

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Дьяченко Павел Борисович

**Быстротвердеющие конструкционные
композиционные материалы на основе
акриловых связующих**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.х.н., проф. Киреев В.В.

Москва – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | Стр. |
|---|------|
| Введение..... | 5 |
| Глава 1. Литературный обзор..... | 11 |
| 1.1 Анализ соответствия технологических и эксплуатационных характеристик конструкционных композитов на основе различных типов связующих современным требованиям ремонтно-восстановительных работ..... | 11 |
| 1.2 Анализ возможностей разработки ремонтных композитов на базе высоконаполненных акриловых ПКМ..... | 28 |
| 1.3 Анализ эффективности использования нанонаполнителей для повышения физико-механических свойств композиционных материалов..... | 34 |
| 1.4 Выводы по главе 1..... | 44 |
| Глава 2. Объекты и методы исследования..... | 46 |
| 2.1 Объекты исследования..... | 46 |
| 2.2 Методы исследования..... | 53 |
| Глава 3. Закономерности отверждения конструкционных полимерных композиционных материалов на основе метилметакрилата при температурах от минус 25 до +25°C..... | 59 |
| 3.1 Исследование процесса набора прочности высоконаполненными полимерными композиционными материалами..... | 66 |
| 3.2 Оптимизация содержания компонентов иницирующей системы для низкотемпературного отверждения высоконаполненных полимерных композиционных материалов..... | 72 |
| 3.3 Выводы по главе 3..... | 82 |

| | |
|---|-----|
| Глава 4. Регулирование адгезионных свойств высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе метилметакрилата..... | 84 |
| 4.1 Адгезионные характеристики высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе метилметакрилата и продуктов его модификации | 85 |
| 4.2 Влияние условий формирования адгезионного контакта «ПКМ – цементобетонная подложка» на его прочность и долговечность..... | 90 |
| 4.3 Выводы по главе 4..... | 103 |
| Глава 5. Использование нанонаполнителей для модификации высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе акрилового связующего..... | 105 |
| 5.1 Влияние нанонаполнителей на радикальную полимеризацию метилметакрилата в массе (in situ) и свойства формирующейся полимерной матрицы..... | 106 |
| 5.1.1 Изодиаметрические нанонаполнители..... | 107 |
| 5.1.2 Одномерные нанонаполнители..... | 119 |
| 5.1.3 Двумерные нанонаполнители..... | 127 |
| 5.2 Физико-механические свойства высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе акрилового связующего, полученных в присутствии нанонаполнителей..... | 136 |
| 5.2.1 Изодиаметрические нанонаполнители..... | 138 |
| 5.2.2 Одномерные нанонаполнители..... | 142 |
| 5.2.3 Двумерные нанонаполнители..... | 145 |
| 5.3 Влияние нанонаполнителей на тепло- и термостойкость высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе акрилового связующего..... | 152 |

| | |
|--|-----|
| 5.4 Выводы по главе 5..... | 163 |
| Глава 6. Оценка прикладных свойств разработанных быстротвердеющих высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе акриловых связующих в качестве ремонтных материалов на реальных объектах..... | 164 |
| Заключение..... | 168 |
| Список сокращений и условных обозначений..... | 170 |
| Список литературы..... | 173 |
| Приложение А. Кинетические кривые набора прочности высоконаполненными ПКМ на основе ММА при температурах отверждения +25, +4 и минус 25°C..... | 193 |
| Приложение Б. Влияние содержания компонентов иницирующей системы на предельную прочность на сжатие высоконаполненных ПКМ на основе ММА при температурах отверждения +4 и минус 25°C..... | 215 |
| Приложение В. Кинетические кривые набора прочности высоконаполненными ПКМ на основе ММА при температурах отверждения +4 и минус 25°C (оптимизированные соотношения компонентов иницирующей системы)..... | 229 |
| Приложение Г. Кинетические кривые набора прочности высоконаполненными ПКМ на основе модифицированного акрилового связующего при температурах отверждения +25, +4 и минус 25°C..... | 243 |
| Приложение Д. Заключение об апробации результатов диссертации..... | 264 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Возросшая интенсивность эксплуатации объектов транспортной инфраструктуры (дороги, взлетно-посадочные полосы аэродромов, мосты, эстакады и пр.), неблагоприятные для проведения качественного ремонта природно-климатические условия РФ и высокая вероятность возникновения чрезвычайных ситуаций обуславливают потребность в отечественных импортзамещающих быстротвердеющих конструкционных композитах для восстановительных работ. Такие составы могут быть разработаны на базе акриловых связующих, преимущественно метилметакрилата (ММА), полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе которого характеризуются высокими скоростью набора прочности, механическими и физико-химическими свойствами, а также долговечностью.

Специфика ремонтно-восстановительных работ – ограниченное время проведения, экстремальные температурно-влажностные условия, трудности в обеспечении полноценной технологии и др. – делает необходимым разработку ПКМ, учитывающих эти особенности. Последнее особенно актуально и в связи с тем, что для целого ряда аварийных работ использование таких материалов является практически единственно возможным техническим решением.

Разработка ПКМ на основе ММА и продуктов его модификации, отвечающих современным требованиям ремонтных работ, связана с необходимостью обеспечения:

- высокой скорости набора прочности в температурном интервале от минус 30 до +35°C и достижением минимально необходимых эксплуатационных характеристик в сжатые сроки (1,5–2 часа);
- повышенных прочностных характеристик в условиях интенсивных нагрузок;
- высокой прочности сцепления и долговечности адгезионного контакта ПКМ – цементобетонная подложка в условиях эксплуатации.

Диссертационная работа выполнена в рамках федеральных целевых программ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (Госконтракт

№ 16.513.11.3127) и «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (Соглашение № 14.574.21.0001), а также соответствует Перспективным направлениям научных исследований согласно Прогнозу научно-технологического развития Российской Федерации на период до 2030 года (утв. Правительством РФ 03.01.2014 г.), Плану мероприятий («дорожной карте») «Развитие отрасли производства композитных материалов» (утв. распоряжением Правительства РФ № 1307-р от 24.07.2013 г.), Приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации и критическим технологиям Российской Федерации (утв. Указом Президента РФ № 899 от 07.07.2011 г.).

Степень разработанности темы. Современные исследования в области конструкционных композитов на основе акриловых связующих связаны с поиском эффективных путей улучшения физико-механических свойств композитов: установлением влияния наполнителей на характеристики формирующейся в их присутствии полимерной матрицы (молекулярная масса, плотность упаковки макромолекул и др.); разработкой составов и технологий применения для специальных видов работ. Однако на настоящий момент практически не изучено влияние температуры на скорость набора прочности и физико-механические свойства образующихся ПКМ, а также не выявлены возможности повышения и направленного регулирования эксплуатационных характеристик при неблагоприятных условиях отверждения.

Цели и задачи исследования. Цель диссертационной работы заключается в разработке конструкционных композиционных материалов на основе акриловых связующих с регулируемой скоростью набора прочности и комплексом высоких физико-механических свойств для ремонтно-восстановительных работ в широком температурном интервале.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- установить влияние температуры отверждения¹ и рецептурных факторов на скорость набора прочности ПКМ с целью прогнозирования достижения минимально необходимых физико-механических свойств в узком временном интервале (1,5–2,0 ч);
- выявить возможности повышения прочностных свойств модификацией связующего наноразмерными наполнителями;
- установить взаимосвязь условий формирования адгезионного контакта в системе «ПКМ – цементобетонная подложка» с его прочностью и долговечностью, выявить возможности регулирования последних;
- провести оценку прикладных свойств разработанных ПКМ в качестве ремонтных материалов.

Научная новизна. При исследовании отверждения высоконаполненных (90,5 мас.%) ПКМ на основе ММА и продуктов его модификации в присутствии бинарной окислительно-восстановительной системы пероксид бензоила (ПБ) – N,N-диметиланилин (ДМА) выявлено существенное влияние содержания и соотношения компонентов иницирующей системы на предельную прочность на сжатие высоконаполненных ПКМ и получены статистически эффективные математические модели, позволяющие прогнозировать набор прочности при различных температурах и содержаниях компонентов иницирующей системы.

Установлено, что модификация метилметакрилатного связующего высоконаполненных ПКМ функционализированными акрилатами в температурном интервале от минус 30 до +25°C позволяет повысить прочность сцепления с цементобетонной подложкой в 1,7–3,0 раза и долговечность

¹ Здесь и далее по тексту под термином «отверждение», который обычно используют для процессов образования нерастворимых и неплавких трехмерных полимеров, следует понимать достижение композитом твердого недеформируемого состояния.

адгезионного контакта более чем в 2,5 раза, а также снизить отрицательное влияние повышения влажности субстрата на адгезионные характеристики ПКМ.

Найдено, что нанодисперсные порошки кремния, оксидов титана, алюминия и железа, карбидов кремния и бора, углеродные нановолокна и нанотрубки, алюмосиликатные нанотрубки, графеновые частицы, природный и органомодифицированный монтмориллониты способствуют повышению молекулярной массы и температуры стеклования полимерной матрицы, формирующейся при радикальной полимеризации MMA в массе (*in situ*). Углеродные нанонаполнители, отличающиеся высокими значениями удельной поверхности, ингибируют радикальную полимеризацию, что проявляется в симбатном увеличении, более чем в 1,5 раза, времени достижения стеклообразного состояния и молекулярной массы полимерной матрицы при одновременном понижении конверсии MMA.

Выявлены наномодификаторы, оказывающие существенное влияние на физико-механические свойства высоконаполненных ПКМ, полученных в их присутствии; так использование нанодисперсного порошка оксида титана и графеновых частиц позволяет повысить прочность на сжатие на 15 и 22 %, соответственно, при сохранении приемлемой скорости набора прочности; прочность на растяжение при изгибе в присутствии углеродных нанотрубок (с удельной поверхностью 1250 м²/г) повышается на 35 %.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в разработке путей прогнозирования и расчета физико-механических свойств высоконаполненных акриловых композитов в зависимости от их состава и условий формирования.

Практическая значимость диссертации состоит в разработке методов регулирования скорости набора прочности высоконаполненных акриловых композитов в широком температурном интервале, в эффективной модификации этих композитов наноразмерными наполнителями и в успешных опытно-промышленных испытаниях при проведении ремонтно-восстановительных работ

отдельных элементов верхнего слоя цементобетонных покрытий аэропортов, расположенных в различных природно-климатических зонах России.

Методология и методы исследования. Основным методологическим подходом в диссертации является сочетание экспериментальных методов исследования высоконаполненных полимерных композитов с расчетом полученных результатов в рамках уравнений формальной кинетики и разработкой статистически эффективных математических моделей, позволяющих прогнозировать свойства композитов в зависимости от состава и условий отверждения в широких интервалах варьирования последних.

В ходе выполнения работы использованы современные методы исследования свойств полимеров и материалов на их основе: дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-Фурье-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, вискозиметрия. Физико-механические свойства высоконаполненных ПКМ определены в соответствии с требованиями межгосударственных стандартов.

Положения, выносимые на защиту:

- Закономерности процессов набора прочности высоконаполненными ПКМ на основе акриловых связующих при различных температурах и оптимизация содержания компонентов иницирующей системы для ускорения отверждения в широком температурном интервале.
- Влияние природы и количества наноразмерных модификаторов на полимеризацию метилметакрилата в массе (*in situ*), а также на физико-механические свойства высоконаполненных композитов на его основе.
- Зависимости прочности и долговечности адгезионного контакта в системе «ПКМ – цементобетонная подложка» от условий его формирования и состава связующего.
- Результаты испытаний разработанных ПКМ при ремонтно-восстановительных работах элементов транспортной инфраструктуры.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов подтверждена воспроизводимостью и взаимной дополняемостью статистически обработанных экспериментальных данных, полученных с использованием современных методов исследований; сопоставимостью и соответствием данным экспериментально-теоретического характера других авторов. Работа прошла апробацию на национальных и международных симпозиумах, конференциях, конгрессах и конференциях: Russian-French Symposium on Composite Materials (Saint Petersburg, 2012); IX Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2013» (Москва, 2013); XII International Conference on Nanostructured Materials NANO-2014 (Москва, 2014); Выставка-семинар «Презентация разработок российских университетов и исследовательских инфраструктур» (Гаага, 2014); 47-ая Московская международная конференция «Инновационные решения в деятельности аэропортов» (Москва, 2015); 18-ая Международная выставка химической промышленности и науки «Химия-2015» (Москва, 2015); III ежегодная национальная выставка ВУЗПРОМЭКСПО-2015 (Москва, 2015).

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Анализ соответствия технологических и эксплуатационных характеристик конструкционных композитов на основе различных типов связующих современным требованиям ремонтно-восстановительных работ

Объекты транспортной инфраструктуры (аэродромы, автомобильные и железные дороги, мосты, эстакады, морские и речные порты, терминалы, гидротехнические сооружения и др.) играют важную роль в развитии современной России, а их бесперебойная эксплуатация и оперативный ремонт являются одними из обязательных условий жизнедеятельности и жизнеобеспечения экономики страны.

Характерными особенностями современного этапа развития данной отрасли экономики являются увеличение пассажиро- и товаропотоков уже существующих транспортных артерий при одновременном развитии новых сухопутных и водных маршрутов сообщения. Возросшая интенсивность перевозок привела, с одной стороны, к необходимости строительства новых автомобильных и железных дорог, аэродромов, терминалов и сопутствующей инфраструктуры; а с другой стороны – к необходимости оперативного ремонта и восстановления пропускной способности уже существующих объектов в сжатые сроки и с высоким качеством (в том числе в регионах со сложными природно-климатическими, географическими и геологическими условиями – Сибирь, Дальний Восток, Крайний Север, Арктика).

Последнее обусловлено как экономическими соображениями (минимизация экономических издержек, обусловленных необходимостью длительного перерыва в эксплуатации или сокращением пропускной способности), так и тем фактом, что в силу географической специфики России для многих регионов существующие дороги являются единственным средством доступа к удаленным населенным пунктам. Кроме того, необходимо также учитывать, что эксплуатация объектов транспортной инфраструктуры часто сопряжена со значительными рисками возникновения чрезвычайных ситуаций природного (землетрясения, оползни,

наводнения, паводки, падение метеоритов и др.) или техногенного (аварии на атомных и электростанциях, промышленных предприятиях, системах транспорта и коммуникаций и др.) характера, вызывающих сбои в их работе, частичное или полное разрушение [1-3].

Результатом возросшей интенсивности эксплуатации объектов транспортной инфраструктуры являются, с одной стороны, ухудшение технического состояния их покрытий и значительно увеличившийся объем проявившихся дефектов, а с другой – необходимость оперативного проведения ремонтно-восстановительных работ и сокращение промежутков времени для их выполнения.

Эксплуатация дорожного и аэродромного покрытия связана с действием нагрузок следующих видов: силовые, природно-климатические, нагрузки, обусловленные воздействием химических агентов (например, масла, бензин, антигололедные реагенты и др.) и повышенных температур (например, высокотемпературные газовые струи авиационных двигателей и др.). В отличие от природно-климатических (непрерывное изменение температурных и влажностных показателей), действие остальных видов нагрузок является периодическим.

Совместное действие вышеперечисленных эксплуатационных нагрузок, а также другие факторы (низкое качество используемых при строительстве материалов, нарушения технологии укладки цементобетона, отсутствие необходимого ухода после укладки и др.) приводят к появлению различного рода повреждений и разрушений. Весьма распространенными видами дефектов верхнего слоя дорожного и аэродромного полотна являются трещины, раковины, выбоины и сколы кромок плит цементобетона, ремонт которых требует использования композитов с высокими регулируемые технологическими и эксплуатационными свойствами.

Таким образом, интенсивная эксплуатация действующей транспортной инфраструктуры, неблагоприятные природно-климатические условия на значительной части территории России в течение большей части года, а также

высокая вероятность разрушений в результате чрезвычайных ситуаций предъявляют повышенные требования к срокам выполнения и качеству ремонтно-восстановительных работ дорожного и аэродромного покрытия и диктуют необходимость использования конструкционных композитов со специальными свойствами.

Выполнение ремонтно-восстановительных работ имеет ряд особенностей, отличающих их от условий проведения «обычных» строительных работ:

- необходимость выполнения в различных природно-климатических и геологических зонах России (в т.ч. с учетом длительности сезонов с пониженными среднесуточными температурами, а также высокого уровня сейсмических рисков на значительной – до 25% – части территории страны), во многих случаях в условиях функционирующих объектов;
- необходимость выполнения круглогодично, в т.ч. в экстремальных условиях (неблагоприятные температурно-влажностные условия, ограниченное время выполнения и др.) при невозможности переноса сроков выполнения;
- необходимость обеспечения минимальных эксплуатационных физико-механических (прежде всего, прочностных и адгезионных) характеристик в течение короткого промежутка времени (совпадающего с временем, выделяемым для проведения ремонтных работ). Это обусловлено необходимостью быстрого ввода в эксплуатацию отремонтированных объектов с целью восстановления пропускной способности транспортных артерий, а также уменьшения экономических потерь вследствие ограничения пропускной способности;
- отклонения или невозможность в силу объективных причин или форс-мажорных обстоятельств соблюдения технологии проведения работ: обеспечение необходимой степени подготовки ремонтируемой поверхности, проведение мероприятий по уходу за отремонтированными объектами и др.

Качественное проведение ремонта цементобетонного дорожного и аэродромного покрытия требует использования конструкционных композитов с технологическими и эксплуатационными характеристиками, максимально

учитывающими указанную специфику работ, обеспечивающих достижение минимально необходимых физико-механических свойств в сжатые сроки (фактически за время, выделяемое на ремонт) в широком температурном интервале и адаптированных к современным технологиям.

Рассмотренные особенности плановых и аварийных ремонтно-восстановительных мероприятий, формулируя повышенные требования к используемым материалам, определяют основные направления в их разработке. Данные материалы должны обеспечивать [4]:

- возможность круглогодичного применения в любых природно-климатических условиях;
- высокая скорость набора прочности в широком температурном интервале (от минус 25 до +30°C) и физико-механические свойства (прежде всего прочность на сжатие и на растяжение при изгибе), адгезию, морозостойкость и коррозионную стойкость, а также минимальную усадку. Такие материалы должны обладать стойкостью к изменяющимся температурно-климатическим воздействиям в процессе эксплуатации и сохранять комплекс указанных положительных характеристик в течение всего срока эксплуатации;
- достижение минимально необходимых для эксплуатации физико-механических свойств через краткий промежуток времени (1–2 часа), т.е. фактически к моменту окончания ремонтных работ. Это особенно актуально при необходимости оперативного восстановления работы систем жизнедеятельности и жизнеобеспечения, а также для случаев высокой вероятности быстрого повторного действия чрезвычайных ситуаций;
- адаптированность к возможным отклонениям от рекомендованной технологии проведения работ, а также экстремальным (аварийным) ситуациям, возникающим непосредственно во время их выполнения.

