

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

На правах рукописи



**Мышкин Антон Владимирович**

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

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук



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

Саранск – 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	С.
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>ГЛАВА 1 СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРБЕТОНОВ</b> .....	14
1.1 Современное представление о структурообразовании полимербетонов и других полимерных композитов.....	14
1.2 Составы и свойства полимербетонов. Применение полиэфиракрилатных смол при изготовлении полимербетонов.....	23
1.3 Долговечность полимербетонов в условиях воздействия различных факторов.....	33
1.4 Технология изготовления и применение полимербетонов в строительстве.....	39
1.5 Выводы по главе.....	44
<b>ГЛАВА 2 ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ</b> .....	46
2.1 Цель и задачи исследований.....	46
2.2 Применяемые материалы.....	47
2.3 Методы исследований. Технология изготовления образцов для испытаний.....	49
2.4 Выводы по главе.....	60
<b>ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИЭФИРАКРИЛАТНЫХ КОМПОЗИТОВ</b> .....	62
3.1 Изучение полиэфиракрилатной смолы и отверждающей системы методом ИК-спектроскопии.....	62
3.2 Изучение процессов отверждения полиэфиракрилатной смолы методом ИК-спектроскопии.....	69
3.3 Выводы по главе.....	74

<b>ГЛАВА 4 ОПТИМИЗАЦИЯ МАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРАКРИЛАТНОЙ СМОЛЫ МАРКИ МГФ-9.....</b>	<b>75</b>
4.1 Оптимизация составов ненаполненных полиэфиракрилатных композигов.....	75
4.2 Получение полиэфиракрилатных композигов, наполненных дисперсным наполнителем.....	77
4.3 Упруго-пластические свойства.....	82
4.4 Исследование свойств дисперсно-армированных композигов.....	91
4.5 Выводы по главе.....	95
<b>ГЛАВА 5 СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРАКРИЛАТНОЙ СМОЛЫ МГФ-9.....</b>	<b>97</b>
5.1 Прочность и деформативность композигов.....	97
5.2 Циклическая прочность.....	103
5.3 Ползучесть и релаксация.....	108
5.4 Теплостойкость.....	114
5.5 Выводы по главе.....	115
<b>ГЛАВА 6 ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ И КЛИМАТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛИЭФИРАКРИЛАТНЫХ КОМПОЗИТОВ.....</b>	<b>117</b>
6.1 Исследование биостойкости полиэфиракрилатных композигов в стандартной среде мицелиальных грибов.....	117
6.2 Исследование обрастаемости полиэфиракрилатных композигов микроорганизмами при выдерживании в условиях Черноморского побережья.....	120
6.3 Исследование стойкости полиэфиракрилатных композигов при выдерживании в условиях Черноморского побережья.....	128
6.4 Исследование стойкости полиэфиракрилатных композигов на основе полиэфиракрилатной смолы в модельных средах мицелиальных грибов и бактерий.....	134

6.5 Выводы по главе.....	145
<b>ГЛАВА 7 РАБОЧИЕ СОСТАВЫ, ТЕХНОЛОГИЯ</b>	
<b>ИЗГОТОВЛЕНИЯ, ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ И</b>	
<b>ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ</b>	
<b>ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИЭФИРАКРИЛАТНЫХ КОМПОЗИТОВ.....</b>	<b>147</b>
7.1 Рабочие составы и технология изготовления составов, рекомендуемых для производственного внедрения.....	147
7.1.1 Рабочие составы и технология изготовления лакокрасочных покрытий.....	147
7.1.2 Рабочие составы и технология изготовления покрытий на основе мелкозернистых композиций.....	148
7.1.3 Рабочие составы и технология изготовления каркасных покрытий.....	150
7.2 Производственное внедрение.....	154
7.2.1 Изготовление защитных покрытий по стальным конструкциям.....	154
7.2.2 Устройство полимербетонного покрытия в производственном помещении.....	154
7.3 Техничко-экономическая эффективность применения.....	155
7.4 Выводы по главе.....	157
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>158</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>162</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А ПАТЕНТЫ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ,</b>	
<b>СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ,</b>	
<b>ДИПЛОМ.....</b>	<b>186</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ.....</b>	<b>191</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**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 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 композиционными материалами на иных связующих отмечены их повышенные физико-механические показатели, износостойкость, химическая стойкость, электрическое сопротивление и т.д. Широко распространено их использования 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 (ПКМ) 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. Гуносежерана, Г. Деспью, Д. Дикоу, К. Имамуре, 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 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, автором выбрано 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, упруго-пластических 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 и ускорителем отверждения 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, упруго-пластических 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 отверждение 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 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 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, биологически 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, упруго-пластическими 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.

Достоверность проведенных исследований и результатов работы обусловлена методически обоснованным комплексом исследований, использование общепринятых средств и способов измерений, методики научных

исследований, современных методов проведения биологических испытаний, их математико-статистическое планирование и обработка, дающая возможность установления закономерностей разработки полиэфиракрилатных композитов, процессов их структурообразования и твердения.

### **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: Международная научно-техническая конференция “International Conference on Materials Physics, Building Structures and Technologies in Construction, Industrial and Production Engineering” (MPCPE-2020, г. Владимир); Международная научно-техническая конференция «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении 2019» (ICMTMTE 2019, Севастополь); XX Международная научно-технической конференции «Актуальные проблемы строительства, строительной индустрии и архитектуры» (г. Тула, 2019 г.); Пятнадцатая Международная научно-техническая конференция. Редколлегия: В.Т. Ерофеев (отв. ред.) [и др.]. (г. Саранск, 2017 г.); XIV Международная научно-техническая конференция. под редакцией Е.А. Чуфистова. (г. Пенза, 2016 г.); Международная научно-техническая конференция. под редакцией В.И. Калашникова. (г. Пенза, 2015 г.); Всероссийская научная конференция «Градостроительство. Инфраструктура. Коммуникации», (Воронеж, 2014 г.); XIV научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарёва (г. Саранск, 2010 г.); Международная научно-

техническая конференция. редколлегия: В.Т. Ерофеев (отв. ред.) [и др.] (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 степени в номинации «Лучшее изобретение Республики Мордовия» в рамках XI Республиканского конкурса «Инженер года – 2015» (см. Приложение А).

### **Публикации**

По тематике диссертации было опубликовано 16 научных работ, включая 6 работ 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 изобретение, 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» (см. Приложение Б).

### **Структура и объём работы**

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

# ГЛАВА 1 СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, СВОЙСТВА, ТЕХНОЛОГИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРБЕТОНОВ

## 1.1 Современное представление о структурообразовании полимербетонов и других полимерных композитов

В качестве полимерных композиционных строительных материалов (сокращенно КСМ) выступают материалы искусственного происхождения, структуры которых являются сложными, включающие мономатериалы, в т.ч. полимерные материалы, характеризующиеся существенным отличием свойств, обладающие вследствие подобного сочетания новыми свойствами, которые отсутствуют у материалов-компонентов [22,112,120,160,163]. К КСМ относятся клеи, герметики, мастики, замазки, полимербетоны и др.

Получаемыми при твердении смесей, которые образованы вследствие совмещения заполнителей, наполнителей, являющихся химически стойкими, и полимерных связующих композиционными стройматериалами являются полимербетоны. От цементных бетонов они отличаются повышенными показателями прочностных свойств, химической стойкости, непроницаемости и т.д. Выявлено, что при замене обычных цементных бетонов на полимербетоны обеспечивается рост долговечности подвергающихся воздействию агрессивных сред строительных конструкций в три–четыре раза. Также наблюдается сокращение материалоемкости в полтора–два раза [8, 10, 11, 19, 72, 86,112, 119, 125,142,195].

Значительную роль в изучении свойств, структуры и технологии полимербетонов и других полимерных композиционных материалов сыграли исследования Л.А. Абдрахмановой, А.Н. Бобрышева, Б.А. Бондарева, В.А. Вознесенского, И.М. Елшина, В.Т. Ерофеева, Ю.Г. Иващенко, В.Н. Козомазова, А.Д. Корнеева, В.И. Логаниной, Р.К. Низамова, Т.А. Низиной, В.В. Патуроева, Прошина, Н.Е. Путляева, Р.З. Рахимова, И.А. Рыбьева, В.П. Селяева, В.И. Соломатова, А.М. Сулейманова, О.Л. Фиговского, В. Г. Хозина, В.Д. Черкасова, В. П. Ярцева, А.П. Федорцова, Р. Бареша, А. Врум, Р. Вудхамс,

Ж. Гилот, М. Гуносекерана, Г. Деспью, Д. Дикоу, И. Жордан, К. Имамура, Р. Крайса, М. Кьюни, Л. Кукачка, М. Кюбо, Ф.Ф. Ленг, Р. Лува, Т. Масато, Г. Минке, К. Окада, А. Ортега, Е. Охама, Ф. Паррета, Х. Пешке, А. Поле, Т. Ри, К. Селендера, Н. Сейя, Т. Тадахино, И. Тохомиро, Д. Фоулера, Д. Хо, Е. Шпека, Х. Шульца, А. Эклер и многих других российских и зарубежных ученых.

Полимербетон есть композиционный материал, структурные параметры которого обуславливаются числом и видом составляющих, особенностями взаимодействия между составляющими [112,120,134,154]. Понимание закономерностей, присущих структурообразованию полимербетонов, обеспечивает возможность прогнозирования присущих им эксплуатационных свойств и характеристик.

В случае, если используются определенные минеральные наполнители и смолы, возникает возможность получения материалов, совокупность присущих которым характеристик является предусмотренной заранее.

Для получения критерия качества КСМ введено понятие оптимальной структуры [112,120,134,154,158] Критерии, которые определяют степень оптимальности структуры, представляются в виде плотности размещения тонкод- и крупнодисперсных частиц; наибольшей однородности; плотности упаковки частиц грубозернистого типа; толщины прослойки вяжущего вещества; наименьшего возможного отношения жидкой среды к твердой.

Данные критерии являются экстремальными, что отмечается в значительном числе публикаций по вопросам, связанным с полимерными, битумными, цементными композитами [33,72,105,108].

В качестве теории, описывающей закономерности структурообразования композитов и дающей возможность теоретически связать структуру материала и его физико-механические свойства, в последнее время выступила полиструктурная теория композиционных строительных материалов, основоположником которой стал профессор В. И. Соломатов [157]. Практическая цель указанной теории состоит в возможности разрабатывать оптимальную технологию получения материала, направленно формировать требующиеся физико-технические свойства материала.

В соответствии с данной теорией в рамках общей структуры выделяют значительное число структур находящихся во взаимной связи и являющихся взаимопроникающими структур [22,154,157,160].

Формирование микроструктуры происходит при каждом взаимодействии друг с другом составляющих утверждающей системы, синтетических смол, и указанных веществ с дисперсным наполнителем. Данной структурой обладают замазки, полимерные связующие, мастики и клеи.

Данная структура относится к композиту в целом. Ее образование происходит в процессе совмещения микроструктуры с наполнителем – крупным и мелким (щебнем, песком и др.) [134,136 157,158].

Полиструктурная теория определяет состав факторов образования структуры применительно к каждому из структурных уровней. В рамках данной теории определены зависимости между изменением присущих композитам свойств от соответствующих авторов.

К примеру, зависимость присущих композитам свойств на уровне микроструктуры представлена функцией, переменная в которой представлена микропористостью связующего, концентрацией полимера, дисперсностью, силой и характером взаимодействия на границе полимер-наполнитель, содержанием наполнителя и другими факторами [149, 158, 167].

Прочность определяется в случае постоянной температуры согласно выражению [159]:

$$R_{cv} = R(C_v, S, v, K, P). \quad (1.1)$$

В данной функции  $P$  является пористостью связующего,  $C_v$  – степенью наполнения;  $K$  – концентрацией полимера (олигомера);  $v$  – активностью поверхности наполнителя;  $S$  – дисперсностью наполнителя.

Упаковка наполнителей, являющаяся наиболее плотной, соответствует полимероёмкости, являющейся оптимальной [21].

В данном случае происходит образование упорядоченных ориентировочных структур полимера на границе раздела фаз. Данные структуры включают

надмолекулярные образования. Особенности, присущие свойствам микроструктуры, которой обладает клеящая композиция, обуславливаются указанными образованиями с учетом таких параметров, как надмолекулярная морфология и связи между полимером и наполнителем.

Различным является значение, которые при структурообразовании полимербетонов имеют наполнители и наполнители [153]. Обладая значительной поверхностью, наполнители влияют на образование структуры полимербетонов посредством взаимодействия со смолой на границе между смолой и наполнителем [21], поэтому для них важны не столько плотность упаковки частиц, плотность и прочность материала, сколько физико-химическая активность поверхности заполняющего компонента. Для наполнителя же, наоборот, наиболее существенными показателями будут прочность материала в связи с небольшой удельной поверхностью относительно поверхности наполнителей [22].

В последнее время полимерные композиты, в том числе строительного назначения, развиваются в области нанотехнологий. Важной задачей при разработке нанокomпозиционных материалов является увеличение изначально низкой прочности на границе сопряжения поверхности нанотрубки с полимерной матрицей [88]. Самым эффективным методом решения этой задачи признана функционализация нанотрубок, то есть присоединение к их поверхности функциональных химических групп. Этот способ значительно повышает прочность на границе соединения нанотрубки и полимера.

На основе исследований присущей надмолекулярным образованиям микроструктуры полимербетонов морфологии, проводившиеся с различными разновидностями полимерных связующих, установлена закономерность, согласно которой меняются особенности, присущие надмолекулярным образованиям, обусловленные природой наполнителя, химическим составом олигомера либо мономера, и отношениями наполнитель-полимер [96,113].

Подбор составов с наибольшей прочностью при минимальном расходе связующего основывается на теоретическом распределении смолы, наполнителя и наполнителя в объеме полимербетона [22,135,151,154]. В общем случае искомый

результат достигается при получении матрицы смешиванием полимерного вяжущего с мелким наполнителем и последующим заполнением им пространства между зернами заполнителя. Результатом твердения будет плотная монолитная структура.

Структура и свойства полимербетонов определяются в большей степени двумя факторами.

Первый состоит во влиянии взаимодействия между полимерным связующим и частицами наполнителя исходя из особенностей присущих полимерной матрице свойств и структуры. Второй представлен в виде использования при производстве наполнителей, характеризующихся различной дисперсностью, химическими и физическими свойствами [14,58, 96].

Действие указанных факторов является одновременным. При этом адгезии полимеров к поверхности принадлежит определяющее значение с точки зрения обеспечения роста прочности при введении наполнителя [205].

В значительном числе публикаций [12,23,131,138,174] проанализирована природа связей на границе раздела между твердым телом и полимером. В данных работах исследуется, как на прочность и иные присущие полимерным композициям свойства влияют протекающие в контактной зоне наполнитель–полимер процессы физико-химического характера.

Важным свойством строительных материалов и особенно композиционных является их трещиностойкость [36,166,172]. В общем случае введение наполнителя оказывает негативное воздействие в силу различных модулей упругости полимера и частиц, различий в коэффициенте, характеризующем термическое расширение. Данный эффект связан с возникновением на границе между наполнителем и полимером точечных напряжений.

При этом известно [81], что в случае крупности наполнителя вследствие его введения возможно замедление или снижение образования трещин. Причина состоит в следующем – трещиностойкость снижается при введении мелкого наполнителя, поскольку его частицы, если их размер является близким к размеру частиц полимера, не меняют направления, по которым образуются трещины. Тогда как наполнитель крупного размера не обладает поверхностной энергией, которая

требуется для обеспечения хорошей адгезии на границе между наполнителем и полимером. Только оптимальная дисперсность дает повышение трещиностойкости и имеет экстремальный характер. Установлена оптимальная удельная поверхностная площадь кварцевых наполнителей, составляющая 200–300 м<sup>2</sup>/кг. [151].

На поверхности многих минеральных наполнителей есть слой низкомолекулярных веществ, который снижает их поверхностную активность. Данный эффект обусловлен в основном гидрофильным характером этих наполнителей. Каждый из минеральных наполнителей характеризуется адсорбцией влаги на поверхности. При этом формируется гидроксильная оболочка. Эти явления ослабляют структуру в наиболее ответственных местах. Решается проблема путем модификации поверхности наполнителя при добавлении на его поверхность функциональных групп [13,58,96,106,108].

Взаимодействие между полимером и поверхностью наполнителя (физическое или химическое) оказывает определяющее влияние на условия разрушения, концентрацию напряжений на поверхности частиц наполнителя, деформативность полимера [27,28,31,94,98,101,102].

Структура полимербетонов, их свойства определяются межфазовыми взаимодействиями. Влияние оказывают плотность сшивки, гибкость цепей, физическое, фазовое состояние полимера. В этой связи применительно к сетчатым, линейным, кристаллическим и амфорным полимерам они являются различными [21,96,175].

Образование промежуточного слоя, имеющего модифицированные свойства, обеспечивается адсорбционным взаимодействием частиц наполнителя. Возможен широкий спектр толщин в зависимости от присущих поверхности наполнителя характеристик, природы полимера.

Отсутствует резкое изменение физические свойств в случае постепенного перехода от зоны к зоне. Очевидная граница полимера и поверхностного слоя в объеме отсутствует. Характер изменения присущих данному слою свойств исходя из расстояния от поверхности полимера является немонотонным [21,23]. Одним из

важных факторов, влияющих на свойства – адсорбционное взаимодействия на границе полимер – поверхность твердого тела. Взаимодействие зависит от геометрических параметров поверхности, количества возможных цепей в рамках граничного слоя и адгезионных свойств [38,90,128].

Ранее был отмечен экстремальный характер функции, отражающей зависимость между присущими полимерным композитам свойствами, степенью наполнения и величиной частиц. Теория образования кластеров позволят объяснить указанный феномен [150,153,154].

Рост степени наполнения до достижения соотношения между объемной и пленочной фазами, являющегося оптимальным, сопровождается существенным увеличением показателей, характеризующих прочность. Данные показатели становятся наибольшими в случае, если содержание наполнителя является оптимальным. С учетом прочих равных условий более значительная прочность характерна для составов, в которых присутствуют наполнители, являющиеся пористыми. За счет равновесного соотношения указанных фаз полимерной матрицы композит приобретает достаточную деформативность наряду с высокой прочностью [21,22,96,150,153]. При последующем росте степени наполнения композита матрица переходит в состояние, являющееся тонкопленочным. Подобный переход равносителен приобретению связующим характера хрупкого материал [150,152]. Указанный эффект и увеличение пористости из-за недостаточности полимерного связующего при заданном отношении полимер/наполнитель сопровождаются снижением прочностных свойств [21].

Частичная неравномерная группировка дисперсного наполнителя в полимерном связующем в виде кластеров объясняется свойством уменьшать поверхностную энергию наполнителя [150]. При этом после добавление наполнителя в связующем образуются зоны с равномерным распределением частиц наполнителя (или такие, где наполнитель отсутствует вообще) и зоны кластерных образований. Образование кластеров происходит от соударения или сближения частиц наполнителя в связующем, перемешивания или расслоения смеси, теплового движения [22]. В кластерах полимерная матрица находится в тонкопленочном упорядоченно-ориентированном состоянии, а в зонах с равномерным распределением частиц – в объемном. Увеличение количества

наполнителя приводит к переходу полимера в пленочное состояние, что отражается на свойствах композита [22].

Для производства подбирают оптимальные составы смеси заполнителей, которые содержат 3–4 фракции, так как большее их количество влечет за собой повышенную сложность получения однородной смеси из-за неравномерного перемешивания частиц заполнителя в связующем [11,151].

Таким образом, необходимым условием получения эффективного материала является оптимизация состава по всем структурообразующим факторам [46].

Необходимо обратить внимание на существенную зависимость таких присущих макроструктуре композитов параметров, как деформативность и прочность, от соотношения между модулями упругости и прочностями матрицы и заполнителя. Влияние соответствующих факторов определяет характер механизмов разрушения бетонов. Способность заполнителя к восприятию больших напряжений наблюдается в случае соблюдения следующих условий:  $E_z > E_m$ ,  $R_z > R_m$ . Соответственно, в этом случае растет прочность. При этом происходит передача напряжений связующим посредством контактной зоны. Как следствие композит разрушается [10,16,31,32,46,48,54,117,144].

Ингибирование или катализ процесса отверждения могут происходить под воздействием поверхности наполнителя. Поверхность может являться избирательным сорбентом или хемсорбентом. Также она может оказывать влияние на степень подвижности макромолекул полимера в сторону ограничения. Следствием указанных воздействий является то, что скорость, с которой происходит отверждение олигомера в межфазном слое, изменяется. Происходит также изменение прочности адсорбционного слоя, смачиваемости наполнителя связующим. Формируется структура, которая является иной в сравнении со структурой полимера, на который не влияет наполнитель [2,17,38].

Микроскопические (начальные) дефекты образуются вследствие внутренних напряжений в зоне, в которой контактируют матрица и наполнитель. Причиной являются усадочные явления и резкие изменения температуры.

В композите могут распространяться трещины в силу возникновения значительных напряжений, обусловленных силовыми воздействиями. Изменение показателей устойчивости к низким температурам и химическому воздействию

может быть обусловлено границами раздела. Материал, характеризующийся долговечностью, может быть получен при прочном контакте составляющих композита и в случае, если имеется граница раздела, являющаяся бездефектной.

Промежуточный слой, имеющий определенную жесткость и толщину, вводимый между матрицей и наполнителем, позволяет сократить существующие на границе раздела структурные напряжения.

Использование ключевого достижения полиструктурной теории – каркасной технологии изготовления полимербетона – позволяет успешно решать вышеуказанную задачу, а также ряд иных задач, связанных с совершенствованием присущих полимербетонам свойств [48].

На сегодняшний день существует масштабная объективная информация о том, как образуется структура композита, и как присущие композиту свойства зависят от структуры.

Создано значительное количество композиционных материалов, в которых используются смолы, являющиеся терморезактивными. Данные материалы соответствуют широкому спектру условий использования.

В числе смол, которые используются в процессе выработки каркасных и иных полимербетонов, следует в первую очередь отметить смолы метилметакрилатного, фуранового и эпоксидного типа.

Композициям, создаваемым с использованием данных смол, присущи показатели прочности и упругости, являющиеся наилучшими. Кроме того, наилучшей является и продолжительность сохранения эксплуатационных характеристик.

Полиэфирным смолам принадлежит следующая позиция с точки зрения эксплуатационных параметров и универсальности использования.

Однако зачастую возможности использования данных смол являются ограниченными. Факторами, ограничивающими возможности их использования, являются значительные показатели усадки и ограниченная стойкость к химическим воздействиям [48,72,113,122,140,184,187].

Целесообразно изучение новых видов смол, ранее ограниченно использовавшихся для изготовления строительных материалов. Перспективным в этой связи является получение композиционных строительных материалов на основе полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9. К настоящему времени

процессы структурообразования полимербетонов на ее основе достаточно глубоко не исследованы.

## **1.2 Составы и свойства полимербетонов. Применение полиэфиракрилатных смол при изготовлении полимербетонов**

Оптимизация проектных решений, необходимость повышения долговечности строительных конструкций при эксплуатации в условиях неблагоприятных химических и биологических факторов привело к разработке и исследованию материалов и изделий с применением в качестве связующего синтетических смол. Данным материалам было дано название полимербетоны. Это материалы конгломератной структуры на наполненном полимерном связующем с уплотненной системой заполнителей различного вида: зернистых, волокнистых, пористых, капсулированных и др. [22,28,48,112,154,181].

Классификация полимербетонов происходит по типу использованного полимерного связующего, а также по типу применяемого заполнителя [73,112].

По использованному полимерному связующему ПКМ делятся композиционные материалы на терморезактивных смолах (карбамидные, фенольные, полиэфирные, фурановые, ацетонформальдегидные, эпоксидные, полиуретановые и др.) и изготовленные на основе термопластичных полимеров (индекумароновые, метилметакрилатные, полиэтиленовые и другие) [22,60,64,112].

По виду заполнителя полимербетоны могут быть: минералполимерные, полимернаполненные, модифицированные, фиброполимербетоны, полимерцементные, полимерсиликатные, полимербетоны, бетонополимеры, полимерсерные бетоны [11,15,25,68,76,113,145].

При этом свойства полимербетонов во многом определяются и видом наполнителей, наличием добавок, условиями отверждения, а также параметрами среды эксплуатации [30,59,73,76,78,80,99,101,105,107,112].

Число исследований в отношении полимербетонов на основе таких вяжущих, как фенолформальдегидные, фурановые, эпоксидные, является наибольшим [60,116, 138,148,164,168,175,178,185].

Считается, что эпоксидные связующие позволяют решить максимально широкий круг вопросов строительного материаловедения при разработке материалов для эксплуатации в неблагоприятных средах. Они характеризуются высокой прочностью, водостойкостью, электро- и гидроизоляционной способностью, а также высокой адгезионной активностью [79,112,175,185]. В российском промышленном производстве нашли применение диановые эпоксидные смолы. Изменение соотношения между составляющими, которые участвуют в поликонденсации, обеспечивается получение эпоксидных смол, имеющих линейную структуру, и различную относительную молекулярную массу в диапазоне 340–4290 [38,73,96,150,175]. По мере того, как данный показатель возрастает, происходит снижение реакционной способности и рост вязкости. Изготовление полимербетонов сопровождается использованием смол ЭД-16, 20, 22, компаундов указанных смол с иными смолами, в т. ч. фурановыми, с каучуками [11,22,73,82,112].

В качестве отвердителей при стандартных условиях отверждения используется полиэтиленполиамин, гексаметилендиамин, и его кубовый остаток. При необходимости отверждения во влажных условиях и под водой – аминофенольный отвердитель АФ-2 и аминсланцевый АСФ-10 [11,73,74]. Исследовано [99,138] влияния магнитного поля на свойства и структуру композитов на основе смолы ЭД. Экспериментально доказано большое влияние магнитного поля на физико-механические характеристики композитов. В рамках эксперимента максимальное улучшение физико-механических свойств происходило при увеличении времени воздействия магнитного поля и минимальном значении силы тока, равной 3 А [99].

Фурановым вяжущим присущи положительные свойства, которые обеспечивают возможность изготовления полимербетонов, характеризующихся различным назначением [58,60,143,167,169]. Мономеры, относящиеся к категории

фурфурацетоновых, обладают низкой вязкостью. В используемых при пропитке каркаса матричных составах они обеспечивают значительное наполнение полимерминеральных растворов. При этом отсутствует необходимость использовать пластификаторы, разбавители, как в случае, когда используются эпоксидные и иные связующие [82,169].

При изготовлении теплоизоляционных полимербетонов существует необходимость использования полиуретановых связующих. Данные связующие используются и для защитных покрытий. В исследованиях [23,57,126] представлены сведения о наполненном пенополиуретане, показатели долговечности и прочности которого ориентировочно вдвое превосходят значения пенополиуретана, не являющегося наполненным.

Наиболее доступными для производства полимербетонов являются фенолформальдегидные и карбамидные связующие. При этом они не обеспечивают возможности получения материалов, прочность которых является высокой [136,152].

При этом их отличие состоит в высокой стойкости к воздействию таких веществ, как моющие средства, кислоты, органические растворители, щелочи и др. [138]. В числе присущих им преимуществ необходимо указать, они обладают светлой окраской, что обеспечивает возможность создания окрашенных полимербетонов. Кроме того, они являются водоразбавляемыми [138].

Для того, чтобы оптимизировать отдельные свойства карбамидно-формальдегидных смол, на заводах их модифицируют, используя кубовые остатки производства полимеров, меламин, фуриловый спирт, фенолы, фенолоспирты, поливинилацетат, фурфурол и резорцин [87].

Применительно к карбамидным смолам в качестве катализаторов используют соли, неорганические и органические кислоты. Из солей используют хлористые цинк и аммоний, из неорганических кислот – фосфорную, соляную и серную, из органических – уксусную, лимонную и щавелевую.

При этом в строительстве наиболее целесообразно, как свидетельствует опыт, применять солянокислый анилин [112,138].

При изготовлении полимербетонов используют смолы, относящиеся к числу полиэфиракрилатных и полиэфирмалеинатных [112]. Ненасыщенные полиэферы растворяются хлорированными углеводородами, кетонами, сложными эфирами. Их не растворяют уайт-спирит, Н-гептан и бензин [80,81,84,182,188].

В строительстве применяют ненасыщенные полиэфирные смолы следующих категорий: смолы СКПС-3, ПН-100, ПН-69, характеризующиеся повышенной эластичностью и ударной прочностью; ПН-1, 3, 4, являющиеся полиэфирмалеинатными смолами общего назначения; НПС-609-21М, ПН-62, ПН-11 – смолы, характеризующиеся пониженной токсичностью; кислото- и водостойкие смолы – ЗСП-6, ПН-15, ПН-10; смолы, характеризующиеся пониженной горючестью – НПС-609-22М, ПН-6, ПН-1С.

На присущие полиэфирным композитам свойства существенным образом влияет тип отвердителя, который определяет как скорость, с которой происходит полимеризация, так и иные характеристики в виде сопротивления старению, химической стойкости, сцепления с основанием. Отверждение ненасыщенных полиэфирных свойств обеспечивается, как правило, применением включающей инициаторов и ускоритель твердения системы. При этом существуют и методы, предполагающие отверждение с использованием систем, включающим 3–4 составляющих [27,71,73,188,191,197].

Достаточно частым является применение полиэфирного связующего для полимербетонов в содержащих пигменты цветных изделиях. В сравнении с фурановыми вяжущими они являются более декоративными, в этой связи они применяются в основном для того, чтобы осуществлять отделку помещений (отделочные покрытия, полы) [183].

В соответствии с результатами экспериментальных исследований, полиэфирные полимербетоны характеризуются сравнительно высокими показателями прочности [48,75]. В публикациях [1,55] представлены результаты исследования полимербетонов с различными связующими и постоянным составом фракций заполнителя. Сделан вывод, что прочностные показатели акрилбетонов в сравнении с эпоксидбетонами выше на 10–15 %.

При создании полимербетонов, имеющих заданные свойства, важным является подбор наполнителей. Это могут быть дисперсные полимерные наполнители, минеральные порошки. Размер частиц применяемых полимерных порошков менее 0,15 мм, оптимальная удельная поверхность принимается от двух с половиной до пяти тысяч квадратных сантиметров на грамм [151,153,155].

На структуру существенно влияет минеральный и химический состав наполнителей. С точки зрения отбора наполнителей по химическому составу существенное значение имеет содержание кремнезема [73].

Ключевым требованием в отношении наполнителей и связующих выступает требование химической совместимости со связующим. При производстве полимербетонов применительно к фенолформальдегидным и фурановым вяжущим непригодными являются наполнители в виде асбеста, известняка, мраморной крошки, доломита, в силу того, что им присуща щелочная реакция. Отвердителем вяжущего являются кислоты [154].

Согласно исследованиям авторов [14,48,75,151] вид применяемого наполнителя оказывает большое влияние на степень полимеризации полиэфирной смолы. Наименьшее отверждение присуще составам, в которых присутствуют графит и каолин. Наибольшее отверждение присуще матрицам, компоненты которой представлены пудрой алюминия, литопоном, асбестом, сажой – белой и черной. Степень отверждения увеличивается на два процента. Достижение более оптимальных физико-химических показателей обеспечивается при введении в полиэфирную композицию таких составляющих, как графит, оксид алюминия [96,196].

Аэросил, маршалит, андезит и иные наполнители, которые используются при изготовлении полимербетонов, растворов, мастик, являются активными в отношении метилметакрилата (ММА) и полиэфирных смол, и обладают способностью к специфическому взаимодействию с ними [58].

К примеру, в полиэфирных смолах способность к взаимодействию с поверхностью частиц наполнителя имеется у гидроксильных и карбонильных групп полиэфира с образованием водородных и ковалентных связей.

Публикация [73] содержит сведения о полимербетонах, полученных с использованием смолы ПН-1, которым присущи улучшенные физико-механические показатели. Состав данных полимербетонов: 1) 150 % портландцемента, 12 % нафтената кобальта, 350 % кварцевого песка, 4,5–5 % гипериза от массы смолы (для этого состава прочность на сжатие равна 90 МПа, на растяжение – 16 МПа, модуль упругости – 7 500 МПа); 2) 50 % графита, 80 % портландцемента, 10 % нафтената кобальта, 350 % кварцевого песка, 4,5–5 % гипериза от массы смолы. Особенность состава – прочность на растяжение 18 МПа, на сжатие – 77 МПа.

В научных публикациях отмечается гидрофобность фурановых олигомеров и гидрофильность пород, являющихся кварцсодержащими.

В этой связи использованию кремнеземистых пород – песков, кварцитов, маршалита – должна предшествовать активация посредством ПАВ. Рост прочности композита составляет от двадцати пяти до пятидесяти процентов в случае введения ПАВ в пределах 0,5–1 %. Достижение подобного эффекта происходит, когда внутренние напряжения в материале снижаются почти вдвое [183]. Исследование действия ПАВ различного вида в случае их введения в основанные на использовании фурановых смол полимерные композиции [113,114] позволило выявить, что в качестве наиболее активных выступают катапин и иные катионактивные ПАВ в количестве 0,5–1 % к массе смолы.

Присущие полиэфирным композициям физико-механические свойства могут быть улучшены посредством введения легирующих добавок. Так, если ввести окисленный лигнин количеством от семи с половиной до пятнадцати процентов к массе смолы, кубиковая прочность возрастет на тридцать процентов.

Аналогично цементным бетонам, производится классификация полимербетонов с точки зрения плотности заполнения. Плотность легких – от 200 до 1800, тяжелых – от 1800 до 2500 и тяжелых специальных – от 2500 до 4000 кг/м<sup>3</sup>.

В состав тяжелых полимербетонов входят кислотоупорная керамика, щебень из габбро, и др. Легкие получают с заполнителями в виде пемзы, керамзита, шунгизита, аглопорита и др. [32,51,73,82,87,139].

В таблице 1.1 представлены значения показателей, характеризующих присутствие композиционным материалам на полимерных связующих физико-технические свойства (соответствующие сведения обобщены в работе [64]).

Таблица 1.1 – Физико-технические свойства полимерных композитов

Физико-технические свойства	Единица измерения	Тип композита				
		карбамидо-формальдегидный	фурано-вый	полиэфир-ный	эпоксид-ный	портланд-цементный
1	2	3	4	5	6	7
Средняя плотность	кг/м <sup>3</sup>	2 200–2 400	2 200–2 400	2 200–2 400	2 200–2 400	2 200–2400
Предел прочности: при сжатии при растяжении при изгибе	МПа	5–60	70–90	80–100	90–150	30–50
		3–4	5–8	7–9	9–12	2–3
		-	10–20	33–35	35–40	5–6
Модуль упругости: при сжатии	МПа	(1–1,5)10 <sup>4</sup>	(2–3,2)10 <sup>4</sup>	(2,8–3,6)10 <sup>4</sup>	(3–3,5)10 <sup>4</sup>	(2,5–3,5)10 <sup>4</sup>
Коэффициент Пуассона	-	0,22–0,24	0,2–0,24	0,2–0,23	0,24–0,29	0,2
Удельная ударная вязкость	Дж/м <sup>2</sup>	0,15–0,25	0,15–0,25	0,20–0,25	0,35–0,45	0,1–0,15
Линейная усадка при отверждении	%	0,2–0,22	0,1	0,22–0,25	0,05–0,09	0,01
Водопоглощение за 24 часа	%	0,1–0,3	0,05–0,3	0,01	0,2–0,5	3–5
Теплостойкость по Мартенсу	°С	100–110	120–140	80–90	120–130	200
Теплопроводность	Вт/(м·К)	0,66–0,85	0,66–0,85	0,62–0,8	0,66–0,85	1,28–1,5
Морозостойкость (не ниже)	циклы	200	300	300	500	200

Физико-технические свойства	Единица измерения	Тип композита				
		карбамидо-формальдегидный	фурано-вый	полиэфир-ный	эпоксид-ный	портланд-цементный
1	2	3	4	5	6	7
Истираемость	г/м <sup>2</sup>	0,2–0,3	0,18–0,21	0,15–0,25	0,05–0,1	–
Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц и 65% относительной влажности	-	0,08–0,01	0,05–0,06	0,03–0,06	0,04–0,05	-
Показатель горючести	-	0,2	0,14	2,1	1	-
Мера ползучести	см <sup>2</sup> /Н	-	50–107	40–107	30–107	15–107
Пористость	%	2	2	1	1	20
Стойкость (по десятибалльной шкале):	Баллы					
к воде		8	7	6	8	10
к кислотам		8	10	8	6	1
к щелочам		2	8	2	10	9

Представленные результаты позволяют отметить, что присущие полимербетонам физико-технические свойства в сравнении с цементными бетонами являются более высокими. По мнению многих авторов прочность и другие свойства полимерных композитов можно улучшить при введении в их состав наночастиц, т.е. наполнителей наноразмерного уровня (глины, нанотрубки, фуллерены, графены, наноалмазы и т.д. [14, 88]. Изготовление полимербетонных композитов с использованием каркасной технологии также позволяет добиться улучшения присущих им свойств. Присущие каркасным композитам физико-механические свойства являются заметно более высокими в сопоставлении с композитами, структура которых является обычной. Так, показатели ползучести ниже в 1,2 раза, температурные деформации – в 2,2, усадочные деформации – в пять–семь раз.

Тогда как значение ударной вязкости – в 1,5–3,5, а прочности при растяжении и сжатии – в 1,1 раза выше в сопоставлении с композитами с обычной структурой.

Отмечено, что физико-механические показатели композиционных материалов строительного назначения, в том числе каркасного типа, в качестве связующих в которых используется полиэфиракрилатная смола марки МГФ-9, судя по анализу современной научной литературы, изучены недостаточно.

Полиэфиракрилатные смолы в Российской Федерации до настоящего времени редко используют в качестве связующего для полимербетонов. Более распространено ее применение для производства лакокрасочных материалов, связующего армированных пластмасс, электроизоляционных пропиточных и заливочных составов [10,11,15,25,30,43,68,76,92,109,145,147].

Появление полиэфиракрилатных смол можно связать с развитием самолетостроения и радиолокации. Эти области техники требовали создания простых методов формования крупногабаритных силовых деталей и конструкций, обладающих, кроме высокой прочности, рядом специальных свойств. Прессование таких изделий из высокомолекулярных веществ практически исключалось, так как в этом случае потребовалось бы применение высоких давлений и температур. Наряду с этим возникла необходимость создания отверждаемых при атмосферном давлении и умеренных температурах, не содержащих растворителей защитных покрытий для герметизации топливных отсеков, кабин и других конструкций самолетов, а также заливочных электроизоляционных компаундов и клеев для склеивания металлов и неметаллических материалов. В СССР для решения вышеуказанной задачи получило развитие направление, основанное на синтезе полимеризационноспособных олигомеров с концевыми акриловыми группами – полиэфиракрилатов (ПЭА) [6]. Сочетание различных олигоэфирных блоков и различных типов акриловых радикалов дало возможность практически неограниченно варьировать свойства материалов на основе полиэфиракрилатов. Все это позволило с 1950 г. организовать промышленное изготовление полиэфиракрилатов и обеспечить их внедрение в производство пластмасс, армированных пластиков, защитных покрытий, пенопластов, строительных

материалов, электроизоляционных компаундов, лаков, специальных клеев, и т.д. [6]. За рубежом это направление сначала не получило развития, и лишь с 1960-х годов начали появляться патентные рекламные сообщения о применении некоторых простейших представителей вышеуказанных олигомеров для получения связующих и фотополимеризующихся составов. [121,123,203].

Полиэфиракрилатные смолы марок МГФ-9, ТГМ-3 перспективны для производства армированных пластмасс, стеклопластиков, электроизоляционных пропиточных и заливочных составов, клеев, пресс-материалов, пластбетонов, так как у данных смол высокие физико-механические свойства и им присуща достаточно высокая эластичность при растяжении [6]. Высокая химическая стойкость позволяет применять их при изготовлении стеклопластиковых емкостей, изделий и конструкций в различных отраслях промышленности [121].

Как видно из вышеизложенного, полиэфиракрилатные смолы нашли достаточно широкое применение в разных отраслях промышленности и строительства, но из-за недостаточной изученности их взаимодействия с новыми отверждающими системами и отсутствия данных длительной и циклической прочности, биологической и климатической стойкости, расширения использования этих смол пока не произошло.

В России основными производителями полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9 являются ООО «Новомосковские полиэферы» и ООО «ВитаХим». Это низковязкая смола высокой реактивности, получаемая путем конденсационной теломеризации из метакриловой кислоты, триэтиленгликоля и фтолевого ангидрида. Производитель определяет область ее применения как сырьё для производства стеклотекстолита, лакокрасочных изделий и т.д.

В настоящее время не оптимизированы составы полимерных композитов от вида отверждающей системы, дисперсности и количественного содержания наполнителя, основные эксплуатационные свойства полимербетонов, в которых в качестве связующего выступает полиэфиракрилатная смола марки МГФ-9, изучены недостаточно полно.

### 1.3 Долговечность полимербетонов в условиях воздействия различных факторов

Снижение эксплуатационной надежности и разрушение несущих и ограждающих конструкций производственных и иных зданий наносит большой ущерб экономике любой страны. Важнейшей характеристикой при выборе материала изготовления строительных конструкций, предназначенных для эксплуатации в условиях агрессивных сред, является срок их эксплуатации.

Долговечность – свойство материала сохранять изначальные физико-механические свойства при воздействия разнообразных факторов их эксплуатации. При изготовлении материалов важным является создание их видов с улучшенными прочностными и требуемыми упруго-пластическими свойствами, обладающие длительной прочностью и стойкостью к циклически действующим нагрузкам. Наибольшее негативное воздействие на различные материалы оказывают различные агрессивные среды, которые делятся по характеру воздействия на биологические и химические, а также по агрегатному состоянию на газообразные, жидкие или твердые, а иногда и многофазными [19,40,112,113,142].

При оценке стойкости КСМ к воздействию сред, являющихся агрессивными, применяют метод деградационных функций, метод, связанный с накоплением дефектов. Производится также применение физико-статистических и кинетических методов [25,31,81,91,128,204].

Сущность первого из указанных методов связана с получением зависимости изменения во времени присущих материалу либо конструкции свойств при их деградации с учетом таких параметров среды, как диффузионные и химические [141,161,162,176].

КСМ в агрессивных средах разрушаются вследствие того, что компоненты взаимодействуют химически с агрессивной средой. Возможны три сферы разрушений – внутренняя диффузионно-кинетическая, внутренняя кинетическая, внешняя диффузионно-кинетическая, что определяется соотношением скоростей химического взаимодействия и диффузии [72,82,142,161,162,177].

В научных публикациях представлены сведения, согласно которым в случае, если воздействие агрессивных сред является наиболее сильным, для полимерных композиционных материалов значение проницаемости влияет на присущие материалу физико-механические параметры наиболее сильным образом, несмотря на то, что значение является в сравнении с цементными бетонами более низким. Жидкость проникает в композит вследствие наличия дефектов по границе наполнитель-матрица. Диффузия зависит от природы полимера и жидкости [72,77].

В большей степени долговечность КСМ определяется стойкостью отдельных его компонентов к агрессивному воздействию негативных факторов. Важным является подбор соответствующих требуемым характеристикам химических добавок, которые можно выбрать из двух классов [131,132]. Первый класс составляют уплотняющие вещества, применение которых снижает проницаемость, определяет отталкивающее действие поверхности изделия от агрессивной среды [159,162,177]. Во втором классе различные стабилизаторы деструкции, которые сами вступают в химическую реакцию с агрессивными факторами среды. Результатом реакции получается вещество, инертное к композиту или слабо агрессивное к нему [61,72,162].

Установлена зависимость химической стойкости наполненных и ненаполненных кварцевым песком эпоксидных композитов от модификации их каменноугольной смолой. Коэффициент стойкости модифицированных композитов на 15 % выше, чем немодифицированных [82].

Проницаемость полимербетонов уменьшается при уменьшении отношения полимер/наполнитель и улучшения взаимодействия полимерного вяжущего и наполнителя [44,73,81]. В работах следующих авторов [30,46,47,72] отмечается, что коэффициент диффузии в сравнении с традиционной технологией сокращается на четверть в случае, если полимербетон изготавливается в соответствии с каркасной технологией. Подобные результаты достигаются вследствие того, что адгезионное взаимодействие на границе между матрицей и наполнителем в структуре материала улучшается.

Наряду с негативным воздействием на материалы веществ, являющихся химически активными, при эксплуатации в производственных помещениях с различным назначением строительных конструкций они подвергаются отрицательным воздействием со стороны сред, являющихся активными в биологическом отношении. Практически любой применяемый в сфере строительства материал подвержен процессам, связанным с биодеструкцией. Не являются исключением и материалы, при производстве которых используются полимерные связующие [19,24]. В связи с тем, что практически все полимеры основываются на органических соединениях, они подвержены действию плесневых грибов и бактерий [19,72].

В соответствии с информацией, представленной в [20,23,133], удельный вес обусловленных деятельностью микроорганизмов, таких как актиномицеты, грибы, бактерии, обуславливает сорок процентов повреждений. Получаемые посредством химического синтеза полимеры, и основанные на данных полимерах материалы характеризуются более высокой степенью стойкости к биодеструкции в сравнении с коллагеном, целлюлозой и иными природными полимерами, а также бумагой, древесиной, поскольку оказывающие деструктивное действие микроорганизмы питаются различными содержащимися в подобных материалах углеводами [72]. В большинстве случаев полимерные материалы повреждают грибы, в числе которых наиболее часто встречающиеся – *Fusarium oxysporum*, *Aspergillus flavus*, *Chaetominum globosum*, *A. versicolor*, *Alternaria alternate*, *A. niger*, *Trichoderma lignorum*, *Penicillium funiculosum*, *Paecilomyces varioti*, *P. brevicompactum*, *P. cyclopium*, *P. commune*, *P. lanosum* [18,133].

Биодеградация стимулируется при одновременном воздействии таких негативных факторов, как среды, являющиеся химически агрессивными, микроорганизмы, температура, влажность [133]. В качестве создающего стимулы для размножения грибов ведущего фактора следует выделить наличие влаги на поверхности субстрата [18,56,160].

Согласно данным, представленным в [18,48,133], необходимо отметить, что выделяется ряд этапов биодеструкции материалов. На начальном микроорганизмы

заселяют поверхность изделий и происходит адсорбция. Далее формируются колонии, и на (в) материале накапливаются метаболиты.

