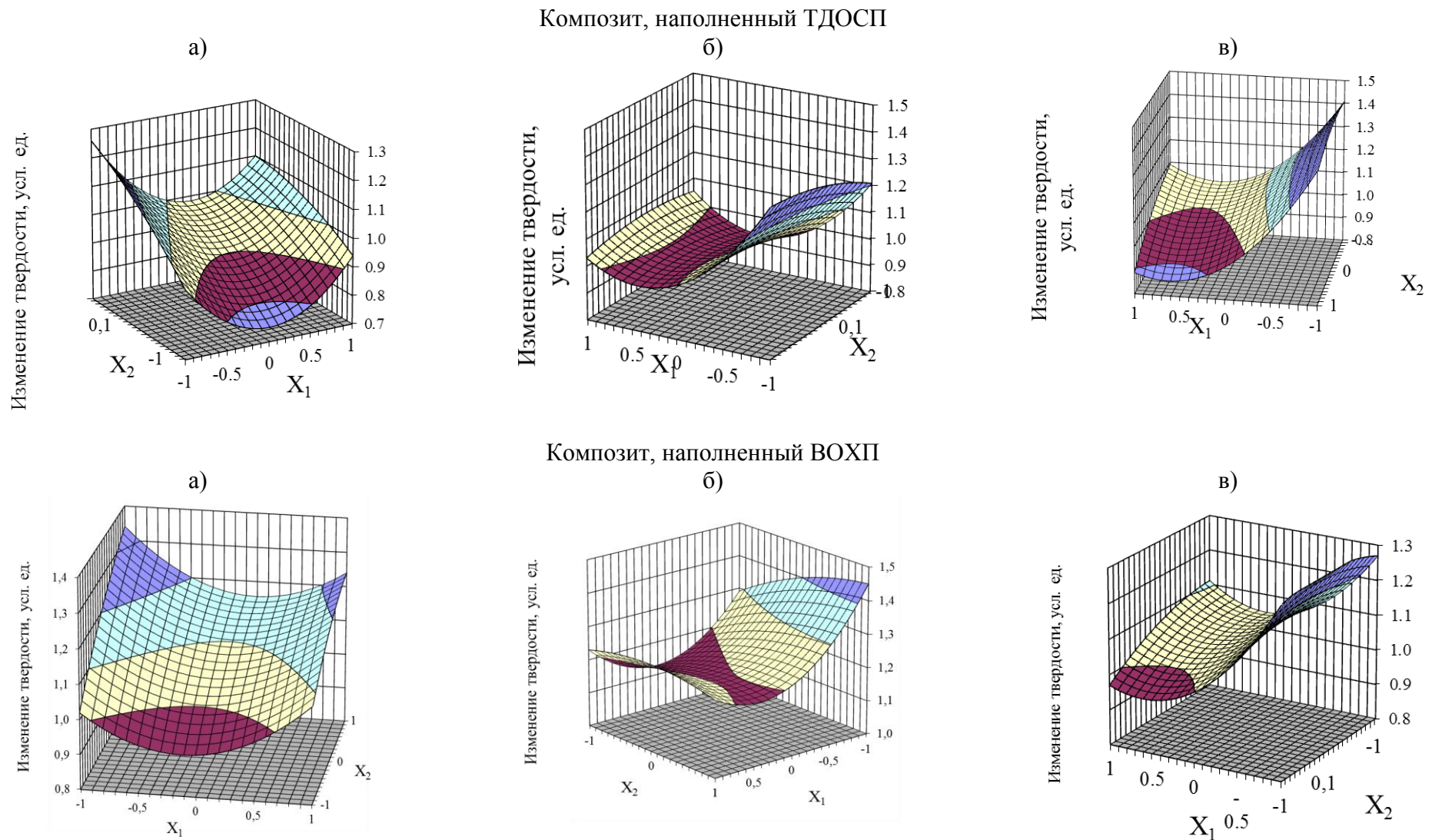


Рисунок 6.12 – Изменение коэффициента стойкости в зависимости от изменения твердости образцов эпоксидных композитов после экспозиции в модельных средах с различной концентрацией аммиака, серной и азотной кислот: а) модель при 5%-й концентрации аммиака ($X_3 = +1$); б) модель при 2,5%-й концентрации аммиака ($X_3 = 0$); в) модель при 0%-й концентрации аммиака ($X_3 = -1$)

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из серпентинита по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: последовательно уменьшается в модельных средах №№ 12, 10, 8, 5, 1, 6, 2, 3, 13; последовательно увеличивается в модельных средах №№ 7, 9, 4; существенно не изменяется в модельной среде № 11.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из ТДОСП по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: последовательно уменьшается в модельных средах №№ 10, 2; последовательно увеличивается в модельных средах №№ 9, 13, 12; существенно не изменяется в модельной среде № 4; в модельных средах № № 1, 3, 5, 6, 7, 8, 11 уменьшение стойкости связано с потерей массы.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из ВОХП по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: последовательно уменьшается в модельных средах №№ 5, 8, 11, 2, 4, 3, 1, 13, 10, 6, 9; выше в модельной среде № 12; существенно не изменяется в модельной среде № 7.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из кварцевого песка по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: последовательно уменьшается в модельных средах №№ 3, 9, 6, 1, 2, 4, 11, 12, 13; последовательно увеличивается в модельных средах №№ 5, 8, 7, 10.

По аналогии, на основе анализа результатов, представленных в таблицах 6.8, 6.9 и на рисунках 6.10–6.12, показывающих изменение коэффициента стойкости исследованных составов в агрессивной среде, моделирующей воздействие бактериальной среды, проведем сравнение стойкости наполненных составов со стойкостью ненаполненных.

- Для эпоксидных композитов без наполнителя стойкость последовательно увеличивается в модельных средах №№ 3, 10, 4, 5, 13, 7, 12, 2, 6, 11, 1, 8, 9. Минимальное значение коэффициента стойкости – 0,85 для среды № 3, максимальное значение – 1,82 для среды № 9.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из портландцемента по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: превышает стойкость композитов без наполнителя и последовательно увеличивается в модельных средах №№ 7, 1, 13, 12, 4, 5, 3, 2; меньше стойкости композитов без наполнителя и последовательно уменьшается в модельных средах №№ 6, 10, 11, 8, 9.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из серпентинита по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: превышает стойкость композитов без наполнителя и последовательно увеличивается в модельных средах №№ 8, 1, 6, 7, 12, 10, 11, 4, 2, 13, 3, 5; меньше стойкости композитов без наполнителя в модельной среде № 9.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из ТДОСП по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: превышает стойкость композитов без наполнителя и последовательно увеличивается в модельных средах №№ 8, 5, 3, 2; меньше стойкости композитов без наполнителя и последовательно уменьшается в модельных средах №№ 11 и 12, 1, 13, 4, 6, 9; не изменяется в модельных средах №№ 7 и 10.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из ВОХП по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: превышает стойкость композитов без наполнителя и последовательно увеличивается в модельных средах №№ 10, 8, 4, 12, 11, 3, 6, 13, 7, 5, 2; меньше стойкости композитов без наполнителя и последовательно уменьшается в модельных средах №№ 1 и 9.

- Для эпоксидных композитов с наполнителем из кварцевого песка по сравнению с эпоксидными композитами без наполнителя стойкость изменяется следующим образом: превышает стойкость композитов без наполнителя и последовательно увеличивается в модельных средах №№ 5, 3, 12, 4; меньше стойкости композитов без наполнителя и последовательно уменьшается в модельных средах №№ 10, 2, 13, 7, 1, 8, 6, 11, 9.

6.5 Выводы по главе 6

1. 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.

2. Проведен сравнительный анализ видового разнообразия микромицетов в зависимости от условий экспонирования.

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

4. 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.

5. Обоснован состав модельной среды для оценки стойкости эпоксидных полимербетонов 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 массосодержа-

ния и стойкости композитов при выдерживании в среде от процентного содержания кислот и перекиси водорода в водном растворе агрессивной среды.

7 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ОПЫТНОЕ ВНЕДРЕНИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

7.1 Исследование вязкости модифицированного эпоксидного связующего

Одной из первостепенных задач при подборе составов материалов является улучшение пластично-вязких свойств полимерных связующих путем их модификации [158, 206]. Эта задача еще более важное значение приобретает для высоконаполненных эпоксидных композитов, так как эпоксидная смола марки ЭД-20 представляет собой низковязкую жидкость со значением динамической вязкости (12–25) Па·с при температуре 20 °С.

Содержание наполнителя в полимерных композитах может составлять до 50–90 % и выше. С увеличением содержания наполнителя уменьшается текучесть полимерных материалов. Столь высокая вязкость связующего при высокой степени наполнения создает определенные трудности при приготовлении и формовании смесей. В связи с этим количество наполнителя должно ограничиваться технологическими затруднениями при использовании высоковязких смесей. Другим способом снижения вязкости полимерных композиций является введение пластифицирующих добавок, которые улучшают технологические свойства и расширяют интервал высокоэластичного состояния полимерных материалов. Осуществлялась модификация эпоксидной смолы кремнийорганическим лаком КО-922 в присутствии асбестосодержащих модификаторов. Результаты исследований приведены на рисунке 7.1.

Анализ экспериментальных данных показывает, что КО-922 оказывает пластифицирующее действие на ПКМ. Зависимость носит ярко выраженный характер. Снижение динамической вязкости составов при максимальных концентрациях данной добавки составляет от 48 до 61 %. Полученные (см. рисунок 7.1) закономерности объясняются, исходя из современного представления о строении полимеров [158]. Эпоксидные полимеры обладают статической

клубкообразной конформацией с сильным переплетением цепей на молекулярном уровне. При введении в смолу небольшого количества КО-922 снижаются силы трения между клубками и отдельными молекулами эпоксидного олигомера, что приводит к резкому снижению динамической вязкости. При дальнейшем увеличении концентрации КО-922 происходит образование агрегатов из эпоксидных олигомеров и добавки. При этом замедляется нарастание пластичности эпоксидной смолы. Дальнейшее увеличение концентрации кремнийорганической жидкости в связующем приводит к эффективной межпачечной пластификации, что сопровождается дальнейшим снижением динамической вязкости системы. Необходимо отметить, что при условии равенства показателя степени наполнения для всех составов (в данном случае равном П/Н = 1/10) определяющее влияние на подвижность смеси оказывает удельная поверхность наполнителя, которая составляет: для ТДОСП – 5100 см²/г, для ВОХП – 4000 см²/г, для серпентина – 4400 см²/г.

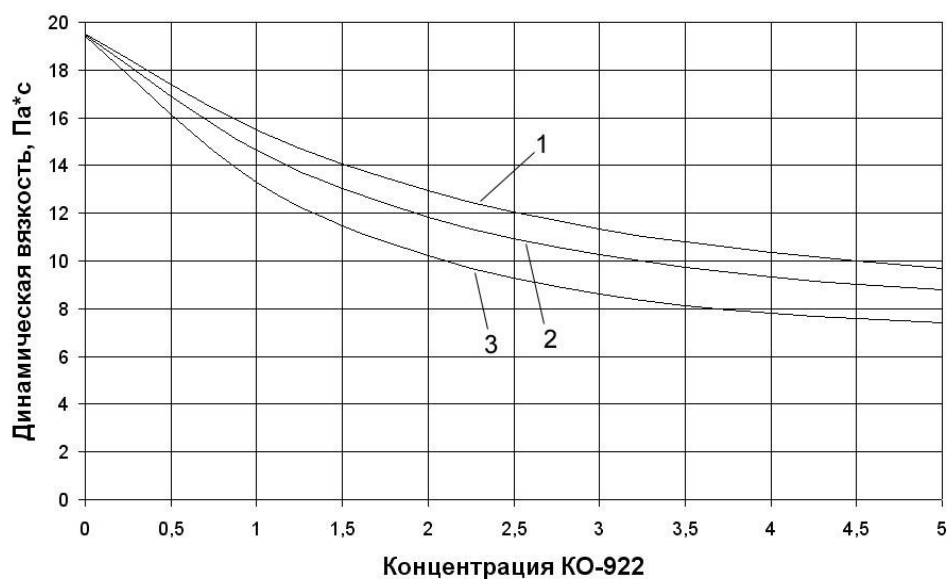


Рисунок 7.1 – Зависимость показателя динамической вязкости от содержания КО-922:

1 – состав на основе ВОХП, 2 – состав на основе серпентина, 3 – состав на основе ТДОСП

Оптимальная концентрация КО-922 способствует образованию дополнительных поперечных связей в полимерной матрице [158]. В то же время добавка КО-922 способствует физико-механическому взаимодействию на границе раздела фаз, что в конечном итоге, приводит к ускорению отверждения

связующего и улучшению физико-механических свойств. Пластифицирующий эффект от введения максимальных концентраций КОЖ объясняется тем, что они оказывают разрушающее действие на крупные надмолекулярные образования в эпоксидной матрице, что приводит к образованию более мелких кластеров за счет снижения энергетического потенциала на его поверхности [158]. Кроме того, модификация эпоксидной смолы КОЖ позволяет либо снизить расход дорогого полимерного связующего, либо увеличить степень наполнения композитов. Последнее является необходимым условием для создания материалов с улучшенными показателями стойкости как к химической, так и к биологической коррозии.

7.2 Исследование смачивания наполнителей полимерным связующим

Необходимым условием для получения монолитного материала с высокими физико-механическими показателями является хорошее смачивание поверхности наполнителя полимерным связующим.

Минеральные материалы, применяемые в качестве наполнителей и заполнителей в ПКМ, обладают высокими поверхностными энергиями и смачиваются почти всеми жидкостями, в том числе и низковязкими ньютоновскими, к которым принадлежат эпоксидные смолы.

Поверхность наполнителя хорошо смачивается связующим, если силы взаимодействия на границе раздела фаз преобладают над силами межмолекулярного взаимодействия в полимерной матрице [158]. С целью улучшения условий смачивания осуществляют введение в связующее ПАВ или обрабатывают специальными веществами поверхность наполнителя.

Мерой смачивания тела жидкостью является краевой угол Θ , который определяется из уравнения, подчиняющегося равенству Юнга [158]:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}, \quad (7.1)$$

где σ_{mz} – поверхностное натяжение на границе «твердое тело-газ»; $\sigma_{жз}$ – поверхностное натяжение на границе «жидкость-газ»; $\sigma_{тж}$ – поверхностное натяжение на границе «твердое тело-жидкость»; Θ – краевой угол смачивания.