Современные подходы [5–13] в оценке эффективности конструкционных композитов в качестве ремонтных материалов предполагают учет сформулированных выше требований и заключаются в анализе:

- скорости набора прочности и времени достижения минимальных

- эксплуатационных характеристик, физико-механических свойств и долговечности (антикоррозионной стойкости, морозостойкости);
- возможности применения при неблагоприятных температурных условиях (низкие положительные и отрицательные температуры);
 - адгезионных свойств и долговечности системы «ремонтируемая поверхность – ремонтный материал» (в том числе в условиях, характеризующих реальное проведение ремонтно-восстановительных работ).

Наиболее распространенными конструкционными ремонтными составами в транспортной инфраструктуре являются композиты на основе различных видов цементных вяжущих (портландцемент, глиноземистый цемент и др.), что связано, главным образом, с их доступностью и дешевизной, а также возможностью направленного модифицирования различных характеристик, разработки новых типов вяжущих и др. [14].

В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал в области отверждения данных материалов [15]. Установлено, что на скорость набора прочности и прочностные свойства оказывает влияние большое количество факторов, основными из которых являются минералогический состав цемента, тонкость помола и специальная обработка частиц клинкера, водоцементное отношение (В/Ц), наличие добавок-ускорителей схватывания и твердения, создание благоприятных условий для твердения (тепловлажностная обработка, организация мероприятий по уходу), природно-климатические условия проведения работ и др.

Получение прочных быстротвердеющих при различных температурах материалов возможно при использовании в качестве исходных компонентов вяжущих высоких марок с определенными гранулометрией и тонкостью помола (или комбинации нескольких связующих), что позволяет снизить водоцементное отношение и интенсифицировать реакции гидратации; при введении в состав исходной смеси химических модификаторов – ускорителей схватывания и твердения (данный способ является наиболее простым, но не всегда наиболее

эффективным); а также при использовании ряда технологических приемов (мокрый или сухой помол цементов, высокоэффективное смешение и гомогенизация компонентов бетонной смеси, ее эффективное уплотнение с применением разночастотного вибровоздействия, предварительный подогрев бетонной смеси для ускорения твердения и др.). Применяя один или несколько приемов, возможно получение материалов с величиной прочности 55–65% от максимальной (50–70 МПа) через 24 часа [14].

Эффективность применения указанных способов ускорения твердения напрямую связана с наличием высококачественных материалов с постоянно однородными свойствами. Например, для получения бетонов с показателями прочности 60-70% от марочной в возрасте 3 суток необходимо использовать цементы марок не ниже М 500; в случае более низкой марки цемента (например, М 400) прочность бетона в возрасте 3 суток составляет в среднем не более 50 % от марочной, а в марочном возрасте не превышает 50 МПа [14].

В рамках концепции высококачественных бетонов разработаны составы, технология изготовления и применения высокопрочных быстротвердеющих бетонов [16], изготавливаемых на высокоактивных цементах и имеющих низкие значения В/Ц (что достигается оптимизацией гранулометрического состава и приводит к интенсификации реакций гидратации минералов клинкера). Данные составы обеспечивают получение особовысокопрочных быстротвердеющих бетонов с прочностью при сжатии в возрасте 24 часа не менее 50 МПа и в возрасте 28 суток не менее 80 МПа, а в большинстве случаев – на уровне 100-120 МПа. Однако данные материалы пока еще не получили широкого применения в практике ремонтных работ; они скорее характеризуют потенциальные возможности бетонов, как конструкционных композитов, которые могут быть реализованы при «идеальных» условиях их получения и проведения ремонтно-восстановительных работ.

В целом, используемые в строительстве композиты, обладающие, согласно представлениям химии силикатов, высокими скоростями набора прочности, характеризуются прочностью на сжатие в возрасте 24 часа от 30 до 65% от

максимальной (отверждение при +20°C) или 20–40% (отверждение при низких положительных и отрицательных температурах); при этом максимальная прочность большинства из них составляет 50–70 МПа.

В таблице 1.1 обобщены данные по кратковременной суточной и предельной (28 суток) величинам прочности на сжатие некоторых композитов, относящихся, согласно представлениям химии силикатов, к быстроотверждающимся [16-18].

Таблица 1.1 – Быстроотверждающиеся композиты на основе неорганических связующих

| Материал | Температура отверждения, °С | Прочность на сжатие (МПа) в возрасте | | Источник |
|---|-----------------------------|--------------------------------------|---------|----------|
| | | 24 ч | 28 сут. | |
| Портландцемент с добавками гипса или плавикового шпата | 20 | 35 | 59 | [17] |
| Портландцемент с добавками гипса и смесью силикатов кальция | 20 | 41 | 76 | [17] |
| Алитовый высокоалюминатный портландцемент с добавками микрокремнезема и метакаолина | 20 | 82,5 | 125,3 | [16] |
| Смесь глиноземистого цемента, портландцемента и гипса с добавкой основного доменного гранулированного шлака | 40 | 26,5 | 50 | [18] |
| | 20 | 16,4 | 49,5 | |
| | 5 | 11,0 | 47,5 | |
| | минус 5 | 5,9 | 25,5 | |
| | минус 15 | 3,7 | 8,5 | |

Температура отверждения оказывает значительное влияние на интенсивность набора прочности: ее понижение замедляет скорость данного процесса и приводит к снижению основных физико-механических свойств. Так, при температуре +5°C прочность цементобетона в раннем возрасте (3 суток) почти в 2 раза ниже, чем при нормальных температурах отверждения (+20 ÷ +25°C). При отрицательных температурах для обеспечения твердения бетона необходимо выполнение специальных приемов. Суть данных мероприятий

заключается в использовании внутреннего запаса теплоты бетона (применение высокопрочного и быстротвердеющего портландцемента; противоморозных добавок, понижающих точку замерзания воды; уменьшение В/Ц; подогрев исходных материалов) или в создании теплой и влажной среды в течение срока набора минимальной прочности (прогрев паром, электропрогрев, устройство тепляков).

Однако даже при использовании указанных приемов скорость набора прочности остается крайне низкой. Например, при введении в качестве противоморозных добавок хлористых солей (одни из наиболее распространенных добавок) прочность бетона в возрасте 7 и 28 суток составляет 36 и 80% (при минус 5°C), 26 и 45% (при минус 10°C), 15 и 35% (при минус 15°C), соответственно, от прочности бетона в возрасте 28 суток, отвержденного при +20°C [14]. Вместе с тем, необходимо учитывать, что бетон с противоморозными добавками не рекомендуется применять в ответственных конструкциях, в т.ч. эксплуатирующихся во влажных условиях (вследствие ухудшения структуры, морозостойкости и долговечности), а материал с хлористыми солями – в железобетонных конструкциях (снижение антикоррозионной стойкости арматуры).

Композиты на основе органических связующих характеризуются более высокой интенсивностью набора прочности, однако исследований в этой области значительно меньше. В начальных этапах ограничивались определением прочностных характеристик (разрушающего напряжения при сжатии, изгибе и др.) через одинаковые для различных температур отверждения отрезки времени [19–21]; позже были найдены аналитические выражения, описывающие изменение прочности композитов в широком промежутке времени.

Предлагаемые для прогнозирования прочности бетонов (по результатам краткосрочных испытаний) уравнения (а их по данным [21] более двадцати), не могут быть применены для корректного описания интенсивности набора прочности материалами на основе органических связующих: величина отклонения экспериментальных данных от расчетных составляет до 30%. В тоже

время используемые для органических композитов (на основе полиэфирных смол, фурфурол-ацетонового мономера, метилметакрилата и др.) аналитические выражения имеют частный характер и не учитывают специфику процесса набора прочности композитами на основе других связующих. Например, предлагаемое в [22] для композитов на основе ММА (отверждаемых системой перекись бензоила ПБ – N,N-диметиланилин ДМА), уравнение не позволяет корректно описать экспериментальные данные в наиболее значимом временном интервале – первые часы после смешения компонентов (при наиболее интенсивном росте прочности композита). В таблице 1.2 представлены некоторые данные в этой области.

Таблица 1.2 – Некоторые характеристики композитов на основе органических связующих

| Вид композита | Тип связующего, отвердитель | Температура отверждения, °С | Предельная прочность на сжатие, МПа | Время достижения предельной прочности на сжатие, сутки | Источник |
|--------------------|---|-----------------------------|-------------------------------------|--|----------|
| Полимербетон | Полиэфирная смола ПН-1 Гидроперекись изопропилбензола | 20 | 126 | 28 | [19] |
| | | 50 | 85 | 7 часов | |
| | | 80 | 95 | | |
| | | 100 | 100 | | |
| | | 150 | 110 | | |
| Полимербетон | Фурфуролацетоновый мономер Бензолсульфокислота | минус 20 | 40 | 180 | [20] |
| | | минус 5 | 58 | | |
| | | 20 | 73 | | |
| Клеевая композиция | Эпоксидная смола ЭД-5 Полиэтиленполиамин | минус 20 | 63 | 60 | [21] |
| | | 20 | 115 | | |
| Клеевая композиция | Эпоксидная смола ЭД-6 Полиэтиленполиамин | минус 20 | 36 | 60 | [21] |
| | | 20 | 103 | | |
| | Эпоксидная смола ЭД-6 Смесь ферроцена с алкилферроценами | минус 20 | 23 | | |
| | | 20 | 99 | | |

Таким образом, общими недостатками композитов на основе цементных вяжущих являются ограниченный (в основном, область положительных

температур) интервал отверждения, а также невысокая скорость набора прочности и длительное время достижения минимально необходимых для эксплуатации прочностных свойств [14]. Это существенно снижает возможности применения данных материалов в качестве ремонтных композитов, особенно при неблагоприятных природно-климатических условиях проведения работ.

Композиты на основе некоторых неорганических (например, фосфат-магниевых) и органических связующих отверждаются в более широком (включающем температуры ниже 0°C) температурном интервале и характеризуются более высокой, однако недостаточной для соответствия требованиям ремонтных работ скоростью набора прочности. Наиболее высокой интенсивностью роста прочности при различных температурах обладают композиты на основе акриловых связующих. Это обусловлено низкой (близкой к нулю) энергией активации процесса радикальной полимеризации акрилового связующего в присутствии бинарных окислительно-восстановительных иницилирующих систем [23].

Указанная особенность делает перспективным использование именно этих материалов. Однако, для композитов на основе акриловых связующих слабо изучено влияние основных температурных и рецептурных факторов на изменение прочностных свойств, особенно на начальных стадиях процесса набора прочности. Выявление данных закономерностей позволит установить принципы направленного регулирования скорости набора прочности и физико-механических свойств для различных температур отверждения, что необходимо для эффективного практического применения таких композитов.

В таблице 1.3 обобщены сведения о технологических и эксплуатационных характеристиках сертифицированных Федеральным агентством воздушного транспорта российской Федерации конструкционных композитах на основе различных типов связующих, применяющихся при ремонте аэродромного полотна (как наиболее типичного вида работ, отражающего специфику ремонтно-восстановительных мероприятий) [24-29].

Таблица 1.3 – Сравнительные технические характеристики ремонтных композитов, применяемых при ремонте аэродромных покрытий в Российской Федерации

| Марка ремонтного материала | Толщина ремонтного слоя, см | Расход, кг/м ² (при толщине ремонтного слоя 5 см) | Ранняя прочность (условия) и/или Прочность через 24 часа (при температуре +20°С) ¹ | Особенности технологии | | | Возможность применения при отрицательных температурах (температурный интервал применения) | Время открытия движения после производства ремонтных работ |
|---|-----------------------------|--|---|--|--|---|---|--|
| | | | | Подготовка ремонтируемой поверхности | Уход за отремонтированным участком | При применении при низких положительных температурах (от +5 до +15°С) | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Ремонтный материал на основе сухой смеси «PM-26» (сертификат № ФАВТ А.09.02306) | | | | | | | | |
| PM-26С | 10 | 115 | 30 МПа (при прогреве 35-40°С, 6 часов) | увлажнение поверхности и обработка цементным клеем | нанесение пленкообразующих материалов | прогрев ремонтируемого участка при t=35-40°С | нет (выше +5°С) | не менее 8 часов |
| PM-26Ф ² | 5 | 115 | 30 МПа (через 24 часа) | | | | | до 7 часов |
| PM-26Ф-Б ² | 5 | 115 | 30 МПа (2 часа, t=+20°С) 50-55 МПа (через 24 часа) | | | | | |
| Ремонтные материалы серии «Startbahn» (сертификат № ФАВТ А.09.02766) | | | | | | | | |
| SB-45 | 6–12 | 115 | 30 МПа (при 5-часовом прогреве 45-50°С, 6 часов) | тщательное увлажнение поверхности | нанесение пленкообразующих материалов или защита от потери влаги | прогрев уложенного материала при t=45-50°С в течение 5 часов | нет (от +5 до +30°С) | не менее 8 часов |
| SB-45F ² | 3–12 | 115 | 30 МПа (через 24 часа) | | | | | |

Продолжение таблицы 1.3

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|--------|-------|---|---|---|---|-------------------------|-------------|
| Смеси сухие с компенсированной усадкой (сертификат № ФАВТ А.09.02833) | | | | | | | | |
| АРБ-10 | 5–30 | 107,5 | 30 МПа (через 24 часа) | тщательное увлажнение поверхности | теплоизоляция/ влажный уход/защита от потери влаги | прогрев/ использование горячей воды | нет (от +5 до +35°C) | до 24 часов |
| АРБ-10Ф ² | 5–30 | 112,5 | 40 МПа (через 24 часа) | | | | | |
| Сухая строительная смесь «MAPEGROUT SV-R FIBER» марки Marei (сертификат № ФАВТ А.09.03080) | | | | | | | | |
| MAPEGROUT SV-R FIBER | 2–6 | 100 | 23 МПа (через 2 часа) 50 МПа (через 24 часа) | тщательное увлажнение, удаление излишков воды | увлажнение в течение 24-48 часов | использование теплой воды | да (от -5 до +35°C) | до 48 часов |
| Материалы для ремонта покрытий аэродромов Emaco (сертификат № ФАВТ А.09.02840) | | | | | | | | |
| Emaco SFR ² | 2–6 | 100 | 30 МПа (через 24 часа) | смачивание водой в течение не менее 3-х часов, каждые 10-15 минут | влажная мешковина/ пленко- образующие составы | прогрев/ использование горячей воды/ теплоизоляция | нет (от +5 до +50°C) | до 24 часов |
| Emaco S66 | 4–10 | 112,5 | 28 МПа (через 24 часа) | | | | | |
| Двухкомпонентный холодный ремонтный материал «ХРМ-2» (сертификат № ФАВТ А.09.03114) | | | | | | | | |
| ХРМ-2 | 0,5–50 | 115 | 22 МПа (через 1 час) 35 МПа (через 10 суток) | продувка и просушка сжатым воздухом, не допускать наличия воды и пыли | не требуется | особые меры не требуются | да (от -37 до 40°C) | 2-3 часа |
| Ремонтный материал ЦМИД-3МФ (на цементной основе) (сертификат № ФАВТ А.09.03297) | | | | | | | | |
| ЦМИД-3МФ | 5 | 95 | 25 МПа (через 24 часа) | удаление пыли, гидроструйным аппаратом высокого давления | как у материалов на цементной основе | как у материалов на цементной основе | нет (от +5 до +35°C) | 24 часа |

Продолжение таблицы 1.3

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|----------------------|----------------------|--|--|--|--|-------------------------|---------|
| Ремонтный материал ЦМИД-СМ4 (на эпоксидной основе) (сертификат № ФАВТ А.09.03296) | | | | | | | | |
| ЦМИД-СМ4 | не приме- нимо | не приме- нимо | 60 МПа (через 7 суток) | подготовка шпуров, основание не должно иметь следов просачивания, фильтрации воды | через 24 часа производится зачеканка шпуров | особые меры не требуются | нет (от +5 до +35°C) | 24 часа |
| Смесь сухая строительная для приготовления быстротвердеющего бетона ДАС-500 (сертификат № ФАВТ А.09.03318) | | | | | | | | |
| ДАС-500 | 20 | 127,5 | 30 МПа (через 6 часов) 40 МПа (через 24 часа) | промывка водой «под напором», продувка сжатым воздухом, установка штырей и арматурных каркасов. | как у материалов на цементной основе | как у материалов на цементной основе | нет (от +5 до +35°C) | 6 часов |
| <p>Примечания:</p> <p>1 Прочность всех материалов в возрасте 28 суток: на сжатие: не менее 60 МПа; на растяжение при изгибе: ~10 МПа; сцепления с бетоном: не менее 2,5 МПа. Марка по морозостойкости для всех материалов: не менее F₂₀₀).</p> <p>2 Материалы содержат металлическую фибру.</p> | | | | | | | | |

Анализ закономерностей набора прочности применяющихся в практике ремонтно-восстановительных работ отечественных и импортных материалов (составы марок «Барс», ЦМИД, РМ-26, «Emaco», «FX-26 Polymer concrete», «Silikal», «Degadur Polymer concrete» и др.) [24-29] с точки зрения возможностей их использования при неблагоприятных условиях проведения ремонтно-восстановительных работ показал:

1. Для большинства композитов при температурах выше $+10^{\circ}\text{C}$ величина прочности на сжатие 40 МПа (выбор этой величины основан на требованиях [30, 31], согласно которым класс прочности на сжатие материалов, предназначенных для ремонта аэродромных покрытий, должен быть не ниже В30, что соответствует средней прочности на сжатие $392,9 \text{ кгс/см}^2$ или $\sim 40 \text{ МПа}$) достигается за 5–6 часов, а при отрицательных температурах – за 24 часа и более. Время достижения максимальной прочности (не более 50–60 МПа) при низких положительных температурах свыше 48 часов, при отрицательных – 72 часа и более.

2. Наиболее широкий температурный интервал отверждения характерен для композитов марок «ХРМ-2», «Silikal R17» (оба на основе акрилового связующего) и «Emaco T545» (на основе фосфатно-магнезиевого цемента): от минус 25°C и выше. Однако, отверждение со скоростями, при которых прочность композита 20–40 МПа достигается в сжатые сроки (1,5–3 часа), происходит только при температурах выше минус 10°C . Для единственного применяющегося при экстремальных отрицательных температурах материала марки «ХРМ-2» эксплуатация возможна через 2–3 часа после окончания работ, однако прочность на сжатие даже в возрасте 10 суток составляет 35 МПа.

3. Достижение минимальных эксплуатационных прочностных свойств через краткий промежуток времени при минимально возможных температурах применения: материал марки «Silikal R17» (прочность на сжатие σ через 1–1,5 часа при минус 25°C составляет 40 МПа), марки «Emaco fast» (величина σ через 3 часа при минус 25°C составляет 40 МПа), марки «Emaco T545» (величина

σ через 1 час при минус 20°C составляет 5 МПа), марки «Consolit Bars 114ПМ» (величина σ через 28 суток при минус 10°C составляет 24 МПа).

Таким образом, как видно из представленных данных, применяющиеся на практике конструкционные композиты характеризуются рядом недостатков, в частности, с точки зрения возможности обеспечения высокой скорости набора прочности и достижения минимально необходимых прочностных свойств в сжатые сроки при низких температурах отверждения, а также достижения высокой прочности сцепления с ремонтируемой цементобетонной подложкой при неблагоприятных условиях формирования адгезионного контакта.