Обусловленные действием грибов на материалы негативные последствия могут быть охарактеризованы следующим образом [18,56,48,133,146]:

– возникают обусловленные вызывающими образование у грибов пигмента незначительными количествами магния, цинка, железа, кальция пятна различных цветов, т.е. идет процесс окрашивания;

– в случае, если мицелий обильно заселяет композит, высокое давление верхушечных клеток приводит к тому, что гиф внедряется в материал. Помимо указанного давления подобные изменения обуславливаются сжатием и расширением клеток, проникновением метаболитов. Вследствие процессов замерзания и оттаивания данных веществ материал разрушается;

– микроорганизмы используют составляющие материала как пищу (биодеструкция ассимиляционного типа);

– плесневые грибы выделяют метаболиты, такие как гидролитические ферменты, вода, окислительно-восстановительные ферменты, углекислый газ, перекись водорода, аммиак, органические и минеральные кислоты, вследствие чего изменяются механические, химические, физические свойства материала (биодеструкция диссимиляционного типа).

Деструктивное воздействие метаболитов грибов, различных кислот на полимерные материалы является значительным. В публикации [18] показано, что жизнедеятельность штамма *Aspergillus niger* сопровождается выработкой таких кислот, как щавелевая и глюконовая.

С учетом выделяемых кислот ведущие группы микроскопических плесневых грибов определяются в следующем виде [18,24,56,77]:

1. Грибы, объем выделения которыми кислот является ничтожно малым – *Alternaria tenuis*, *Mucor* sp.

2. Грибы, которые вырабатывают кислоты в небольшом объеме – *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Penicillium*.

2. Грибы, которыми органические кислоты выделяются в значительном

объеме – *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*.

Синтетическая смола – вяжущее, составляющее основу полимербетонов – определяющим образом влияет на присущие им физико-химические свойства. В случае законченного процесса полимеризации плесневые грибы не используют смолу для питания. В случае, если указанный процесс не является законченным, на полимерах наблюдается рост колоний ряда микроорганизмов. В публикациях А. К. Рудаковой [133] представлена закономерность в виде увеличения устойчивости роста полимеров к биодеструкции в случае увеличения фракций низкомолекулярного характера в его составе.

В публикации [83] представлен анализ стойкости композитов на эпоксидно-каменноугольном связующем. В данных композитах имеются добавки «Теффлекса» и нитрофунгина, являющиеся фунгицидными добавками. Выявлена более значительная эффективность использования «Теффлекса». В случае, если он добавляется в количестве двух массовых частей, происходит улучшение свойств противодействия грибам. В случае, если количество увеличивается до десяти массовых частей, происходит улучшение фунгицидных свойств.

В [72] представлена характеристика воздействия на биостойкость композитов основанных на смоле ПН-15. Наполнителем является оксид алюминия, обладающий высоким контактным взаимодействием с полиэфирными смолами [48]. На основе результатов исследований следует отметить более значительный уровень стойкости к воздействию грибов составов, для наполнения которых использован оксид алюминия.

В соответствии со сведениями, представленными в [72], в сопоставлении с полимербетонами, относящимися к эпоксидным и полиэфирным, карбамидные полимербетоны характеризуются более высокой стойкостью к воздействию грибов. В то же время в случае, если имеется питательная среда, их также заселяют грибы. Для композитов, в которых используются пиритные огарки, также характерен высокий уровень стойкости.

Важным является длительное комплексное исследование стойкости строительных композитов в естественных условиях. Известно [7,93,102,176]

влияние физических и химических разрушающих факторов на конструкции и изделия из железобетона. Следствием химических воздействий является коррозия арматуры и бетона, а в результате физических воздействий появляются трещины. Агрессивность воздействия обуславливается скоростью движения, условиями контакта, влажностью, а не только химическим составом среды, являющейся агрессивной. Следует отметить, что степень агрессивности является относительным понятием. Так, возможно отсутствие агрессивности в отношении эпоксидного полимербетона, и агрессивность среды в отношении цементного бетона.

Кроме того, в рамках исследования эпоксидных композитов автором [91] установлена зависимость проницаемости от гранулометрического состава наполнителей.

В публикации [91] представлены результаты оценки воздействия на эпоксидные композиты, модифицированные карбамидной смолой, со стороны морской воды. Так, выявлено, что следствием модификации композитов карбамидной смолой является существенное сокращение коэффициента стойкости. После того, как подобные композиционные материалы выдерживались в морской воде на протяжении года, сокращение плотности превысило тридцать процентов. В случае, если в композит вводится пластификатор диоктилфталат, за годовой период морская вода не влияет на прочность композита в сравнении с составом, не подвергшимся модификации.

Сходные результаты получены по результатам оценки пребывания модифицированных композитов в воздушной среде побережья Черного моря [29,53,91,100,130,137,146,165]. По результатам исследований сделан вывод, что долговечность изготовленных на связующем одного типа композитов с различными отвердителями и добавками изменяется в сравнительно широких пределах.

По результатам испытания [41] основывающихся на винилэфирных композитах материалов в тропическом климате выявлен ряд особенностей, присущих изменению присущих материала физико-химических свойств. В рамках

первого периода испытаний происходило незначительное снижение физико-механических характеристик композитов. Однако по прошествии года прочность возрастала. Данное явление значительное число исследователей характеризуют в качестве адаптации [19].

Представленные положения позволяют отметить следующее. Несмотря на то, что в строительной сфере бетоны с применением полимеров, лакокрасочные материалы, растворы используются все более активно, продолжает оставаться недостаточно изученным ряд вопросов, связанных с долговечностью данных материалов в средах, являющихся активными в биологическом и химическом отношении, а также в условиях, характеризующихся воздействием различных факторов климатического характера [18,19,37,45, 77,118,186,189].

Следует отметить, что в настоящее время долговечность композиционных материалов на связующем из полиэфиракрилатной смолы МГФ-9 исследована недостаточно.

#### **1.4 Технология изготовления и применение полимербетонов в строительстве**

Согласно СН 525-80 «Инструкция по технологии приготовления полимербетонов и изделий из них» технология изготовления полимербетонных изделий включает ряд операций: промыв заполнителей, сушка наполнителей и заполнителей, фракционирование заполнителей, подготовка отвердителей и ускорителей, дозирование составляющих, перемешивание составляющих.

Получение качественного полимербетона основано на использовании принципов полиструктурной теории [134,156,157,160]. Основные из них следующие [155]:

- фракционирование зерен заполнителя для применения оптимального гранулометрического состава;
- контроль чистоты и необходимой влажности компонентов;
- подбор необходимой физико-химической активности наполнителей, использование активированных и бинарных наполнителей;

- применение оптимальной отверждающей системы;
- управление структурой полимербетонов введением компонентов, которые позволяют связать воду, ускорить или ингибировать полимеризационный процесс;
  - включение разнообразных добавок, позволяющих снизить усадку и обеспечивающих протекание позитивных коррозионных процессов;
  - применение вакуума при изготовлении полимербетонов, что позволяет уплотнить структуру полимербетона, исключить из состава вредные компоненты, обеспечивает повышение прочностных показателей;
  - внедрение в производство изделий из полимербетонов каркасной структуры;
  - проведение температурной обработка (с учетом термического тепловыделения), быстрый подъем температуры, сокращенный прогрев в экзотермическом режиме, длительное охлаждение;
  - использование на этапах изготовления и твердения термохимических и электрофизических технологических методов.

Согласно [73,160] производство материалов и конструкций из полимерных композиционных строительных материалов происходит в 3 этапа, включающих заготовку компонентов с необходимыми свойствами, перемешивание компонентов в определенной последовательности, их формование.

На первом этапе получают и подготавливают наполнители с необходимыми комплексом свойств (физико-химическая активность, дисперсность, чистота), при необходимости проводится активацию наполнителей; на втором этапе ведут подготовку химических добавок, пластификаторов, поверхностно-активных веществ и других модификаторов для экономии полимерного связующего, происходит подбор реологических свойств смеси и повышения ее полезных свойств; происходит подготовка очищенного заполнителя, при необходимости производится модификация поверхности, его дробление и просеивание для получения требуемого гранулометрического состава; на третьем этапе формование материалов и изделий ведут литьевым способом, или

вибрированием, прессованием или другими способами [162].

Значительную роль в будущем, в том числе при производстве строительных материалов, могут иметь наномодифицированные полимерные композиты. Задача диспергирования нанонаполнителя в полимерной матрице решается посредством длительного интенсивного перемешивания концентрированных полимерных растворов или расплавов с наполнителем, часто – путем облучения ультразвуком. Альтернативным является вариант изготовления композитных материалов путем смешения полимерного раствора с коллоидным раствором наполнителя с дальнейшим выпариванием растворителя [190].

По аналогии с производством тяжелого цементного бетона при получения тяжелых полимербетонов применяют щебень из природного камня, гравия (ГОСТ 8267-93).

Полимерными связующими в Российской Федерации чаще выступают фурфуролацетоновая смола ФАМ или ФА, ненасыщенные полиэфирные смолы ПН-1 или ПН-63, карбаминоформальдегидная смола КФ-Ж, фураноэпоксидная смола ФАЭД-20, эфир метиловый метакриловой кислоты (мономер метилметакрилат) ММА.

Для них рекомендованы следующие компоненты иницирующей системы для следующих смол:

– фурфуролацетоновые смолы ФАМ и ФА – бензолсульфокислота БСК (ТУ 6.1425-74);

– ненасыщенные полиэфирные смол ПН-1 и ПН-63 – в качестве инициатора твердения гидроперекись изопропилбензола ГП (ТУ 38-10293-75), в качестве ускорителя твердения нафтенат кобальта НК (МРТУ 6-05-1075-76);

– карбаминоформальдегидная смола КФ-Ж в качестве инициатора твердения – солянокислый анилин СКА (ГОСТ 5822-78);

– фураноэпоксидная смолы ФАЭД-20 – инициатор твердения полиэтиленполиамин (ТУ 6-02-594-70);

– метилметакрилат ММА ускоритель твердения технический диметиланилин ДМА (ГОСТ 2168-83), инициатор твердения перекись бензоила ПБ (ГОСТ 14888-

78).

Использование заполнителей позволяет получать легкие, тяжелые специальные и тяжелые полимербетоны. Плотность легких от двухсот до тысячи восьмисот, тяжелых – от 1800 до 2500 и тяжелых специальных – от 2500 до 4000 кг/м<sup>3</sup>. В состав тяжелых полимербетонов входят бой керамики, гравий, и др. Легкие получают с использованием керамзита, шунгизита, аглопорита и др.

Требования к заполнителям содержатся в следующих государственных стандартах: ГОСТ 8267-93, ГОСТ 9757-90). Осадочные породы при приготовлении полимербетонов не используются.

Крупность заполнителя и зерновой состав регламентируется ГОСТ 26633-91, при этом диаметр зерен не должен превышать 20 % от минимального размера сечения изделия.

Полиструктурная теория предусматривает раздельное приготовления компонентов смеси для изготовления полимербетонов. При этом связующее готовится в скоростных смесителях, в обычных – заполнители. В дальнейшем они смешиваются [163,166,168,180].

Улучшение распределения модифицирующих веществ, ПАВ, наполнителей может быть обеспечено за счет более интенсивного смешения матричных составляющих. Соответственно, взаимодействие между наполнителями и вяжущими становится более оптимальным. Для того, чтобы готовить полимерные связующие, используют быстроходные смесители, рабочий орган которых вращается с частотой от двухсот до тысячи оборотов в минуту. Указанные смесители характеризуются непрерывным либо периодическим действием. В смеситель компоненты поступают в следующей последовательности – на начальном этапе подается смола, далее модификаторы, наполнитель, и на завершающем этапе – отвердитель. Продолжительность перемешивания ограничена 25–30 с. Затем производится подача связующего во второй смеситель, где осуществляется перемешивание с заполнителем. Для того, чтобы приготовить полимербетонные смеси используют бетоносмесители непрерывного либо периодического действия с принудительным перемешиванием. В смесителе

производится перемешивание заполнителя на протяжении 30–60 с. Далее на протяжении полутора–двух минут производится перемешивание полимерного связующего с заполнителями [171].

С целью уплотнить свежеприготовленные смеси ПКМ применяют центрифугирование, вибропрессование и вибрирование [29,171]. Согласно результатам исследований, следует осуществлять уплотнение смесей с учетом различий в реологических параметрах макро- и микроструктуры в двухстадийном режиме. Уплотнять макроструктуру необходимо с помощью низкочастотного вибрирования, амплитуда колебаний при этом должна быть повышенной. Микроструктуру следует уплотнять посредством высокочастотных циклических воздействий малой амплитуды [39].

В этой связи следует начинать уплотнение в режиме, являющемся оптимальным для микроструктуры. Затем следует уплотнять макроструктуру.

Полимербетоны находят широкое применение в заливке монолитных полов в помещениях, где возможны агрессивные воздействия на полы. Исходя из таких параметров, как способ нанесения, конструкция покрытия и состав полимерного раствора, они классифицируются на высоко- и малонаполненные [72,101,124,128,171]. Создание напольных покрытий осуществляется на основе полимерраствора посредством разлива. Степень наполнения связующего наполнителем, обладающим кислотоупорными свойствами, находится в диапазоне 1/1–1/2. Значение оптимальной толщины подобных покрытий составляет от пяти до шести миллиметров. Если в отношении полов предусматривается лишь требование беспыльности, и агрессивное воздействие отсутствует, возможно снижение толщины покрытия до трех миллиметров [111,186].

За счет применения основанного на полиструктурной теории нового подхода к технологии изготовления КСМ осуществлено создание каркасных композитов, относящихся к материалам, имеющим направленную макроструктуру [48]. В качестве материалов подобного характера в строительном материаловедении выделяются бетоны с заполнителями, имеющими вид решеток – пространственных либо плоских, бетоны, щебеночный каркас которых является фиксированным,

бетоны, изготавливаемые посредством вибронагнетания, и бетоны отдельного бетонирования [22,63,97,127,134]. Каркасная технология получила наибольшее распространение.

Основные этапы формирования бетонов по указанной технологии следующие. В рамках первого фракционированную смесь заполнителей перемешивают с действующей в качестве клея полимерной композицией. Далее производят укладку и формирование. Отверждение сопровождается формированием обладающего структурной прочностью каркаса. В рамках второго этапа готовят т.н. матрицу, пропитывающую каркас. Для этого интенсивно перемешивают вяжущее с модификаторами, отвердителями, наполнителями. За счет использования указанной технологии обеспечивается контроль параметров макро- и микроструктуры, полимербетонов, характеризующихся наличием улучшенных свойств. Использование указанной технологии позволяет сокращать трудоемкость изготовления строительных изделий различных типов [26,48,73,158,171].

### **1.5 Выводы по главе**

1. Представлен анализ современных представлений о процессах образования структуры полимерных композиционных материалов с учетом положений, относящихся к полиструктурной теории. Выявлены особенности влияния на ключевые свойства полимербетонов на макро- и микроструктурном уровне со стороны ведущих факторов структурообразования.

2. Проанализирован опыт изготовления композиционных материалов с использованием смол, являющихся термореактивными. Выявлено наличие возможности вырабатывать материалы, характеризующиеся широким спектром применения. Для того, чтобы регулировать присущие композициям свойства, могут использоваться различные легирующие добавки, наполнители и вяжущие.

3. Охарактеризована технология, с применением которой могут быть получены полимерные композиционные материалы. Установлено, что за счет применения каркасной технологии обеспечивается возможность получения

полимербетонов, показатели которых превышают показатели получаемых в соответствии с традиционной технологией материалов.

4. Отмечена важность задачи разработки новых полимерных композитов строительного назначения на основе олигоэфиракрилата марки МГФ-9, характеризующихся повышенной прочностью, улучшенными пластическими свойствами, стойкостью в условиях воздействия циклических нагрузок, биологических агрессивных сред, климатических факторов и морской воды.

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

### **2.1 Цель и задачи исследований**

Цель диссертационной работы – получение экспериментального обоснования возможности получения эффективных композиционных материалов с применением полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9.

Задачи исследования:

1. Исследование свойств компонентов связующего и процессов структурообразования полиэфиракрилатных композитов на основе смолы МГФ-9 современными методами.
2. Получение зависимостей изменения статической и циклической прочности, жесткости композитов от количественного содержания составляющих компонентов. Оптимизация их свойств.
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. Проведение опытно-промышленное использования полученных полиэфиракрилатных композитов при нанесении защитных антикоррозионных покрытий по строительным конструкциям и изготовление полов.

## 2.2 Применяемые материалы

В процессе исследования свойств композиционных материалов в качестве полимерного вяжущего использовалась **полиэфиракрилатная смола марки МГФ-9** (ТУ 2226-002-99176106-2012) производства ООО «Новомосковский завод полиэфиров»). Данная смола обладает низкой вязкостью и высокой реакционной способностью. Получение в результате конденсационной цепной реакции полимеризации, в которой передача цепи осуществляется теломером из метакриловой кислоты триэтиленгликоля и фталиевого ангидрида периодическим способом с последующей непрерывной промывкой полученного сырца. Ниже в таблице 2.1 приведены основные характеристики смолы.

Таблица 2.1 – Основные характеристики полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9 (данные производителя)

№п/п	Характеристика неотвержденной смолы	Значение
1	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	1,14–1,18
2	Вязкость условная по ВЗ 246, с.4, с	25–35
3	Вязкость динамическая, сПз	100–220
4	Массовая доля основного вещества, %	≥98
5	Кислотное число, мгКОН/г	≤3

Для холодного отверждения применена следующая иницирующая система: перекись циклогексанона (ПЦОН-2) и октоат кобальта (ОК-1).

В качестве одного из отвердителей для ненасыщенных полиэфирных смол, характеризующихся высокой безопасностью, экономичностью, и в целом прогрессивностью следует выделить **пероксид циклогексанона марки ПЦОН-2** (ТУ 2417-031-05015213-95). С точки зрения формы продукт является жидкостью, прозрачной и не имеющей цвета. Попадание на слизистые и кожные покровы вызывает сильное раздражение. Продукт не является водорастворимым, растворяется органическими растворителями. Значение показателя pH – в диапазоне от 3,1 до 6,7. Значение температуры плавления составляет 82–83 °С.

Показатель массовой доли воды – максимум 4,2 %. Значение плотности – 1,11–1,14 г/см<sup>3</sup>. Показатель массовой доли активного кислорода составляет не менее 4,6 %. Преломление находится в диапазоне 1,4718–1,4758. Данный пероксид является смесью гидроперекиси и перекиси циклогексанона в трихлорэтилфосфате и вырабатывается в процессе взаимодействия пероксида водорода с циклогексанолом.

**Октоат кобальта ОК-1** (ТУ 2494-130-05015213-2006), ускоритель отверждения, позволяет осуществлять отверждение полиэфирных смол, является розовой либо фиолетовой жидкостью. Октоат демонстрирует хорошее растворение в ненасыщенных полиэфирных смолах. Показатель кинематической вязкости – 0,96–1,3. Показатель плотности – 0,92–0,95 г/см<sup>3</sup>. Значение массовой доли кобальта – в диапазоне кобальта 1,2–1,5 %.

Для горячего отверждения при изготовлении армированных композитов применена следующая иницирующая система: цикло-алифатический пероксидкарбонат (Perkadox 16) и третбутилпероксибензоат (Trigopox C).

Perkadox 16 – цикло-алифатический пероксидкарбонат, инициатор твердения ненасыщенных полиэфирных смол. Выступает источником радикалов в полимеризации мономеров, таких как винилхлорид и (метил)акрилаты. Представляет собой сыпучий порошок белого цвета. Содержание пероксида – 95 %, активный кислород – 3,81 %, насыпная плотность – 0,50 г/см<sup>3</sup>.

Trigopox C – инициатор твердения, представляет собой светло-желтую прозрачную маслянистую жидкость, не испаряется и имеет едва уловимый запах, плотность (в г/см<sup>3</sup>) – 1.036–1.045, содержание третбутилпероксибензоата  $\geq 98.5\%$ .

**Наполнители.** В качестве наполнителей приняты вещества:

– кварцевый наполнитель. В качестве мелкого заполнителя применялся молотый кварцевый песок (ГОСТ 8736-2014) Смольненского месторождения Ичалковского района Республики Мордовия, помолотый и просеянный до следующих фракций: 0,63–0,315, 0,315–0,16, 0,16–0,08 мм;

– портландцемент ЦЕМ II/A-П 32,5Н АО “Мордовцемент”, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 31108–2016;

– мел природный обогащенный – мягкий белый известняк (ГОСТ 12085-88). Доля влаги не более 0,15 % (по массе); доля углекислого кальция и углекислого магния (в пересчете на углекислый кальций ( $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ )) не менее 98,5%; остаток на сите с сеткой № 014 – отсутствует; размер частиц 0,05 – 0,35 мкм.

**Заполнители** В качестве крупного заполнителя использован дробленый высокопрочный гранитный щебень (ГОСТ 8267-93) крупностью от 1,25 до 10 мм, полученный из горной породы дроблением.

**Дисперсная арматура** В качестве дисперсной арматуры использован Стеклоровинг E-glass Direct Roving 2400 tex EDR УВК 24-2400-386 (прямой ровинг из стекловолокна E-типа). Обработка волокна ровинга была произведена силановым аппретом.

### **2.3 Методы исследований. Технология изготовления образцов для испытаний**

*Технология изготовления образцов.* Подготовка составов производилась вручную.

Электронные весы (точность до одной сотой грамма) применялись для того, чтобы взвешивать наполнители, вяжущее, заполнители, ускоритель, инициатор твердения.

Для изготовления образцов применялись формы из металла. До размещения в формы смеси осуществлялось их покрытие парафином. Затем размещалась смесь, и в течение двух суток в условиях, являющихся нормальными, происходило твердение образцов. Далее при температуре 80 °С на протяжении шести часов осуществлялась сушка в сушильном шкафу.

Тепловая обработка завершалась распалубливанием и хранением в условиях, являющихся нормальными.

Для *физико-химического исследования* осуществлялась Фурье-Ик-спектроскопия.

Инфракрасный спектр является «отпечатком пальца» образца, характеризующимся наличием полос поглощения ИК-излучения. Данные полосы соотносятся с частотами колебаний входящих в молекулы образца связанных атомов.

В силу того, что каждое из веществ является уникальной комбинацией атомов, возможность существования идентичных инфракрасных спектров у двух соединений исключается.

Соответственно, возможность идентификации материалов может быть реализована посредством инфракрасной спектроскопии. Индикатором количества в материале той или иной составляющей выступает интенсивность полос.

Современные программные продукты обеспечивают возможность эффективного использования ИК спектроскопии в целях количественного анализа.

Метод ИК-Фурье спектроскопии обеспечивает воспроизводимость и высокую точность измерений.

Данный метод позволяет получить результаты для любых образцов и является весьма надежным.

Для того, чтобы совершенствовать количественные методы, проводить проверку и интегрировать в сравнительно простые способы для проведения аналитических процедур, являющихся рутинными, отсутствует необходимость прилагать избыточные усилия.

За счет того, что детекторы обеспечивают высокую точность, являются высокочувствительными, и существует значительное число программных алгоритмов, возможности использования указанного метода для того, чтобы осуществлять количественный анализ, ощутимо расширились.

Высокий уровень чувствительности обеспечивает возможность определения даже небольшого содержания примесей. В этой связи ИК-Фурье спектроскопия позволяет осуществлять достоверно качественный анализ, анализировать примеси, являющиеся неизвестными. Также она обеспечивает возможность сравнительного анализа.

Для регистрации ИК спектров образцов использовался фурье-спектрометр

ИнфраЛЮМ ФТ-02 в виде таблеток в КВr (1 %-я твердая суспензия).

*Физико-механические исследования.* Определение предела прочности на растяжение при изгибе, на сжатие проводилось согласно [34]. Прочность оценивалась в соответствии с результатами минимум трех параллельных испытаний образцов. Формула, использовавшаяся для вычисления предела прочности на растяжение при изгибе, следующая:

$$R_{if} = \frac{Fl}{ab}. \quad (2.1)$$

В данной формуле  $a$ ,  $b$  являются шириной поперечного сечения призмы и ее высотой, мм;  $l$  – расстоянием между опорами в процессе испытания на растяжение образцов при изгибе,  $F$  – разрушающей нагрузкой, кг.

Формула для определения предела прочности на сжатие:

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

где  $A$  является площадью рабочего сечения образца в  $\text{см}^2$ .

Для оценки вязкоупругих свойств использовалась методика, представленная в [95]. В плотно контактирующий с жестким основанием полимерный материал под действием начальной нагрузки, являющейся постоянной, осуществлялось внедрение индентора. Показания, демонстрируемые индикаторным прибором, вносились в рабочий журнал. Далее осуществлялось плавное нагружение индентора и производился отсчет с использованием секундомера.

Демонстрируемые индикатором показания вносились в журнал через пятнадцать минут, три минуты, одну минуту, одну секунду. По прошествии пятнадцати минут производилось снятие основной нагрузки, оставлялась остаточная. Внесение показаний индикатора после снятия основной нагрузки производилось через три минуты, одну секунду.

Формула для определения твердости:

$$T = \frac{0,318F_M}{\text{tg} \frac{\alpha}{2} \Delta_{15}^3}, \quad (2.3)$$

где  $\Delta_{15}$  является глубиной погружения индентора по прошествии 15 минут

после того, как была приложена нагрузка,  $\alpha$  – углом при вершине индентора, являющегося конусообразным,  $F_M$  – нагрузкой на индентор (240 Н).

Формула определения модуля деформации:

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

где  $K_1$  является коэффициентом, взятым исходя из величины нагрузки.

Формула определения равновесного модуля упругости:

$$E_{y8} = \frac{3,18 \cdot (F_M - F_0) \cdot K_2}{\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \cdot (\Delta_{15}^3 - \Delta_{43}^3)}, \quad (2.5)$$

где  $F_0$  является начальной нагрузкой на индентор,  $\Delta_{43}$  – глубиной погружения индентора по прошествии трех минут после того, как была снята нагрузка.

Формула, используемая для того, чтобы определять условно-мгновенный модуль упругости имеет вид:

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

где  $\Delta_{41}$  является глубиной погружения индентора по прошествии одной секунды после того, как была снята нагрузка.

Вычисление доли упругой деформации образца производилось следующим образом:

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

Формула, в соответствии с которой определялась доля высокоэластической составляющей деформации:

$$\varepsilon_{69} = \frac{\Delta_{41}^3 - \Delta_{43}^3}{\Delta_{15}^3 \cdot (1 - \frac{F_0}{F_M})}. \quad (2.8)$$

Формула, по которой определяли пластическую составляющую, следующая:

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

Определение теплостойкости по Мартенсу осуществлялось в соответствии с [35]. В зажимно-нагрузочном устройстве (рисунок 2.1) размещались образцы, размер которых составлял 120×10×15 мм. Далее осуществлялось размещение в термошкафу. В зоне сжатия размещалась шлифованная сторона образца.

Рычаг устройства размещался горизонтально, а образец – вертикально.

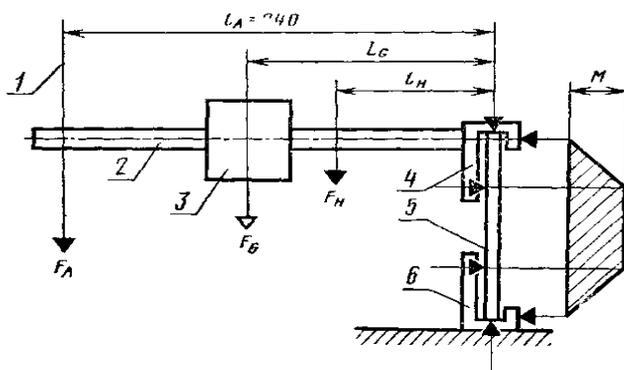


Рисунок 2.1 – Конструкция зажимно-нагрузочного устройства: 1 – ось указателя деформации; 2 – рычаг; 3 – перемещаемый груз; 4 – верхняя зажимная головка; 5 – образец; 6 – нижняя зажимная головка

После того, как осуществлялось размещение в термошкафу, производилась установка устройства с образцами. Далее производилось включение обогрева. Исходная температура составляла 25 °С. Осуществлялось равномерное повышение температуры на 50 °С в час.

При достижении деформации, равной шести миллиметрам, отмечали показания термометров. Далее производилось определение среднего арифметического показаний. Результат округлялся до целого. Полученное значение представляет собой теплостойкость по Мартенсу применительно к испытываемому образцу.

При проведении испытания соблюдалось требование, согласно которому в случае наличия на образце дефектов в виде расслоения, вспучивания, трещин и др.

испытание должно признаваться в качестве недействительного.

Универсальная испытательная машина Shimadzu Autograph AG-X Series использовалась для определения релаксации, ползучести, циклической прочности.

Программа TRAPEZIUM X \*1 использовалась для управления испытаниями и обработки получаемых посредством указанной машины данных. Скорость, с которой перемещался активный захват, при проведении измерений являлась постоянной, и составляла три миллиметра в минуту. Усилия сжатия были ориентированы по длинной оси образца.

Определяли работу деформации и гистерезисные потери при механическом циклировании в разных диапазонах напряжений. Вычислялся также формальный (эффективный) модуль упругости, определяемый как тангенс угла наклона кривой деформации.

Циклическое механическое воздействие на образец производилось по следующей схеме: «нагружение до некоторого максимального в данном цикле напряжения  $\sigma_{\max}$  → полная разгрузка с такой же скоростью → пятикратное повторение цикла с заданной нагрузкой  $\sigma_{\max}$  → повторение процедуры пятикратного циклирования со ступенчатым изменением максимальной нагрузки  $\sigma_{\max}$  вплоть до разрушения образца». Для примера на рисунке 2.2 приведен скриншот управляющего компьютера одного из экспериментов с циклированием.

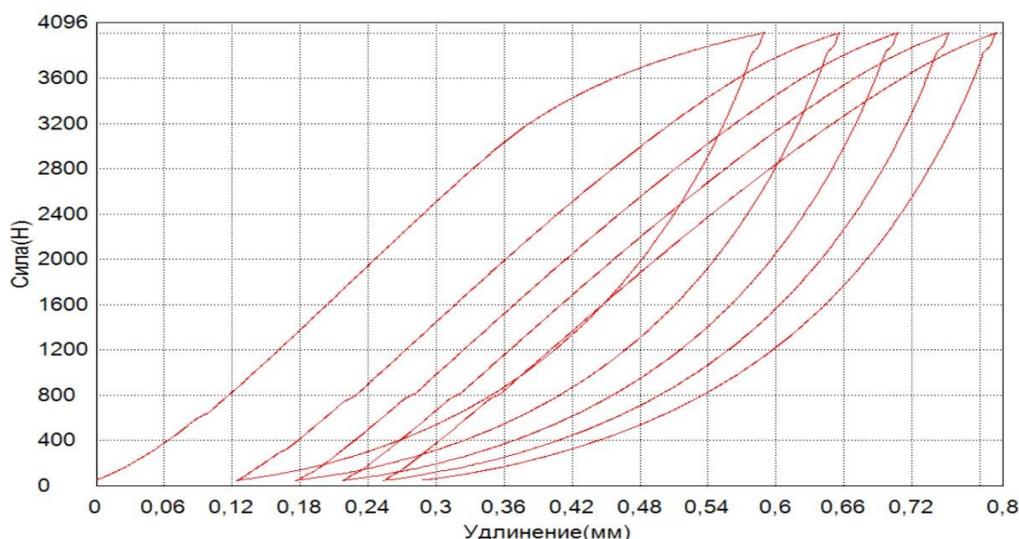


Рисунок 2.2 – Механический гистерезис. Скриншот управляющего компьютера

Проведение изменений осуществлялось в условиях, являющихся нормальными.

*Климатическая стойкость* определялась в натуральных условиях на базе расположенной в г. Геленджик ГЦКИ ВИАМ. Проводилось испытание образцов, размеры которых составляли 1×1×3 сантиметра. Образцы экспонировались в морской воде. Экспонирование проводилось на открытом стенде под углом 45 ° и под навесом. Критерии оценки стойкости – относительное изменение предела прочности при изгибе и сжатии и изменение массосодержания по прошествии двенадцати месяцев.

Исследование посредством *биологических методов* осуществлялось посредством установления видового состава микроорганизмов, находящихся на образцах, определения показателей, характеризующих фунгицидность, грибостойкость.

Сущность *метода отпечатков* состоит в том, что с объектом исследования контактирует плотная питательная среда. Метод позволяет добиться существенного упрощения процедуры исследования, исключить промежуточные операции, способные привести к ошибкам.

Имеется значительное число вариантов техники, в соответствии с которой выполняются отпечатки. Примером может являться бактотест.

В чашку Петри размещали среды Чапека, МПа и др. Продолжительность хранения сред в закрытой чашке – четверо суток.

Для того, чтобы брать отпечаток, прижимали среду к поверхности исследуемого объекта. Далее закрывали крышку и посредством термостата инкубировали тест.

Методические указания МУК 4.2.016-94 допускают возможность применять в исследованиях санитарно-микробиологического характера бакпечатки. Применительно к мелким предметам – ложкам, чашкам – посредством одного бактотеста производится исследование трех объектов. Для предметов, являющихся крупными, для одного бактотеста отпечатки следует снимать со ста квадратных сантиметров, т.е. количество отпечатков должно составлять десять. Пересев на

среду Сабуро производят с целью дифференцировать дрожжеподобные грибы колонии. Пересев колоний на среду Чапека проводят для того, чтобы дифференцировать плесневые грибы.

*Метод изъятия проб.* Метод преимущественно использовался в рамках данного исследования. Образцы композита размерами один на один на три сантиметра доставлялись в лабораторию после изъятия с места, где осуществлялось их экспонирование. Далее определялся видовой состав и количество плесневых грибов и бактерии. Пробы измельчались до порошкообразного состояния. Затем производился посев в объеме десяти миллиграммов на поверхность сред, для чего использовался шпатель. Также производилось суспендирование в стерильном физрастворе материала в весовом количестве, и затем производился высев одной десятой миллилитра на питательную среду.

Для того, чтобы определить бактериальную контаминацию производилось инкубирование на протяжении 24 часов. Температура составляла 22 и 37 °С. Учет результата производился посредством подсчета колоний, видимых невооруженным глазом. Результат выражался в КОЕ на один грамм. Далее для того, чтобы выделить морфологические группы контаминантов, производилось определение культуральных типов колоний. Производилось окрашивание двух-трех колоний каждого типа по Грамму. Далее осуществлялась микроскопия. В случае необходимости производилось выделение чистых культур с идентификацией согласно предусмотренным методикам.

Выделение плесневых грибов производилось следующим образом. Осуществлялось инкубирование чашек на протяжении пяти суток при двадцати двух градусах с дальнейшим определением числа колоний. В качестве среды использовали МПА. Данная среда при температуре 37 °С обеспечивает возможность выращивания сапрофитов воздуха, носоглоточных грибов. Выращивание с использованием данной среды обеспечивает возможность установления основного видового состава плесневых грибов, которые встречаются в воздухе.

Инкубирование чашек с посевами проб производилось на протяжении первых 24 часов при температуре 37 °С. Далее осуществлялось инкубирование при температуре 22 °С на протяжении 72 часов. Осуществлялось изучение микроморфологии колоний. Колонии дифференцировались по группам. Производился пересев в пробирке со скошенным МПА по десять штаммов от каждой группы. Затем производилось приготовление препарата из смеси агаровых белков, глицерина, спирта. Идентификация производилась по микологическим справочным изданиям [28, 105, 183]. Для того, чтобы дифференцировать дрожжеподобные грибы, пересев производился на среду Сабуро. С целью дифференцировать плесневые грибы осуществлялся пересев колоний на среду Чапека.

Фунгицидность и грибостойкость определяли согласно ГОСТ 9.602-2016. Тест-организмами являлись микромицеты *Trichoderma viride* Peis, *Aspergillus oryzae* (Ahiburg) Cohn, *Penicillium cyclopium* Westling, *Aspergillus niger* vgn Tieghem, *Penicillium chrysogenum* Thom, *Aspergillus terreus* Thom, *Penicillium funiculosum* Thom, *Raecilomyces varioti* Bainier, *Chaetomium globosum* Kunze.

Для проведения испытания использовались два метода. Материалы, зараженные спорами плесневых грибов, выдерживались в наиболее благоприятных для развития данных грибов условиях с дальнейшей оценкой на образцов фунгицидность и грибостойкость.

На основе метода 1, не предполагающего использования дополнительных источников питания – углеродного и минерального – устанавливалось, представляет ли собой материал для них питательную среду. Посредством метода 3 с использованием среды Чапека-Докса выявлялось, обладает ли материал фунгицидностью, и какое воздействие на грибостойкость оказывают внешние загрязнения.

Водная суспензия грибов равномерно наносилась на поверхность. Далее производилось размещение в чашках Петри. Чашки размещались в камерах на четырнадцать дней при влажности более 90 % и температуре 29 °С. На одну чашку размещался один образец. На пяти образцах проводилось исследование всех

вариантов. Подготовка твердой среды осуществлялась на основе следующих составляющих: дистиллированная вода – один литр,  $\text{NaNO}_3$  – 2 г, агар – 20 г,  $\text{KCl}$  – 0,5 г, сахароза – 30 г,  $\text{MgSO}_4$  – 0,5 г,  $\text{FeSO}_4$  – 0,01 г,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – 0,3 г,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 0,7 г.

Для того, чтобы определять микробиологическую стойкость, анализировали степень обрабатываемости грибами по прошествии четырнадцати суток.

Оценка осуществлялась в соответствии со следующей шкалой:

5 – грибы покрывают более четверти поверхности, видны невооруженным глазом;

4 – грибы покрывают до четверти поверхности, видны невооруженным глазом;

3 – с микроскопом грибы видны отчетливо, без микроскопа грибы едва заметны;

2 – с микроскопом видны ветвящиеся гифы;

1 – с микроскопом можно видеть неветвящиеся гифы и проросшие споры;

0 – наличие роста грибов не выявлено и при помощи микроскопа.

Если материал по методу 1 получает оценку от нуля до двух баллов, материал рассматривается как грибостойкий. Если на питательной среде, окружающей образе, присутствует зона, где нет грибов, или они растут на краях и на поверхности грибов, что оценивается на ноль баллов и один балл, материал квалифицируется как имеющий фунгицидные свойства.

#### *Математические методы исследований.*

В процессе подбора составов систем и создании технологий их приготовления использовались ММПЭ – методы математического планирования эксперимента [180].

За счет данных методов обеспечивается возможность определения количественных показателей оптимальных свойств композита при значительно сокращенном количестве опытов. Разработаны планы экспериментов, проведено определение факторов, уровней варьирования. Обработка результатов позволила

получить уравнения регрессии. Осуществлено построение моделей поверхностей отклика.

Применены три типа матриц планирования результатов экспериментов. Это план Коно из девяти опытов (таблица 2.2), план Шеффе (симплекс-решетчатый) из 10 опытов (таблица 2.3), и комплексный симметричный трёхуровневый план третьего порядка на кубе из 13 опытов (таблица 2.4).

Таблица 2.2 – План Коно второго порядка

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

Таблица 2.3 – Симплекс-решетчатый план третьего порядка для трехкомпонентной смеси

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

Таблица 2.4 – Комплексный симметричный трёхуровневый план третьего порядка на кубе с количеством опытов равным 13

$Nn/n$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y$	$Nn/n$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y$
1	0	+1	+1	$y_1$	8	+1	-1	0	$y_8$
2	+1	0	+1	$y_2$	9	-1	-1	0	$y_9$
3	-1	0	+1	$y_3$	10	0	+1	-1	$y_{10}$
4	0	-1	+1	$y_4$	11	+1	0	-1	$y_{11}$
5	+1	+1	0	$y_5$	12	-1	0	-1	$y_{12}$

$Nn/n$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y$	$Nn/n$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y$
6	-1	+1	0	$y_6$	13	0	-1	-1	$y_{13}$
7	0	0	0	$y_7$					

На основе указанных матриц возможно построение математических моделей, которые описывают уравнения:

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{22} x_2^2 + b_{112} x_1^2 x_2 + b_{122} x_1 x_2^2 + b_{1122} x_1^2 x_2^2; \quad (2.10)$$

$$Y = n_1 x_1 + n_2 x_2 + n_3 x_3 + n_{122} x_1 x_2 + n_{133} x_1 x_3 + n_{233} x_2 x_3 + n_{112} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + n_{113} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + n_{233} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + n_{123} x_1 x_2 x_3; \quad (2.11)$$

$$Y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{12} \cdot x_1 x_2 + b_{13} \cdot x_1 x_3 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{23} \cdot x_2 x_3 + b_{33} \cdot x_3^2. \quad (2.12)$$

С целью получить достоверные данные осуществлена статистическая обработка результатов на основе формул [180]:

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n x_i / n; \quad (2.13)$$

$$S_i^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / n; \quad (2.14)$$

$$S_{\text{восп}} = \sqrt{S_{\text{восп}}^2}. \quad (2.15)$$

В данных формулах  $S_{\text{восп}}^2$  является дисперсией воспроизводимости,  $S_i^2$  – выборочной дисперсией,  $\bar{x}$  – средним арифметическим,  $S_{\text{восп}}$  – ошибкой опыта,  $n$  – количеством опытов,  $x_i$  – численным значением результатов опытов.

Реализация статистических методов обработки результатов. Полученные результаты были статистически обработаны с получением графических зависимостей в среде программно-вычислительного комплекса FACTOR (разработка сотрудников кафедры СМиТ ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва»).

## 2.4 Выводы по главе

1. Определены цели, поставлены задачи для решения в рамках диссертационной работы.

2. Описаны основные свойства и показатели входящих в иницирующую систему отверждающих компонентов, а также наполнителей и заполнителей, образующие мелкозернистые и каркасные полимербетоны.

3. В работе по исследованию свойств вяжущего и композитов применены следующие основные методы: механические, химические, биологические, ИК-спектроскопии, математические.

## ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИЭФИРАКРИЛАТНЫХ КОМПОЗИТОВ

### 3.1 Изучение полиэфиракрилатной смолы и отверждающей системы методом ИК-спектроскопии

Полиэфиракрилаты представляют собой олигомерные сложные и простые эфиры с концевыми или регулярно чередующимися акриловыми (метакриловыми, хлоракриловыми и др.) группами.

Олигоэфиракрилат марки МГФ-9 получается методом конденсационной теломеризации метакриловой кислоты, триэтиленгликоля и фталевого ангидрида в среде растворителя толуола в присутствии катализатора серной кислоты и ингибитора полимеризации гидрохинона (рисунок 3.1).

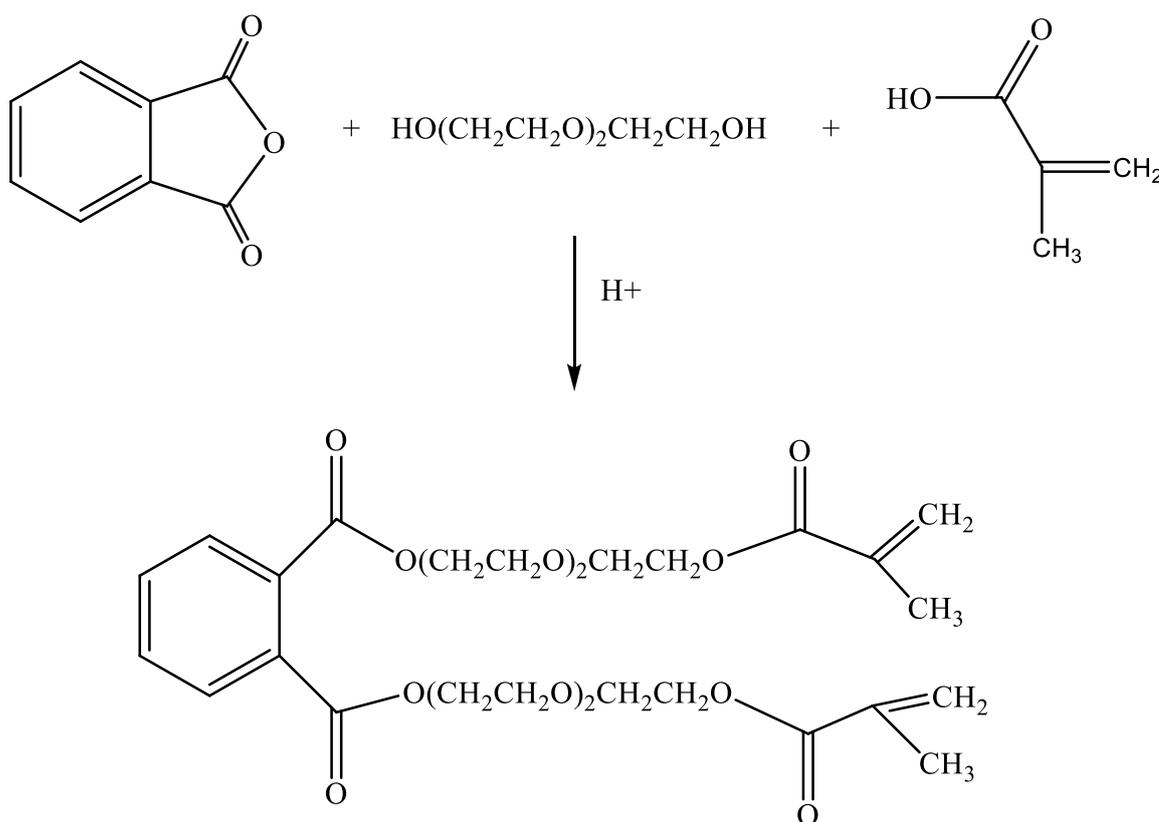


Рисунок 3.1 – Реакция получения олигоэфиракрилата МГФ-9

Технологический процесс включает кроме конденсационной полимеризации стадии нейтрализации и промывки раствор полученного олигоэфиракрилата, отгонки растворителя.

Полимер МГФ-9 имеет следующие физико-химические свойства: кислотное число не выше 3 мг КОН на 1 г, вязкость при температуре 20 °С – 100–220 сПз, удельный вес – 1,14–1,18. Он растворим в толуоле и бензоле, а также в ароматических растворителях. Нерастворим в воде.

Отверждение олигоэфиракрилата достигается путем радикальной полимеризации. Для отверждения при комнатной температуре применяли бинарную иницирующую систему, состоящую из пероксида циклогексанона ПЦОН-2 и октоата кобальта ОК-1.

Пероксид циклогексанона марки ПЦОН-2 – продукт взаимодействия циклогексанона с пероксидом водорода. В результате получается смесь, содержащая перекиси и гидроперекиси циклогексанона в трихлорэтилфосфате. По внешнему виду отвердитель ПЦОН-2 представляет собой бесцветную прозрачную жидкость со слабым специфическим запахом. Плотность 1,11–1,13 г/см<sup>3</sup>, показатель преломления 1,4718–1,4758. Массовая доля активного кислорода не ниже 4,6 %, массовая доля воды не более 4,2 %, рН = 3,1–6,7. Растворяется в органических растворителях, не растворяется в воде. Сильно раздражает кожу и слизистые оболочки.

Ускоритель отверждения октоат кобальта марки ОК-1 – жидкость фиолетового или розового цвета. Ускоритель ОК-1 хорошо растворяется в ненасыщенных полиэфирных смолах. Массовая доля кобальта 1,2–1,5 %; плотность, г/см<sup>3</sup> – 0,92–0,95; вязкость кинематическая – 0,96–1,3.