Из формулы (7.1) следует, что если $\sigma_{mz} < \sigma_{тж}$, то $\cos \Theta < 0$ и жидкость не смачивает поверхность тела, т.е. $\Theta > 90^\circ$. Если же $\sigma_{mz} > \sigma_{тж}$, то угол смачивания $\Theta < 90^\circ$, т.е. происходит частичное смачивание. Полное же смачивание жидкостью поверхности твердого тела (или растекание) будет происходить при $\Theta = 0$, т.е. когда краевой угол не будет образовываться. В этом случае $\sigma_{mz} > \sigma_{тж} > \sigma_{жз}$.

Кроме того, смачивание будет зависеть от микрорельефа поверхности тела. Угол смачивания на реальной твердой поверхности Θ_0 будет определяться из соотношения Венцеля – Дерягина:

$$\cos \Theta_0 = K_{ш} \cdot \cos \Theta, \quad (7.2)$$

где $K_{ш}$ – коэффициент шероховатости поверхности, равный отношению истинной площади поверхности к кажущейся, почти всегда выше 1.

Уменьшение свободной поверхностной энергии $\Delta\sigma$ при растекании, как следует из уравнения Юнга, подчиняется уравнению [42, 43]

$$\Delta\sigma = \sigma_{жз} (\cos \Theta - 1). \quad (7.3)$$

С учетом формулы (7.2) получим:

$$\Delta\sigma = \sigma_{жз} (K_{ш} \cdot \cos \Theta - 1). \quad (7.4)$$

Как видно из формулы (7.4), при увеличении шероховатости плохо смачиваемых поверхностей (угол Θ которых незначительно меньше 90°) можно добиться растекания жидкости по поверхности твердого тела.

Для лиофобных поверхностей ($\Theta > 90^\circ$) увеличение шероховатости приводит к обратному эффекту, т.к. возрастает абсолютное значение отрицательной величины в выражении (7.4).

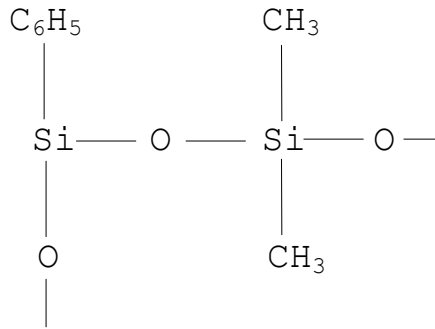
Установление равновесного значения краевого угла замедляется за счет явления гистерезиса, которое выражается в разности значений краевого угла при натекании (Θ_n) и оттекании (Θ_o) жидкости, при этом всегда $\Theta_n \geq \Theta_o$ [42].

В работе [158] отмечается, что на гистерезис смачивания оказывает влияние шероховатость, загрязнение поверхности тела, адсорбционное взаимодействие между телом и смачивающей жидкостью, наличие в жидкости пузырьков воздуха и других включений.

Была поставлена задача исследовать процессы смачивания полимерным связующим различных видов наполнителя – как отходов химического и строительного производств, так и природного асбестосодержащего материала. Связующее – эпоксидная смола марки ЭД-20, относящаяся к классу диановых смол (ГОСТ 10587-84), представляет собой продукт конденсации эпихлоргидрина с дифенилолпропаном в щелочной среде [134, 136]. Она содержит в своей цепи реакционную эпоксидную группу, которая вступает во взаимодействие с аминами, ангидридами кислот, образуя неплавкие и нерастворимые трёхмерные соединения сетчатой структуры. Эпоксидная смола марки ЭД-20 представляет собой вязкую жидкость желтого цвета с плотностью 1160–1170 кг/м³, растворимую в толуоле, ксилоле, кетонах; стойкую в воде, растворах солей, кислот и щелочей.

Смачивание поверхности наполнителей полимерными связующими затрудняется также вследствие разветвленности полимерных цепей. Поэтому для улучшения ориентации молекул полимера на границе раздела фаз, а также для снижения внутренней энергии связующего ($\sigma_{жс}$) осуществляют пластификацию за счет введения ПАВ [148]. Определение краевого угла смачивания производилось при помощи метода «неподвижной капли» на приборе для измерения краевого угла смачивания АСАМ-NSC.

Пластификация эпоксидной смолы ЭД-20 осуществлялась за счет введения кремнийорганического электроизоляционного лака КО-922. Кремнийорганические лаки (КО) принадлежат к полиорганосилоксанам с углеводородными обрамляющими группами. Структурная формула полидиметилфенилсилоксана [158]:



Данные лаки устойчивы к действию кислот и щелочей. Полиметилфенилсилоксаны сохраняют эластичные свойства при 180 °С в течение 200 часов, а при 220 °С – 150 часов. Высокая термостойкость этих полимеров сочетается с хорошей хладостойкостью (до 60–95 °С). Основные свойства кремнийорганического лака приведены в главе 2.

Зависимость краевого угла смачивания поверхности различных видов наполнителя от вида и концентрации КО-922 приведена на рисунке 7.2.

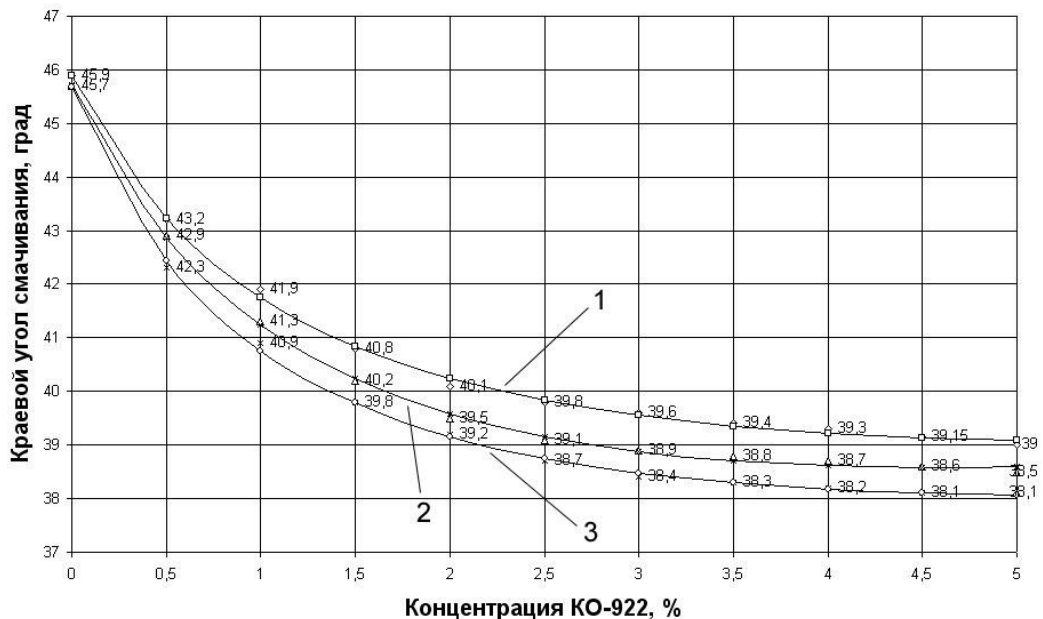


Рисунок 7.2 – Зависимость краевого угла смачивания от концентрации КО-922 для различных видов асбестосодержащих наполнителей: 1 – на основе ТДОСП, 2 – на основе ВОХП, 3 – на основе серпентина

Как видно из результатов исследования, добавка КО-922, введенная в эпоксицидную смолу, увеличивает смачиваемость наполнителя на 15–20 %. Наиболее эффективной для КО-922 является концентрация, равная 0,1–3,0 %.

Улучшение смачивания асбестосодержащих наполнителей эпоксидной смолой, модифицированной кремнийорганической добавкой КО-922, объясняется следующими причинами.

Добавка, введенная в эпоксидную смолу, снижает внутреннюю энергию связующего, что является, согласно равенству 7.1, необходимым условием смачивания. Кроме того, КО-922 способствует снижению вязкости эпоксидной смолы за счет взаимодействия с отдельными цепями и звеньями макромолекул.

При увеличении концентрации ПАВ в олигомере это взаимодействие усиливается, что сопровождается большим пластифицирующим эффектом и, как следствие, улучшением смачиваемости наполнителя.

За счет введения ПАВ в ЭД-20 усиливается также адсорбционное взаимодействие вследствие поверхностной диффузии и миграции молекул модифицированного эпоксидного олигомера. Это увеличивает число контактов на границе «эпоксидная смола-наполнитель».

7.3 Изучение влияния степени наполнения и ПАВ на реологические свойства эпоксидных композиций

Для получения ЭК с максимально плотной структурой требуется обеспечение таких технологических факторов, как определенная подвижность и удобоукладываемость смесей при данном способе формования. Эти факторы, в свою очередь, зависят от многих причин: вязкости связующего, дисперсности наполнителя, степени наполнения, температуры компонентов при смешивании, способа уплотнения и др. [158].

Настоящий раздел посвящен описанию реологических свойств полимеррастворов, модифицированных волокнами асбеста.

Важнейшим фактором, влияющим на многие свойства в ПКМ, в том числе и реологические, является степень наполнения [158].

Влияние степени наполнения на кинетику нарастания предельного напряжения сдвига полимеррастворных смесей изучалось по следующей методике.

Предельное напряжение сдвига ЭК определяли на коническом пластометре КП-3. Данный метод основан на внедрении индентора (конуса) в упруго-пластично-вязкую среду и состоит в изменении кинетики погружения конуса под действием постоянной нагрузки P . В момент достижения конусом равновесия в полимеррастворной смеси напряжение сдвига τ становится равным пределу текучести τ_0 и может быть определено по формуле

$$\tau = \tau_0 = \frac{P \cdot \cos \alpha / 2}{A}, \quad (7.5)$$

где $P \cdot \cos \alpha / 2$ – проектная нагрузка на боковую поверхность конуса; A – площадь соприкосновения конуса со смесью по боковой поверхности, м^2 ; α – угол при вершине осевого конуса.

Если учесть зависимость A от глубины погружения конуса h и α , то предел текучести τ_0 определится по формуле:

$$\tau_0 = \frac{1}{\pi} \cdot \cos^2 \frac{\alpha}{2} \cdot \text{ctg} \frac{\alpha}{2} \cdot \frac{P}{h^2} = K_\alpha \cdot \frac{P}{h^2}, \quad (7.6)$$

где $K_\alpha = 1/\pi \cdot \cos^2 \alpha/2 \cdot \text{ctg} \alpha/2$ – коэффициент, зависящий от угла α . При $\alpha = 30^\circ$ – $K_\alpha = 0,959$, при $\alpha = 45^\circ$ – $K_\alpha = 0,416$, при $\alpha = 60^\circ$ – $K_\alpha = 0,214$.

Результаты исследований приведены на рисунках 7.3–7.5.

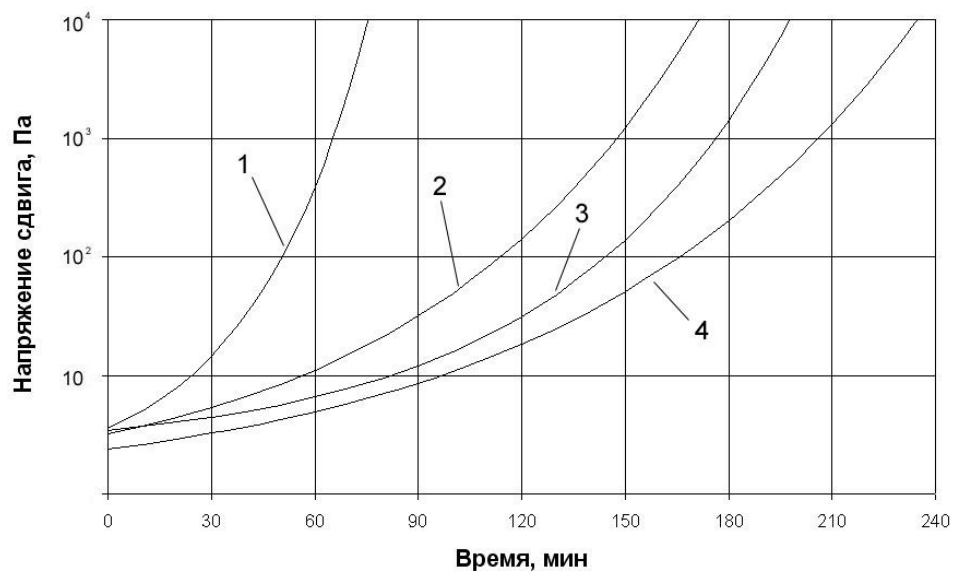


Рисунок 7.3 – Зависимость предельного напряжения сдвига композиций на основе ТДОСП от степени наполнения: 1 – П/Н = 1/1; 2 – П/Н = 1/5; 3 – П/Н = 1/10; 4 – П/Н = 1/15

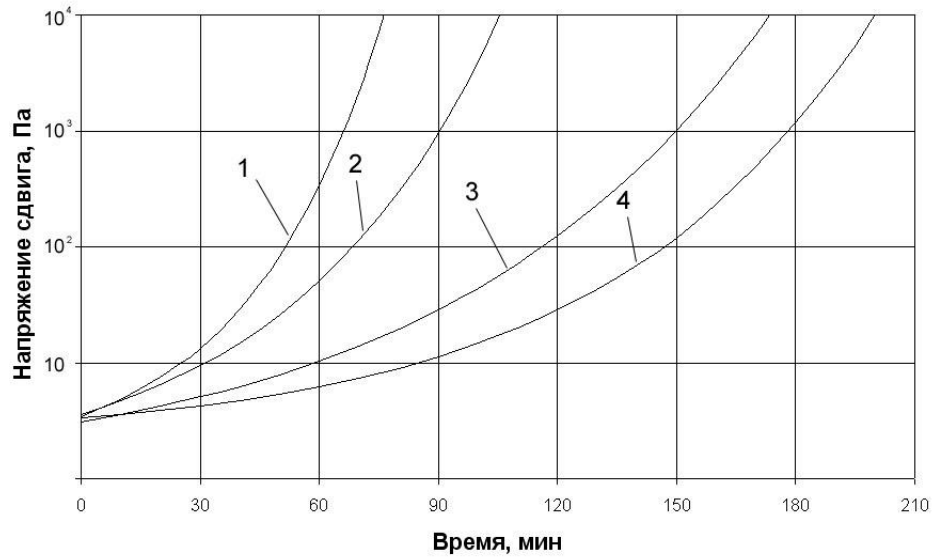


Рисунок 7.4 – Зависимость предельного напряжения сдвига композиций на основе ВОХП от степени наполнения: 1 – П/Н = 1/1; 2 – П/Н = 1/5; 3 – П/Н = 1/10; 4 – П/Н = 1/15