Как отмечено выше, одним из критериев эффективности ремонтных материалов является обеспечение высокой прочности сцепления (адгезионной прочности) и долговечности системы «ремонтируемая подложка – ремонтный материал». Важность данного критерия подтверждается, в частности, введением в отечественные и зарубежные нормативные документы [32-34] определения в качестве обязательного показателя величины адгезионной прочности, в т.ч. после действия смоделированных условий эксплуатации (циклические воздействия: замораживание-оттаивание, ливневая нагрузка, переменная нагрузка сухим теплом).

Прочность сцепления и долговечность системы «ремонтируемая поверхность – ремонтный материал» зависят от характеристик контактирующих материалов, условий проведения ремонтно-восстановительных работ и последующей эксплуатации отремонтированных участков. На стадии формирования адгезионного контакта определяющими факторами являются: температура отверждения, качество подготовки ремонтируемой поверхности, а также обстоятельства, непосредственно не связанные с технологией выполнения работ (высокая влажность или низкая температура подложки) или форс-мажор, возникающий непосредственно при ремонте (выпадение осадков во время работ и др.). При эксплуатации основное разрушающее воздействие оказывают силовые и природно-климатические факторы; в меньшей степени – химические и температурные нагрузки.

Прочность сцепления композитов на основе цементных вяжущих с цементобетонной подложкой составляет 2–2,5 МПа (для материалов с крупнодисперсным заполнителем, например, гранитным щебнем) и 0,8–1,5 МПа (для составов на основе средне- и мелкодисперсных наполнителей). Указанный уровень адгезионных свойств достигается при условии специальной подготовки поверхности (очистка и обеспыливание, грунтование, обильное смачивание водой или создание специального контактного слоя), как правило, в возрасте 28 суток. В целом, достижение максимальной адгезионной прочности обеспечивается в случаях, когда подложка обладает определенными температурой и влажностью, а также проектной несущей способностью и имеет необходимый возраст; при этом обязательно строгое соблюдение технологии восстановления и ухода за отремонтированным участком.

В то же время, затрудненность обеспечения качественной подготовки ремонтируемой подложки (невозможность полного обеспыливания, удаления влаги, остатков продуктов коррозии, слабых и мягких оснований, а также выпадение осадков во время работ и др.) является весьма распространенным случаем в практике ремонтно-восстановительных работ.

Адгезионные свойства и долговечность системы «ремонтируемая поверхность – ремонтный материал», сформированной в условиях, отличающихся от оптимальных (с точки зрения степени подготовки субстрата), практически не изучены. Исходя из общеизвестного факта существенного ухудшения прочности сцепления при нанесении на пыльную, влажную и содержащую остатки других материалов ремонтируемую поверхность [35, 36], можно предположить, что при этих условиях величина адгезии будет ниже, чем при полноценной подготовке поверхности.

Проблему ремонта очень влажных, загрязненных и имеющих низкую прочность оснований разработчики материалов предлагают решать устройством разделительного слоя в виде пленочного покрытия (фольга, полиэтиленовая пленка, промасленная бумага [24-29]), однако количественные характеристики прочности сцепления таких систем и их долговечность не приводятся.

Отдельно необходимо выделить вопрос обеспечения высокой прочности сцепления и долговечности адгезионного контакта, подверженного частым знакопеременным температурным нагрузкам, а также постоянно или временно контактирующего с морской и речной водой или функционирующего в условиях повышенной влажности (порты, терминалы, молы и др.).

Обеспечение высоких адгезионных характеристик, напрямую связанное с природой, состоянием ремонтируемой подложки (степенью ее разрушения, прочностью, увлажненностью, наличием посторонних фрагментов, замороженностью и др.) и температурными условиями проведения работ, в настоящий момент не может быть спрогнозировано изначально. Распространенные на практике случаи отклонения от оптимальных (для формирования адгезионного контакта) состояний цементобетонной подложки, а также неблагоприятные природно-климатические условия требуют выявления дополнительных резервов повышения адгезии для гарантированного обеспечения высокой прочности сцепления и долговечности системы «ремонтируемая подложка – ремонтный материал» независимо от условий проведения работ.

Несмотря на актуальность рассматриваемой проблемы, систематических научных исследований, позволяющих направленно регулировать адгезионную прочность ремонтных материалов и гарантированно обеспечивать высокое достижение данного показателя для подложек различных состояний, крайне недостаточно.

Таким образом, современные условия проведения ремонтно-восстановительных работ дорожного покрытия объектов транспортной инфраструктуры определяют жесткие требования к используемым ремонтным композитам. Специфика данных мероприятий требует применения быстротвердеющих композитов с высоким комплексом физико-механических характеристик, достигаемых на ранних стадиях отверждения, адаптированных к круглогодичному применению, в том числе при возможных отклонениях технологии выполнения или форс-мажорным обстоятельствам. Конструкционные композиты на основе акриловых связующих характеризуются высокими

скоростью набора прочности, физико-механическими свойствами и долговечностью, что делает перспективной разработку на их основе материалов, отвечающих современным требованиям ремонтно-восстановительных работ.

1.2 Анализ возможностей разработки ремонтных композитов на базе высоконаполненных акриловых ПКМ

Высоконаполненные конструкционные композиты на основе акриловых связующих являются холоднотвердеющими системами, характеризующимися быстрым набором прочности, высокими физико-механическими свойствами, антикоррозионной и морозостойкостью, а также долговечностью. Это делает перспективной разработку на базе данных материалов композитов, учитывающих специфику и отвечающих современным требованиям проведения ремонтно-восстановительных работ.

Комплекс эксплуатационных характеристик, выгодно отличающий акриловые композиты от материалов на основе других типов связующих, связан с закономерностями отверждения мономерного акрилового связующего в присутствии наполнителей, а также подбором эффективных наполнителей и модификаторов.

Возможность отверждения в широком температурном интервале (от минус 30 до +30°C), делает ПКМ на основе акриловых связующих практически незаменимыми при выполнении целого ряда важных работ. Действительно, при скоростном ремонте взлетно-посадочных полос аэродромов; оперативном восстановлении пропускной способности автомобильных дорог; омоноличивании и восстановлении конструкционной способности фрагментов сооружений, подвергающихся значительным динамическим и ударным нагрузкам (колонны, опоры, плиты перекрытия, широкопролетные мостовые конструкции, платформы буровых и нефтедобывающих установок и др.), особенно при неблагоприятных погодных условиях или ограниченном времени проведения работ, композиты на

основе цементных вяжущих не могут быть применены вообще или их использование ведет к значительным экономическим издержкам (вынужденный простой, снижение пропускной способности и др.). Использование ПКМ на основе акриловых связующих для данных видов работ является практически единственно возможным техническим решением.

Высокие скорость набора прочности и достижения комплекса эксплуатационных характеристик позволяют сократить время проведения работ и осуществить быстрый ввод в эксплуатацию отремонтированных участков по сравнению с композитами на основе других типов вяжущих. Кроме того, более высокие физико-механические и адгезионные свойства, химическая стойкость, морозостойкость и долговечность данных материалов способствуют увеличению продолжительности межремонтного периода.

В области наполненных систем на основе акрилового связующего условно можно выделить два направления исследований:

- установление закономерностей процессов радикальной полимеризации акриловых мономеров (главным образом, метилметакрилата) на поверхности твердых тел различной химической природы, т.е. процессов формирования полимерной матрицы в присутствии наполнителя;
- разработка материалов для решения прикладных задач: изучение и количественное описание влияния факторов состава и условий отверждения на основные физико-механические свойства и долговечность, подбор эффективных модификаторов и др.

Механизм радикальной полимеризации акриловых мономеров в присутствии наполнителя изучен достаточно подробно. Подавляющее большинство исследований выполнено на модельных системах (чаще всего в качестве наполнителя используют диоксид кремния SiO_2); число работ по изучению особенностей формирования полимерной матрицы в высоконаполненных системах крайне ограничено.

Установлено, что наиболее существенное влияние на формирование полимерной матрицы оказывают следующие физические и химические особенности поверхности минеральных наполнителей. Во-первых, высокие поверхностная энергия и реакционная способность функциональных групп поверхности твердых неорганических веществ, обуславливающие повышенную способность к адсорбции и хемосорбции, т.е. к образованию химической связи между такой поверхностью и молекулами сорбируемого вещества. Во-вторых, высокая концентрация поверхностных функциональных ОН-групп: например, средняя концентрация ОН-групп на поверхности кремнезема составляет 7-9,5 мкмоль/м² или 4,2-5,7 групп ОН на 100 Å². При этом установлено, что значительное количество ОН-групп являются изолированными, не взаимодействующими между собой (3750 см⁻¹), а среднее расстояние между ними больше 3 Å [37, 38].

Радикальная полимеризация акриловых мономеров в присутствии неорганических наполнителей протекает со значительным увеличением скорости, что объясняется накоплением на стадии гель-эффекта высокой концентрации радикалов роста (происходящим практически со скоростью инициирования) и их стабилизацией при достижении определенной длины материальной цепи [39]. Такие макрорадикалы характеризуются потерей активности в реакции роста, что с кинетической точки зрения соответствует мономолекулярному механизму ограничения роста цепей (эффект окклюдирования). При этом кинетический обрыв растущих радикальных цепей не сопровождается химической гибелью макрорадикалов, а при повышении температуры происходит дальнейший рост цепей. При одновременном росте пары очень близко расположенных полимерных цепей (геминальный рост) возможно резкое уменьшение эффективности инициирования, повышение скорости обрыва цепей и образование полимера со сравнительно низкими молекулярными массами.

В [39] отмечено, что при инициировании полимеризации пероксидами ускоряющее влияние поверхности наполнителя может быть также связано с активацией молекул мономера в результате комплексообразования их

функциональных групп с ОН-группами на поверхности. При этом образуется неустойчивая система с активными центрами на своей органической части, дальнейшие акты присоединения мономера будут приводить к росту полимерной цепи на этих центрах. Кроме того, ОН-группы поверхности могут приводить и к обрыву растущих цепей полиметилметакрилата в реакциях вырожденной передачи цепи, приводящих к образованию радикалов ($-O^{\bullet}$) с существенно более низкой активностью в реакции присоединения мономера.

Композиты на основе акриловых связующих нашли применение в качестве полимербетонов и полимеррастворов в строительстве, материалов медико-биологического назначения (наполненные системы), а также в качестве пропиточных составов для укрепления цементобетонных конструкций, как основной компонент при производстве оргстекла (ненаполненные системы).

Однако, несмотря на указанные выше положительные характеристики композитов на основе акриловых связующих, для полного соответствия специфике ремонта, необходимо проведение исследований по выявлению возможностей направленного регулирования скорости набора прочности и физико-механических свойств в условиях, отвечающих реальному проведению ремонтно-восстановительных работ. Нами не обнаружено исследований по вопросам регулирования скорости набора прочности при различных температурах отверждения и достижения высоких прочностных и адгезионных свойств в сжатые сроки, а также обеспечения высокой прочности сцепления в системе «ремонтируемая цементобетонная подложка – ремонтный ПКМ на основе акриловых связующих» при различных состояниях субстрата и температурах отверждения.

Таким образом, для обеспечения соответствия композитов на основе акрилового связующего современным требованиям выполнения ремонтно-восстановительных работ необходимо изучить:

- влияние основных рецептурных факторов на скорость набора прочности в широком температурном интервале с целью обеспечения достижения прочности на сжатие 40 МПа через краткий промежуток времени (1-1,5 часа);

– влияние основных рецептурных и технологических факторов на прочность сцепления и долговечность системы «цементобетонная подложка – ПКМ на основе акриловых связующих» при различных условиях формирования адгезионного контакта с целью обеспечения достижения высоких адгезионных характеристик при различных условиях проведения ремонтно-восстановительных работ.

Проведение данных исследований позволит разработать принципы направленного регулирования скорости набора прочности и основных эксплуатационных характеристик для различных условий отверждения (проведения ремонтно-восстановительных работ).

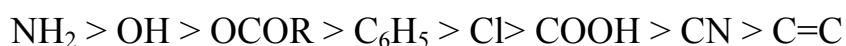
Анализ литературных данных позволил выделить следующие особенности высоконаполненных ПКМ на основе акриловых связующих, способствующие решению поставленных задач:

1. Низкая (близкая к нулю) энергия активации процесса радикальной полимеризации акриловых мономеров в присутствии бинарных окислительно-восстановительных систем, что обеспечивает высокую скорость отверждения композита и набора физико-механических свойств, в том числе адгезионной прочности. Процесс набора прочности таких материалов характеризуется существенно более высокой интенсивностью по сравнению с композитами на основе цементных вяжущего и других органических связующих. В зависимости от условий отверждения (температура, содержание компонентов иницирующей системы) величина прочности на сжатие, близкая к предельной, достигается за промежуток времени от нескольких суток до одной–двух недель.

2. Минимальное содержание мономерного связующего (9,5 мас.%), обеспечивающее получение композита с оптимальным сочетанием физико-механических свойств: весь мономер при отверждении композита находится в состоянии граничного слоя на поверхности наполнителя (в массе ремонтного материала) или цементобетонной подложки (при формировании адгезионного

контакта). Сопоставимая с водой вязкость связующего способствует хорошему смачиванию и возможности проникновения в поры цементобетонной подложки с последующим отверждением и образованием в теле ремонтируемого материала бетонополимерного слоя.

3. Наличие в составе связующего функциональных групп $-\text{OCOR}$, $-\text{C}=\text{C}$. Согласно [35] наиболее универсальными адгезионными свойствами характеризуются соединения с функциональными группами, занимающими крайние положения в следующем донорно-акцепторном ряду:



Это связывают с возможностью образования при формировании адгезионного контакта прочных химических связей в сочетании с регенерируемыми лабильными физическими (донорно-акцепторными, водородными), что создает условия для релаксации напряжений, возникающих при быстром экзотермическом отверждении композитов.

4. Структура и химический состав поверхности минеральных наполнителей, а именно: высокая поверхностная энергия и реакционная способность (повышенная способность к адсорбции и хемосорбции); высокая пористость (возможность образования бетонополимерного слоя); микронеоднородность и шероховатость (увеличение площади контакта); наличие значительного количества реакционноспособных OH -групп. Даже в случае некачественно подготовленной подложки (часть гидроксильных групп блокирована) количество активных функциональных центров все же достаточно велико, а расстояния между ними больше, чем для полноценно подготовленной подложки. Последнее можно рассматривать как фактор, способствующий формированию более прочной адгезионной связи за счет уменьшения вероятности обрыва растущих макроцепей в результате их рекомбинации и увеличения молекулярной массы образующегося полимера.

В тоже время необходимо отметить, что значительные внутренние напряжения, развивающиеся при быстром отверждении высоконаполненных

ПКМ на основе акриловых связующих, могут отрицательно сказаться на длительной прочности таких композитов [40], что, с учетом все возрастающих требований к конструкционным ремонтным материалам, обуславливает необходимость поиска резервов повышения физико-механических свойств разрабатываемых ПКМ.

1.3 Анализ эффективности использования нанонаполнителей для повышения физико-механических свойств композиционных материалов

Основные свойства высоконаполненных ПКМ определяются природой полимерной матрицы, видом и содержанием мелкодисперсной (с размером частиц менее 0,15 мм) фракции наполнителей, тогда как крупные фракции минеральных наполнителей (так называемые заполнители – гранитный щебень, песок), выполняя в основном роль скелета, в меньшей степени влияют на основные физико-механические свойства [40].

Зачастую размер частиц наполнителя относят к основным факторам, влияющим на усиление полимерных композитов, а наибольший результат может быть достигнут при введении наноразмерных наполнителей, основной особенностью которых является резкое увеличение площади контакта полимер – наполнитель по сравнению с обычными наполнителями микрометровых размеров² [41, 42], При этом для реализации указанного эффекта необходимы лишь небольшие (до 1 мас.%) количества таких добавок [43, 44].

² Наполненные полимеры обычно рассматривают как трехфазную систему из наполнителя, граничного (межфазного, переходного) слоя полимера у его поверхности и «свободного» полимера со структурой, неизменной под влиянием поверхности раздела [37, 43]. Предполагается [43], что при введении даже крайне малых количеств (до 0,1 мас.%) нанонаполнителей, характеризующихся высокими величинами энергии взаимодействия и удельной поверхности (до 1000 м²/г), весь объем полимерной матрицы может перейти в состояние граничного слоя, что приведет к существенному изменению свойств матрицы.

В нанодиапазон размеров попадают многие структуры, которые разделяют на три класса [42]: нульмерные (0D) нанонаполнители, все три измерения которых имеют размер порядка 1–100 нм (сферические силикатные наночастицы, наночастицы металлов и их оксидов, детонационные наноалмазы, фуллерены, астралены, квантовые точки и др.); одномерные (1D), т.е. наноразмерные в двух измерениях нанонаполнители (углеродные и алюмосиликатные нанотрубки, нановолокна, нитевидные кристаллы (вискеры)) и двумерные (2D), представляющие собой слои нанометровой толщины нанонаполнители или, другими словами, нанопластины (слоистые силикаты (монтмориллонит), графен, халькогениды металлов и др.).

Анализ научно-технической информации, накопленной в отечественной и зарубежной печати к сегодняшнему дню, показал, что введение нанонаполнителей в состав акриловых полимерных материалов позволяет повысить показатели их механической прочности и жесткости, химической стойкости, теплостойкости, а также придать специальные свойства [45-62].

Так, например, исследование вязкоупругих свойств нанокомпозитов на основе полиметилметакрилата (ПММА) и органофицированного монтмориллонита (ММТ) методом динамического механического анализа [47, 49] показало, что динамический модуль упругости и в стеклообразном, и в высокоэластичном состоянии у нанокомпозитов выше чем у немодифицированного ПММА. В частности, для нанокомпозита, полученного методом полимеризации *in situ* в массе в присутствии 3 мас.% ММТ, динамический модуль упругости при 40°C увеличился более чем на 30% (с 1,96 ГПа до 2,58 ГПа), что, по мнению авторов, указывает на армирующий эффект нанопластинок ММТ, обладающих высоким аспектным отношением [49].

В [50] показано, что введение ММТ в количестве ~ 9 мас.% приводит к увеличению прочности на растяжение на 15% (при постоянном значении деформации при максимальной нагрузке), а модуля Юнга при растяжении – более чем на 50%, что авторы связали с высоким сопротивлением пластической деформации, оказываемым монтмориллонитом. Повышение прочности на

растяжение, а также модуля Юнга при растяжении отмечается также в работе [53], в которой представлены результаты исследования влияния немодифицированного (Cloisite Na⁺) и различных органомодифицированных (Cloisite 15A, Cloisite 25A, Cloisite 30B) монтмориллонитов на кинетику полимеризации ММА в массе (in situ); молекулярную массу образующегося ПММА; термическую стабильность, прочностные характеристики, структуру и морфологию нанокомпозитов.

Введение в состав композиций на основе акрилового связующего наночастиц TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ приводит к снижению коэффициента термического расширения (КТР) полимерной матрицы на 8–20 % (в зависимости от температуры испытания и типа нанонаполнителя) [62]. Последнее является немаловажным фактом с учетом того, что существенное различие в величинах КТР наполнителей и отвержденного полимера (таблица 1.4) приводит к появлению больших напряжений на поверхности раздела наполнитель – полимер даже при нагреве композитов только до умеренных температур [63].