Анализ свойств полиэфиракрилатной смолы и иницирующей системы проводили с помощью колебательной (инфракрасной) спектроскопии. Инфракрасная спектроскопия относится к физическим методам исследования свойств, химической и стерической структуры макромолекулярных объектов, основанный на способности вещества взаимодействовать с полем электромагнитного излучения в инфракрасной области энергетического спектра, т.е. в области длин волн  $\lambda=1-25$  мкм.

ИК-спектры образцов снимали в таблетках KBr или тонком слое. Методика описана в главе 2.

В результате проведения исследований устанавливали долю энергии падающего света с данной длиной волны, поглощенной при прохождении его сквозь слой исследуемого вещества. Были сняты спектры каждого компонента и отвержденного компаунда.

Аналогично сняты ИК-спектры остальных компонентов иницирующей системы (рисунки 3.2–3.4).

На рисунке 3.2 приведен ИК-спектр ОК-1, который представляет собой раствор 2-этилгексаноата кобальта в стироле, это низкомолекулярная жидкость от розового до темно-фиолетового цвета без комков (допускается муть). Химическая формула соединения –  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}]_2\text{Co}$ . Раствор данного соединения в стироле применяется для отверждения полиэфирных смол в системах с различными инициаторами [50].

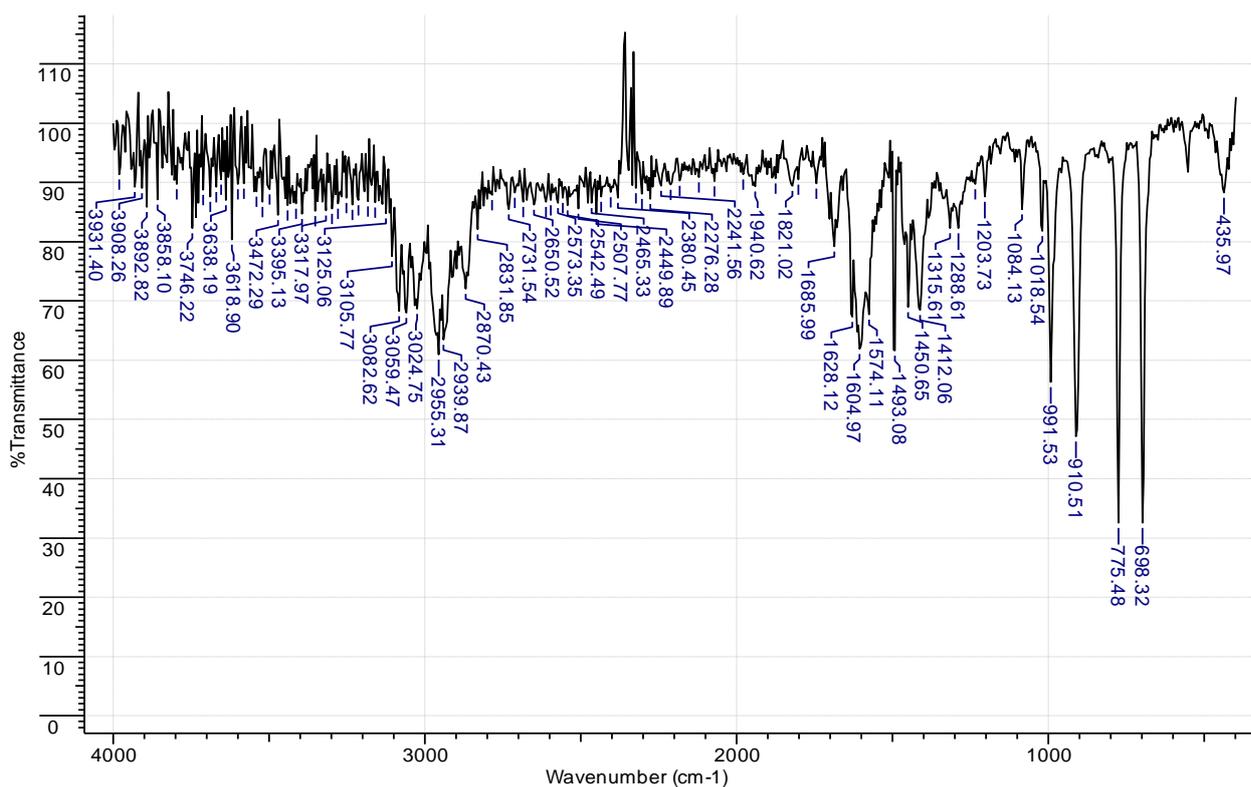


Рисунок 3.2 – ИК-спектр октоата кобальта ОК-1

В областях около  $700\text{ см}^{-1}$ ,  $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ ,  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  находятся полосы углеводородов, которые связаны с частотами С-Н (метановые, метиленовые, метальные группы). Сложная полоса поглощения отражает валентные колебания связи С—Н. В данной полосе пики при  $2872$  и  $2962\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям

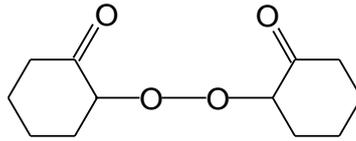
метильной группы. В анализируемом соединении данная частота составляет  $2870,43 \text{ см}^{-1}$ . В большинстве случаев наблюдается существенный рост интенсивности поглощения метиленовых групп по мере того, как их количество увеличивается. При этом наблюдается слабое изменение интенсивности полос метальных групп. Деформационные колебания, характерные для метиленовых групп  $\text{CH}_2$ , следующие – маятниковые, ножничные, крутильные и веерные.

Маятниковым колебаниям метиленовой группы  $\text{CH}_2$  в октоате кобальта соответствует частота  $775,48 \text{ см}^{-1}$ . По мере того, как число метиленовых групп увеличивается, наблюдается существенный рост интенсивности поглощения. Изменения интенсивности полос метальных групп незначительны – взаимное перекрытие полос поглощения групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  оказывает незначительное воздействие на их интенсивность.

Отмечена линейная зависимость числа полос поглощения групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  с их интенсивностью, которую можно использовать для подсчета числа метиленовых и метальных групп в индивидуальных углеводородах их смесях.

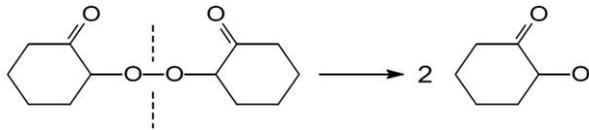
Частоты полученного спектра  $2955,31 \text{ см}^{-1}$  и  $3082,62 \text{ см}^{-1}$  характерны для ассиметричных валентных колебаний группы  $\text{CH}_3$  и группы  $=\text{CH}_2$  соответственно. Колебания ароматического кольца соответствуют частотам  $1604,97 \text{ см}^{-1}$  и  $1493,08 \text{ см}^{-1}$ . По полученным данным можно сделать вывод о наличии стирольных групп в ускорителе ОК-1. О деформативных колебаниях связи C-H в группах  $\text{CH}_3$  говорит наличие полос поглощения в области  $698,32 \text{ см}^{-1}$  и  $775,48 \text{ см}^{-1}$ , а присутствие большого числа групп в молекуле углеводорода подтверждено высокой интенсивностью указанных полос. Наличие в соединении кобальта подтверждается наличием пика частотой  $435,97 \text{ см}^{-1}$  в спектре.

Пероксид циклогексанона  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)_2$ , представляет собой технический продукт, который содержит в качестве примесей диоксипероксид циклогексила, оксигидропероксипероксид циклогексила и бис-гидропероксипероксид циклогексила. Имеет следующее химическое строение:

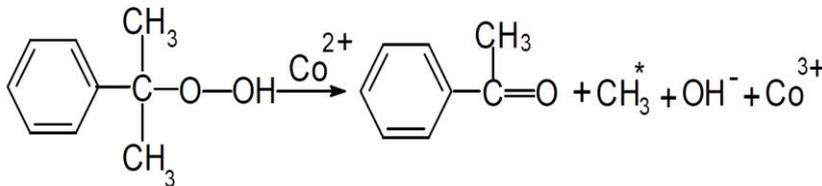


Растворим в органических растворителях, но не растворим в воде. Получается действием  $\text{H}_2\text{O}_2$  на циклогексанон.

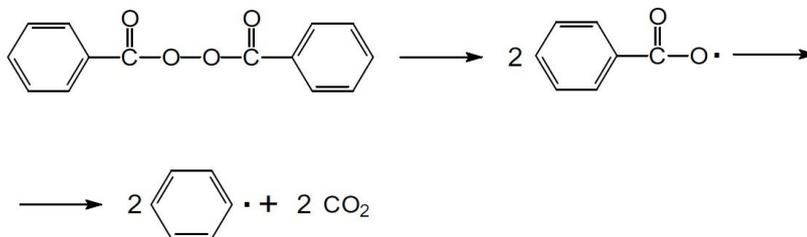
Использование ПЦОН-2 как инициатора твердения в сравнении с использованием гидропероксида изопропилбензола (гипериза) или пероксида бензоила обладает следующими преимуществами: 1) ПЦОН-2 обладает на порядок более низкой взрывоопасностью при его смешивании с ускорителем [41,46]; 2) при прохождении реакции генерации свободных радикалов не происходит образования побочных веществ:



При распаде же гидропероксида изопропил бензола происходит образование ионов  $\text{OH}^-$ , которые усиливают деструкцию получаемого полимера (в результате гидролиза связи  $\text{R}_1\text{-O}$  и снижения плотности структуры материала) [46].



При использовании пероксида бензоила происходит образование бензоатных радикалов, в дальнейшем они распадаются с образованием  $\text{CO}_2$  (снижающим плотность структуры):



3) радикалы циклогексанона обладают большей относительно аналогов [41].

Следствием введения в молекулу органического соединения гидроксильной группы является появление обусловленных колебаниями связей С–О и О–Н полос поглощения.

Появление наиболее характерных полос поглощения происходит в областях  $1400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  (колебания, обусловленные наличием группы С–О–Н) и  $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания группы О–Н).

Характеристическими колебаниями в силу участия легкого атома водорода являются валентные колебания О–Н, которые проявляются в области  $3630,47\text{ см}^{-1}\text{--}3213,80\text{ см}^{-1}$ . ИК-спектр пероксида циклогексанона приведен на рисунке 3.3.

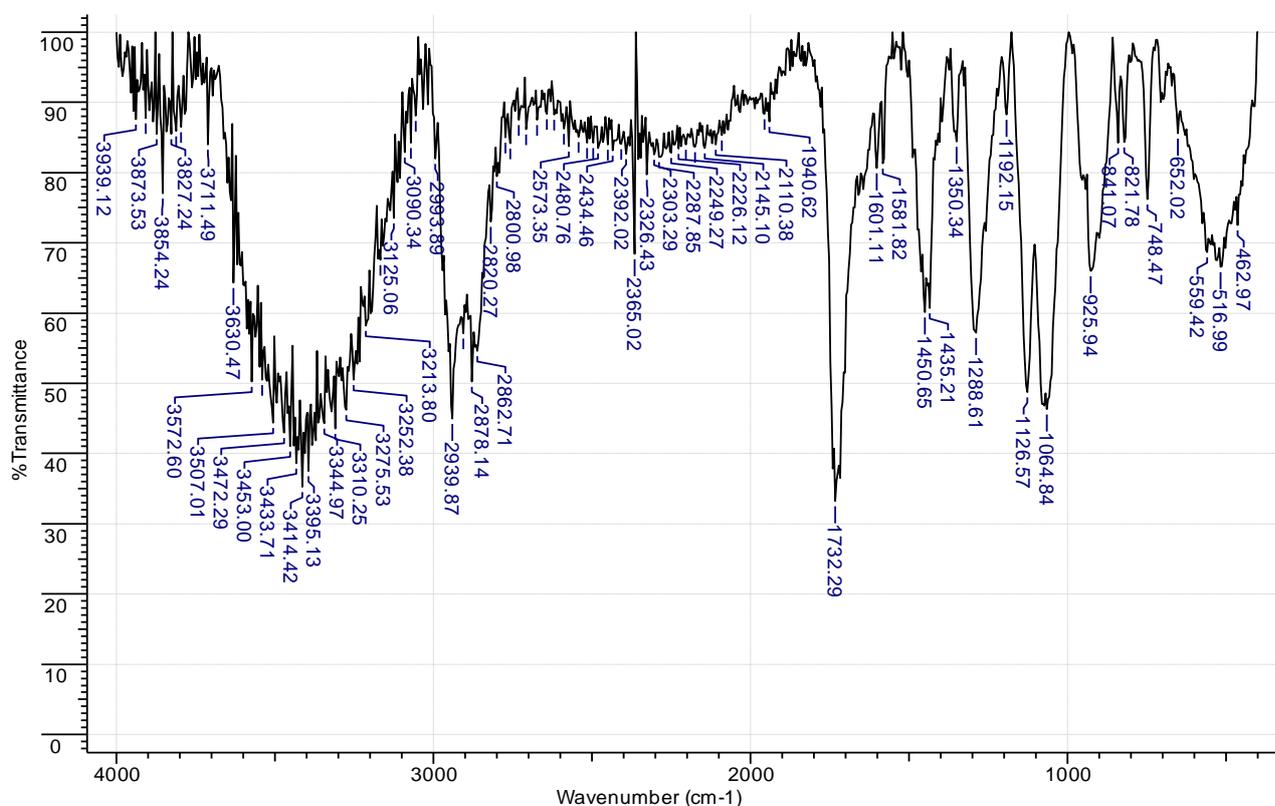


Рисунок 3.3 – ИК-спектр пероксида циклогексанона ПЦОН-2

Из-за участия при образовании межмолекулярных водородных связей гидроксильной группы полоса поглощения наблюдается сдвиг полосы поглощения к меньшим частотам. На рисунке 3.3 выявлено значительное увеличение ее интенсивности.

Скелетные колебания молекулы определяются в зоне  $1400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ . В связи с наличием полярной связи С–О наблюдается высокая интенсивность полосы поглощения в диапазоне  $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  (у анализируемых компонентов это

частоты  $1064,84\text{ см}^{-1}$ ,  $1126,57\text{ см}^{-1}$ ). Это можно объяснить участия данной группы в скелетных колебаниях молекулы. Данная связь находится в соединении С–ОН циклических третичных спиртов. В интервале  $1400\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  ( $1288,61\text{ см}^{-1}$  в спектре) видно наличие полос поглощения высокой интенсивности, что обусловлено наличием плоских деформационных колебаний группы ОН. Частота  $1732,29\text{ см}^{-1}$  отражает, что в соединении имеется связь С=О. ИК спектр смолы МГФ-9 представлен на рисунке 3.4.

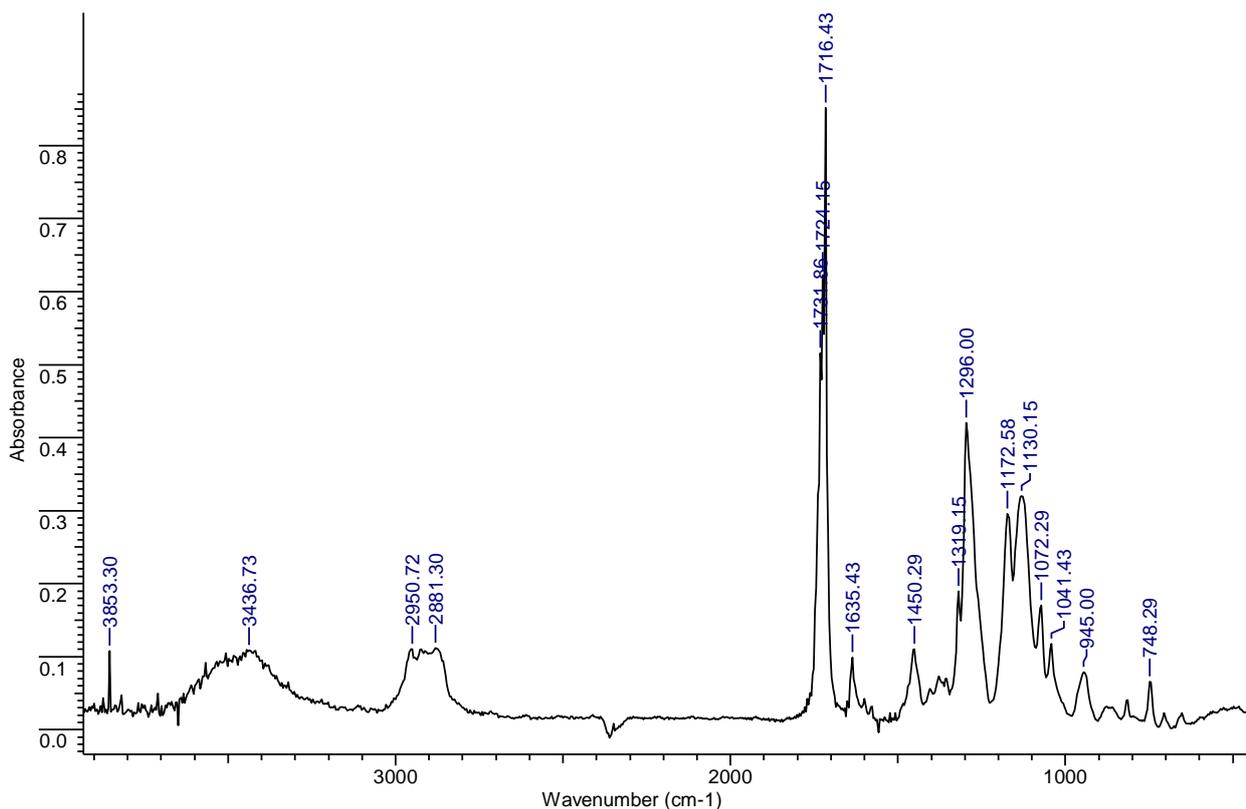


Рисунок 3.4 – ИК-спектр олигоэфиракрилата МГФ-9

Колебания при  $\sim 3436\text{ см}^{-1}$  отвечают свободным гидроксильным группам. Невысокая интенсивность этого сигнала свидетельствует об относительно небольшом количестве остаточных ОН-групп. Колебания при  $2950\text{ см}^{-1}$ ,  $2881\text{ см}^{-1}$  и  $1450\text{ см}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям СН-групп ароматического кольца. Как и в предыдущем случае, интенсивность этих сигналов низкая. Наиболее интенсивные сигналы для смолы МГФ-9 можно наблюдать при  $1731\text{--}1716\text{ см}^{-1}$ . Эти линии отвечают карбонильному фрагменту С=О в сложноэфирных группах и согласуется с наличием нескольких видов сочленения: «голова-голова», «хвост-хвост», «голова-хвост». Полоса при  $1635\text{ см}^{-1}$  отвечает колебаниям двойной

углерод-углеродной связи остатка метакриловой кислоты. Именно этот участок отвечает за сшивание молекул в процессе отверждения. Колебания при  $1319\text{ см}^{-1}$  можно отнести к кетонам, содержащим ароматический фрагмент, т.е. к остатку фталевой кислоты. Колебания в более низкочастотной части спектра характерны для скелетных деформаций различных групп и не представляют особого интереса.

Наиболее информативными полосами можно считать полосы при  $3440\text{ см}^{-1}$ ,  $2950\text{--}2880\text{ см}^{-1}$ ,  $1700\text{ см}^{-1}$  и  $1635\text{ см}^{-1}$ .

### **3.2 Изучение процессов отверждения полиэфиракрилатной смолы методом ИК-спектроскопии**

В процессе отверждения происходит генерация свободных радикалов из пероксида циклогексанона, взаимодействие их с  $\text{СН}_2$ -группами метакрильного фрагмента смолы и сшиванием последних в макромолекулы. Ускорителем в данном процессе служит октоат кобальта. Данное вещество имеет достаточно большой неполярный фрагмент, благодаря которому равномерно распределяется по всему объему композита, а ионы кобальта (II), являясь кислотой Льюиса, служат на начальном этапе в качестве комплексообразователя и активируют метакрильный фрагмент.

Т. о. в отвержденном композите количество метакрильных  $\text{СН}_2$ -групп значительно меньше, чем в смоле МГФ-9. Рассмотрим ИК спектр отвержденной смолы на рисунке 3.5.

Во многом спектры смолы и композита сходны, однако при детальном рассмотрении можно выделить несколько важных отличий:

- интенсивность сигналов при  $3440$ ,  $2951$ ,  $2885\text{ см}^{-1}$  выше, а сигналов карбонильного фрагмента ниже, чем в исходном МГФ-9;
- отсутствие полосы при  $1635\text{ см}^{-1}$  свидетельствует об отсутствии свободных  $\text{СН}_2$ -фрагментов в остатке метакриловой кислоты;
- появление полос при  $1288$  и  $1118\text{ см}^{-1}$ , характерных для остатка пероксида циклогексанона.

Отвердителем для смол такого типа используют органические пероксиды. Очень удобным отвердителем является пероксид циклогексанона. ИК спектр этого соединения содержит две полосы ( $1288$  и  $1118\text{ см}^{-1}$ ), которые также можно наблюдать в отвержденном композите.

Реперной полосой можно считать колебания концевой двойной связи ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) при  $1635\text{ см}^{-1}$ , которую легко выделить при рассмотрении спектра неотвержденной смолы (рисунок 3.4). 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 при  $1072\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\text{CH}_2$ -фрагментов) выше, чем в исходной смоле МГФ-9, что также свидетельствует в пользу полимеризации.

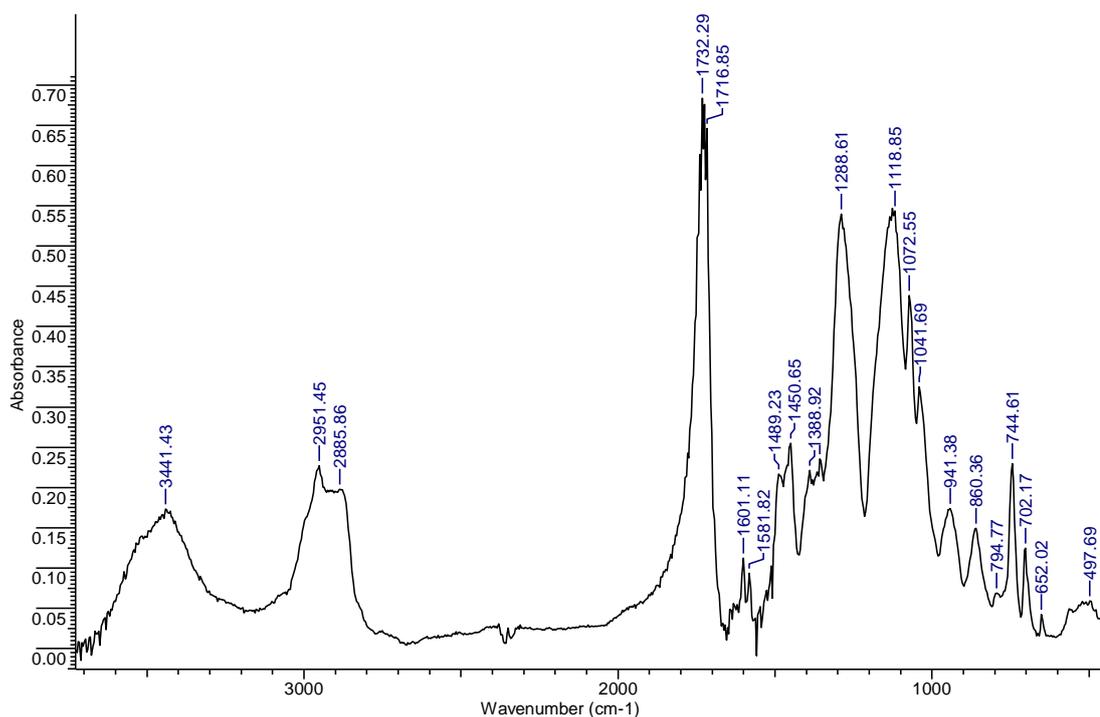


Рисунок 3.5 – ИК-спектр отвержденного полиэфиракрилатного композита

Можно воспользоваться законом Ламберта-Бера для количественной оценки двух типов структурных фрагментов:

1. не вступивших в полимеризацию винильных фрагментов ( $A_{1635}$ );
2. вновь образовавшихся  $\text{CH}_2$ -фрагментов ( $A_{1072}$ ).

По соотношению этих величин можно оценить степень полимеризации.

Закон Ламберта-Бера применяется для определения доли непрореагировавших групп:

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right). \quad (3.1),$$

Здесь  $A$  – величина поглощения (безразмерная);  $I$  – интенсивность ИК-излучения, прошедшего сквозь образец;  $I_0$  – интенсивность падающего ИК-излучения.

Для учета влияния перекрытия соседних пиков поглощения и частичное рассеивание ИК-излучения, оценки  $I_0$  в качестве интенсивности пропускания относительно базовой линии необходимо строить базовую линию в соответствии с рисунком 3.6.

Для выбранной частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) величина поглощения ( $A$ ) определяется:

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \lg\left(\frac{AC}{AB}\right) \quad (3.2)$$

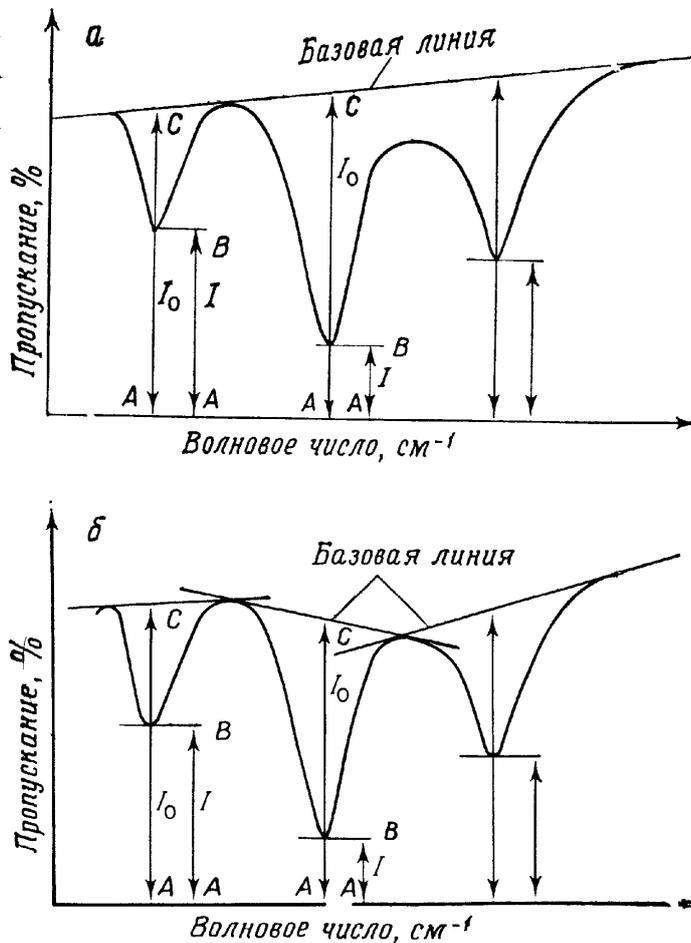


Рисунок 3.6 – Два способа построения базовой линии

С целью определить, как на степень отверждения олигоэфиракрилата марки МГФ-9 влияет количество компонентов иницирующей системы и соотношение между ними выбран план проведения эксперимента (см. таблицу 3.1), изготовлены образцы полиэфиракрилатной матрицы. Регистрация инфракрасных спектров образцов проведена фурье-спектрометром ИнфраЛЮМ ФТ-02 (1 %-я твердая суспензия, таблетки в KBr). Оценка изменения реакционно-способных групп в структуре полимера проводилась на основе полуколичественного анализа ИК-спектров. В результате экспериментальных исследований установлены данные, характеризующие степень отверждения олигоэфиракрилата марки МГФ-9 (таблица 3.2).

Таблица 3.1 – Комплексный симметричный двухуровневый план второго порядка (факторы и уровни их варьирования)

№ состава	Факторы и уровни варьирования			
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Содержание компонентов в мас.ч. на 100 мас.ч. смолы	
			Ускорителя ОК-1	Инициатора ПЦОН-2
1	-1	-1	3,2	1,6
2	0	-1	4,4	1,6
3	1	-1	5,6	1,6
4	-1	0	3,2	2,8
5	0	0	4,4	2,8
6	1	0	5,6	2,8
7	-1	1	3,2	4
8	0	1	4,4	4
9	1	1	5,6	4

где X<sub>1</sub> – содержание ускорителя ОК-1; X<sub>2</sub> – содержание отвердителя ПЦОН-2.

Таблица 3.2 – Экспериментальные данные степени отверждения составов на основе смолы МГФ-9

№	Оптическая плотность		Соотношение величин A <sub>1072</sub> /A <sub>1635</sub>	Степень отверждения
	A <sub>1635</sub>	A <sub>1072</sub>		
1	0,1628	1,1343	6,966	0,843

№	Оптическая плотность		Соотношение величин $A_{1072}/A_{1635}$	Степень отверждения
	$A_{1635}$	$A_{1072}$		
2	0,1380	1,1408	8,318	0,920
3	0,1284	1,1389	8,872	0,948
4	0,1330	1,1935	8,974	0,953
5	0,1257	1,1492	9,141	0,961
6	0,1710	1,1935	6,982	0,844
7	0,1967	1,2034	6,252	0,796
8	0,1959	1,0921	5,610	0,749
9	0,3078	1,3191	4,285	0,632

В результате обработки результатов определения степени отверждения получено уравнение регрессии в зависимости от содержания компонентов отверждающей системы:

$$Y = 96,100 - 5,450 \cdot X_1 - 8,550 \cdot X_2 - 6,250 \cdot X_1^2 - 12,650 \cdot X_2^2 - 0,525 \cdot X_1^2 X_2 + 3,975 \cdot X_1 X_2^2 + 3,275 \cdot X_1^2 X_2^2. \quad (3.3)$$

По уравнению регрессии построена графическая зависимость (рисунок 3.7).

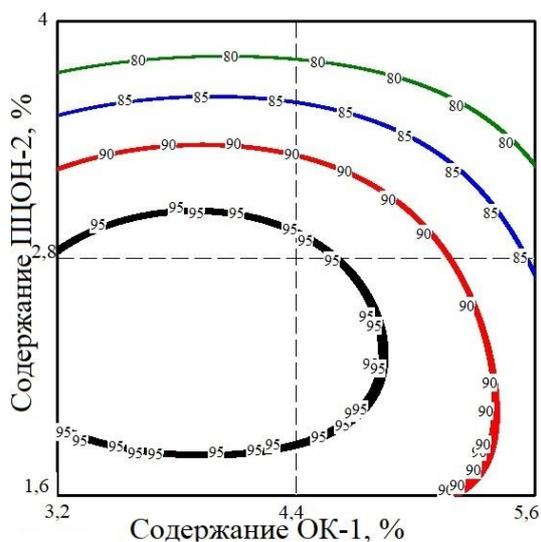


Рисунок 3.7 – Зависимость степени отверждения полиэфиракрилатных композитов (%) от содержания отверждающей системы (октоата кобальта ОК-1 и пероксида циклогексанона ПЦОН-2)

При анализе результатов эксперимента по определению степени отверждения композитов установлены следующие выводы: 1) степень отверждения определена в пределах 63,2–96,1 %, что свидетельствует о высокой доле прореагировавших компонентов, что в свою очередь определяет повышенную стойкость к воздействию ультрафиолетового излучения относительно аналогичных ранее исследованных полиэфирных смолами; 2) выявлено наибольшее значение в 96,1% степени отверждения полиэфиракрилатной смола на рассматриваемой в рамках эксперимента области при содержании отвердителя ПЦОН-2 и ускорителя ОК-1 – 2,8 мас. ч. и 4,4 мас. ч. соответственно на 100 мас. ч. смолы.

Из графической зависимости следует, что максимальная степень отверждения соответствует композитам, содержащим 2,9 мас.ч. пероксида циклогексанона ПЦОН-2 и 4,7 мас.ч. октоата кобальта ОК-1 на 100 мас.ч. смолы.

### 3.3 Выводы по главе

1. Методом ИК-спектроскопии исследованы составы неотверждённой полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9, а также компонентов отверждающей системы.

2. Получены количественные значения зависимости степени отверждения полиэфиракрилатных композитов от количественного содержания отверждающих компонентов.

3. С применением математических методов планирования эксперимента получено регрессное уравнение и графическая зависимость степени отверждения от количественного состава инициирующей системы.

## ГЛАВА 4 ОПТИМИЗАЦИЯ МАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРАКРИЛАТНОЙ СМОЛЫ МАРКИ МГФ-9

### 4.1 Оптимизация составов ненаполненных полиэфиракрилатных КОМПОЗИТОВ

В настоящем разделе выполнены исследования с целью подбора оптимальных пропорций содержания составляющих веществ иницирующей системы для изготовления композитов с улучшенными прочностными показателями на основе олигоэфиракрилата. В процессе проведения экспериментов использовали следующие компоненты: вяжущим выбран олигоэфиракрилат марки МГФ-9, для его отверждения использован пероксид циклогексанона (ПЦОН-2) и октоат кобальта (ОК-1). Во второй главе приведены все характеристики вышеназванных компонентов. Образцы изготавливались в металлических формах. После перемешивания смесь укладывалась по призматическим металлическим формам с линейными размерами  $1 \times 1 \times 3$  см, где в течение суток проходила реакция отверждения. Затем формы с образцами в термошкафу при температуре  $80^\circ\text{C}$ .

Дальнейшее исследование образцов происходило на прессе, фиксировалась зависимость нагрузки от деформации в графической форме. Полученные результаты были обработаны в среде программно-вычислительного комплекса FACTOR.

Для оптимизации количества опытов и дальнейшей проверки результатов проводимых экспериментов применен математический подход. Было подготовлено девять составов (согласно плана Коно), в которых варьировались количество ускорителя и отвердителя ( $X_1$  и  $X_2$  соответственно). Уровни варьирования назначены различными для испытаний на сжатие и изгиб согласно полученным данным предварительных экспериментов для нахождения максимума прочности по каждому показателю в рамках эксперимента. в исследуемых образцах были применены следующие пропорции ускорителя и отвердителя, ( $X_1$ ) и ( $X_2$ ) соответственно:

- При исследовании образцов на сжатие на 100 мас.ч. связующего:
  - ускорителя 3,2, 4,4 и 5,6 мас.ч.,

- отвердителя 0,4, 1,6 и 2,8 мас.ч..
- При исследовании образцов на изгиб на 100 мас.ч. связующего:
  - доля ускорителя составляла 2 %, 3,2 % и 4,4 %,
  - доля отвердителя составляла те же 0,4 %, 1,6 % и 2,8 %.

Матрица планирования и результаты эксперимента приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Матрица планирования и результаты эксперимента

№	Матрица планирования		Рабочая матрица		Прочность, МПа	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	содержание ОК-1, %	содержание ПЦОН-2, %	при сжатии	при изгибе
1	-1	-1	3,2/2,0	1,6	144,4	63,0
2	0	-1	4,4/3,2	1,6	135,2	63,9
3	+1	-1	5,6/4,4	1,6	139,2	59,9
4	-1	0	3,2/2,0	2,8	173,4	100,4
5	0	0	4,4/3,2	2,8	178,0	100,9
6	+1	0	5,6/4,4	2,8	163,6	88,7
7	-1	+1	3,2/2,0	4,0	143,3	89,5
8	0	+1	4,4/3,2	4,0	172,4	93,2
9	+1	+1	5,6/4,4	4,0	173,0	99,2

\*в числителе содержание ОК-1 при исследовании прочности при сжатии, в знаменателе – прочности на изгиб

Обработка экспериментальных данных статистическими методами дала возможность получить количественные зависимости показателей прочности при сжатии (Y<sub>1</sub>), при изгибе (Y<sub>2</sub>) полиэфиракрилатных композитов от количественного содержания отверждающих компонентов:

$$Y_1 = 178,000 - 4,900 \cdot X_1 + 18,600 \cdot X_2 - 9,500 \cdot X_1^2 + 8,725 \cdot X_1 X_2 - 24,200 \cdot X_2^2 - 10,425 \cdot X_1^2 X_2 + 11,025 \cdot X_1 X_2^2 + 5,675 \cdot X_1^2 X_2^2; \quad (4.1)$$

$$Y_2 = 100,900 - 5,850 \cdot X_1 + 14,650 \cdot X_2 - 6,35 \cdot X_1^2 + 3,200 \cdot X_1 X_2 - 22,350 \cdot X_2^2 + 1,800 \cdot X_1^2 X_2 + 7,500 \cdot X_1 X_2^2 + 5,7 \cdot X_1^2 X_2^2. \quad (4.2)$$

По уравнениям регрессии были построены графики в изолиниях исследуемых показателей (рисунок 4.1).

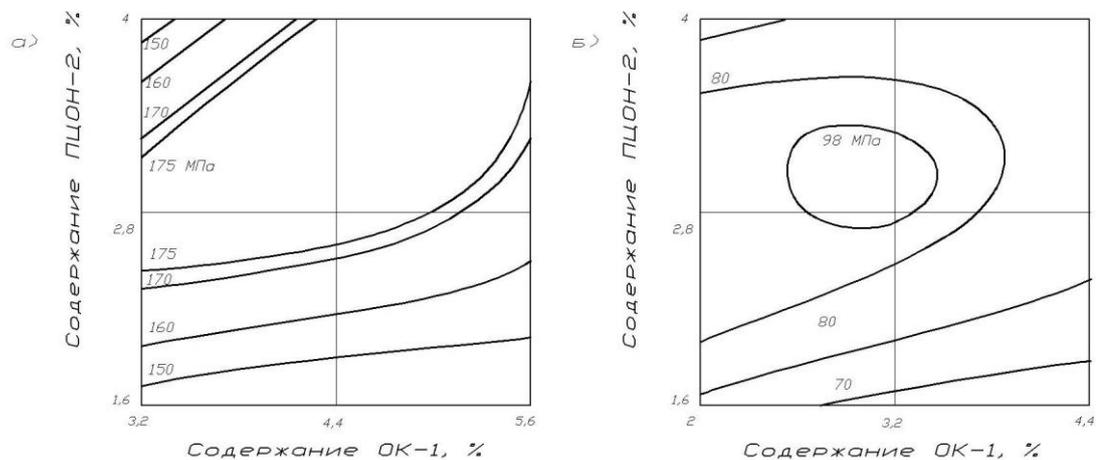


Рисунок 4.1 – Зависимости изменения пределов прочности композитов при сжатии (а), при изгибе (б) от содержания инициатора и ускорителя твердения

Путем анализа приведенных графических зависимостей установлено количественное содержание отверждающих компонентов для достижения полиэфиракрилатными композитами 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 свыше 100 МПа на 100 мас.ч. олигоэфиракрилата марки МГФ-9 3 мас.ч. инициатора твердения ПЦОН-2 и 3 мас.ч. ускорителя твердения ОК-1. Введение повышенного количества отверждающих компонентов приводит к снижению прочности композитов при изгибе, что может быть связано с ростом концентрации напряжений в структурных сетках композита и в большей степени влиять на сопротивление композита изгибающим нагрузкам.

## 4.2 Получение полиэфиракрилатных композитов, наполненных дисперсным наполнителем

Свойства композиционных материалов находятся в зависимости от качества и количества введенных наполнителей в конкретное связующее, участвующих в

процессе формирования композита, соответственно исследования в этой области приобретают одно из первостепенных значений. Согласно литературным источникам увеличение содержания наполнителя позволяет увеличить прочность композитов до некоего максимума. При дальнейшем добавлении наполнителя она снижается, что можно объяснить нехваткой связующего для полного смачивания частиц наполнителя, что ведет к возрастанию пустотности и снижению прочностных показателей и плотности композита [22,81,84,103,104,112,113,151,154 и др.]. Любая, даже незначительная, разница размеров мелких частиц наполнителя может привести к раздвижке крупных частиц в связи с превышением их размера относительно размера пустот между крупными частицами. Это приводит к снижению коэффициента упаковки частиц. Экспериментально показано, что большей плотности упаковки системы можно добиться путем подбора прерывистой или непрерывной гранулометрии гранулометрического состава порошков наполнителя расчетным способом. Кроме того, этот способ снижает расход вяжущего. В настоящей работе подбор оптимального гранулометрического состава кварцевого наполнителя для полиэфиракрилатных композитов произведен при минимально допустимой технологически полимероемкости композитов с сохранением показателей прочности.

Во время исследований по подбору оптимального соотношения размеров частиц наполнителя и связующих элементов, так же применялись схемы математического моделирования в построении матрицы исследований. Было проведено десять испытаний по симплекс-решетчатому плану Шеффе. В этот раз массовая доля ускорителя и отвердителя, относительно связующего, была неизменной, и составляла 2 % и 4 % соответственно. Согласно показаниям вискозиметра, вязкость готовой смеси равнялась 20 сПз.

В качестве наполнителя использовался кварцевый песок трех фракций: 0,63–0,315, 0,315–0,16, 0,16–0,08 мм. Во второй главе описаны данные его химсостава и методика изготовления испытательных смесей. Образцы изготавливались в металлических формах. После перемешивания смесь укладывалась по

призматическим металлическим формам с линейными размерами  $1 \times 1 \times 3$  см, где в течение суток проходила реакция отверждения. Затем формы с образцами в термошкафу при температуре  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Дальнейшее исследование образцов происходило на прессе, фиксировалась зависимость нагрузки от деформации в графической форме. Полученные результаты были обработаны в среде программно-вычислительного комплекса FACTOR.

Следует особо отметить сведения, характеризующие, как меняются свойства, присущие композитам, в случае, когда меняется крупность наполнителя, и отражающие переход к двухдисперсным и трехдисперсным наполнителям от наполнителей, являющихся монодисперсными. Для оптимизации составов использовали симплекс-решетчатый план, предложенный Шеффе. Эти планы обеспечивают равномерный разброс экспериментальных данных точек по  $(g-1)$ -мерному симплексу. Экспериментальные точки представляют  $\{g,n\}$ -решетку на симплексе, где  $g$  – число компонентов систем,  $n$  – степень полинома. Состав с наполнителем, крупность которого составляет  $0,315\text{--}0,63$  мм, избран в качестве контрольного. Расчет показателей прочих составов производился в значениях, являющихся относительными. Проведен анализ диаграммы состав-свойство, вершины которой являются следующими:  $Z_1$  ( $X_1 = 100 \%$ ,  $X_2 = 0 \%$ );  $Z_2$  ( $X_2 = 100 \%$ ,  $X_3 = 0 \%$ );  $Z_3$  ( $X_3 = 100 \%$ ,  $X_1 = 0 \%$ ). Оптимизируемыми параметрами являлись характеристики плотности, прочности при изгибе, сжатии, и отношение полимер-наполнитель, плотность, пористость.

Матрица планирования и результаты эксперимента приведены в таблице 4.2.

Статистическая обработка результатов эксперимента позволила получить зависимости относительных показателей прочности при сжатии ( $Y_1$ ) и при изгибе ( $Y_2$ ), средней плотности ( $Y_3$ ), пористости ( $Y_4$ ), отношения полимер-наполнитель ( $Y_5$ ) полиэфиракрилатных композитов при изменении крупности и гранулометрического состава кварцевого наполнителя.

$$\begin{aligned}
 Y_1 = & X_1 + 1,06 \cdot X_2 + 1,42 \cdot X_3 - 0,26 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,61 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,67 \cdot X_2 \cdot X_3 - \\
 & - 0,19 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2) - 0,19 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3) - 0,32 \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (X_1 - X_3) - \\
 & - 0,64 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3;
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

$$Y_2 = X_1 + 1,23 \cdot X_2 + 1,6 \cdot X_3 - 0,03 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,65 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,16 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,36 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2) - 0,83 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3) + 1,93 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3; \quad (4.4)$$

$$Y_3 = X_1 + X_2 + X_3 - 0,03 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,27 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,09 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,46 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2) - 0,1 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3) - 1,56 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3; \quad (4.5)$$

$$Y_4 = X_1 + X_2 + 0,91 \cdot X_3 + 0,27 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,78 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,07 \cdot X_2 \cdot X_3 - 1,4 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2) - 0,09 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3) + 3,85 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3; \quad (4.6)$$

$$Y_5 = X_1 + X_2 + 1,3 \cdot X_3 - 0,37 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,54 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,37 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,61 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2) - 0,82 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3) - 0,34 \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (X_1 - X_3) - 0,64 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3. \quad (4.7)$$

Таблица 4.2 – Матрица планирования и результаты эксперимента

№	Кодированные значения варьируемых факторов			Состав смеси кварцевых порошков, % по массе			Критерии оптимизации				
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	0,630– 0,315 мм	0,315– 0,16 мм	0,16– 0,071 мм	Отношение П/Н	R <sub>сж</sub> , МПа	R <sub>изг</sub> , МПа	Ср. плотность ρ <sup>0</sup> , г/см <sup>3</sup>	Пористость, %
1	1	0	0	100	0	0	1	1	1	1	1
2	0	1	0	0	100	0	1	1,07	1,23	1	1
3	0	0	1	0	0	100	1,3	1,42	1,60	1	0,91
4	0.333	0.667	0	33.3	66.7	0	0,97	0,97	1,18	0,96	1,17
5	0.333	0	0.667	33.3	0	66.7	1,09	1,44	1,54	1,03	0,84
6	0	0.333	0.667	0	33.3	66.7	1,17	1,47	1,58	1,02	0,97
7	0.667	0.333	0	66.7	33.3	0	0,86	0,98	1,06	1,03	0,95
8	0.667	0	0.333	66.7	0	33.3	0,97	1,25	1,35	1,08	0,73
9	0	0.667	0.333	0	66.7	33.3	0,93	1,32	1,33	1,01	0,98
10	0.333	0.333	0.333	33.3	33.3	33.3	1,05	1,25	1,44	0,97	1,06

Оценка адекватности полученных моделей произведена по критерию Фишера, по приведенным уравнениям регрессии построены графические зависимости (рисунок 4.2).