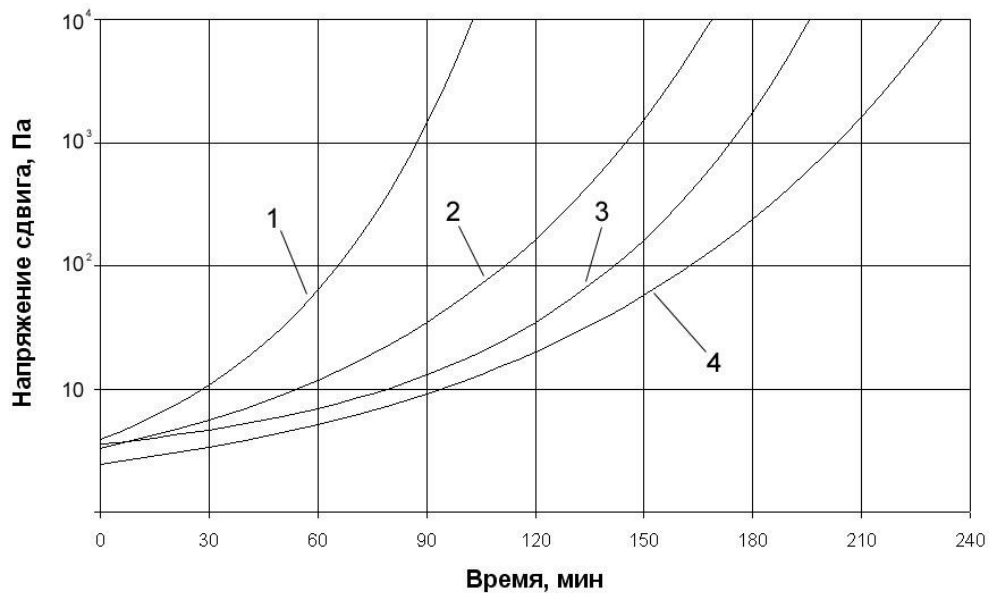


Рисунок 7.5 – Зависимость предельного напряжения сдвига композиций на основе серпентина от степени наполнения: 1 – П/Н = 1/1; 2 – П/Н = 1/5; 3 – П/Н = 1/10; 4 – П/Н = 1/15

Полученные экспериментальные данные, описывающие зависимость напряжения сдвига τ от времени погружения конусного индентора t были математически обработаны путем аппроксимации функцией общего вида:

$$\tau = ae^{\frac{b}{t+c}}, \quad (7.7)$$

где a , b и c – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1 – Эмпирические коэффициенты уравнения (7.7)

Вид наполнителя	Степень наполнения	Коэффициенты		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
ТДОСП	1/1	0,03	-585,44183	-122,23653
	1/5	0,004	-2110,54585	-316,26399
	1/10	0,14	-871,50951	-273,97707
	1/15	0,013	-2005,86954	-383,99948
ВОХП	1/1	0,035	-545,69099	-119,43723
	1/5	0,012	-1005,89613	-178,78287
	1/10	0,014	-1503,63611	-284,55361
	1/15	0,1	-994,61046	-286,39053

Замедление сроков твердения полимеррастворов наблюдается уже при степени наполнения П/Н = 1/5, что объясняется переходом эпоксидного связующего в тонкое пленочное состояние [158]. При этом в процессе полимеризации происходит образование структурных элементов глобулярного строения возле частиц тонкодисперсного наполнителя. При дальнейшем увеличении соотношения полимер/наполнитель происходит увеличение числа активных центров полимеризации, что выражается в более плавном характере пластограмм и возрастании вязкости композиций.

При соотношении П/Н=1/10 увеличивается время полного отверждения (до 120–180 минут) вследствие перехода полимера в натянутое пленочное состояние. Эта степень наполнения соответствует началу формирования фибриллярной структуры матрицы. Увеличение времени отверждения способствует более полной релаксации незавершенных процессов усадки и снижению внутренних напряжений, в результате чего увеличиваются упругие, прочностные и эксплуатационные характеристики ЭК [158].

Дальнейшее увеличение степени наполнения до П/Н=1/15 в меньшей мере сказывается на замедлении отверждения композитов вследствие фибриллярной структуры матрицы. При увеличении степени наполнения выше показателя П/Н=1/15 часть полимера переходит в дискретное состояние, что приводит к дефициту вяжущего и резкому увеличению вязкости системы. По аналогии с це-

ментными смесями такую композицию можно назвать "жесткой". При этом для получения композитов с максимально плотной структурой требуется прессование.

7.4 Технологическая схема изготовления изделий из коррозионно-стойких эпоксидных композитов

В результате проведенных исследований были определены рецептуры композитов с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, предназначенные для эксплуатации в условиях действия химических и биологических агрессивных сред. Производственные испытания и последующее практическое использование композитов целесообразны на предприятиях, строительные конструкции и технологическое оборудование которых подвергаются воздействию жидких и газообразных азотнокислых соединений и мицелиальных грибов. К таким предприятиям относятся предприятия по производству азотных удобрений, мясо-молочные комбинаты и т.д.

Разработанные коррозионно-защитные композиты можно применять для покрытий полов, колонн, нижних частей футеровки стен промышленных помещений и т. д.

Все исходные компоненты, применяемые для изготовления эпоксидных композиционных материалов, должны иметь технические паспорта и удовлетворять основным требованиям ГОСТ и ТУ. Материалы с просроченным гарантийным сроком допускаются к использованию после подтверждения соответствия их технических показателей требованиям ГОСТ и ТУ.

Изготовление изделий из эпоксидных композиционных материалов производится по отдельной технологии и включает следующие стадии:

- сушка наполнителей, ВОХП, ТДОСП и заполнителя;
- нагрев эпоксидной смолы, наполнителя, заполнителя и армирующих волокон;

- приготовление эпоксидного компаунда (совмещение отдозированной эпоксидной смолы, отвердителя, модифицирующей добавки, бинарного тонкодисперсного наполнителя и ВОХП с последующим перемешиванием композиции);
- наполнителя с эпоксидным компаундом (только для ЭПР) и последующим перемешиванием композиции;
- нанесение покрытий (для ЭК) или формование изделий (для ЭПР);
- выдержка и тепловая обработка покрытий или изделий;
- распалубка форм, проверка ОТК и складирование изделий (только для изделий из ЭПР).

Необходимо обеспечить постоянство температурного режима в процессе приготовления смеси, так как при понижении температуры вязкость смолы (и, как следствие, вязкость композиции) резко возрастает, что увеличивает энергозатраты процесса смешивания.

Сушка ВОХП, ТДОСП и наполнителя проводится при температуре 120–150 °С в сушильных или других агрегатах до остаточной влажности не более 0,5 % (помол кварцевого песка ведется после просушки; на заключительной стадии помола возможно добавление 50–100 мл 0,05%-го раствора модификатора в толуоле или ацетоне на 1 кг песка). Затем дисперсные фазы охлаждаются до температуры совмещения компонентов (45±2) °С.

Исходные компоненты с повышенной влажностью непригодны для изготовления ЭКМ, так как содержащаяся на поверхности компонентов влага способствует образованию пор, уменьшает адгезию эпоксидной смолы к поверхности дисперсных фаз, снижает гидролитическую устойчивость межфазной границы и в итоге приводит к существенному увеличению водопоглощения, снижению водостойкости, кислотостойкости, адгезии к подложке, прочностных и деформативных показателей покрытий и изделий из ЭКМ.

Перед приготовлением эпоксидного компаунда производят совмещение нагретой до (45±2) °С эпоксидной смолы со сшивающим агентом и модифициру-

ющей добавкой и последующее интенсивное перемешивание эпоксидного связующего. Время перемешивания *не должно превышать 1 мин.*

Приготовление эпоксидного компаунда производят одновременным совмещением предварительно нагретого до температуры (45 ± 2) °С тонкодисперсного бинарного наполнителя (молотый кварцевый песок + ВОХП либо молотый кварцевый песок + ТДОСП) и матричного материала. Наполнитель следует загружать постепенно при непрерывном перемешивании. Время приготовления эпоксидного компаунда не должно превышать 2–3 мин. Для приготовления эпоксидного компаунда допускается использование противоточного растворосмесителя С-588 с откидными лопастями и открытой чашей емкостью 0,11 м².

Приготовление композиции осуществляется в следующем порядке: подача в подогреваемый смеситель отдозированного количества эпоксидного связующего; модификация; перемешивание в течение 1 мин; загрузка в смеситель наполнителя, ТДОСП и ВОХП; перемешивание составляющих в течение 2–3 мин. Общее время приготовления композиции (от момента совмещения эпоксидной смолы со сшивающим агентом) не должно превышать 5 мин.

После этого можно выполнять защитные покрытия из приготовленного эпоксидного компаунда.

Для приготовления ЭПР в подогреваемый смеситель, заполненный эпоксидным компаундом, загружают наполнитель и выполняют перемешивание составляющих в течение 2–3 мин. Общее время приготовления композиции не должно превышать 8 мин. Жизнеспособность композиции 15–30 минут.

Укладку композиций необходимо проводить на выровненных и подготовленных поверхностях.

Прессование композитов производится в пресс-формах, конфигурация полости которых соответствует конфигурации будущего изделия. Пресс-формы устанавливаются на прессах, назначение которых – создание необходимого давления прессования. Помещенный в пресс-форму холодный или предварительно подогретый материал разогревается до температуры прессования и подвергается

деформации под давлением прессования, заполняет полость формы и одновременно уплотняется.

При изготовлении и проведении работ с эпоксидными полимерными растворами необходимо соблюдать меры безопасности.

Производственные цеха, в которых производятся работы по изготовлению эпоксидного компаунда, эпоксидных композиций и формованию изделий, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией.

В случае использования противоточного растворосмесителя С-588 последний должен быть в исправном состоянии. В противном случае необходимо немедленно прекратить работы, очистить и отремонтировать растворосмеситель.

При засыпке тонкодисперсного наполнителя и ВОХП рабочий должен находиться в очках и респираторе.

При работе с эпоксидными композиционными материалами необходимо соблюдать все требования по технике безопасности, указанные в «Правилах техники безопасности для строительного-монтажных работ» и инструкциях «Сборника инструктивных материалов по защите строительных конструкций и аппаратуры от коррозии».

Полиструктурная теория предполагает отдельную технологию приготовления композитов, что, в свою очередь, приводит к созданию каркасных полимербетонных. При этом для каркаса могут применяться связующие, отличные по природе от связующих пропиточных матриц. Такая технология позволяет эффективно управлять структурой и свойствами композиционных материалов. В связи с этим перспективным направлением является получение материалов каркасной структуры на эпоксидных связующих с применением разработанных матричных составов. Каркасная технология позволяет уменьшить стоимость и трудозатраты при изготовлении композитов, снизить усадку и повысить трещиностойкость покрытий и строительных изделий.

Технологический процесс устройства полов из ЭПР включает следующие операции: грунтовку основания, укладку, формирование и отверждение каркасной части, заполнение пустот каркаса связующим с устройством лицевого слоя и от-

верждение. Допускается укладывать каркас непосредственно на песчаную или щебеночную подготовку.

Грунтовочный слой наносится кистями или распылителями. В качестве грунтовки следует применять жидкий полимерный раствор.

Для лучшей адгезии к основанию каркасная смесь укладывается на не полностью затвердевшую грунтовку.

Каркасная смесь укладывается и формируется при температуре не ниже 15 °С полосами размером 2–3 м, разделенными с помощью металлических маячных реек. Смазку форм производят водными растворами щелочей с наполнителями. Допускается также парафин, раствор битума, силиконовые смазки, автомасла.

Смесь укладывается на участках, ограниченных маячными рейками, через одну полосу, разравнивается правилом и уплотняется виброрейкой. Допускается и уплотнение площадочным вибратором, асфальтобетонным катком. Через 8–10 часов маячные рейки необходимо снять. Смазку с боковых поверхностей удаляют механическим способом с последующей обработкой растворителем. На промежуточные полосы смесь укладывается на следующие сутки. Маячными рейками при этом не пользуются.

Твердение каркаса происходит при температуре 15–20 °С в течение 24 суток или 8 часов при 40–80 °С. После отверждения производится заливка пустот каркаса полимерными связующими. Раствор наносится на поверхность каркаса способом налива или укладки с дальнейшим разравниванием правилом или валиком. Он должен обеспечить пропитку каркаса на всю глубину.

Защитные покрытия промышленных полов можно устраивать из плит для пола, изготовленными из эпоксидных полимеррастворов разработанных составов. Плиты укладываются на подготовленную поверхность пола, швы между плитами заполняются полимерраствором того же состава.

Для изготовления стеновых материалов приготовленная композиция выгружается в предварительно подготовленные металлические формы. Подготовка форм заключается в очистке рабочей поверхности, смазке форм и их подогреве до температуры (50 ± 5) °С непосредственно перед формованием.

После укладки в формы композиция уплотняется давлением 100–500 кПа. Уплотнение композиции на виброплощадках (без пригруза) и применение навесных вибраторов не допускается. Продолжительность уплотнения зависит от конфигурации изделия и не должна превышать 5–10 мин (увеличение времени уплотнения может повлечь снижение эксплуатационных и физико-механических характеристик изделий за счет разрушения образующейся гелевой фазы матричного материала).

После уплотнения производятся: отверждение изделий в течение 2 ч при температуре 45–50 °С и последующая тепловая обработка при температуре 80 °С в течение 3–5 ч.

Распалубку форм допускается производить сразу после окончания тепловой обработки. После раскрытия форм изделия охлаждаются до температуры окружающей среды. Затем производится приемка изделия ОТК. По требованию заказчика для определения физико-технических показателей материала проводят испытания контрольных образцов по соответствующим ГОСТ. После приемки ОТК изделия поступают на склад готовой продукции или отгружаются потребителю.

7.5 Промышленное внедрение коррозионно-защитных эпоксидных композитов

Результаты исследований были внедрены на строительном объекте г. Пензы (приложение Б).

