

На правах рукописи



МЫШКИН Антон Владимирович

**ПОЛИЭФИРАКРИЛАТНЫЕ КОМПОЗИТЫ
НА ОСНОВЕ СМОЛЫ МАРКИ МГФ-9**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

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

Пенза – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва»

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

Официальные оппоненты: **Бондарев Борис Александрович**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Липецкий государственный
технический университет, профессор
кафедры «Строительное материаловедение
и дорожные технологии»;

Ярцев Виктор Петрович,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный
технический университет», профессор
кафедры «Конструкции зданий и сооруже-
ний»

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Волгоградский государ-
ственный технический университет»**

Защита состоится 16 апреля 2021 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 212.184.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» по адресу: 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, д. 28, корп. 1, конференц-зал.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке Пензенского государственного университета архитектуры и строительства и на сайте: <http://dissovet.pguas.ru/index.php/contact-us/d-212-184-01/113-29-mishkin-anton-vladimirovich>.

Автореферат разослан 16 февраля 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.184.01



Бакушев Сергей
Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Повышение долговечности новых и продление ресурса находящихся в эксплуатации зданий и сооружений – важные проблемы, которые решает строительное материаловедение. Для решения этих проблем требуется разработка долговечных, технологичных в изготовлении и экономически эффективных материалов и изделий, покрытий для защиты строительных конструкций. Оптимальным решением видится определение зависимостей свойств материалов от структурообразующих факторов для возможности на производстве гибко изменять рецептуру для изготовления строительных конструкций или защитных составов под конкретные условия эксплуатации зданий и сооружений. Для эксплуатации в агрессивных средах доказали свою эффективность строительные материалы и изделия на основе синтетических смол. В сравнении с композиционными материалами на иных связующих отмечены их повышенные физико-механические показатели, износостойкость, химическая стойкость, электрическое сопротивление и т. д. Широко распространено их использование в виде тонкослойных лакокрасочных и мастичных защитных покрытий.

В Российской Федерации производится большой ассортимент различных видов и марок синтетических смол, которые могут быть использованы для производства полимербетонов и защитных составов, однако в большинстве случаев применение находят эпоксидные смолы. В то же время в связи с более низкой стоимостью и меньшей вязкостью полиэфирных смол в сравнении с эпоксидными востребованность их за рубежом растет. В большинстве случаев причинами отказа от использования отечественных полиэфирных смол является недостаточная исследованность процессов структурообразования, их стойкости в условиях статических и динамических механических нагрузок, химических и биологических агрессивных сред, атмосферных факторов.

Перспективной синтетической смолой для использования в качестве вяжущего при изготовлении полимерных композиционных материалов (ПКМ) является олигоэфиракрилат марки МГФ-9. Данных о влиянии рецептурных факторов на процессы структурообразования полимерных композиционных материалов при использовании данного связующего в литературе содержится недостаточно, остается малоизученным влияние циклических нагрузок на их физико-механические свойства, нет данных о влиянии биологических агрессивных сред и неблагоприятных климатических факторов. Результаты исследований по оптимизации составов полиэфиракрилатных композитов с применением отверждающих компонентов различного вида в зависимости от их содержания, от количественного и качественного состава наполнителей и заполнителей (в том числе для полимербетонов, изготавливаемых по каркасной технологии) не представлены в научно-технической литературе. В связи с вышеуказанным, проведенные исследования, результаты которых приведены в диссертации, актуальны.

Степень разработанности темы исследования. В качестве теоретических основ для написания настоящей исследовательской работы были взяты исследования иностранных и отечественных специалистов, которые посвящены проблемным аспектам изучения процессов структурообразования, разработки составов и технологий получения строительных материалов и изделий на основе полимерных связующих: В. И. Соломатова, В. В. Патуроева, И. Е. Путляева, И. М. Елшина, В. А. Вознесенского, Ю. М. Баженова, А. М. Иванова, Ю. Б. Потапова, Ю. А. Соколовой,

В. П. Селяева, А. П. Прошина, В. Г. Хозина, Р. З. Рахимова, В. Т. Ерофеева, А. Н. Бобрышева, А. Д. Корнеева, Ю. Г. Иващенко, В. Д. Черкасова, Б. А. Бондарева, В. Н. Козомазова, В. Е. Румянцевой, В. Ф. Строганова, В. И. Логаниной, А. М. Сулейманова, В. П. Ярцева, Л. А. Абдрахмановой, Т. А. Низиной, И. Г. Овчинникова, С. В. Федосова, А. П. Федорцова, Р. Бареша, А. Врум, Ж. Гилот, М. Гуносекерана, Г. Детью, Д. Дикоу, К. Имамура, Р. Крайса, М. Кьюни, Л. Кукачка, М. Кюбо, Ф. Ф. Ленг, Р. Лува, Т. Масато, А. Ортега, Е. Охама, Х. Пешке, А. Поле, Т. Ри, К. Селендера, Т. Тадахино, И. Тохомиро, Д. Хо, А. Эклер и многих других российских и зарубежных ученых.

При всей значимости результатов проведенных авторами научных изысканий, необходимо отметить то, что отдельные вопросы по обозначенному нами проблемному аспекту изучены не совсем полно, в том числе:

- недостаточно изучено полиэфиракрилатное вяжущее МГФ-9 и компоненты иницирующей отверждающей системы, процессы структурообразования композитов современными методами;
- не исследованы физико-механические свойства полиэфиракрилатных композитов от основных структурообразующих факторов;
- не исследована стойкость полиэфиракрилатных композитов в условиях воздействия кратковременно и длительно действующих нагрузок;
- не исследовано сопротивление композитов в условиях воздействия биологических агрессивных сред;
- недостаточно исследована стойкость полиэфиракрилатных полимербетонов в условиях климатических факторов в лабораторных и натуральных условиях.

Учитывая вышеизложенное, выбраны направление и объем проведения исследований, необходимых для изучения основных структурообразующих факторов, подбора оптимальных составов полиэфиракрилатных композитов, изучения их стойкости при воздействии кратковременных и длительных силовых нагрузок, биологических агрессивных сред и климатических факторов, приведенных в диссертационной работе.

Цель и задачи диссертационного исследования. Цель диссертационной работы – научное обоснование и экспериментальное подтверждение возможности получения композиционных материалов на основе полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9, обладающих повышенными показателями прочности, упругопластических свойств и стойкости к агрессивным биологическим средам и неблагоприятным климатическим факторам.

В связи с этим необходимым было решение ряда основных задач.

1. Исследование свойств компонентов связующего и процессов структурообразования полиэфиракрилатных композитов на основе смолы МГФ-9 современными методами.

2. Получение зависимостей изменения статической прочности, жесткости композитов от количественного содержания составляющих компонентов, позволяющих обеспечить максимальные физико-механические свойства. Исследование циклической прочности, показателей ползучести и релаксации полиэфиракрилатных композитов.

3. Получение зависимостей изменения свойств полиэфиракрилатных композитов при экспозиции в стандартной среде мицелиальных грибов от количественного содержания составляющих компонентов.

4. Получение зависимостей изменения свойств полиэфиракрилатных композитов при выдерживании в условиях побережья Черного моря и старении в морской воде от количественного содержания составляющих компонентов.

5. Идентификация видового состава микроорганизмов, заселяющихся на поверхности полиэфиракрилатных композитов при выдерживании в условиях переменной влажности морского побережья и после старения в морской воде.

6. Установление рациональных составов ненаполненных и мастичных полиэфиракрилатных композиций, каркасных композиционных материалов на основе полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9 по показателям прочности, жесткости, химического и биологического сопротивления.

7. Реализация опытно-промышленного использования разработанных полиэфиракрилатных составов при нанесении защитных антикоррозионных покрытий по строительным конструкциям и укладке полимербетонных полов.

Научная гипотеза заключается в предположении, что поставленная цель по созданию эффективных композитов на основе полиэфиракрилатной смолы может быть достигнута за счет оптимизации материалов на различных структурных уровнях.

Научная новизна работы

1. Научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения эффективных композиционных строительных материалов на основе полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9, отвержденных инициатором твердения пероксидом циклогексанона ПЦОН-2 и ускорителем твердения октоатом кобальта ОК-1 в сочетании с технологией формования литьевым и каркасным способом. Разработаны адекватные регрессионные модели, связывающие количественные показатели материалов с составами смесей и позволяющие оптимизировать составы ненаполненных и наполненных композиций на основе полиэфиракрилатного связующего марки МГФ-9, необходимые для получения материалов с улучшенными показателями прочности, упругоэластических свойств и долговечности.

2. Методом ИК-спектроскопии изучены процессы структурообразования композиционных материалов. Выявлены характеристические полосы поглощения на ИК-спектрах исходных компонентов отверждающей системы и отвержденных полимеров на основе полиэфиракрилатных связующих, по которым определены вступающие в реакцию и вновь образующиеся при полимеризации функциональные группы, определены составы с наибольшей степенью отверждения. Определено влияние содержания иницирующих твердение компонентов на процесс отверждения полиэфиракрилатных композитов. Уточнены закономерности влияния основных структурообразующих и рецептурно-технологических факторов на физико-механические свойства ненаполненных и наполненных полиэфиракрилатных композитов.

3. Получены новые экспериментальные данные о физико-механических свойствах, выявлены зависимости силового сопротивления полиэфиракрилатных композитов при воздействии кратковременно и длительно действующих нагрузок, зависимости между напряжениями и деформациями при различных видах напряженного состояния. Определены области рецептур составов полиэфиракрилатных композитов с наилучшим набором свойств, что позволило получить материалы с улучшенными характеристиками: прочностью при сжатии свыше 180 МПа; прочностью при изгибе – 100 МПа.

4. Установлены зависимости изменения свойств полиэфиракрилатных

композитов в лабораторных условиях от рецептурных факторов при выдерживании в биологических агрессивных средах с оценкой показателей грибостойкости и фунгицидности материалов. Созданы композиционные материалы, обладающие грибостойкими свойствами.

5. Выявлены зависимости изменения свойств полиэфиракрилатных композитов в натуральных климатических условиях от рецептурных факторов при выдерживании в морской воде и в воздушной среде морского побережья от количественного содержания составляющих компонентов. Получены материалы с повышенной физико-химической стойкостью, что обуславливается формированием улучшенной структуры разработанных материалов.

6. Идентифицированы виды микроорганизмов, заселяющихся на поверхности полиэфиракрилатных композитов при воздействии переменной влажности морского побережья и после их старения в морской воде, существенно усиливающие процессы биоповреждения. Получены данные о влиянии рецептурных факторов на видовое разнообразие микофлоры. Данные результаты могут быть использованы для разработки методов защиты от биодеструкции.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость диссертационной работы состоит в получении новых знаний в области долговечности полимерных строительных материалов. Комплекс экспериментальных данных о кратковременной и длительной прочности, биологической и климатической стойкости, полученных в рамках исследований, дает возможность моделирования их долговечности. Полученные по результатам исследования зависимости показателей структуры, физико-механических свойств полиэфиракрилатных композитов от содержания отверждающих компонентов и наполнителей в виде гранул и волокон позволяют повысить точность оценки силового сопротивления строительных материалов и изделий при реальной эксплуатации.

Практическая значимость работы состоит в следующем.

1. Получены эффективные составы, стойкие в условиях воздействия силовых нагрузок, биологических агрессивных сред, климатических факторов, для создания полиэфиракрилатных композитов и установлены оптимальные параметры технологии их изготовления.