Таблица 1.4 – Коэффициент линейного термического расширения (КТР) наполнителей и полимеров, используемых в композитах [63-65]

| | Материал | КТР×10 ⁶ , 1/°С |
|-------------|---------------------------|----------------------------|
| Наполнители | Кварцевый песок | 0,5 |
| | Кварцевое стекло | 0,6 |
| | Е-стекло | 4,8 |
| | Бор | 5,1 |
| | Графит | 7,8 |
| | Гранит | 8,0 |
| | Окись алюминия (алунд) | 8,7 |
| Полимеры | Эпоксидные смолы | 45–65 |
| | Полиакрилаты | 50–90 |
| | Полиэфирные смолы | 55–100 |
| | Полистирол | 60–80 |
| | Полиакриловые сополимеры | 60–90 |
| | Полипропилен | 100–200 |
| | Кремнийорганические смолы | 160–180 |

Снижение коэффициента термического расширения нанокомпозитов связывают [66] с так называемым эффектом наноадгезии, заключающемся в сильном повышении уровня взаимодействия полимерная матрица – нанонаполнитель [41, 66]. Этот эффект наблюдается только при размере частиц менее 80 нм, когда наличие больших выступов и впадин, снижающих площадь контакта полимера с наполнителем и, соответственно, адгезионную прочность [38], маловероятно, что приводит к резкому повышению уровня адгезии (интересно отметить, что толщина межфазного слоя пропорциональна адгезионной прочности) [66].

При исследовании механических свойств нанокомпозитов Al_2O_3 /ПММА [54] было установлено, что введение 5 мас.% нанонаполнителя приводит к увеличению деформации при разрыве на 600% и появлению хорошо выраженного предела текучести при испытаниях на одноосное растяжение, что не характерно для такого стеклообразного полимера, как ПММА, деформация которого, как правило, сопровождается хрупким разрушением.

В [60] показано, что добавка 8,5 мас.% углеродных нанотрубок (УНТ) позволяет увеличить модуль Юнга на 31%, а предел прочности на разрыв на 7,5%. Аналогичные показатели были получены при использовании многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в количестве до 0,15 мас.% [57]: прочность на разрыв повысилась примерно на 20%, а модуль упругости на разрыв – на 32%.

Введение в ПММА 1 мас.% углеродных нанотрубок, функционализированных «длинными алкильными цепями», приводит к повышению модуля упругости при растяжении на 32% и прочности на разрыв – на 28% [56].

Исследование физико-механических свойств нанокомпозитов на основе ПММА и МУНТ с гидроксильными функциональными группами показало [58], что при добавлении менее 0,5 мас.% таких нанонаполнителей модуль Юнга увеличивается в 1,9 раза, прочность на разрыв – в 4,7 раза, предел прочности на растяжение – в 4,6 раза, а удельной энергии разрушения – в 13,7 раза.

Использование растворимых (вследствие функционализации октадециламином) многослойных УНТ, содержащих группы $CONH(CH_2)_{17}CH_3$,

для модификации физико-механических свойств сополимера метилметакрилата и этилметакрилата позволило повысить модуль упругости на 139%, а предел прочности на разрыв на 49% при содержании функционализированных МУНТ 10 мас.% [59].

При введении в ПММА нанотрубок на основе нитрида бора в количестве 1 мас.% модуль упругости повышается на 19%, а коэффициент теплового расширения резко уменьшается с $215 \cdot 10^{-6}$ до $115 \cdot 10^{-6}$ $1/^\circ\text{C}$ [61].

Следует особо подчеркнуть, что нанонаполнители оказывают значительное влияние на свойства, как полимеров, так и полимерных композитов, армированных дисперсными и (или) волокнистыми наполнителями. И хотя количество работ, посвященных исследованию гибридных (т.е. содержащих наряду с нанонаполнителями также наполнители, линейные размеры которых лежат в микро- и макродиапазонах) полимерных нанокомпозитов существенно меньше (а для композитов на основе акриловых связующих, по нашим сведениям, полностью отсутствуют), данные приведенные в них однозначно свидетельствуют о том, что нанонаполнители существенным образом влияют на структуру и свойства формирующейся матрицы композита и межфазного слоя на границе раздела матрица – наполнитель [43, 67-81].

Так использование углеродных нанообъектов (фуллерены, нанотрубки, астралены) в количестве более 0,05% для модифицирования углепластиков приводит к комплексному повышению механических и эксплуатационных свойств: прочности при сжатии и сдвиге на 20%, ударной стойкости на 45%, остаточной прочности в 1,5 раза, водо- и топливостойкости в 1,5–2 раза, температуры эксплуатации на 30% и увеличению ресурса в 1,8 раза [43]. По сравнению с немодифицированными материалами, для таких «угленанопластиков» характерны более высокие прочностные показатели при повышенных температурах ($+170^\circ\text{C}$): прочность при сжатии выше на 54%, при межслоевом сдвиге – на 32%, при изгибе – на 20%; причем с повышением температуры испытаний степень увеличения прочностных свойств возрастает с 10-15% при комнатной температуре до 30-50% при температуре 170°C [68].

Введение углеродных нанотрубок позволяет повысить трещиностойкость (вязкость разрушения) углепластиков на основе эпоксидных связующих, а также уменьшить остаточные термические напряжения [73, 74].

Снижение разрыхленности материала матрицы, модифицированной наночастицами астралена, повышение плотности упаковки сегментов полимерных цепей, увеличение количества узлов полимерной сетки приводит к снижению его свободного объема [43] и, как следствие, к понижению водо- и влагопоглощения и насыщению влагой «угленанокompозита», что положительно сказывается на сохранении прочностных и упругих свойств [68]. Показана эффективность применения углеродных наноматериалов в качестве армирующих элементов наноуровня, а также стопперов микротрещин [43, 68].

Введение в состав высоконаполненных (89 мас.%) полимербетонов на основе ненасыщенной полиэфирной смолы слоистых силикатов (монтмориллонита), позволяет [71] повысить прочность при сжатии, модуль упругости и сопротивление раскалыванию. При этом закономерное при повышении температуры понижение физико-механических свойств (прочность на сжатие, модуль упругости, сопротивление раскалыванию, прочность при изгибе) у полимербетонов на основе наномодифицированной полиэфирной смолы существенно ниже, чем у немодифицированных материалов [71].

Использование монтмориллонита (ММТ) в количестве 2 мас.% приводит к повышению физико-механических свойств эпоксиглепластиков [75]: прочность при отслаивании увеличивается на 85%, а прочность при изгибе – на 38%. При исследовании стойкости к растрескиванию эпоксидных композитов установлено [76, 77], что введение в состав связующего ММТ позволяет повысить ударную и квазистатическую трещиностойкости, а также прочность и модуль упругости при изгибе. В работе [78] показано, что добавка 3 мас.% ММТ приводит к некоторому понижению прочности при изгибе, при одновременном увеличении модуля упругости при изгибе на 26%, а квазистатической трещиностойкости – на 60%. Повышение физико-механических свойств эпоксидных композитов при использовании монтмориллонита объясняют тем, что этот наномодификатор

способствует улучшению адгезии между матрицей и волокном [79, 80]. Показано, что оптимальное содержание ММТ составляет 2%, при этом модуль и прочность композиционного материала увеличиваются на 31% и 21%, соответственно.

На адгезию на границе матрица – волокно оказывает влияние и введение различных ультрадисперсных частиц (аэросил, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и др.) [69], при этом концентрационные зависимости адгезионной прочности описываются кривыми с максимумом (прирост межфазной прочности составляет 25–35%), положение которого зависит от природы и геометрии вводимых в связующее ультрадисперсных частиц, однако механизм данного явления до конца не выяснен [67].

Введение в состав связующего наночастиц SiO_2 повышает ударопрочность углепластиков [81]. Совместное использование наночастиц SiO_2 (15%) и микрочастиц синтетического каучука (9%) приводит к возрастанию энергии разрушения эпоксидных связующих с 77 до 965 Дж/м² [82].

Исследование влияния наномодифицирования эпоксидного связующего на прочностные характеристики базальтопластиков показало [72], что при добавке 0,5 мас.% силикатных наночастиц (SiO_2 марки Таркосил Т150) увеличивается прочность при продольном изгибе на 36%, при растяжении на 19%; а также повышается стойкость к химическому старению: так если прочность при поперечном изгибе модифицированных композитов до химического старения, по сравнению с немодифицированными, выше на 28%, то после химического старения – на ~50%.

Общеизвестно, что наиболее сложным этапом технологии наномодифицирования полимерных композитов является [67] введение наночастиц в полимерные связующие. Высокие удельная поверхность и поверхностная энергия нанообъектов, обуславливают их чрезвычайную склонность к образованию агломератов и агрегатов, которые не только снижают эффективность использования нанонаполнителей, но и могут стать концентраторами напряжений, т.е. очагами появления микропор и микротрещин, определяющим первую стадию разрушения полимерных композитов [53, 83, 84]. При этом прочность агрегатов и

агломератов зачастую настолько велика, что обычные механические методы диспергирования не дают желаемых результатов [85].

Для повышения эффективности использования нанонаполнителей и тем самым достижения максимально возможного улучшения физико-механических свойств используют различные приемы [42, 67, 86-88], такие, например, как химическая прививка различных функциональных групп, улучшающих совместимость с полимерной матрицей; выбор оптимальной технологии введения в связующее (например, использование различных комбинаций обработок ультразвуком, СВЧ полем, электрическим полем высокого напряжения на различных технологических стадиях и др.); модификация поверхности наночастиц различными веществами, способными взаимодействовать с полимерной матрицей; использованием эффекта синергизма (например, при введении углеродных нанотрубок совместно с наноразмерными частицами других материалов – сажи, кремнезема, оксидов и карбидов металлов) и пр. Однако наибольшее распространение получила ультразвуковая обработка дисперсий нанонаполнителей в разнообразных жидких дисперсионных средах – мономерных и олигомерных связующих, отвердителях, растворителях и т.п. [86, 87, 89-92].

В частности получение нанокомпозитов методом полимеризации *in situ* в массе, который безусловно представляет наибольший интерес при получении модифицированных нанонаполнителями высоконаполненных ПКМ на основе акриловых связующих, осуществляют в следующем порядке [48, 51, 53-55, 62]:

- диспергирование нанонаполнителей в мономере с помощью механического перемешивания;
- ультразвуковая обработка полученной суспензии;
- проведение полимеризации или в присутствии инициаторов радикальной полимеризации или под действием УФ-излучения с применением фотоинициаторов.

При этом следует отметить, что описываемые в литературе режимы диспергирования, а также последующей полимеризации сильно отличаются даже для нанонаполнителей, относящихся к одному типу. Так, например, в [48, 53] при получении нанокомпозитов на основе ММА и монтмориллонитов (немодифицированного (Cloisite Na⁺) и модифицированных (Cloisite 15A, Cloisite 25A, Cloisite 30B)) механическое перемешивание осуществляли для Cloisite Na⁺ в течение 24 ч, для Cloisite 15A – 2 ч, для Cloisite 25A – 15 ч, а для Cloisite 30B – 22,5 ч. При этом время ультразвуковой обработки независимо от типа ММТ составляло 1 ч. После к композициям добавляли пероксид бензоила, перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 минут, смесь дегазировали в токе азота, запаивали в стеклянные ампулы и проводили полимеризацию при температуре 80°C.

При исследовании влияния наночастиц TiO₂, Al₂O₃ и SiO₂ на физико-механические свойства акриловых композиций стоматологического назначения время ультразвуковой обработки составляло 3 минуты, далее проводили отверждение согласно инструкции производителя без каких-либо дополнительных воздействий [62].

В работе [54] нанокомпозиты Al₂O₃/ПММА получали следующим образом. Суспензию нанонаполнителя в ММА подвергали ультразвуковой обработке в течение 10 мин, при этом в последние две минуты добавляли ДАК. Полимеризацию проводили при 55°C в атмосфере азота в течение 21 ч, при этом через 1 ч и через 2 ч после начала полимеризации проводили дополнительную обработку ультразвуком.

При получении нанокомпозитов на основе метилметакрилата и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) смешивали [55] ММА, пероксид бензоила и МУНТ в пробирке, подвергали ультразвуковой обработке при комнатной температуре в течение 30 мин, затем поднимали температуру до 72°C и продолжали УЗ-обработку до получения вязкой жидкости, при охлаждении которой образовывался твердый стеклообразный нанокомпозит.

Другими словами время ультразвуковой обработки по данным различных авторов варьируется от 3 мин до 1 ч и более. В то же время, исследование эффективности физических воздействий для диспергирования наноматериалов на примере астраленов показало [93], что ультразвуковая обработка эффективна только при использовании дисперсионной среды, лиофильной по отношению к наноразмерному модификатору, а наибольший эффект наблюдается на начальном этапе обработки (не более трех минут).

При этом следует отметить, что при ультразвуковой обработке углеродных нанотрубок их длина существенно уменьшается [94]: МУНТ диаметром 25 нм и длиной 50 мкм при их концентрации в воде 0,1% в озвучивателе ванного типа (воздействие которого является более мягким, чем установки рожкового типа) уже через 5 мин укорачиваются до 16 мкм; далее процесс замедляется и при длительности озвучивания 20-25 мин длина уменьшается до 6,5 мкм. Такое снижение «фактора формы» (геометрического фактора, характеристического отношения) нанонаполнителя, который определяется отношением наибольшего размера частицы к наименьшему [42], может отрицательно сказаться на возможностях модифицирования физико-механических свойств полимерной матрицы, т.к. хорошо известно, что нанонаполнители с повышенными значениями фактора формы проявляют больший усиливающий эффект по сравнению с изодиаметрическими включениями и частицами с меньшим фактором формы [42, 95].

Также следует иметь в виду, что ультразвуковая обработка вызывает локальную кавитацию, т.е. нарушение сплошности жидкости и образование кавитационных пузырьков, заполненных газом. При схлопывании кавитационных пузырьков возникают высокие локальные температуры и давления, достигающие соответственно 2000–5000 К и 150–180 МПа [94], что, безусловно, может сказаться на кинетике радикальной полимеризации и, соответственно, отрицательно отразиться на воспроизводимости результатов (косвенно это подтверждается существенным изменением кинетики отверждения эпоксидных олигомеров при ультразвуковом воздействии [70]).

Несмотря на трудности, связанные с диспергированием нанонаполнителей, анализ научно-технической информации свидетельствует о высокой эффективности использования нанонаполнителей для модифицирования свойств, как полимеров, так и композиционных материалов на их основе, и позволяет констатировать, что разработка высоконаполненных ПКМ, модифицированных нанонаполнителями, является актуальной задачей, решение которой позволит получить высокоэффективные ремонтные материалы с повышенными физико-механическими свойствами.

1.4 Выводы по главе 1

1. Проведен анализ особенностей выполнения планового и аварийного ремонта цементобетонного дорожного покрытия объектов транспортной инфраструктуры и определены требования к конструкционным композитам для ремонтно-восстановительных работ с учетом специфики последних. Установлено, что определяющим является обеспечение высокой скорости набора прочности и быстрое достижение минимально необходимых эксплуатационных характеристик в сжатые сроки при различных температурах отверждения, а также необходимость обеспечения высоких прочностных и адгезионных свойств даже при отклонениях технологии проведения работ или форс-мажорных обстоятельствах.

2. Проведен сравнительный анализ технологических и эксплуатационных характеристик отечественных и зарубежных конструкционных композитов на основе различных типов связующих. Установлено несоответствие применяющихся материалов современным требованиям – ограниченный температурный интервал отверждения, для большинства композитов не охватывающий область отрицательных температур; низкая скорость набора прочности; недоучет влияния отклонений технологии выполнения ремонта на физико-механические свойства и долговечность материала и др.

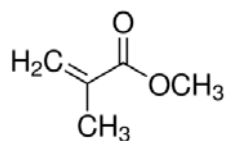
3. Обоснована перспективность разработки отвечающих современным требованиям ремонтных композитов на основе акриловых связующих. ПКМ на основе этих связующих отличаются высокой скоростью набора прочности в широком температурном интервале, высокими физико-механическими свойствами, химической стойкостью и долговечностью. Показана целесообразность использования наноразмерных модификаторов для улучшения комплекса физико-механических свойств разрабатываемых композитов.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

Объектом исследования являются высоконаполненные полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе акриловых связующих для ремонтно-восстановительных работ цементобетонных покрытий различных объектов транспортной инфраструктуры (дороги, взлетно-посадочные полосы аэродромов, мосты, эстакады и пр.). В качестве «базового» акрилового связующего высоконаполненных ПКМ был принят метилметакрилат (метилэфир метакриловой кислоты), материалы на основе которого характеризуются высокими скоростью набора прочности, механическими и физико-химическими свойствами, а также долговечностью.

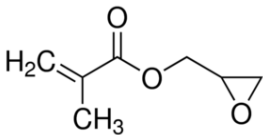
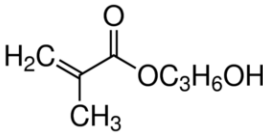
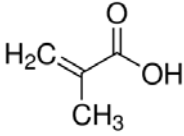
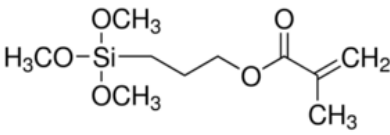
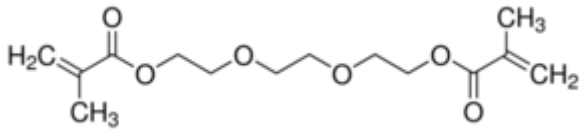
Метилметакрилат (ММА, ГОСТ 20370-74):



представляет собой бесцветную прозрачную жидкость со специфическим запахом. Массовая доля основного вещества не менее 99,8%; плотность при 20°C $0,942 \pm 0,003$ г/см³; показатель преломления при 20°C $1,414 \pm 0,001$. Массовая доля свободных кислот в пересчете на метакриловую кислоту 0,004%; массовая доля примесей не более 0,15%. Метилметакрилат выпускают с ингибитором – 0,0003–0,0005% дифенилолпропана или 0,05–0,07% гидрохинона или 0,002% 4-метоксифенола.