Экономический эффект от внедрения защитного покрытия по сравнению с базовым (незащищенным) вариантом эквивалентен стоимости трехкратного выполнения ремонтно-восстановительных работ поверхности.

На основании полученных результатов испытаний были разработаны составы композитов, предназначенные для эксплуатации в условиях действия азотной кислоты и ее соединений с повышенными прочностными свойствами. Производственные испытания и опытное внедрение композитов можно проводить на предприятиях по производству азотных удобрений, на которых строительные кон-

струкции и технологическое оборудование подвергаются постоянному воздействию жидких и газообразных азотнокислых соединений.

Разработанные эпоксидные композиты можно применять для защитных покрытий полов, футеровки колонн, нижних частей стен промышленных помещений.

Составы рабочих эпоксидных композитов приведены в таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Составы каркасных смесей для изготовления литевых и пресс-композиций

	Состав 1		Состав 2		Состав 3		Состав 4	
	Мас. ч.	%	Мас. ч.	%	Мас. ч.	%	Мас. ч.	%
Эпоксидная смола ЭД-20	100	4,61	100	4,61	100	4,61	100	4,61
Полиэтиленполиамин	10	0,47	10	0,47	10	0,47	10	0,47
Сerpентинит	60	2,77	-	-	-	-	-	-
Кварцевый песок	-	-	60	2,77	-	-	-	-
ТДОСП	-	-	-	-	60	2,77	-	-
ВОХП	-	-	-	-	-	-	60	2,77
Гранитный щебень	2000	92,17	2000	92,17	2000	92,17	2000	92,17

Укладку полимерраствора необходимо проводить на выровненных и подготовленных поверхностях.

В рекомендуемый состав полимерраствора входят (в % по массе): эпоксидная смола – 100 мас. ч., полиэтиленполиамин – 10 мас. ч., тонкодисперсные отходы строительного производства – 60 мас. ч., гранитный щебень – 2000 мас. ч.

Полимерную композицию готовили по принципу отдельной технологии. Отдельно взвешиваются эпоксидная смола, наполнители, отвердитель. Связующее необходимо разогреть на водяной бане до температуры 60–80 °С, далее в связующее вводили часть от расчетного количества модификатора и отвердителя.

Необходимо подчеркнуть важность обеспечения постоянного температурного режима приготовления смеси, так как при понижении температуры вязкость смолы резко увеличивается, что качественно меняет процесс смешивания.

Предварительно предусматривается проводить измельчение наполнителя в вибрационных или струйных мельницах с целью активации наполнителей. Парал-

лельно готовились бинарный наполнитель, представляющий собой смесь высокодисперсного и мелкозернистого наполнителей. После гомогенизации смесь смешивали со смолой. Приготовление полимерной композиции осуществляется в растворосмесителе в течение 2–3 минут.

Смесь охлаждали до температуры 20–40 °С во избежание мгновенного затвердевания. В охлажденную композицию вводили дополнительно необходимое количество модификатора и отвердителя, после чего массу вновь тщательно перемешивали до получения однородной массы. Длительность перемешивания 10 минут с учетом выгрузки. Полимерную смесь необходимо использовать в течение 15–30 минут.

При футеровке боковых поверхностей стен, колонн, каналов, лотков, прямых изделий укладывают на химически стойком вяжущем. Швы делают 3–5 мм шириной.

Составы полимеррастворов для ремонта и защиты конструкций, рекомендуемых для внедрения, приведены также в таблице 7.2.

Разработанные эпоксидные композиционные материалы можно использовать для нижних частей футеровки стен промышленных помещений.

Для этого изготавливаются стеновые панели из полимерных композиций ранее рассматриваемых составов. Изделия готовятся в горизонтальном положении.

После приготовления полимерраствора смесь укладывается в формы, уплотняется и отверждается.

После затвердевания полимерраствора полученные стеновые панели монтируются на стены промышленных помещений, могут использоваться для защиты технологического оборудования.

7.6 Технико-экономическая эффективность применения эпоксидных композитов

Правильная и своевременная оценка выбираемых материалов возможна только на основе определения экономической эффективности принимаемых технических решений. Экономический эффект подразделяется на фактический (получаемый за счет экономии производственных ресурсов) и условный (сокращение затрат в будущем). Эффективность применения разработанных полимерных материалов на основе ЭД-20, ПЭПА, ВОХП и ТДОСП обусловлена увеличением долговечности строительных конструкций и изделий. Определим экономический эффект от внедрения защитных покрытий конструкций, эксплуатируемых в условиях воздействия биологических агрессивных сред. Годовой экономический эффект (Э) согласно «Инструкции по определению экономической эффективности использования в строительстве новой техники, изобретений и рационализаторских предложений» (СН 509–78) определяют по формуле

$$\text{Э} = [(Z_1 + 3c_1)\varphi + \text{Э}_э - (Z_2 + 3c_2)] \times A_T, \quad (7.8)$$

где Z_1 и Z_2 – приведенные затраты на заводское изготовление конструкций (деталей) с учетом стоимости транспортировки до строительной площадки по сравниваемым вариантам базовой и новой техники, в руб. на единицу измерения; $3c_1$ и $3c_2$ – приведенные затраты по возведению конструкций на стройплощадке (без учета стоимости заводского изготовления) по сравниваемым вариантам базовой и новой техники, в руб. на единицу измерения; φ – коэффициент изменения срока службы новой строительной конструкции по сравнению с базовым вариантом; $\text{Э}_э$ – экономия в сфере эксплуатации конструкций за срок их службы; A_T – годовой объем строительного-монтажных работ с применением новых строительных конструкций в расчетном году, в натуральных единицах.

Суммы приведенных затрат (Z_1+3c_1 и Z_2+3c_2) в ценах IV квартала 2017 года по г. Пенза на приготовление и устройство 100 м² покрытий бесшовных толщиной 5 мм эпоксидных наполненных по сравниваемым вариантам базовой и новой тех-

нологий равны соответственно 215 653 руб. 50 коп. и 215 812 руб. 30 коп. (Приложение А).

Экономию в сфере эксплуатации зданий (сооружений) за срок их службы (\mathcal{E}) примем равной нулю.

Коэффициент (φ) изменения срока службы новой строительной конструкции по сравнению с базовым вариантом согласно СН 509-78 рассчитывали по формуле

$$\varphi = \frac{P_1 + E_n}{P_2 + E_n}, \quad (7.9)$$

где P_1 и P_2 – доли отчислений от балансовой стоимости на полное восстановление (реновацию) базового и нового здания, сооружения (примем согласно Приложению 2 СН 509-78).

В результате анализа литературных данных и проведенных экспериментальных исследований установлено, что срок службы полимерных покрытий на основе ЭД-20, ПЭПА и ТДОСП в зданиях, эксплуатирующихся в условиях комплексного воздействия химических и биологических агрессивных сред (например, на мясомолочных комбинатах), в 1,3 раза больше срока службы покрытий, изготовленных по базовому варианту. Сметная документация по двум вариантам исполнения покрытия приведена в Приложении А.

Коэффициент изменения срока службы нового и базового вариантов рассчитывали с учетом Приложения 2 СН 509-78 по формуле:

$$\varphi = 0,2127 / 0,1908 = 1,1148. \quad (7.10)$$

Ожидаемый экономический эффект в ценах IV квартала 2017 года по г. Пенза на каждые 100 м² предлагаемых полимерных покрытий составит:

$$\mathcal{E} = 215\,653,50 \cdot 1,1148 - 215\,812,30 = 24\,598,22 \text{ руб.}$$

7.7 Выводы по главе 7

1. Приведены результаты исследования технологических свойств модифицированных эпоксидных композиций: динамической вязкости, смачиваемости наполнителей полимерным связующим.

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

3. Получены зависимости изменения предельного напряжения сдвига композиций от внедрения добавок ТДОСП, ВОХП и серпентина. В зависимости от количественного содержания вводимых добавок выявлены области, относящиеся к жестким полимербетонным смесям.

4. Описаны технологии нанесения покрытий мелкозернистыми и каркасными полимерными материалами.

5. Описан производственный опыт использования разработанных материалов и дана технико-экономическая оценка их применения. Экономическая эффективность от внедрения технологии изготовления каркасных полимербетонных покрытий составляет по прямым затратам 245,98 руб. на 1 м².

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, вибропрессования, каркасной технологии 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, вибропрессованных и каркасных 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 обростание 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 производства 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 , сопротивление ударным нагрузкам – 140 – 150 МДж/м^3 . 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 (см. Приложение А).

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 (см. Приложение Б).

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

1. Разработанные модифицированные эпоксидные композиты (Приложение В) 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдрахманова, Л.А. Разработка способа усиления эпоксидных полимерных материалов / Л.А. Абдрахманова, В.Г. Хозин, Н.В. Майсурадзе // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 1999. – № 5. – С. 34.
2. А.с. 614065 СССР, М. кл. С 04 В 25/02. Полимербетонная смесь / В.П. Селяев, В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев и др. № 2436897 – 33; Заявл. 03.01.77; Оpubл. 05.07.78 // Открытия. Изобретения. – 1978. – № 35. – С. 94.
3. А.с. 627099 СССР, М. кл. С 04 В 25/02. Полимербетонная смесь / В.И. Соломатов, В.П. Селяев, В.Т. Ерофеев и др. № 2436898/29 – 33; Заявл. 03.01.78; Оpubл. 15.12.78 // Открытия. Изобретения. – 1978. – № 35. – С. 94.
4. А.с. 791820 СССР, М. кл. Е 01 С 7/22. Способ строительства или реконструкции дорожного покрытия / В.И. Соломатов, Ю.Б. Потапов, В.Т. Ерофеев и др. № 2757659/29 – 33; Заявл. 23.04.79; Оpubл. 30.12.80 // Открытия. Изобретения. – 1980. – № 48. – С. 111.
5. Актуальные проблемы современного строительства. Ч.1. Строительные материалы и изделия. Экология, инженерные системы, сооружения и технологии: материалы Всероссийской XXXI научно-технической конференции / Под ред. А.П. Прошина. – Пенза. – ПГАСА, 1998. – С.89.
6. Алентьев, А.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов / А.Ю. Алентьев, М.Ю. Яблокова. – Москва: МГУ имени М. В. Ломоносова. – 2010. – 69 с.
7. Аракелян, В.С. Влияние размера зерна на диффузию в поликристаллах / В.С. Аракелян, В.И. Спицин // Доклады АН СССР. Сер. Техническая физика. – 1981. – Т. 257. – № 3. – С. 597–601.
8. Армополимербетон в транспортном строительстве / В.И. Соломатов и др. – М.: Транспорт, 1979. – 232 с.

9. Ахвердов, И.Н. Напряженное состояние структуры бетона при одноосном сжатии / И.Н. Ахвердов, В.В. Скочелас // Доклады АН БССР. – 1974. – Т. 18. – № 8. – С. 713–716.
10. Бабак, В.Г. Прочность дисперсной пористой структуры в разных напряженных состояниях / В.Г. Бабак, Е.Д. Щукин // Коллоидный журнал. – 1973. – Т. 35. – С. 942–945.
11. Баженов, Ю.М. Бетанополимеры / Ю.М. Баженов. – М.: Стройиздат. – 1983. – 472 с.
12. Барашков, Н.Н. Полимерные композиты: получение, свойства, применение / Н.Н. Барашков. – М.: Наука. – 1984. – 128 с.
13. Бикерман, Я.О. Новые представления о прочности адгезионных связей полимеров / Я.О. Бикерман // Успехи химии. – М., 1972. – Вып. 8. – С. 1431–1464.
14. Белая, Э. С. Эпоксидные связующие холодного отверждения / Э.С. Белая – М.: НИИТЭХИМ. – 1987. – 28 с.
15. Белоусов, Е.Д. Отделочные работы в сборном домостроении / Е.Д. Белоусов, Е.Д. Линде // М.: Стройиздат. – 1974. – 336 с.
16. Бениг, Г.В. Ненасыщенные полиэферы: Строение и свойства / Г.В. Бениг. – М.: Химия. – 1968. – 254 с.
17. Берг, О.Я. О пространственном напряженном состоянии бетона при одноосном сжатии / О.Я. Берг, Е.Н. Щербаков, Н.Г. Хубова // Известия высших учебных заведений. Строительство и архитектура. – 1972. – № 2. – С. 8–12.
18. Берлин, А.А. Основы адгезии полимеров. 2-е издание / А.А. Берлин, В.Е. Басин. – М.: Химия. – 1974. – 391 с.
19. Берлин, А.А. Полиэфиракрилаты / А.А. Берлин, Т.Я. Кафели, В.Г. Королева. – М.: Наука. – 1967 – 214 с.
20. Берлин, А.А. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов / А.А. Берлин, Л.К. Пахомова // Высокомолекулярные соединения. – 1990. – № 7. – С. 1347–1382.
21. Благник, Р. Микробиологическая коррозия: пер. с чеш. / Р. Благник, В. Занова: под ред. Ф.В. Хетауровой // М.: Л.: Химия, 1965. – 222 с.

22. Благоднравова, А. А. Лаковые эпоксидные смолы / А.А. Благоднравова, А.И. Непомнящий. – М.: Химия. – 1970. – 248 с.
23. Бобрышев, А.Н. Прочность эпоксидных композитов с дисперсным наполнителем: дис. ... канд.техн.наук: 05.23.05. / А.Н. Бобрышев. – М.: МИИТ, 1982. – 163 с.
24. Бобрышев, А.Н. Топологические и термодинамические аспекты полиструктурной теории композиционных материалов / А.Н. Бобрышев // Полиструктурная теория композиционных строительных материалов. – Ташкент, 1992. – С. 58–94.
25. Бобрышев, А.Н. Новые модели кинетических процессов структурообразования и деструкции композитных материалов / А.Н. Бобрышев, П.В. Воронов, В.Г. Шибиков и др. – М.: Палеотип, 2011. – 164 с
26. 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.
27. Бобрышев, А.Н. Полимерные композиционные материалы: учебное пособие / А.Н. Бобрышев, В.Т. Ерофеев, В.Н. Козомазов. – М.: Издательство АСВ, 2013. – 480 с.
28. Бобрышев, А.Н. Механизмы усиления прочности полимерных композитов дисперсным наполнителем / А.Н. Бобрышев, В.И. Соломатов, А.П. Прошин // Химия и технология реакционноспособных олигомеров. – Ташкент, 1992. – С. 58–94.
29. Бокало, Г. А. Влияние строения эпоксидных олигомеров на процесс их отверждения триэтаноламинтитанатом / Г.А. Бокало, С.И. Омельченко, И.В. Запунная // Композитные полимерные материалы. – 1985. – № 25. – С. 67–70.
30. Бокшицкий, М.Н. Длительная прочность полимеров / М.Н. Бокшицкий. – М.: Химия, 1978. – 308 с.