2. Разработаны и предложены составы для изготовления лакокрасочных, мастичных композиций, высоконаполненных полимербетонов на основе полиэфиракрилатного связующего марки МГФ-9, рекомендуемые для проведения антикоррозионной защиты по строительным конструкциям и устройства полимерных покрытий полов, установлены оптимальные параметры технологии их изготовления.

3. Новизна проведенных технических исследований подтверждается двумя патентами на изобретения.

Методология и методы диссертационного исследования. Методологической основой диссертационной работы стали положения современной теории и практики разработки полимерных композиционных материалов и результаты изучения их физико-механических свойств с применением современного отечественного и зарубежного измерительного и вычислительного оборудования.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования механизмов структурообразования полимерных композиционных материалов на полиэфиракрилатных связующих в зависимости от

количественного соотношения в них составляющих компонентов и разработка рациональных составов для получения материалов оптимальной структуры, характеризующихся улучшенными прочностными, упругопластическими и эксплуатационными свойствами;

- закономерности влияния отверждающих компонентов, наполнителей и заполнителей на кратковременную, длительную и циклическую прочность;
- зависимости изменения стойкости полимерных композитов на основе полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9 при воздействии биологических агрессивных сред, ультрафиолетового облучения, переменной влажности Черноморского побережья, после старения в морской воде.

Степень достоверности результатов диссертационного исследования. Достоверность проведенных исследований и результатов работы обусловлена методически обоснованным комплексом исследований, использованием общепринятых средств и способов измерений, методики научных исследований, современных методов проведения биологических испытаний, их математико-статистическим планированием и обработкой, дающей возможность установления закономерностей разработки полиэфиракрилатных композитов, процессов их структурообразования и твердения.

Апробация работы. Основные научные достижения и результаты экспериментов были представлены на следующих НТК: Международной научно-технической конференции “International Conference on Materials Physics, Building Structures and Technologies in Construction, Industrial and Production Engineering” (МРСРЕ-2020, г. Владимир); Международной научно-технической конференции «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении 2019» (ICMTMTE 2019, Севастополь); XX Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительства, строительной индустрии и архитектуры» (г. Тула, 2019 г.); Пятнадцатой Международной научно-технической конференции (г. Саранск, 2017 г.); XIV Международной научно-технической конференции (г. Пенза, 2016 г.); Международной научно-технической конференции (г. Пенза, 2015 г.); Всероссийской научной конференции «Градостроительство. Инфраструктура. Коммуникации» (Воронеж, 2014 г.); XIV научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарёва (г. Саранск, 2010 г.); Международной научно-технической конференции (г. Саранск, 2009 г.).

Разработка (патент) в области создания полимерминерального раствора на основе полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9 для пропитки каркаса из минерального заполнителя получила Диплом 1-й степени в номинации «Лучшее изобретение Республики Мордовия» в рамках XI Республиканского конкурса «Инженер года – 2015».

Публикации. По тематике диссертации опубликовано 16 научных работ, включая 6 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК, 4 статьи в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и систем цитирования Scopus и Web of Science. Получены два патента на изобретения, одно свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Внедрение результатов исследований. Результаты исследований внедрены при выполнении антикоррозионного покрытия стальных конструкций и изготовлении покрытий полов в производственных помещениях АО «Мордовспецстрой» и

признаны перспективными Министерством строительства, транспорта и дорожного хозяйства Республики Мордовия для применения при строительстве и ремонте зданий и сооружений, в том числе эксплуатирующихся в условиях воздействия силовых статических и динамических нагрузок и биологических агрессивных сред. Результаты исследований используются в учебном процессе в ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва».

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы из 207 наименований и двух приложений, изложена на 197 страницах, содержит 40 рисунков, 31 таблицу. Приложения изложены на 12 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности выбранного направления исследования, определена степень разработанности, сформулированы цель и задачи диссертации, научная новизна исследований, теоретическая и практическая значимость работы, методологические основы и методы исследований, охарактеризованы степень достоверности и апробация результатов.

В первой главе осуществлен обзор отечественной и зарубежной научно-технической литературы, в которой приводятся результаты исследований структурообразования, физико-механических свойств, долговечности полимерных материалов на основе полимерных связующих, выделены приоритетные направления в развитии отрасли.

Приводятся опыт создания полимерных композитов с применением различных синтетических связующих и сравнительные данные основных физико-технических свойств композитов, изготавливаемых с использованием модификаторов, наполнителей и заполнителей.

Показано, что комплексом улучшенных физико-технических свойств обладают композиты на эпоксидных связующих, а экономическая эффективность применения полимерных материалов может быть достигнута за счет более дешевых и менее вязких полиэфиракрилатных смол.

Подбор полимерного связующего с одновременной оптимизацией содержания отверждающих компонентов и гранулометрии наполнителей и заполнителей различной природы, введение дополнительных компонентов, повышающих их прочностные и другие свойства, дают возможность получить полимерные композиты с улучшенными показателями прочности, химической, биологической стойкости и других свойств.

Большое внимание уделено оценке долговечности строительных материалов на полимерных связующих, а также факторов, оказывающих на нее влияние. Сделаны выводы о важности снижения проницаемости полимербетонов, чего невозможно добиться без сокращения доли вяжущего в объеме материала и достижения улучшенного взаимодействия компонентов на границе раздела. На основе анализа существующих работ подтверждена эффективность использования каркасной технологии при изготовлении полимербетонов, позволяющей снизить коэффициент диффузии до 25 % относительно традиционной технологии из-за улучшенного адгезионного взаимодействия на границе матрица – наполнитель в структуре материала. Обоснована целесообразность применения новых видов смол, ранее ограниченно

использовавшихся для создания долговечных строительных материалов или разработки защитных составов. В частности, интерес представляет использование полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9, процессы структурообразования полимерных композитов на основе которой достаточно глубоко не исследованы.

Во второй главе определены цель и задачи исследования, указаны исходные материалы и их основные свойства, методика подготовки образцов и их испытания, указаны применяемые приборы и оборудование.

В качестве полимерного вяжущего при получении композиционных материалов использовалась полиэфиракрилатная смола марки МГФ-9 (ТУ 2226-002-99176106–2012) производства ООО «Новомосковский завод полиэфиров» (г. Новомосковск, Тульская область).

Для холодного отверждения полиэфиракрилатной смолы использована иницирующая система, состоящая из двух компонентов - пероксида циклогексанона (ПЦОН-2) и октоата кобальта (ОК-1). *Инициатор отверждения* марки ПЦОН-2 (ТУ 2417-031-05015213–95) представляет собой бесцветную прозрачную жидкость. Плотность 1,11–1,13 г/см³, показатель преломления 1,472–1,475. Массовая доля активного кислорода не ниже 4,6 %, массовая доля воды не более 4,2 %, рН 3,1–6,7. *Ускоритель отверждения* марки ОК-1 (ТУ 2494-130-05015213–2006) - жидкость фиолетового или розового цвета. Массовая доля кобальта 1,2–1,5%; плотность, г/см³ – 0,92–0,95; вязкость кинематическая 0,96–1,3. Для горячего отверждения (t 160 °С) применялись следующие отвердители: Trigopox C, представляющий собой третбутилпероксибензонат (бесцветная жидкость со слабым запахом; технические характеристики: доля активного кислорода 8,24 %, плотность 1,040 г/см³; Perkadox 16 – циклоалифатический пероксидикарбонат (технические характеристики: внешний вид – белый сыпучий порошок, содержание пероксида – 95 %, активный кислород – 3,81 %, насыпная плотность – 0,50 г/см³).

В качестве модифицирующих добавок применялись: *стирол*, соответствующий требованиям ГОСТ 10003–90 и *поливинилацетат* марки Д 51С (ГОСТ 18992–80) с массовой долей остаточного мономера 0,48 % и динамической вязкостью 1,0–3,0 Па·с.

В качестве мелкого заполнителя использовались:

– *молотый кварцевый песок* фракций 0,63–0,315, 0,315–0,16, 0,16–0,08 мм, полученный помолом и фракционированием песка (ГОСТ 8736–2014) Смольненского месторождения Ичалковского района;

– *портландцемент ЦЕМ II/A-II 32,5Н* АО «Мордовцемент», удовлетворяющий требованиям ГОСТ 31108–2016;

– *мел природный обогащенный* – мягкий белый известняк (ГОСТ 12085–88) с массовой долей влаги не более 0,15 %; массовой долей углекислого кальция и углекислого магния в пересчете на углекислый кальций ($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$) не менее 98,5 %; размером частиц 0,05–0,35 мкм; без остатка на сите с сеткой № 014.

В качестве крупного заполнителя использовался *гранитный щебень* крупностью от 1,25 до 10 мм, полученный путем дробления и фракционирования гранитного щебня по ГОСТ 8267–93.

В качестве дисперсного армирующего материала применялся стеклоровинг E-glass Direct Roving 2400 tex EDR 24-2400-386, являющийся прямым ровингом из стекловолокна E-типа. Волокна ровинга обработаны силановым аппретом.

Исследования свойств полиэфиракрилатных композитов проводились на образцах размером $1 \times 1 \times 3$ и $4 \times 4 \times 16$ см, которые после отверждения выдерживали в термощкафу с температурой $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 часов.

В работе одновременно с применением стандартных методов испытаний, позволяющих определить прочность, модуль упругости, для достижения цели исследования были применены физико-химические и химико-биологические методы: метод ИК-спектроскопии с применением фурье-спектрометра (ИнфралЮМ ФТ-02), метод отпечатков и изъятия проб с целью идентификации видового состава заселяющихся на поверхности образцов микроорганизмов, метод оценки грибостойкости и фунгицидности при установлении биологической стойкости, метод определения поверхностных упругопластических свойств полимерных композитов с применением консистометра Гепплера. Также были проведены исследования теплостойкости по Мартенсу, циклической прочности и ползучести, релаксации напряжений полиэфиракрилатных композитов с использованием испытательной установки Shimadzu Autograph AG-X Series.

В целях оптимизации составов композитов применены математические методы планирования эксперимента: разработаны планы экспериментов, выбраны факторы и назначены уровни их варьирования. В зависимости от количества варьируемых факторов использовались план Коно (9 опытов для двух- и 13 опытов для трехфакторного эксперимента) и план Шеффе (состоящий из 10 опытов). Для проверки достоверности результаты исследований подвергались статистической обработке. В результате установлены уравнения регрессии, по которым были построены графические зависимости исследуемых параметров.

В третьей главе приведено исследование составляющих компонентов, процессов структурообразования полиэфиракрилатных композитов методом ИК-спектроскопии. Проанализированы ИК-спектры полиэфиракрилатной смолы МГФ-9, инициатора твердения ПЦОН-2 и ускорителя твердения ОК-1, а также отвержденных композитов. Реперной полосой взяты колебания концевой двойной связи ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) при 1635 см^{-1} , которую легко выделить при рассмотрении спектра неотвержденной смолы. В спектрах же композитов интенсивность этой полосы очень мала, что говорит о разрыве двойных связей в процессе полимеризации. Кроме того, в ИК-спектрах отвержденных композитов интенсивность полосы, соответствующей деформационным колебаниям CH_2 -фрагментов, выше, чем в исходной смоле МГФ-9, что также свидетельствует в пользу усиления полимеризации.

Получены результаты, характеризующие степень отверждения композитов в зависимости от содержания иницирующей отверждающей системы. Задача решалась путем реализации плана Коно. По данным экспериментальных исследований сделан вывод о достаточно высокой степени отверждения полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9 выбранными отверждающими компонентами – ускорителем твердения октоатом кобальта и инициатором твердения пероксидом циклогексанона. При введении ОК-1 и ПЦОН-2 соответственно в количестве 4 и 2,6 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы степень отверждения достигает 97,2 %.