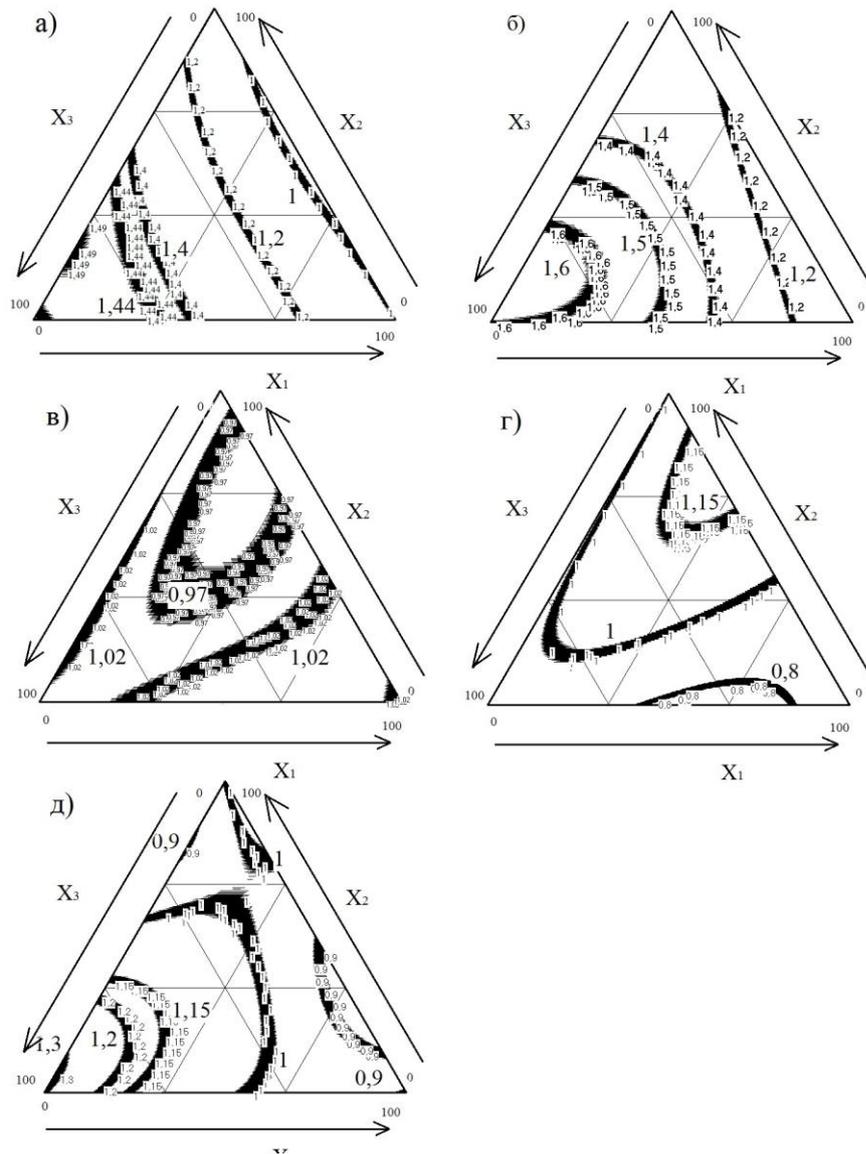


Рисунок 4.2 – Зависимости изменения относительных показателей предела прочности при сжатии (а), изгибе (б), средней плотности (в), пористости (г), отношения полимер-наполнитель (д)

Наиболее высокие показатели прочности наполненных полиэфиракрилатных композитов при сжатии достигаются при содержании в составах кварцевого наполнителя фракций 0,16–0,072 мм и фракции 0,315–0,16 мм соответственно в количествах 65 % и 35 %, а при изгибе – при 100 %-м содержании мелкой фракции кварцевого наполнителя.

Результатом экспериментальных исследований стало установление математических зависимостей физико-механических свойств полиэфиракрилатных композитов на основе смолы марки МГФ-9, отвержденных

инициатором твердения ПЦОН-2 с использованием ускорителя твердения ОК-1, от количественного содержания и granulometрии кварцевого наполнителя.

### 4.3 Уруго-пластические свойства

В обзорной главе показано, что оценка присущих полимерным материалам механических свойств осуществляется с использованием устанавливаемых посредством различной аппаратуры и различных методов испытаний многообразных показателей. Характеристики применяются для того, чтобы проводить конструкторские расчеты, а также в процессе разработки новых изделий, материалов.

Существенное значение имеет выявление присущих материалам уругопластических свойств. При воздействии на образцы внешней нагрузки производится деформирование в направлении сил, которые к ним приложены. Со временем происходит снижение скорости деформирования. Снятие нагрузки сопровождается восстановлением образцов. При этом возвращению к исходным значениям не происходит. Полимерные материалы в случае нагружения подвергаются таким деформациям, как уругая, высокоэластичная и пластичная:

$$\varepsilon = \varepsilon_y + \varepsilon_э + \varepsilon_в, \quad (4.8)$$

где  $\varepsilon_в$ ,  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon_э$ ,  $\varepsilon_y$  – соответственно пластичная, общая, высокоэластичная и уругая деформации.

Определить указанные деформации точно затруднительно. При этом их определение представляет собой необходимое условие для решения практических задач.

Существенное значение имеют параметры материалов на поверхности в виде вязко-уругости, пластичности, твердости и др.

К примеру, наряду с прочностными полимерами, акустические и прочие свойства полимеров, композиций полимеров зависят от таких свойств, как пластичность, вязкоуругость, вязкость. Индикатором глубинных процессов,

протекающих в структуре материала, может служить величина деформаций на поверхности образцов бетона, развивающиеся во времени.

Факторы окружающей среды в первую очередь влияют на упруго-пластические свойства полимербетонных изделий, т.е. свойства на поверхности изделий могут изменяться в широком диапазоне измерений. Важным является установление данных показателей в зависимости от количественного содержания компонентов отверждающей системы и различных добавок, в том числе дисперсных и волокнистых наполнителей.

В данном разделе приведены результаты исследования по установлению упругопрочностных свойства композитов, изготовленных на основе полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9, в качестве компонентов которой использовали отвердитель ПЦОН-2 и ускоритель ОК-1 (основные сведения по данным компонентам приведены во второй главе).

Исследовано изменение твердости, упругопластических, деформативных свойств полиэфирных композитов посредством консистометра Геплера исходя из содержания компонентов иницирующей системы. Методика, предложенная авторами [95], обеспечивает возможность получения достоверных сведений о таких физико-механических свойствах, как коэффициент высокоэластической и пластической вязкости, твердость, модуль высокоэластичности, модуль деформации, условно-мгновенный модуль упругости, равновесный модуль упругости. Задача исследований решалась с помощью математических методов планирования экспериментов Матрица планирования и рабочая матрица представлены в разделах 4.1–4.2. Результаты эксперимента приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты испытаний

№ состава	$T$ , МПа	$E_{д}$ , МПа	$E_{ув}$ , МПа	$E_0$ , МПа	$E_{вз}$ , МПа	$\eta_{пл}$ , 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

№ состава	$T$ , МПа	$E_d$ , МПа	$E_{yв}$ , МПа	$E_0$ , МПа	$E_{вэ}$ , МПа	$\eta_{пл}$ , ГПа·с	$\eta_{вэ}$ , ГПа·с
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

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

$$T=343,830-0,280 \cdot X_1-9,227 \cdot X_2-51,975 \cdot X_1^2-0,608 \cdot X_1X_2-88,075 \cdot X_2^2+7,862 \cdot X_1^2X_2^2$$

(твердости); (4.9)

$$E_d=2955,600-78,615 \cdot X_1-169,893 \cdot X_2-643,040 \cdot X_1^2-142,087 \cdot X_1X_2-1055,095 \cdot X_2^2+34,622 \cdot X_1^2X_2^2$$

(модуля деформации); (4.10)

$$E_{yв}=3340,420+33,843 \cdot X_1-269,188 \cdot X_2-491,950 \cdot X_1^2-75,000 \cdot X_1X_2-897,985 \cdot X_2^2-225,485 \cdot X_1^2X_2^2$$

(равновесного модуля упругости); (4.11)

$$E_0=4739,960+69,728 \cdot X_1-207,747 \cdot X_2-816,775 \cdot X_1^2-358,500 \cdot X_1X_2-1410,200 \cdot X_2^2-161,485 \cdot X_1^2X_2^2$$

(условно-мгновенного модуля упругости); (4.12)

$$E_{вэ}=4113,320-516,658 \cdot X_1-523,087 \cdot X_2+3473,680 \cdot X_1^2-425,487 \cdot X_1X_2+1758,445 \cdot X_2^2-5619,958 \cdot X_1^2X_2^2$$

(модуля высокоэластичности); (4.13)

$$\eta_{пл}=420,600-19,500 \cdot X_1-22,500 \cdot X_2-139,600 \cdot X_1^2-16,250 \cdot X_1X_2-177,600 \cdot X_2^2+62,350 \cdot X_1^2X_2^2$$

(коэффициента пластической вязкости); (4.14)

$$\eta_{вэ}=2025,080-78,167 \cdot X_1-79,500 \cdot X_2-667,580 \cdot X_1^2-37,500 \cdot X_1X_2-974,580 \cdot X_2^2+322,080 \cdot X_1^2X_2^2$$

(коэффициента высокоэластической вязкости). (4.15)

По уравнениям регрессии были построены графические зависимости (рисунок 4.3), показывающие влияние инициатора и ускорителя отверждения на вязко-упругие свойства на поверхности образцов отвержденного вяжущего. Анализируя графические зависимости по показателю твердости, можно увидеть,

что максимальное значение данного свойства композита достигается при содержании ПЦОН-2 – 2,7 мас. ч., ОК-1 – 4,5 мас. ч. на 100 мас. ч. Смолы.

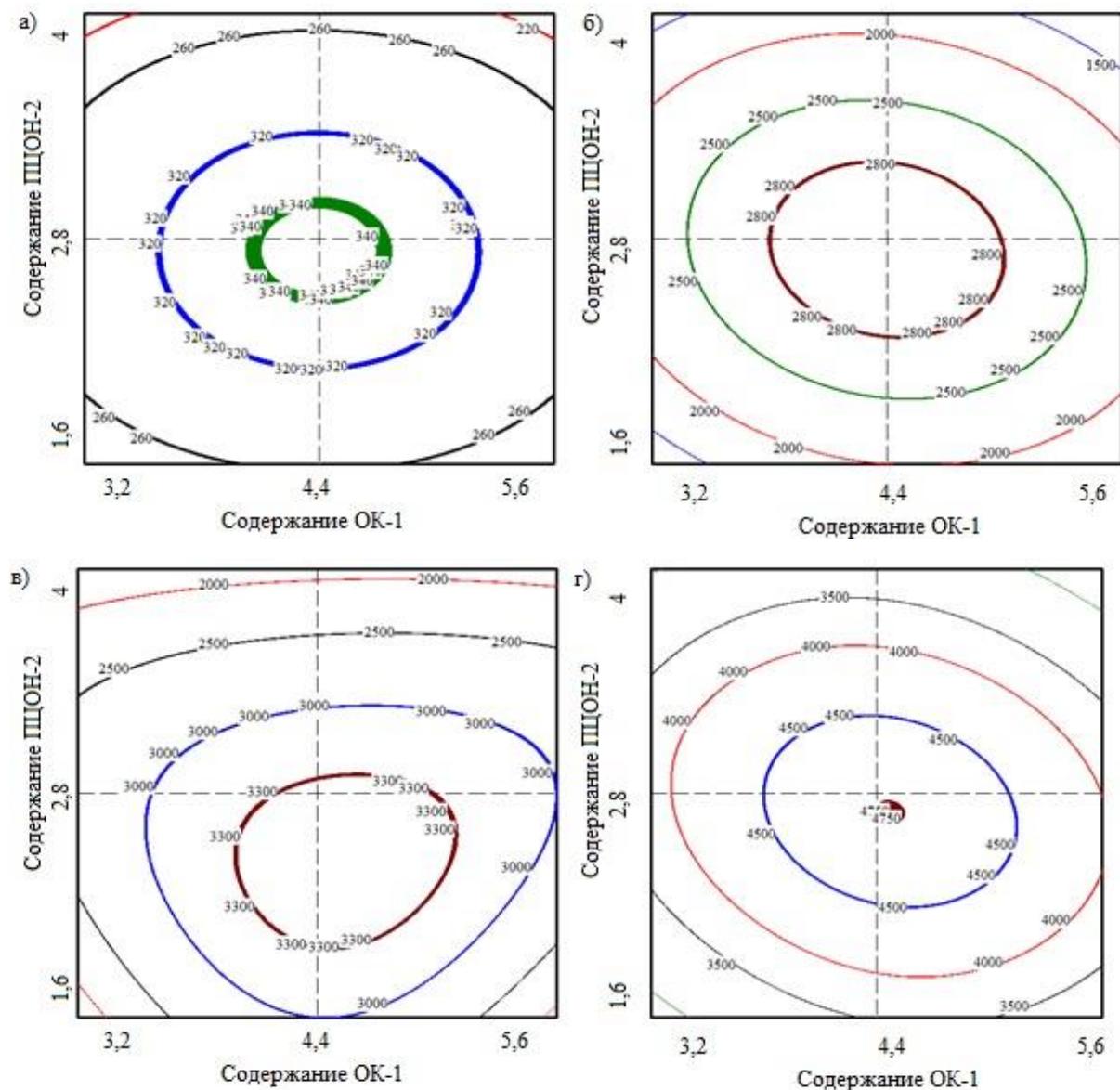


Рисунок 4.3 – Влияние содержания компонентов отверждающей системы (ОК-1 ( $X_1$ ) и ПЦОН-2 ( $X_2$ )) на твердость ( $a$ ), модуль деформации ( $b$ ), равновесный модуль упругости ( $v$ ), условно-мгновенный модуль упругости ( $g$ ) на поверхности образцов полимерных композитов

Из анализа рисунка 4.3  $a$ , следует, что как увеличение, так и снижение содержания инициатора и ускорителя твердения снижает твердость образцов. При этом большее влияние на свойства оказывает содержание ускорителя твердения. Минимальное значение твердости выявлено у составов с максимальным

содержанием инициатора отверждения 4,0 мас.ч. и экстремальными содержаниями ускорителя отверждения ОК-1 (3,2 и 5,6 мас.ч.) на 100 мас.ч. смолы.

Из анализа графика, приведенного на рисунке 4.3 б следует, что оптимальное содержание инициатора отверждения для составов с наибольшим модулем деформации лежит в пределах от 2,3 до 3,1 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Количественное содержание октоата кобальта, при котором достигаются максимальные значения показателя, находится в интервале варьирования: от 4,0 до 4,8 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы.

Из анализа графика, приведенного на рисунке 4.3 в следует, что оптимальное содержание инициатора отверждения для составов с наибольшим равновесным модулем упругости лежит в пределах от 2,0 до 2,9 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Количественное содержание октоата кобальта, при котором достигаются максимальные значения показателя, находится в интервале варьирования: от 4,1 до 5,0 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Аналогично можно охарактеризовать условно-мгновенный модуль упругости образцов (рисунок 4.3 г.).

Увеличение содержания ПЦОН-2 выше 2,9 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы ведет к значительному снижению данного параметра. При этом изменение содержания ОК-1 почти не влияет на равновесный модуль упругости при неизменном содержании инициатора отверждения. При содержании ускорителя менее 2,8 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы количество ускорителя отверждения оказывает значительное влияние на равновесный модуль упругости.

Наибольшие значения коэффициента высокоэластической вязкости достигаются при минимальной концентрации октоата кобальта и средней – пероксида циклогексанона, соответственно 3,2 и 2,8 мас. ч на 100 мас. ч. смолы. Минимальные значения коэффициента зафиксированы при максимальном содержании ускорителя и инициатора отверждения (5,6 и 4,0 мас.ч. соответственно). При этом при средних значениях содержания ОК-1 содержание ПЦОН-2 мало влияет на коэффициент высокоэластичной вязкости.

Аналогично с коэффициентом высокоэластичной вязкости максимальный коэффициент пластической вязкости достигается при содержании инициатора в

количестве 2,8 мас.ч., ускорителя – 3,2 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы. При этом при среднем содержании инициатора изменение содержания ускорителя почти не влияет на коэффициент пластической вязкости, изменение показателя происходит в достаточно малых пределах 15%.

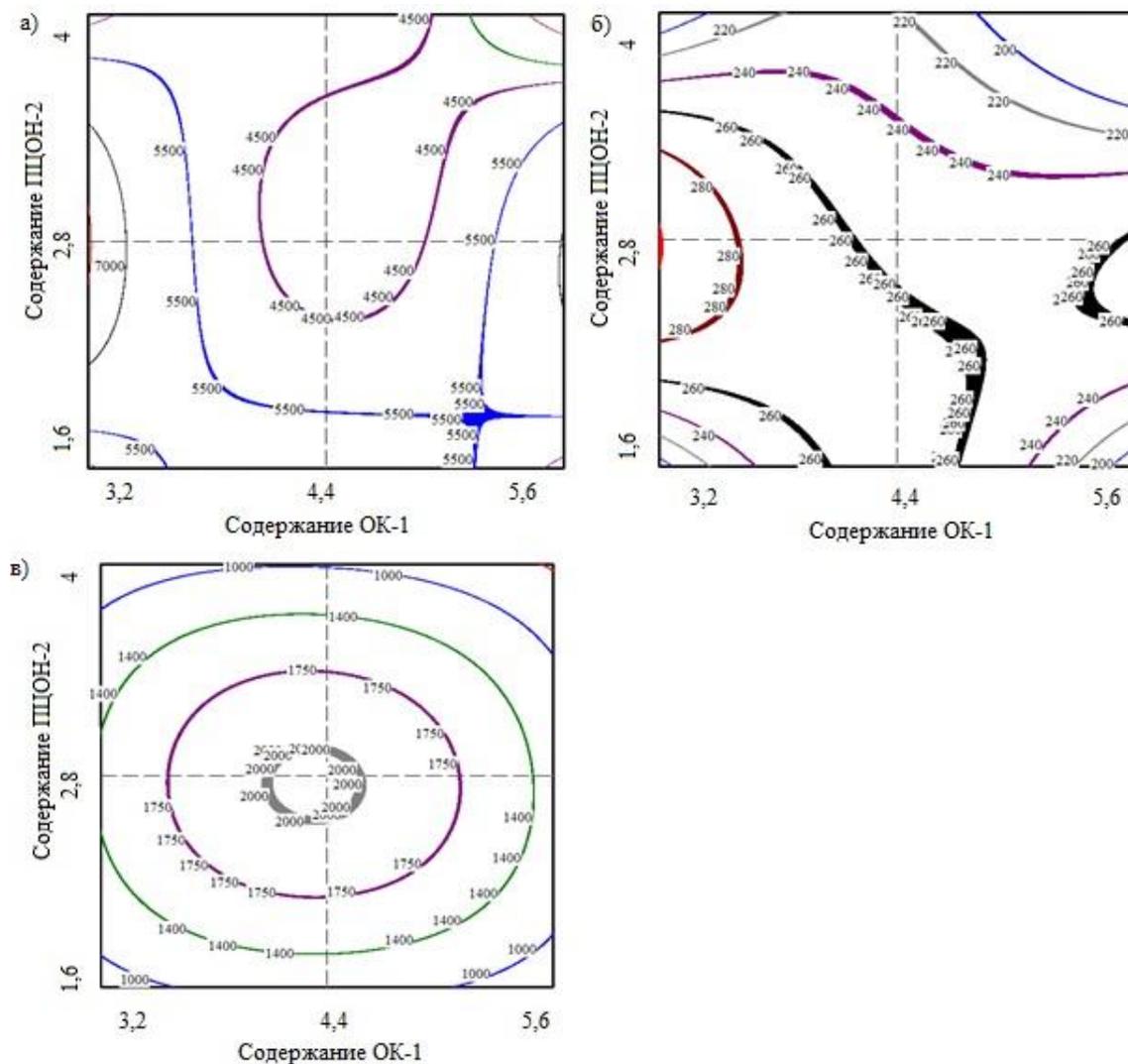


Рисунок 4.4 – Влияние содержания компонентов отверждающей системы (ОК-1 ( $X_1$ ) и ПЦОН-2 ( $X_2$ )) на модуль высокоэластичности (а), коэффициент пластической вязкости (б), коэффициент высокоэластической вязкости (в) на поверхности образцов полимерных композитов

Анализ графической зависимости, приведенной на рисунке 4.4 в, показывает, что максимальные значения коэффициента высокоэластичной вязкости достигается у состава с содержанием ПЦОН-2 – 2,8 мас. ч., ОК-1 – 4,4 мас.ч. на 100 мас. ч. вяжущего.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что отвердитель и

инициатор отверждения в равной степени влияют на упруго-пластические свойства материала до достижения им предела текучести. Оптимальным содержанием отверждающих компонентов оказываются показатели вблизи нулевого уровня факторов, что может указывать на оптимальной степени отверждения полиэфиракрилатной композиции при таком содержании компонентов, что соответствует результатам изучения степени отверждения в главе 3.

Таким образом, с помощью методов математического планирования эксперимента проведены исследования по установлению изменения свойств материалов в широком диапазоне изменения содержания двухкомпонентной системы, состоящей из октоата кобальта ОК-1 и пероксида циклогексанона ПЦОН-2 в составе композитов на основе полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9. При этом выявлены особенности изменения упруго-прочностных свойств на поверхности образцов полимерных композитов. Графики позволяют подбирать составы полимерных композитов на наполнителях различных фракций с требуемыми прочностными и упруго-пластическими свойствами.

В таблице 4.4. приведены результаты испытаний наполненных кварцевым наполнителем композитов

Таблица 4.4 – Результаты испытаний наполненных кварцевым наполнителем КОМПОЗИТОВ

№ состава	$T$ , МПа	$E_d$ , МПа	$E_{ув}$ , МПа	$E_0$ , МПа	$E_{вз}$ , МПа	$\eta_{пл}$ , 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.

$$T=403,91 \cdot X_1+453,16 \cdot X_2+1136,05 \cdot X_3-373,635 \cdot X_1 \cdot X_2+281,295 \cdot X_1 \cdot X_3-988,853 \cdot X_2 \cdot X_3-1810,575 \cdot X_1 X_2 \cdot (X_1-X_2)+2988,135 \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (X_1-X_3)-2071,913 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2-X_3)+1653,023 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \text{ (твёрдости);} \quad (4.16)$$

$$E_d=3763,17 \cdot X_1+4471,99 \cdot X_2+17750,79 \cdot X_3-4271,715 \cdot X_1 \cdot X_2+1966,635 \cdot X_1 \cdot X_3-18884,678 \cdot X_2 \cdot X_3-23051,97 \cdot X_1 X_2 \cdot (X_1-X_2)+58364,28 \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (X_1-X_3)-29714,468 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2-X_3)+16170,45 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \text{ (модуля деформации);} \quad (4.17)$$

$$E_{yB}=10349 \cdot X_1+9526 \cdot X_2+24594,67 \cdot X_3-13842,225 \cdot X_1 \cdot X_2-81,54 \cdot X_1 \cdot X_3-20207,565 \cdot X_2 \cdot X_3-45438,93 \cdot X_1 X_2 \cdot (X_1-X_2)+51756,48 \cdot X_3 \cdot (X_1-X_3)-61322,265 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2-X_3)+38044,0575 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \text{ (равновесного модуля упругости);} \quad (4.18)$$

$$E_0=14340,69 \cdot X_1+13393,13 \cdot X_2+32413,37 \cdot X_3-20947,365 \cdot X_1 \cdot X_2-2465,685 \cdot X_1 \cdot X_3-31360,77 \cdot X_2 \cdot X_3-55323,63 \cdot X_1 X_2 \cdot (X_1-X_2)+71806,14 \cdot X_3 \cdot (X_1-X_3)-76508,55 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2-X_3)+1962,877 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \text{ (условно-мгновенного модуля упругости);} \quad (4.19)$$

$$E_{B3}=37185,84 \cdot X_1+33001,68 \cdot X_2+101960,22 \cdot X_3-6615,805 \cdot X_1 \cdot X_2+21917,79 \cdot X_1 \cdot X_3-35488,823 \cdot X_2 \cdot X_3-290594,25 \cdot X_1 X_2 \cdot (X_1-X_2)+172125 \cdot X_3 \cdot (X_1-X_3)-315091 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2-X_3)+1615244,1525 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \text{ (модуля высокоэластичности);} \quad (4.20)$$

$$\eta_{пл}=-512,13 \cdot X_1+637,34 \cdot X_2+2446,6 \cdot X_3-621,203 \cdot X_1 \cdot X_2+1758,398 \cdot X_1 \cdot X_3-2200,5 \cdot X_2 \cdot X_3-3267,698 \cdot X_1 X_2 \cdot (X_1-X_2)+8513,663 \cdot X_3 \cdot (X_1-X_3)-5200,56 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2-X_3)+4347,57 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \text{ коэффициента пластической вязкости);} \quad (4.21)$$

$$\eta_{B3}=6656,27 \cdot X_1+5907,3 \cdot X_2+18250,88 \cdot X_3-6106,725 \cdot X_1 \cdot X_2-22352,288 \cdot X_1 \cdot X_3-6352,493 \cdot X_2 \cdot X_3-39933,855 \cdot X_1 X_2 \cdot (X_1-X_2)+109637,213 \cdot X_3 \cdot (X_1-X_3)-56401,267 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2-X_3)+355873,68 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \text{ коэффициента высокоэластической вязкости).} \quad (4.22)$$

По уравнениям регрессии были построены графические зависимости (рисунок 4.5), по которым можно определить влияние гранулометрического состава кварцевого наполнителя на упруго-пластические свойства полиэфиракрилатных композитов.

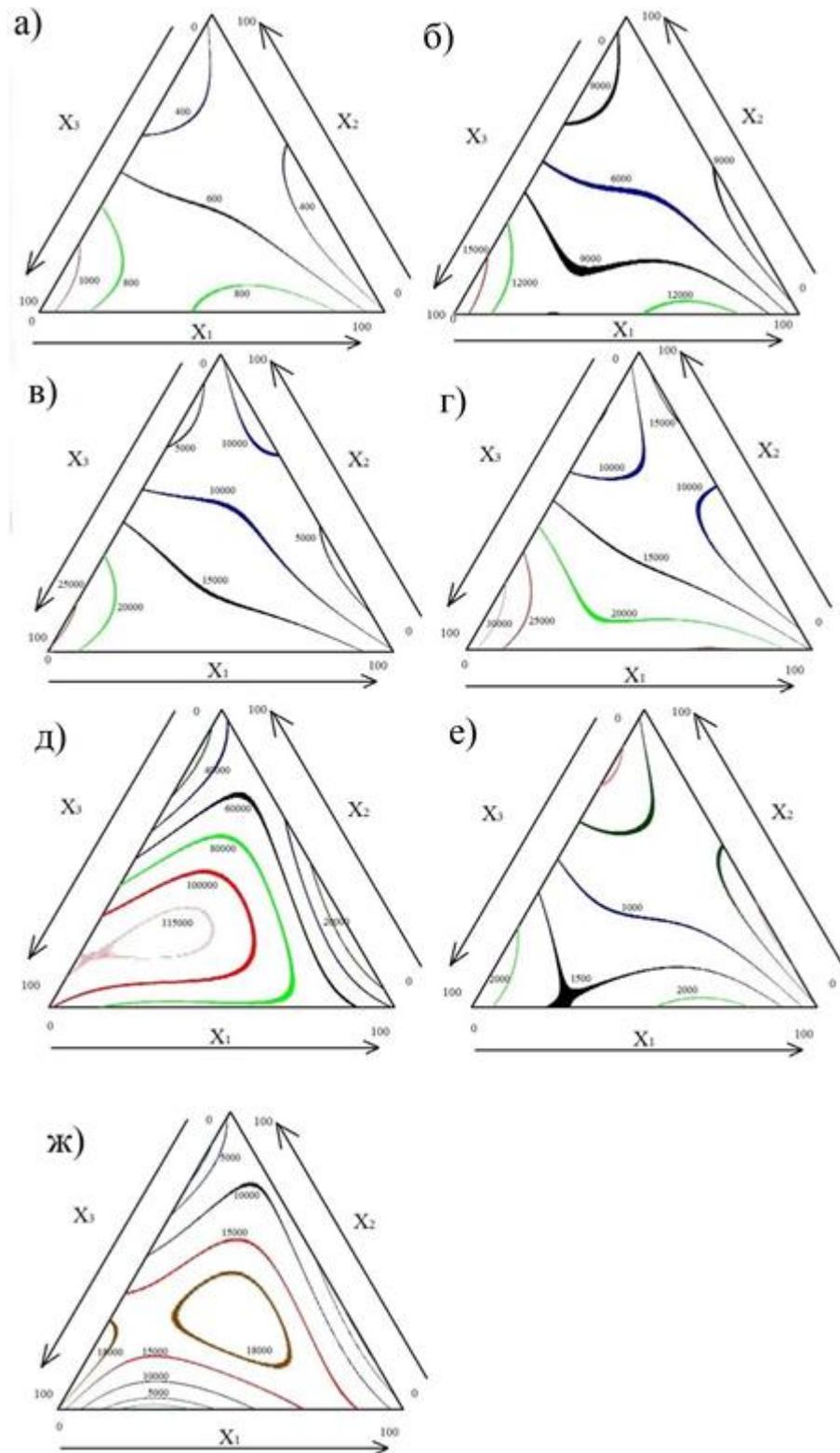


Рисунок 4.5 – Влияние гранулометрического состава кварцевого наполнителя на твердость (а), модуль деформации (б), равновесный модуль упругости (в), условно-мгновенный модуль упругости (г), на модуль высокоэластичности (д), коэффициент пластической вязкости (е), коэффициент высокоэластической вязкости (ж) на поверхности образцов наполненных полимерных композитов

Анализируя графики, можно сделать вывод о корреляции большинства показателей с показателями прочности при сжатии и изгибе. Максимальные значения достигаются при либо полном наполнении мелкой фракцией песка, либо смесью мелкой и средней фракции в соотношения 9:1 соответственно.

Максимум коэффициента пластической вязкости также может быть достигнут при наполнении мелкой и крупной фракциями в соотношении 4:6 соответственно, а максимальное значение модуля высокоэластичности также можно получить смешением фракций в следующем соотношении мелкой, средней и крупной фракций: 5:5:3.

#### **4.4 Исследование свойств дисперсно-армированных композитов**

Для изготовления строительных материалов и изделий широкое применение находят стеклопластики на основе термореактивных смол разных видов. Армированные пластики представляют собой пластмассы, усиленные волокнистыми материалами и наполнителями. В результате увеличивается прочность полимерных материалов, снижается показатель ползучести. Это позволяет использовать дисперсно-армированные композиты для изготовления конструкций и деталей, подверженных воздействию высоких механических нагрузок.

При проведении исследований нами были использованы образцы, в качестве дисперсной арматуры в которых использовано стекловолокно марки E-2400 (в количестве 77 % по объему). Образцы изготавливались методом пултрузии, при которой сквозь нагретую фильеру пропускается стеклоткань, пропитанная предварительно термореактивной смолой. Она и выступает армирующей основой получаемого профилированного изделия, форма и геометрия с высокой точностью задаётся фильерой. Температура изготовления – 160 °С. При данной технологии достигается низкий расход связующего в сравнении с классической технологией. Критерием эффективного армирования является максимальное использование всей прочности стекловолокна, что достигается выполнением следующего условия:

значение удлинения в момент разрушения связующего не должно быть менее удлинения при разрыве наполнителя.

Теоретически деформации при нагружении сетчатых полимеров находят, используя уравнение Максвелла. Полная деформация равная сумме упругой и высокоэластичной деформаций. При этом отмечается большая зависимость механических свойств армированных пластиков от характера деформации связующего.

Проведены испытания свойств композитов при осевом растяжении и растяжении при изгибе. Армированные композиты изготавливались на полиэфиракрилатной смоле марки МГФ-9, а другие компоненты были выбраны с учетом работы действующего оборудования, налаженного на изготовление материалов и изделий, на основе зарубежных компонентов. Составы показаны в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Составы армированных композитов

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

Исследовались следующие параметры: предел прочности, модуль упругости, предел пропорциональности, относительное удлинение, предельное удлинение и модуль деформации.

При анализе графических зависимостей (рисунок 4.6 а) видно, что максимальный предел прочности при изгибе получен у состава № 2. Удлинение составляет 15,7 %, что является минимальным результатом.

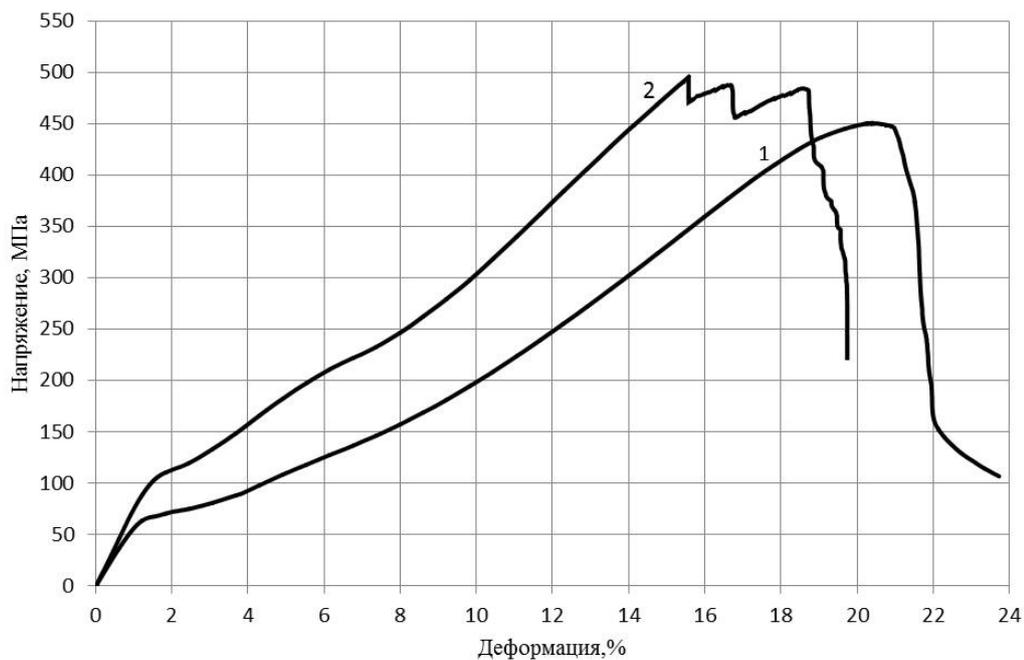
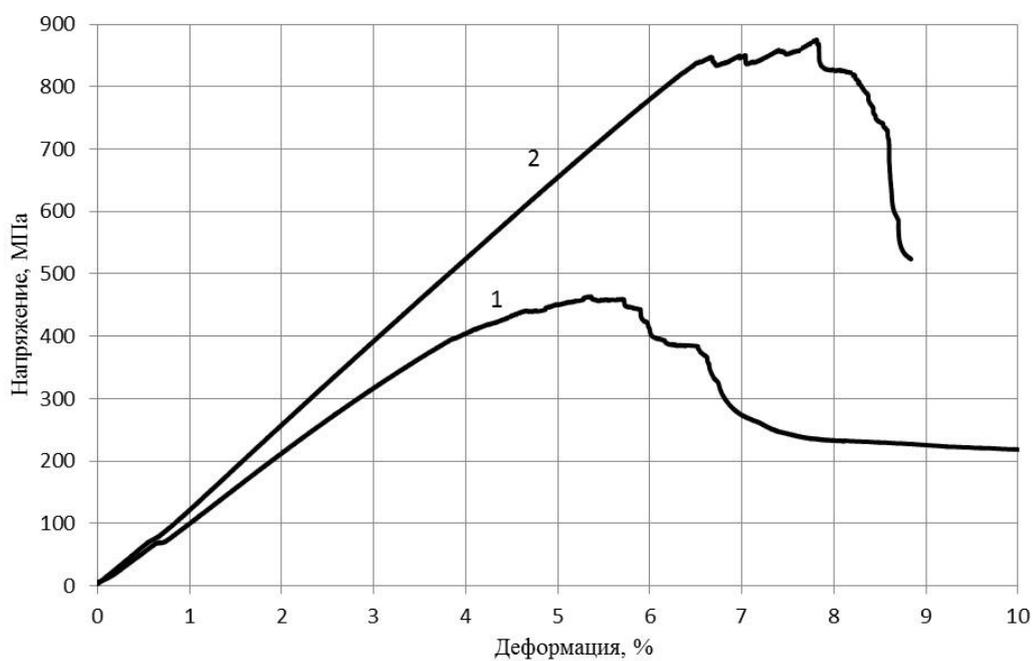
*a**б*

Рисунок 4.6 – Зависимость изменения диаграммы деформирования армированных полиэфиракрилатных композитов (составов 1 и 2 по таблице 4.5) при растяжении (а) и при изгибе (б)

При сравнении «работы» составов №1 и №2 при деформации отмечена намного более ранний переход работы первого состава из упругой в пластическую стадию. При этом для данных составов разница относительной модуля деформации и модуля упругости минимальна, как и предел прочности при испытаниях на растяжение. Это указывает на то, что основной вклад в восприятие разрывающих усилий вносит армирующий материал.

Полученные по диаграммам результаты определения физико-механических свойств составов показаны в таблицах 4.6 и 4.7.

Таблица 4.6 – Результаты испытаний на растяжение

Свойства армированных композитов	Показатели составов	
	1	2
Предел прочности, МПа	471,07	491,25
Модуль упругости, МПа	7239,0	9152,2
Предел пропорциональности, МПа	62,1	110,2
Относительное удлинение, %	1,0	0,8
Предельное удлинение, %	20,5	15,7
Модуль деформации, МПа	2561,78	3391,45

Таблица 4.7 – Результаты испытаний на изгиб

Свойства армированных композитов	Показатели составов	
	1	2
Предел прочности, МПа	460,1	875,6
Модуль упругости, МПа	35561,6	40074,2
Предел пропорциональности, МПа	77,9	836,4
Относительное удлинение, %	0,8	0,8
Предельное удлинение, %	5,6	7,89
Модуль деформации, МПа	26111,9	38975,9

По результатам испытаний на изгиб максимальную прочность показал состав №2 с пределом прочности при изгибе 875,6 МПа. При этом прочность при изгибе состава №1 составила значительно меньшую величину, равную 460,1 МПа. Анализ

графика 4.6 (б) показывает, что до достижения предела пропорциональности состава №1 его модуль упругости незначительно (порядка 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 в 460,1 МПа превышают аналогичные деформации состава №2 на 60 %. Упругая работа состава №2 при изгибе продолжается вплоть до напряжения 836,4 МПа, что соответствует 95,5 % от максимальной прочности при изгибе.

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

#### **4.5 Выводы по главе**

1. Методом математического планирования эксперимента путем реализации плана Коно, состоящего из 9 опытов, проведены исследования полимерных композитов на полиэфиракрилатной смоле марки МГФ-9 с применением отверждающей системы, состоящей из октоата кобальта ОК-1 и пероксида циклогексанон ПЦОН-2.

2. Получены графические зависимости прочностных и упруго-пластических свойств материалов различных составов, пригодных для выбора композитов с требуемыми физико-механическими свойствами.

3. Выявлены закономерности изменения основных физико-механических свойств на поверхности полиэфиракрилатных композитов при различном количественном содержании отверждающих компонентов.

4. Оптимизирован гранулометрический состава кварцевого наполнителя полиэфиракрилатных композитов реализацией комплексного симметричного трехуровневого плана второго порядка.

5. Получены регрессионные модели и построены графические зависимости физико-механических свойств от фракционного состава наполнителя.

## ГЛАВА 5 СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРАКРИЛАТНОЙ СМОЛЫ МГФ-9

### 5.1 Прочность и деформативность композитов

Исследование механических показателей полимерных композитов остается актуальной задачей вот уже около 50 лет, что связано со значительным разнообразием их механических свойств. Полимерные материалы могут как эластичными подобно резине, так и хрупкими – подобно стеклу. Знания о прочности, механизмах деформирования и разрушения полимерных композитов к настоящему времени еще недостаточны относительно современных представлений, полученных в области прочности металлических материалов, где достигнут значительный прогресс. Знание как общих закономерностей механического поведения полимерных композитов, так и конкретных свойств определенного вида полимерного материала является насущной необходимостью для технологов и конструкторов, работающих в области материаловедения строительной и других отраслей. Неустановленность многих свойств полимерных материалов сдерживает их применение несмотря на явные достоинства конструкций с использованием данных композитов (например малый вес при высокой несущей способности и жесткости).

В данном разделе приведены результаты исследования статической прочности (прочность на сжатие, изгиб, модуль упругости, жесткость, скорость прохождения ультразвука) ненаполненных полиэфиракрилатных композитов; композитов, наполненных кварцевым наполнителем и каркасных композитов с оптимальным содержанием компонентов отверждающей системы, гранулометрическим составом кварцевого наполнителя.

Оптимизация составов ненаполненных и наполненных полиэфиракрилатных композиций проведена в предыдущей главе, получены изолинии равных значений прочности и деформативности композитов от содержания компонентов отверждающей системы, количественного содержания и гранулометрического состава наполнителя. Для практического использования требуются композиты с

различными прочностными и деформативными свойствами. На рисунке 5.1 приведены линейные зависимости прочности при сжатии и изгибе ненаполненных композитов.

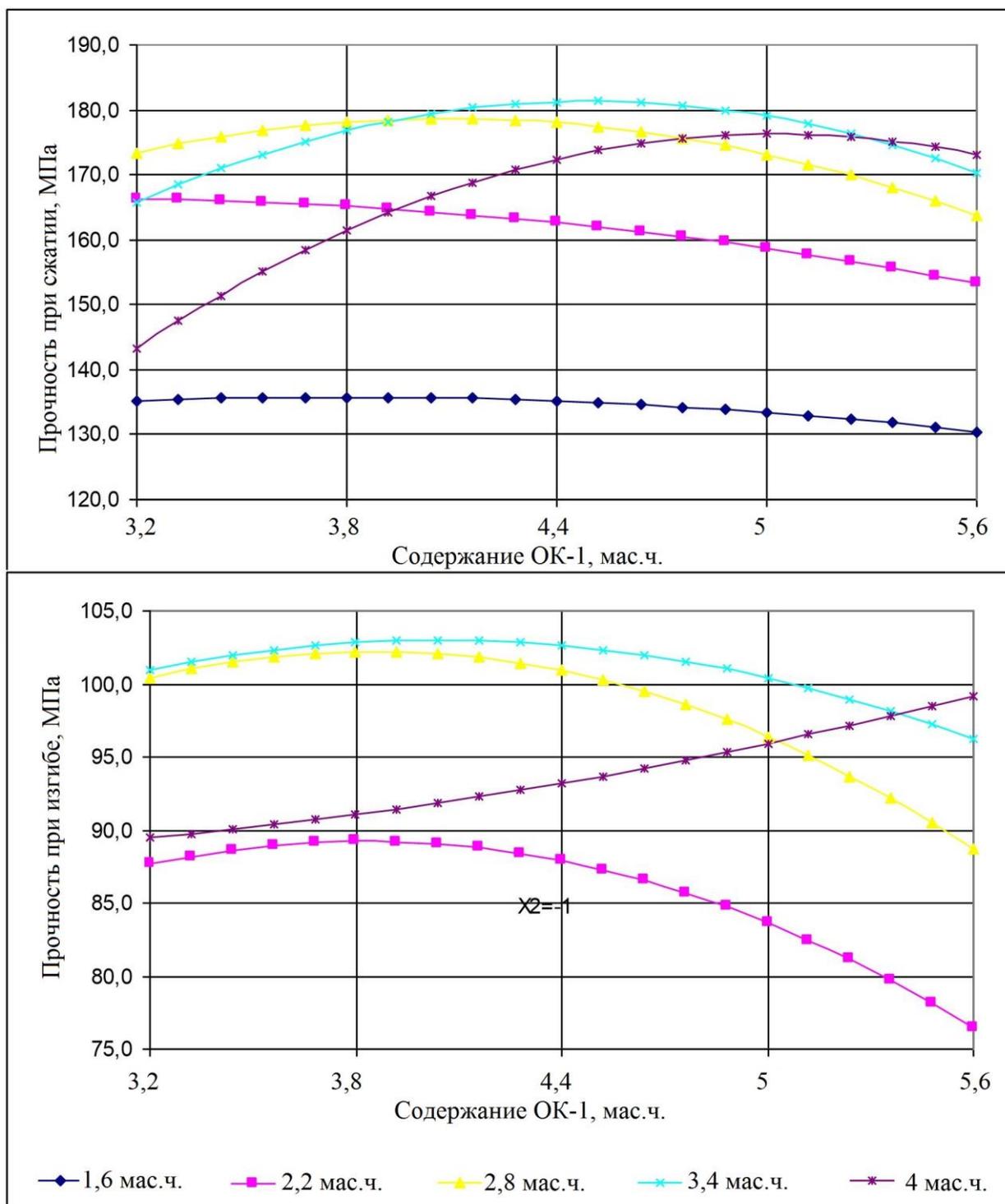


Рисунок 5.1 – Линейные зависимости прочности ненаполненных композитов от содержания ускорителя твердения ОК-1 при фиксированном содержании инициатора твердения ПЦОН-2 а) при сжатии; б) при изгибе

Из графических зависимостей видно, что изменение содержания ускорителя твердения на прочность при сжатии при фиксированном количестве инициатора твердения наиболее сильное влияние оказывается при максимальном содержании ПЦОН-2.

Лучшие составы композитов, наполненных кварцевым песком, приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Показатели состава наполненных кварцевым песком композитов, обладающего наилучшими свойствами

№ состава	Показатели физико-механической прочности				
	Отношение полимер/наполнитель	$R_{сж}$ , МПа	$R_{изг}$ , МПа	Плотность $\rho^0$ , г/см <sup>3</sup>	Пористость, %
6	1,17	80	31	1,02	0,97

Эффективным решением получения полимербетонов стала каркасная технология. При изготовлении композитов каркасной структуры зерна крупного заполнителя склеиваются по форме изготавливаемого изделия с дальнейшей пропиткой матричной композицией готового каркаса. Прочность и другие свойства каркасных композиционных материалов определяются многими факторами: свойствами заполнителей и матрицы, соотношением их упругих свойств, степенью адгезионного взаимодействия между заполнителем и матрицей и т.д. Широкий диапазон физико-механических свойств каркасных композитов связан с возможностью использования большого спектра заполнителей с разными матричными составами. Например для изготовления покрытий полов промышленных зданиях с высокими нагрузками для изготовления каркасных полимербетонов целесообразно использование высокопрочных зерен крупного заполнителя. Таким образом, исследование физико-технических показателей строительных каркасных полиэфиракрилатных композитов и гранитных заполнителей является весьма актуальной проблемой. В целях удешевления изделия в качестве матрицы использовался состав, состоящий в равных частях из полимерного вяжущего и портландцемента.

Для проведения эксперимента приняты образцы формы призмы размером 40×40×160 мм. Были определены прочностные свойства и логарифмический декремент колебаний каркасных полимербетонов.

Состав полимербетона каркасной структуры был применен следующий: полиэфиракрилатная смола марки МГФ-9 – 100 мас. ч., пероксид циклогексанона ПЦОН-2 – 2 мас. ч., октоат кобальта ОК-1 – 4,6 мас. ч., гранитный щебень фракции 2,5–5мм – 2000 мас. ч. (каркас); полиэфиракрилатная смола марки МГФ-9 – 100 мас. ч., пероксид циклогексанона ПЦОН-2 – 2 мас. ч., октоат кобальта ОК-1 – 4,6 мас. ч., песок – 200 мас. ч. (матрица).