31. Болотин, В.В. Механика композиционных материалов и конструкций из них / В.В. Болотин // Строительная механика: современное состояние и перспективы развития. – М., 1972. – С.65–98.
32. Борков, П.В. Химическая стойкость эпоксидных композитов в среде травильных растворов / П.В. Борков, А.Д. Корнеев // Вестник Липецкого государственного технического университета. – 2012. – № 1 (20). – С. 90–102.
33. Бочаров, В.В. Химическая защита строительных материалов от биологических повреждений (обзор) / В.В. Борков // Биоповреждения в строительстве. – М.: 1984. – С. 24–26.
34. Бочаров, В.В. Химические средства защиты от биоповреждений / В.В. Бочаров, А.А. Крючков // Биоповреждения, методы защиты. – Полтава, 1985. – С. 56–69.
35. 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.
36. Броек, Д. Основы механики разрушения / Д. Броек. – М.: Высшая школа, 1980. – 320 с.
37. Буров, А.К. Высокопрочные стеклопластики СВМ / А.К. Буров, Г.Д. Андриевская. – М., Изд-во АН СССР, 1961. – 72 с.
38. Ваганов, А.И. Исследования свойств керамзитобетона / А.И. Ваганов. – Л.: М.: Госстройиздат, 1960. – 65 с.
39. Вакула, В.П. Физическая химия адгезии полимеров / В.П. Вакула, Л.М. Притыкин. – М.: Химия, 1984. – 224 с.
40. Взаимное влияние реакции полимеризации и поликонденсации при отверждении эпоксидных полимеров аминами. / И.И. Мутин, П.П. Куш, В.А. Комаров [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1980. – Т. 22. – № 6. – с. 1828–1833.
41. Винарский, В.Л. Материал на основе модифицированных эпоксидных смол / В.Л. Винарский // Противокоррозионные работы в строительстве. – ЦБНТИ, 1977. – № 7 (118). – С. 6–11.

42. Винарский, В.Л. Эпоксидные смолы в строительстве / В.Л. Винарский. – Киев: Будивельник, 1972. – 172 с.
43. Винарский, В.Л., Разработка и исследование противокоррозионных вяжущих составов на основе эпоксидных смол, модифицированных кубовыми остатками ректификации бензола / В.Л. Винарский, В.Г. Малый // Известия высших учебных заведений. Строительство и архитектура. – 1977. – №5. – С. 74–77.
44. Влияние некоторых иницирующих систем на отверждение связующего листовых стеклопластиков / А.И. Волк, К.А. Штерн, Н.Я. Тимофеев, М.Н. Вепринская // Пластические массы. – 1966. – № 5. – С. 23–33.
45. Влияние термохимического модифицирования на поверхностную активность кварцевого песка / А.В. Чуйко, Н.Т. Шаманаева, Ю.Г. Иващенко [и др.] // Полимерные строительные материалы. – Казань: КИСИ, 1980. – С. 14–15.
46. Внутренние напряжения и диффузия воды в полимерах / Р.В. Артамонова, Л.М. Виноградова, С.Д. Гаранина [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1970. – № 2. – С. 336–342.
47. Вознесенский, В.А. Статистические решения в технологических задачах / В.А. Вознесенский. – Кишинев: Картя молдовенаскэ. – 1969. – 232 с.
48. Волгушев, А.Н. Применение метода прессования для формования бетонных изделий / А.Н. Волгушев // Перспективы применения бетонополимеров и полимербетонов в строительстве. – М.: Стройиздат, 1976. – С. 156.
49. Вольф, Л.Н. Волокна специального назначения / Л.Н. Вольф, М.И. Меос. – М.: Химия, 1971. – 233 с.
50. Воробьев, В.А. Технология строительных материалов и изделий на основе пластмасс / В.А. Воробьев. – М.: Высшая школа, 1974. – 472 с.
51. Воробьев, В.А. Технология полимеров / В.А. Воробьев, Р.А. Андрианов. – М.: Высшая школа, 1980. – 303с.
52. Воробьева, Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов / Г.Я. Воробьева. – М.: Химия, 1981. – 298 с.

53. Выровой, В.Н. Особенности структурообразования и формирования свойств полимерных композиционных материалов / В.Н. Выровой, И.В. Довгань, С.В. Семенова. – Одесса. Издательство и типография «ТЭС», 2004. – 168 с.

54. Выровой, В.Н. Композиционные строительные материалы и конструкции. Структура, самоорганизация, свойства / В.Н. Выровой, В.С. Дорофеев, В.Г. Суханов. – Одесса. Издательство и типография «ТЭС», 2010 – 170 с.

55. Вяземская, Н.И. Применение эпоксидных полимербетонов для ремонта гидротехнических сооружений / Н.И. Вяземская, Е.В. Калинин // Перспективы применения бетонополимеров и полимербетонов в строительстве. – М.: Стройиздат, 1976. – С. 188–189.

56. Гаврилов, М.А. Технология изготовления полимербетонов методами литьевого формования, прессования и вибропрессования / М.А. Гаврилов // Бюллетень строительной техники. – 2019. – №3 (1015). – С. 48–50.

57. 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.

58. Гаврилов, М.А. Изучение влияния вида наполнителей на основе асбесто-содержащих 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.

59. 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.

60. 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.

61. 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.

62. 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.

63. 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.

64. Гаврилов, М.А. Обрастимость 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.

65. 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.

66. 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.

67. 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.

68. Гаврилов, М.А. Влияние бинарного наполнителя на управление свойствами пресскомпозитов особой плотной структуры / М.А. Гаврилов, В.А. Худя-

ков, 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.

69. Гладышев, Б.М. Механическое взаимодействие элементов структуры и прочность бетонов / Б.М. Гладышев. – Харьков: Изд-во при Харьковском ун-те, 1987. – 168 с.

70. ГОСТ 9.906-83. Единая система защиты от коррозии и старения. Станции климатические испытательные. Общие требования. – М.: ИПК Издательство стандартов. – 15 с.

71. Грасси, Н. Химия процессов деструкции полимеров / Н. Грасси. – М.: Иностранная литература, 1959. – 152 с.

72. Грибостойкость стеклонаполненного полиамида и других конструкционных полимерных материалов / В.Ф. Смирнов, А.С. Семичева, Н.А. Тарасова [и др.]. // Биоповреждения в промышленности. – Горький, 1985. – № 10. – С. 12–13.

73. Гусев, Б.В. Вторичное использование бетонов / Б.В. Гусев, В.А. Загурский. – М.: Стройиздат. – 1988. – 95 с.

74. Гусев, Б.В. Вибрационная технология бетона / Б.В. Гусев, В.Г. Зазимко. – Киев: Будивельник. – 1991. – 157 с.

75. Давиденко, В.А. Структурообразование и деструкция эпоксидных композитов с добавками высших жирных кислот: Дис. ... канд. техн.наук: 05.23.05 / – М.: МИИТ, 1986. – 177 с.

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

77. Дмитренко, А.В. Зависимость физико-механических свойств наполненных полимерных систем от характера связи «полимер – наполнитель» /

А.В. Дмитренко [и др.]. // Высокомолекулярные соединения. – 1988. – №1. – С. 72–78.

78. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, С. Модры, П. Шисель. – М.: Стройиздат, 1990. – 320 с.

79. Доронина, Н.Д. Полимербетоны на эпоксидном связующем для ремонта цементно-бетонного покрытия автомобильных дорог / Н.Д. Доронина // Применение полимерных смол в бетонных и железобетонных конструкциях. – Вильнюс: Изд. Вильнюсского инженерно-строительного института, 1971. – С. 96–97.

80. Елшин, И. М. Полимербетоны в гидротехническом строительстве / И.М. Елшин. – М.: Стройиздат, 1980. – 192 с.

81. Ерофеев, В.Т. Каркасные строительные композиты: Автореферат дис. ... д-ра техн. наук / В.Т. Ерофеев. – М.: 1993. – 52 с.

82. Ерофеев, В.Т. Каркасные строительные композиты. В 2 ч. / 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. – 372 с.

83. Ерофеев, В.Т. Полиэфирные полимербетоны каркасной структуры. Автореф. дис. ... канд.техн.наук: 05.23.05 / В.Т. Ерофеев. – Харьков: СПИ, 1983. – 23 с.

84. Ерофеев, В.Т. Рациональные виды строительных материалов и изделий на основе каркасных бетонов / В.Т. Ерофеев // Вести Морд. ун-та. – 1992. – № 1. – С. 45–49.

85. Ерофеев, В.Т. Противодействие биоповреждениям на этапах строительства, эксплуатации и ремонта жилых и производственных помещений / В.Т. Ерофеев, О.Д. Васильев, Е.А. Морозов [и др.]. – СПб: Софт-Протектор, 2004. – 50 с.

86. 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.

87. Ерофеев, В.Т. Строительные материалы на основе серы / В.Т. Ерофеев, Е.В. Королев, А.П. Прошин [и др.]. – Пенза – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2003. – 372 с.

88. 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.

89. Ерофеев, В.Т. Оптимизация составов бетонов с применением численного моделирования / В.Т. Ерофеев, И.И. Меркулов, А.И. Меркулов. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2006. – 100 с.

90. Житкевич, Р.К. Исследование распределения средних деформаций керамзитобетона и напряжений в составляющих высокопрочного керамзитобетона при различных сочетаниях их модулей упругости / Р.К. Житкевич, Г.А. Бужевич // Структура, прочность и деформация легкого бетона. – М., 1973. – С. 259–263.

91. Журков, С.Н. Микромеханика разрушения полимеров / С.Н. Журков, В.С. Куксенко, А.И. Слуцкер // Проблемы прочности. – 1971. – № 2. – С. 45–50.

92. Заботин, К.И. Полимерные биоциды / К.И. Заботин // Обрастание и биокоррозия в водной среде. – М., 1981. – С. 188–194.

93. Заседателев, И.Б. Использование солнечной энергии при изготовлении сборного железобетона / И.Б. Заседателев, Е.Н. Малинский. – М.: Стройиздат. 1984. – 42 с.

94. Защита полимербетонов от биоповреждений / В.Т. Ерофеев, И.В. Шевченко, В.Ф. Манухов [и др.]. // Биохимические основы защиты промышленных материалов от биоповреждений. – Н. Новгород. – 1991. – С. 15–18.

95. Защита строительных конструкций и химической аппаратуры от коррозии / Е.И. Чекулаева, В.Э. Радзевич, В.А. Соколов, В.И. Черненко. – М.: Стройиздат, 1989. – 207 с.
96. Звягинцев, Д.Г. Адгезия микроорганизмов и биоповреждения / Д.Г. Звягинцев // Биоповреждения, методы защиты. – Полтава, 1985. – С. 12–19.
97. Золотарев, В.А. Долговечность дорожных асфальтобетонов / В.А. Золотарев. – Харьков. Изд-во при Харьковском ун-те, 1977. – 114 с.
98. Золотарев, В.А. Особенности кинетической теории прочности композиционных материалов на основе органических вяжущих / В.А. Золотарев, И.М. Грушко // Механика и технология на композиционных материалах. – София, 1979. – С. 129–132.
99. Зубов, П.И. Исследование механизма структурообразования наполненных полиэфиров / П.И. Зубов, М.Р. Киселев, Л.А. Сухарева // Коллоидный журнал. – 1968. – Т. 30, № 3. – С. 375–378.
100. Зубов, П.И. Т.П. Влияние замасливателей и аппретур на внутренние напряжения и адгезионные свойства полиэфирных покрытий / П.И. Зубов, Л.А. Лепилкина, Т.П. Гильман // Коллоидный журнал. – 1962. – Т. XXIV, № 5. – С. 174–177.
101. Зубов, П.И. Структура и свойства полимерных покрытий / П.И. Зубов, Л.А. Сухарева. – М.: Химия, 1982. – 256с.
102. Зубов, П.И. Физико-химические пути понижения внутренних напряжений при формировании полимерных покрытий / П.И. Зубов, Л.А. Сухарева // Коллоидный журнал. – 1976. – Т.38, № 4. – С. 643–655.
103. Зубов, П.И. Исследование кинетики формирования наполненных полиэфирных покрытий / П.И. Зубов, Л.А. Сухарева, В.А. Воронков // Коллоидный журнал. – 1966. – Т. 28, № 5. – С. 645–647.
104. Иванов, Ф.М. О моделировании процессов коррозии бетона / Ф.М. Иванов // Бетон и железобетон. – 1982. – № 7. – С. 45–46.

105. Иващенко, Ю.Г. Структурообразование, свойства и технология модифицированных фурановых композитов: Автореферат дисс. ...докт. техн. наук / Ю.Г. Иващенко. – Саратов, 1998. – 43 с.

106. Игнатъев, Р.А. Защита техники от коррозии, старения и биоповреждений: Справочник / Р.А. Игнатъев, А.А. Михайлова. – М.: Россельхозиздат. – 1987. – 346 с.

107. Ильин, А.Н. Работоспособность полимерных материалов при повышенных температурах / А.Н. Ильин, К.Н. Попов // Работоспособность композиционных строительных материалов в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов. – Казань: КХТИ, 1985. – С. 47–49.

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

109. Исследование внутренних напряжений при отверждении полиэфирной смолы / П.И. Зубов, Д.А. Лепилкина, Т.П. Гильман [и др.]. // Коллоидный журнал. – 1961. – Т. XXIII, № 2. – С. 563–566.

110. Иржак, В.П. Особенности кинетики формирования сетчатых полимеров / В.П. Иржак, Б.А. Розенберг // Высокомолекулярные соединения. – 1985. – Т. XXVII, № 9. – С. 1795–1806.

111. Иржак, В.А. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства / В.А. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян. – М.: Наука, 1979. – 248 с.

112. Итинский, В.И. Пластбетоны и полимерные замазки / В.И. Итинский, Н.П. Остер-Волков. – М.: Химия, 1965. – 24 с.