В четвертой главе приведены данные исследований по оптимизации содержания отверждающих компонентов и гранулометрического состава кварцевого наполнителя в полиэфиракрилатных композитах по прочностным показателям для лакокрасочных и мастичных составов. Уровни варьирования факторов назначались по результатам предварительных экспериментов.

Обработка результатов эксперимента статистическими методами дала возможность получить математические зависимости изменения прочностных свойств полиэфиракрилатных композитов от содержания отверждающих компонентов. По уравнениям регрессии были построены графики в изолиниях исследуемых показателей (рисунок 1).

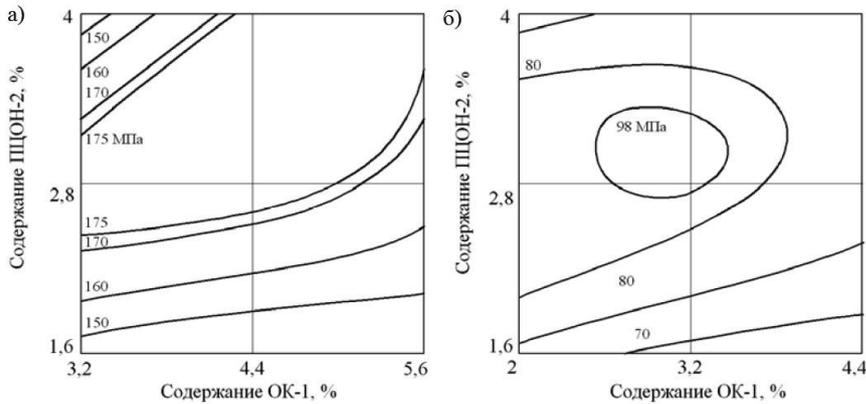


Рисунок 1 – Зависимости изменения прочности композитов при сжатии (а) и изгибе (б) от содержания компонентов отверждающей системы

Анализ полученных графических зависимостей позволяет определить содержание отверждающих компонентов для достижения прочности на сжатие более 178 Мпа: на 100 мас. ч. олигоэфиракрилата марки МГФ-9 3 мас. ч. отвердителя ПЦОН-2 и 4,6 мас. ч. ускорителя твердения ОК-1. Для достижения прочности при изгибе до 100 Мпа: на 100 мас. ч. олигоэфиракрилата той же марки 3 мас. ч. инициатора твердения ПЦОН-2 и 3 мас. ч. ускорителя твердения ОК-1. Введение большего количества отверждающих компонентов приводит к снижению прочности композитов при изгибе, что может быть связано с ростом концентрации напряжений в структурных сетках композита.

Графические зависимости в изолиниях исследуемых показателей наполненных кварцевым песком композитов от гранулометрического состава показаны на рисунке 2.

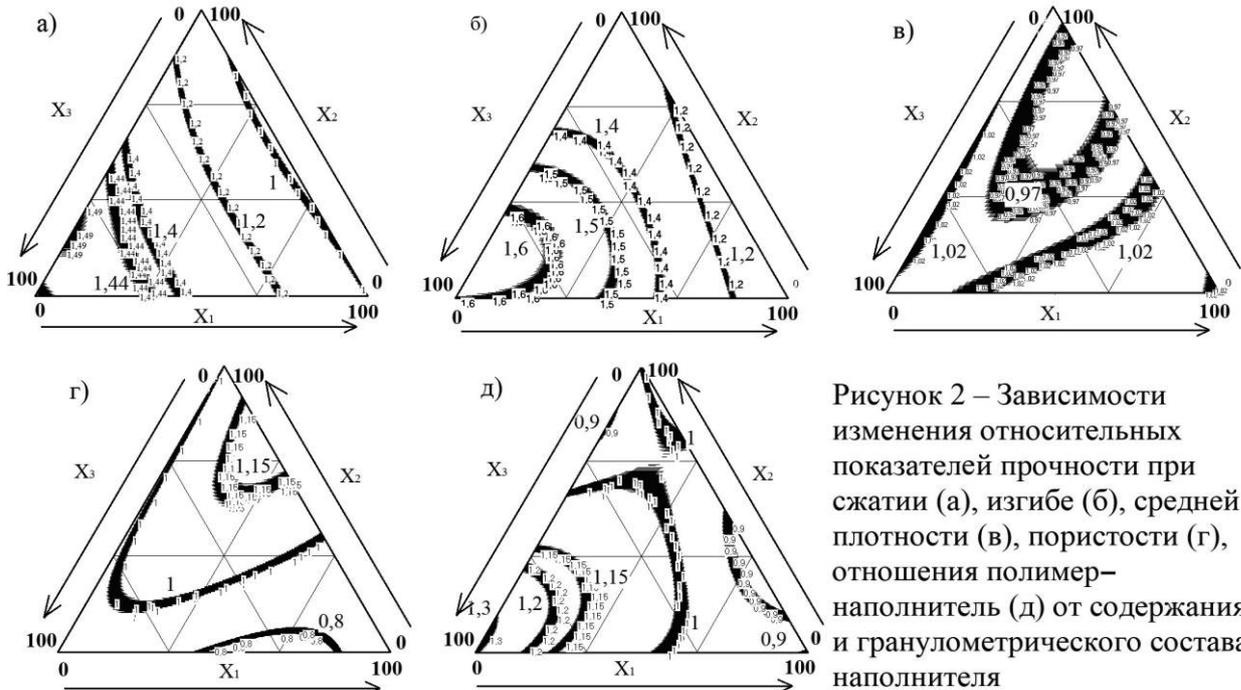


Рисунок 2 – Зависимости изменения относительных показателей прочности при сжатии (а), изгибе (б), средней плотности (в), пористости (г), отношения полимер-наполнитель (д) от содержания и гранулометрического состава наполнителя

Наиболее высокие показатели прочности наполненных полиэфиракрилатных

композитов при сжатии достигаются при содержании в составах кварцевого наполнителя фракций 0,16–0,072 и 0,315–0,16 мм в количествах соответственно 65 % и 35 %, а при изгибе – при 100% содержании мелкой фракции кварцевого наполнителя.

Проведены исследования по установлению изменения физико-механических свойств ненаполненных и наполненных полиэфиракрилатных композитов на поверхности образцов с помощью консистометра Гепплера в зависимости от рецептурных факторов. Данный способ позволяет оценить следующие физико-механические свойства полимерных композитов: твердость, модуль деформации, равновесный модуль упругости, условно-мгновенный модуль упругости, модуль высокоэластичности, коэффициент пластической и высокоэластической вязкости. Для проведения эксперимента использованы методы планирования эксперимента – планы Коно и Шеффе. Полученные результаты приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Результаты испытаний ненаполненных композитов

№ состава	T , МПа	$E_{д}$, МПа	$E_{ув}$, МПа	E_0 , МПа	$E_{вз}$, МПа	$\eta_{ш}$, ГПа·с	$\eta_{вз}$, ГПа·с
1	210,17	1074,47	1795,12	2026,43	4347,82	191,77	813,44
2	275,34	2118,01	2362,43	3642,48	6414,24	260,41	1142,43
3	221,32	1526,35	1740,94	2988,57	4125,46	185,00	746,47
4	302,63	2440,58	2696,94	3959,87	8103,658	313,86	1483,65
5	343,83	2955,60	3340,42	4739,96	4113,32	255,43	2025,08
6	281,08	2184,54	2462,53	3887,37	7052,37	249,95	1242,61
7	203,18	1342,62	1494,45	2432,23	4162,91	179,00	739,62
8	236,28	1683,74	1884,87	3017,52	5322,64	218,19	988,85
9	211,90	1087,76	497,51	1960,01	2255,88	109,59	505,76

Таблица 2 – Результаты испытаний композитов, наполненных кварцевым песком

№ состава	T , МПа	$E_{д}$, МПа	$E_{ув}$, МПа	E_0 , МПа	$E_{вз}$, МПа	$\eta_{ш}$, ГПа·с	$\eta_{вз}$, ГПа·с
1	403,91	3763,17	10349,44	14340,69	37185,84	512,13	6656,27
2	453,16	4471,99	9526,84	13393,13	33001,68	637,34	5907,30
3	1136,05	17750,79	24594,67	32413,37	101960,22	2446,60	18250,88
4	487,83	4994,81	10090,13	13152,06	43340,61	699,61	7757,97
5	733,17	9202,06	15994,18	20522,24	72489,32	1561,89	1297,56
6	842,15	11329,40	19623,60	24771,53	94427,71	1739,74	16902,56
7	203,18	1342,62	3632,77	5271,82	1684,33	173,77	2091,50
8	931,81	13186,02	18913,25	25135,96	76397,98	2178,35	13675,24
9	307,57	2500,59	5515,93	7096,85	24761,38	366,20	4432,29
10	605,46	6906,44	12439,83	14035,72	109407,40	919,52	19583,92

Статистический анализ результатов эксперимента позволил получить регрессионные уравнения, характеризующие зависимости изменения оптимизируемых параметров от факторов варьирования, по которым были построены графические зависимости (рисунок 3), показывающие влияние инициатора и ускорителя отверждения на вязкоупругие свойства поверхности образцов отвержденного вяжущего.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что инициатор отверждения и ускоритель в равной степени влияют на упругопластические свойства материалов до достижения ими предела текучести. Оптимальным содержанием отверждающих компонентов оказываются варианты вблизи нулевого уровня факторов, что может указывать на наибольшую степень отверждения полиэфиракрилатной композиции при таком содержании компонентов, что соответствует результатам исследования, проанализированным в главе 3.

Аналогично при реализации плана Шеффе получены показатели изменения свойств для наполненных кварцевым песком композитов (см. таблицу 2). Графики

позволяют подбирать составы полимерных композитов на наполнителях различных фракций с требуемыми прочностными и упругопластическими свойствами.