Результаты испытаний приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Результаты испытаний полиэфиракрилатных композитов каркасной структуры

№ п/п	Показатели		
	R <sub>сж</sub> , МПа	R <sub>изг</sub> , МПа	Логарифмический декремент колебаний
1	93,7	24,2	0,142

Анализируя полученные результаты исследований, можно сделать вывод, что полиэфиракрилатные композиты каркасной структуры обладают достаточными физико-механическими и демпфирующими свойствами для применения в качестве покрытий полов в помещениях и площадках с повышенными нагрузками.

Учитывая, что механические свойства полимерных композитов в значительной степени зависят от количества и крупности (дисперсности) наполняющей фазы, приведены сравнительные исследования ненаполненных и наполненных композитов.

На рисунке 5.2 представлены зависимости напряжение – деформация, полученные при испытании на сжатие до разрушения образцов ПЭА композитов без наполнителя и композитов с мелкой фракцией кварцевого песка. Уже чисто визуально видно существенное различие этих двух записей.

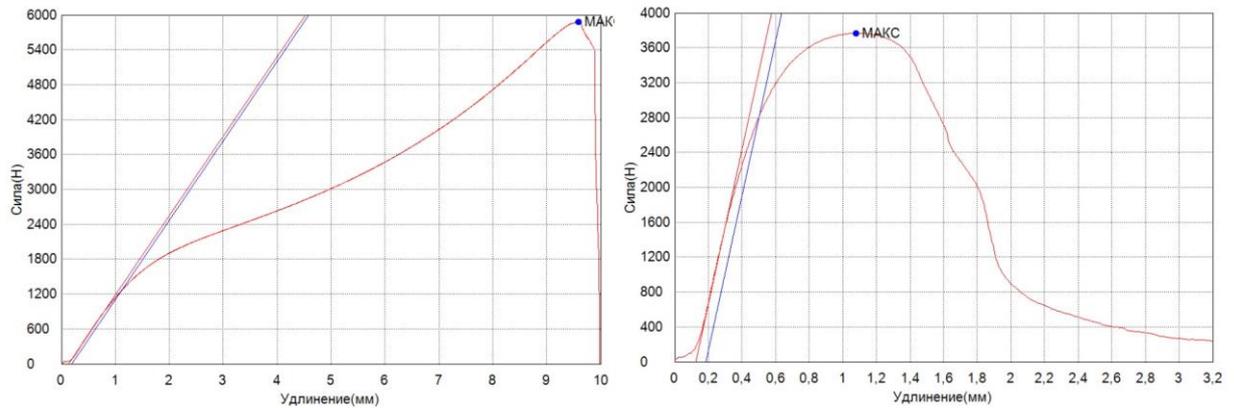


Рисунок 5.2 – Диаграммы нагружения при сжатии образцов: ПЭА без наполнителя (слева) и с песком (справа). Скриншоты с управляющего компьютера

Более детальная информация о процессах, протекающих в материале при его деформировании, сможет быть получена при анализе поведения эффективного модуля  $E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$  в ходе деформирования образцов. На рисунке 5.3 представлены зависимости этой величины от текущих значений напряжения для чистой ПЭА и композита. При их анализе можно отметить следующее:

1. Эффективный модуль композитов существенно выше, чем у чистого ПЭА, тогда как по отношению к пределу прочности ситуация обратная. Следовательно, молекулярные механизмы, отвечающие за сопротивление материала деформации (показатель – модуль) и разрушение (показатель – предел прочности), различны;

2. Процесс деформации ПЭА и композита может быть разделен на несколько этапов, что отражается разным видом кривой  $E(\sigma)$  на разных ее участках. Вначале наблюдается сильное возрастание (в несколько раз) эффективного модуля в узком интервале напряжений с выходом на максимум и последующее его относительно медленное уменьшение. Можно было предположить, что начальное возрастание модуля обусловлено чисто техническими причинами, связанными с условиями эксперимента. Однако, в экспериментах с композитами также наблюдается участок кривой с аналогичным поведением, причем он занимает гораздо более широкий интервал напряжений (ср. верхнюю и нижнюю кривые на рисунке 5.3). Поэтому был сделан вывод о более глубокой (физической) причине такого поведения модуля.

Спадающий участок кривой  $E(\sigma)$  для ПЭА завершается пологим минимумом в области напряжений между 20 и 30 МПа. Затем снова следует близкое к линейному возрастание модуля с увеличением напряжения. Наконец, разрушению образца предшествует некоторое уменьшение модуля.

На кривой  $E(\sigma)$  композита (нижняя кривая на рисунке 5.3) видны только два первых участка, которые сдвинуты в область больших напряжений (вправо на рисунке). Изменение характера зависимостей  $\sigma(\varepsilon)$  и  $E(\sigma)$  свидетельствует об изменении молекулярной структуры материала и соответствующем изменении молекулярного механизма его деформации в ходе нагружения. Сделать какие-либо выводы о деталях этих механизмов на основании описанных здесь результатов испытаний затруднительно. Необходимы дополнительные исследования другими методами, в том числе использование компьютерного моделирования.

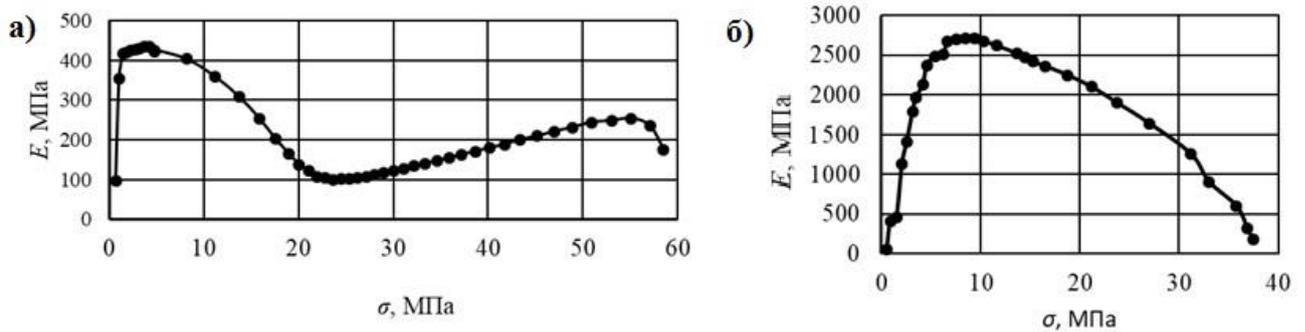


Рисунок 5.3 – Зависимость эффективного модуля от напряжения. ПЭА без наполнителя (вверху), композит с мелкой фракцией песка (внизу)

Как было сказано выше, прочность композита «ПЭА + кварцевый песок» меньше прочности исходной смолы. В то же время сопротивление упругой и пластической деформации композита значительно сильнее, что выражено в увеличенном эффективном модуле (модуле упругости) композита. 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.

## 5.2 Циклическая прочность

Вопросы работоспособности изделий, конструкций и технических устройств, зданий и сооружений в целом является приоритетным направлением современной науки и важнейшей задачей в области строительства. При этом важным показателем работоспособности является сопротивление усталости (и циклической долговечности). Необходимость изучения циклической прочности материалов обусловлена их возможной эксплуатацией в условиях вибрационных нагрузок. Усталость бетонов специфична и связана с проявлением релаксации, взаимодействием микродеструкций в материале. Течение этих процессов определено состоянием структуры композита и воздействием ряда факторов структурообразования на прочностные, упруго-пластические и другие свойства композитов. При действии на бетон многократно приложенной нагрузки происходит интенсификация свойств диаграмм ползучести, получившей название виброползучести. Основной причиной разрушения композитов, подвергающихся циклическому нагружению, считается появление в них магистральных трещин. Так как процесс разрушения любого твердого материала включает процессы образования и развития микротрещин. Введение мелкодисперсного наполнителя обуславливает наличие в композите разветвленной поверхности раздела (межфазных границ), служащих источниками микротрещин и, следовательно, увеличение вероятности их образования в определенных условиях. В условиях слабой адгезии наполнителя и матрицы микротрещина, выйдя на межфазную границу, легко распространяется вдоль нее, что и приводит к достаточно быстрому разрушению материала.

Модели предельного исчерпания циклической прочности полимерных композитов основаны на использовании явления изменения неупругой деформации (эффекты упрочнения или разупрочнения материалов) в процессе

циклического нагружения [201,206], т.е. на использовании явления изменения петли гистерезиса в процессе циклического нагружения. Физический смысл фиксирования петли гистерезиса, ширина и площадь которой есть неупругая деформация и рассеянная материалом за цикл энергия, есть проявление циклического деформирования матрицы и включений. Это рассеивание энергии в отдельных объемах материала связано с наличием, образованием и движением дислокаций, а также их скоплением и объединением, что приводит в дальнейшем к возникновению микротрещин [173].

Характерным для зависимости нагрузка – деформация при циклических нагрузках является наличие гистерезиса, наиболее ярко выраженным в первом цикле (рисунок 5.4). При первом приложении сжимающей нагрузки к образцу происходит существенное изменение в структуре полиэфиракрилатного композита. При втором и последующих циклах уменьшаются с каждым циклом различия между кривыми нагружения и разгрузки. Затем состояние композита стабилизируется, последующие циклы нагружения влияют на него значительно меньше. Отмечено, что максимальное различие между потерями в первом и последующих циклах выявлено при минимальном начальном напряжении.

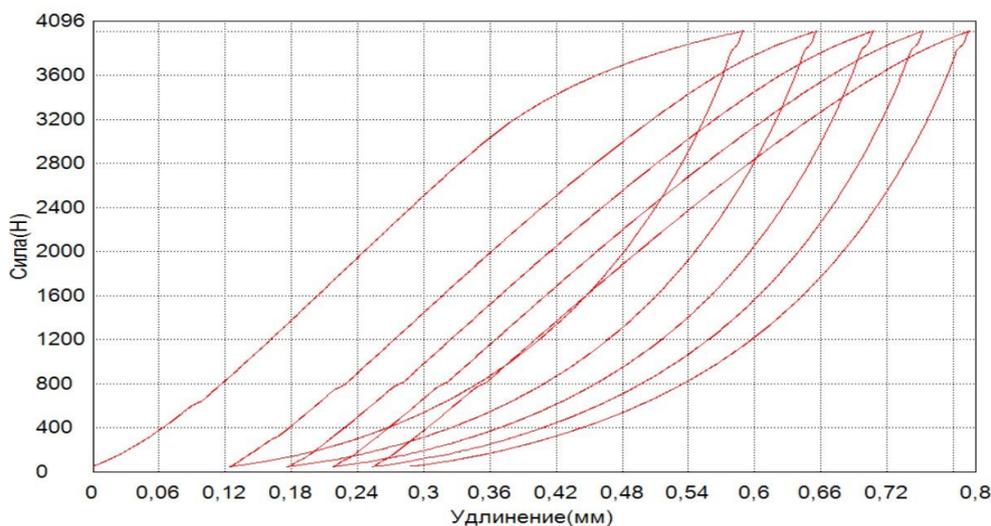


Рисунок 5.4 – Механический гистерезис. Композит с песком (мелкая фракция). Максимальное напряжение 40 МПа. Скриншот управляющего компьютера

Во всех циклах замечено, что кривая разгрузки более крутая в сравнении с

кривой нагружения в области максимальных нагрузок циклов. 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 5.5 б показана зависимость гистерезисных потерь от максимальной 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.

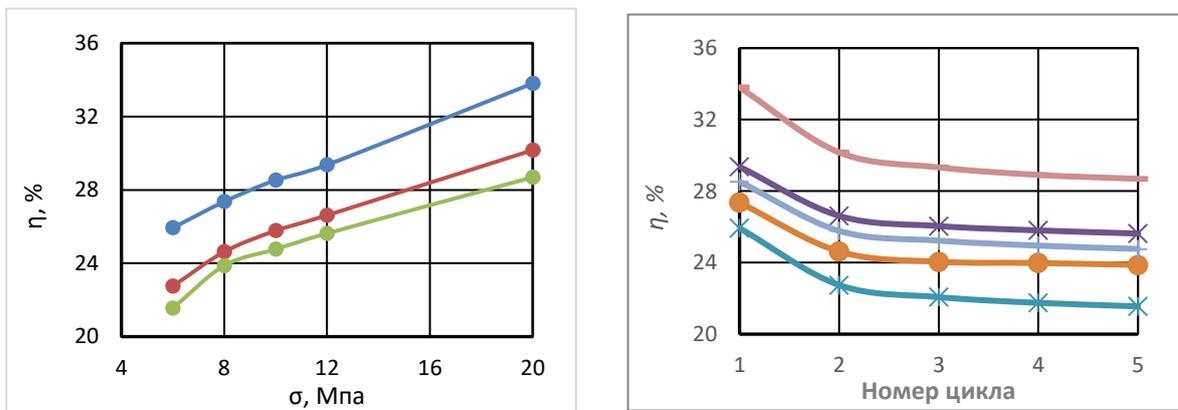


Рисунок 5.5 – ПЭА без наполнителя. Зависимость потерь от максимального напряжения цикла (слева): циклы 1, 2 и 5 (сверху вниз), от порядкового номера цикла (справа) при максимальном напряжении цикла 6, 8, 10, 12 и 20 МПа (снизу вверх)

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 осуществляется главным образом за счет необратимого перемещения фрагментов макромолекул. Уменьшение эффективного сечения материала 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 5.6 слева) и максимальной деформации (рисунок 5.6 справа). При фиксации напряжения происходит процесс ползучести. Как видно из рисунка 5.7, это приводит к значительному увеличению гистерезисных потерь. При фиксации деформации идет процесс релаксации напряжения, сопровождающийся уменьшением потерь, что согласуется с данными, приведенными на рисунке 5.5.

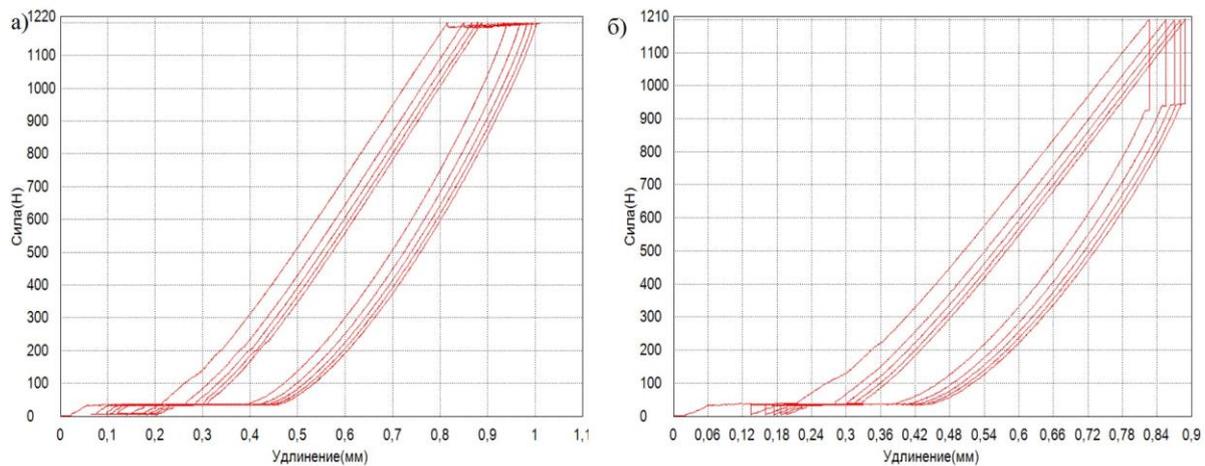


Рисунок 5.6 – ПЭА без наполнителя. а) фиксация максимального напряжения в течение 60 с; б) фиксация максимальной деформации в течение 60 с

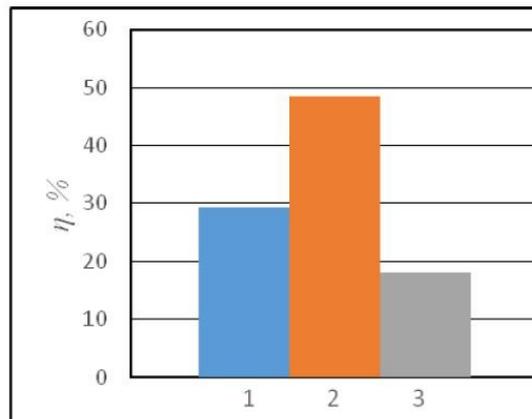


Рисунок 5.7 – ПЭА без наполнителя. Потери в первом цикле: 1 – без фиксации; 2 – фиксация максимального напряжения; 3 – фиксация максимальной деформации

Экспериментальные данные, полученные при циклировании, были дополнительно обработаны для расчета и анализа поведения эффективного модуля. На рисунке 5.8 показаны зависимости  $E(\sigma)$ , полученные из диаграмм нагружения и разгрузки образцов ПЭА и композита при максимальном напряжении цикла 20 МПа.

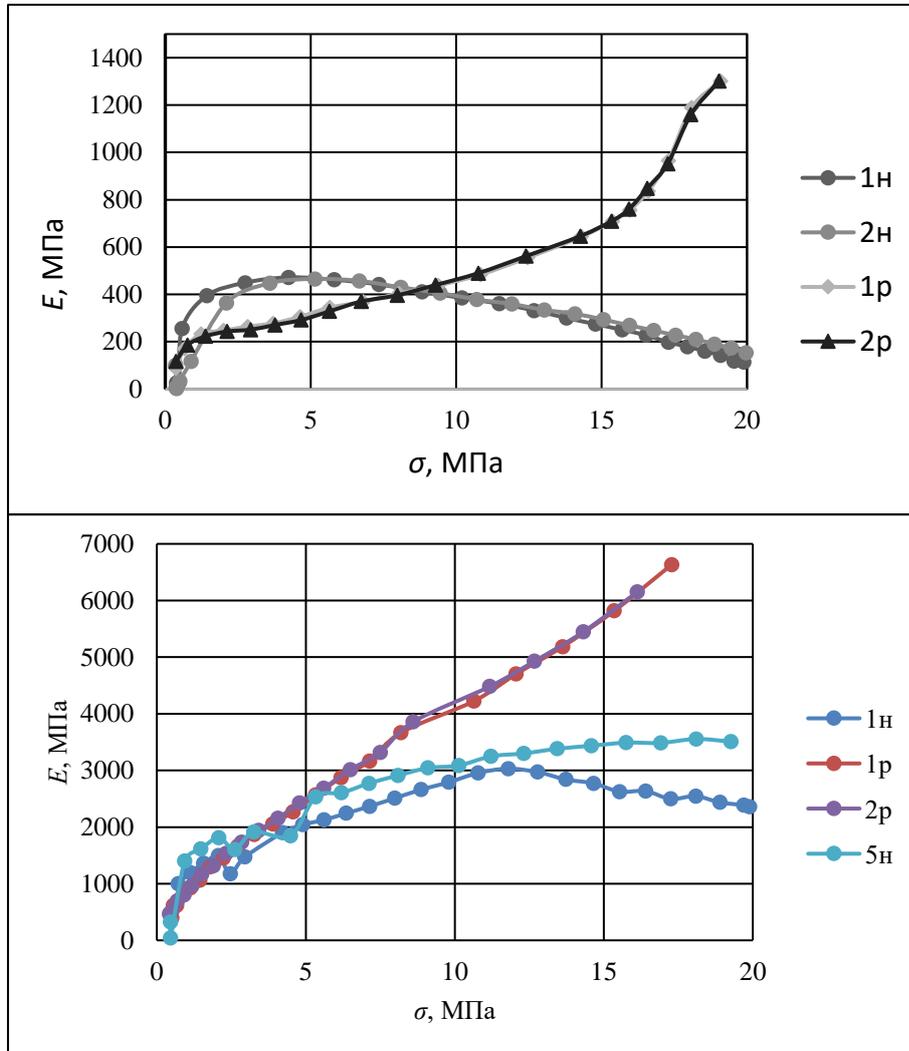


Рисунок 5.8 – Зависимость эффективного модуля от напряжения при циклировании до 20 МПа: вверху – ПЭА без наполнителя, внизу – композит с мелкой фракцией песка

Зависимости  $E(\sigma)$ , полученные при нагружении в первом цикле, естественно, практически совпадают с данными, приведенными на рисунке 5.5. 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 оказывается даже меньше, чем при нагрузке. Этот факт подтверждает высказанное в начале этого раздела положение о том, что в начале разгрузки преобладают процесс релаксации напряжения, а в конце ее преобладают процессы ползучести.

Отметим в заключение, что расхождение между кривыми  $E(\sigma)$  при нагружении и разгрузке в композите немного слабее, чем в чистом ПЭА, как это видно из сопоставления верхнего и нижнего графиков на рисунке 5.8.

### 5.3 Ползучесть и релаксация

Ползучесть, как результат проявления механической релаксации в полимерах, представляет собой важную конструкционную характеристику материалов [175]. Известна непосредственная связь ползучести с накоплением в постоянно нагруженном композите необратимых пластических деформаций. Наблюдается постепенный рост упругих, высокоэластичных и пластических деформаций. Существование явления релаксации в полимерах может быть объяснена следующим. Для композитов характерно вязкое течение при долговременном нагружении [22]. После снятия нагрузки происходит мгновенное восстановление упругой деформации. После этого наблюдается медленное снижение деформаций с течением времени. Данное явление получило название релаксация деформаций (иначе – обратное последствие) [22]. Т.е. под нагрузкой композитные материалы проявляют вязко-упругие свойства, что находит подтверждение с позиции реологического рассмотрения. Релаксация напряжения имеет связь с откликом структуры материала на долговременное механическое нагружение при постоянной деформации. Ее учет важен при разработке новых композиционных материалов для конкретных условий эксплуатации [2,89]. Так как

влияние наполнителей на релаксационные свойства полимерных композитов очень существенно, то изучение ползучести в этом аспекте представляет большой интерес [175]. В наших экспериментальных исследованиях рассматривались ненаполненные и наполненные полиэфиракрилатные (ПЭА) полимерные композиты.

Типичные кривые ползучести и релаксации напряжения полиэфиракрилатных композитов приведены на рисунке 5.9 (скриншоты с управляющего компьютера).

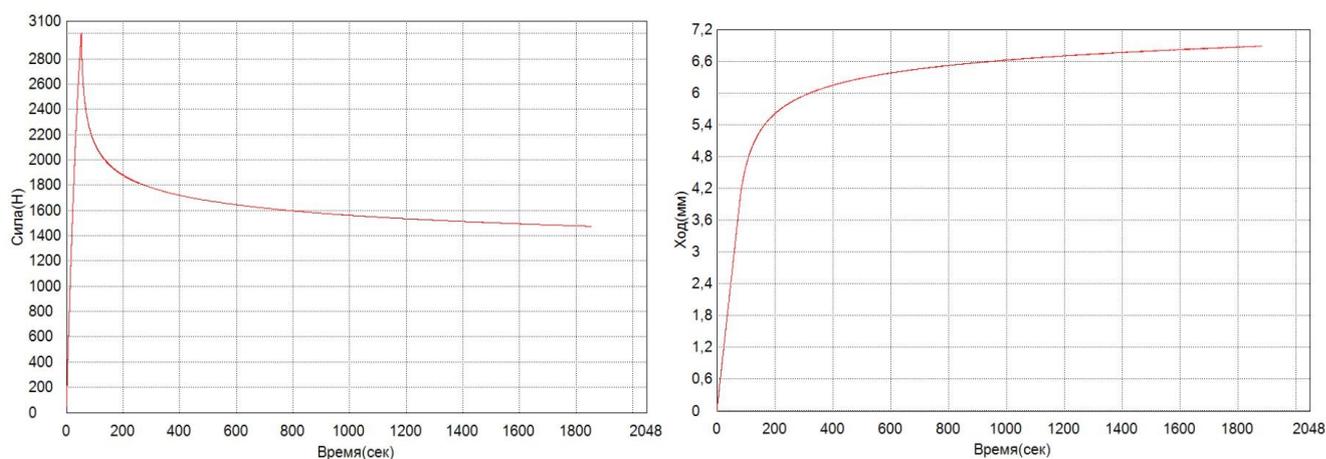


Рисунок 5.9 – Типичные кривые релаксации напряжения и ползучести (скриншоты с управляющего компьютера)

Пластическая деформация полимерных материалов осуществляется главным образом за счет необратимого перемещения фрагментов макромолекул. Уменьшение эффективного сечения материала 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. Теми же причинами, надо полагать, обусловлено и наблюдаемое нами уменьшение интенсивности процессов релаксации напряжения и ползучести в композитах по сравнению с чистой смолой.

Ползучесть как ПЭА без наполнителя, так и с добавками песка при исследованных напряжениях на всем временном интервале достаточно хорошо ( $R^2 > 0,99$ ) описывается логарифмической функцией (рисунок 5.10) вида

$$\varepsilon = a \ln(t) + \delta, \quad (5.1)$$

где  $\varepsilon$  – деформация (прогиб), мм;  $t$  – время (с);  $a$  и  $\delta$  – константы.

Уравнения регрессии и значения критерия надежности аппроксимации приведены в таблице 5.3.

Параметр  $a$  в формуле (5.1) характеризует интенсивность процесса ползучести (наклон прямой на рисунке 5.9). Из таблицы 5.3 видно, что, во-первых, его значение увеличивается с ростом напряжения, и, во-вторых, он практически на порядок меньше у композита по сравнению с чистой ПЭА (рисунок 5.11). Следовательно, введение наполнителя существенно уменьшает скорость ползучести, тогда как характер временной зависимости (логарифмический) практически не меняется.

Закономерности поведения параметра  $\delta$  фактически не наблюдалось.

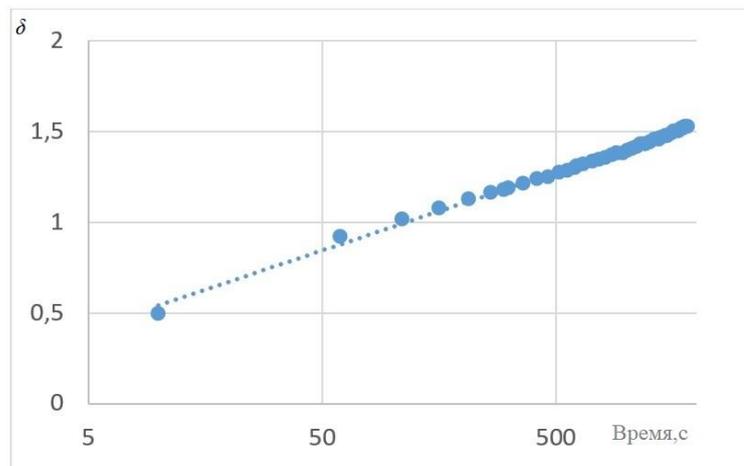


Рисунок 5.10 – Ползучесть ПЭА при напряжении 10 МПа. Ось времени в логарифмическом масштабе

Таблица 5.3 – Параметры ползучести ПЭА и композита

$\sigma$ , МПа	Уравнение	$R^2$
ПЭА		
10	$y = 0,1874 \ln(x) + 0,1118$	0,9952
20	$y = 0,7094 \ln(x) - 0,9904$	0,9904
30	$y = 0,9992 \ln(x) - 0,5493$	0,9096

$\sigma$ , МПа	Уравнение	$R^2$
ПЭА + песок		
10	$y = 0,0179\ln(x)+0,1177$	0,9956
20	$y = 0,0428\ln(x)+0,1708$	0,9925
30	$y = 0,1088\ln(x)+0,156$	0,9859

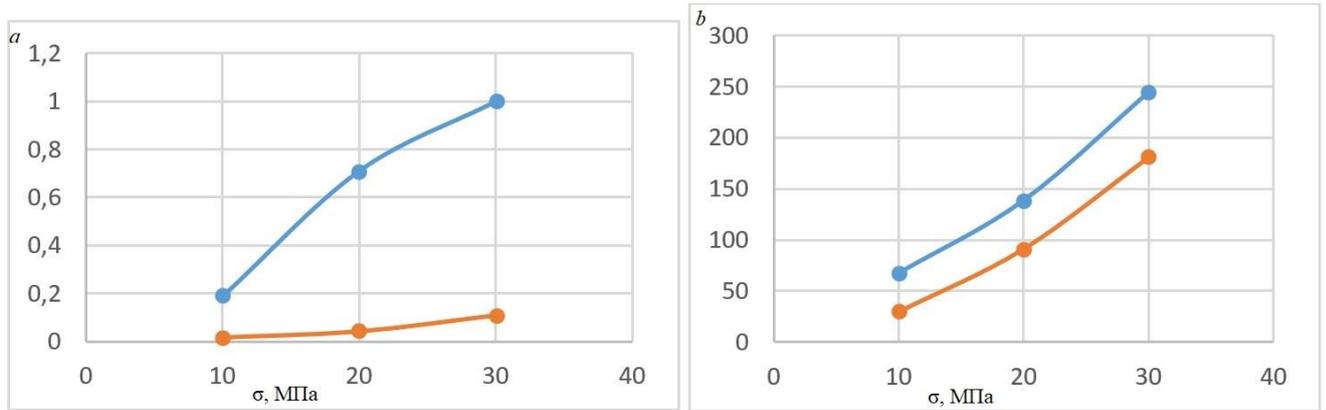


Рисунок 5.11 – Зависимость параметра, характеризующего интенсивность процесса, от напряжения: ползучесть ( $a$ , слева) и релаксация напряжения ( $b$ , справа); верхние линии – ПЭА без наполнителя, нижние линии – композит с мелкой фракцией песка

Релаксация напряжения в ПЭА 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 5.12) вида

$$\Delta\sigma = \beta - b\ln(t), \quad (5.2)$$

где  $\Delta\sigma$  – изменение напряжения, МПа;

$t$  – время (с);

$\beta$  и  $b$  – константы.

Уравнения регрессии и значения критерия надежности аппроксимации приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Параметры релаксации напряжения в ПЭА и композите

$\sigma$ , МПа	Уравнение	$R^2$
ПЭА		
10	$y = 954,5-67,38\ln(x)$	0,9691
20	$y = 1972,9-138,7\ln(x)$	0,9937
30	$y = 3010,2-244,9\ln(x)$	0,9642

$\sigma$ , МПа	Уравнение	$R^2$
ПЭА + песок		
10	$y = 808,65 - 29,58 \ln(x)$	0,9917
20	$y = -91,13 \ln(x) + 1673,3$	0,9976
30	$y = 2891,9 - 180,9 \ln(x)$	0,9827

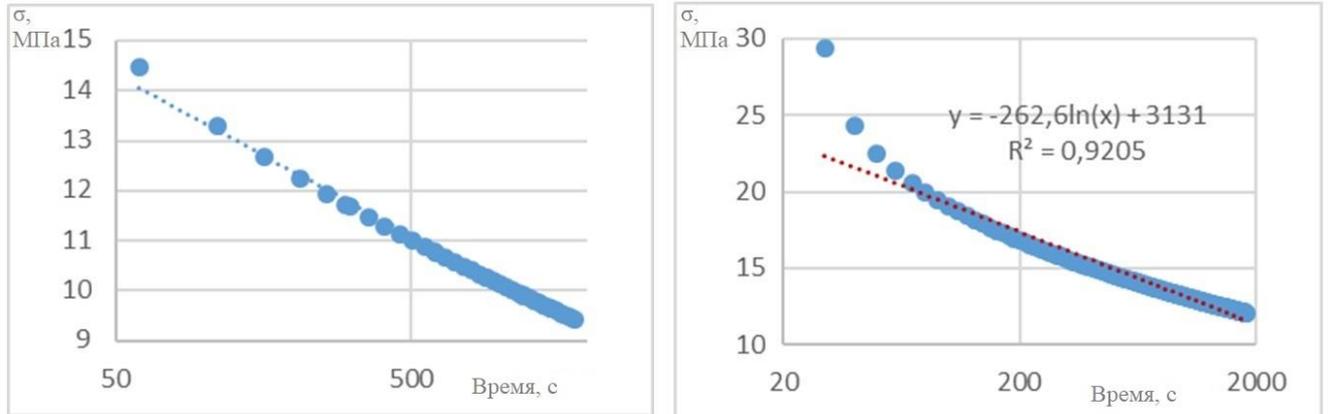


Рисунок 5.12 – Релаксация напряжения в ПЭА. Начальное напряжение: слева 20 МПа, справа 30 МПа. Ось времени в логарифмическом масштабе

Параметр  $b$  характеризует интенсивность процесса релаксации (наклон прямой на рисунке 5.12). Из таблицы 5.4 видно, что, во-первых, его значение увеличивается с ростом напряжения, и, во-вторых, меньше у композита по сравнению с чистой ПЭА смолой (рисунок 5.11). Следовательно, введение наполнителя уменьшает скорость релаксации, хотя и слабее, чем скорость ползучести. Характер временной зависимости (логарифмический) также практически не меняется.

Величина параметра  $\beta$  близка к величине начального напряжения.

Следует отметить, однако, что при достаточно больших напряжениях в ряде случаев может наблюдаться значительное отклонение от логарифмического закона (рисунок 5.12 б).

В экспериментах с циклированием в ходе разгрузки в образце протекают одновременно процессы и релаксации напряжения и ползучести, но на начальном этапе (большие напряжения) идет преимущественно релаксация напряжения, а на завершающем (малые напряжения) преимущество за ползучестью. На рисунке 5.13 показана временная зависимость напряжения для верхней части разгрузки образца

в первом цикле для одного из образцов ПЭА. Шкала напряжений на этом рисунке построена в логарифмическом масштабе, при этом экспериментальные точки хорошо ложатся на общую прямую линию. Следовательно, зависимость напряжении от времени в этом случае может быть представлена экспоненциальной функцией вида:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau), \quad (5.3)$$

где  $\sigma_0$  и  $\tau$  – константы.

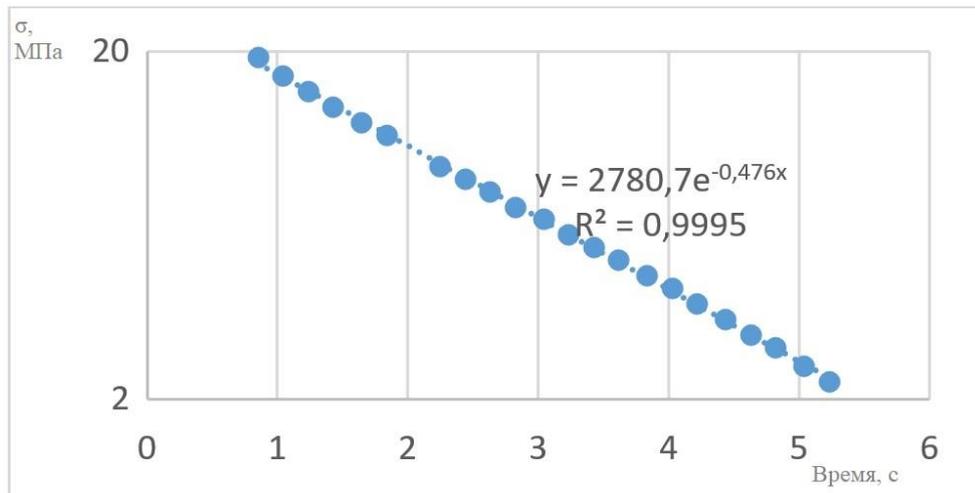


Рисунок 5.13 – Временная зависимость напряжения в верхней части кривой разгрузки при циклировании

Такой вид имеет обычно временная зависимость параметров релаксационного процесса со временем релаксации  $\tau$ . Однако в нашем случае физический смысл параметра  $\tau$  нуждается в дополнительном осмыслении.

В работах [62,178,198,199] было показано, что логарифмический закон типа (5.1) или (5.2) для временной зависимости процессов механической релаксации характерен также для отвержденных синтетических смол (полиэфирных и эпоксидных) и композитов на их основе с разными наполнителями. Экспоненциальный закон, отвечающий релаксационным процессам с одним временем релаксации, для этих материалов не соблюдается. Отсюда следует, что логарифмический закон в этих материалах, в том числе и в исследованных в настоящей работе, связан, скорее всего, с множественностью протекающих в них молекулярных процессов.

## 5.4 Теплостойкость

При определении области применения полимерных материалов важно знать свойства, характеризующие их теплостойкость. Факторами, влияющими на этот показатель, в большей мере являются плотности сшивки полимерных молекул или содержания двойных связей в исходном полиэфире и увеличения степени их превращения при сополимеризации [35,68].

В данной работе изучена теплостойкость ненаполненных полиэфиракрилатных композитов с применением математических методов планирования эксперимента. Была исследована теплостойкость по Мартенсу в зависимости от содержания инициатора и ускорителя в отверждающей системе. Составы и результаты исследования композитов с различным содержанием отверждающей системы приведены в таблице 5.5

Таблица 5.5 – Составы и результаты исследований

№ п/п	Матрица планирования		Рабочая матрица		Теплостойкость по Мартенсу, °С
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Содержание ОК-1, %	Содержание ПЦОН-2, %	
1	-1	-1	3,2	1,6	53,2
2	0	-1	4,4	1,6	47,5
3	+1	-1	5,6	1,6	54,7
4	-1	0	3,2	2,8	54,3
5	0	0	4,4	2,8	55,3
6	+1	0	5,6	2,8	50,4
7	-1	+1	3,2	4,0	52,1
8	0	+1	4,4	4,0	53,8
9	+1	+1	5,6	4,0	54,0

Обработка результатов эксперимента статистическими методами дала возможность определить влияние содержания используемых отверждающих компонентов на теплостойкости ненаполненных полиэфиракрилатных композитов:

$$t = 55,300 - 1,950 \cdot X_1 + 3,150 \cdot X_2 - 2,950 \cdot X_1^2 - 4,650 \cdot X_2^2 - 3,600 \cdot X_1^2 X_2 + 2,800 \cdot X_1 X_2^2 + 5,800 \cdot X_1^2 X_2^2. \quad (5.4)$$

По уравнению регрессии построена графическая зависимость, показывающая влияние количественного содержания реагентов отверждения на теплостойкость (рисунок 5.14).

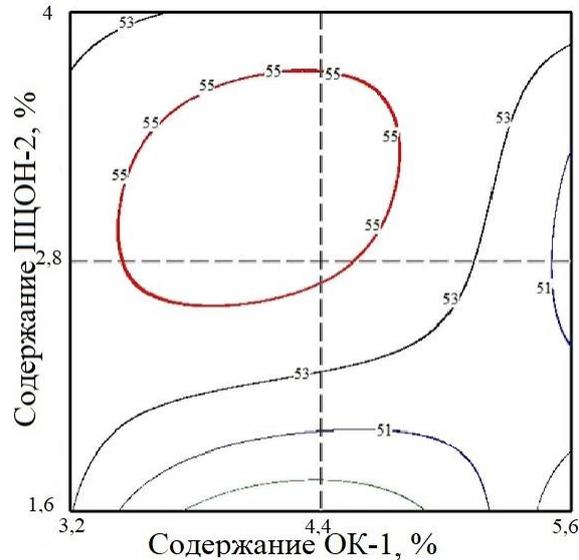


Рисунок 5.14 – Зависимость теплостойкости ненаполненных ПЭА композитов по Мартенсу от содержания компонентов инициирующей системы ОК-1 ( $X_1$ ) и ПЦОН-2 ( $X_2$ )

Графическая зависимость (рисунок 5.14) показывает, что содержание отверждающих компонентов оказывает существенное влияние на изменение теплостойкости. Максимальная теплостойкость по Мартенсу (55 °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.

## 5.5 Выводы по главе

1. Приведены прочностные и деформативные свойства полиэфиракрилатных композиционных материалов:

– для ненаполненных композитов от содержания составляющих компонентов отверждающей системы;

– для наполненных композитов от количественного содержания и гранулометрического состава наполнителя;

– для каркасных композитов, изготовленных с применением ненаполненных и наполненных матриц.

2. Проведены исследования циклической прочности полиэфиракрилатных композитов, влияния введения кварцевого наполнителя на этот показатель.

3. Выявлены зависимости напряжений в полиэфиракрилатных композитах, релаксации напряжений, количественно исследовано свойство ползучести полиэфиракрилатных композитов.

4. Приведена оценка ползучести и восстановления ненаполненных и наполненных полиэфиракрилатных композитов.

5. Проведены исследования теплостойкости по Мартенсу ненаполненных полиэфиракрилатных композитов.

## ГЛАВА 6 ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ И КЛИМАТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛИЭФИРАКРИЛАТНЫХ КОМПОЗИТОВ

### 6.1 Исследование биостойкости полиэфиракрилатных композитов в стандартной среде мицелиальных грибов

Исследована обрастаемость и биологическая стойкость полиэфиракрилатных композитов на основе смолы марки МГФ-9 при выдерживании в стандартной среде мицелиальных грибов. Биологическая стойкость и рациональных составы композитов определены с использованием математического планирования экспериментального исследования реализацией плана Коно из 9 опытов. Варьировали содержание отверждающих компонентов: октоата кобальта ОК-1 ( $X_1$ ) и пероксида циклогексанона ПЦОН-2 ( $X_2$ ). Содержание полиэфиракрилатного вяжущего (марки МГФ-9) для составов принято в количестве 100 мас. ч. Поверхность образцов после воздействия на них среды мицелиальных грибов – деструкторов полимерных материалов были обследованы для определения степени ее обрастания [37]. Грибостойкость и фунгицидность определялась по методам 1 и 3. Составы и полученные результаты представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Матрица планирования и результаты эксперимента

№ состава	Рабочая матрица		Обрастаемость в баллах		Характеристика по ГОСТ 9.049-91
	ОК-1, мас. ч.	ПЦОН-2, мас. ч.	Метод 1	Метод 3	
1	2	3	4	5	6
1	3,2	1,6	3	4	Не грибостоек
2	4,4	1,6	3	4	Не грибостоек
3	5,6	1,6	2	4	Грибостоек
4	3,2	2,8	2	4	Грибостоек
5	4,4	2,8	2	4	Грибостоек
6	5,6	2,8	6	4	Не грибостоек

№ состава	Рабочая матрица		Обрастает в баллах		Характеристика по ГОСТ 9.049-91
	ОК-1, мас. ч.	ПЦОН-2, мас. ч.	Метод 1	Метод 3	
7	3,2	4,0	2	4	Грибостоек
8	4,4	4,0	3	4	Не грибостоек
9	5,6	4,0	3	4	Не грибостоек

По итогам оценки обрастает поверхность полиэфиракрилатных композитов по методу 1 определена в 2–3 балла, а по методу 3 – в 4 балла. Составы №3, №4, №5 и №7 грибостойки, фунгицидными свойства у образцов не выявлены. На их поверхности этих составов идентифицировано наименьшее число видов грибов-деструкторов полимеров. Результаты биологических испытаний показывают, что на поверхности всех испытанных составов обнаружен штамм *Penicillium cyclopium*. Это может быть связано с тем, что этот микроорганизм не подвержен влиянию иницирующей системой, принятой для отверждения. Присутствие на поверхности штамма *Aspergillus terreus* обусловлено тем, что этот вид грибов является мощным продуцентом эстераз (ферментов, катализирующих гидролитическое расщепление сложных эфиров на спирты при участии молекул воды). При этом в результате анализа отмечено отсутствует *Aspergillus terreus* на образцах, на которых выявлен *Trichoderma viride*.

Далее были исследованы показатели прочности и массосодержания образцов после выдерживания в биологической среде: изменения массы и механических свойств.

На рисунке 6.1 представлены показатели изменения массосодержания, коэффициентов стойкости по прочности при изгибе и на сжатие составов.



б)



в)

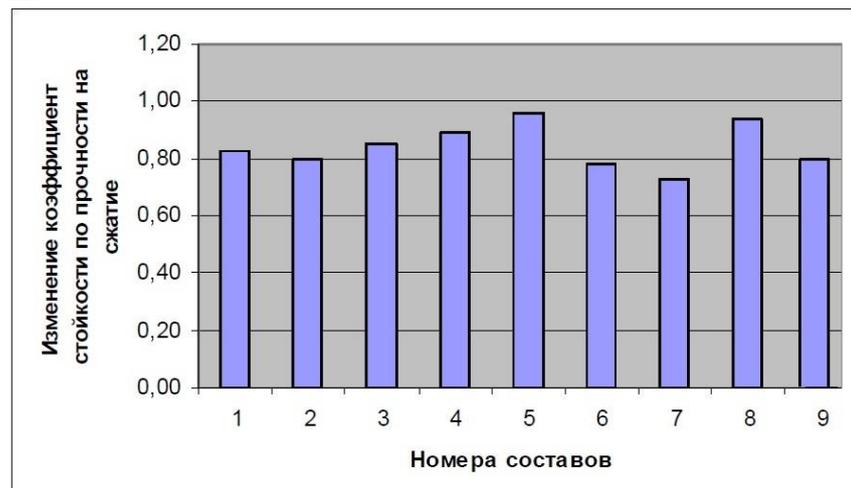


Рисунок 6.1 – Изменение массосодержания (а), коэффициента стойкости по прочности при изгибе (б) и на сжатие (в) составов, выдержанных в биологической среде

Результаты испытаний свидетельствуют о том, что воздействие биологически агрессивных сред снижает прочность всех составов на сжатие, коэффициент стойкости по прочности при изгибе у всех составов также меньше 1. Максимальную стойкость при испытаниях на изгиб показали составы №5, №6, №8, при этом составы №5 и № 8 также стали наиболее стойкими по показателю прочности при сжатии. Наибольшее снижение прочностных показателей показали составы №1, №2 и №7.

Полученные данные показывают грибостойкость композитов на полиэфиракрилатном связующем марки МГФ-9, однако при загрязнении их поверхности они подвержены биокоррозии. Соответственно, в таких условиях могут требовать дополнительной защиты от биodeградации.

## **6.2 Исследование обрастаемости полиэфиракрилатных композитов микроорганизмами при выдерживании в условиях Черноморского побережья**

Строительные материалы в воздушной среде на открытых площадках, а также в некоторых зданиях и сооружениях наряду с физическими и химическими воздействиями подвергаются интенсивным микробиологическим повреждениям. Живые организмы поселяются на поверхности бетона, если на этой поверхности есть органические вещества или в контакте с поверхностью находится среда (воздух, вода, жидкости), содержащая вещества, служащие пищей для микроорганизмов (органические вещества, сера и ее соединения, углеводороды и т.д.). Такие условия в большей мере характерны для зданий пищевых производств, животноводческих помещений, предприятий микробиологической промышленности и т.д. На строительные материалы и изделия микроорганизмы воздействуют не только с внутренней, но и с наружной стороны. Зачастую биологическое повреждение наружной поверхности конструкций зданий и сооружений связано с дефектами водоотводов, гидроизоляционных покрытий, скоплением пыли на элементах фасадов, повышенной концентрацией аммиачных, сернистых, углеродистых и других соединений в окружающей среде [18,47,49,193,194,202].

Микроорганизмы в процессе жизнедеятельности на поверхности или на некоторой глубине в теле материала конструкции (бетона и т.д.) выделяют продукты метаболизма. Как правило, именно продукты метаболизма вызывают повреждение бетонов и других материалов неорганической природы. Материалы же на основе древесины, а также некоторых видов пластмасс, лакокрасочных и других органических строительных материалов наряду с повреждениями от метаболитов могут быть использованы микроорганизмами в цикле жизнедеятельности в качестве источника энергии – пищи.