113. Кардашов, Д. А. Полимерные клеи / Д.А. Кардашов, А.П. Петрова. – М.: Химия. – 1983. – 256 с.

114. Каргин, В.А. Краткие очерки по физико-химии полимеров / В.А. Каргин, Г.Л. Слонимский. – М.: Химия, 1967. – 230 с.

115. Карякина, М. И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий / М.И. Карякина. – М.: Химия. – 316 с.

116. Клебанов, М.С. Эпоксидные смолы и материалы на их основе / М.С. Клебанов // Пластические массы. – 2003. – №11. – С. 26.

117. Князев, В.К. Эпоксидные конструкционные материалы в машиностроении / В.К. Князев. – М.: Машиностроение. – 1977. – 184 с.
118. Крылов, Б.А. Форсированный электроразогрев бетона / Б.А. Крылов, А.И. Ли. – М.: Стройиздат. – 1975. – 155 с.
119. Козельцев, Л.И. Термообработка изделий из реактопластов токами высокой частоты / Л.И. Козельцев // Пластические массы. – 1974. – № 3. С. 40–41.
120. Козлов, П.Б. Энциклопедия полимеров / П.Б. Козлов, А.Б. Ефимов. – М.: Советская энциклопедия. – 1974. – 1032 с.
121. Костеев, П.С. Безобогревное бетонирование транспортных сооружений зимой / П.С. Костеев. – М.: Транспорт, 1978. – 208 с.
122. 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.
123. Лапицкий, А.В. Эпоксидные полимерные матрицы для высокопрочных и теплостойких композитов / А.В. Лапицкий // Клеи. Герметики. Технологии. – 2010. – № 2. – С. 12 – 15.
124. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Х. Ли, К. Невилл. – М.: Энергия. – 1973. – 416 с.
125. Липатов, Ю.С. Межфазные явления в полимерах / Ю.С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1980. – 259 с.
126. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
127. Липатов, Ю.С. Влияние наполнителей на вязкоупругие свойства и совместимость компонентов взаимопроникающих сеток на основе полиуретана и полиэфиракрилата / Ю.С. Липатов, Л.М. Сергеева, Л.В. Карбанова [и др.]. // Высокомолекулярные соединения. – 1988, №3. – С. 649–655.

128. Лихолетов, О.Д. Пофазное формирование структуры полимербетонов / О.Д. Лихолетов, Н.А. Мощанский, И. Е. Путляев // Применение полимерных смол в бетонных и железобетонных конструкциях. – Вильнюс, 1971. – С. 113–115.

129. Лобков, В.А. Физико-механические характеристики легкого бетона на пространственном структурообразующем наполнителе из пенополистирола / В.А. Лобков // Архитектура, планировка и строительство села. – М.: 1981. – С. 60–65.

130. Максимов, Ю.В. Эпоксидные полимеррастворы для монолитных покрытий полов / Ю.В. Максимов, Г.Д. Лыков, Е.И. Чекулаева // Бетон и железобетон. – 1974. – № 8. – С. 17–16.

131. Мещанский, И.А. Повышение стойкости строительных материалов, работающих в условиях агрессивных сред / И.А. Мещанский. – М.: Госуд. изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1962. – 236 с.

132. Мещанский, И.А. Современные химически стойкие полы / И.А. Мещанский, И.Е. Путляев. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1973. – 120 с.

133. Моисеев, Ю.В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах / Ю.В. Моисеев, Г.Е. Заиков. – М.:Химия, 1979. – 288с.

134. Мошинский, Л. Эпоксидные смолы и отвердители / Л. Мошинский. – Тель-Авив: Аркадия пресс LTD, 1995. – 370 с.

135. Муртазин, Н.Э. Изменение свойств модифицированных эпоксидных связующих при длительном действии агрессивных сред и повышенных температур / Н.Э. Муртазин // Работоспособность строительных материалов в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов. – Казань: КИСИ, 1978. – С. 55–58.

136. Мэнсон, Дж. Полимерные смеси и композиты. Пер. с англ. / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг: под ред. Ю.К. Годовского. – М.: Химия, 1979. – 440 с.

137. Оржановский, Л.М. Закономерности влияния температуры и концентрации агрессивной среды на долговечность полимерных материалов / Л.М. Оржановский // Пластические массы. – 1966. – №5. – С. 60–65.

138. Основы физики и химии полимеров: под ред. В.Н. Кулезнева: учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1977. – 248 с.
139. Патуроев, В.В. Полимербетоны / В.В. Патуроев. – М.: Стройиздат, 1987. – 286 с.
140. Патуроев, В.В. Полимербетоны и конструкции на их основе / В.В. Патуроев. – М.: Стройиздат, 1989. – 304с.
141. Патуроев, В.В. Мастики, полимербетоны и полимерсиликаты / В.В. Патуроев, И.Е. Путляев. – М.: Стройиздат, 1973. – 223 с.
142. Перлин С.М. Химическое сопротивление стеклопластиков / С.М. Перлин, В.Г. Макаров. – М.: Химия, 1983. – 184 с.
143. Пластмассы и синтетические смолы в противокоррозионной технике / Н.А. Мещанский, Н.М. Золотницкий, В.А. Соломатов [и др.]. – М.: Стройиздат, 1964. – 138 с.
144. Плюдеман, Э. Поверхности раздела в полимерных композитах / Э. Плюдеман. – М.: Мир, 1978. – 143 с.
145. Поведение эпоксидных компаундов в электролите / А.М. Череватский, А.Г. Фаррахов, В.Г. Хозин [и др.]. // Прогнозирование эксплуатационных свойств полимерных материалов. – Казань: КИСИ, 1976. – С. 27–31.
146. Полимерное связующее для изготовления полимербетона / В.Т. Ерофеев, М.А. Гаврилов [и др.]. // Патент на изобретение RUS 2626357. – 11.01.2016.
147. Полимерраствор для получения антикоррозионного покрытия строительных конструкций, работающих в агрессивных средах / В.Т. Ерофеев, М.А. Гаврилов [и др.]. // Патент на изобретение RUS 2630492. – 11.01.2016.
148. Портной, К.И. Дисперсноупрочненные материалы / К.И. Портной. – М.: Металлургия, 1974. – 200 с.
149. Потапов, Ю.Б. Эффективные строительные композиты и конструкции на основе неорганических связующих и заполнителей: монография / Ю.Б. Потапов, Л.Р. Маилян, Ю.М. Борисов. – Ростов-на-Дону: изд-во ГОУ ВПО РГСУ. – 2008. – 232 с.

150. Превращения и изменения свойств хризотил-асбеста под влиянием различных факторов / А.И. Везенцев, С.М. Нейман, Е.А. Гудкова // Строительные материалы, 2006. – № 6. – С. 104–105.

151. Пресняков, А.В. Разработка и исследование эпоксидных композитов, устойчивых к растворам плавиковой кислоты: Автореф. дис...канд. техн. наук. / А.В. Пресняков. – Воронеж, 1988. – 20 с.

152. Промышленные полимерные композиционные материалы: пер. с англ. / Под ред. М. Ричардсона. – М.: Химия, 1980. – 472 с.

153. Просмушкин, В.Р. Влияние полиэфиракрилатного пластификатора МГФ-9 на физико-механические свойства и коррозионную стойкость эпоксидных компаундов / В.Р. Просмушкин // Материалы второй научно-технической конф. по вопросам строительных материалов для железнодорожного, промышленного и гражданского строительства. – Ташкент, 1969. – С. 430–432.

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

155. Проценко, П.В. Формование конструкций вибронагнетательным способом / П.В. Проценко, К.М. Вертелов, Н.И. Пушкарь. – М.: Стройиздат, 1988. – 248 с.

156. Прошин, А.П. Влияние добавок ПАВ на химическую стойкость полимеррастворов / А.П. Прошин, Л.И. Кузнецова // Противокоррозионные работы в строительстве. – 1980. – Серия IV, выпуск 4. – С. 14–16.

157. Прошин, А.П. Влияние поверхностно-активных веществ на смачиваемость наполнителей полиэфирной смолой / А.П. Прошин, Н.Д. Саратовцева // Полимерные строительные материалы. – Казань, 1980. – С. 29–30.

158. Прошин, А.П. Модифицированные эпоксикомпозиты специального назначения, стойкие к воздействию экстремальных природных и техногенных факторов / А.П. Прошин, В.А. Худяков, Н.Г. Лесова, С.М. Саденко, Л.В. Левицкая, М.А. Гаврилов. – Пенза: изд-во ПГУАС. – 2006. – 132 с.

159. Путляев, И.Е. Повышение долговечности железобетонных наливных сооружений с применением полимерных и полисиликатных материалов при воз-

действии кислот: Автореферат дисс...д-ра техн. наук / И.Е. Путляев. – М., 1976. 43 с.

160. Рахимов, Р.З. Влияние химического и минералогического состава минеральных наполнителей и заполнителей на физико-химическую стойкость композиционных материалов на основе олигомеров / Р.З. Рахимов, А.К. Валиев, Н.Э. Муртазин // Работоспособность композиционных строительных материалов в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов. – Казань: ЮПИ, 1985. – С. 19–21.

161. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 381 с.

162. Рейтлингер, С.А. Проницаемость полимерных материалов / С.А. Рейтлингер. – М.: Химия, 1974. – 238 с.

163. Розенберг, Б. А. Некоторые аспекты проблемы связи физико-механических свойств сетчатого полимера с его структурой / Б.А. Розенберг // Докл. I Всесоюзн. конф. по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров. – Черногоровка: ИХФ АН СССР. – 1977. – С. 392–420.

164. Рыбьев, И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ / И.А. Рыбьев. – М.: Высшая школа, 1969. – 398 с.

165. Саратовцева, Н.Д. Влияние ПАВ на процессы структурообразования и физико-механические свойства полиэфирных композиций: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.Д. Саратовцева. – М.: 1980. – 24 с.

166. Саталкин, А.В. Раздельно уложенный бетон / А.В. Саталкин // Военно-транспортная академия. – Л., 1945. – Вып. 6. – С. 110.

167. Селяев, В.П. Долговечность эпоксидных композиций в жидких агрессивных средах / В.П. Селяев, Т.А. Низина // Защитные композиционные материалы и технологии третьего тысячелетия: материалы I Международной научно-практической конференции. – СПб, 2001. – С. 39–41.

168. Селяев, В.П. Усадочные деформации и напряжения в эпоксидных композициях / В.П. Селяев, В.И. Герасимов // Вопросы применения полимерных материалов в строительстве. – Саранск: МГУ, 1976. – С. 22–26.

169. Селяев, В.П. Композиционные строительные материалы каркасной структуры / В.П. Селяев, В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 1993. – 168 с.

170. Симонов-Емельянов, И.Д. Обобщенные параметры наполненных полимеров / И.Д. Симонов-Емельянов, В.Н. Кулезнев, Л.З. Трофимичева // Пластические массы. – 1989. – № 1. – С. 19–22.

171. Скудра, А.М. Ползучесть и статическая усталость армированных пластиков / А.М. Скудра, Ф.Я. Булак, К.А. Роценс. – Рига: Зинатне, 1971. – 238 с.

172. Современные методы оптимизации композиционных материалов / В.А. Вознесенский, В.Н. Выровой, В.Я. Керш [и др.]: под ред. В.А. Вознесенского. – Киев. Будивельник. – 1983. – 144 с.

173. Соколова, Ю.А. Новые модифицированные клеи, антикоррозионные защитно-декоративные покрытия строительного назначения на основе эпоксидных смол.: автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Ю.А. Соколова. – М.: 1980. – 37 с.

174. Соколова, Ю.А. О перспективности применения в строительстве модифицированных клеящих и антикоррозионных материалов на основе эпоксидных полимеров / Ю.А. Соколова, В.А. Воскресенский // Известия высших учебных заведений. Строительство и архитектура. – 1976. – № 12. – С. 87–92.

175. Соколова, Ю.А. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве / Ю.А. Соколова, Е.М. Готлиб. – М.: Стройиздат, 1990. – 174 с.

176. Соломатов, В.И. Полиструктурная теория и эффективные теории КСМ / В.И. Соломатов // Эффективные технологии композиционных строительных материалов. – Ашхабад, 1985. – С. 3–7.

177. Соломатов, В.И. Полиструктурная теория композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов // Новые композиционные материалы в строительстве. – Саратов, 1981. – С. 5–9.

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

179. Соломатов, В.И. Элементы общей теории композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов // Известия высших учебных заведений. Строительство и архитектура. – 1980. – № 8. – С. 61–70.

180. 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 строительства. – Саранск, 1983. – С. 91–102.

181. Соломатов, В.И. Кластеры в структуре и технологии композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев, А.П. Прошин // Известия высших учебных заведений. Строительство и архитектура. – 1983. – № 4. – С. 55–61.

182. Соломатов, В.И. О влиянии размерных факторов дисперсного наполнителя на прочность эпоксидных композитов / В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев, А.П. Прошин // Механика композиционных материалов. – 1982. – № 6. – С. 1008–1013.

183. Соломатов, В.И. Полимерные композиционные материалы в строительстве / В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев, К.Г. Химмлер. – М.: Стройиздат, 1988. – 312 с.

184. Соломатов, В.И. Физические особенности формирования структуры композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, В.Н. Выровой // Известия высших учебных заведений. Строительство и архитектура. – 1984. – №8. – С. 59–64.

185. Соломатов, В.И. Строительные биотехнологии и биокомпозиты / В.И. Соломатов, В.Т. Ерофеев, В.Д. Черкасов. – М.: МИИТ, 1998. – 165 с.

186. Соломатов, В.И. Режим виброуплотнения изделий из полимербетона / В.И. Соломатов, С.М. Гринберг, И.Д. Симонов-Емельянов // Строительные материалы. – 1970. – № 5. – С. 35–36.

187. Соломатов, В.И. Защитные свойства эпоксидно-гудроновых композиций / В.И. Соломатов, З.Н. Кузнецова // Известия высших учебных заведений. Строительство и архитектура. – 1982. – № 7. – С. 66–70.

188. Соломатов, В.И. О проницаемости эпоксидных мастик и покрытий на их основе / В.И. Соломатов, В.П. Любинская // Техника защиты от коррозии. – 1969. – № 1. – С. 13–14.

189. Соломатов, В.И. Сопротивление полимербетонов воздействию агрессивных сред / В.И. Соломатов, Ю.Б. Потапов, А.П. Федорцов // Известия высших учебных заведений. Строительство и архитектура. – 1981. – № 2. – С. 75–80.