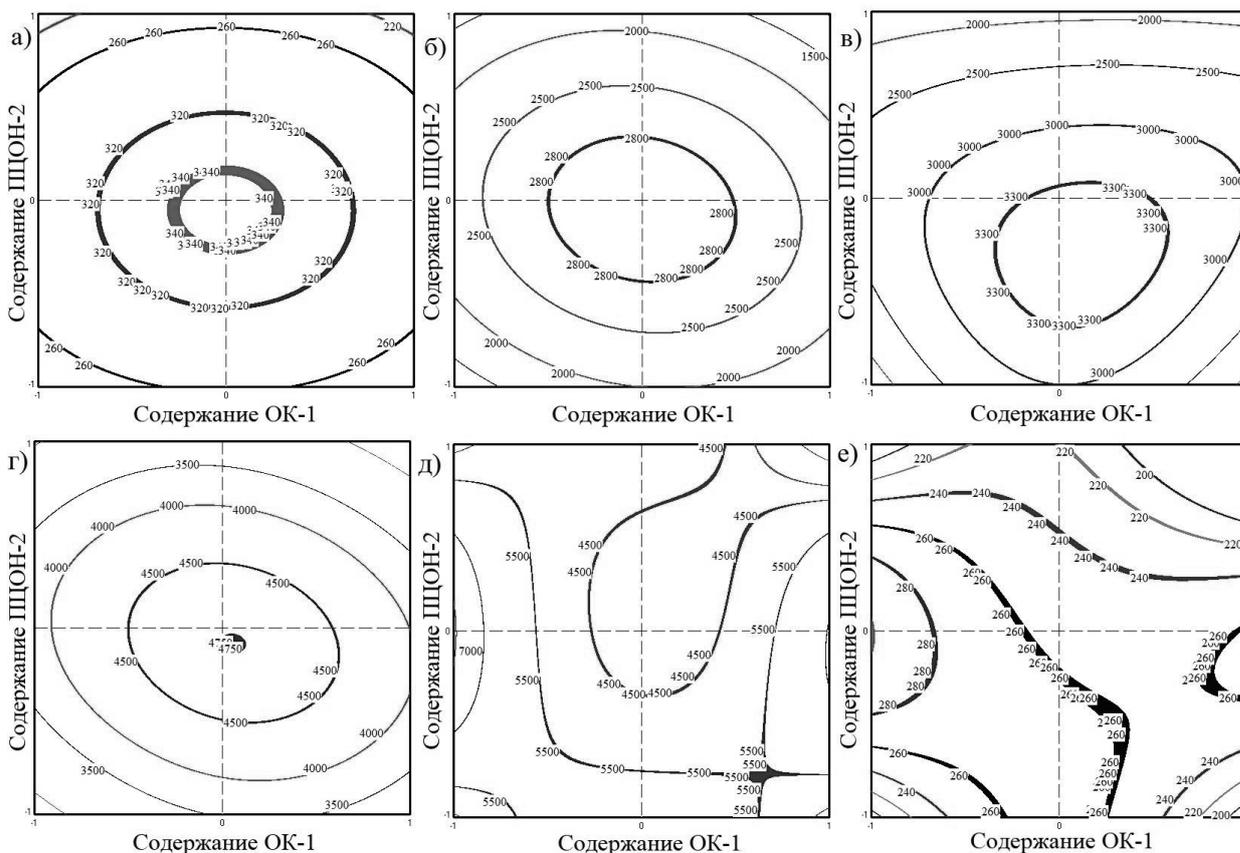


Рисунок 3 – Влияние количества октоата кобальта (X_1) и пероксида циклогексанона (X_2) на твердость (а), модуль деформации (б), равновесный модуль упругости (в), условно-мгновенный модуль упругости (г), модуль высокоэластичности (д), коэффициент пластической вязкости (е) на поверхности образцов полимерных композитов

Значительно увеличить прочностные характеристики позволяет дисперсное армирование полиэфиракрилатных композитов.

Армированные композиты изготавливались на полиэфиракрилатной смоле марки МГФ-9 с армирующим материалом E-glass Direct Roving 2400 tex EDR 24-2400-386 методом пултрузии при t 160 °С. В этом случае в качестве отверждающей системы использовались два компонента Trigonox C и Perkadox 16 в количестве 0,5 и 0,3 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Были изготовлены 2 состава, которые отличались различным содержанием наполнителя (мела) – 35 и 45 мас. ч., стеарата цинка - 0,6 и 0,7 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы. Во втором составе, в отличие от первого, также использовали добавки стирола и поливинилацетата.

В качестве исследуемых параметров были приняты предел прочности композитов, модуль упругости, предел пропорциональности, относительное и предельное удлинение, модуль деформации. Результаты приведены на рисунке 4.

По результатам испытаний на изгиб максимальную прочность показал состав № 2 с пределом прочности 875,6 МПа. Состав № 1 показал значительно меньшую его величину – 460,1 МПа. Анализ графика (рисунок 4 б) показывает, что до достижения предела пропорциональности состава № 1 его модуль упругости незначительно (около 13%) уступает составу № 2. При дальнейшем нагружении образцов состав № 2 работает упруго вплоть до напряжений при изгибе 836,4 МПа, деформации состава № 1 нарастают интенсивнее и при достижении предела прочности

460,1 МПа превышают аналогичные деформации состава № 2 на 60 %. Упругая работа состава № 2 при изгибе сохраняется вплоть до напряжения 836,4 МПа, что соответствует 95,5 % от максимальной прочности.

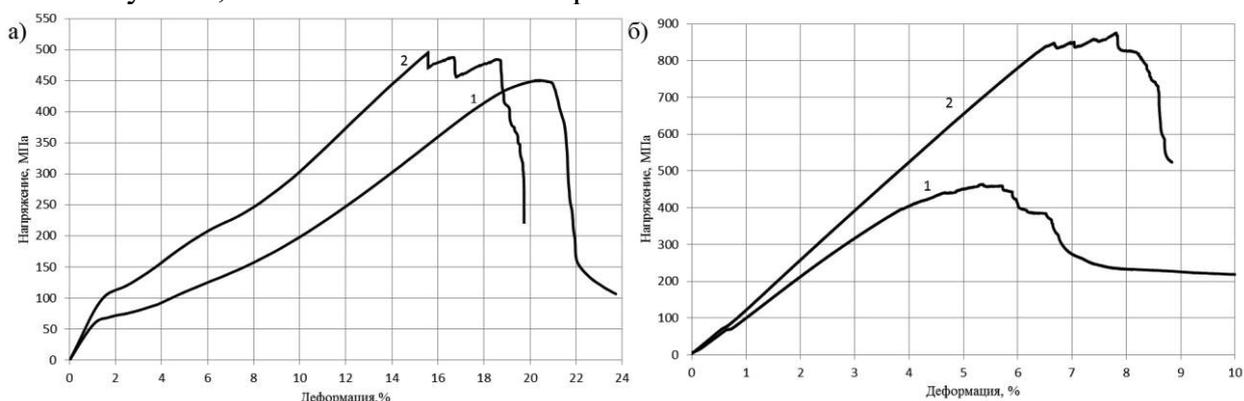


Рисунок 4 – Зависимость изменения диаграммы деформирования армированных полиэфиракрилатных композитов (2-го состава) при растяжении (а) и при изгибе (б)

При растягивающих нагрузках разница предела прочности между составами № 1 и № 2 составила лишь 4,2 %. Это можно объяснить тем, что при осевом растяжении нагрузку воспринимает введенный армирующий материал, поэтому результаты по обоим составам армированных композитов отличаются незначительно.

В пятой главе приводятся показатели физико-механических свойств полиэфиракрилатных композитов, в том числе изготавливаемых по каркасной технологии.

Получены ненаполненные составы прочностью свыше 178 МПа при сжатии и до 100 МПа при изгибе; наполненные кварцевым песком композиты прочностью свыше 100 МПа при сжатии, до 45 МПа при изгибе; каркасные полимербетоны прочностью свыше 93 МПа при сжатии и 24 МПа при изгибе с использованием матричных составов, наполненных кварцевым песком.

Исследованы процессы деформирования, циклическая прочность, ползучесть и релаксация ненаполненных и наполненных кварцевым песком полиэфиракрилатных композитов, получены данные теплостойкости материалов по Мартенсу. Результаты приведены на рисунках 5–12.

Рассмотрим диаграммы деформирования композитов (рисунок 5). Спадающий участок кривой $E(\sigma)$ (рисунок 5 а) для полиэфиракрилатных композитов завершается пологим минимумом в области напряжений между 20 и 30 МПа. Затем снова следует близкое к линейному возрастание модуля с увеличением напряжения. При этом разрушению образца предшествует некоторое уменьшение модуля упругости.

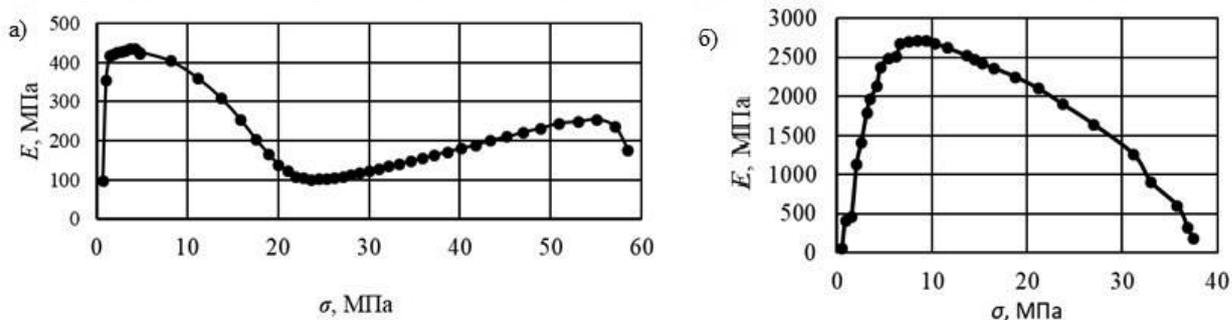


Рисунок 5 – Зависимость эффективного модуля упругости композитов от напряжения: а) ненаполненный композит, б) композит, наполненный мелкой фракцией песка

На кривой $E(\sigma)$ композита (рисунок 5 б) видны только два первых участка, которые сдвинуты в область больших напряжений.

Изменение характера зависимостей $\sigma(\varepsilon)$ и $E(\sigma)$ свидетельствует о трансформации молекулярной структуры материала и молекулярного механизма его деформации в ходе нагружения. Прочность композита, наполненного кварцевым песком, меньше, чем прочность ненаполненного отвержденного полимера. В то же время сопротивление упругой и пластической деформации композита значительно выше, что выражено в увеличенном эффективном модуле его упругости. Такое противоречие свидетельствует о сложности физических (молекулярных) механизмов деформирования и разрушения композиционных материалов. Противоположное действие двух факторов (уменьшение подвижности фрагментов макромолекул и увеличение количества источников микротрещин) приводит к тому, что при достаточно больших напряжениях, предшествующих разрушению образцов, величина эффективного модуля композита существенно уменьшается и приближается к значениям, характерным для чистой смолы.

Характерным для зависимости нагрузка – деформация при циклических нагрузках является наличие гистерезиса, наиболее ярко выраженного в первом цикле (рисунок 6). При первом приложении сжимающей нагрузки к образцу происходит существенное изменение в структуре полимерного композита. При втором и последующих циклах с каждым разом уменьшаются различия между кривыми нагружения и разгрузки. Затем состояние композита стабилизируется, последующие циклы нагружения влияют на него значительно меньше. При этом максимальное различие между потерями в первом и последующих циклах выявлено при минимальном начальном напряжении.

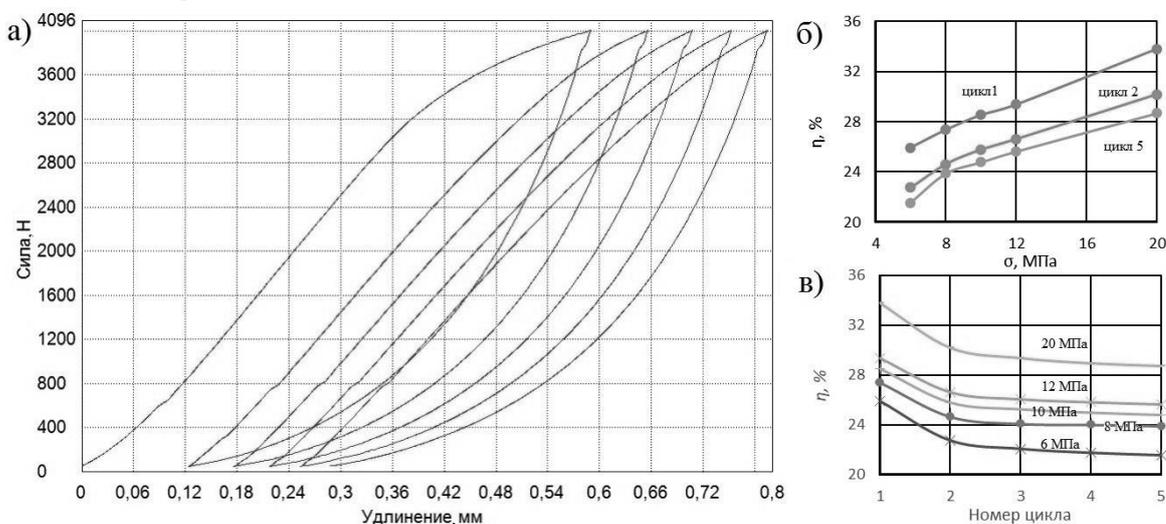


Рисунок 6 – Механический гистерезис композитов: а – наполненных мелким песком (максимальное напряжение 40 МПа); б – ненаполненных от максимального напряжения цикла (циклы №1, 2, 5); в – ненаполненных при максимальном напряжении 6, 8, 10, 12, 20 МПа

Во всех циклах замечено, что кривая разгрузки более крутая в сравнении с кривой нагружения в области максимальных нагрузок, в области же малых нагрузок - наоборот. Эту особенность можно объяснить превалированием на начальных стадиях разгрузки (в области больших напряжений) процессов релаксации напряжений над процессами релаксации деформаций, а на заключительных стадиях разгрузки (в области низких напряжений) наоборот.