Способом предотвращения появления коррозии, вызванной биологическим фактором, являются придание биоцидности материалу, из которого изготовлена конструкция и покрытие поверхности антикоррозионным защитным составом. Постепенно расширяется использование в строительстве композитов на основе различных полимерных смол. Их применение более эффективно относительно использования традиционных материалов (цементных, известковых, гипсовых и других бетонами) при эксплуатации в условиях воздействия агрессивных факторов: физических, химических, биологических [165]. Полимерные материалы применяются как для изготовления конструкционных материалов, так и для нанесения покрытий по строительным конструкциям и технологического оборудования. В первом случае находят применение полимербетоны, стекло- и углепластики, во втором – лакокрасочные материалы. Главная составная часть этих материалов – синтетические связующие, которые после отверждения образуют тонкую сплошную прочную пленку или скрепляет в общий монолит заполнители различного типа (гранулы, волокна, и др.). В качестве синтетических связующих используют эпоксидные, фурановые, полиэфирные и другие смолы. Данные связующие отверждаются при нагревании, но наиболее часто под действием различных отвердителей. Компонентами композиций также являются пластификаторы и наполнители. [49]

Оценка грибостойкости полимерных материалов и их компонентов в лабораторных условиях проводится по ГОСТ 9.049-91 и 9.050-75. При этом стоит отметить, что исследования в рамках лаборатории не учитывают влияние на

образцы климатических факторов и установить взаимосвязь протекания процессов биоповреждений со старением полимеров при климатическом воздействии. Например, под воздействием климатических факторов происходит изменение состава и структуры на поверхности полимерных материалов, в связи с чем изменяется видовой состав микофлоры, заселяющих их поверхность и участвующие в деструктивных процессах [165].

Таким образом определение разнообразия микроорганизмов, заселяющихся на поверхности композитов, является одной из важных задач при определении причин начала процесса биодеструкции полимеров. Зная видовой состав биодеструкторов представляется в дальнейшем возможным выявление типа выделяемых ими неорганических и органических кислот, правильный выбор биоцидных присадок и их минимальной фунгицидной концентрации [49].

Целью настоящих исследований являлось изучение изменений видового богатства микофлоры, выделенной с полиэфиракрилатных полимерных композитов в зависимости от их состава и условий испытаний (влажный морской климат, солнечная радиация, морская вода). Рассматривались композиции на основе полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9, отверждаемой системой, состоящей из инициатора отверждения пероксид циклогексанона (ПЦОН-2) и ускорителя отверждения октоат кобальта (ОК-1). Также были испытаны образцы, наполненные кварцевым песком фракций 0,16–0,315 мм и 0,315–0,63 мм, состав отверждающей системы в них не изменялся

Составы с различным содержанием отверждающей системы, полученные по матрице планирования (план Коно), приведены в главе 4.

Образцы пятикратной повторности выдерживали на Черноморском побережье Краснодарского края на открытой площадке, под навесом, а также в морской воде. По истечении 12 месяцев в лабораторных условиях проводилась идентификация до вида микромицетов, контаминирующих вышеуказанные образцы. Идентификация микромицетов проводилась на основании их морфолого-культуральных особенностей, используя определители: К.Б. Рейпер, С.А. Том (Raper, Thorn, 1949); К.Б. Рейпер, Д.И. Феннел (Raper, Fennell, 1965); Н.М. Пидопличко (1971);

М.А. Литвинов (1967); А.А. Милько (1974); Т.С. Кириленко (1977); К. Донш, В. Гаме (Donch, Gams, 1980); А.Ю. Лугаускас, А.И. Микульскене, Д.Ю. Шляужене (1987); В.И. Билай, Э.З. Коваль (1988).

Результаты исследований видового состава микромицетов, контаминирующих различные рецептуры полимерных композитов, находящихся длительное время в климатических условиях Черноморского побережья, представлены в таблицах 6.2–6.4.

В таблице 6.2 приведен состав микофлоры, выделенной с образцов, выдержанных на открытой площадке у Черного моря. В этом случае на полимерные образцы разрушающее воздействие оказывает солнечная радиация, солевой туман и повышенная влажность.

Согласно таблице 6.2 с образцов полимерных композитов было выделено 14 видов микромицетов, относящихся к классу гифомицетов (сем. Moniliaceae (р.р. *Aspergillus* – 7; *Penicillium* – 3, *Gliocladium* – 2); Dematiaceae (р.р. *Cladosporium* – 2 вида)), и 1 вид к классу аскомицеты (р. *Chaetomium*). Результаты исследований показали преобладание среди контаминантов данной композиции грибов р. *Aspergillus*, р. *Penicillium* и р. *Gliocladium*.

В таблицах 6.3 и 6.4 приведен состав микофлоры, идентифицированный на поверхности образцов после экспонирования под навесом на побережье и после старения в морской воде соответственно. Установлен одинаковый состав микофлоры на поверхности этих образцов, что определено сходными условиями высокой влажности для данных условия. Грибы могут вести жизнедеятельность как на открытом воздухе, так и при его отсутствии. Отметим почти полное отсутствие солнечной радиации в этих условиях экспонирования. Всего выявили 16 видов гифомицетов, которые относятся к семействам Moniliaceae (р.р. *Aspergillus* – 7; *Penicillium* – 1, *Gliocladium* – 3), Dematiaceae (р.р. *Cladosporium* – 2; *Alternaria* – 1), Tuberculariaceae (р. *Fusarium* – 1), Sclerotiniaceae (р. *Botryosporium*) и один вид аскомицетов (р. *Chaetomium*).

Таблица 6.2 – Результаты испытаний

№ состава композигов	Видовой состав микроорганизмов на образцах, выдержанных в течение 12 месяцев на открытой площадке Черноморского побережья
1.	<b>Aspergillus oryzae, Aspergillus candidus,</b> Aspergillus niger, Aspergillus sydowi, Penicillium tardum, Cladosporium elatum, Cladosporium macrocarpum
2.	Aspergillus ustus, <b>Aspergillus oryzae,</b> Aspergillus candidus, <b>Aspergillus niger,</b> Aspergillus sydowi, Aspergillus clavatus, Cladosporium elatum, Cladosporium macrocarpum, <b>Gliocladium roseum, Gliocladium catenulatum</b>
3.	<b>Aspergillus oryzae, Aspergillus candidus,</b> Penicillium canescens, <b>Gliocladium catenulatum</b>
4.	<b>Aspergillus oryzae,</b> Aspergillus clavatus, <b>Penicillium canescens, Gliocladium catenulatum,</b> Gliocladium roseum, Cladosporium macrocarpum
5.	Aspergillus ustus, Aspergillus terreus, <b>Gliocladium roseum</b> Cladosporium macrocarpum
6.	<b>Aspergillus oryzae, Aspyrgillus candidus, Aspergillus niger,</b> Aspergillus ustus, Aspergillus clavatus, Penicillium urticae, Cladosporium macrocarpum, <b>Gliocladium catenulatum,</b> Gliocladium roseum,
7.	<b>Aspergillus candidus, Aspergillus niger, Aspergillus oryzae,</b> Penicillium tardum, Cladosporium elatum, Cladosporium macrocarpum, <b>Gliocladium catenulatum, Gliocladium roseum</b>
8.	<b>Aspergillus oryzae,</b> Penicillium urticae, <b>Gliocladium catenulatum,</b> Cladosporium macrocarpum, Chaetomium dolichotrichum
9.	<b>Aspergillus oryzae,</b> Penicillium urticae, <b>Gliocladium catenulatum,</b> Cladosporium macrocarpum, Chaetomium dolichotrichum

Таблица 6.3 – Результаты испытаний

№ состава композитов	Видовой состав микроорганизмов на образцах, выдержанных в течение 12 месяцев под навесом на Черноморском побережье
1.	<b>Aspergillus oryzae</b> , <i>Alternaria brassicae</i> , <b>Chaetomium dolichotrichum</b> , <i>Cladosporium elatum</i>
2.	<i>Aspergillus terreus</i> , <i>Aspergillus clavatus</i> , <b>Aspergillus oryzae</b> , <i>Cladosporium elatum</i> , <b>Gliocladium roseum</b> , <b>Gliocladium catenulatum</b>
3.	<b>Aspergillus oryzae</b> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Penicillium claviforme</i> , <i>Botryosporium longibrachiatum</i>
4.	<b>Aspergillus niger</b> , <i>Aspergillus clavatus</i> , <b>Aspergillus ustus</b> , <i>Alternaria brassicae</i> , <b>Gliocladium catenulatum</b> , <i>Cladosporium macrocarpum</i>
5.	<b>Gliocladium catenulatum</b> , <i>Cladosporium macrocarpum</i>
6.	<b>Aspergillus ustus</b> , <i>Aspergillus candidus</i> , , <b>Gliocladium catenulatum</b> , <i>Gliocladium roseum</i>
7.	<i>Aspergillus sydowi</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <b>Fusarium sambucinum</b> , <b>Gliocladium catenulatum</b> , <b>Gliocladium roseum</b>
8.	<b>Aspergillus niger</b> , <b>Fusarium sambucinum</b> , <b>Gliocladium catenulatum</b> , <b>Gliocladium roseum</b>
9.	<b>Aspergillus niger</b> , <b>Fusarium sambucinum</b> , <b>Gliocladium catenulatum</b> , <b>Gliocladium roseum</b>

Результаты исследований показали преобладание среди контаминантов данной композиции грибов р. *Aspergillus* и р. *Gliocladium*. Это, по-видимому, связано с тем, что микромицеты р. *Aspergillus*, имея мощный метаболический аппарат, могут активно разрушать широкий круг полимерных материалов различного химического состава, в т. ч. и углеводороды. На поверхности образцов исчезли такие виды грибов как *Penicilum tardum*, *Penicilum urticae* и *Penicilum canescens*. По сравнению с образцами, выдержанными на открытой площадке, появились новые виды *Alternaria brassicae*, *Botryosporium longibrachiatum*, *Fusarium sambucinum*, *Penicillium claviforme*, *Gliocladium roseum*. Сохранилась тенденция к меньшему количеству видов микроорганизмов на составе №5.

Таблица 6.4 – Результаты испытаний

№ состава КОМПОЗИТОВ	Видовой состав микроорганизмов на образцах, выдержанных 12 месяцев в морской воде
1.	<b>Aspergillus oryzae</b> , <i>Alternaria brassicae</i> , <b>Chaetomium dolichotrichum</b> , <i>Cladosporium elatum</i>
2.	<i>Aspergillus terreus</i> , <i>Aspergillus clavatus</i> , <b>Aspergillus oryzae</b> , <i>Cladosporium elatum</i> , <b>Gliocladium roseum</b> , <b>Gliocladium catenulatum</b>
3.	<b>Aspergillus oryzae</b> , <i>Aspergillus ustus</i> , <i>Penicillium claviforme</i> , <i>Botryosporium longibrachiatum</i>
4.	<b>Aspergillus niger</b> , <i>Aspergillus clavatus</i> , <b>Aspergillus ustus</b> , <i>Alternaria brassicae</i> , <b>Gliocladium catenulatum</b> , <i>Cladosporium macrocarpum</i>
5.	<b>Gliocladium catenulatum</b> , <i>Cladosporium macrocarpum</i>
6.	<b>Aspergillus ustus</b> , <i>Aspergillus candidus</i> , , <b>Gliocladium catenulatum</b> , <i>Gliocladium roseum</i>
7.	<i>Aspergillus sydowi</i> , <i>Aspergillus oryzae</i> , <b>Fusarium sambucinum</b> , <b>Gliocladium catenulatum</b> , <b>Gliocladium roseum</b>
8.	<b>Aspergillus niger</b> , <b>Fusarium sambucinum</b> , <b>Gliocladium catenulatum</b> , <b>Gliocladium roseum</b>
9.	<b>Aspergillus oryzae</b> , <i>Penicillium urticae</i> , <b>Gliocladium catenulatum</b> , <i>Cladosporium macrocarpum</i> , <i>Chaetomium dolichotrichum</i>

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 р. *Aspergillus*. 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*. Это подтверждается исследованиями прочностных показателей данных составов [13], где состав №5 показал максимальную прочность на сжатие.

Выявлено, что видовой состав микромицетов при экспозиции образцов полиэфиракрилатных композиций в морской воды и под навес на побережье идентичен. Другой видовой состав видов микофлоры получен при экспозиции на открытой площадке побережья. Идентифицированы р.р. *Penicillium tardum* и *Penicillium canescens*.

По результатам натурных климатических испытаний выявлен состав с наименьшим заселением микофлорой на всех площадках – состав №5.

Незаполненные составы полимерных материалов используются в качестве основы для создания лакокрасочных материалов, а наполненные – при получении антикоррозионных утолщенных покрытий. Последние изготавливаются с применением различных наполнителей, что снижает расход полимерного связующего и повышает износостойкость композиционного материала.

Результаты испытаний наполненных кварцевым порошком образцов приведены в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Результаты испытаний

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

№ состава	Условия испытаний	Видовой состав микрофлоры
фракции 0,316–0,63	Под навесом	<b>Aspergillus ustus, Chaetomium dolichotrichum, Penicillium canescens, Gliocladium catenulatum</b>
	В морской воде	<b>Aspergillus ustus, Chaetomium dolichotrichum, Penicillium canescens, Gliocladium catenulatum</b>

При анализе результатов исследований видно, что количество видов микроорганизмов, выделенных с поверхности испытываемых составов наполненных композитов, растет при увеличении крупности наполнителя (использование кварцевого порошка песка фракции 0,315–0,63 мм вместо фракции 0,16–0,315 мм). Такая закономерность выявлена при всех условиях экспонирования.

### **6.3 Исследование стойкости полиэфиракрилатных композитов при выдерживании в условиях Черноморского побережья**

Вопрос увеличения жизненного цикла строительных изделий и конструкций, эксплуатируемых в агрессивных химических и биологических средах, а также в условиях повышенных механических нагрузок, является одним из наиболее актуальных при планировании как ремонтных, так и строительных работ.

Учитывая важность устранения воздействия агрессивного влияния среды, применяется целый ряд мер для снижения разрушающего воздействия на строительные конструкции. Это и оборудования помещений эффективными системами вентиляции для снижения концентрации газов, и использование конструкций с формой наружной поверхности, исключающей скопление агрессивных сред, выполняется разуклонка покрытий полов и устраиваются трапы для отвода технологических загрязнений. Другим путем борьбы с указанной проблемой стала разработка строительных конструкций, изготавливаемых из стойких к агрессивным средам материалов. Используются полимербетоны, находят

применение стеклопластики и углепластики, наносятся полимерные защитных покрытий на основе различных смол по металлоконструкциям, железобетону и др.. Их использование более эффективно в сравнении с цементными, жидкостекольными бетонами и другими традиционными материалами при эксплуатации в условиях агрессивных сред.

Следует заметить, что несмотря на широкое применение новых материалов и не прекращающиеся исследования по изучению защиты от действия агрессивных сред, данная тема ещё очень далека от полного освещения [52,191].

Важным этапом изучения причин деструктивных процессов является исследование стойкости полимерных композитов, изготовление которых происходит при разном соотношении отверждающих компонентов и содержании и granulometрии наполнителей [52].

Данные исследования ставили перед собой задачу изучения влияния состава композитов и условий их эксплуатации (влажный морской климат, морская вода, солнечная радиация) на их прочность и деформативные свойства. Во время проведения исследовательских работ были применены математические методы, в частности — матрица планирования по плану Коно [180].

В главе 4 настоящего исследования, приводятся описания линейки составов, с описанием их свойств, полученных в результате использования матрицы планирования (таблица 4.2). Образцы проходили натурные испытания в условиях открытой площадки, под навесом на побережье Черного моря и при погружении в морскую воду.

В таблице 6.6 приведены данные, полученные в результате проведенного эксперимента, как по массосодержанию образцов, модулю упругости, так и по их прочности на сжатие и изгиб после экспонирования. В результате статистической обработки получены математические закономерности влияния рецептурных факторов (количества отверждающих компонентов  $X_1$  и  $X_2$ ) на прочность образцов полиэфиракрилатных композитов при сжатии ( $Y_1$ ), изгибе ( $Y_2$ ), на их модуль упругости ( $Y_3$ ) и массосодержание ( $Y_4$ ).

Таблица 6.6 – Результаты испытаний

№ соста ва	Относительные показатели образцов, выдержанных на открытой площадке				Относительные показатели образцов, выдержанных под навесом				Относительные показатели образцов, выдержанных в морской воде			
	R <sub>сж</sub>	R <sub>нег</sub>	E	Массос одрержа ние	R <sub>сж</sub>	R <sub>нег</sub>	E	Массос одрержа ние	R <sub>сж</sub>	R <sub>нег</sub>	E	Массос одрержа ние
1	0,871	0,829	0,977	0,728	0,821	0,813	0,957	1,017	0,885	0,852	0,969	0,719
2	0,882	0,825	0,985	0,724	0,819	0,801	0,958	0,890	0,891	0,866	0,955	0,653
3	0,864	0,826	0,984	0,648	0,854	0,817	0,974	0,922	0,893	0,860	0,958	0,717
4	0,942	0,812	0,976	0,604	0,875	0,834	0,950	0,911	0,912	0,870	0,976	0,609
5	0,954	0,840	0,980	0,611	0,874	0,851	0,969	0,866	0,923	0,907	0,978	0,564
6	0,943	0,850	0,965	0,604	0,89	0,859	0,980	0,901	0,904	0,912	0,975	0,587
7	0,881	0,817	0,963	0,658	0,881	0,824	0,971	0,943	0,897	0,865	0,974	0,633
8	0,861	0,823	0,975	0,664	0,864	0,843	0,964	0,926	0,899	0,863	0,949	0,645
9	0,844	0,819	0,981	0,718	0,856	0,849	0,966	0,945	0,881	0,871	0,965	0,701

Коэффициенты полученных математических моделей показаны в таблице 6.7. Адекватность моделей проверена с использованием общепринятой методики [180].

Таблица 6.7 – Значение коэффициентов математических моделей

Условия испытаний	Относительные показатели стойкости композитов по матрице планирования	Значения коэффициентов							
		$b_0$	$B_1$	$B_2$	$B_{12}$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{112}$	$B_{122}$
На открытой площадке	$R_{сж} \quad Y_1$	0.611	0	-0.03	0.035	-0.006	0.084	0.03	-0.005
	$R_{изг} \quad Y_2$	0.954	0	-0.0116	-0.008	-0.009	-0.08	0.008	-0.011
	$E \quad Y_3$	0.84	0.019	-0.001	0.001	-0.004	-0.011	-0.004	-0.019
	Массо-содержания $Y_4$	0.981	0.005	0	0.002	-0.006	-0.004	-0.005	-0.003
Под навесом	$R_{сж} \quad Y_1$	0.954	0	-0.011	-0.008	0	-0.08	0.008	-0.011
	$R_{изг} \quad Y_2$	0.84	0.019	-0.001	0.001	-0.004	-0.011	-0.004	-0.019
	$E \quad Y_3$	0.847	0.013	0.021	0.005	0.001	-0.023	-0.01	-0.005
	Массо-содержания $Y_4$	0.965	0.015	0.003	-0.006	0.003	-0.001	-0.002	-0.012
В морской воде	$R_{сж} \quad Y_1$	0.56	-0.011	-0.004	0.017	0.04	0.091	-0.021	-0.027
	$R_{изг} \quad Y_2$	0.919	-0.004	-0.004	-0.006	-0.009	-0.022	-0.004	0.002
	$E \quad Y_3$	0.899	0.021	-0.002	-0.001	-0.006	-0.032	0.008	-0.018
	Массо-содержания $Y_4$	0.969	0	-0.003	0.001	0.011	-0.013	0.003	-0.005

По критерию Фишера с 95 % доверительной вероятностью результаты эксперимента показали соответствие опытных и расчетных данных, виды моделей приемлемы для дальнейшей графической интерпретации двухмерных сечений отклика. Графические зависимости в изолиниях исследуемых показателей приведены на рисунках 6.2–6.3.

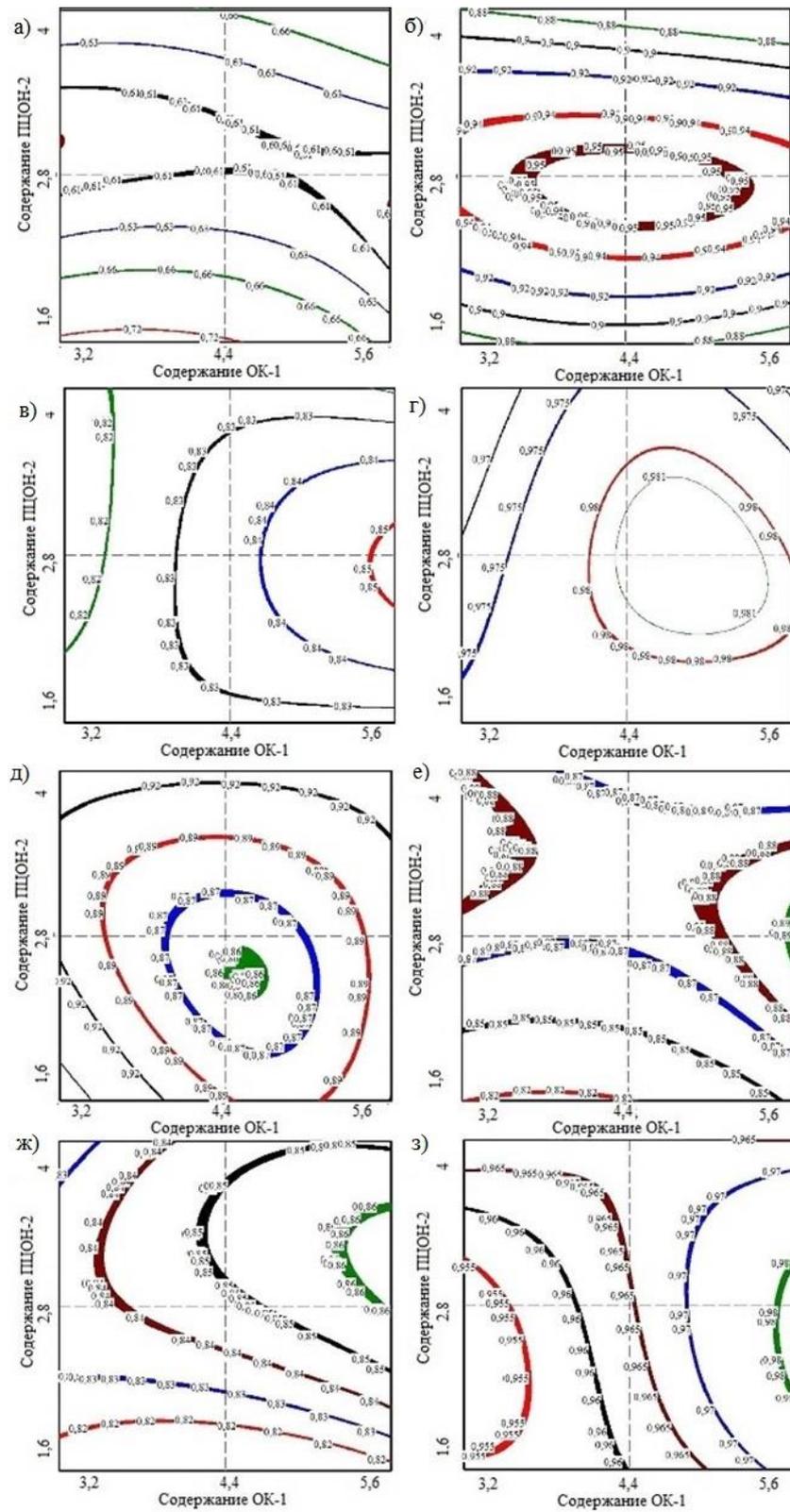


Рисунок 6.2 – Зависимости изменения показателей полиэфиракрилатных композитов, выдержанных на открытой площадке (массо содержания (а), коэффициента стойкости при сжатии (б), изгибе (в) и модуля упругости (г)) и под навесом (массо содержания (д), коэффициента стойкости при сжатии (е), изгибе (ж) и модуля упругости (з))

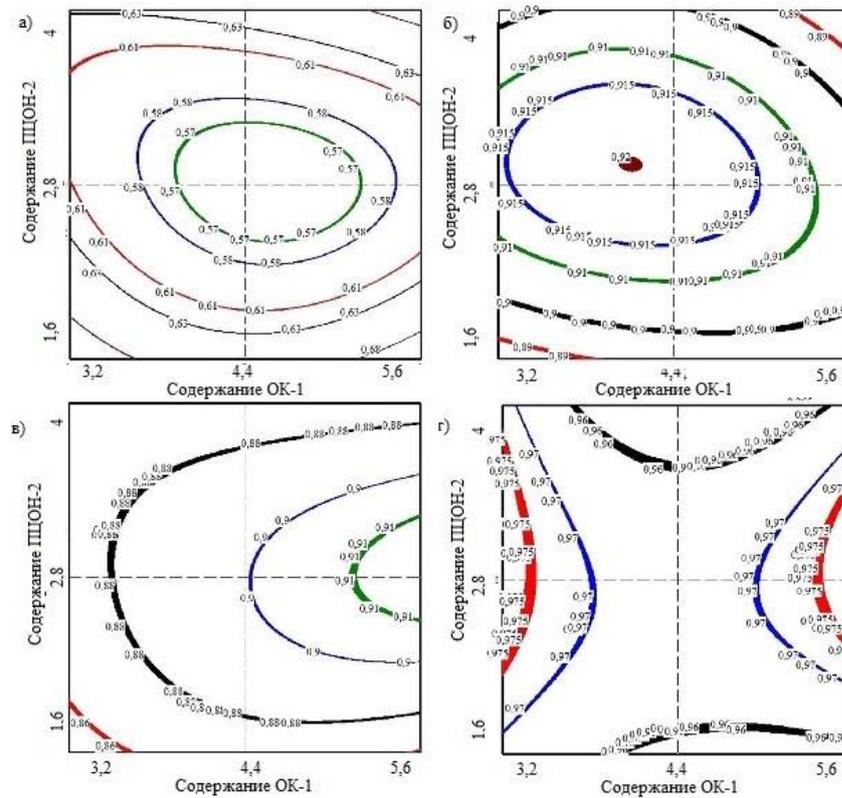


Рисунок 6.3 – Зависимости изменения массосодержания (а), коэффициента стойкости при сжатии (б), изгибе (в) и модуля упругости (г) полиэфиракрилатных композитов, выдержанных в морской воде

Из графических зависимостей можно сделать вывод о незначительном снижении прочностных показателей полиэфиракрилатных композитов в пределах 15%, что говорит о достаточно высоком сопротивлении полиэфиракрилатных композитов влиянию повышенной влажности побережья, солевому туману, солнечной радиации, вымыванию и выветриванию, а также воздействию микофлоры. Полученные результаты позволяют выделить составы композитов №5 и №6 как обладающие наибольшей стойкостью к условиям проведенных климатических испытаний. В них содержится одинаковое содержание отвердителя ПЦОН-2 – 2,8 мас.ч. на 100 мас.ч. смолы. Сравнение данных результатов с результатами идентификации микроорганизмов, выделенных с поверхности этих же образцов после климатических испытаний, обнаружена корреляция в части выявления наименьшего числа видов микофлоры на образцах состава №5 [193].

#### **6.4 Исследование стойкости полиэфиракрилатных композитов на основе полиэфиракрилатной смолы в модельных средах мицелиальных грибов и бактерий**

Композиты на основе полимерных связующих находят широкое применение при строительстве и ремонте на предприятиях, технологический процесс на которых связан с воздействием на конструкции зданий и сооружений агрессивных сред (предприятия микробиологической промышленности, мясо-молочные комбинаты и т.д.). Преимуществом этих композитов является достаточно высокая стойкость к этим агрессивным средам [53].

В процессе эксплуатации вышеуказанные материалы могут подвергаться воздействию различных негативных факторов химической, физической и биологической природы. На долю микроорганизмов приходится около 80 % от всех видов биоповреждений. Разрушение композитов на основе полимерных связующих, в том числе и полиэфиракрилатных смол (ПЭАС), происходит в результате того, что микроорганизмы способны использовать их в качестве источника питания. Разрушение материала происходит также в результате воздействия агрессивных продуктов жизнедеятельности, выделяемых микроорганизмами в процессе их роста на материалах: это главным образом органические и неорганические кислоты, аммиак. Воздействие агрессивных метаболитов (биологических агрессивных сред), микроорганизмов, может происходить не только в процессе непосредственной утилизации ими материалов, но и опосредованно за счет внешних загрязнений и биоразрушений других рядом находящихся не биостойких материалов. В связи с этим весьма перспективным для прогнозирования и ранней диагностики процессов биоповреждений строительных материалов является проведение исследований с использованием различных модельных сред, имитирующих процесс их биоповреждений. Для микроскопических грибов это органические кислоты, для аэробных бактерий (тионовые, нитрифицирующие) – неорганические кислоты. Следует отметить, что

в последнее время в качестве агрессивных метаболитов мицелиальных грибов рассматриваются активные формы кислорода, в частности пероксид водорода, а бактерий – аммиак [53]. В связи с этим целью настоящих исследований в рамках данной работы являлось изучение изменений физико-механических свойств полиэфиракрилатных композитов в зависимости от состава агрессивных модельных сред.

Составы сред метаболитов мицелиальных грибов и бактерий, принятые для испытаний приведены в таблице 6.8.

Таблица 6.8 – Составы модельных сред мицелиальных грибов и бактерий

№ опыта	Матрица планирования			Среда мицелиальных грибов			Среда бактерий		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	лимонная кислота, %	щавелевая кислота, %	перекись водорода, %	Серная кислота, %	азотная кислота, %	аммиак, %
1	0	+1	+1	2,5	5	5	1	2	2
2	+1	0	+1	5	2,5	5	2	1	2
3	-1	0	+1	0	2,5	5	0	1	2
4	0	-1	+1	2,5	0	5	1	0	2
5	+1	+1	0	5	5	2,5	2	2	1
6	-1	+1	0	0	5	2,5	0	2	1
7	0	0	0	2,5	2,5	2,5	1	1	1
8	+1	-1	0	5	0	2,5	2	0	1
9	-1	-1	0	0	0	2,5	0	0	1
10	0	+1	-1	2,5	5	0	1	2	0
11	+1	0	-1	5	2,5	0	2	1	0
12	-1	0	-1	0	2,5	0	0	1	0
13	0	-1	-1	2,5	0	0	1	0	0

Рассматривались композиции на основе полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9, отверждаемой инициатором твердения пероксидом циклогексанона (ПЦОН-2) и ускорителем твердения октоатом кобальта (ОК-1). Состав отверждающей системы был оптимизирован нами ранее (результаты приведены в главе 4) по критерию прочности и состоял из 4,6 мас.ч. ОК-1 и 2 мас.ч. ПЦОН-2 на 100 мас.ч. смолы марки МГФ-9.

В модельных средах мицелиальных грибов и бактерий выдерживали образцы 5 кратной повторяемости.

Полученные результаты изменения массосодержания, прочности при сжатии и изгибе, модуля упругости образцов, выдержанных в модельной среде мицелиальных грибов, приведены в таблице 6.9.

Таблица 6.9 – Результаты испытаний

№	Изменение массо- содержания, %	Коэффициент стойкости		
		по прочности при сжатии	по прочности при изгибе	по модулю упругости
1	1,51	0,731	0,729	0,788
2	2,21	0,732	0,745	0,762
3	2,33	0,787	0,722	0,796
4	1,89	0,772	0,791	0,820
5	2,76	0,721	0,727	0,802
6	1,73	0,761	0,720	0,811
7	2,15	0,805	0,723	0,770
8	2,31	0,714	0,752	0,782
9	1,90	0,770	0,725	0,816
10	1,86	0,779	0,790	0,834
11	2,17	0,740	0,744	0,788
12	1,94	0,785	0,745	0,799
13	2,35	0,738	0,772	0,783

Статистическая обработка результатов эксперимента позволила получить зависимости изменения коэффициента стойкости по прочности при сжатии ( $R_{сж}$ ), при изгибе ( $R_{изг}$ ) и по модулю упругости ( $E$ ), а также изменения массосодержания ( $\Delta G$ ) полиэфиракрилатных композитов, выдержанных в модельной среде мицелиальных грибов, от состава модельной среды:

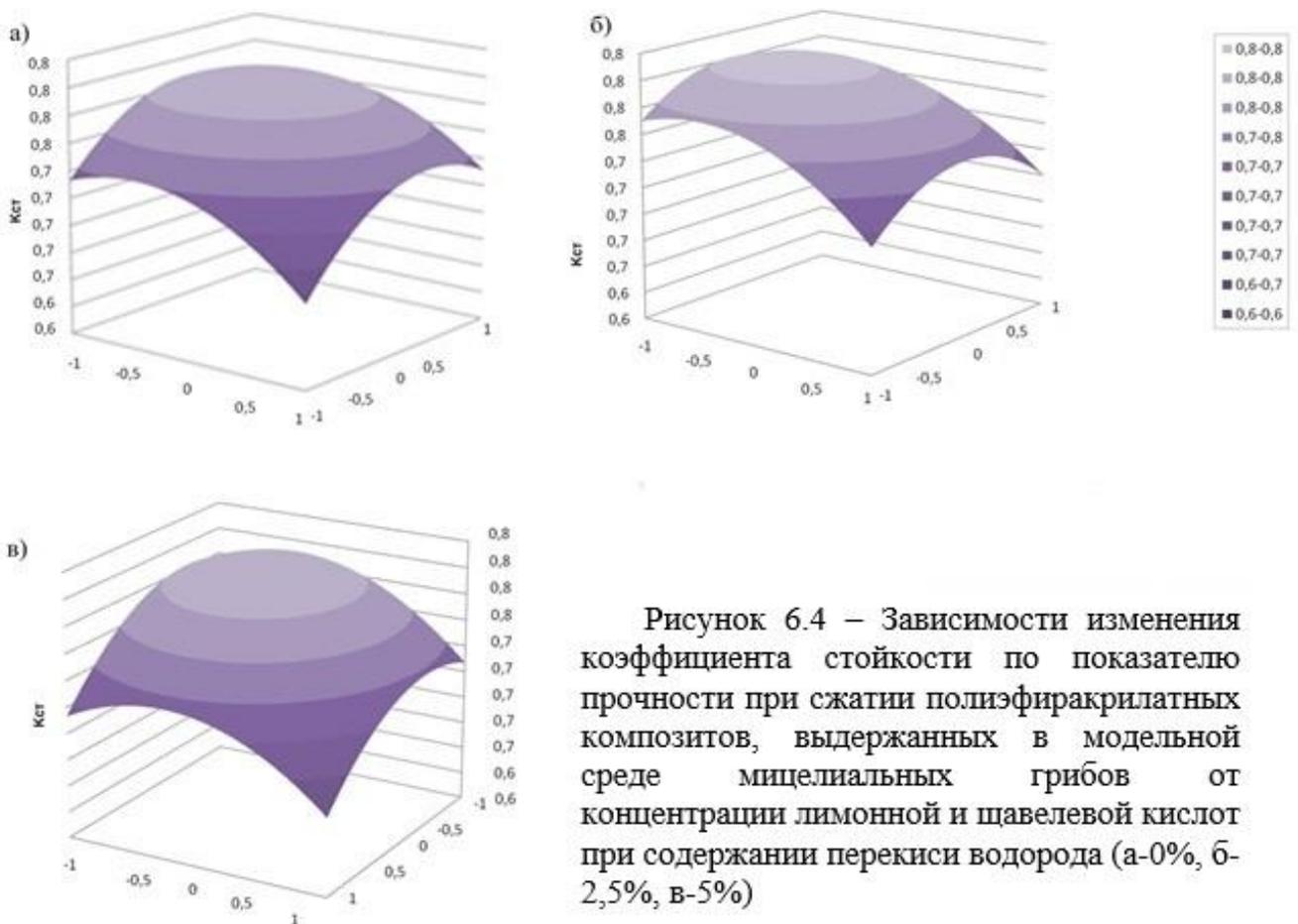
$$R_{сж}=0,805-0,025 \cdot X_1-0,002 \cdot X_3-0,029 \cdot X_1^2+0,004 \cdot X_1 \cdot X_2-0,003 \cdot X_1 \cdot X_3-0,035 \cdot X_2^2-0,021 \cdot X_2 \cdot X_3-0,015 \cdot X_3^2; \quad (6.1)$$

$$R_{изг}=0,723+0,007 \cdot X_1-0,009 \cdot X_2-0,008 \cdot X_3-0,012 \cdot X_1^2-0,005 \cdot X_1 \cdot X_2+0,006 \cdot X_1 \cdot X_3-0,02 \cdot X_2^2-0,02 \cdot X_2 \cdot X_3+0,028 \cdot X_3^2; \quad (6.2)$$

$$E=0,77-0,011 \cdot X_1+0,004 \cdot X_2-0,005 \cdot X_3+0,006 \cdot X_1^2+0,006 \cdot X_1 \cdot X_2-0,006 \cdot X_1 \cdot X_3+0,026 \cdot X_2^2-0,021 \cdot X_2 \cdot X_3+0,01 \cdot X_3^2; \quad (6.3)$$

$$\Delta G=2,15+0,02 \cdot X_1-0,079 \cdot X_2-0,054 \cdot X_3+0,141 \cdot X_1^2+0,155 \cdot X_1 \cdot X_2-0,091 \cdot X_1 \cdot X_3-0,117 \cdot X_2^2+0,032 \cdot X_2 \cdot X_3-0,131 \cdot X_3^2. \quad (6.4)$$

По уравнениям построены графические зависимости (рисунки 6.4–6.7).



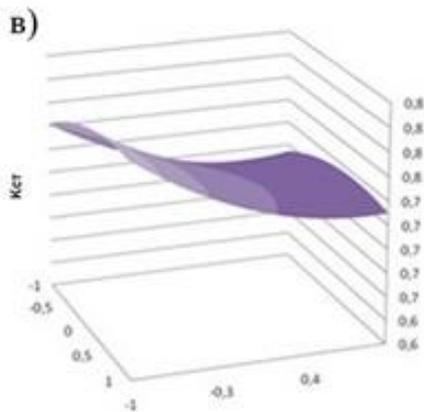
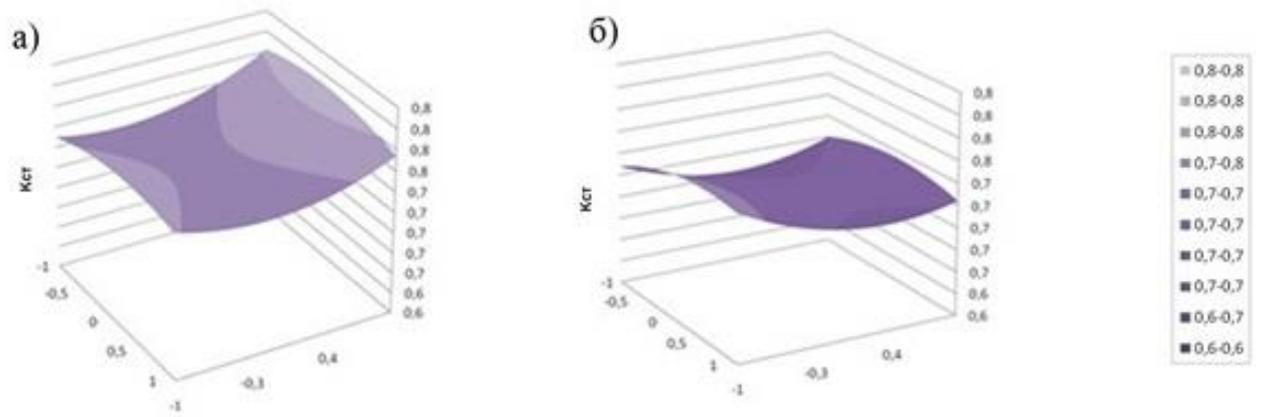


Рисунок 6.5 – Зависимости изменения коэффициента стойкости по показателю прочности при изгибе полиэфиракрилатных композитов, выдержанных в модельной среде мицелиальных грибов от концентрации лимонной и щавелевой кислот при содержании перекиси водорода (а-0%, б-2,5%, в-5%)

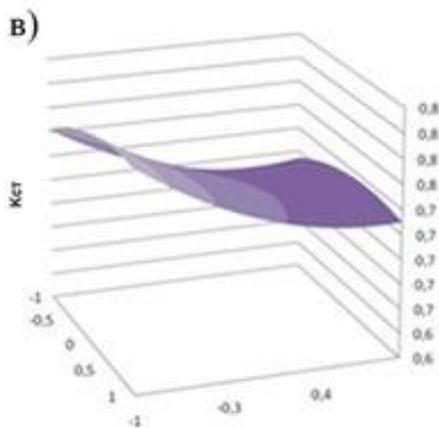
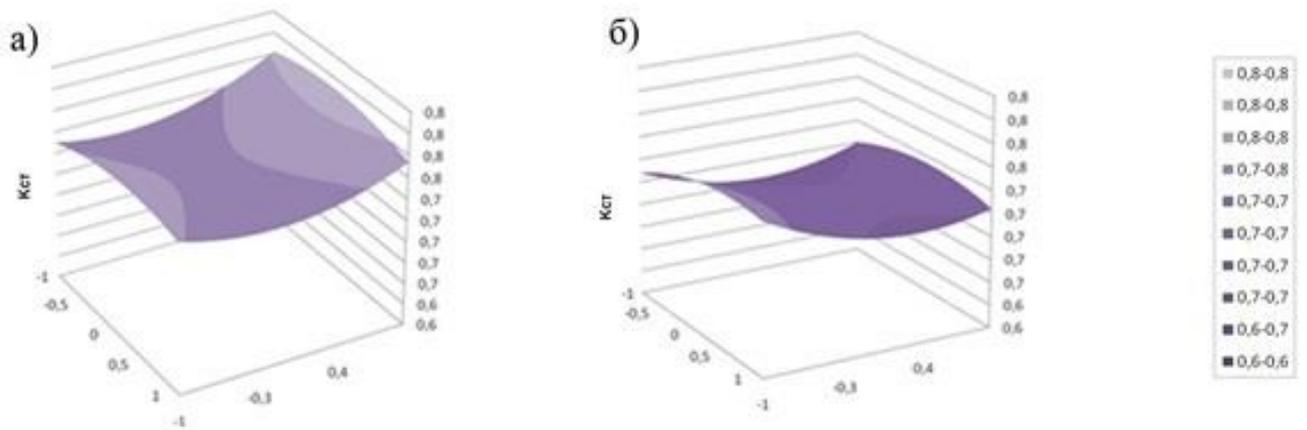
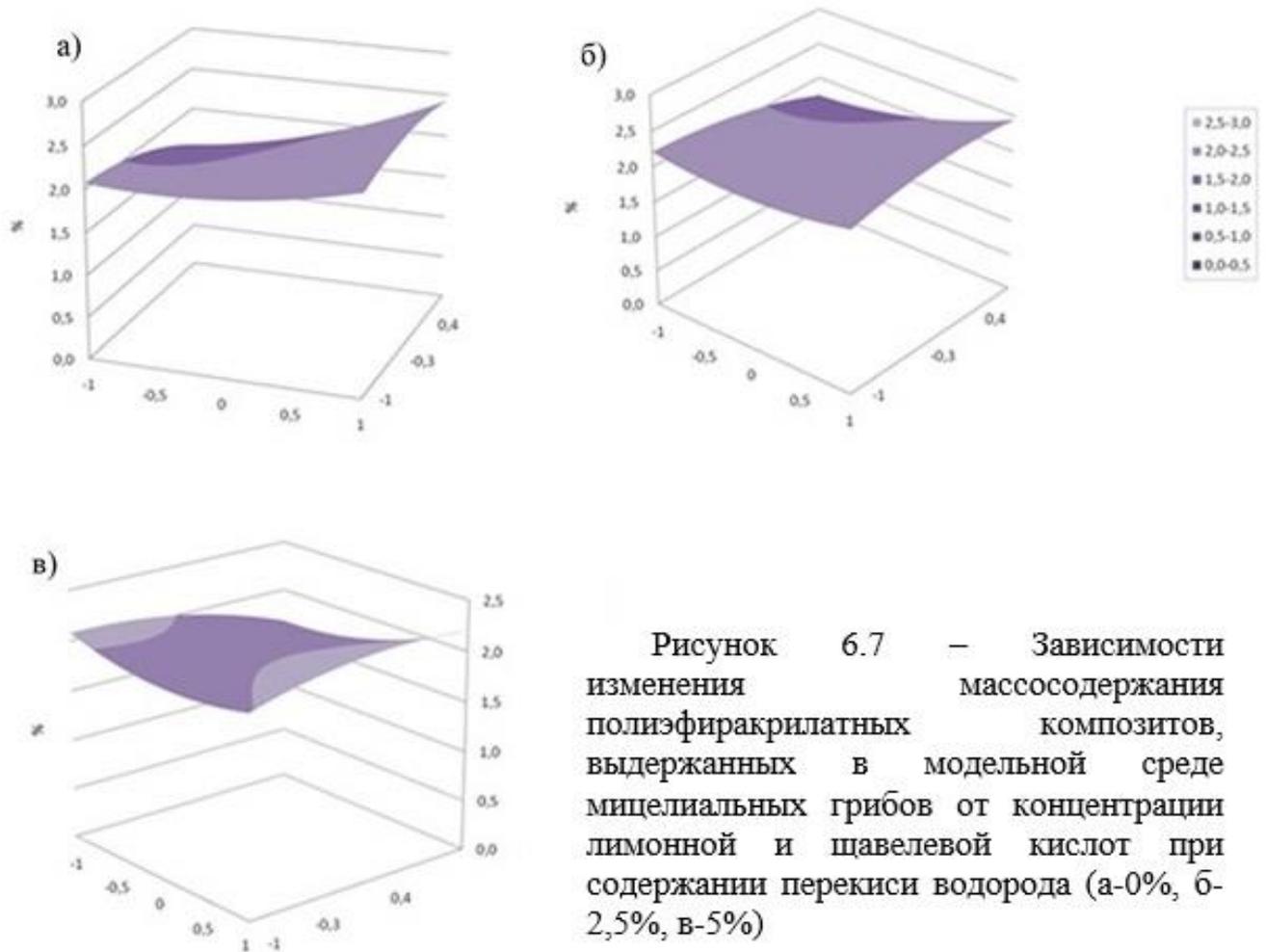


Рисунок 6.6 – Зависимости изменения коэффициента стойкости по показателю модуля упругости полиэфиракрилатных композитов, выдержанных в модельной среде мицелиальных грибов от концентрации лимонной и щавелевой кислот при содержании перекиси водорода (а-0%, б-2,5%, в-5%)



При анализе данных на рисунках 6.4–6.7 обнаружено, что прочностные свойства и массосодержание образцов изменились под воздействием продуктов жизнедеятельности грибов (водных растворов лимонной и щавелевой кислот, перекиси водорода).