Для повышения адгезионных свойств высоконаполненных ПКМ в качестве модификаторов применяли функционализированные акрилаты, такие как глицидилметакрилат, гидроксипропилметакрилат, метакриловая кислота, 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан, диметакриловый эфир триэтиленгликоля. Характеристики модификаторов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Структурные формулы и основные показатели функционализированных акрилатов

| Наименование (Производитель) | Структурная формула | Показатели |
|--|--|---|
| Глицидил-метакрилат (Alfa Aesar) |  | Бесцветная или светло-желтая прозрачная жидкость. Содержание основного вещества не менее 97% (ингибитор 100 ppm 4-метоксифенола). Температура плавления -82°C . Температура кипения 189°C . Плотность $1,078 \text{ г/см}^3$. |
| Гидроксипропил-метакрилат (смесь гидроксипропил- и гидроксиизо-пропил-метакрилатов) (Alfa Aesar) |  | Бесцветная прозрачная жидкость. Содержание основного вещества не менее 98% (ингибитор 0,02% 4-метоксифенола). Температура кипения $205-209^{\circ}\text{C}$. Плотность $1,029 \text{ г/см}^3$. Показатель преломления 1,4480. |
| Метакриловая кислота (Alfa Aesar) |  | Бесцветная прозрачная жидкость. Содержание основного вещества не менее 99% (ингибитор 100-250 ppm гидрохинона или 4-метоксифенола). Температура плавления 16°C . Температура кипения 163°C . Плотность $1,015 \text{ г/см}^3$. |
| 3-Метакрилокси-пропил-триметоксисилан (Alfa Aesar) |  | Бесцветная прозрачная жидкость. Содержание основного вещества не менее 97%. Температура кипения 190°C . Плотность $1,045 \text{ г/см}^3$. Показатель преломления 1,431. |
| Диметакриловый эфир триэтиленгликоля (ТГМ-3) (ООО «Новомосковские полиэферы») |  | Прозрачная слабоокрашенная жидкость. Содержание основного вещества не менее 98% (ингибитор 0,03% гидрохинона). Плотность $1,092 \text{ г/см}^3$. Динамическая вязкость $0,009 \text{ Па}\cdot\text{с}$. |

В качестве минеральных наполнителей использовали кварцевый песок и гранитный щебень со средним составом (%): SiO_2 – 70,18; TiO_2 – 0,39; Al_2O_3 – 14,47; Fe_2O_3 – 1,57; FeO – 1,78; MnO – 0,12; MgO – 0,88; CaO – 1,99; Na_2O – 3,48; K_2O – 4,11; H_2O – 0,84; P_2O_5 – 0,19. Гранитный щебень (ГОСТ 8267-93) – неорганический зернистый сыпучий материал с зернами крупностью 5–10 мм; насыпная плотность $1,39 \text{ кг/дм}^3$; марка прочности 1400; марка по истираемости И1; содержание пылевидных и глинистых частиц не более 1 мас.%. Кварцевый песок (ГОСТ 2138-91) – неорганический зернистый сыпучий материал со средним размером зерна 0,2 мм; массовая доля диоксида кремния не менее 98%; насыпная плотность $1,53 \text{ кг/дм}^3$.

Для отверждения высоконаполненных ПКМ на основе акрилового связующего применялась окислительно-восстановительная система пероксид бензоила – N,N-диметиланилин. Пероксид бензоила (ПБ, ГОСТ 14888-78) – белые или слегка желтоватые гранулы размером до 5 мм без комков и механических примесей; массовая доля пероксида бензоила в сухом продукте не менее 98%. N,N-диметиланилин (ДМА, ГОСТ 2168-83) – маслянистая прозрачная жидкость от светло-желтого до желтого цвета; массовая доля основного вещества в высушенном продукте не менее 99,2%; температура кристаллизации высушенного продукта не ниже 2°C .

Образцы высоконаполненных ПКМ для физико-механических испытаний получали в специально изготовленных, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 10180-2012 [96] формах следующим образом [97]. Метилметакрилат, ДМА и, при необходимости, функционализированный акрилат перемешивали магнитной мешалкой в течение 3-5 мин. Далее это связующее добавляли к смеси минеральных наполнителей и пероксида бензоила (содержание связующего в композите 9,5 мас.%, соотношение гранитный щебень : песок = 60 : 40) и перемешивали в течение 5 мин. Готовую композицию сразу же использовали для изготовления экспериментальных образцов в виде кубов с длиной ребра 10 см (для испытаний на прочность на сжатие) и в виде призм квадратного сечения размером $10 \times 10 \times 40$ см (для испытаний на прочность на растяжение при

раскалывании) (рисунок 2.1): композицию для получения высоконаполненных ПКМ укладывали в формы, уплотняли на вибростоле и отверждали при выбранных температурах (+25, +4 и минус 25÷30°C).



Рисунок 2.1 – Экспериментальные образцы высоконаполненных ПКМ для испытаний на прочность на сжатие (а) и на растяжение при изгибе (б)

Для изучения адгезионных свойств высоконаполненных ПКМ комбинированные (состоящие из субстрата и полимерного композита) образцы в виде кубов с длиной ребра 10 см (рисунок 2.2) изготавливали следующим образом [98]. Для получения субстрата композицией на основе портландцементного вяжущего заполняли кубы наполовину и выдерживали в воздушной атмосфере в течение 28 сут (прочность на сжатие, определенная неразрушающим ударно-импульсным методом, составила 40 МПа). На субстрат укладывали изготовленные по вышеуказанной методике ³ композиции для

³ При исследовании адгезионных свойств высоконаполненных ПКМ оценивалось также влияние предварительного растворения в акриловом связующем пероксида бензоила (ПБ). В этом случае композицию для получения ПКМ изготавливали следующим образом. ММА, ПБ и, при необходимости, функционализированный акрилат перемешивали магнитной мешалкой в течение 3-5 мин до полного растворения пероксида бензоила, добавляли ДМА и перемешивали еще в течение 1 мин. После полученное связующее добавляли к смеси минеральных наполнителей и перемешивали в течение 5 мин.

получения ПКМ различных составов (толщиной 5 см), уплотняли на вибростоле и отверждали при температурах +25, +4 и минус 30°С. Помимо температуры отверждения при формировании адгезионного контакта варьировали влажность субстрата: 0,5% («сухой» субстрат) и 5% (водонасыщение в течение 24 ч).



Рисунок 2.2 – Комбинированные образцы для оценки адгезионных свойств высоконаполненных ПКМ на основе акрилового связующего

При исследовании возможностей модифицирования высоконаполненных ПКМ нанонаполнителями были использованы следующие материалы: изодиаметрические нанодисперсные порошки кремния, оксидов титана, алюминия и железа, карбидов кремния и бора; углеродные нановолокна и нанотрубки, алюмосиликатные нанотрубки, углеродные (графеновые) нанопластины (далее по тексту – частицы), природный и органомодифицированный монтмориллониты.

Изодиаметрические нанонаполнители были получены и охарактеризованы в ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС».

Нанопорошок кремния (нано-Si) – порошок серо-зеленого цвета без видимых инородных включений; удельная поверхность 86 м²/г; средний размер частиц 25 нм; содержание основного вещества не менее 94%; массовая доля воды не более 0,1%.

Нанопорошок оксида титана (нано- TiO_2) – порошок белого цвета без видимых инородных включений; удельная поверхность $21,4 \text{ м}^2/\text{г}$; средний размер частиц 100 нм ; содержание основного вещества не менее 99% ; массовая доля воды не более $0,1\%$.

Нанопорошок оксида алюминия (нано- Al_2O_3 , ТУ 2123-044-00209013-06) – порошок серовато-белого цвета без видимых инородных включений; удельная поверхность $31 \text{ м}^2/\text{г}$; средний размер частиц 75 нм ; содержание основного вещества не менее 99% ; массовая доля воды не более $0,1\%$.

Нанопорошок оксида железа (нано- Fe_2O_3 , ТУ 2123-024-00209013-02) – порошок темно-бурого цвета без видимых инородных включений; удельная поверхность $19,6 \text{ м}^2/\text{г}$; средний размер частиц 33 нм ; содержание основного вещества не менее 99% ; массовая доля воды не более $0,1\%$.

Нанопорошок карбида кремния (нано- SiC) – порошок темно-серого цвета; удельная поверхность $48,7 \text{ м}^2/\text{г}$; средний размер частиц 39 нм ; содержание основного вещества не менее 98% ; массовая доля воды не более $0,1\%$.

Нанопорошок карбида бора (нано- B_4C) – порошок темно-серого цвета; удельная поверхность $80,2 \text{ м}^2/\text{г}$; средний размер частиц 60 нм ; содержание основного вещества не менее 99% ; массовая доля воды не более $0,1\%$.

Углеродные анизодиаметрические нанонаполнители были получены и охарактеризованы в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Углеродные нановолокна (УНВ-24) – черный сыпучий порошок; удельная поверхность $24 \text{ м}^2/\text{г}$; насыпной вес $0,2 \text{ г}/\text{см}^3$; диаметр $150\text{-}200 \text{ нм}$; зольность не более 10% .

Углеродные нанотрубки с удельной поверхностью $287 \text{ м}^2/\text{г}$ (УНТ-287) – сыпучий порошок черного цвета; насыпной вес $0,16 \text{ г}/\text{см}^3$; диаметр нанотрубок $30\text{-}50 \text{ нм}$; длина нанотрубок не менее 1000 нм ; зольность не более 5% .

Углеродные нанотрубки с удельной поверхностью $1250 \text{ м}^2/\text{г}$ (УНТ-1250) – сыпучий порошок черного цвета; насыпной вес $0,16 \text{ г}/\text{см}^3$; диаметр нанотрубок $10\text{-}20 \text{ нм}$; длина нанотрубок не менее 1000 нм ; зольность не более 5% .

Углеродные (графеновые) частицы (УНЧ) – черный сыпучий порошок; удельная поверхность $1670 \text{ м}^2/\text{г}$; насыпной вес $0,16 \text{ г}/\text{см}^3$; количество графеновых слоев в частицах 1-3; зольность не более 0,5%.

Алюмосиликатные нанотрубки (АНТ-64, ТУ 2920-001-17527415-12), производства ЗАО «Нанотехнологии и инновации» – сыпучий порошок от белого до серо-белого цвета; содержание трубчатой фракции не менее 75%; удельная поверхность $64 \text{ м}^2/\text{г}$; внешний диаметр нанотрубок 75 нм; внутренний диаметр нанотрубок 17 нм; длина нанотрубок не менее 1000 нм.

Природный монтмориллонит марки МОНАМЕТ 1Н1 (ММТ-1Н1), производства ЗАО «Метаклэй» – сыпучий порошок серого или серо-белого цвета; массовая доля монтмориллонита не менее 60%; массовая доля влаги 6-10%; насыпная плотность $0,60\text{-}0,80 \text{ г}/\text{см}^3$; размер частиц в порошке (крупность помола) не более 125 мкм; межплоскостное расстояние 1,20-1,25 нм; потери при прокаливании 8-13%.

Органомодифицированный монтмориллонит марки МОНАМЕТ 1О1 (ММТ-1О1), производства ЗАО «Метаклэй» – сыпучий порошок серо-белого цвета; массовая доля монтмориллонита (до органообработки) не менее 60%; массовая доля влаги не более 4%; насыпная плотность $0,40\text{-}0,55 \text{ г}/\text{см}^3$; размер частиц в порошке (крупность помола) не более 125 мкм; межплоскостное расстояние 3,40-4,20 нм, органомодификатор – четвертичная аммониевая соль $[\text{R}_1\text{R}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}^-$, где R_1 , R_2 – жирные алифатические радикалы с количеством атомов углерода преимущественно 14-16; потери при прокаливании 35-45%.

При исследовании влияния выбранных нанонаполнителей на радикальную полимеризацию метилметакрилата в массе (*in situ*) и свойства формирующейся полимерной матрицы полимеризацию проводили по методике, представленной в работе [99]. ММА, ПБ (2,0 мас.%) и нанонаполнитель перемешивали механическим способом в течение 30 минут; полученную суспензию подвергали ультразвуковой обработке с использованием ультразвукового диспергатора частотой 20 кГц в течение 15 минут, затем в реакционную смесь вводили ДМА (0,9 мас.%) и перемешивали магнитной мешалкой в течение 1 минуты.

Полимеризацию проводили при температуре 20°C до достижения твердого, стеклообразного состояния [99, 100].

Высоконаполненные ПКМ, в которых наряду с крупнодисперсными минеральными наполнителями, содержатся нанонаполнители (так называемые гибридные нанокомпозиты), получали следующим образом [99]. ММА, метакриловую кислоту (7 мас.%), ПБ и нанонаполнитель перемешивали механическим способом в течение 30 минут; далее суспензию подвергали ультразвуковой обработке с использованием ультразвукового диспергатора частотой 20 кГц в течение 15 минут, затем вводили ДМА и перемешивали магнитной мешалкой в течение 1 минуты. После это связующее добавляли к смеси минеральных наполнителей, перемешивали в течение 5 минут и изготавливали экспериментальные образцы для физико-механических испытаний как представлено выше.

2.2 Методы исследования

Прочность высоконаполненных ПКМ на сжатие (σ , МПа) определяли на образцах в форме куба с длиной ребра 10 см в соответствии с требованиями ГОСТ 10180-2012 [96] (разрушающие методы контроля) и ГОСТ 22690-88 [101] (неразрушающие методы контроля).

При испытаниях разрушающим методом использовался пресс С040N Matest (Италия) (рисунок 2.3(а)) при скорости нагружения (0,6±0,2) МПа/с. Прочность на сжатие вычисляли с точностью до 0,1 МПа по формуле:

$$\sigma = \alpha \cdot \frac{F}{A}, \quad (2.1)$$

где F – разрушающая нагрузка, Н;

A – площадь рабочего сечения образца для испытания, мм²;

$\alpha = 0,95$ – масштабный коэффициент для приведения прочности образца размером 10×10×10 см к прочности образца базового размера (15×15×15 см).

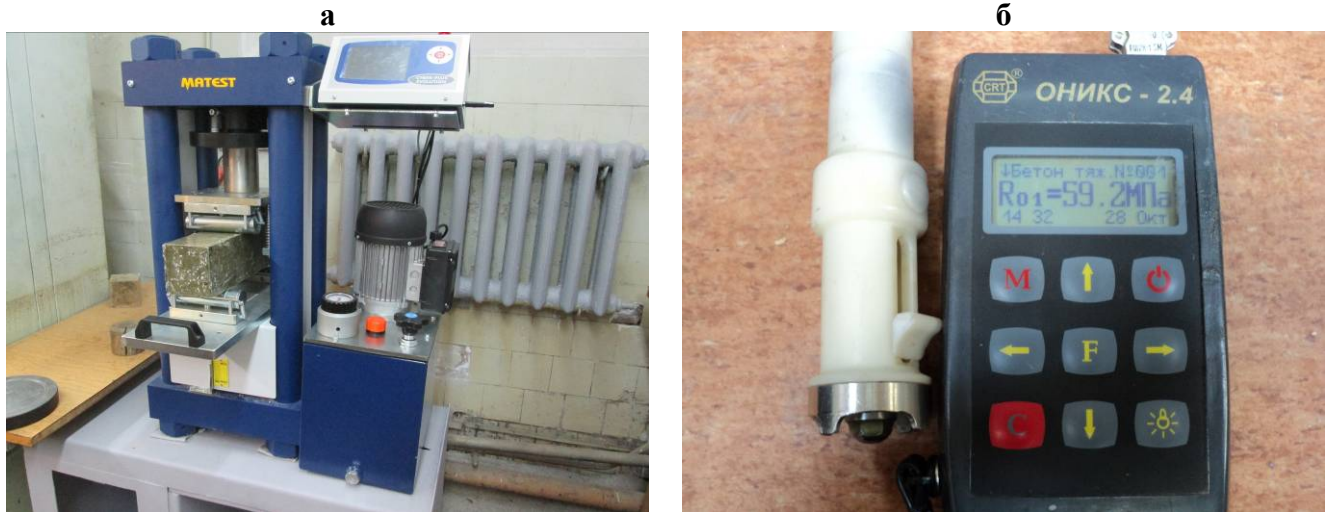


Рисунок 2.3 – Общий вид испытательного пресса на сжатие С040N Matest (а) и склерометра «ОНИКС-2.4» (б)

Для оценки прочности высоконаполненных ПКМ неразрушающим методом применялся универсальный измеритель прочности строительных материалов склерометр «ОНИКС-2.4» (рисунок 2.3(б)). В момент испытания склерометр располагали так, чтобы усилие прикладывалось перпендикулярно к испытываемой поверхности; за единичное значение прочности H (МПа) принимали прочность, определяемую как среднее десяти параллельных измерений [102]. Сопоставление с разрушающим методом выполняли по градуировочной зависимости, установленной по результатам испытаний ударно-импульсным методом склерометром «ОНИКС-2.4» и механических испытаний одних и тех же стандартных образцов ($10 \times 10 \times 10$ см) высоконаполненных ПКМ:

$$\sigma = 0,1277 \cdot H^{1,51} . \quad (2.2)$$

Определение прочности высоконаполненных ПКМ на растяжение при изгибе R_{tb} (МПа) проводили на образцах в форме призмы квадратного сечения ($10 \times 10 \times 40$ см) в соответствии с требованиями ГОСТ 10180-2012 на испытательном прессе на сжатие С040N Matest при постоянной скорости нарастания нагрузки ($0,05 \pm 0,01$) МПа/с.

Прочность на растяжении при изгибе вычисляли с точностью до 0,01 МПа по формуле:

$$R_{tb} = \delta \cdot \frac{F \cdot l}{a \cdot b^2}, \quad (2.3)$$

где F – разрушающая нагрузка, Н;

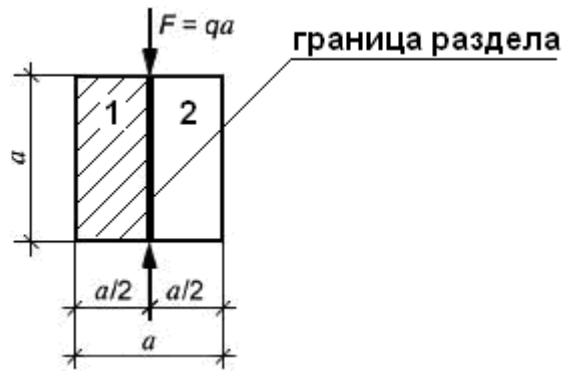
a, b, l – ширина, высота поперечного сечения призмы и расстояние между опорами соответственно, мм;

$\delta = 0,92$ – масштабный коэффициент для приведения прочности образца размером $10 \times 10 \times 40$ см к прочности образца базового размера ($15 \times 15 \times 60$ см).

Следует отметить, что при исследовании влияния температуры на прочность высоконаполненных ПКМ на растяжение при изгибе (параграф 5.3) испытания вели на образцах размером $4 \times 4 \times 16$ см. В связи с отсутствием в ГОСТ 10180-2012 [96] данных по величине масштабного коэффициента δ для образцов такого размера при этих сравнительных испытаниях была вычислена «эффективная» прочность на растяжение при раскалывании (при $\delta = 1,0$):

$${}^{\text{эф}}R_{tb} = \frac{F \cdot l}{a \cdot b^2}, \quad (2.4)$$

Для оценки адгезии высоконаполненных ПКМ на основе ММА к цементобетонной подложке (субстрату) использован метод, основанный на определении прочности на растяжение при раскалывании R_{tb} , МПа, адгезионного контакта «ПКМ – субстрат» [103]. Прочность на растяжение при раскалывании комбинированных (состоящих из цементобетонной подложки и высоконаполненных ПКМ) образцов в форме куба с длиной ребра 10 см определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 10180-2012 на испытательном прессе на сжатие С040N Matest при постоянной скорости нарастания нагрузки $(0,05 \pm 0,01)$ МПа/с; схема испытаний представлена на рисунке 2.4.



1 – субстрат; 2 – высоконаполненный ПКМ

a – длина ребра образца; F – нагрузка; q – распределенная нагрузка

Рисунок 2.4 – Схема испытаний при определении прочности на растяжение при раскалывании адгезионного контакта «ПКМ - субстрат»

Прочность на растяжение при раскалывании адгезионного контакта «ПКМ - субстрат» вычисляли с точностью до 0,01 МПа по формуле:

$$R_{\text{т}} = \gamma \cdot \frac{2 \cdot F}{\pi \cdot A}, \quad (2.5)$$

где F – разрушающая нагрузка, Н;

A – площадь рабочего сечения образца, мм²;

$\gamma = 0,88$ – масштабный коэффициент для приведения прочности образца размером 10×10×10 см к прочности образца базового размера (15×15×15 см).