На рисунке 6 б показана зависимость гистерезисных потерь η от максималь-

ной нагрузки в цикле. Видно, что гистерезисные потери растут при увеличении максимальной нагрузки в цикле. Это говорит об увеличении вклада пластической составляющей в общую деформацию образца.

Относительно большие потери энергии на гистерезис при циклировании говорят о том, что большая часть деформации является пластической. Естественно, что увеличение напряжения приводит к увеличению числа элементов, совершивших необратимые перемещения, и, соответственно, к росту потерь. Уменьшение потерь с увеличением числа циклов – свидетельство стабилизации структуры, уменьшения числа элементов, способных перемещаться необратимо. Пластическая деформация полимерных материалов формируется главным образом за счет необратимого перемещения фрагментов макромолекул. Уменьшение эффективного сечения материала отвержденной смолы при замене части ее объема на частицы наполнителя ограничивает некоторым образом свободу перемещения, что может быть одной из причин увеличения эффективного модуля композита, однако, не единственной и, надо полагать, не главной. Вторая возможная причина – уменьшение тангенциальной (вдоль межфазной границы) подвижности фрагментов макромолекул, обеспечивающих пластическую деформацию матрицы.

Был проведен эксперимент с циклированием при фиксации максимального напряжения (рисунок 7 а) и максимальной деформации (рисунок 7 б). При фиксации напряжения происходит процесс ползучести. Это приводит к значительному увеличению гистерезисных потерь. Выявлено, что при фиксации деформации идет процесс релаксации напряжения, сопровождающийся уменьшением потерь.

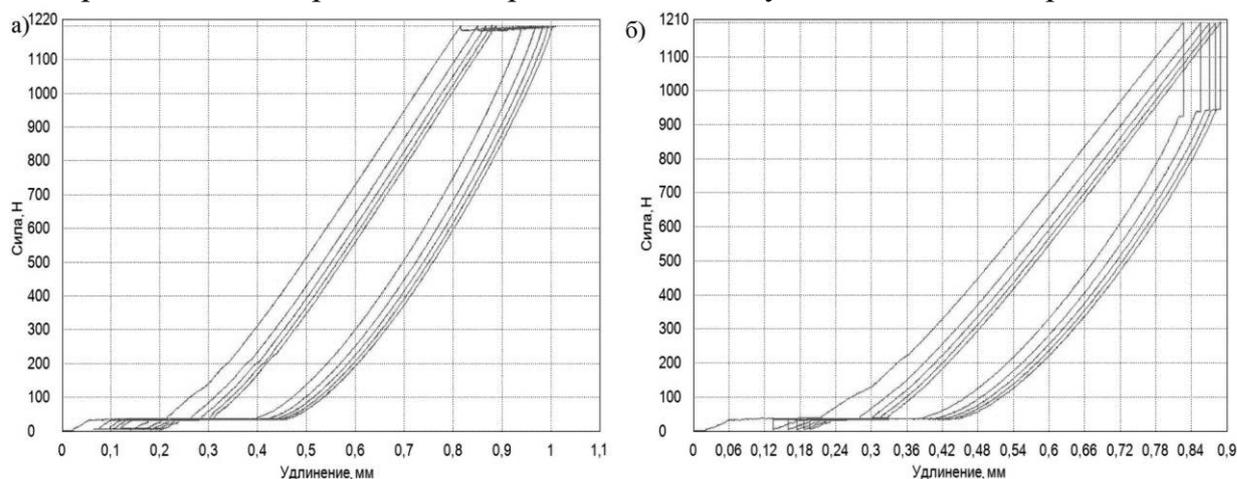


Рисунок 7 – Гистерезисные потери ненаполненных композитов: а – с фиксацией максимального напряжения цикла в течение 60 с; б – с фиксацией максимальной деформации в течение 60 с

Экспериментальные данные, полученные при циклировании, были дополнительно обработаны для расчета и анализа поведения эффективного модуля. На рисунке 8 показаны зависимости $E(\sigma)$, полученные из диаграмм нагружения и разгрузки образцов ненаполненных и наполненных кварцевым песком полиэфиракрилатных композитов при максимальном напряжении цикла 20 МПа.

Зависимости $E(\sigma)$, полученные при нагружении в первом цикле, практически совпадают с данными, приведенными на рисунке 5. В последующих циклах наблюдается небольшое количественное изменение этих кривых без изменения их общего характера. Зависимости же, полученные при разгрузке образцов, принципиально отличаются от зависимостей, полученных при нагружении. Прежде всего значения модуля, полученные в начале разгрузки, в разы (иногда почти на порядок) больше, чем

в конце нагружения. Затем кривые $E(\sigma)$ нагружения и разгрузки пересекаются, так что в области малых напряжений значения модуля при разгрузке оказываются даже меньше, чем при нагрузке. Этот факт подтверждает высказанное ранее положение о том, что в начале разгрузки преобладают процессы релаксации напряжения, а в конце – процессы ползучести. При этом расхождение между кривыми $E(\sigma)$ при нагружении и разгрузке в наполненном композите немного слабее, чем в ненаполненном, как это видно из сопоставления графиков на рисунках 8 а и 8 б.

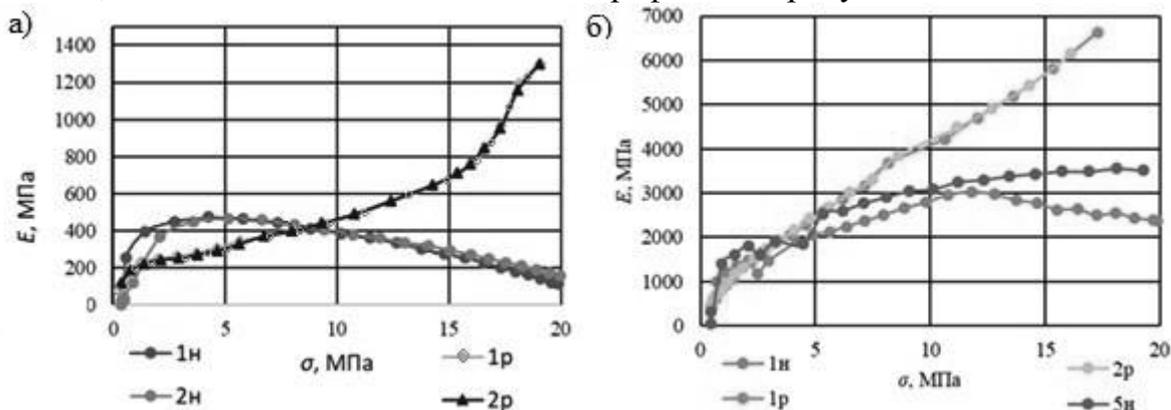


Рисунок 8 – Зависимость эффективного модуля упругости полиэфиракрилатных композитов от напряжения при циклировании до 20 МПа: а) без наполнителя; б) наполненных мелкой фракцией песка

Типичные кривые ползучести и релаксации напряжения полиэфиракрилатных композитов приведены на рисунке 9.

Ползучесть полиэфиракрилатных композитов как без наполнителя, так и с добавлением песка при исследованных напряжениях на всем временном интервале достаточно хорошо ($R^2 > 0,99$) описывается логарифмической функцией вида $\varepsilon = a \ln t + \delta$, где ε – деформация (прогиб), мм; t – время, с; a и δ – константы. Параметр a характеризует интенсивность процесса ползучести.

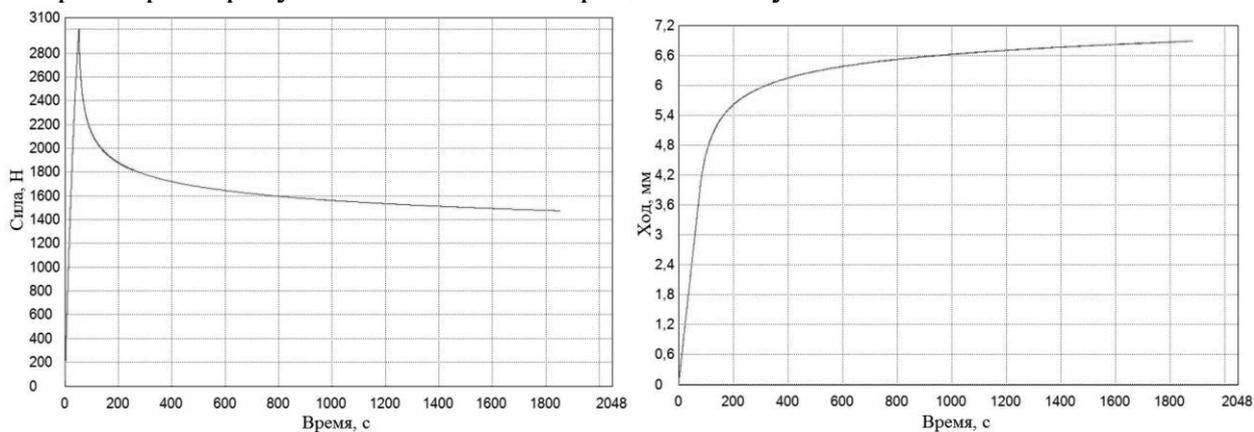


Рисунок 9 – Типичные кривые релаксации напряжения и ползучести (скриншоты с управляющего компьютера)

Введение наполнителя существенно уменьшает скорость ползучести, тогда как характер временной зависимости (логарифмический) практически не меняется.

Релаксация напряжения полиэфиракрилатных композитов как без наполнителя, так и с добавками песка при исследованных напряжениях на всем временном интервале достаточно хорошо ($R^2 > 0,98$) описывается логарифмической функцией (рисунок 10) вида $\Delta\sigma = \beta - b \ln t$, где $\Delta\sigma$ – изменение напряжения, МПа; t – время (с); β и b – константы.

Интенсивность релаксации увеличивается с ростом напряжения и меньше у наполненного кварцевым песком композита по сравнению с ненаполненным (рисунок 11). Следовательно, введение наполнителя уменьшает скорость релаксации, хотя и слабее, чем скорость ползучести. Характер временной зависимости (логарифмический) также практически не меняется. Величина параметра β близка к величине начального напряжения.