190. Соломатов, В.И. Влияние высших жирных кислот на внутренние напряжения в эпоксидных полимеррастворах / В.И. Соломатов, А.П. Прошин, В.А. Давиденко // Работоспособность композиционных строительных материалов на основе и с применением отходов промышленности и местного сырья. – Казань: КХТИ, 1967. – С. 40–42.

191. Соломатов, В.И. Долговечные полы из полимербетона на основе эпоксидных смол / В.И. Соломатов, В.Ф. Рева, С.М. Козюк // Техника защиты от коррозии. – 1970. – № 5. – С. 17–21.

192. Соломатов, В. И. Долговечность строительных материалов / В.И. Соломатов, В.П. Селяев // Долговечность материалов, конструкций и сооружений. Оценка. Прогноз.: сборник. – М.: РААСН – 1995, с. 5–13.

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

194. Соломатов, В.И. Производственное внедрение полиэфирных каркасного типа бетонов / В.И. Соломатов, В.П. Селяев, В.Т. Ерофеев // Строительные материалы из местного сырья. – Саратов. – 1983. С. 74–76.

195. Соломатов, В.И. Позитивный эффект коррозии полимербетонов / В.И. Соломатов, А.П. Федорцов // Бетон и железобетон. – 1981. – № 2. – С. 20–21.

196. Соломатова, Т.В. Исследование структуры и свойств полимербетонов с полыми и пористыми заполнителями.: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Т.В. Соломатова. – М.: 1979. – 21 с.

197. Сухарева, Л.А. Долговечность полимерных покрытий / Л.А. Сухарева. – М.: Химия, 1984. – 240 с.

198. Сухарева, Л.А. Исследование механизма формирования надмолекулярных структур в эпоксидных покрытиях / Л.А. Сухарева, В.А. Воронков, П.И. Зубов // Высокомолекулярные соединения. – 1969. – Т. 11. – № 2. – С. 407–412.

199. Тамуж, И.Н. Особенности разрушения гетерогенных материалов / И.Н. Тамуж // Механика композитных материалов. – 1982. – № 3. – С. 406–409.

200. Тейтельбаум, А. Б. Исследование структуры, свойств и реакционной способности ортоаминометилфенолов: дисс. канд. хим. наук / А.Б. Тейтельбаум. – Казань. – 1981. – 175 с.

201. Тернопольский, Ю.М. Методы статических испытаний армированных пластиков / Ю.М. Тернопольский. – М.: Химия, 1981. – 272 с.

202. Термическая и термоокислительная деструкция сетчатых полимеров на основе эпоксидов и ароматических аминов / Л.А. Жорина, Л.С. Зархин, А.Н. Зеленецкий [и др.]. // Высокомолекулярные соединения. – 1981. – Т.23. – №12. – с. 2799–2812.

203. Технологические события в структурном развитии строительных композитов / В.Н. Выровой, В.Г. Суханов, В.М. Виноградский // Вісник Одеської Державної академії будівництва та архітектури. – 2016. – Вип. 62. – С. 15–21.

204. Харчевников, В.И. Стекловолокнистый полимербетон / В.И. Харчевников. – Воронеж.: изд-во Воронеж. ун-та. – 1976. – 116 с.

205. Хахардин, А.Н. Плотность упаковки частиц в композициях / А.Н. Хахардин // Пластические массы. – 1989. – № 1. – С. 46–48.

206. Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных полимеров / В.Г. Хозин. – Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.

207. Хозин, В. Г. Физико-химическая модификация эпоксидных и фурановых полимеров и разработка композиций на их основе: автореф. дисс. докт. техн. наук / В.Г. Хозин. – Л.: 1980. – 37 с.

208. 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.

209. Худяков, В.А. Оптимизация физико-механических свойств кислото-стойких полимерных композитов / В.А. Худяков, Л.В. Левицкая, М.А. Гаврилов, Н.Г. Лесова // Строительные материалы. – 2008. – № 2 (638). – С. 46–47.

210. Чернин, И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин. – М.: Химия, 1982. – 232 с.

211. Черняк, К.И. Эпоксидные компаунды и их применение / К.И. Черняк. – М.: Машиностроение. – 1967. – 398 с.

212. Чошчиев, К.И. Технология производства полимербетонов с использованием барханных песков / К.И. Чошчиев: под ред. И.Е. Путляева. – Ашхабад. – 1983. – 232 с.

213. Чуйков, А.В. Направленное структурообразование конгломератных полимерных материалов посредством изменения поверхностных свойств наполнителя / А.В. Чуйков, Ю.Г. Иващенко // Краткие тезисы докладов Всесоюзной научно-тех. конф. по производству и применению строительных материалов в сельском строительстве. – Брест: БИСИ, 1979. – С. 238.

214. Чуйков, А.В. О влиянии минеральных наполнителей на некоторые свойства эпоксидных бетонов / А.В. Чуйков, В.М. Овчинников // Структурообразование и органическая коррозия цементных и полимерных бетонов. – Саратов-Пенза: Приволж. кн. изд-во, 1967. – С. 179–196.

215. Шестоперов, С.В. Долговечность бетонов транспортных сооружений / С.В. Шестоперов. – М.: Транспорт. 1966. – 500 с.

216. Щелочестойкие эпоксидные композиты строительного назначения / А.Н. Бобрышев, Е.В. Кондратьева, В.С. Козицын, Ю.С. Кузнецов, М.А. Амирзаев. – Пенза: ПГУАС, 2004. – 164 с.

217. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия. – Т.3 – 1150 с.

218. Эпоксидные смолы и материалы на их основе. Каталог. – Черкассы: НИИТЭХИМ. – 1985. – 36 с.

219. Яблоков, Г.А. Влияние плотности пространственной сетки и надмолекулярных структур на свойства полиуретановых покрытий / Г.А. Яблоков, Л.А. Су-

харева, Р.М. Киселев [и др.]. // Коллоидный журнал. – 1970. – Т. XXXII. – № 1. – С. 137–140.

220. Яценко, В.Ф. Прочность композиционных материалов / В.Ф. Яценко. – Киев, 1988. – 191 с.

221. ASTM D 7136/D 7136M-07, Standard Test Method for Measuring the Damage Resistance of a Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composite to a Drop-Weight Impact Event

222. 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.

223. 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.

224. Gavrilov, M.A. Rheological Properties of Asbestos Waste Filler – Based Epoxy Composite Materials / M.A. Gavrilov, O.V. Tarakanov // Key Engineering Materials. – 2017. – Т. 737. – P. 231–235.

225. Hiwley, G.C. HAR-mice – new muscle for plastics / G.C. Hiwley // Plastics world. – 1976. – Vol. 34. – № 4. – P. 36–39.

226. Kathuoyoshi, S. The Curing of Epoxy Resins. Polymerization of Phenyl Glycidyl Ether by Tertiary Alkilamines / S. Kathuoyoshi, K. Takashi, M. Yasuhiko // J. Jap. Soc. Colour Mater. – 1978. – Vol. 51. – № 5. – P. 271–278.

227. Rexer, J. Composite with planar reinforcements (flokес, ribbons.) A review / J. Rexer, E. Anderson // Polymer Eng. Sci. – 1979. – Vol. 19. – № 1. – P. 1–11.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

СМЕТНАЯ ДОКУМЕНТАЦИЯ

< 328 * 328 * 328 >

«СОГЛАСОВАНО»

Смета на сумму: 215 653.50 руб.

ПК РИК (вер.1.3.170208) тел./факс (495) 347-33-01

«УТВЕРЖДАЮ»

Смета на сумму: 215 653.50 руб.

Форма по МДС 81-35.2004

_____/_____/_____

«_____» _____ 20__ г.

_____/_____/_____

«_____» _____ 20__ г.

ЛОКАЛЬНАЯ СМЕТА № 1
(Локальный сметный расчет)

Сметная стоимость: **182.757** тыс. руб.
Нормативная трудоемкость: **0.086** тыс.чел.ч
Сметная заработная плата: **17.652** тыс. руб.

Составлена в базисных ценах на 01.01.2000 и текущих ценах на 11.2017 г.

№ поз.	Шифр, номер норматива, код ресурса	Наименование работ и затрат, характеристика оборудования, масса	Единица измерения	Количество		Сметная стоимость в базисных ценах		Сметная стоимость в текущих ценах		Индекс
			Кол-во механизаторов	на единицу измерения	по проектным данным	на единицу измерения	общая	на единицу измерения	общая	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.	E11-01-023-01	Устройство покрытий бесшовных толщиной 5 мм эпоксидных наполненных	100 м2 покрытия		1	25 758.35	25 758.35	153 710.40	153 710.40	5.967
1. 1.	31-1053	Рабочий строитель среднего разряда 5,3	чел.-ч	80.04	80.04	10.91	873.24	206.62	16 537.86	18.939
1. 2.	31000-0001	Затраты труда машинистов	чел.-ч	6.42	6.42	9.18	58.93	173.58	1 114.40	18.912
1. 3.	X03-0954	Подъемники грузоподъемностью до 500 кг одномачтовые, высота подъема 45 м	маш.-ч (1)	0.25	0.25	<u>30.13</u> 12.84	<u>7.53</u> 3.21	<u>288.74</u> 243.01	<u>72.19</u> 60.75	<u>9.583</u> 18.926
1. 4.	X11-0901	Растворосмесители передвижные 65 л	маш.-ч (1)	6.17	6.17	<u>10.10</u> 9.03	<u>62.32</u> 55.72	<u>176.22</u> 170.77	<u>1 087.28</u> 1 053.65	<u>17.448</u> 18.911
1. 5.	X34-0312	Машины мозаично-шлифовальные	маш.-ч	30	30	1.62	48.60	8.83	264.90	5.451
1. 6.	X40-0001	Автомобили бортовые, грузоподъемность до 5 т	маш.-ч (1)	0.36	0.36	<u>88.02</u> 10.68	<u>31.69</u> 3.84	<u>801.14</u> 202.19	<u>288.41</u> 72.79	<u>9.102</u> 18.932
1. 7.	C113-0152	Полиэтиленполиамин (ПЭПА) технический, марка А	т	0.042	0.042	48 302.00	2 028.68	124 461.62	5 227.39	2.577
1. 8.	C113-0163	Смола эпоксидная марки ЭД-20	т	0.42	0.42	53 562.00	22 496.04	308 474.60	129 559.33	5.759
1. 9.	c113-0308	Порошок кварцевый	т	0.42	0.42	500.60	210.25	1 602.49	673.05	3.201
		Накладные расходы				123%	1 146.57	104.55%	18 455.44	
		Сметная прибыль				75%	699.13	60%	10 591.36	
		Всего с НР и СП					27 604.05		182 757.19	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	. ИТОГО ПО СМЕТЕ						25 758.35		153 710.40	5.967
	СТОИМОСТЬ ОБЩЕСТРОИТЕЛЬНЫХ РАБОТ -						25 758.35		153 710.40	5.967
	. НАКЛАДНЫЕ РАСХОДЫ - (%=104.55)						1 146.57		18 455.44	16.096
	. СМЕТНАЯ ПРИБЫЛЬ - (%=60)						699.13		10 591.36	15.149
	ВСЕГО, СТОИМОСТЬ ОБЩЕСТРОИТЕЛЬНЫХ РАБОТ -						27 604.05		182 757.20	6.621
	. ВСЕГО ПО СМЕТЕ						27 604.05		182 757.20	6.621
	ВСЕГО НАКЛАДНЫЕ РАСХОДЫ						1 146.57		18 455.44	16.096
	ВСЕГО СМЕТНАЯ ПРИБЫЛЬ						699.13		10 591.36	15.149
	ВСЕГО С ВРЕМЕННЫМИ ЗДАНИЯМИ И СООРУЖЕНИЯМИ						27 604.05		182 757.20	6.621
	ВСЕГО С ЗИМНЕМ УДОРОЖАНИЕМ РАБОТ В ЗИМНЕЕ ВРЕМЯ						27 604.05		182 757.20	6.621
	ВСЕГО СО СТРОИТЕЛЬНЫМ КОНТРОЛЕМ						27 604.05		182 757.20	6.621
	ВСЕГО С НЕПРЕДВИДЕННЫМИ РАБОТАМИ И ЗАТРАТАМИ						27 604.05		182 757.20	6.621
	ВСЕГО С КОМПЕНСАЦИЕЙ НАЛОГА НА ПРИБЫЛЬ						27 604.05		182 757.20	6.621
	НДС						18 4 968.73	18	32 896.30	6.621
	ВСЕГО С НДС						32 572.78		215 653.50	6.621

Составил: _____
 (должность, подпись, Ф.И.О)

Проверил: _____
 (должность, подпись, Ф.И.О)

< 328 * 328 * 328-1 >

«СОГЛАСОВАНО»

Смета на сумму: 215 812.30 руб.

ПК РИК (вер.1.3.170208) тел./факс (495) 347-33-01

«УТВЕРЖДАЮ»

Смета на сумму: 215 812.30 руб.

Форма по МДС 81-35.2004

_____/_____/

«____» _____ 20__ г.

_____/_____/

«____» _____ 20__ г.

ЛОКАЛЬНАЯ СМЕТА № 2
(Локальный сметный расчет)

Сметная стоимость: **182.892** тыс. руб.
Нормативная трудоемкость: **0.086** тыс.чел.ч
Сметная заработная плата: **17.652** тыс. руб.

Составлена в базисных ценах на 01.01.2000 и текущих ценах на 06.2018 г. по НБ: "ТСНБ-2001 Республики Мордовия (эталон 2014г, приказ Минстроя России № 140/пр)".