Долговечность адгезионного контакта в системе «высоконаполненные ПКМ – цементобетонная подложка» оценивали по величине прочности на растяжение при раскалывании $R_{\text{т}}$, МПа, после 50 циклов попеременного замораживания – оттаивания (температура замораживания минус 50°С, оттаивания – +25°С) в 5%-ом водном растворе NaCl в климатической камере КРК-400 ИЛКА (Германия).

При исследовании влияния выбранных нанонаполнителей на радикальную полимеризацию метилметакрилата в массе (in situ) время достижения твердого, стеклообразного состояния оценивали [99, 100] по сопротивлению вдавливанию

сферического индентора твердомера ШТ-1 диаметром 1 мм при нагрузке 200 г (рисунок 2.5) согласно руководству по эксплуатации.



Рисунок 2.5 – Общий вид твердомера ШТ-1

Конверсию метилметакрилата определяли гравиметрическим методом. Средневязкостную молекулярную массу полиметилметакрилата, полученного в присутствии наночастиц, оценивали вискозиметрически согласно требованиям ГОСТ 18249-72 «Пластмассы. Метод определения вязкости разбавленных растворов полимеров» [104] с использованием вискозиметра Уббелоде и литературных значений коэффициентов уравнения Марка-Куна-Хаувинка [105]: $[\eta] = 7,5 \times 10^{-3} M^{0,70}$ мл/г (ацетон, 25°C).

Инфракрасные спектры нарушенного полного внутреннего отражения нанонаполнителей, полученных в их присутствии ПКМ, а также «контрольного» образцов полиметилметакрилата (ПММА) регистрировали в диапазоне частот 4000–600 см^{-1} на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380. Нормировку спектра выполняли по оптической плотности поглощения валентных колебаний связи C=O при частоте 1720 см^{-1} .

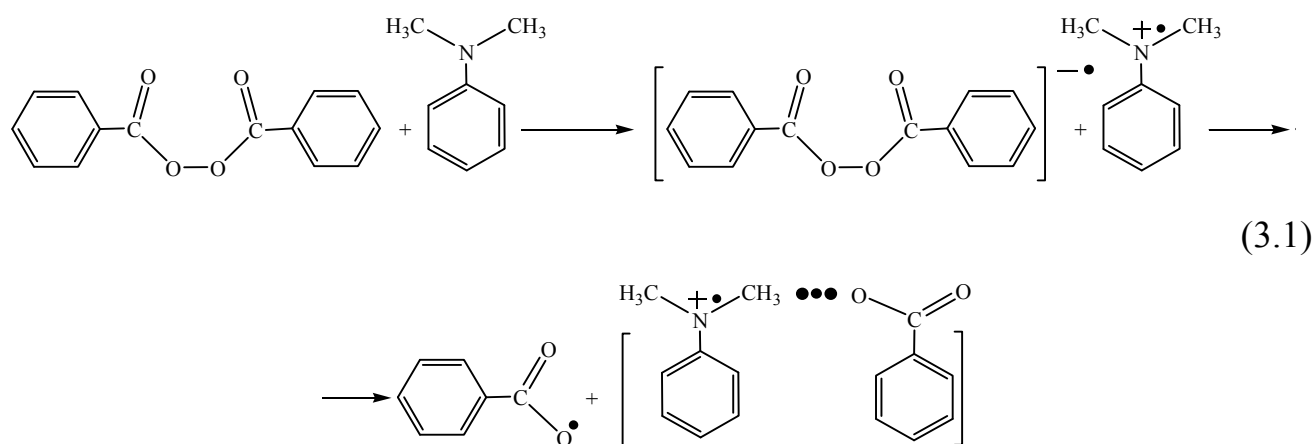
Рентгеноструктурный анализ образцов нанонаполнителей и образцов ПММА, полученных в их присутствии, проводили на дифрактометре ДРОН-3 в режиме «на отражение». Съемку вели в монохроматическом CuK_α -излучении ($\lambda=0,154$ нм, графитовый монохроматор) в интервале брегговских углов 2θ от 1 до 34.

Температуру стеклования ПММА, а также полимерной матрицы высоконаполненных ПКМ (использовались насцентные, т.е. не подвергавшиеся растворению или размягчению образцы) определяли на универсальном дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix ® во втором цикле нагревания со скоростью 10 град/мин (измерения проводили на образцах массой 15–20 мг в интервале температур от 20 до 150°C) в соответствии с требованиями ГОСТ Р 55135-2012 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 2. Определение температуры стеклования» [106].

Электронно-микроскопическое исследование (при увеличении $\times 1\ 000 - 60\ 000$) проводили с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа (СЭМ) JEOL 6510LV при ускоряющем напряжении в электронной пушке 15–27 кВ. При пробоподготовке на исследуемые образцы нанонаполнителей и полимерных материалов наносили покрытие платины толщиной 3-5 мкм в течение 10-15 секунд с использованием вакуумного напылителя JEOL-JFC-1600.

Глава 3. Закономерности отверждения конструкционных полимерных композиционных материалов на основе метилметакрилата при температурах от минус 25 до +25°C

Эффективное применение полимерных композиционных материалов (ПКМ), в том числе и на основе метилметакрилата (ММА), для ремонтно-восстановительных работ на различных объектах транспортной инфраструктуры возможно только при условии их быстрого отверждения без подвода тепла извне. Для выполнения этого требования для ПКМ на основе ММА в общем случае могут быть использованы бинарные окислительно-восстановительные системы, инициирующие свободно-радикальные процессы, которые включают собственно инициатор полимеризации (перекиси, гидроперекиси и т.п.) и ускоритель распада инициатора (третичные амины, полиэтиленполиамин и др.) [40, 107]. Наиболее широкое применение нашла система пероксид бензоила (ПБ) – N,N-диметиланилин (ДМА), взаимодействие между которыми приводит к образованию инициирующего полимеризацию бензоатного радикала [107]:



Низкая (близкая к нулю) энергия активации радикальной полимеризации ММА в присутствии системы ПБ – ДМА приводит к сохранению высокой эффективности инициирования и при низких положительных, и при отрицательных температурах [23], что выражается в высокой скорости набора прочности отверждающихся при этих условиях ПКМ. Однако до настоящего времени закономерности отверждения конструкционных высоконаполненных

(более 90 мас.%) композитов на основе ММА в широком интервале температур (от минус 25 до +25°С) практически не изучены.

Так, среди работ зарубежных авторов можно выделить только две статьи [108, 109], в которых представлены данные по набору прочности полимербетонов на основе так называемых акриловых смол, представляющих собой раствор полиметилметакрилата (20 мас.%) в ММА, при температурах +20, 0 и минус 20°С. Однако следует отметить, что прочностные характеристики таких композитов определялись через 6, 12, 24, 48, 72 и 168 ч после смешения компонентов, т.е. отсутствуют сведения о ранних стадиях отверждения (1-2 ч), определяющих возможность применения конструкционных композитов для аварийных ремонтно-восстановительных работ.

В работах [110, 111] исследованы закономерности влияния содержания ПБ и ДМА (интервалы варьирования 1,0 ÷ 12,0 и 0,5 ÷ 8,0 мас.%, соответственно) на предельную прочность на сжатие ПКМ на основе ММА и его смеси с метакриловой кислотой (акрилового связующего) при температуре отверждения +25°С, а также на процесс набора прочности.

Было показано [110], что при любом содержании ДМА ($C_{\text{ДМА}}$) из вышеуказанного диапазона для ПКМ на основе ММА характерна экстремальная зависимость (с максимумом) предельной прочности на сжатие (σ_{∞} , МПа) от содержания ПБ ($C_{\text{ПБ}}$, мас.%) (рисунок 3.1), которая может быть описана следующим уравнением:

$$\sigma_{\infty} = \sigma_{\infty}^{\max} \cdot \exp \left[-\frac{(C_{\text{ПБ}}^n - C_{\text{ПБМ}}^n)^2}{c} \right], \quad (3.2)$$

где σ_{∞}^{\max} – величина предельной прочности на сжатие, отвечающая точке экстремума (максимума) кривой, МПа;

$C_{\text{ПБ}}$ – содержание пероксида бензоила, мас.%;

$C_{\text{ПБМ}}$ – содержание пероксида бензоила в точке экстремума, мас.%;

c, n – коэффициенты уравнения.

Установлено [110], что положение оптимума функции (3.2), определяется величинами $C_{\text{ПБ}}$ и $C_{\text{ДМА}}$; при этом с увеличением содержания ДМА наблюдается монотонное смещение положения оптимума в сторону большего содержания ПБ. Данная зависимость позволяет определить пары величин $C_{\text{ПБ}} - C_{\text{ДМА}}$, при которых возможно получение максимально прочных (в данных условиях отверждения) композитов («координаты» так называемого «хребта прочности») и может быть аппроксимирована следующим уравнением [110]:

$$\frac{C_{\text{ДМА}}}{C_{\text{ПБ}}^{1,46}} = 0,314 \quad (3.3)$$

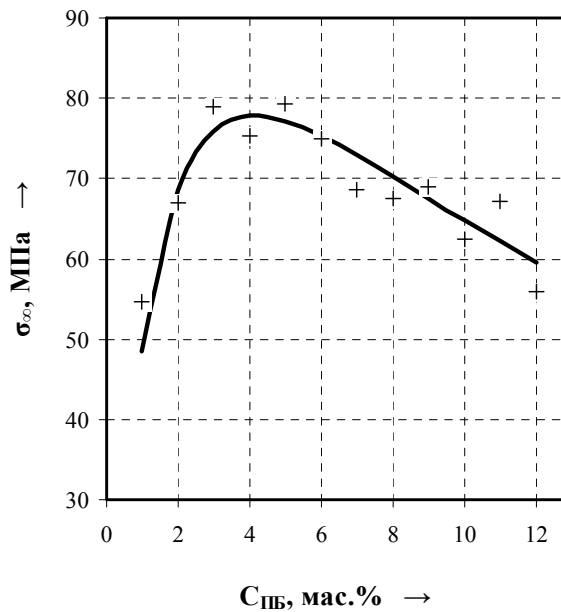


Рисунок 3.1 – Зависимость предельной прочности ПКМ на основе ММА на сжатие σ_{∞} (МПа) от содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$ (мас.%) на примере $C_{\text{ДМА}} = 2,5$ мас.%

Для ПКМ на основе акрилового связующего – смеси ММА и метакриловой кислоты (МАК, интервал содержаний от 1 до 25 мас.%) – характерны аналогичные зависимости. Так, например, для аппроксимации зависимости предельной прочности на сжатие от содержания ПБ использовано [111] следующее уравнение:

$$\sigma_{\infty} = \sigma_{\infty}^{\max} \cdot \left(\exp \left[-\frac{(C_{\text{ПБ}}^n - C_{\text{ПБМ}}^n)^2}{c} \right] + \frac{\sigma'}{\sigma_{\infty}^{\max}} \right), \quad (3.4)$$

где σ_{∞}^{\max} – величина предельной прочности на сжатие, отвечающая точке экстремума (максимума) кривой, МПа;

$C_{\text{ПБ}}$ – содержание пероксида бензоила, мас.%;

$C_{\text{ПБМ}}$ – содержание пероксида бензоила в точке экстремума, мас.%;

c, n, σ' – коэффициенты уравнения.

В свою очередь положение оптимума функции (3.4), зависит от содержания МАК в связующем и подчиняется степенному уравнению общего вида [111]:

$$\frac{C_{\text{ДМА}}}{C_{\text{ПБМ}}^{n_m}} = a_m, \quad (3.5)$$

где a_m и n_m – коэффициенты уравнения.

Для описания набора прочности конструкционными композитами на основе как полимерного, так и цементного связующих преимущественно используют уравнение следующего вида [112-116]:

$$\sigma = \sigma_{\infty} \cdot (1 - \exp[-\alpha \cdot t]), \quad (3.6)$$

где σ – прочность на сжатие;

t – длительность твердения;

σ_{∞} – предельная прочность на сжатие;

α – показатель, характеризующий скорость твердения.

Следует отметить, что уравнение (3.6) является частным случаем так называемых уравнений формальной кинетики [117, 118], которые широко используются для описания протекания во времени различных, как химических, так и физических процессов, и, в общем виде, могут быть представлены следующим образом:

$$v = 1: \quad y = y_0 + (y_{\infty} - y_0) \cdot (1 - \exp[-k \cdot (\tau - \tau_0)]), \quad (3.7)$$

$$v \neq 1: \quad y = y_0 + (y_{\infty} - y_0) \cdot \left(1 - \left[(v-1) \cdot k \cdot (y_{\infty} - y_0)^{v-1} \cdot (\tau - \tau_0) + 1 \right]^{1/(1-v)} \right), \quad (3.8)$$

где v – порядок процесса;

y – значение отклика (концентрация вещества, свойство системы и пр.) в

некоторый момент времени τ ;

y_0 – граничное значение отклика при $\tau = 0$;

y_∞ – предельное значение отклика при $\tau \rightarrow \infty$;

k – кинетическая константа;

τ_0 – «индукционный» период.

Для процесса набора прочности на сжатие ПКМ преобразование уравнений (3.7) и (3.8) позволяет получить следующие зависимости:

$$v = 1: \quad \sigma = \sigma_\infty \cdot \left(1 - \exp\left[-k_{\text{эф}} \cdot (\tau - \tau_a)\right]\right) \quad (3.9)$$

$$v = 2: \quad \sigma = \sigma_\infty \cdot \left(1 - \left[k_{\text{эф}} \cdot \sigma_\infty \cdot (\tau - \tau_a) + 1\right]^{-1}\right) \quad (3.10)$$

$$v = 3: \quad \sigma = \sigma_\infty \cdot \left(1 - \left[2 \cdot k_{\text{эф}} \cdot \sigma_\infty \cdot (\tau - \tau_a) + 1\right]^{-0,5}\right) \text{ и т.д.,} \quad (3.11)$$

где σ – прочность на сжатие, МПа, в момент времени τ , мин;

σ_∞ – предельная прочность на сжатие, МПа;

$k_{\text{эф}}$ – эффективная константа скорости набора прочности;

τ_a – время потери текучести (или, по аналогии с материалами на основе цементного вяжущего, время начала схватывания), мин.

При отверждении полимерных композитов значения параметров уравнений (3.9)-(3.11) – предельная прочность на сжатие σ_∞ , эффективная константа скорости набора прочности $k_{\text{эф}}$, время потери текучести τ_a будут определяться температурами отверждения, а также соотношением компонентов иницирующей системы, которая, влияя на процессы формирования полимерной матрицы, определяет ее структуру и свойства, а, следовательно, и свойства композитов на ее основе [110].

Следует отметить, что для определения прочности на сжатие (σ , МПа) исследуемых ПКМ на основе ММА могут быть использованы методы как разрушающего [96], так и неразрушающего контроля [101]. Наиболее широко применяется первый метод, основанный на определении прочности путем разрушающих кратковременных статических испытаний специально изготовленных (так называемых контрольных) образцов [96]. Однако высокая

скорость набора прочности ПКМ на основе ММА, отверждаемых в присутствии системы ПБ–ДМА, когда в течение нескольких часов могут быть достигнуты значения прочности, близкие к предельным [110], приводит зачастую к необходимости определения прочности на сжатие на начальной стадии процесса отверждения через каждые 60-120 с после потери текучести (начала схватывания). Это, учитывая, что только время нагружения образца при испытаниях разрушающим методом контроля должно быть не менее 30 с [96], применение этого метода для изучения набора прочности исследуемых ПКМ становится практически невозможным.

В работе [110] для этих целей предложено использовать склерометр ОНИКС-2.4, предназначенный для оперативного контроля прочности различных композитов неразрушающим ударно-импульсным методом [101]. Для сопоставления с разрушающим методом контроля применялась градуировочная зависимость, установленная по результатам испытаний ударно-импульсным методом склерометром ОНИКС-2.4 и механических испытаний одних и тех же стандартных образцов (10×10×10 см) ПКМ на основе ММА [110]:

$$\sigma = 0,1277 \cdot H^{1,51}, \quad (3.12)$$

где H – прочность, определенная с использованием ОНИКС-2.4 (за единичное значение прочности материала принимается средняя прочность образца, определяемая как среднее значение 10 измерений [102]), МПа.

В результате проведенных исследований авторами [110] было установлено, что при любых содержаниях ПБ и ДМА, удовлетворяющих условию (3.3), набор прочности ПКМ на основе ММА может быть описан уравнением, соответствующим формуле (3.11) для третьего порядка.

Для аппроксимации зависимостей параметров этого уравнения – предельной прочности на сжатие σ_{∞} и эффективной константы скорости набора прочности $k_{\text{эф}}$ – от содержания ПБ использованы убывающие сигмоидальные (логистические) функции следующего вида [110]:

$$\sigma_{\infty} = \sigma_{\infty}^0 + \frac{\sigma_{\infty}^{\infty} - \sigma_{\infty}^0}{1 + A \cdot \exp(b_1 \cdot C_{\text{ПБ}}^{n_1})}, \quad (3.13)$$

где σ_{∞}^0 и σ_{∞}^{∞} – граничные значения предельной прочности на сжатие σ_{∞} при $C_{\text{ПБ}} \rightarrow 0$ и $C_{\text{ПБ}} \rightarrow \text{max}$, соответственно, МПа ($\sigma_{\infty}^0 > \sigma_{\infty}^{\infty}$);
 A, b_1, n_1 – коэффициенты уравнения.

$$k_{\text{эф}} = k_{\text{эф}}^0 + \frac{k_{\text{эф}}^{\infty} - k_{\text{эф}}^0}{1 + B \cdot \exp(b_2 \cdot C_{\text{ПБ}}^{n_2})}, \quad (3.14)$$

где $k_{\text{эф}}^0$ и $k_{\text{эф}}^{\infty}$ – граничные значения эффективной константы скорости $k_{\text{эф}}$ при $C_{\text{ПБ}} \rightarrow 0$ и $C_{\text{ПБ}} \rightarrow \text{max}$, соответственно, МПа ($k_{\text{эф}}^0 > k_{\text{эф}}^{\infty}$);
 B, b_2, n_2 – коэффициенты уравнения.

Таким образом, в работе [110] были предложены аналитические зависимости для прогноза набора прочности ПКМ на основе ММА при температуре $+25^{\circ}\text{C}$ в зависимости от содержания компонентов инициирующей системы и показано, существование интервала содержаний пероксида бензоила и N,N-диметиланилина (отвечающих условию (3.3)), при использовании которых исследуемые композиты характеризуются величиной $\sigma_{\infty} \geq 90$ МПа.