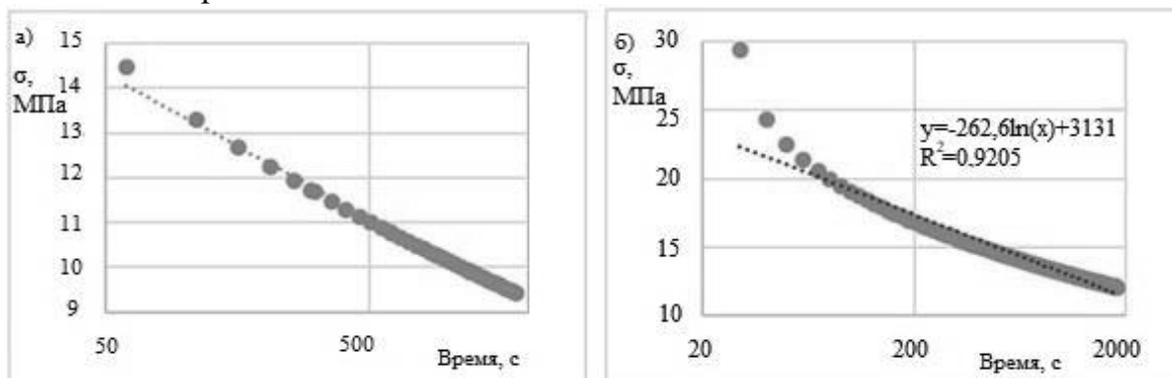


Рисунок 10 – Релаксация напряжения при начальном напряжении: а) 20 МПа; б) 30 МПа. Ось времени в логарифмическом масштабе

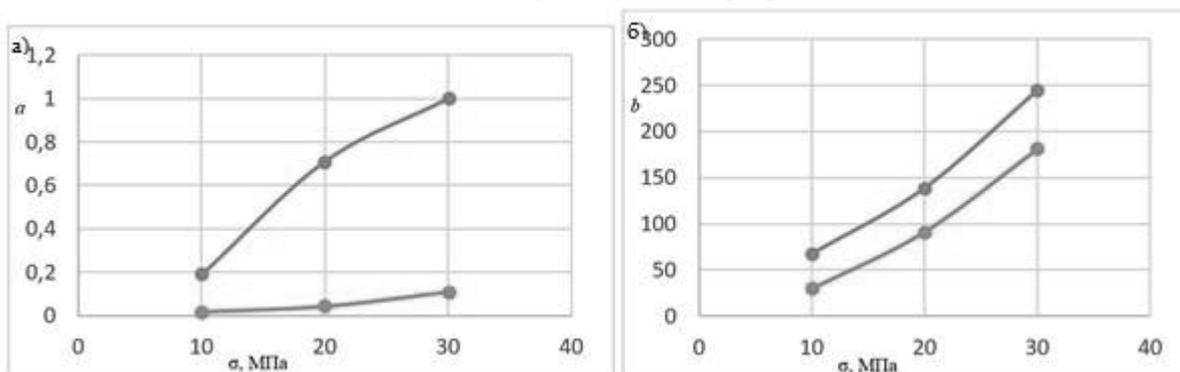


Рисунок 11 – Зависимость параметра, характеризующего интенсивность процесса, от напряжения: ползучесть (а) и релаксация напряжения (б). Верхние линии – ненаполненные композиты, нижние – композиты с мелкой фракцией песка

Следует отметить, однако, что при достаточно больших напряжениях в ряде случаев может наблюдаться значительное отклонение от логарифмического закона (рисунок 11 б).

В экспериментах с циклированием в ходе разгрузки в образце протекают одновременно процессы релаксации напряжения и ползучести, но на начальном этапе (большие напряжения) идет в основном релаксация напряжения, а на завершающем (малые напряжения) – преимущество за ползучестью. На рисунке 12 а показана временная зависимость напряжения для верхней части разгрузки образца полиэфиракрилатного композита в первом цикле. Шкала напряжений на этом рисунке построена в логарифмическом масштабе, при этом экспериментальные точки хорошо ложатся на общую прямую линию. Следовательно, зависимость напряжения от времени в этом случае может быть представлена экспоненциальной функцией вида $\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau)$, где σ_0 и τ – константы.

Логарифмический закон для временной зависимости процессов механической релаксации характерен также для отвержденных синтетических смол (полиэфирных и эпоксидных) и композитов на их основе с разными наполнителями. Экспоненци-

альный закон, отвечающий релаксационным процессам с одним временем релаксации, для этих материалов не соблюдается. Отсюда следует, что логарифмический закон в этих материалах, в том числе исследованных в настоящей работе, связан скорее всего с множественностью протекающих в них молекулярных процессов.

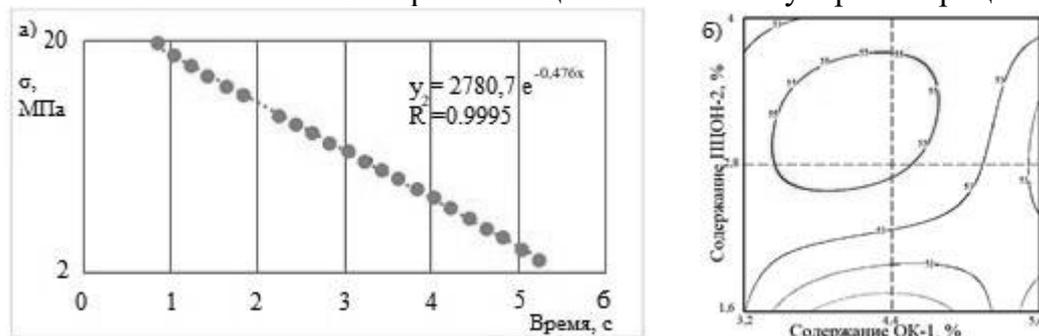


Рисунок 12 – а – временная зависимость напряжения в верхней части кривой разгрузки при циклировании; б – зависимость теплостойкости полиэфиракрилатных композитов по Мартенсу от содержания ОК-1 (X_1) и ПЦОН-2 (X_2)

Исследована теплостойкость полиэфиракрилатных композитов по Мартенсу в зависимости от содержания инициатора и ускорителя в отверждающей системе (рисунок 12 б). Для планирования эксперимента был применен план Коно (9 опытов). Графическая зависимость показывает, что соотношение компонентов иницирующей системы оказывает существенное влияние на изменение теплостойкости. Максимальная теплостойкость по Мартенсу ($55\text{ }^{\circ}\text{C}$) отмечена при следующем содержании отверждающих компонентов: ОК-1 – 4,0–5,0 мас. ч., ПЦОН-2 – 2,4–3,2 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы.

Таким образом, анализ свойств полиэфиракрилатных композитов показал высокий уровень ряда показателей. Полученные результаты могут быть использованы при проведении конструктивных расчетов.

В шестой главе проведен анализ исследования обрастаемости поверхности образцов полиэфиракрилатных композитов микроорганизмами при выдерживании в стандартных средах мицелиальных грибов, экспозиции в условиях побережья Черного моря Краснодарского края и в морской воде, а также в модельных средах мицелиальных грибов и бактерий. Результаты, полученные после выдерживания образцов в стандартной среде и в условиях Черноморского побережья, приведены в таблице 3.

При анализе результатов идентификации видов микофлоры на поверхности образцов выявлено минимальное количество видов микофлоры у состава № 5 и отмечено, что на его поверхности не идентифицирован распространенный вид *Aspergillus oryzae*. Это может быть объяснено более полным прохождением реакции отверждения полиэфиракрилатного композита данного состава, в результате чего снижается или полностью отсутствуют на поверхности компоненты исходной отверждающей системы, один из которых является питательной средой для р. *Aspergillus*.

Полученные данные хорошо соотносятся с результатами приведенных в главе 4 результатов испытаний на сжатие, согласно которым у состава № 5 выявлен максимальный показатель прочности. Выявлено, что видовой состав микромицетов при экспозиции образцов полиэфиракрилатных композиций в морской воде и под навесом на побережье идентичен. Другой видовой состав микофлоры получен при экспозиции на открытой площадке морского побережья. Идентифицированы р.р. *Penicillium tardum* и *Penicillium canescens*.

Таблица 3 – Обрастание поверхности образцов полиэфиракрилатных композиций микроорганизмами

Показатель	Показатели для составов								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1. Обрастание мостья (баллы): по методу 1 по методу 2	3	3	2	2	2	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4	4
2. Экспозиция на открытой площадке черноморского побережья	Aspergillus oryzae, Aspergillus candidus, Aspergillus niger, Aspergillus sydowi, Penicillium tardum, Cladosporium elatum, Cladosporium macrocarpum	Aspergillus ustus, Aspergillus oryzae, Aspergillus candidus, Penicillium canescens, Gliocladium catenulatum, Cladosporium elatum, Cladosporium macrocarpum, Gliocladium roseum, Gliocladium catenulatum	Aspergillus oryzae, Aspergillus candidus, Penicillium canescens, Gliocladium catenulatum	Aspergillus oryzae, Aspergillus clavatus, Penicillium canescens, Gliocladium catenulatum, Cladosporium macrocarpum	Aspergillus ustus, Aspergillus terreus, Gliocladium roseum, Cladosporium macrocarpum	Aspergillus oryzae, Aspergillus candidus, Aspergillus niger, Aspergillus ustus, Aspergillus clavatus, Penicillium urticae, Cladosporium macrocarpum, Gliocladium catenulatum, Gliocladium roseum	Aspergillus candidus, Aspergillus niger, Aspergillus oryzae, Penicillium tardum, Cladosporium elatum, Cladosporium macrocarpum, Gliocladium catenulatum, Gliocladium roseum	Aspergillus oryzae, Penicillium urticae, Gliocladium catenulatum, Cladosporium macrocarpum, Chaetomium dolichotrichum	Aspergillus oryzae, Penicillium urticae, Gliocladium catenulatum, Cladosporium macrocarpum, Chaetomium dolichotrichum
	Aspergillus oryzae, Alteraria brassicae, Chaetomium dolichotrichum, Cladosporium elatum	Aspergillus terreus, Aspergillus clavatus, Aspergillus oryzae, Cladosporium elatum, Gliocladium roseum, Gliocladium catenulatum	Aspergillus oryzae, Aspergillus pergillus ustus, Penicillium claviforme, Botryosporium longibrachiatum	Aspergillus niger, Aspergillus clavatus, Aspergillus ustus, Alternaria brassicaria, Gliocladium catenulatum, macrocarpum	Gliocladium catenulatum, Cladosporium macrocarpum	Aspergillus ustus, Aspergillus candidus, Gliocladium catenulatum, Cladosporium macrocarpum	Aspergillus sydowi, Aspergillus oryzae, Aspergillus sambucinum, Gliocladium catenulatum, Gliocladium roseum	Aspergillus niger, Fusarium sambucinum, Gliocladium catenulatum, Gliocladium roseum	Aspergillus niger, Fusarium sambucinum, Gliocladium catenulatum, Gliocladium roseum
3. Экспозиция под навесом на черноморском побережье	Aspergillus oryzae, Alteraria brassicae, Chaetomium dolichotrichum, Cladosporium elatum	Aspergillus terreus, Aspergillus clavatus, Aspergillus oryzae, Cladosporium elatum, Gliocladium roseum, Gliocladium catenulatum	Aspergillus oryzae, Aspergillus pergillus ustus, Penicillium claviforme, Botryosporium longibrachiatum	Aspergillus niger, Aspergillus clavatus, Alternaria brassicaria, Gliocladium catenulatum, macrocarpum	Gliocladium catenulatum, Cladosporium macrocarpum	Aspergillus ustus, Aspergillus candidus, Gliocladium catenulatum, Gliocladium roseum	Aspergillus sydowi, Aspergillus oryzae, Fusarium sambucinum, Gliocladium catenulatum, Gliocladium roseum	Aspergillus niger, Fusarium sambucinum, Gliocladium catenulatum, Gliocladium roseum	Aspergillus niger, Fusarium sambucinum, Gliocladium catenulatum, Gliocladium roseum
	Aspergillus oryzae, Alteraria brassicae, Chaetomium dolichotrichum, Cladosporium elatum	Aspergillus terreus, Aspergillus clavatus, Aspergillus oryzae, Cladosporium elatum, Gliocladium roseum, Gliocladium catenulatum	Aspergillus oryzae, Aspergillus pergillus ustus, Penicillium claviforme, Botryosporium longibrachiatum	Aspergillus niger, Aspergillus clavatus, Alternaria brassicaria, Gliocladium catenulatum, macrocarpum	Gliocladium catenulatum, Cladosporium macrocarpum	Aspergillus ustus, Aspergillus candidus, Gliocladium catenulatum, Gliocladium roseum	Aspergillus sydowi, Aspergillus oryzae, Fusarium sambucinum, Gliocladium catenulatum, Gliocladium roseum	Aspergillus niger, Fusarium sambucinum, Gliocladium catenulatum, Gliocladium roseum	Aspergillus niger, Fusarium sambucinum, Gliocladium catenulatum, Gliocladium roseum

По результатам натуральных климатических испытаний выявлен состав с наименьшим заселением микофлорой при всех случаях испытания – состав №5.