Анализ показателей массосодержания выявил слабую зависимость от изменения концентраций лимонной кислоты, и практически такую же реакцию на изменения перекиси водорода, при этом значительный эффект зафиксирован при изменении массовых долей щавелевой кислоты.

Если обратить внимание на данные рисунке 6.6, обнаружатся особенности влияния различных концентраций компонентов модельных сред на стойкость композитов: наибольшее влияние на модуль упругости оказывает изменение концентрации лимонной кислоты при отсутствии перекиси водорода, с ростом содержания перекиси водорода наиболее сильное падение зафиксировано при наличии 3 %-го содержания щавелевой кислоты.

Изучая приведенные зависимости на рисунке 6.4, определяющие стойкость композитов при испытаниях на сжатие, обнаружено наиболее отрицательное влияние на полиэфиракрилатные композиты водных растворов с максимальной концентрацией лимонной или щавелевой кислот. Одновременное воздействие меньше влияет на стойкость.

На рисунке 6.5, отображающем зависимость характеристик прочности при воздействии изгибающих нагрузок, заметен негативный эффект воздействия роста содержания щавелевой кислоты при неизменной концентрации перекиси водорода (5%).

В таблицу 6.10 сведены зависимости изменению модуля упругости образцов, изменения массосодержания, прочности при сжатии и изгибе полиэфиракрилатных композитов от модельных бактериальных сред.

Статистическая обработка результатов эксперимента позволила получить зависимости изменения коэффициента стойкости по прочности при сжатии ( $R_{сж}$ ), при изгибе ( $R_{изг}$ ) и по модулю упругости ( $E$ ), а также изменения массосодержания ( $\Delta G$ ) полиэфиракрилатных композитов, выдержанных в модельной бактериальной среде, от состава модельной среды:

$$R_{сж}=0,844-0,01 \cdot X_1+0,007 \cdot X_2-0,004 \cdot X_3-0,015 \cdot X_1^2-0,004 \cdot X_1 \cdot X_2+0,004 \cdot X_1 \cdot X_3-0,019 \cdot X_2^2+0,021 \cdot X_2 \cdot X_3-0,026 \cdot X_3^2 \quad (6.5)$$

$$R_{изг}=0,754-0,002 \cdot X_1-0,009 \cdot X_2-0,022 \cdot X_3-0,005 \cdot X_1^2+0,028 \cdot X_1 \cdot X_2-0,023 \cdot X_1 \cdot X_3-0,04 \cdot X_2^2+0,001 \cdot X_2 \cdot X_3-0,008 \cdot X_3^2 \quad (6.6)$$

$$E=0,725-0,003 \cdot X_1+0,011 \cdot X_2-0,001 \cdot X_3+0,014 \cdot X_1^2+0,003 \cdot X_1 \cdot X_2-0,026 \cdot X_1 \cdot X_3-0,005 \cdot X_2^2-0,012 \cdot X_2 \cdot X_3+0,021 \cdot X_3^2 \quad (6.7)$$

$$\Delta G=2,27+0,15 \cdot X_1+0,078 \cdot X_2-0,033 \cdot X_3+0,017 \cdot X_1^2-0,04 \cdot X_1 \cdot X_2+0,025 \cdot X_1 \cdot X_3-0,102 \cdot X_2^2+0,14 \cdot X_2 \cdot X_3-0,183 \cdot X_3^2 \quad (6.8)$$

По уравнениям построены графические зависимости (рисунки 6.8–6.11).

Таблица 6.10 – Результаты испытаний

№	Изменение массосодержания, %	Коэффициент стойкости		
		по прочности при сжатии	по прочности при изгибе	по модулю упругости
1	2,15	0,828	0,718	0,736
2	2,24	0,809	0,695	0,735
3	1,91	0,785	0,744	0,794
4	1,75	0,771	0,724	0,734
5	2,4	0,828	0,757	0,743
6	2,16	0,806	0,707	0,742
7	2,27	0,844	0,754	0,725
8	2,29	0,820	0,728	0,720
9	1,89	0,785	0,790	0,731
10	1,94	0,786	0,759	0,772
11	2,25	0,813	0,786	0,778
12	2,02	0,808	0,742	0,732
13	2,10	0,812	0,770	0,721

Проведен анализ приведенных зависимостей, определяющих влияние на стойкость полиэфиракрилатных композитов водных растворов азотной и серной кислот, аммиака. Выявлены значительное влияние на свойства композитов концентрации водных растворов аммиака и кислот при выдерживании образцов в них.

По рисунку 6.11 отмечено значительно меньшее воздействие аммиака и серной кислоты. Показано снижение массосодержания при росте концентрации азотной кислоты, о чем свидетельствуют графические зависимости, которые характеризуют изменение массосодержания.

Влияние максимальных концентраций аммиака и серной кислоты на модуль упругости наиболее значительно среди результатов эксперимента.

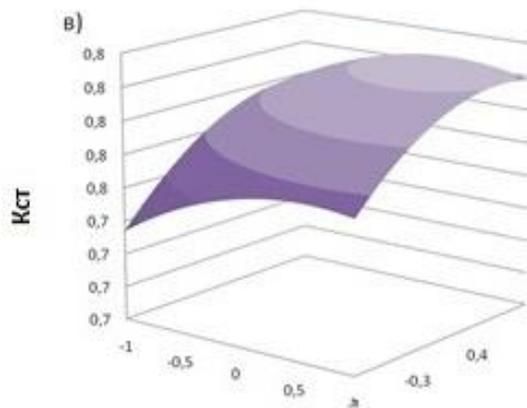
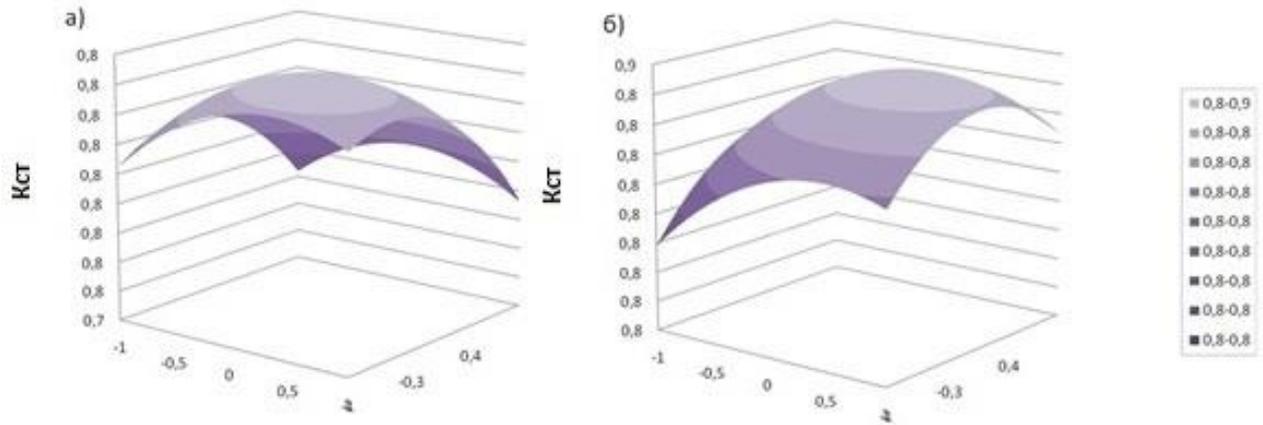


Рисунок 6.8 – Зависимости изменения коэффициента стойкости по показателю прочности при сжатии полиэфиракрилатных композитов, выдержанных в модельной среде бактерий от концентрации серной и азотной кислот при содержании аммиака (а-0%, б-1%, в-2%)

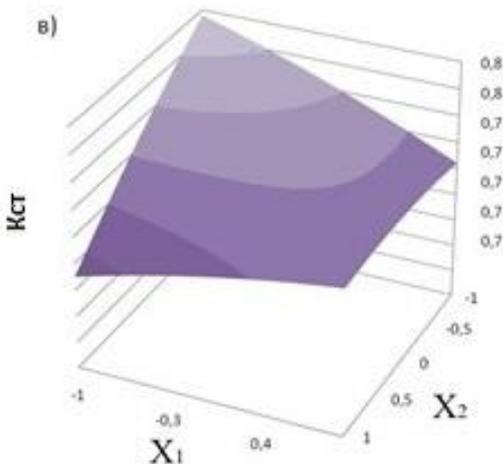
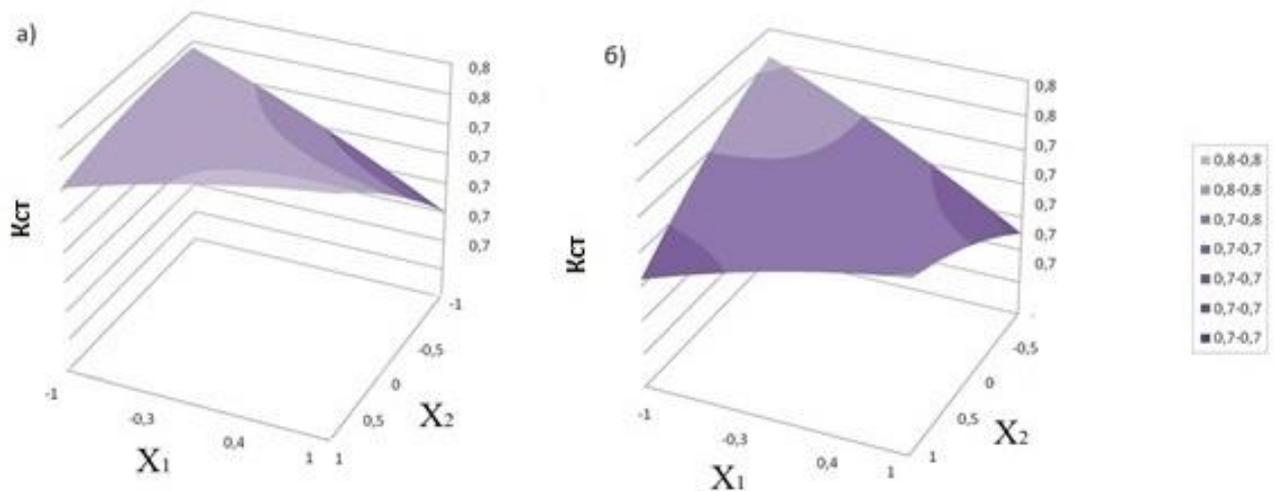


Рисунок 6.9 – Зависимости изменения коэффициента стойкости по показателю прочности при изгибе полиэфиракрилатных композитов, выдержанных в модельной среде бактерий от концентрации серной и азотной кислот при содержании аммиака (а-0%, б-1%, в-2%)

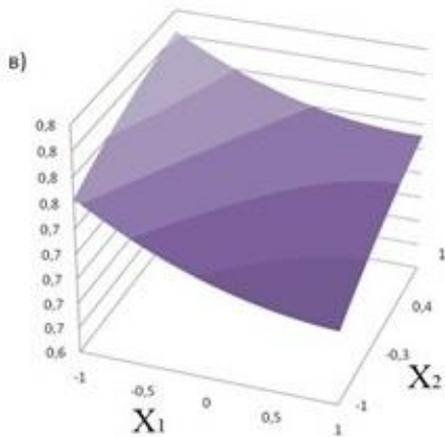
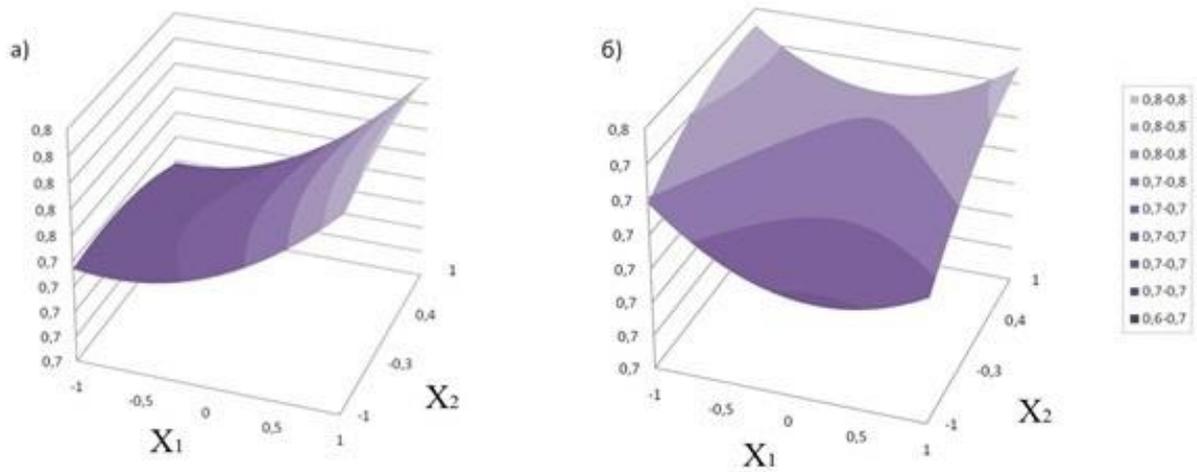


Рисунок 6.10 – Зависимости изменения по показателю модуля упругости полиэфиракрилатных композитов, выдержанных в модельной среде бактерий от концентрации серной азотной кислот при содержании аммиака 0%, б-1%, в-2%)

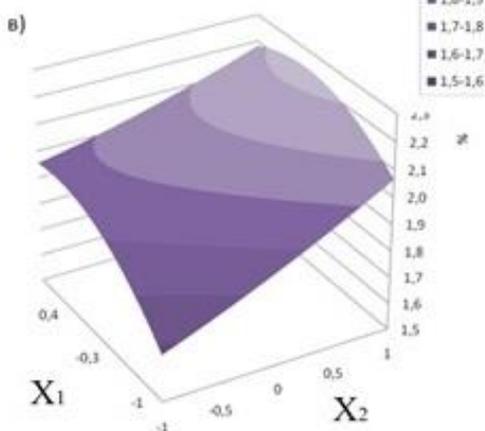
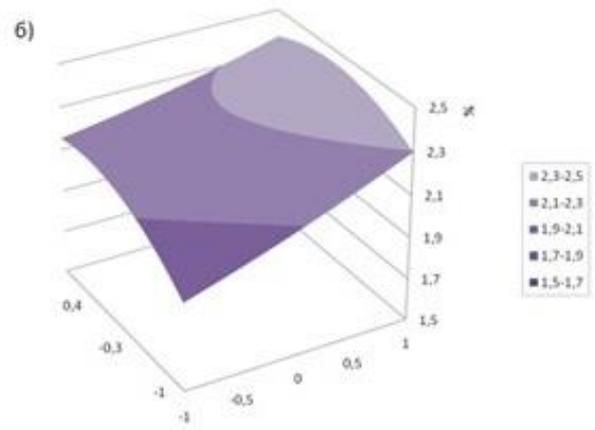
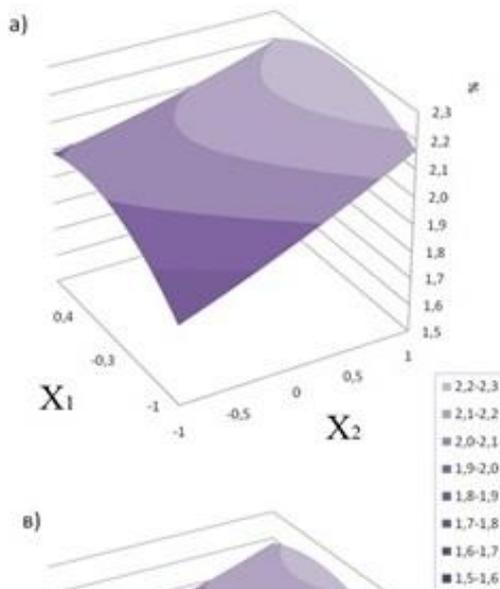


Рисунок 6.11 – Зависимости изменения массосодержания полиэфиракрилатных композитов, выдержанных в модельной среде бактерий от концентрации серной и азотной кислот при содержании аммиака (а-0%, б-1%, в-2%)

На основе анализа представленных на рисунке 6.8 графических зависимостей следует обратить внимание, что увеличение концентрации в водном растворе аммиака характеризуется наибольшим отрицательным влиянием на коэффициент стойкости с точки зрения показателя прочности при сжатии. Следует отметить меньшую выраженность совместного влияния с иными составляющими. В случае, когда концентрация аммиака является нулевой, рост концентрации серной кислоты до двух процентов приводит к наибольшему воздействию.

Представленные на рисунке 6.9 данные, отражающие стойкость по прочности при изгибе, демонстрируют, что воздействие на анализируемый показатель серной и азотной кислоты в концентрациях, наибольших в пределах матрицы планирования, является максимальным. Воздействие азотной кислоты возрастает в случае, если в раствор был добавлен аммиак.

На основе изучения графиков следует указать ряд комбинаций составляющих модельной среды, являющихся неблагоприятными, сопровождающихся изменениями присущих полиэфирным композитам показателей, характеризующих прочность и упругость, а также массосодержания.

Применительно к среде бактерий подобная комбинация – два процента серной кислоты и один процент аммиака. Применительно к мицелиальным грибам – пять процентов перекиси водорода и пять процентов щавелевой кислоты.

Выводы:

1. Показана возможность выявления биоповреждения полиэфиракрилатных композитов на ранних этапах с использованием модельных сред бактерий и мицелиальных грибов.

2. Получены графические и математические зависимости, определяющие изменения таких характеристик композитов как модуль упругости, прочность при сжатии и изгибе, массосодержание при выдерживании в модельных средах бактерий и мицелиальных грибов. Для выявления указанных зависимостей использованы математические методы планирования эксперимента.

3. Определен состав модельных сред бактерий, мицелиальных грибов, влияние которых на присущие полиэфиракрилатным композитам показатели прочности и упругости является наиболее негативным.

### **6.5 Выводы по главе**

1. Определено характерное видовое разнообразие мицелиальных грибов, заселяющих поверхность композитов на основе полиэфиракрилатной смолы, после выдерживания в условиях влажного климата побережья Черного моря и после старения в морской воде.

2. Выявлено полное совпадение видового состава грибов, идентифицированных на поверхности полиэфиракрилатных композитов после экспозиции на побережье Черного моря под навесом и в морской воде.

3. Установлено увеличенное видовое разнообразие мицелиальных грибов, идентифицированных на поверхности образцов, после воздействие солнечной радиации при размещении композитов под открытым небом в сравнении с другими условиями проведенных климатических испытаний.

4. Определены зависимости количества отверждающих компонентов и гранулометрии кварцевого наполнителя на установленное видовое разнообразие микофлоры с поверхности образцов после климатических испытаний.

5. По результатам размещения образцов в стандартной биологической среде установлено, что отвержденные полиэфиракрилатные составы грибостойки, но не являются фунгицидными материалами.

6. Установлены математические зависимости стойкость полимерных композитов на основе полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9 от количества отверждающих компонентов и гранулометрии кварцевого наполнителя.

7. Выделены составы, обладающие повышенной стойкостью к влиянию условий выдерживания на побережье Черного моря.

8. Экспериментально получены результаты, показывающие достаточно высокую стойкость полиэфиракрилатных композитов к солнечной радиации, вымыванию, выветриванию.

9. Определено отсутствие значительного понижения прочности оптимальных составов полиэфиракрилатных композитов от микрофлоры на их поверхности.

10. Выявлен диффузионный механизм протекания повреждения полиэфиракрилатных композитов при выдерживании их в агрессивной биологической среде.

11. Выявлены концентрации компонентов модельных биологических сред мицелиальных грибов и бактерий, оказывающие наиболее негативное воздействие на массосодержание полиэфиракрилатных композитов, на их упруго-прочностные показатели:

– 5 % щавелевой кислоты и 5 % перекиси водорода (среда мицелиальных грибов);

– 2 % аммиака или сочетание 1 % аммиака и 2 % серной кислоты (среда бактерий).

## **ГЛАВА 7 РАБОЧИЕ СОСТАВЫ, ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ, ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ВНЕДРЕНИЕ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИЭФИРАКРИЛАТЫХ КОМПОЗИТОВ**

### **7.1 Рабочие составы и технология изготовления составов, рекомендуемых для производственного внедрения**

#### **7.1.1 Рабочие составы и технология изготовления лакокрасочных покрытий**

Операции, относящиеся к технологии нанесения лакокрасочных покрытий, реализуются в следующей последовательности – подготавливается поверхность, наносится слой грунтовки, изготавливаются рабочие составы, наносится полимерный состав, и далее происходит его отверждение.

Для того, чтобы нанесенные полимерные покрытия не утрачивали эксплуатационных характеристик продолжительный период, поверхность должна быть качественно подготовлена. Необходимо, чтобы поверхность подготавливалась к химической и антикоррозионной защите согласно положениям, содержащимся в своде правил, регламентирующего защиту от коррозии сооружений и конструкций строительного профиля СП 72.13330.2016.

Подготавливая поверхности конструкций из железобетона под окраску, следует в первую очередь определять места, где присутствуют загрязнения, и где бетон может отслаиваться. В последнем случае следует использовать молоток и проводить простукивание, или ограничиться визуальным осмотром.

Если выявляется место, где имеется дефект, слой бетона, отслоившийся от остальной массы, следует удалить. Применительно к местам, где имеются масла и пятна жира, требуется осуществлять обезжиривание. Для обезжиривания следует использовать растворенную в воде температурой 30–40 °С кальцинированную соду

(пятипроцентный раствор). Глубина обезжиривания должна составлять от пяти до десяти миллиметров. Далее следует использовать соляную кислоту (пятипроцентный раствор) для нейтрализации, и смыть ее водой.

Для сушки рабочих поверхностей следует использовать тепловентилятор или сжатый воздух.

Используя щетку или промышленный пылесос, следует удалить с подготовленных поверхностей пыль.

Определение влажности бетона производят, используя влагомер ВИМС-2.1. Необходимо, чтобы показатель составлял в поверхностном слое толщиной двадцать миллиметров не более десяти процентов.

Металлическую поверхность подготавливают следующим образом. Используют щетки, скребки, удаляют грязь, пыль, лакокрасочное покрытие, ржавчину. Производится обезжиривание и сушка.

Далее производят нанесение грунтовочного слоя. Используют сжатый воздух, кисть либо валик. В виде грунта применяют композицию с низкой вязкостью, что обеспечивается использованием растворителей (на сто массовых частей смолы сто массовых частей растворителя). В течение трех – восьми часов наносят лакокрасочный состав на грунтовочный слой. В лакокрасочный материал наряду с отвердителем и вяжущим целесообразно введение пластификаторов.

Примененный состав состоит из 4,6 мас.ч. ускорителя твердения ОК-1, 2 мас.ч. отвердителя ПЦОН-2 на 100 мас.ч. полиэфиракрилатной смолы МГФ-9.

Непосредственно перед тем, как материал будет использован, производится введение составляющих (отвердителя и др.) в процессе тщательного перемешивания. Для изготовления составов используются мешалки СО-11, СО-8А. Состав может изготавливаться и вручную.

### **7.1.2 Рабочие составы и технология изготовления покрытий на основе мелкозернистых композиций**

Процесс изготовления утолщенных покрытий осуществляется в т. ч. с использованием мелкозернистых композиций. Применительно к применению

утолщенных покрытий предусмотрено следующее требование – на поверхностях, на которых планируется использовать соответствующие покрытия, должны отсутствовать раковины до пяти миллиметров, трещины, ширина которых превышает десятую часть миллиметра, и местные загрязнения. Поверхности подготавливают следующим образом. Для замазывания раковин, трещин используют клеящий состав. Трещины значительной глубины расшивают. Участки, в отношении которых проведен ремонт, шлифуют, используя абразивные материалы или инструменты. Поверхности очищают, устраняя пыль и загрязнения.

Применительно к поверхности, в отношении которой осуществляется обработка, могут предусматриваться русты. В этом случае места, где они образуются, размечают, и производят установку инвентарных реек или защитных полос.

Поверхности, подвергаемые обработке, грунтуют. Используют распыляющий пистолет, краскопульт или смачиваемый в растворе грунтовки валик для малярных работ. В случае, если используют валик из меха, накатка производится по крестовой системе – снизу в направлении вверх, и далее с правой стороны в направлении к левой.

Целесообразно осуществлять нанесение грунта, применяя средства механизации. В этом случае следует совершать движения по круговой траектории снизу в направлении вверх. В таблице 7.1 представлен перечень составов для выполнения указанной процедуры. Нанесение на поверхность, подвергаемую обработке, полимерминерального состава, осуществляется с использованием валика из меха, распылителя конструкции ЦНИИОМТП модернизированного (проект 2262.20.000), пистолета-распылителя Р-68 конструкции ЦНИИЭП жилища.

Мелкозернистые композиции и грунтовочные растворы готовят в соответствии с ранее охарактеризованной технологией в циклически функционирующих смесителях СО-46А. При этом в составы вводят наполнители. С теми же целями осуществляется использование для грунтовочных растворов мешалок СО-11, СО-8А, для полимерминеральных клеящих составов – бетоносмесителя СБ-43, растворосмесителя СО-23В, и др.

Таблица 7.1 – Разработанные составы

Компоненты	Содержание, мас.ч. в составах материалов			
	лакокрасочных	мастичных	каркасных	
			каркас	матрица
МГФ-9	100	100	100	100
ОК-1	4,6	4,6	4,6	4,6
ПЦОН-2	2	2	3	3
Кварцевый порошок фракции 0,16–0,071 мм	–	57,0	–	–
Кварцевый порошок фракции 0,315–0,16 мм	–	28,5	–	–
Портландцемент	–	–	–	200
Гранитный щебень	–	–	2000	–

При выполнении работ использовались следующие компоненты в составах (в массовых частях): эпоксидная смола марки ЭД-20 – 100 мас.ч., полиэтиленполиамин – 10 мас.ч., бутиловый спирт – 50 мас.ч. (грунтовка); полиэфиракрилатная смола марки МГФ-9 – 100 мас.ч., пероксид циклогексанона ПЦОН-2 – 3 мас.ч., октоат кобальта ОК-1 – 4,6 мас.ч., гранитный щебень фракции 2,5–5мм – 2000 мас.ч. (каркас); полиэфиракрилатная смола марки МГФ-9 – 100 мас.ч., пероксид циклогексанона ПЦОН-2 – 3 мас.ч., октоат кобальта ОК-1 – 4,6 мас.ч., портландцемент – 200 мас.ч. (матрица).

### 7.1.3 Рабочие составы и технология изготовления каркасных покрытий

Устройство полимербетонных полов по каркасной технологии – эффективное решение при воздействии на них значительных нагрузок и эксплуатации в условиях

агрессивных сред. Технологическая последовательность операций и их содержание, во время изготовления покрытия из полимерного бетона по приведенной ниже технологии.

От основания для укладки полимербетонного покрытия по каркасной технологии требуется ровность, отсутствие пыли, раковин или трещин, а также выбоин. Недопустимо наличие пятен жира, загрязнения краской краски, наплывов цементного молочка. Дефекты подстилающего слоя требуется устранить. Трещины и раковины заполняются полимерным раствором. Очистка поверхности выполняется металлическими щетками или пескоструйными аппаратами в зависимости от площади, для обеспыливания используются пылесосами или выполняют обдув с использованием воздушного компрессора. Пятна масла удаляются ацетоном или бутанолом.

В тех случаях, когда планируется работа по конструкциям, испытывавшим воздействие каких-либо агрессивных веществ, необходима качественная промывка водой и просушка. Для кислых сред происходит нейтрализация поверхности щелочным раствором либо 4 или 5 %-ным раствором кальцинированной соды с последующей промывкой и сушкой. Поврежденный бетон удаляют, поверхность подвергается очистке, промывке, по ней выполняется насечка и укладка ремонтного слоя бетона. Для более глубоких повреждений, особенно образовавшихся от воздействия динамических нагрузок, в качестве ремонтных составов рекомендованы полимерцементные составы (на основе цемента с добавлением латексов, поливинилацетатной эмульсии и др.).

Во время укладки стяжки под будущее покрытие необходимо производить изготовление контрольных образцов из той же емкости, из которой заливается стяжка, и последующая вырубка фрагментов из готового покрытия. Контрольные образцы или вырубленные фрагменты (с ребром не менее 25 мм) должны показать при испытании на сжатие сопротивление не менее 200 кг/см<sup>2</sup>. Отклонение поверхности от горизонтальной плоскости при контроле двухметровой рейкой должно быть не более 2 мм.

Непосредственно перед осуществлением устройства покрытия составляется

схема производства работ, на которой производится разметка участка на отдельные карты с учетом очередности их заливки. Технологический Процесс укладки полимербетонных полов по каркасной технологии состоит из следующих этапов:

- грунтовка основания;
- выгрузка смеси;
- формирование и отверждение каркасной смеси;
- заполнение пустот каркаса матрицей с выполнением финишного слоя;
- отверждение финишного слоя.

Слой грунтовки наносится вручную кистью или производится её распыление распылителями. Качественней можно нанести грунтовку кистью путем «втирания» в обрабатываемую поверхность. При этом заполняются все пустоты и мелкие поры, что обеспечивает лучшую адгезию. Для грунтования обычно применяют эпоксидную полимерную смесь или их компаунды (пример состава в таблице 7.1).

При больших объемах работ смеси готовятся механизированно в скоростной растворешалке. При небольшом объеме рационально ручное приготовление следующим способом: во включенный смеситель небольшими частями загружается смола, добавляются растворитель с необходимым количеством пластификатора и отвердителя. Время перемешивания – до 3 мин. Для улучшения сцепления каркасной смеси с основанием укладку производят до полного отверждения грунтовки. Для приготовления каркасной смеси используют бетономешалку. При этом в бетономешалку принудительного действия частями вносят смолу, отвердитель, инициатор твердения и наполнитель.

В другом способе изготовления клей для склейки зерен каркаса готовится отдельно с использованием смесителя скоростного действия и подается готовым в предварительно включенную бетономешалку с наполнителем. Оптимальное время перемешивания – 5–10 мин. (с выгрузкой). Необходимо добиться, чтобы вяжущее равномерно распределилось по зернам наполнителя.

Укладка полимербетонной каркасной смеси происходит вытянутыми прямоугольными участками с шириной полос размером в 2–3 метра. Их разделяют металлическими рейками-«маячками» между собой. Для смазки многократно

используемых «маячков» применяется следующая смесь: эмульсол ЭТ(А)-55 – 60 мас.ч., графитовый порошок – 35–40 мас.ч., вода – 5–10 мас.ч. для получения 100 мас.ч. состава. Допускается замена графита на сажу. Возможно выполнять смазку парафином, раствором битума, силиконовыми смазками, автомаслами. Укладка полов происходит через одну полосу. Для разравнивания уложенных полос используют правило, уплотнение производится виброрейкой. Возможно использование площадного вибратора либо катка аналогично асфальтобетону. Толщина слоя определяется заранее установленными маяками. Отдельные неровности возможно загладить с использованием специальных гладилок или аналогичных приспособлений, произведенных обычно из винипласта, нержавеющей стали и других подходящих материалов. Смазка поверхности проводится диоктилфталатом.

Заполнение пустот отвержденного каркаса производится полимерной матрицей. Она наливается или укладывается по поверхности с дальнейшим выравниванием правилом, шпателем или валиком. На промежуточные полосы укладки каркасная смесь укладывается через сутки. Маячки при этом не применяют. Места сопряжения пола и колонны или стен выполняют отделку плинтусами для исключения попадания агрессивных сред под лицевой слой. Зачастую их крепят на кислотоупорный клей, используемый также при выполнении деформационных швов.

Лицевой слой, на готовый и застывший каркас, наносится по истечению минимум одних–двух суток. Перед этим желательно отшлифовать покрытие механически с использованием шлифмашины. Смесь для нанесения лицевого слоя готовится заблаговременно и желательно на весь объем работ перемешиванием пигмента и полимерного вяжущего в краскотёрке, что позволит равномерно окрасить поверхность по всей площади. Кроме того, могут быть использованы окрасочные композиции заводского изготовления.

Введение в эксплуатацию покрытия допускается через трое суток для людей и через 10 суток для транспорта.

## **7.2 Производственное внедрение**

### **7.2.1 Изготовление защитных покрытий по стальным конструкциям**

Была выполнена антикоррозионная защита стальных конструкций в цехе по ремонту техники производственной базы АО «Мордовспецстрой» полимерными композициями на основе полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9. Площадь покрытия составила 50 м<sup>2</sup>. Применен состав, включающий: полиэфиракрилатная смола марки МГФ-9 – 100 мас.ч.; отвердитель ПЦОН-2 – 3 мас.ч.; ускоритель твердения ОК-1 – 4,6 мас.ч. (Приложение Б).

Обследование полимерных защитных покрытий после 89 месяцев эксплуатации показало, что никаких изменений физико-химических свойств полимерного материала, а также отслоения от конструкций не обнаружено.

### **7.2.2 Устройство полимербетонного покрытия в производственном помещении**

Произведена укладка полимербетонного пола в цехе малой механизации производственной базы АО «Мордовспецстрой» площадью 30 м<sup>2</sup>. При укладке полимербетонного покрытия применялась каркасная технология и составы, разработанные на кафедре строительных материалов и технологий Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва (исполнитель Мышкин А.В). Каркасная технология предусматривала устройство покрытия в два этапа: сначала на грунтовку укладывалась каркасная смесь, состоящая из зерен крупного заполнителя, обработанных вяжущим, затем пустоты затвердевшего каркаса заполнялись полимерной матрицей. При выполнении работ использовались следующие компоненты в составах (в массовых частях): эпоксидная смола марки ЭД-20 – 100 мас.ч., полиэтиленполиамин – 10 мас.ч., бутиловый спирт – 50 мас.ч. (грунтовка); полиэфиракрилатная смола марки МГФ-9 – 100 мас.ч., пероксид циклогексанона ПЦОН-2 – 2 мас.ч., октоат кобальта ОК-1 – 4,6 мас.ч., гранитный щебень фракции 2,5–5 мм – 2000 мас.ч. (каркас); полиэфиракрилатная смола марки МГФ-9 – 100 мас.ч., пероксид циклогексанона ПЦОН-2 – 2 мас.ч., октоат кобальта

ОК-1 – 4,6 мас.ч., песок – 200 мас.ч. (матрица). Во время эксплуатации конструкции подвергаются воздействиям механических нагрузок (перемещение техники, ударные нагрузки при ремонте, работа станков, хранение складского запаса) и различных агрессивных сред (бензин, дизельное топливо, отработанные смазочные материалы, протечки кровли) (Приложение Б).

Обследование конструкций после 89 месяцев эксплуатации показало, что никаких изменений физико-химических свойств в материале и отслоений от основания не обнаружено.

### **7.3 Технико-экономическая эффективность применения**

Известно [48] снижение удельной стоимости изготовления полимерных напольных покрытий при использовании каркасной технологии. Эффект достигается за счет уменьшения расхода самого дорогого компонента – синтетической смолы и соответственно компонентов отверждающей системы. При толщине покрытия 1 см каркасная технология позволяет снизить расход связующего более чем на 20 %.

Оптимизация составов композитов от содержания иницирующей системы и содержания и гранулометрического состава наполнителя и заполнителя позволяют добиться дополнительной эффективности. Для примера рассмотрим пол, выполненный по каркасной технологии, слоем 1 см. Заполнитель – щебень фракции 1,25–2,5 мм, грунтовка, клей и каркас следующего состава: МГФ-9 – 100 мас.ч., ПЦОН-2 – 3 мас.ч., ОК-1 – 4,6 мас.ч., портландцемент – 100 мас.ч. Приведем прочностные характеристики состава: предел прочности на растяжение 17,7 МПа, при сжатии – 89,2 МПа.

Приняты следующие соотношения составляющих каркасного покрытия:

- 1) отношение по объему заполнитель/матрица принимается 2/1;
- 2) расход заполнителя принят  $18,71 \text{ кг/м}^2$  ( $P_{\text{а6с}} = 2700 \text{ кг/м}^3$ ) с коэффициентом запаса 1,05;
- 3) Расход матрицы  $4,9 \text{ кг/м}^2$  (плотность  $1442 \text{ кг/м}^3$ );
- 4) расход грунтовки  $0,5 \text{ кг/м}^2$ ;

5) расход смолы марки МГФ-9 принят 2,84 кг. на м<sup>2</sup> с учетом коэффициента запаса 1,05;

б) расход маршалита 2,84 кг/м<sup>2</sup> с учетом коэффициента запаса 1,05.

Окончательный расчет приведен в таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Расход материалов и стоимость покрытия толщиной 10 мм в ценах на 25.05.2020 г.

Компонент	Стоимость кг, руб.	Расход материалов на м <sup>2</sup> , кг			Стоимость материалов на м <sup>2</sup> , руб.		
		Существ. вариант	Каркасный, предлагаемый вариант на ЭД-20	Каркасный, предлагаемый вариант на МГФ-9	Существ. вариант	Каркасный, предлагаемый вариант на ЭД-20	Каркасный предлагаемый вариант на МГФ-9
1	2	3	4	5	6	7	8
ЭД-20	430	5,1	2,84	–	2193	1212,2	–
ПЭПА	630	0,51	0,284	–	321,3	178,92	–
ДБФ	287	0,51	0,284	–	146,37	81,51	–
МГФ-9	404	–	–	2,84	–	–	1147,36
ПЦОН-2	290	–	–	0,085	–	–	24,65
ОК-1	229	–	–	0,13	–	–	29,77
Маршалит	15,6	7,55	2,84	–	117,78	44,30	–
Портлан дцемент	6,4	–	–	2,84	–	–	18,18
Щебень фракции 5–10 мм	1,28	16,4	–	–	20,99	–	–
Щебень фракции 1,25–2,5 мм	1,55	–	18,71	18,71	–	29,00	29,00
					2799,44	1545,93	1248,96

Из таблицы видно, что замена известного существующего состава на аналогичный, выполненный по каркасной технологии, позволяет снизить себестоимость материалов (без ТЗиС расходов) на 1233,47 руб./м<sup>2</sup>, замена смолы ЭД-20 на МГФ-9 позволяет удешевить конструкцию еще на 296,97 руб./м<sup>2</sup>.

Экономическая эффективность полов, выполненных по каркасной технологии, с использованием полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9 связана с её меньшей стоимостью при одновременно высоких физико-механических характеристиках, повышенной стойкостью к биологическим агрессивным средам, климатическим условиям.

#### **7.4 Выводы по главе**

1. Описаны технологии нанесения покрытий лакокрасочными, мелкозернистыми и каркасными полимерными материалами.

2. Описан производственный опыт использования разработанных материалов и дана технико-экономическая оценка их применения. Полимерные лакокрасочные и каркасные полимербетонные покрытия внедрены на АО «Мордовспецстрой». Экономическая эффективность от внедрения каркасных полимербетонных покрытий составляет по прямым затратам 293 руб./м<sup>2</sup>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная для строительного материаловедения задача разработки составов лакокрасочных, мастичных и каркасных полимерных композитов на 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 упруго-пластических свойств от содержания компонентов иницирующей системы, состоящей из инициатора твердения 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 Е-2400 диаметром 24 мкм в количестве 77 % по объему получен материал с пределом прочности при изгибе, равным 875,6 МПа.

6. Получены зависимости прочностных и упруго-пластических свойств ненаполненных и наполненных композитов. Проведены исследования по установлению изменения прочностных и упруго-пластических 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.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. А. с. 1393821 СССР, М. кл. С 04 В 26/12. Полимерминеральная композиция / В. П. Селяев, В. И. Соломатов, В. Т. Ерофеев [ и др.] №4132578/31 – 33; заявл. 18.08.86; Оpubл.07.05.88 // Открытия. Изобретения. – 1986. – № 17. – С. 112.
2. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества: свойства и применение : монография / А. А. Абрамзон. – Ленинград : Химия, 1983. – 304 с.
3. Авдеева, Г. М. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Авдеева Галина Михайловна ; Научно-исследовательский институт пластических масс. – Москва, 1972. – 216 с.
4. Аверкина, Н. П. Синтез и исследование полиэфиров двухатомных спиртов и дикарбоновых кислот в качестве основ и компонентов смазочных материалов : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Аверкина Надежда Павловна ; ВНИИ по переработке нефти. – Москва, 1996. – 162 с.
5. Аверко-Антонинович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров : учебное пособие / И. Ю. Аверко-Антонинович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань, 2002. – 604 с.
6. Акриловые олигомеры и материалы на их основе : монография / А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Ю. М. Сивергин. – Москва : Химия, 1983. – 231 с.
7. Алексеев, С. Н. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С. Н. Алексеев, Ф. М. Иванов, С. Модры, П. Шисль. – Москва : Стройиздат, 1990. – 320 с.
8. Анализ надежности железобетонных конструкций с полимерными покрытиями / В. И. Соломатов, В. П. Селяев, В. Н. Журавлева [и др.] // Работоспособность композиционно-строительных материалов в условиях воздействия различных эксплуатационных факторов : межвузовский сборник

научных трудов / редколлегия: Рахимов Р. З. (отв. ред.) [и др.]. – Казань : Казанский инженерно-строительный институт, 1982. – С. 13–16.

9. Анисимова, А. А. Биохимические основы грибостойкости полимерных материалов / А. А. Анисимова, В. Ф. Смирнов, А. С. Семичева. // Микроорганизмы и низшие растения – разрушители материалов и изделий. – Москва : Наука, 1979. – С. 16–22.

10. Армированные каркасные композиты для строительства и реконструкции зданий и сооружений : монография / В. Т. Ерофеев, В. И. Римшин, В. Ф. Смирнов [и др.]; под редакцией В. Т. Ерофеева, В. И. Римшина, В. Ф. Смирнова. – Москва : Издательство АСВ, 2018. – 508 с. – ISBN: 978-5-4323-0236-6.

11. Армополимербетон в транспортном строительстве : монография / В. И. Соломатов, Л. М. Масеев, Л. Ф. Кочнева [и др.] / под редакцией В. И. Соломатова. – Москва : Транспорт, 1979. – 232 с.

12. Ахмедов, С. И. Полимерные композиции на модифицированных карбамидных связующих : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Ахмедов Султан Ильясович ; Алма-Атинский архитектурно-строительный институт. – Алма-Ата, 1989. – 18 с.

13. Бабаевский, П. Г. Формирование структуры отверждающейся композиции : монография / П. Г. Бабаевский, С. В. Бухаров. – Москва : Московский государственный авиационный технологический университет им. К. Э. Циолковского, 1993. – 100 с.

14. Баженов, С. Л. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология : монография / С. Л. Баженов, А. А. Берлин, А. А. Кульков, В. Г. Ошмян. – Долгопрудный : Интеллект, 2010. – 347 с. – ISBN 978-5-91559-045-7.

15. Барт, А. Е. Применение полимербетонов в станкостроении : монография / А. Е. Барт. – Москва : ВИИИТЭМР, 1985. – 40 с.

16. Берг, О. Я. Высокопрочный бетон : монография / О. Я. Берг, Е. Н. Щербаков, Г. Н. Писанко. – Москва : Стройиздат, 1971. – 208 с.

17. Берлин, А. А. Основы адгезии полимеров : монография / А. А. Берлин, В. Е. Басив. – Москва : Химия, 1974. – 391 с.

18. Билай, В. И. Грибы, вызывающие коррозию / В. И. Билай, Э. З. Коваль. // Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. – Киев, 1978. – С. 19–21.
19. Биологическое сопротивление материалов : монография / В. И. Соломатов, В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов [и др.]. – Саранск : Издательство Мордовского университета, 2001. – 196 с.
20. Биоповреждение и старение полимерных материалов / Д. А. Светлов, С. В. Казначеев, И. В. Смирнов [и др.]. // Композиционные строительные материалы. Теория и практика: сборник статей Международной научно-технической конференции. – Пенза, 2015. – С. 151–157.
21. Бобрышев, А. Н. Наполненные полимерные композиты строительного назначения : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Бобрышев Анатолий Николаевич ; ВНИИ по переработке нефти. – Москва, 1990. – 42 с.
22. Бобрышев, А. Н. Полимерные композиционные материалы : учебное пособие / А. Н. Бобрышев, В. Т. Ерофеев, В. Н. Козомазов. – Москва : АСВ, 2013. – 480 с.
23. Бобрышев, А. Н. Эпоксидные и полиуретановые строительные композиты : учебное пособие / А. Н. Бобрышев, Д. Е. Жарин, Е. В. Кондратьева, А. А. Бобрышев, Р. Л. Биктимиров. – Саратов : Саратовский государственный технический университет, 2005. – 159 с.
24. Богатова, С. Н. Исследование биологической стойкости эпоксидных покрытий : монография / С. Н. Богатова, А. Д. Богатов, С. В. Казначеев [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2011. – № 3. – С. 42–45.
25. Борановский, В. В. Слоистые пластинки электротехнического назначения : монография / В. В. Борановский, Г. М. Дулицкая. – Москва : Энергия, 1976. – 288 с.
26. Бочкин, В. С. Композиционные материалы каркасной структуры для покрытий полов промышленных и сельскохозяйственных зданий : автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Бочкин Виктор Семенович ; СГТУ – Саратов, 1989. – 15 с.

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

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

29. Гаврилов, М. А. Технология получения и химико-биологическая стойкость эпоксидных композитов на основе отходов производства : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Гаврилов Михаил Александрович; Пензенский государственный университет архитектуры и строительства. – Пенза, 2019. – 28 с.

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

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

32. Гордон, С. С. Структура и свойства тяжелых бетонов на различных заполнителях : монография / С. С. Гордон. – Москва : Стройиздат, 1969. – 151 с.

33. Горельшев, Н. В. Исследование асфальтобетона каркасной структуры и его эксплуатационных свойств в дорожных одеждах: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Горельшев Николай Васильевич. – Москва, 1978. – 36 с.

34. ГОСТ 10180-90 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – Москва : Издательство стандартов, 1990. – 45 с.

35. ГОСТ 21341-2014. Пластмассы и эбонит. Метод определения теплостойкости по Мартенсу. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 8 с.

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

37. Губанов, Д. А. Моделирование долговечности лакокрасочных покрытий на основе полиэфирной смолы в условиях микробиологической агрессии / Д. А. Губанов, Д. А. Меркулов, А. А. Пиксайкина. // Информационные технологии и моделирование процессов в фундаментальных и прикладных исследованиях: материалы I Международной молодежной школы / под редакцией Д. П. Ануфриева; Астраханский государственный архитектурно-строительный университет. – Астрахань : АГАСУ, 2016. – С. 104–111.

38. Гуль, В. Е. Структура и прочность полимеров : монография / В. Е. Гуль. – Москва : Химия, 1978. – 327 с.

39. Гусев, Б. В. Вибрационная технология бетона : монография / Б. В. Гусев, В. Г. Зазимко. – Киев : Будівельник, 1991. – 157 с.