Однако, как уже было отмечено выше, важнейшие эксплуатационные и технологические показатели разрабатываемых композитов – предельная прочность на сжатие σ_{∞} , время потери текучести τ_a , а также эффективная константа скорости набора прочности $k_{\text{эф}}$ будут определяться температурными условиями отверждения. Поэтому на первом этапе работы необходимо было впервые исследовать набор прочности высоконаполненных ПКМ на основе ММА при низких положительных и отрицательных температурах, а также провести сравнительный анализ с ранее полученными в РХТУ им. Д.И. Менделеева экспериментальными данными для отверждения при $+25^{\circ}\text{C}$ [110], что позволит выявить возможности получения материалов, оптимально сочетающих высокие скорость набора прочности (достижение минимально необходимых для

эксплуатации прочностных показателей в сжатые сроки (1-2 ч)) и предельную прочность на сжатие в широком температурном интервале.

3.1 Исследование процесса набора прочности высоконаполненными полимерными композиционными материалами

Исследование отверждения высоконаполненных ПКМ на основе ММА проводили при температурах +4 и минус 25°C, выбор которых основан на среднесезонных температурах (зимнего и весенне-осеннего периодов) различных регионов Российской Федерации, а также необходимостью проведения аварийных ремонтно-восстановительных работ в экстремальных условиях. Интервал варьирования содержания ПБ от 2,0 до 12,0 мас.%, количества ДМА (0,9 ÷ 11,0 мас.%) согласно условию (3.3). Для каждой из исследуемых пар $C_{ПБ} - C_{ДМА}$ при выбранных температурах отверждения было изготовлено по три образца. Прочность композитов на сжатие σ (МПа) определяли неразрушающим ударно-импульсным методом с использованием склерометра ОНИКС-2.4; сопоставление с разрушающим методом контроля проводили по градуировочной зависимости (3.12).

Разработка аналитических зависимостей, описывающих процесс набора прочности высоконаполненных ПКМ на основе ММА, выполнялась в следующей последовательности:

- получение оценок параметров σ_{∞} , $k_{эф}$ и τ_a в рамках описания процесса набора прочности для каждой из выбранных температур (+4 и минус 25°C) уравнениями формальной кинетики (3.9)-(3.11);
- определение, на основе полученных результатов, порядка процесса набора прочности (по минимальному значению суммы квадратов отклонений экспериментальных значений от расчетных (ΣSSe));

– установление математических моделей, описывающих влияние состава иницирующей системы, а точнее содержания пероксида бензоила на σ_{∞} , $k_{эф}$ и τ_a и получение оценок параметров этих моделей.

Оценки параметров σ_{∞} , $k_{эф}$ и τ_a определяли нелинейным методом наименьших квадратов (МНК), основанным на минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных значений от расчетных, с использованием надстройки «Поиск решения» программы Microsoft Excel, при этом для оценки качества описания экспериментальных данных применяли коэффициент детерминации R^2 .

Проведенные исследования позволили установить следующее. В отличие от результатов работы [110], свидетельствующих, что при $+25^{\circ}\text{C}$ набор прочности высоконаполненных ПКМ на основе ММА при содержаниях ПБ и ДМА, удовлетворяющих условию (3.3), подчиняется уравнениям третьего порядка, для температур отверждения $+4$ и минус 25°C экспериментальные данные с наибольшей точностью могут быть аппроксимированы уравнениями второго порядка (таблица 3.1). В тоже время следует отметить, что различия в точности описания экспериментальных данных при $+25^{\circ}\text{C}$ уравнениями второго и третьего порядков незначительны. При этом для всех трех температур сумма величин ΣSSe принимает минимальное значение при аппроксимации уравнениями второго порядка (таблица 3.1), что позволило использовать эти уравнения для описания набора прочности ПКМ на основе ММА во всем диапазоне температур.

Нелинейный регрессионный анализ полученных данных позволил установить, что для аппроксимации влияния содержания ПБ на предельную прочность на сжатие и эффективную константу скорости набора прочности могут быть использованы убывающие сигмоидальные (логистические) функции (3.13) и (3.14), а на время потери текучести – степенная функция следующего вида:

$$\tau_a = a_0 + a_1 \cdot C_{\text{ПБ}}^{n_1} + a_2 \cdot C_{\text{ПБ}}^{n_2} + a_3 \cdot C_{\text{ПБ}}^{n_3}, \quad (3.15)$$

где $a_0, a_1, a_2, a_3, n_1, n_2, n_3$ – параметры уравнения.

Таблица 3.1 – Суммы квадратов отклонений экспериментальных значений прочности на сжатие от расчетных (ΣSSe) и коэффициенты детерминации (R^2) при описании набора прочности уравнениями формальной кинетики

| Температура отверждения, °C | Порядок уравнений формальной кинетики | | | | | | Критический коэффициент детерминации |
|-----------------------------|---------------------------------------|-------|---------------|-------------|---------------|-------------|--------------------------------------|
| | v = 1 | | v = 2 | | v = 3 | | |
| | ΣSSe | R^2 | ΣSSe | R^2 | ΣSSe | R^2 | |
| +25 | 41 794 | 0,73 | 33 529 | 0,78 | 32 355 | 0,79 | $R^2_{0,05}(41;229) = 0,21$ |
| +4 | 34 237 | 0,72 | 19 612 | 0,84 | 36 451 | 0,71 | $R^2_{0,05}(29;137) = 0,25$ |
| минус 25 | 41 133 | 0,75 | 31 590 | 0,81 | 35 565 | 0,78 | $R^2_{0,05}(38;193) = 0,22$ |
| $\Sigma(\Sigma SSe)$ | 117 164 | | 84 731 | | 104 371 | | |

Таким образом, для прогноза набора прочности высоконаполненными ПКМ на основе ММА при различных содержаниях ПБ и ДМА, удовлетворяющих условию (3.3), при температурах отверждения +25, +4 и минус 25°C может быть использована следующая аналитическая модель:

$$\sigma = \sigma_{\infty} \cdot \left(1 - \frac{1}{k_{\text{эф}} \cdot \sigma_{\infty} \cdot (\tau - \tau_a) + 1} \right), \quad (3.16)$$

где для температуры отверждения +25°C:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\infty} = 85,6 + \frac{33,7 - 85,6}{1 + 7,03 \cdot 10^7 \cdot \exp(-8,35 \cdot C_{\text{ПБ}}^{0,41})}, \quad R_{\phi}^2 = 0,93 > R_{0,05}^2(4;9) = 0,62 \\ k_{\text{эф}} = 25,00 \cdot 10^{-4} + \frac{(0,36 - 25,00) \cdot 10^{-4}}{1 + 9,47 \cdot 10^8 \cdot \exp(-11,30 \cdot C_{\text{ПБ}}^{0,34})}, \quad R_{\phi}^2 = 0,96 > R_{0,05}^2(4;9) = 0,62 \\ \tau_a = -8,10 + 292,75 \cdot C_{\text{ПБ}}^{-1,043} + 1,29 \cdot 10^{-7} \cdot C_{\text{ПБ}}^{9,1} + 1,21 \cdot 10^{-8} \cdot C_{\text{ПБ}}^{10}, \quad R_{\phi}^2 = 0,98 > R_{0,05}^2(6;7) = 0,77 \end{array} \right.$$

для температуры отверждения +4°C:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\infty} = 91,64 + \frac{0 - 91,64}{1 + 105,94 \cdot \exp(-0,99 \cdot C_{\text{ПБ}}^{0,69})}, \quad R_{\phi}^2 = 0,75 > R_{0,05}^2(3;6) = 0,70 \\ k_{\text{эф}} = 23,50 \cdot 10^{-4} + \frac{(0 - 23,50) \cdot 10^{-4}}{1 + 6,12 \cdot 10^3 \cdot \exp(-0,297 \cdot C_{\text{ПБ}}^{1,89})}, \quad R_{\phi}^2 = 0,97 > R_{0,05}^2(3;6) = 0,70 \\ \tau_a = 68,44 + 6,059 \cdot 10^7 \cdot C_{\text{ПБ}}^{-11,62}, \quad R_{\phi}^2 = 0,99 > R_{0,01}^2(2;7) = 0,58 \end{array} \right.$$

для температуры отверждения минус 25°C:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\infty} &= 75,25 + \frac{0 - 75,25}{1 + 1530 \cdot \exp(-0,159 \cdot C_{\text{ПБ}}^{1,49})}, R_{\phi}^2 = 0,83 > R_{0,05}^2(3;9) = 0,56 \\ k_{\text{эф}} &= 61,31 \cdot 10^{-4} + \frac{(1,99 - 61,31) \cdot 10^{-4}}{1 + 1,55 \cdot 10^6 \cdot \exp(-0,229 \cdot C_{\text{ПБ}}^{2,40})}, R_{\phi}^2 = 0,98 > R_{0,05}^2(4;8) = 0,66 \\ \tau_a &= 26,88 + 3,98 \cdot 10^4 \cdot C_{\text{ПБ}}^{-4,43}, R_{\phi}^2 = 0,99 > R_{0,05}^2(2;10) = 0,45 \end{aligned} \right\}$$

Кинетические кривые набора прочности ПКМ на основе ММА при различных температурах отверждения представлены в Приложении А (+25°C: рисунки А.1-А.8; +4°C: рисунки А9-А.14; минус 25°C: рисунки А.15-А.22); зависимости предельной прочности, константы скорости набора прочности и времени потери текучести литьевой массы от содержания пероксида бензоила – на рисунке 3.2.

Анализ полученных результатов позволил констатировать следующее. Общим для всех трех температур является возможность получения максимально прочных ПКМ на основе ММА при использовании небольших количеств ПБ (до 3,0-3,5 мас.%) и ДМА, причем ПКМ с наибольшей прочностью (≥ 85 МПа) получены при отверждении при +25 и +4°C (рисунок 3.2(а)). Однако время потери текучести таких композитов превышает 70 мин (рисунок 3.2(д, е)), что существенно ограничивает возможности их практического применения и делает весьма актуальным поиск эффективных способов ускорения отверждения.

Следует отметить, что при содержаниях пероксида бензоила более 5 мас.% наиболее прочные композиты получены при низкотемпературном отверждении, это вероятно обусловлено высоким уровнем внутренних напряжений, развивающихся при быстропротекающем отверждении ПКМ при положительных температурах, которые отрицательно сказываются на прочности и долговечности композитов [40]. При использовании 5 мас.% ПБ и 3,3 мас.% ДМА для различных температурах отверждения возможно получение равнопрочных композитов $\sigma_{\infty} \approx 75-80$ МПа.

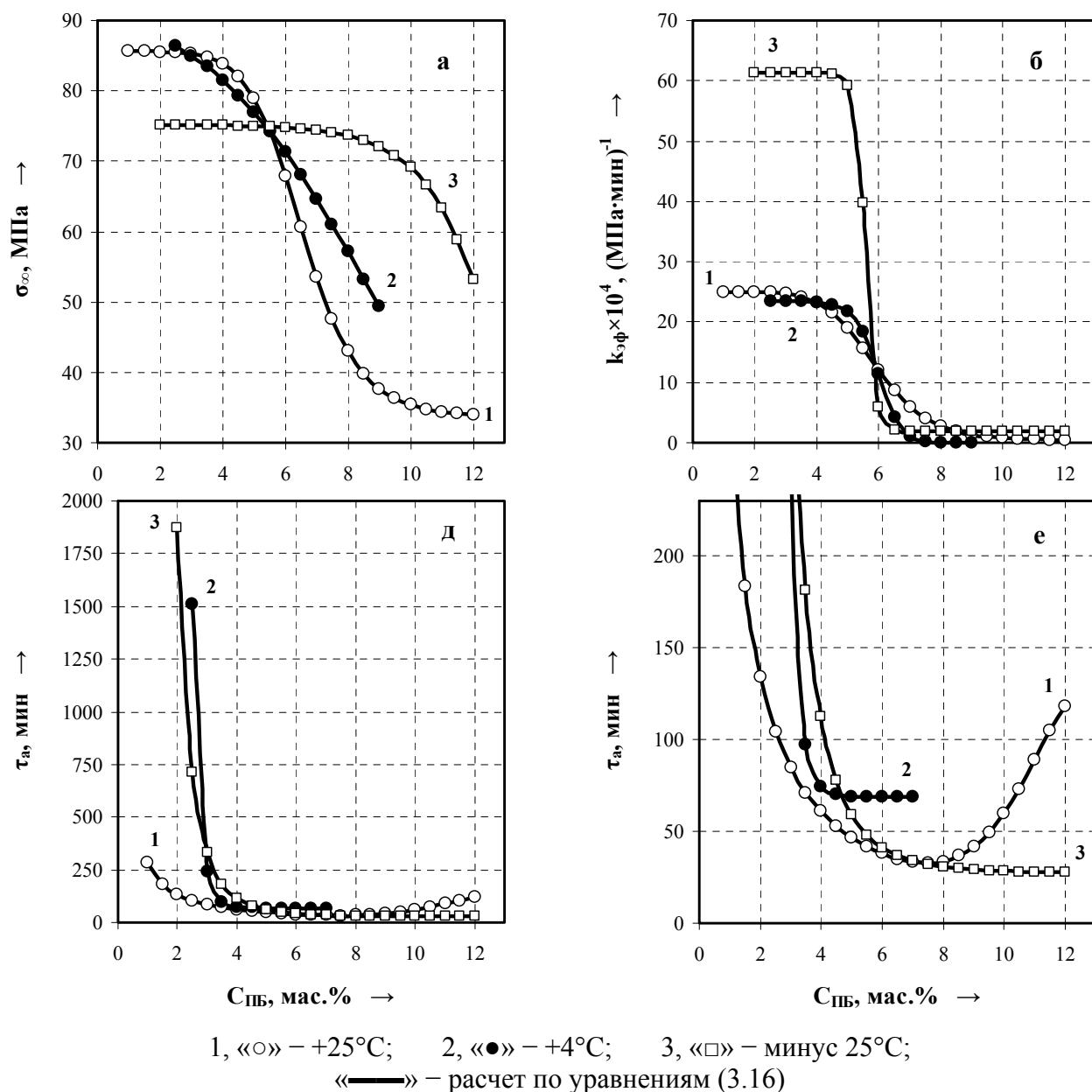


Рисунок 3.2 – Влияние содержания пероксида бензоила $C_{ПБ}$ (мас.%) и температуры отверждения на предельную прочность на сжатие σ_{∞} (МПа) (а), эффективную константу скорости набора прочности $k_{эф}$ ((МПа·мин) $^{-1}$) (б) и время потери текучести τ_a (мин) (д, е) высоконаполненных ПКМ на основе ММА («е» – часть рисунка «д» в увеличенном по оси у масштабе)

Для всех исследованных температур отверждения влияние содержания ПБ на эффективную константу скорости набора прочности идентично (рисунок 3.2(б)): при низких содержаниях пероксида бензоила повышение $C_{ПБ}$ практически не влияет на $k_{эф}$, однако в интервале содержаний ПБ от 4,5–5,0 до 7,0–8,0 мас.% наблюдается резкое понижение эффективной константы скорости

набора прочности, а дальнейшее повышение $C_{ПБ}$ не приводит к видимому изменению $k_{эф}$. При этом, если величины эффективных констант скоростей при температурах отверждения +4 и +25 близки, то понижение температуры до минус 25°C приводит к существенному ее повышению практически на всем исследованном интервале содержаний ПБ. Это, вероятно, также обусловлено снижением внутренних напряжений (по сравнению с отверждением при положительных температурах).

Следует подчеркнуть, что использование оптимальных для температуры +25°C количеств ПБ и ДМА не позволяет обеспечить требуемую скорость набора прочности при низкотемпературном отверждении (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Характеристики процесса набора прочности ПКМ на основе ММА

| Содержание компонентов инициирующей системы, мас.% | | Значения показателей ¹ при температурах отверждения, °С | | | | | | | | |
|--|------------|--|----------------------------|-------------------|------------------------|----------------------------|--------------------|------------------------|----------------------------|-------------------|
| | | +25 | | | +4 | | | минус 25 | | |
| $C_{ПБ}$ | $C_{ДМА}$ | $\sigma^{1ч}$, МПа | σ_{∞} , МПа | T_{40} , мин | $\sigma^{1ч}$, МПа | σ_{∞} , МПа | T_{40} , мин. | $\sigma^{1ч}$, МПа | σ_{∞} , МПа | T_{40} , мин |
| 2,5 | 1,1 | – ² | 85,4 | 107 | – | 86,4 | 1550 | – | 75,2 | 1100 |
| 3,0 | 1,6 | – | 85,2 | 89 | – | 85,0 | 280 | – | 75,1 | 350 |
| 3,5 | 1,8 | – | 84,7 | 76 | – | 83,4 | 107 | – | 75,1 | 230 |
| 4,0 | 2,4 | – | 83,8 | 66 | – | 81,5 | 80 | – | 75,1 | 117 |
| 5,0³ | 3,3 | 50,2 | 78,9 | 54 | – | 77,0 | 76 | 26,7 | 75,0 | 65 |
| 6,0 | 4,3 | 43,0 | 67,9 | 57 | – | 71,3 | 85 | 34,2 | 74,8 | 67 |
| 7,0 | 5,4 | 25,4 | 53,6 | 126 | – | 64,6 | 290 | 20,7 | 74,4 | 113 |

Примечания:
1 $\sigma^{1ч}$ (МПа) – прочность на сжатие через 1 час после смешения компонентов (1-часовая прочность); T_{40} (мин) – время достижения минимальной эксплуатационной прочности, равной 40 МПа;
2 Композиты, не отверждающиеся через 1 час после смешения компонентов.
3 Полужирным шрифтом выделены содержания ПБ и ДМА, оптимальные для получения композитов, сочетающих высокую скорость набора прочности и предельную прочность при сжатии (для температуры отверждения +25°C).

Понижение температуры ведет не только к росту времени потери текучести (что наиболее сильно выражено при содержаниях ПБ менее 5,0 мас.%, рисунок 3.2(д, е)), но и, как было показано нами в [97], к увеличению времени достижения

минимальной эксплуатационной прочности на сжатие, равной 40 МПа⁴ (параметр T_{40} , мин), и к образованию материалов с низкой 1-часовой прочностью ($\sigma^{1ч}$, МПа) или совсем не отверждающихся в течение 1 часа (таблица 3.2).

С целью ускорения набора прочности при пониженных температурах представлялось целесообразным провести корректировку (оптимизацию) содержания компонентов иницирующей системы.

3.2 Оптимизация содержания компонентов иницирующей системы для низкотемпературного отверждения высоконаполненных полимерных композиционных материалов

При исследованиях содержание компонентов иницирующей системы варьировали в следующих интервалах (мас.%): 1,0 ÷ 12,0 для пероксида бензоила и 0,5 ÷ 8,0 для N,N-диметиланилина. Матрицу планирования эксперимента строили на базе латинского квадрата [119] с числом уровней равным 12. При температурах отверждения +4 и минус 25°C для каждой из 144 исследуемых пар величин $C_{ПБ} - C_{ДМА}$ было изготовлено по три образца высоконаполненных ПКМ на основе ММА (общее количество образцов $2 \times 144 \times 3 = 864$ шт.). Предельную прочность композитов на сжатие σ_{∞} (МПа) определяли через 28 сут. отверждения неразрушающим ударно-импульсным методом с использованием склерометра ОНИКС-2.4; сопоставление с разрушающим методом контроля проводили по градуировочной зависимости (3.12).