Результаты идентификации микофлоры на поверхности образцов наполненных кварцевым порошком полиэфиракрилатных композитов после экспозиции в условиях Черноморского побережья приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты испытаний

№ состава	Условия испытаний	Видовой состав микофлоры
Наполненные песком фракции 0,16–0,315	На открытой площадке	Aspergillus oryzae , <i>Penicillium urticae</i> , Gliocladium roseum , <i>Cladosporium macrocarpum</i>
	Под навесом	Aspergillus oryzae , <i>Penicillium urticae</i> , Gliocladium catenulatum , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Fusarium solani</i>
	В морской воде	Aspergillus oryzae , <i>Penicillium urticae</i> , Gliocladium catenulatum , <i>Cladosporium elatum</i> , <i>Fusarium solani</i>
Наполненные песком фракции 0,316–0,63	На открытой площадке	Aspergillus oryzae , Aspergillus candidus , <i>Aspergillus sydowi</i> , Aspergillus niger , <i>Penicillium canescens</i> , Gliocladium catenulatum
	Под навесом	Aspergillus ustus , Chaetomium dolichotrichum , <i>Penicillium canescens</i> , Gliocladium catenulatum
	В морской воде	Aspergillus ustus , Chaetomium dolichotrichum , <i>Penicillium canescens</i> , Gliocladium catenulatum

Анализ результатов исследований показывает, что количество видов микроорганизмов, выделенных с поверхности испытуемых составов наполненных композитов, возрастает при увеличении крупности наполнителя (использование при получении композитов кварцевого порошка фракции 0,315–0,63 мм вместо фракции 0,16–0,315 мм). Такая закономерность выявлена при всех условиях экспонирования.

Важной частью изучения факторов деструкции является исследование стойкости полимерных композиций при различной рецептуре испытываемых составов. Результаты исследования стойкости ненаполненных полиэфиракрилатных композитов при экспонировании образцов на побережье Черного моря и выдерживании в морской воде приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты испытаний

Относительные показатели образцов	Свойства	Относительные показатели для составов								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Выдержанных 12 месяцев на открытой площадке	<i>Rсж</i>	0,871	0,882	0,864	0,942	0,954	0,943	0,881	0,861	0,844
	<i>Rи</i>	0,829	0,825	0,826	0,812	0,840	0,850	0,817	0,823	0,819
	<i>E</i>	0,977	0,985	0,984	0,976	0,980	0,965	0,963	0,975	0,981
	ΔG	0,728	0,724	0,648	0,604	0,611	0,604	0,658	0,664	0,718
Выдержанных 12 месяцев под навесом	<i>Rсж</i>	0,821	0,819	0,854	0,875	0,874	0,89	0,881	0,864	0,856
	<i>Rи</i>	0,813	0,801	0,817	0,834	0,851	0,859	0,824	0,843	0,849
	<i>E</i>	0,957	0,958	0,974	0,950	0,969	0,980	0,971	0,964	0,966
	ΔG	1,017	0,890	0,922	0,911	0,866	0,901	0,943	0,926	0,945
Выдержанных 12 месяцев в морской воде	<i>Rсж</i>	0,885	0,891	0,893	0,912	0,923	0,904	0,897	0,899	0,881
	<i>Rи</i>	0,852	0,866	0,860	0,870	0,907	0,912	0,865	0,863	0,871
	<i>E</i>	0,969	0,955	0,958	0,976	0,978	0,975	0,974	0,949	0,965
	ΔG	0,719	0,653	0,717	0,609	0,564	0,587	0,633	0,645	0,701

Примечание: *Rсж* – прочность при сжатии; *Rи* – прочность при изгибе, *E* – модуль упругости; ΔG – массосодержание.

Была проведена статистическая обработка результатов испытаний, получены регрессионные уравнения, характеризующие зависимости исследуемых показателей от содержания компонентов отверждающей системы. По ним построены графические зависимости (рисунок 13).

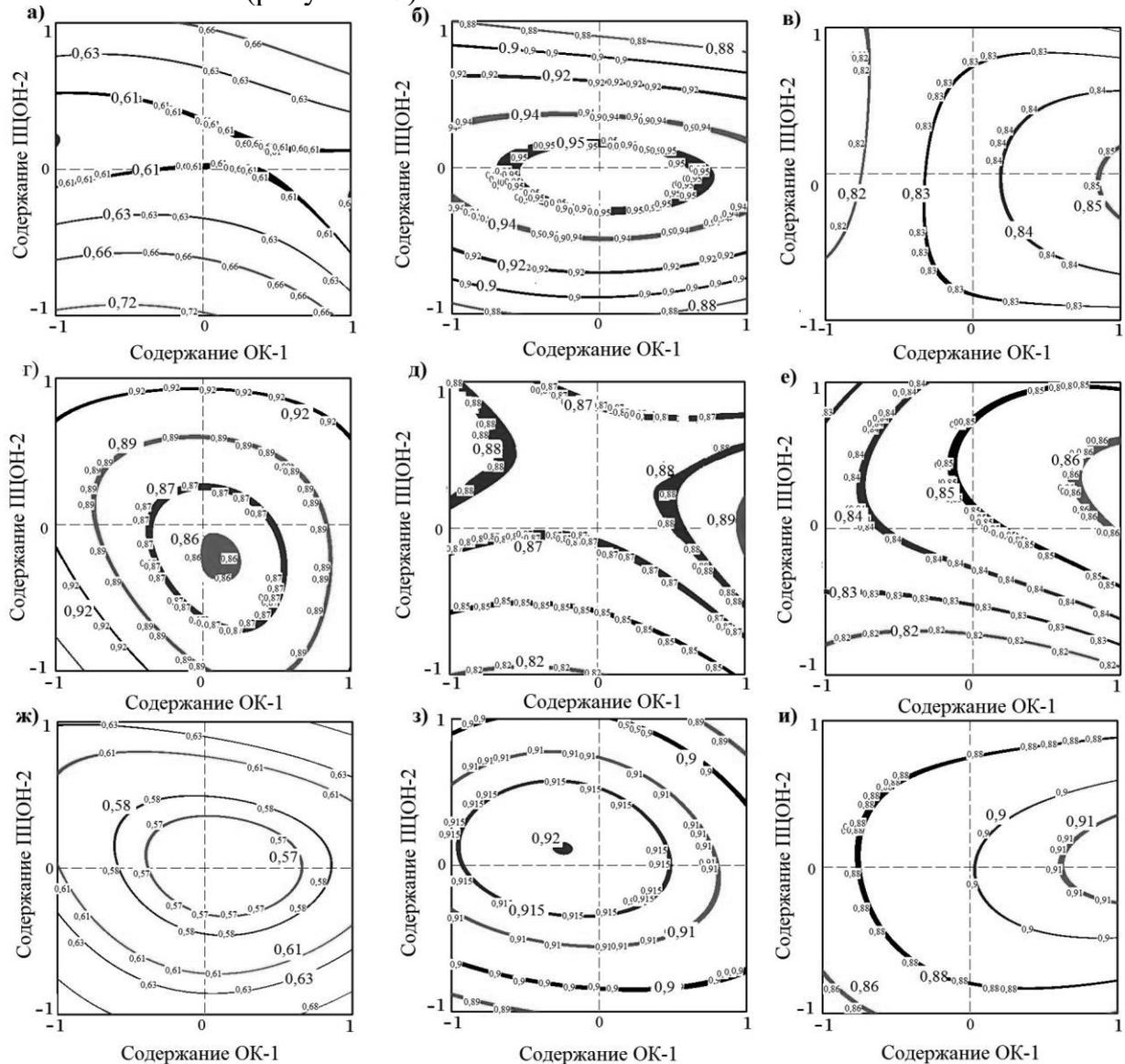


Рисунок 13 – Зависимость изменения массосодержания (а, г, ж), коэффициента стойкости при сжатии (б, д, з), изгибе (в, е, и) полиэфиракрилатных композитов, выдержанных на открытой площадке, под навесом и в морской воде соответственно

Из графических зависимостей следует, что снижение прочностных показателей полиэфиракрилатных композитов не превысило 15 %, что говорит о достаточно высоком сопротивлении разработанных материалов в условиях повышенной влажности морского побережья, солевого тумана, солнечной радиации, вымывания, выветривания и микрофлоры.

Полученные результаты позволяют выделить составы композитов № 5 и № 6 как обладающие наибольшей стойкостью к условиям рассматриваемых агрессивных факторов. В составах одинаковое содержание инициатора твердения ПЦОН-2 – 2,8 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы, а ОК-1 4,4 и 5,6 мас. ч. соответственно для составов № 5 и № 6. При сравнении этих данных с результатами идентификации микроорга-

низмов, выделенных с поверхности этих же образцов после климатических испытаний, обнаружена корреляция в части выявления наименьшего числа видов микрофлоры на образцах состава № 5.

Во многих зданиях и сооружениях на поверхности строительных изделий могут присутствовать различные загрязнения. В этом случае негативное воздействие микроорганизмов обусловлено выделяемыми ими продуктами метаболизма. В этой связи проведены испытания образцов полиэфиракрилатных композитов в модельных средах метаболитов грибов и бактерий. В качестве таковых использованы смеси лимонной, щавелевой кислот и перекиси водорода с уровнями варьирования 0, 2, 5, 5 % (модельная среда мицелиальных грибов) и смеси серной, азотной кислот и аммиака с уровнями варьирования 0, 1, 2 % (модельная среда бактерий). В обоих случаях был реализован трехфакторный план Коно, состоящий из 13 опытов.

Получены результаты изменения массосодержания, прочности при сжатии и изгибе, модуля упругости образцов, выдержанных в модельных средах. Результаты исследований могут использоваться при назначении составов для зданий и сооружений с биологическими агрессивными средами.

В седьмой главе с учетом актуальности и перспективности разработки полиэфиракрилатных композитов рассмотрены направления их применения. Для этого приводятся производственные составы, результаты их внедрения, технико-экономические показатели.

Даны рекомендуемые к применению при производстве строительно-монтажных работ составы полиэфиракрилатных композитов, обеспечивающие повышенную долговечность при эксплуатации в условиях наличия различных силовых нагрузок, биологических и температурно-влажностных сред. Проведенные испытания показали высокую адгезию к металлическим и бетонным подложкам при отрыве «грибка» от поверхностей разработанных материалов.