40. Гусев, Б. В. Основы математической теории процессов коррозии бетона : монография / Гусев Б. В. – Москва, 2006. – 39 с.

41. Деряева, Е. В. Каркасные строительные композиты на основе винилэфирной смолы РП-14С : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Деряева Елена Викторовна ; Пензенский государственный университет архитектуры и строительства. – Саранск, 2015. – 234 с.

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

43. Дидюков, З. С. Лакокрасочные покрытия : справочное руководство. – Киев : Машгиз, 1962. – С. 57–59.

44. Добшиц, Л. М. Пути повышения долговечности цементных бетонов / Л. М. Добшиц. // ВИНТИ РАН. Транспорт: Наука, техника, управление. – 2002. – № 12. – С. 31–34.

45. Долежел, Б. Коррозия пластических материалов и резин : монография / Б. Долежел. – Москва : Химия, 1964. – 248 с.

46. Ерастов, А. В. Каркасные строительные композиты на основе полиэфирной смолы ПН-19: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Ерастов Алексей Валентинович ; Пензенский государственный университет архитектуры и строительства. – Пенза, 2007. – 24 с.

47. Ерофеев, В. Т. Оптимизация составов полиэфиракрилатных композитов с полимерных композитов на основе полиэфиракрилатной смолы в условиях влажного морского климата / В. Т. Ерофеев, А. В. Мышкин, Е. Н. Каблов, О. В. Старцев, В. Ф. Смирнов, О. Н. Смирнова. // Региональная архитектура и строительство. – 2014. – № 2. – С. 22–29.

48. Ерофеев, В. Т. Каркасные строительные композиты: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Ерофеев Владимир Тимофеевич ; Московский государственный университет путей сообщения. – Москва, 1993. – 51 с.

49. Ерофеев, В. Т. 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, О. В. Старцев, В. Ф. Смирнов, О. Н. Смирнова // Региональная архитектура и строительство. – 2014. – № 2. – С. 22–29.

50. Ерофеев, В. Т. Изучение винилэфирной смолы и отверждающей системы методом ИК-спектроскопии / В. Т. Ерофеев, Е. В. Деряева, С. В. Казначеев, Б. С. Танасейчук. // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 3–2. – С. 255–262.

51. Ерофеев, В. Т. Рациональные виды строительных материалов и изделий на основе каркасных бетонов / В. Т. Ерофеев. // Вести Мордовского университета. – 1992 – № 1. – С. 45–49.

52. Ерофеев, В. Т. 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.

53. Ерофеев, В. Т. 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.

54. Зайцев, Ю. В. Механизм разрушения бетона при кратковременном сжатии / Ю. В. Зайцев. // Бетон и железобетон. – 1977. – № 7. – С. 35–37.

55. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений : справочник в 2 томах / под ред. А. А. Герасименко. – Москва : Машиностроение, 1987. – Том 1. – 688 с.

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

57. Зубарев, П. А. Планирование оптимального соотношения компонентов в полиуретановой системе / П. А. Зубарев, В. О. Петренко, А. В. Лахно, Е. Г. Рылякин // Молодой ученый. – 2014. – № 6 (65). – С. 164–166. – URL: <https://moluch.ru/archive/65/10731/> (дата обращения: 16.04.2020).

58. Зубов, П. И. Исследование влияния межмолекулярного взаимодействия полимер – твердое тело на механические свойства полимерных покрытий / П. И. Зубов. // Доклады АН СССР. – 1966. – Том 107. – № 1. – С. 139–142.

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

60. Иващенко, Ю. Г. Структурообразование, свойства и технология модифицированных фурановых композитов : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Иващенко Юрий Григорьевич ; Саратовский государственный технический университет. – Саратов, 1999. – 32 с.

61. Иващенко, Ю. Г. Химическая стойкость покрытий на основе бутадиен-стирольного сополимера / Ю. Г. Иващенко, Н. Н. Фомина. // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: материалы Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 70-летию заслуженного деятеля науки Российской Федерации, академика РААСН, доктора технических наук, профессора В. П. Селяева. – Саранск : Издательство Мордовского университета, 2014. – С. 47–50.

62. Ивлев, В. И. Ползучесть твердой полиэфирной смолы / В. И. Ивлев, А. Ф. Сигачев, Н. Е. Фомин, В. А. Юдин. // Materials Physics and Mechanics. – 2017. – Vol. 30. – P. 61–67.

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

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

65. Исследование поведения полимерных покрытий по железобетонным конструкциям, эксплуатируемым в климатических условиях черноморского побережья / В. Т. Ерофеев, И. В. Смирнов, Д. А. Меркулов [и др.]. // Эффективные строительные конструкции: теория и практика: сборник статей XVI Международной научно-технической конференции; под редакцией Н. Н. Ласькова. – Пенза, 2016. – С. 195–201.

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

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

68. Исследование теплостойкости армированных пластиков по Мартенсу / В. В. Самойленко, Е. В. Атясова, А. Н. Блазнов, В. Н. Митрофанов. // Технологии и

оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. – Бийск : Издательство АлтГТУ, 2015. – С. 182–185.

69. Исупов, В. В. Численные методы в динамической механической спектроскопии полимеров / В. В. Исупов, О. В. Старцев. // Математические модели и численные методы механики сплошных сред : тезисы докладов Международной конференции, посвященной 75-летию выдающегося математика и механика, организатора науки академика Н. Н. Яненко; под редакцией академика Шокина Ю. И. Новосибирск – 1996. – С. 293–294.

70. Калгин, Ю. И. Эпоксидно-битумные композиты каркасной структуры : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Калгин Юрий Иванович ; Пензенский государственный архитектурно-строительный университет . – Пенза, 1997. – 203 с.

71. Калининская, Т. В. Окрашивание полимерных материалов / Т. В. Калининская. – Ленинград : Химия, 1985. – 184 с.

72. Каркасные и строительные композиты: в 2 ч. Ч. 2. Химическое и биологическое сопротивление. Долговечность : монография / В. Т. Ерофеев, Н. И. Мищенко, В. П. Селяев, В. И. Соломатов; под редакцией академика РААСН В. И. Соломатова. – Саранск : Издательство Мордовского университета, 1995. – 172 с.

73. Каркасные строительные композиты: в 2 ч. Ч. 1. Структурообразование. Свойства. Технология : монография / В. Т. Ерофеев, Н. И. Мищенко, В. П. Селяев, В. И. Соломатов; под редакцией академика РААСН В. И. Соломатова. – Саранск : Издательство Мордовского университета, 1995. – 200 с.

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

75. Кацюба, В. И. Разработка и исследование основных физико-механических свойств полимербетонов на основе водорастворимых смол : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических

наук / Кацюба Виктор Иванович ; Научно-исследовательский институт бетона и железобетона «НИИЖБ». – Москва, 1976. – 17 с.

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

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

78. Книппенберг, А. К. Исследование структуры полиэфирного полимербетона : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Книппенберг Александр Карлович ; Московский институт инженеров железно-дорожного транспорта. – Москва, 1976. – 27 с.

79. Князев, В. К. Эпоксидные конструкционные материалы в машиностроении / В. К. Князев. // Машиностроение, 1977. – 183 с.

80. Колесников, Г. С. Полимеризация и поликонденсация : учебное пособие / Г. С. Колесников. – Москва : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970. – 180 с.

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

82. Компьютерное моделирование и оптимизирование составов композиционных строительных материалов : монография / В. В. Белов, В. Т. Ерофеев, Д. А. Меркулов [и др.]. – Москва : Издательство АСВ, 2015. – 264 с.

83. Кондакова, И. Э. Каркасные композиты на эпоксидно-каменноугольных связующих : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Кондакова Ирина Энгельсовна ; Пензенский государственный университет архитектуры и строительства. – Пенза, 2006. – 20 с.

84. Корнеев, А. Д. Структурообразование и свойства полимербетонов : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Корнеев Александр Дмитриевич ; Липецкий государственный технический университет. – Днепропетровск, 1982. – 22 с.

85. Королев, А. Я. Снижение адгезионной способности твердых поверхностей / А. Я. Королев, П. В. Давыдов, Л. М. Виноградова. // Адгезия полимеров. – Москва, 1963. – С. 3–11.

86. Котова, А. В. Влияние предыстории и температурно-концентрационных режимов на кинетику образующихся сетчатых полимеров / А. В. Котова, Л. А. Абдрахманова, В. М. Ланцов, С.М. Межиковский // Высокомолек.соед., А.-1987.-Т.29.- N8. -С. 1768-1776.

87. Красильникова, О. М. Полимербетоны с повышенными диэлектрическими характеристиками : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / О. М. Красильникова – Москва, 1982. – 23 с.

88. Крестинин, А. В. Эффективность применения углеродных нанотрубок для упрочнения конструкционных полимеров / А. В. Крестинин // Российские нанотехнологии. – 2019. – Том 14, № 9-10. – URL : <https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-9-10-18-34> (дата обращения: 24.03.2020).

89. Кристенсен, Р. Введение в механику композитов : учебное пособие / Р. Кристенсен. – Москва : Мир, – 1982. – 334 с.

90. Крыжановский, В. К. Технология полимерных материалов : учебное пособие / А. Ф. Николаев, В. К. Крыжановский, В. В. Бурлов, Э. С. Шульгина, Н. А. Лавров, И. М. Дворко, Е. В. Сивцов, Ю. В. Крыжановская, А. Д. Паниматченко. – Санкт\_Петербург : ЦОП Професия, 2011. – 534 с.

91. Лазарев, А. В. Разработка эффективных составов эпоксидных полимербетонов и оценка их стойкости в морской воде и агрессивных средах морского побережья : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Лазарев Андрей Владимирович ; Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет. – Саранск, 2014. – 22 с.

92. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур : методическое пособие / Б. Мюллер, У. Пот ; [пер. с нем. С. А. Яковлева]. – Москва : Пэинт-Медиа, 2007. – 234 с.

93. Латыпов, В. М. Долговечность бетона и железобетона в природных эксплуатационных средах : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Латыпов Валерий Марказович ; Петербургский государственный университет путей сообщения – Санкт-Петербург, 1998. – 38 с.

94. Ленг, Ф. Ф. Разрушение композитов с дисперсными частицами в полимерной матрице / Ф. Ф. Ленг. // Композиционные материалы. – Москва, 1978. – С. 11–57.

95. Лийв, Э. Х. Экспресс-метод определения реологических свойств полимерных материалов : учебное пособие / Э. Х. Лийв, А. Д. Машегиров, Л. Е. Ройз. – Москва : Экспресс-информация ВНИИЭСМ. – 1983, серия № 6. – 20 с.

96. Липатов, Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров : учебное пособие / Ю. С. Липатов – Москва : Химия, 1977. – 231 с.

97. 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.

98. Материалы для сплошных полов на основе гипса и полиэфиракрилата : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Просвирина Александр Александрович ; – Москва, 1982. – 137 с.

99. Матросов, А. В. Влияние электромагнитных полей на технологические и эксплуатационные свойства строительных материалов : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Матросов Андрей Валентинович ; Саратовский государственный технический университет. – Саранск, 1999. – 18 с.

100. Меркулов, Д. А. Композиционные строительные материалы на основе полиэфирной смолы ПН-609-21НМ14С : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Меркулов Дмитрий Алексеевич ; Российский университет транспорта. – Саранск, 2017. – 28 с.

101. Монолитные эпоксидные, полиуретановые и полиэфирные покрытия полов : монография / В. Г. Кошкин, О. Л. Фиговский, В. Ф. Смокин, Л. М. Небрятенко. – Москва : Стройиздат, 1975. – 158 с.

102. Москвин, В. М. Коррозия бетона : монография / В. М. Москвин. – Москва : Госстройиздат, 1952. – 344 с.

103. Мышкин, А. В. Оптимизация составов полиэфиракрилатных композитов / А. В. Мышкин, В. Т. Ерофеев. // Региональная архитектура и строительство. – 2013. – № 3. – С. 56–61.

104. 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.

105. Наногидросиликатные технологии в производстве бетонов / В. И. Калашников, В. Т. Ерофеев, М. Н. Мороз [и др.]. // Строительные материалы. – 2014. – № 5. – С. 88–91.

106. Наполнители для полимерных композиционных материалов : монография / Перевод с английского под редакцией Г. С. Каца, Д. Б. Милевски. – Москва : Химия, 1981. – 370 с.

107. Наполнители для полимерных композиционных материалов : справочное пособие / перевод с немецкого под ред. П. Г. Бабаевского. – Москва : Химия, 1981. – 736 с.

108. Нильсен, Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций : монография / Л. Нильсен. – Москва : Химия, 1978. – 310 с.

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

110. 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.

111. 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.

112. Патуроев, В. В. Полимербетоны : монография / В. В. Патуроев. – Москва : Стройиздат, 1987. – 286 с.
113. Патуроев, В. В. Технология полимербетонов : учебное пособие / В. В. Патуроев. – Москва : Стройиздат, 1977. – 240 с.
114. Патуроев, В. В. Цветной полимербетон для покрытий полов / В. В. Патуроев, С. З. Сарницкая. // Строительство и Архитектура Узбекистана. – 1978 – № 10. – С. 99–105.
115. Перлин, С. М. Химическое сопротивление стеклопластиков : монография / С. М. Перлин, В. Г. Макаров. – Москва : Химия, 1983. – 184 с.
116. Плакунова, Е. В. Модифицированные эпоксидные смолы / Е. В. Плакунова, Е. А. Татаринцева, Л. Г. Панова. // Пластические массы. – № 2 – Москва, 2003. – С. 39–40.
117. Победря, Б. Е. Механика композиционных материалов : монография / Б. Е. Победря. – Москва : Издательство Московского университета, 1984. – 336 с.
118. Повышение долговечности железобетона с помощью полимерных покрытий / В. Д. Черкасов, Д. А. Меркулов, В. Т. Ерофеев [и др.] // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. – 2014. – № 4. – С. 1–9.
119. Подвальный, А. М. Влияние температурных воздействий на долговечность пласт бетонов / А. М. Подвальный. // Бетон и железобетон. – 1962. – № 7. – С. 306–311.
120. Полимербетоны в гидротехническом строительстве : монография / И. М. Елшин. – Москва : Стройиздат, 1980. – 191 с.
121. Полиэфиракрилаты : монография / А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев ; АН СССР. Институт химии и физики. – Москва : Наука, 1967. – 372 с.
122. Потапов, Ю. Б. Полиэфирные полимербетоны : монография / Ю. Б. Потапов, В. И. Соломатов, А. Д. Корнеев. – Воронеж : Издательство ВГУ, 1993. – 171 с.

123. Применение олигоэфиракрилатов за рубежом : Обзоры литературы информационные / составители: Б. Г. Задонцев, Л. А. Барановский, Н. Ф. Барановская. – Москва : НИИТЭхим, 1978. – 23 с.

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

125. Промышленные полимерные композиционные материалы : практическое руководство / под редакцией М. Ричардсона. – Москва : Химия, 1980. – 472 с.

126. Проскуракова, А. О. Оптимизация составов наполненных пенополиуретанов повышенной долговечности : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Проскуракова Анастасия Олеговна ; Воронежский государственный архитектурно-строительный университет. – Воронеж, 2014. – 20 с.

127. Проценко, П. В. Вибронагнетательный способ разделного бетонирования конструкций : монография / П. В. Проценко. – Москва : Стройиздат, 1978. – 71 с.

128. Путляев, И. Е. Химически стойкие полы промзданий из полимерных мастик : монография / И. Е. Путляев. – Москва : ЦИНИС, 1978. – 72 с.

129. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды / П. А. Ребиндер. – Москва, Наука, 1978. – 368 с.

130. Родин, А. И. Разработка биоцидных цементов и композитов на их основе : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Родин Александр Иванович ; Пензенский государственный университет архитектуры и строительства. – Пенза, 2013. – 23 с.

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

132. Рояк, Г. С. Рекомендации по способам защиты бетона в условиях сульфатной агрессии / Г. С. Рояк, И. В. Грановская // Москва, 1984. – 22 с.
133. Рудакова, А. К. Поражения Микроорганизмами материалов и способы их предупреждения / А. К. Рудакова. // Микроорганизмы и низшие растения разрушители материалов и изделий. – Москва, 1979. – С. 28–33.
134. Рыбьев, И. А. Закон прочности оптимальных структур / И. А. Рыбьев. // Строительные материалы. – 1981. – № 12. – С. 22–23.
135. Рыбьев, И. А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ : монография / И. А. Рыбьев. – Москва : Высшая школа, 1978. – 310 с.
136. Рыбьев, И. А. Строительное материаловедение: учебное пособие / И. А. Рыбьев. – Москва : Высшая школа, 2004. – 701 с.
137. Сальникова, А. И. Биологическая и климатическая стойкость модифицированных битумных вяжущих и композитов: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Сальникова Анжелика Игоревна ; Пензенский государственный университет архитектуры и строительства. – Пенза, 2017. – 26 с.
138. Самигов, Н. А. Технология карбамидного полимербетона / Н. А. Самигов, В. И. Соломатов. – Ташкент : ФАН, 1987. – 108 с.
139. Саталкин, А. В. Раздельно уложенный бетон / А. В. Саталкин. // Военнотранспортная академия. – Ленинград, 1945. – Выпуск 6. – С. 110.
140. Седов, Л. Н. Ненасыщенные полиэферы : монография / Л. Н. Седов, З. В. Михайлова – Москва : Химия, 1977. – 232 с.
141. Селяев, В. П. Методика оценки долговечности строительных материалов и конструкций методом деграционных функций / В. П. Селяев, Т. А. Низина. // Надежность и долговечность строительных материалов, конструкций и оснований фундаментов: материалы IV международной научно-технической конференции ; Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет. – Волгоград, 2005. – Ч. 2. – С. 125–130.
142. Селяев, В. П. Основы теории расчета композиционных конструкций с учетом действия агрессивных сред : автореферат диссертации на соискание ученой

степени доктора технических наук / Селяев Владимир Павлович ; Мордовский ордена Дружбы народов государственный университет имени Н. П. Огарева. – Саранск, 1983. – 36 с.

143. Селяев, В. П. Технология изготовления полов и покрытий из бетонов каркасной структуры / В. П. Селяев, В. И. Соломатов, В. Т. Ерофеев. // Изд-во Мордовского гос. ун-та. – Саранск, 1998. – 52 с.

144. Сергеев, С. М. Моделирование напряженного состояния растворной части вокруг гранул крупного заполнителя бетона при действии на него внешней сжимающей нагрузки / С. М. Сергеев, В. А. Беккер, В. В. Безаелев. // Известия вузов. Серия «Строительство и архитектура». – 1982. – № 5 – С. 21–25.

145. Скудра, А. М. Прочность армированных пластиков : монография / А. М. Скудра, Ф. Я. Булавс. – Москва : Химия, 1982. – 213 с.

146. Смирнов, И. В. Моделирование физико-механических свойств и климатической стойкости эпоксидных композитов : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Смирнов Игорь Витальевич; Научно-исследовательский институт транспортного строительства. – Саранск, 2017. – 24 с.

147. Соколов, А. Д. Термореактивные пластмассы для электротехники : монография / А. Д. Соколов, В. С. Артемов. – Москва : Энергоатомиздат, 1984. – 160 с.

148. Соколова, Ю. А. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве : монография / Ю. А. Соколова, Е. М. Готлиб. – Москва : Стройиздат, 1990. – 178 с.

149. Соколова, Ю. А. Некоторые аспекты формирования микроструктуры полимерных композиционных материалов строительного назначения / Ю. А. Соколова. // Строительные композиционные материалы на основе отходов отраслей промышленности и энергосберегающие технологии. – Липецк, 1986. – С. 57–60.

150. Соломатов, В. И. Кластерообразование ненаполненных и наполненных композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов, В. И. Выровой. //

Решение проблемы окружающей среды путем использования отходов промышленности в композиционных материалах. – Пенза : ПДНТП, 1983. – С. 3–5.

151. Соломатов, В. И. Оптимальные дисперсность и количество наполнителей для полимербетонов, клеев и масти / В. И. Соломатов, Е. Д. Яхнин, Н. Д. Симонов-Емельянов. // Строительные материалы. – 1971. – № 12. – С. 24.

152. Соломатов, В. И. К теории метастабильных состояний в полимерных композитах с дисперсным наполнителем / В. И. Соломатов, А. Н. Бобрышев, А. П. Прошин. // Композиционные материалы и конструкции для сельского хозяйства. – Саранск, 1983. – С. 91–102.

153. Соломатов, В. И. Кластеры в структуре и технологии композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов, А. Н. Бобрышев, А. П. Прошин. // Известия вузов. Серия «Строительство и архитектура». – 1983. – № 4 – С. 55–61.

154. Соломатов, В. И. Полимерные композиционные материалы в строительстве : монография / В. И. Соломатов, А. Н. Бобрышев, К. Г. Химмлер; под редакцией В. И. Соломатова. – Москва : Стройиздат, 1988. – 312 с.

155. Соломатов, В. И. Полиструктурная теория композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов, В. Н. Выровой, А. Н. Бобрышев [и др.]; ответственный редактор В. М. Хрулев ; Центр научно-технических услуг «БИНО». – Ташкент : ФАН, 1991. – 342 с.

156. Соломатов, В. И. Элементы общей теории композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов. // Материалы юбилейной конференции. – Москва : МИИТ, 2001. – С. 56–66.

157. Соломатов, В. И. Развитие полиструктурной теории композиционных строительных материалов / В. И. Соломатов. // Известия вузов. Серия «Строительство и архитектура». – 1985. – № 8. – С. 36–43.

158. Соломатов, В. И. Структурообразование, технология и свойства полимербетонов : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора

технических наук / Соломатов Василий Ильич ; Московский институт инженеров железно-дорожного транспорта. – Москва, 1972. – 25 с.

159. Соломатов, В. И. Теоретические основы деградации конструкционных пластмасс / В. И. Соломатов, В. П. Селяев. // Известия вузов. Серия «Строительство и архитектура». – 1980. – № 12. – С. 51–55.

160. Соломатов, В. И. Технология полимербетонов и армополимербетонных изделий : монография / В. И. Соломатов. – Москва : Стройиздат, 1984. – 144 с.

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

162. Соломатов, В. И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов : монография / В. И. Соломатов, В. П. Селяев. – Москва : Стройиздат, 1987. – 264 с.

163. Справочник по композиционным материалам. В 2 книгах : книга 1 / под редакцией Дж. Любина; перевод с английского А. Б. Геллера, М. М. Гельмонта; под ред. Б. Э. Геллера. – Москва : Машиностроение, 1998. – 448 с.

164. Старцев, О. В. Закономерности перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным динамического механического анализа / О. В. Старцев, Е. Н. Каблов, А. Ю. Махоньков. // Вестник Московского государственного технического университета им. Н. Э. Баумана. Серия «Машиностроение». – 2011. – № SP2. – С. 104–113.

165. Старцев, О. В. Климатические испытания строительных материалов : монография / под редакцией О. В. Старцева, В. Т. Ерофеева, В. П. Селяева. – Москва : Издательство АСВ, 2017. – 558 с.

166. Структура и параметры трещиностойкости цементных композитов: монография / Н. И. Макридин, А. Н. Бобрышев, В. И. Калашников [и др.]; под редакцией Н. И. Макридина; Российская академия архитектуры и строительных наук. – Пенза : Пензенская государственная архитектурно-строительная академия, 2000. – 141 с. – ISBN 5-9282-0018-8.

167. Структура и свойства композиционных материалов : монография / К. И. Портной, С. Е. Салимбеков, И. Л. Светлов, В. М. Чубаров. – Москва, 1979. – 255 с.
168. Твердохлебов, Д. А. Фурановые композиты каркасной структуры / Д. А. Твердохлебов, К. В. Тармосин, В. Т. Ерофеев. // Вестник Мордовского государственного университета. – 2003. – № 3/4. – С. 145-152.
169. Твердохлебов, Д. А. Фурфолацетоновые композиты каркасной структуры : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Твердохлебов Дмитрий Анатольевич ; Пензенский государственный университет архитектуры и строительства. – Пенза, 2005. – 20 с.
170. Теплостойкость полимерных композитов на основе различных связующих / В. Т. Ерофеев, И. В. Смирнов, Д. А. Меркулов [и др.]. // БСТ: Бюллетень строительной техники. – 2017. – № 5 (993). – С. 34–36.
171. Технология изготовления полов и покрытий из бетонов каркасной структуры: учебное пособие / В. И. Соломатов, В. П. Селяев, В. Т. Ерофеев [и др.]. – Саранск : Издательство Мордовского университета, 1987.– 52 с.
172. Трещиностойкость современных цементных бетонов : проблемы материаловедения и технологии : монография / Д. Н. Коротких ; Воронежский государственный архитектурно-строительный университет. – Воронеж : Воронежский ГАСУ, 2014. – 141 с. – ISBN 978-5-89040-485-5.
173. Трощенко, В. Т. Усталость и неупругость металлов : монография / В. Т. Трощенко. – Киев : Наукова думка, 1971. – 267 с.
174. Туркова, З. А. Микрофлора материалов на минеральной основе и вероятные механизмы их разрушения / З. А. Туркова. // Микология и фитопатология. – 1974. – Т. 8, выпуск 3. – С. 219–226.
175. Усиление эпоксидных полимеров : монография / Хозин В. Г. ; Казанский государственный архитектурно-строительный университет. – Казань : ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
176. Федорцов, А. П. Исследование химического сопротивления и разработка полимербетонов стойких к электролитам и воде : автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Федорцов Анатолий Петрович. – Ленинград, 1981. – 20 с.

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

178. Фомин, Н. Е. Ползучесть твердой эпоксидной смолы / Н. Е. Фомин, В. И. Ивлев, В. А. Юдин, А. Ф. Сигачев. // *Materials Physics and Mechanics*. – 2015. – Vol. 22. – P. 78.

179. Харатишвили, И. А. Прогрессивные строительные материалы : монография / И. А. Харатишвили, Н. Г. Наназашвили. – Москва : Стройиздат, 1987. – 230 с.

180. Хартман, К. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов : монография / К. Хартман, Е. Лецкий, В. Шеффер; перевод с немецкого Г. А. Фомина, Н. С. Лецкой ; под редакцией кандидата технических наук Э. К. Лецкого. – Москва : Мир, 1977. – 552 с.

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

182. Химическая физика отверждения олигомеров : [монография] / С. М. Межиковский, В. И. Иржак ; Российская акад. наук, Ин-т хим. физики им. Н. Н. Семенова. - Москва : Наука, 2008. - 268, [1] с.

183. Хрулев, В. М. Технология и свойства композиционных материалов для строительства : учебное пособие / В. М. Хрулев. – Уфа : ТАУ, 2001. – 168 с.

184. Черкезова, Р. Ц. Структура и свойства двухкомпонентных полимерных систем на основе ненасыщенной полиэфирной смолы : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Черкезова Румяна Цолева ; Бургасский технологический университет. – Москва, 1995. – 18 с.

185. Чернин, И. З. Эпоксидные полимеры и композиции : монография / И. З. Чернин, Ф. М. Смехов, Ю. В. Жердев. – Москва : Химия, 1982. – 232 с.

186. Шнейдерова, В. В. Антикоррозионные лакокрасочные покрытия в строительстве : монография / В. В. Шнейдерова. – Москва : Стройиздат, 1980. – 180 с.

187. Шогенов, В. Н. Структура и механические свойства гетероцепных ароматических полиэфиров : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / Шогенов Владимир Николаевич ; Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова. – Нальчик. 2006. – 35 с.

188. Энциклопедия полимеров : энциклопедия / под редакцией В. А. Кабанова (главный редактор) [и др.]. – Москва : Советская энциклопедия, 1974. – Том 2. – 1032 с.

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

190. Chubarova, E. V. Destructive changes of polymer matrices during preparation, storage, and mechanical testing of neat and C 60 -filled polystyrene films / E. V. Chubarova, M. F. Lebedeva, E. Y. Melentvskaya, V. V. Shamarin // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – Vol. 134 (8). – P. – DOI: 10.1002/app.44520

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

192. 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.

193. 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.

194. Gupta, R. K. Polymer nanocomposites : handbook / R. K. Gupta, E. Kennel, Kim K.-J. – CRC Press, Taylor & Francis Group : Boca Raton London, New York, 2010. – 548 p.
195. Hillemeier, B.; Buchenau, G.; Herr, R.; Hüttl, R.; Klüßendorf, St.; Schubert, K.:Spezialbetone, Betonkalender. -2006. -1, Ernst -Sohn. -P. 534-549.
196. ISO 75-3. Plastics. Determination of temperature of deflection under load. Part 3. High-strength thermosetting laminates and long-fibre-reinforced plastics
197. Irzhak, T. F. Critical conversion in polymerization processes / T. F. Irzhak, V. I. Irzhak // Russian Chem., 79:10. – 2010. – P. 921–944.
198. Ivlev, V. I. Stress relaxation and creep of a composite material based on epoxy resin filled with the hemp boon / V. I. Ivlev, A. F. Sigachyov, V. A. Yudin // Materials Physics and Mechanics. – 2019. – Vol. 42. – P. 484–490.
199. Ivlev V.I., Sigachyov A.F., Yudin V.A. Relaxation in resins with low-frequency mechanical cycling // Materials Physics and Mechanics. 2017. Vol. 32. P. 207-212.
200. Krestinin A.V., Kharitonov A.P. // Polymer Science. B. 2018. V. 60. № 4. P. 516. Mechtcherine V., Reinhardt H. W. (Eds): Application of superabsorbent polymers in concrete construction. RILEM State of the Art Reports 2. Springer 2012.
201. Novikov, A. Determination of the structural steels damage kinetics under non-stationary loading / A. Novikov, P. Bulakh, A. Byalonovich // Scientific journal of the Ternopil national technical university. – 2018. – Vol. 89. – P. 5–18. doi: 10.33108/visnyk\_tntu2018.01.005.
202. Ramesh Babu B. Microbiologically influenced corrosion in dairy effluent / Babu B. Ramesh, S. Maruthamuthu, A. Rajasekar // Spring. – 2006. – Vol. 3, № 2. – P. 159–166.
203. Schaeffer, W. R. New radiation-curable polyester acrylate oligomers / W. R. Schaeffer // RadTech's biennial e[5]: UV & EB Technology Expo & Conference, April 2006, Chicago, p. 60–67.
204. Schnabel, W. & Jellinek, H.H.G.. Aspects of degradation and stabilization of polymers / W. Schnabel, H. H. G. Jellinek // Amsterdam ; New York . Elsevier

Scientific Pub. Co. ; New York . distributors for the U.S. and Canada, Elsevier/North Holland, (c)1978. – 690 p.

205. Stroganov, V. F. Adhesion of protective coatings with modified filler / V. F. Stroganov, M. O. Amel'chenko // Polymer science. – Ser. D. – 2016. – Vol. 9. – №1. – P. 83–86.

206. Tsybanov, H. V. Opredelenie dolgovechnosti materiala pri ciklicheskom nagruzhenii so sluchajnoj amplitudoj napryazhenij po modeli predel'nogo ischerpaniya plastichnosti / H. V. Tsybanov, A. I. Novikov // Nadezhnost' i dolgovechnost' mashin i sooruzhenij. – 2011. – V. 34. – P. 67–79.

207. The Aldrich Library of FT-JR Spectra / Ch. J. Pouchert. – Milwaukee : USA, 1996. – Vol. 2. Al-drich Chem. Co. Inc. – 554 p.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**

**ПАТЕНТЫ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ, СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ  
ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ, ДИПЛОМ**

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 550 872** (13) **C2**

(51) МПК  
C04B 26/18 (2006.01)  
C08L 67/06 (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013128034/05, 18.06.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.06.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.06.2013

(43) Дата публикации заявки: 27.12.2014 Бюл. № 36

(45) Опубликовано: 20.05.2015 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: В.В.ПАТУРОВЕВ.  
ПОЛИМЕРБЕТОНЫ. Москва, Стройиздат,  
1987, 286 с. CN 101805151 A, 18.08.2010. EP  
1217017 A1, 22.12.2000. SU 610382 A1,  
18.12.1978. SU 527398 A1, 05.09.1976. SU  
1465432 A1, 15.03.1989

Адрес для переписки:

430005, Республика Мордовия, г.Саранск, ул.  
Большевицкая, 68, ФГБОУ ВПО "МГУ им.  
Н.П. Огарева", отдел управления  
интеллектуальной собственностью

(72) Автор(ы):

Ерофеев Владимир Трофимович (RU),  
Мышкин Антон Владимирович (RU),  
Богатов Андрей Дмитриевич (RU),  
Казначеев Сергей Валерьевич (RU),  
Сальникова Анжелика Игорьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Мордовский государственный университет  
им. Н.П. Огарёва" (RU)

## (54) ПОЛИМЕРНОЕ ВЯЖУЩЕЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРБЕТОНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к промышленности  
строительных материалов, в частности к  
производству полимерных вяжущих для  
изготовления полимербетонов. Полимерное  
вяжущее включает полиэфиракрилатную смолу,  
в качестве инициатора отверждения пероксид  
циклогексанона, а в качестве ускорителя

твердения - октоат кобальта, при следующем  
соотношении компонентов, мас. %:  
полиэфиракрилатная смола - 91,2-94,4; пероксид  
циклогексанона - 1,5-3,7; октоат кобальта -  
остальное. Изобретение позволяет повысить  
прочностные свойства полимерного вяжущего и  
полимербетонов на его основе. 2 табл.

RU 2 5 5 0 8 7 2 C 2

RU 2 5 5 0 8 7 2 C 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 529 681** (13) **C1**

(51) МПК  
C04B 26/06 (2006.01)  
C04B 111/20 (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013127755/03, 18.06.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.06.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.06.2013

(45) Опубликовано: 27.09.2014 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 231363 A, (26.03.1969. SU 1701686 A1, 30.12.1991. RU 2315789 C1, 27.01.2008. SU 1357499 A1, 07.12.1987. SU 1759807 A1, 07.09.1992. SU 996378 A, 15.02.1983. SU 943215 A, 15.07.1982. SU 1465432 A1, 15.03.1989. US 2010/0003431 A1, 07.01.2010. СОЛОМАТОВ В.И. Полимерцементные бетоны и . пластбетоны, Москва, Стройиздат, 1967, с. 86-88

Адрес для переписки:

430005, Республика Мордовия, г.Саранск, ул.  
Большевикская, 68, ФГБОУ ВПО "МГУ им.  
Н.П. Огарёва", отдел управления  
интеллектуальной собственностью

(72) Автор(ы):

Ерофеев Владимир Трофимович (RU),  
Мышкин Антон Владимирович (RU),  
Богатов Андрей Дмитриевич (RU),  
Казначеев Сергей Валерьевич (RU),  
Сальникова Анжелика Игорьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Мордовский государственный университет  
им. Н.П. Огарёва" (RU)

## (54) ПОЛИМЕРМИНЕРАЛЬНЫЙ РАСТВОР ДЛЯ ПРОПИТКИ КАРКАСА ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к строительным материалам и может быть использовано при изготовлении строительных материалов и изделий, например в качестве матрицы при изготовлении полимерных полов каркасной структуры. Полимерминеральный раствор для пропитки каркаса из минерального заполнителя, включающий полиэфиракрилатную смолу, инициатор отверждения, ускоритель отверждения и добавку, в качестве инициатора отверждения содержит пероксид циклогексанона, в качестве ускорителя отверждения - октоат кобальта, а в качестве добавки - смесь кварцевых наполнителей двух фракций размером 0,071-0,16 мм и 0,16-0,315

мм в соотношении 3:1, указанную пропитку осуществляют заполнением указанным раствором пустот в отвержденном каркасе, полученном укладкой в форму смеси состава, мас.%. полиэфиракрилатная смола 6,0, пероксид циклогексанона 0,12, октоат кобальта 0,28, гранитный щебень фракции 5-8 мм 93,6, при следующем соотношении компонентов, мас.%. полиэфиракрилатная смола 24-28, пероксид циклогексанона 0,48-0,56, октоат кобальта 1,1-1,29, смесь кварцевых наполнителей двух фракций размером 0,071-0,16 и 0,16-0,315 в соотношении 3:1 - остальное. Технический результат - повышение прочностных свойств. 3 табл.

RU 2 5 2 9 6 8 1 C 1

RU 2 5 2 9 6 8 1 C 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



RU 2017660064

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): 2017660064	Авторы: Ерофеев Владимир Трофимович (RU), Афонин Виктор Васильевич (RU), Ерофеева Ирина Владимировна (RU), Меркулов Дмитрий Алексеевич (RU), Смирнов Игорь Витальевич (RU), Мышкин Антон Владимирович (RU)
Дата регистрации: 14.09.2017	
Номер и дата поступления заявки: 2017617016 17.07.2017	
Дата публикации: 14.09.2017	
Контактные реквизиты: нет	Правообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» (RU)

Название программы для ЭВМ:

Программа оценки качества полиэфирных и других полимерных композитов по физико-механическим свойствам и цветовым характеристикам

Реферат:

Программа состоит из двух частей. Связующим звеном обеих частей является использование расчетных площадей многогранников, которые получаются в результате кусочно-линейной интерполяции результатов экспонирования композитов в неблагоприятной среде. Анализ композитов начинается с чтения экспериментальных данных, которые располагают в текстовом файле. Для анализа цветовых характеристик осуществляется чтение графических файлов с последующим «расщеплением» цвета на составляющие цветовой палитры RGB. Решается задача сортировки по ключу (площади многоугольника) и значению (наименование композита). Программа позволяет выявить «лучшие» композиционные материалы по их свойствам и характеристикам, полученным во время экспонирования.

Язык программирования: C# 6.0, среда разработки Visual Studio 2015

Объем программы для ЭВМ: 5,08 Мб

ПРАВИТЕЛЬСТВО РЕСПУБЛИКИ МОРДОВИЯ

МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ, НАУКИ И НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ РЕСПУБЛИКИ МОРДОВИЯ

МОРДОВСКАЯ РЕГИОНАЛЬНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ РОССИЙСКОГО СОЮЗА  
НАУЧНЫХ И ИНЖЕНЕРНЫХ ОБЩЕСТВЕННЫХ ОБЪЕДИНЕНИЙ

САРАНСКИЙ ДОМ НАУКИ И ТЕХНИКИ РОССИЙСКОГО СОЮЗА НАУЧНЫХ И ИНЖЕНЕРНЫХ  
ОБЩЕСТВЕННЫХ ОБЪЕДИНЕНИЙ



XI РЕСПУБЛИКАНСКИЙ КОНКУРС  
**ИНЖЕНЕР ГОДА - 2015**

# ДИПЛОМ

## I СТЕПЕНИ

НАГРАЖДАЕТСЯ

**МЫШКИН**

**Антон Владимирович**

соавтор патента РФ №2529681 от 27.09.2014г.  
«Полиминеральный раствор для пропитки  
каркаса из минерального заполнителя»

В НОМИНАЦИИ

*Лучшее изобретение Республики Мордовия*

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ КОНКУРСНОЙ КОМИССИИ,  
ЗАМЕСТИТЕЛЬ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ  
ПРАВИТЕЛЬСТВА – МИНИСТР ПРОМЫШЛЕННОСТИ, НАУКИ  
И НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ РЕСПУБЛИКИ МОРДОВИЯ



**А.И. СЕДОВ**

САРАНСК 2015

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б**

**АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ**



УТВЕРЖДАЮ

Директор АО «Мордовспецстрой»

В.С. Флеганов

«20» августа 2020 г.

**АКТ**

Мы, нижеподписавшиеся, начальник производственной базы АО «Мордовспецстрой» Ульянов Николай Иванович, заведующий лабораторией кафедры строительных материалов и технологий МГУ им. Н.П. Огарева Баргов Евгений Геннадьевич, инженер кафедры строительных материалов и технологий МГУ им. Н.П. Огарева Мышкин Антон Владимирович составили настоящий акт о том, что в мае 2012 года проведена антикоррозионная защита стальных конструкций в цехе по ремонту техники производственной базы АО «Мордовспецстрой» полимерными композициями на основе полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9, разработанными на кафедре строительных материалов и технологий МГУ им. Н.П. Огарева (исполнитель Мышкин А.В.). Применен состав, включающий (в массовых частях): полиэфиракрилатная смола марки МГФ-9 - 100 м.ч.; отвердитель ПЦОН-2 - 2 м.ч.; ускоритель твердения ОК-1 - 4,6 м.ч. Обследование полимерных защитных покрытий после 89 месяцев эксплуатации показало, что никаких изменений физико-химических свойств полимерного материала, а также отслоения от конструкций не обнаружено.

Начальник производственной базы

Ульянов Н.И.

Заведующий лабораторией кафедры  
строительных материалов и технологий  
МГУ им. Н.П. Огарева, к.т.н

Баргов Е.Г.

Инженер кафедры строительных  
материалов и технологий  
МГУ им. Н.П. Огарева

Мышкин А.В.



УТВЕРЖДАЮ

Директор АО «Мордовспецстрой»

В.С. Флеганов

«26» августа 2020 г.

**АКТ**

Мы, нижеподписавшиеся, начальник производственной базы АО «Мордовспецстрой» Ульянов Николай Иванович, заведующий лабораторией кафедры строительных материалов и технологий МГУ им. Н.П. Огарева Баргов Евгений Геннадьевич, инженер кафедры строительных материалов и технологий МГУ им. Н.П. Огарева Мышкин Антон Владимирович составили настоящий акт о том, что в мае 2012 года произведена укладка полимербетонного пола в цехе малой механизации производственной базы АО «Мордовспецстрой» площадью 30 м<sup>2</sup>. При укладке полимербетонного покрытия применялась каркасная технология и составы, разработанные на кафедре строительных материалов и технологий Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева (исполнитель Мышкин А.В). Каркасная технология предусматривала устройство покрытия в 2 этапа: сначала на грунтовку укладывалась каркасная смесь, состоящая из зерен крупного заполнителя, обработанных вяжущим, затем пустоты затвердевшего каркаса заполнялись полимерной матрицей. При выполнении работ использовались следующие компоненты в составах (в массовых частях): эпоксидная смола марки ЭД-20 – 100 м.ч., полиэтиленполиамин – 10 м.ч., бутиловый спирт – 50 м.ч. (грунтовка); полиэфиракрилатная смола марки МГФ-9 – 100 м.ч., пероксид циклогексанона ПЦОН-2 – 2 м.ч., октоат кобальта ОК-1 – 4,6 м.ч., гранитный щебень фракции 2,5–5мм – 2000 м.ч. (каркас); полиэфиракрилатная смола марки МГФ-9 – 100 м.ч., пероксид циклогексанона ПЦОН-2 – 2 м.ч., октоат кобальта ОК-1 – 4,6 м.ч., песок – 200 м.ч. (матрица). Во время эксплуатации конструкции подвергаются воздействиям механических нагрузок и различных агрессивных сред.

Обследование конструкций после 89 месяцев эксплуатации показало, что никаких изменений физико-химических свойств в материале и отслоений от основания не обнаружено.

Начальник производственной базы



Ульянов Н.И.

Заведующий лабораторией кафедры  
строительных материалов и технологий  
МГУ им. Н.П. Огарева, к.т.н



Баргов Е.Г.

Инженер кафедры строительных  
материалов и технологий  
МГУ им. Н.П. Огарева



Мышкин А.В.

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

доктор филологических наук, доцент

ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»

А.Ю. Маслова

2020 г.

**СПРАВКА**

о внедрении результатов

диссертационной работы Мышкина А.В. на тему:

**«Полиэфиракрилатные композиты на основе смолы марки МГФ-9»  
в учебный процесс**

Результаты диссертационной работы Мышкина Антона Владимировича на тему «Полиэфиракрилатные композиты на основе смолы марки МГФ-9» используются в учебном процессе на Архитектурно-строительном факультете Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва при подготовке бакалавров, специалистов и магистров по направлению «Строительство» и в центре подготовки работников строительного комплекса и жилищно-коммунального хозяйства Республики Мордовия.

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

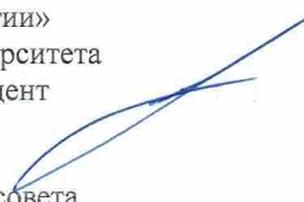
1. Результаты исследований структурообразования и твердения полимерных композитов на основе полиэфиракрилатных смол включены в программу преподавания лекционных и практических занятий в раздел «Органические вяжущие материалы».

2. Результаты исследований технологических и физико-механических свойств полимерных композитов с применением полиэфиракрилатных

связующих вошли в программу лекционных и лабораторных занятий по разделам: «Специальные строительные растворы» и «Специальные бетоны».

3. На основе результатов диссертационной работы Мышкина А.В. подготовлена лекция «Структурообразование, физико-механические свойства, долговечность и технология изготовления полиэфиракрилатных композиционных материалов», которая включена в программу повышения квалификации проектировщиков и инженеров строительного производства.

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



С.А. Молодых

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



А.В. Дергунова

«Утверждаю»  
 Первый заместитель Министра  
 строительства, транспорта и дорожного  
 хозяйства Республики Мордовия,  
 кандидат технических наук



С.П. Пронькин  
 «11» сентября 2020 г.

Обсуждение

диссертационной работы Мышкина Антона Владимировича на тему: «Полиэфиракрилатные композиты на основе смолы марки МГФ-9» на совещании инженерно-технических работников Министерства строительства, транспорта и дорожного хозяйства Республики Мордовия.

**Присутствовали:** первый заместитель министра строительства, транспорта и дорожного хозяйства РМ Пронькин С.П., начальник отдела по развитию строительного комплекса и внедрению новых технологий Лосева Р.И., начальник отдела архитектуры и градостроительства Фильченков В.С., инженер кафедры строительных материалов и технологий ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» Мышкин А.В.

**Слушали:** Мышкина А.В., изложившего основные положения диссертационной работы, посвященной разработке технологии получения и эффективных составов полимерных композитов на основе полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9.

**Быступили:** первый заместитель министра строительства, транспорта и дорожного хозяйства РМ Пронькин С.П. и начальник отдела по развитию строительного комплекса и внедрению новых технологий Лосева Р.И. Специалистами Министерства строительства, транспорта и дорожного хозяйства Республики Мордовия признана перспективность и эффективность применения разработанных составов полимерных композитов на основе полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9 в качестве защитных покрытий по строительным конструкциям и полимербетонных полов. Применение разработанных составов полимерных композиций для отделочных и ремонтно-восстановительных работ в зданиях и сооружениях увеличит эксплуатационный срок службы зданий, позволит сэкономить средства на все виды ремонта.

**Постановили:** признать перспективными разработанные в диссертации Мышкина А.В. полимерные композиты на основе полиэфиракрилатной смолы марки МГФ-9 при строительстве и ремонте зданий и сооружений, в том числе эксплуатирующихся в условиях воздействия силовых статических и динамических нагрузок и биологических агрессивных сред.

Начальник отдела по развитию  
 строительного комплекса и внедрению  
 новых технологий



Р.И. Лосева

Начальник отдела архитектуры и  
 градостроительства



В.С. Фильченков