№ поз.	Шифр, номер норматива, код ресурса	Наименование работ и затрат, характеристика оборудования, масса	Единица измерения	Количество		Сметная стоимость в базисных ценах		Сметная стоимость в текущих ценах		Индекс
			Кол-во механизаторов	на единицу измерения	по проектным данным	на единицу измерения	общая	на единицу измерения	общая	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.	E11-01-023-01 (Приказ № 140/пр от 27.02.2015)	Устройство покрытий бесшовных толщиной 5 мм эпоксидных наполненных	100 м2 покрытия		1	25 800.40	25 800.40	153 844.98	153 844.98	5.963
1. 1.	31-1053	Рабочий строитель среднего разряда 5,3	чел.-ч	80.04	80.04	10.91	873.24	206.62	16 537.86	18.939
1. 2.	31000-0001	Затраты труда машинистов	чел.-ч	6.42	6.42	9.18	58.93	173.58	1 114.40	18.912
1. 3.	X03-0954	Подъемники грузоподъемностью до 500 кг одномачтовые, высота подъема 45 м	маш.-ч (1)	0.25	0.25	30.13 12.84	7.53 3.21	288.74 243.01	72.19 60.75	9.583 18.926
1. 4.	X11-0901	Растворосмесители передвижные 65 л	маш.-ч (1)	6.17	6.17	10.10 9.03	62.32 55.72	176.22 170.77	1 087.28 1 053.65	17.448 18.911
1. 5.	X34-0312	Машины мозаично-шлифовальные	маш.-ч	30	30	1.62	48.60	8.83	264.90	5.451
1. 6.	X40-0001	Автомобили бортовые, грузоподъемность до 5 т	маш.-ч (1)	0.36	0.36	88.02 10.68	31.69 3.84	801.14 202.19	288.41 72.79	9.102 18.932
1. 7.	C113-0152	Полиэтиленполиамин (ПЭПА) технический, марка А	т	0.042	0.042	48 302.00	2 028.68	124 461.62	5 227.39	2.577
1. 8.	C113-0163	Смола эпоксидная марки ЭД-20	т	0.42	0.42	53 562.00	22 496.04	308 474.60	129 559.33	5.759
1. 9.	c999-01	ТДОСП	т	0.42	0.42	600.72	252.30	1 922.90	807.62	3.201
		<i>Накладные расходы</i>				123%	1 146.57	104.55%	18 455.44	
		<i>Сметная прибыль</i>				75%	699.13	60%	10 591.36	
		<i>Всего с НР и СП</i>					27 646.10		182 891.77	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	. ИТОГО ПО СМЕТЕ						25 800.40		153 844.98	5.963
	СТОИМОСТЬ ОБЩЕСТРОИТЕЛЬНЫХ РАБОТ -						25 800.40		153 844.98	5.963
	. НАКЛАДНЫЕ РАСХОДЫ - (%=104.55)						1 146.57		18 455.44	16.096
	. СМЕТНАЯ ПРИБЫЛЬ - (%=60)						699.13		10 591.36	15.149
	ВСЕГО, СТОИМОСТЬ ОБЩЕСТРОИТЕЛЬНЫХ РАБОТ -						27 646.10		182 891.78	6.615
	. ВСЕГО ПО СМЕТЕ						27 646.10		182 891.78	6.615
	ВСЕГО НАКЛАДНЫЕ РАСХОДЫ						1 146.57		18 455.44	16.096
	ВСЕГО СМЕТНАЯ ПРИБЫЛЬ						699.13		10 591.36	15.149
	ВСЕГО С ВРЕМЕННЫМИ ЗДАНИЯМИ И СООРУЖЕНИЯМИ						27 646.10		182 891.78	6.615
	ВСЕГО С ЗИМНЕМ УДОРОЖАНИЕМ РАБОТ В ЗИМНЕЕ ВРЕМЯ						27 646.10		182 891.78	6.615
	ВСЕГО СО СТРОИТЕЛЬНЫМ КОНТРОЛЕМ						27 646.10		182 891.78	6.615
	ВСЕГО С НЕПРЕДВИДЕННЫМИ РАБОТАМИ И ЗАТРАТАМИ						27 646.10		182 891.78	6.615
	ВСЕГО С КОМПЕНСАЦИЕЙ НАЛОГА НА ПРИБЫЛЬ						27 646.10		182 891.78	6.615
	НДС					18	4 976.30		18	32 920.52
	ВСЕГО С НДС						32 622.40		215 812.30	6.615

Составил: _____
(должность, подпись, Ф.И.О)

Проверил: _____
(должность, подпись, Ф.И.О)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ

УТВЕРЖДАЮ

Ректор Пензенского
государственного университета
архитектуры и строительства
д-р техн. наук, профессор



Ю.П. Скачков
Ю.П. Скачков

«12» августа 2018 г.

АКТ

**о внедрении в учебный процесс результатов
диссертационной работы Гаврилова Михаила Александровича
«Технология получения и химико-биологическая стойкость
эпоксидных композитов на основе отходов производства»**

Настоящим актом удостоверяется, что результаты диссертационной работы Гаврилова Михаила Александровича внедрены в учебный процесс на кафедре «Технология строительных материалов и деревообработки» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства. Результаты диссертационной работы Гаврилова М.А. использованы при подготовке бакалавров, специалистов и магистров по направлению «Строительство».

При изучении отдельных разделов дисциплин «Материаловедение», «Технология конструкционных материалов», «Строительные материалы и изделия» рассматриваются следующие конкретные результаты, полученные в диссертации:

1. Результаты исследований физико-механических свойств, биологической и климатической стойкости модифицированных эпоксидных композитов включены в программу преподавания лекционных и практических занятий дисциплины «Строительные материалы» (направление

«Строительство») в раздел «Материалы функционального назначения – Полимеры и пластические массы».

2. На основе результатов диссертационной работы Гаврилова М.А. подготовлена лекция «Модифицированные эпоксидные композиты с повышенной стойкостью в условиях воздействия статистических и динамических нагрузок, биологических и температурно-влажностных сред», которая включена в программу повышения квалификации инженеров-проектировщиков и инженеров строительного производства.

Заведующий кафедрой
«Технология строительных
материалов и деревообработки»,
д-р техн. наук, доцент

Береговой В.А.

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

ООО «СК Гарант-Строй»



Вирясов И.В.

15 марта 2017 года

АКТ

Мы, нижеподписавшиеся, начальник производственно-технического отдела ООО «СК Гарант-Строй» Помозов В.А., зав. кафедрой «Строительные материалы и технологии» Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева Ерофеев В.Т. и соискатель кафедры «Технология строительных материалов и деревообработка» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства Гаврилов М.А., составили настоящий акт о том, что в 2016 году на объекте строительства ООО «СК Гарант-Строй» по адресу г. Пенза, Совхозный проезд, № 23 было изготовлено защитное покрытие пола складского помещения. Данные работы проводились в рамках диссертационного исследования на тему «Технология получения и химико-биологическая стойкость эпоксидных композитов на основе отходов производства». Применялся защитный слой покрытия толщиной 5 см на основе композиции следующего состава: эпоксидная смола ЭД-20 – 150 кг, отвердитель ПЭПА – 12,5 кг, пластификатор (кремнийуглеродный лак КО-922) – 1,5 кг, тонкодисперсные асбестосодержащие отходы строительного производства – 100 кг, гранитный щебень – 2500 кг.

В ходе работ выявлено, что отработана рациональная технология изготовления эпоксидных композитных покрытий с добавками на основе асбестосодержащих наполнителей; применение данного вида композитов технически обосновано. За период с сентября 2016 года по февраль 2017 года значительных повреждений покрытия, оказывающих влияние на его защитные свойства, не отмечено.

Начальник ПТО ООО «СК Гарант-Строй»

Помозов В.А.

Зав. кафедрой «Строительные материалы и технологии» МГУ им. Н.П. Огарева

Ерофеев В.Т.

Соискатель кафедры «ТСМиД»
Пензенского ГУАС

Гаврилов М.А.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ДИПЛОМ, ПАТЕНТЫ



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



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

ЗА ЛУЧШУЮ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКУЮ РАБОТУ

ДИПЛОМ
ЛАУРЕАТА

ПРИСУЖДАЕТСЯ

Скачкову Ю. П., Гаврилову М. А., Гаврилову А. К.
 . Федеральное государственное бюджетное образовательное
 учреждение высшего профессионального образования «Пензенский
 государственный университет архитектуры и строительства»
 за проект «Эпоксидные композиты повышенной биологической и
 климатической стойкости с применением модификаторов и
 наполнителей на основе отходов промышленного и строительного
 производств»

Председатель Программного комитета
 академик РАН

В. М. Лукомец

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2626357

Полимерное связующее для изготовления полимербетона

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва" (RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2016100562

Приоритет изобретения 11 января 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 26 июля 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 11 января 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



Авторы: *Ерофеев Владимир Трофимович (RU), Лазарев Андрей Владимирович (RU), Богатов Андрей Дмитриевич (RU), Казначеев Сергей Валерьевич (RU), Родин Александр Иванович (RU), Смирнов Игорь Витальевич (RU), Смирнов Василий Филиппович (RU), Худяков Владислав Анатольевич (RU), Воронов Павел Владимирович (RU), Гаврилов Михаил Александрович (RU), Сальникова Анжелика Игоревна (RU)*

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 626 357** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) МПК

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 3/40 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C04B 26/14 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21)(22) Заявка: 2016100562, 11.01.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.01.2016

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.01.2016

(43) Дата публикации заявки: 14.07.2017 Бюл. № 20

(45) Опубликовано: 26.07.2017 Бюл. № 21

Адрес для переписки:

430005, Россия, Республика Мордовия, г.
Саранск, ул. Большевикская, 68, ФГБОУ ВО
"МГУ им. Н.П. Огарёва", отдел управления
интеллектуальной собственностью

(72) Автор(ы):

Ерофеев Владимир Трофимович (RU),
Лазарев Андрей Владимирович (RU),
Богатов Андрей Дмитриевич (RU),
Казначеев Сергей Валерьевич (RU),
Родин Александр Иванович (RU),
Смирнов Игорь Витальевич (RU),
Смирнов Василий Филиппович (RU),
Худяков Владислав Анатольевич (RU),
Воронов Павел Владимирович (RU),
Гаврилов Михаил Александрович (RU),
Сальникова Анжелика Игоревна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный
исследовательский Мордовский
государственный университет им. Н.П.
Огарёва" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: SU 697449 A1, 15.11.1979. SU
419493 A1, 15.03.1974. RU 2010781 C1,
15.04.1994. SU 1031992 A1, 30.07.1983. WO
2014062284 A1, 24.04.2014. SU 1194856 A1,
30.11.1985.

(54) Полимерное связующее для изготовления полимербетона

(57) Формула изобретения

Полимерное связующее для изготовления полимербетона, включающее эпоксидную смолу, отвердитель, добавки и наполнитель, отличающееся тем, что используют эпоксидную смолу марки ЭД-20, в качестве отвердителя содержит аминофенольный отвердитель - продукт взаимодействия фенола, формальдегида и этилендиамина, марки АФ-2, в качестве добавок - карбамидную смолу марки ПКП-52 и диоксифенол, а в качестве наполнителя - порошок из стекла марки ТФ-110 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

эпоксидная смола марки ЭД-20	25-30
аминофенольный отвердитель - продукт взаимодействия фенола, формальдегида и этилендиамина, марки АФ-2	6,2-8,8
карбамидная смола марки ПКП-52	1,8-2,0
диоксифенол	0,2-0,3

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2630492

**Полимерраствор для получения антикоррозионного
покрытия строительных конструкций, работающих в
агрессивных средах**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский Мордовский
государственный университет им. Н.П. Огарёва" (RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2016100563

Приоритет изобретения 11 января 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 11 сентября 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 11 января 2036 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Г.П. Ивлиев



Авторы: ***Ерофеев Владимир Трофимович (RU), Лазарев Андрей Владимирович (RU), Богатов Андрей Дмитриевич (RU), Казначеев Сергей Валерьевич (RU), Родин Александр Иванович (RU), Смирнов Игорь Витальевич (RU), Худяков Владислав Анатольевич (RU), Воронов Павел Владимирович (RU), Гаврилов Михаил Александрович (RU), Сальникова Анжелика Игоревна (RU)***

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU**⁽¹¹⁾ **2 630 492**⁽¹³⁾ **C2**

(51) МПК
 C04B 41/48 (2006.01)
 C04B 26/14 (2006.01)
 C04B 11/20 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21)(22) Заявка: 2016100563, 11.01.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.01.2016

Приоритет(ы):
 (22) Дата подачи заявки: 11.01.2016

(43) Дата публикации заявки: 14.07.2017 Бюл. № 20

(45) Опубликовано: 11.09.2017 Бюл. № 26

Адрес для переписки:
 430005, Респ. Мордовия, г. Саранск, ул.
 Большевикская, 68, ФГБОУ ВО "МГУ им. Н.П.
 Огарёва", отдел управления интеллектуальной
 собственностью

(72) Автор(ы):
 Ерофеев Владимир Трофимович (RU),
 Лазарев Андрей Владимирович (RU),
 Богатов Андрей Дмитриевич (RU),
 Казначеев Сергей Валерьевич (RU),
 Родин Александр Иванович (RU),
 Смирнов Игорь Витальевич (RU),
 Худяков Владислав Анатольевич (RU),
 Воронов Павел Владимирович (RU),
 Гаврилов Михаил Александрович (RU),
 Сальникова Анжелика Игоревна (RU)

(73) Патентообладатель(и):
 федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Национальный
 исследовательский Мордовский
 государственный университет им. Н.П.
 Огарёва" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2451646 C2, 27.05.2012. RU
 2405012 C1, 27.11.2010. RU 2122559 C1,
 27.11.1998. RU 2122009 C1, 20.11.1998. RU
 2063408 C1, (10.07.1996. RU 2420549 C2,
 16.07.2009. RU 2187523 C2.08.2002. SU
 1677034 A1, 15.09.1991. JP 1-201370 A,
 14.08.1989. US 4503174 A, 05.03.1985.

(54) Полимерраствор для получения антикоррозионного покрытия строительных конструкций, работающих в агрессивных средах

(57) Формула изобретения

Полимерраствор для получения антикоррозионного покрытия строительных конструкций, работающих в агрессивных средах, включающий эпоксидную смолу марки ЭД-20, отвердитель, добавку и наполнитель, отличающийся тем, что в качестве отвердителя содержит аминафенольный отвердитель - продукт взаимодействия фенола, формальдегида и этилендиамина марки АФ-2, в качестве добавки - диоктилфталат, а в качестве наполнителя - порошок из стекла марки ТФ-110 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Эпоксидная смола марки ЭД-20
 Аминафенольный отвердитель -
 продукт взаимодействия фенола,
 формальдегида и этилендиамина

17-30

RU 2 630 492 C 2

RU 2 630 492 C 2

марки АФ-2
Диоктилфталат
Порошок из стекла марки ТФ-110

4,3-8,2
0,9-2,0
Остальное

RU 2630492 C2

RU 2630492 C2