Показана экономическая эффективность строительных материалов на основе полиэфиракрилатных связующих, обеспечивающих повышенную стойкость в условиях силовых нагрузок, биологических и климатических факторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная для строительного материаловедения задача разработки составов лакокрасочных, мастичных и каркасных полимерных композитов на основе полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9, обеспечивающих эксплуатационную надежность изготавливаемых на их основе защитных покрытий.

Итоги выполненного исследования

1. Экспериментально подтверждена возможность создания полимерных композиционных материалов на основе полиэфиракрилатной смолы, отличающихся высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Проведенное исследование позволяет значительно расширить сырьевую базу, используемую для производства современных защитных полимерных составов и полимерных бетонов каркасного типа, стойких в условиях механического и химико-биологического воздействия.

2. Физико-химическими методами исследования изучены компоненты полиэфиракрилатных композиций (олигоэфиракрилата марки МГФ-9, инициатора твердения и ускорителя) и затвердевших композитов, определены рациональные условия

отверждения разрабатываемых композитов.

3. Посредством осуществления комплексного симметричного двухуровневого плана второго порядка проведена оптимизация составов ненаполненных полиэфиракрилатных композитов. Получены регрессионные модели прочностных и упругопластических свойств от содержания компонентов иницирующей системы, состоящей из инициатора отверждения пероксида циклогексанона и ускорителя октоата кобальта.

4. С использованием методов математического планирования эксперимента установлена рациональная прерывистая гранулометрия зернистых наполнителей в полимерных композитах, что способствует получению оптимальной пространственной укладки частиц и обеспечению композиту гомогенности и повышению прочностных свойств. Выявлено, что введение наполнителя увеличивает эффективный модуль упругости в 6 раз.

5. Разработаны составы стекловолоконного композита на полиэфиракрилатных связующих. Установлено, что при армировании полимерных матриц оптимизированного состава стекловолокном E-2400 диаметром 24 мкм в количестве 77 % по объему получен материал с пределом прочности при изгибе 875,6 МПа.

6. Получены зависимости прочностных и упругопластических свойств ненаполненных и наполненных композитов. Проведены исследования по установлению изменения прочностных и упругопластических свойств на поверхности образцов полиэфиракрилатных композитов, получены адекватные уравнения регрессии прочностных и упруго-пластических свойств композитов от рецептурных факторов. Показано, что разработанные полиэфиракрилатные композиты обладают высокой стойкостью к действию силовых нагрузок статического, динамического и циклического характера.

7. Исследована циклическая прочность полиэфиракрилатных композитов. Получены зависимости потерь энергии на гистерезис от максимальной нагрузки цикла и количества циклов, что характеризует вклад пластической деформации в общую деформацию образцов.

8. Исследованы явления ползучести и релаксации полиэфиракрилатных композитов, получены зависимости скорости ползучести для ненаполненных и наполненных композитов, релаксации от времени воздействия нагрузки.

9. Проведены исследования стойкости полиэфиракрилатных композитов в стандартной и модельных биологических средах и получены новые данные о биологическом сопротивлении материалов в зависимости от рецептурных факторов:

– выявлена грибостойкость отвержденной полиэфиракрилатной смолы. Однако фунгицидными свойствами она не обладает;

– выявлены зависимости изменения физико-механических свойств ненаполненных композитов на основе полиэфиракрилатной смолы в условиях воздействия агрессивной биологической среды от количественного содержания отверждающих компонентов;

– установлены количественные зависимости изменения физико-механических свойств ненаполненных полиэфиракрилатных композитов при выдерживании в модельных средах метаболитов грибов и бактерий.

10. Установлен характерный видовой состав мицелиальных грибов, заселяющихся на поверхности полиэфиракрилатных композитов при их экспозиции в

условиях влажного климата Черноморского побережья, а также после старения в морской воде.

11. Совокупность представленных результатов позволила получить инвестиционно привлекательные полиэфиракрилатные полимерные композиционные материалы с высокими строительно-техническими свойствами, что позволит снизить стоимость изделий по сравнению с ближайшими аналогами на основе эпоксидных смол и дает возможность применения данных материалов в условиях воздействия силовых нагрузок и агрессивных сред их использования.

12. Произведено внедрение результатов исследований при выполнении антикоррозионного покрытия стальных конструкций и изготовлении каркасных покрытий полов в производственных помещениях АО «Мордовспецстрой». Разработанные составы признаны перспективными Министерством строительства, транспорта и дорожного хозяйства Республики Мордовия для применения при строительстве и ремонте зданий и сооружений, в том числе эксплуатирующихся в условиях воздействия силовых статических и динамических нагрузок и биологических агрессивных сред. Результаты исследований используются в учебной деятельности в ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва». Приведено технико-экономическое обоснование использования полиэфиракрилатных композитов, отмечена эффективность применения покрытий и каркасных полимербетонов на их основе.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

Данные, полученные в ходе экспериментов, осуществленных в рамках настоящего диссертационного исследования, можно рекомендовать для использования на строительных объектах, строительные конструкции которых подвержены воздействию агрессивных химико-биологических сред, неблагоприятных климатических факторов. Также можно рекомендовать расширение использования результатов в учебном процессе при подготовке магистров по направлению «Строительство».

Исследования целесообразно продолжить:

- в направлении конструирования строительных изделий, составов и конструкций различного назначения с использованием полиэфиракрилатных материалов на основе полученного в диссертации перечня прочностных и упругопластических свойств;
- в области исследования возможности разработки составов полиэфиракрилатных композитов, обладающих фунгицидными свойствами, посредством введения биоцидных добавок.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

Публикации в рецензируемых научных изданиях, рекомендуемых Перечнем ВАК Минобрнауки РФ:

1. Видовой состав микофлоры, выделенной с полимерных композитов на основе полиэфиракрилатной смолы в условиях влажного морского климата / В. Т. Ерофеев, А. В. Мышкин, Е. Н. Каблов [и др.] // Региональная архитектура и строительство. – 2014. – № 2. – С. 22–29. (ИФ РИНЦ– 0,400; 0,93 / 0,3).
2. Мышкин, А. В. Оптимизация составов полиэфиракрилатных композитов / А. В. Мышкин, В. Т. Ерофеев // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – № 3. – С. 56–61. (ИФ РИНЦ– 0,400; 0,7 / 0,375).

3. Стойкость полимерных композитов на основе полиэфиракрилатной смолы в условиях влажного морского климата / В. Т. Ерофеев, А. В. Мышкин, О. В. Старцев [и др.] // Региональная архитектура и строительство. – 2014. – № 3. – С. 5–12. (ИФ РИНЦ – 0,400; 0,93 / 0,3).
4. Стойкость полимерных композитов на основе полиэфиракрилатной смолы в модельных средах мицелиальных грибов и бактерий / В. Т. Ерофеев, А. В. Мышкин, Е. Н. Каблов [и др.] // Региональная архитектура и строительство. – 2015. – № 1. – С. 43–48. (ИФ РИНЦ – 0,400; 0,7 / 0,25).
5. Теплостойкость полимерных композитов на основе различных связующих / В. Т. Ерофеев, И. В. Смирнов, А. В. Мышкин [и др.] // БСТ: Бюллетень строительной техники. – 2017. – № 5 (993). – С. 34–36. (ИФ РИНЦ – 0,673; 0,375 / 0,05).
6. Мышкин, А. В. Полимерные композиционные материалы на полиэфиракрилатном связующем для транспортных сооружений / А. В. Мышкин // Транспортные сооружения. – 2019. – № 4. – URL: <https://t-s.today.ru/PDF/17sats419.pdf>. – 04.03.2020. (ИФ РИНЦ – 0,493; 0,813 / 0,813).

Публикации в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Web of Science, Scopus:

7. Erofeev, V. T. The study of polyester-acrylate composite's stability in the humid maritime operating conditions / V. T. Erofeev, V. F. Smirnov, A. V. Myshkin // Materials Today : Proceedings. – 2019. – 19P5. – P. 2253–2255.
8. Erofeev, V. T. The study of species composition of the mycoflora, selected surface samples poliferation composites in humid maritime climate / V. T. Erofeev, V. F. Smirnov, A. V. Myshkin // Materials Science and Engineering : In IOP Conference Series. – Moscow : Institute of Physics Publishing, 2019. – Vol. 698. – URL: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/698/2/022082>. – Date of publication: 16.04.2020.
9. Erofeev, V. Cyclic Strength of polyester acrylate composites/ V. Erofeev, N. Fomin N & A. Myshkin // Materials Science and Engineering : In IOP Conference Series. – Moscow : Institute of Physics Publishing, 2020. – Vol. 896. – URL: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/896/1/012110>.
10. Erofeev, V. Creep and relaxation of polyester acrylate composites/ V. Erofeev, N. Fomin N & A. Myshkin // Materials Science and Engineering : In IOP Conference Series. – Moscow : Institute of Physics Publishing, 2020. – Vol. 896. – URL: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/896/1/012111>.

Патенты РФ на изобретение:

11. Патент РФ №2529681 МПК, С04В26/06, С04В111/20. Полимерминеральный раствор для пропитки каркаса из минерального наполнителя / В. Т. Ерофеев, А. В. Мышкин, А. Д. Богатов [и др.]. – № 2013127755/03 ; заявл. 25.09.2013 ; опубл. 27.09.2014 // Бюл. № 27.
12. Патент РФ №2550872 МПК, С04В26/00, С08L 67/06, С04В111/20. Полимерное вяжущее для полимербетона / В. Т. Ерофеев, А. В. Мышкин, А. Д. Богатов [и др.]. – № 2013143437/03 ; заявл. 25.09.2013; опубл. 10.12.2014 // Бюл. № 14.

Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ:

13. Программа оценки качества полиэфирных и других полимерных композитов по физико-механическим свойствам и цветовым характеристикам / В.Т. Ерофеев, В.В. Афонин, И. В. Ерофеева, Д. А. Меркулов, И. В. Смирнов, А. В. Мышкин // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2017660064, 14.09.2017. Заявка № 2017617016 от 17.07.2017.

Публикации в других изданиях:

14. Климатические испытания строительных материалов : монография / под ред. О. В. Старцева, В. Т. Ерофеева, В. П. Селяева. – Москва : Издательство АСВ, 2017. – 558 с.
15. Мышкин, А. В. Климатическая стойкость полиэфиракрилатных композитов / А. В. Мышкин // сборник: Актуальные вопросы архитектуры и строительства Материалы Пятнадцатой Международной научно-технической конференции. редколлегия: В. Т. Ерофеев

(отв. ред.) [и др.]. 2017. – С. 397–399. Дата проведения 13–15.12.2017 г.

16. Мышкин, А. В. Особенности использования полиэфирных смол при получении строительных композитов / А. В. Мышкин // Актуальные вопросы строительства : материалы Междунар. науч.-техн. конф: в 2 ч. редкол.: В. Т. Ерофеев (отв. ред.) [и др.].- Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2009 (ч.1). – С. 170–171. Дата проведения 23–25.12.2009 г.

МЫШКИН Антон Владимирович

**ПОЛИФЭИРАКРИЛАТНЫЕ КОМПОЗИТЫ
НА ОСНОВЕ СМОЛЫ МАРКИ МГФ-9**

Специальность 05.23.05 — Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

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

Подписано в печать 08.02.2021 г. Объем 1,5 п. ч.

Тираж 100 экз. Заказ №158.

Типография Издательства Мордовского университета
430005, г. Саранск, ул. Советская, 24