Для математического описания экспериментальных данных первоначально были построены однофакторные зависимости предельной прочности на сжатия от содержания ПБ (при $C_{ДМА} = \text{const}$) и от содержания ДМА (при $C_{ПБ} = \text{const}$).

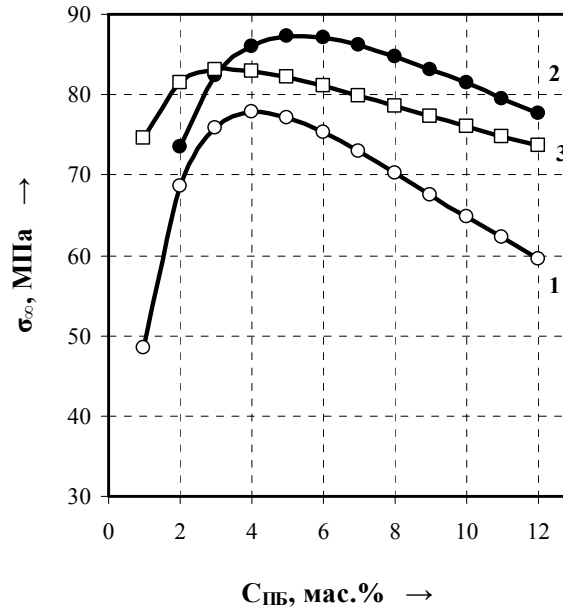
⁴ Выбор этой величины основан на требованиях [30, 31], согласно которым класс прочности на сжатие материалов, предназначенных для ремонта аэродромных покрытий, должен быть не ниже В30, что соответствует средней прочности на сжатие не ниже 392,9 кгс/см² или ~ 40 МПа.

Первая функция является устойчивой (однотипной) для различных количеств ДМА, в то время как зависимость прочности ПКМ от содержания ДМА (при $C_{\text{ПБ}} = \text{const}$) неустойчива и не позволяет выбрать вид математической функции для ее описания. Данная ситуация типична для всех трех температур отверждения, поэтому в дальнейшем для математической обработки и интерпретации экспериментальных данных были исследованы однофакторные зависимости $\sigma_{\infty} = f(C_{\text{ПБ}})$ при $C_{\text{ДМА}} = \text{const}$.

Зависимость предельной прочности на сжатия от содержания ПБ при температурах отверждения +4 и минус 25°C, также как и для +25°C, может быть аппроксимирована уравнением (3.2), описывающим экстремальные зависимости (экспериментальные данные и соответствующие уравнения $\sigma_{\infty} = f(C_{\text{ПБ}})$ при $C_{\text{ДМА}} = \text{const}$ представлены в Приложении Б). Однако для композитов, отвержденных при низких положительных и отрицательных температурах, экстремальный характер вышеуказанной зависимости менее выражен (рисунок 3.3), это проявляется в том, что точке экстремума (оптимума) функции $\sigma_{\infty} = f(C_{\text{ПБ}})$, соответствует интервал содержаний ПБ, а сама величина σ_{∞} изменяется незначительно.

Так, при отверждении при +4°C при любом содержании ДМА в интервале от 0,5 до 4,0 мас.% ПКМ на основе ММА с близкими величинами σ_{∞} (85–87 МПа) могут быть получены при содержаниях пероксида бензоила от ~3,0 до 6,0 мас.%. Аналогичная ситуация наблюдается и при отверждении при минус 25°C: равнопрочные композиты ($\sigma_{\infty} = 80$ –83 МПа) формируются при $C_{\text{ПБ}} = 2,0$ –6,0 мас.% при любом содержании ДМА в интервале от 0,5 до 6 мас.%.

Общим для различных температурных условий отверждения является возможность получения наиболее прочных композитов при небольшом содержании ДМА в связующем: введение до 1,5–3,0 мас.% ДМА (и соответствующего для каждой температуры отверждения количества ПБ) позволяет получать ПКМ с величинами предельной прочности на сжатие 80–83, 85–87 и 80–83 МПа при отверждении при минус 25, +4 и +25°C, соответственно.



- 1, «○» – +25°C, «—» – расчет по уравнению $\sigma_{\infty} = 77,8 \cdot \exp\left\{-\left[\left(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 4,1^{0,0005}\right)^2 / \left[1,1 \cdot 10^{-6}\right]\right]\right\}$;
 2, «●» – +4°C, «—» – расчет по уравнению $\sigma_{\infty} = 87,3 \cdot \exp\left\{-\left[\left(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 5,3^{0,0005}\right)^2 / \left[1,4 \cdot 10^{-6}\right]\right]\right\}$;
 3, «□» – минус 25°C, «—» – расчет по уравнению $\sigma_{\infty} = 83,2 \cdot \exp\left\{-\left[\left(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 3,3^{0,0005}\right)^2 / \left[3,4 \cdot 10^{-6}\right]\right]\right\}$.

Рисунок 3.3 – Влияние содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$ (мас.%) и температуры отверждения на предельную прочность ПКМ на сжатие σ_{∞} (МПа) на примере $C_{\text{ДМА}} = 2,5$ мас.%

В результате проведенных исследований было установлено, что параметры уравнения (3.2) – предельная прочность на сжатие, отвечающая точке экстремума, $\sigma_{\infty}^{\text{max}}$ и содержание пероксида бензоила в точке экстремума $C_{\text{ПБМ}}$, а также коэффициент c (для всех исследованных температур отверждения коэффициент n равен 0,0005) – зависят от содержания ДМА в связующем и могут быть аппроксимированы статистически эффективными уравнениями. Таким образом, для описания влияния ПБ и ДМА в связующем на предельную прочность на сжатие ПКМ на основе ММА, отвержденных при различных температурных условиях, может быть использована следующая модель:

$$\sigma_{\infty} = \sigma_{\infty}^{\text{max}} \cdot \exp\left[-\frac{\left(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - C_{\text{ПБМ}}^{0,0005}\right)^2}{c}\right], \quad (3.17)$$

где для температуры отверждения +25°C:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\infty}^{\max} = 106,0 + \frac{18,2 - 106,0}{1 + 2,9 \cdot \exp(-0,036 \cdot C_{\text{ДМА}}^{2,4})}, \quad R_{\phi}^2 = 0,98 > R_{0,01}^2(4;7) = 0,82 \\ \frac{C_{\text{ДМА}}}{C_{\text{ПБМ}}^{1,46}} = 0,314, \quad R_{\phi}^2 = 0,81 > R_{0,01}^2(1;10) = 0,50 \\ c = 2,7 \cdot 10^{-6} - 9,0 \cdot 10^{-7} \cdot C_{\text{ДМА}} + 9,2 \cdot 10^{-8} \cdot C_{\text{ДМА}}^2, \quad R_{\phi}^2 = 0,91 > R_{0,01}^2(2;9) = 0,64 \end{array} \right.$$

для температуры отверждения +4°C:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\infty}^{\max} = 88,7 + \frac{36,8 - 88,7}{1 + 36,7 \cdot \exp(-1,7 \cdot 10^{-6} \cdot C_{\text{ДМА}}^{8,4})}, \quad R_{\phi}^2 = 0,99 > R_{0,01}^2(4;7) = 0,82 \\ \frac{C_{\text{ДМА}}}{C_{\text{ПБМ}}^{2,87}} = 0,02, \quad R_{\phi}^2 = 0,92 > R_{0,01}^2(1;10) = 0,50 \\ c = 3,1 \cdot 10^{-6} - 8,3 \cdot 10^{-7} \cdot C_{\text{ДМА}} + 6,1 \cdot 10^{-8} \cdot C_{\text{ДМА}}^2, \quad R_{\phi}^2 = 0,81 > R_{0,01}^2(2;9) = 0,64 \end{array} \right.$$

для температуры отверждения минус 25°C:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\infty}^{\max} = 83,2 + \frac{-83,2}{1 + 3,2 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-0,029 \cdot C_{\text{ДМА}}^{3,2})}, \quad R_{\phi}^2 = 0,87 > R_{0,01}^2(4;7) = 0,82 \\ \frac{C_{\text{ДМА}}}{C_{\text{ПБМ}}^{6,86}} = 0,00062, \quad R_{\phi}^2 = 0,71 > R_{0,01}^2(1;10) = 0,50 \\ c = 5,7 \cdot 10^{-6} - 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot C_{\text{ДМА}} + 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot C_{\text{ДМА}}^2, \quad R_{\phi}^2 = 0,67 > R_{0,01}^2(2;9) = 0,64 \end{array} \right.$$

Поверхности предельной прочности на сжатие для ПКМ (в координатах $\sigma_{\infty} - C_{\text{ПБМ}} - C_{\text{ДМА}}$), отвержденных при температурах +25, +4 и минус 25°C представлены на рисунке 3.4. Следует отметить, что упомянутое выше слабо выраженное влияние $C_{\text{ПБМ}}$ на σ_{∞} композитов, полученных при низкотемпературном отверждении, приводит к появлению на поверхности прочности «плато» — области значений пар $C_{\text{ПБМ}} - C_{\text{ДМА}}$, при использовании которых могут быть получены близкие по прочности композиты (рисунок 3.4).

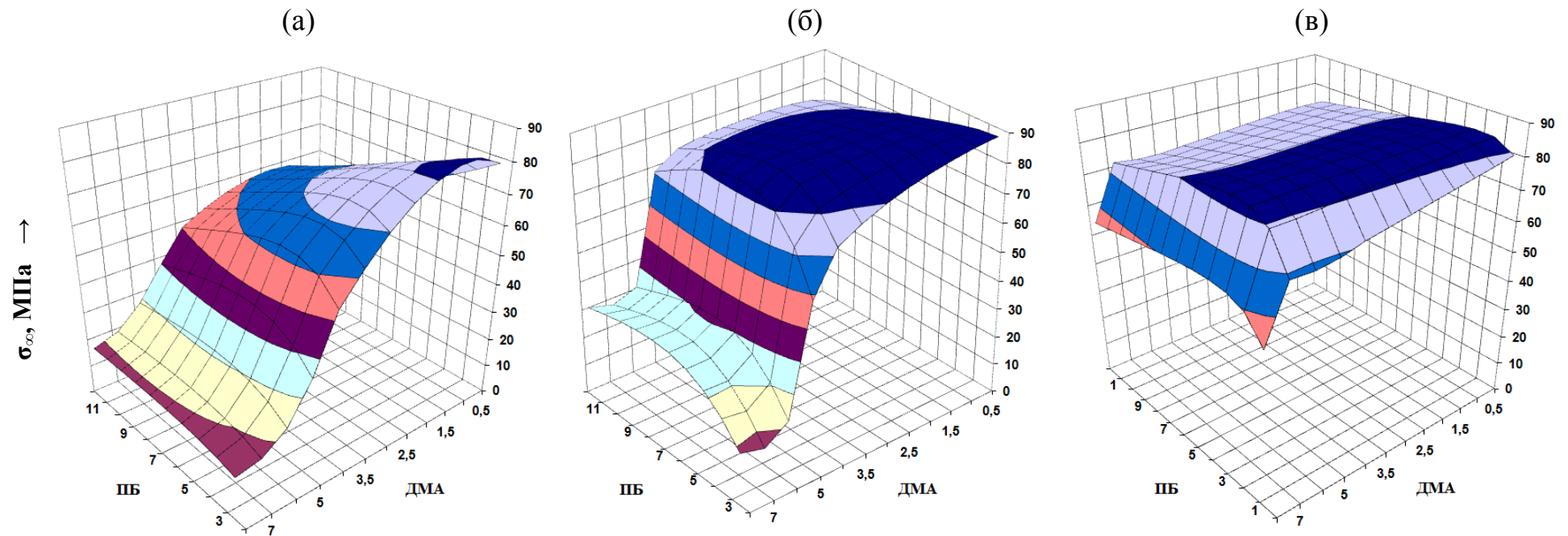


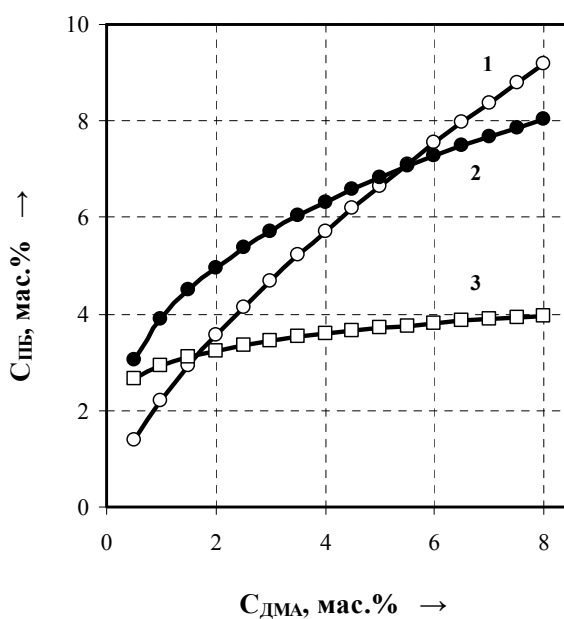
Рисунок 3.4 – Поверхность прочности на сжатие высоконаполненных ПКМ на основе ММА, отвержденных при +25 (а), +4 (б) и минус 25°C (в), при различном содержании ПБ и ДМА (мас.%)

Содержания ПБ и ДМА, при которых могут быть получены максимально прочные (в данных условиях отверждения) композиты – «координаты хребта прочности» – определяются соответственно (см. зависимость 3.17) следующими уравнениями:

$$\text{для температуры отверждения } +4^{\circ}\text{C:} \quad \frac{C_{\text{ДМА}}}{C_{\text{ПБМ}}^{2,87}} = 0,02 \quad (3.18)$$

$$\text{для температуры отверждения минус } 25^{\circ}\text{C:} \quad \frac{C_{\text{ДМА}}}{C_{\text{ПБМ}}^{6,86}} = 0,00062 \quad (3.19)$$

Как видно из представленных на рисунке 3.5 данных понижение температуры отверждения приводит к значительному сужению интервала содержаний ПБ в связующем, соответствующего «хребту прочности»: если для $+25^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{ПБ}}$ лежит в интервале 1,0–9,0 мас.%, для $+4^{\circ}\text{C}$ – в интервале 3,0–8,0 мас.%, то для минус 25°C интервал $C_{\text{ПБ}}$ составляет 2,5–4,0 мас.%.



1, «○» – $+25^{\circ}\text{C}$; 2, «●» – $+4^{\circ}\text{C}$; 3, «□» – минус 25°C ;
«—» – расчет по уравнениям (3.3), (3.18) и (3.19), соответственно.

Рисунок 3.5 – Соотношения компонентов инициирующей системы, оптимальные для получения ПКМ с максимальными значениями σ_{∞}

На следующем этапе был исследован набор прочности высоконаполненных ПКМ на основе ММА при температурах +4 и минус 25°C с использованием оптимальных для данных температур содержаний ПБ и ДМА (рисунок 3.5, уравнения (3.18) и (3.19)). Следует отметить, что для отверждения при +4°C оптимизация количества компонентов иницирующей системы связана с уменьшением содержания ДМА при тех же количествах ПБ, что и для отвержденных при +25°C композитов. В то же время для получения максимально прочных композитов, отвержденных при минус 25°C, необходимо использовать небольшие количества пероксида бензоила; отличие от отверждения при положительных температурах заключается в том, что при оптимальном содержании $C_{ПБ}$ (2,5 ÷ 4,0 мас.%) наблюдается увеличение необходимого количества ДМА (до 8,0 мас.% при $C_{ПБ} = 4,0$ мас.%).

Прочность композитов на сжатие σ (МПа) определяли неразрушающим ударно-импульсным методом с использованием склерометра ОНИКС-2.4 (в начальный период отверждения испытания проводили через каждые 2-3 мин после потери текучести); сопоставление с разрушающим методом контроля проводили по градуировочной зависимости (3.12). Разработка аналитических зависимостей, описывающих процесс набора прочности высоконаполненных ПКМ на основе ММА, выполнялась в соответствии с алгоритмом, представленном в разделе 3.1.

Проведенные в рамках нелинейного регрессионного анализа исследования показали, что процесс набора прочности высоконаполненных ПКМ на основе ММА при температурах отверждения +4 и минус 25°C и соответствующих содержаниях ПБ и ДМА, удовлетворяющих условиям (3.18) и (3.19), подчиняется кинетическим уравнениям второго порядка и может быть аппроксимирован следующими функциями (экспериментальные данные и соответствующие уравнения регрессии представлены в Приложении В):

$$\sigma = \sigma_{\infty} \cdot \left(1 - \frac{1}{k_{эф} \cdot \sigma_{\infty} \cdot (\tau - \tau_a) + 1} \right), \quad (3.20)$$

где при температуре отверждения $+4^{\circ}\text{C}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\infty} = 94,2 + \frac{-94,2}{1 + 2867 \cdot \exp(-1,92 \cdot C_{\text{ПБ}}^{0,63})}, R_{\phi}^2 = 0,83 > R_{0,05}^2(3;7) = 0,65 \\ k_{\text{эф}} = 72,13 \cdot 10^{-4} + \frac{(5,13 - 72,13) \cdot 10^{-4}}{1 + 2,334 \cdot \exp(-1,58 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{ПБ}}^{4,74})}, R_{\phi}^2 = 0,97 > R_{0,05}^2(4;6) = 0,75 \\ \tau_a = 21,43 + 1,90 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{ПБ}}^{-4,17}, R_{\phi}^2 = 0,98 > R_{0,05}^2(4;6) = 0,75 \end{array} \right.$$

при температуре отверждения минус 25°C :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\infty} = 80,9 + \frac{68,1 - 80,9}{1 + 9370 \cdot \exp(-2,76 \cdot 10^{-5} \cdot C_{\text{ПБ}}^{9,79})}, R_{\phi}^2 = 0,95 > R_{0,05}^2(4;7) = 0,70 \\ k_{\text{эф}} = 13,00 \cdot 10^{-4} + \frac{(4,91 - 13,00) \cdot 10^{-4}}{1 + 1,16 \cdot 10^8 \cdot \exp(-0,752 \cdot C_{\text{ПБ}}^{2,52})}, R_{\phi}^2 = 0,99 > R_{0,05}^2(4;7) = 0,70 \\ \tau_a = -2,27 + 3,68 \cdot 10^7 \cdot C_{\text{ПБ}}^{-10,44}, R_{\phi}^2 = 0,99 > R_{0,05}^2(2;9) = 0,49 \end{array} \right.$$

Влияние температуры отверждения и содержания пероксида бензоила (при соответствующих условиям (3.18) и (3.19) содержаниях ДМА) на предельную прочность на сжатие, эффективную константу скорости набора прочности и время потери текучести представлено на рисунке 3.6.

Несмотря на то, что для отвержденных при $+4^{\circ}\text{C}$ ПКМ на основе ММА зависимость $\sigma_{\infty} = f(C_{\text{ПБ}})$ подчиняется убывающей логистической функции и максимально прочные ($\sigma_{\infty} \geq 90$ МПа) композиты могут быть получены при относительно низких содержаниях пероксида бензоила ($C_{\text{ПБ}} = 3,0 \div 4,5$ мас.%), оптимальным представляется использование 5,0-6,0 мас.% ПБ. Это позволяет достичь высоких значений прочности на сжатие (~ 75 МПа) уже через 1 час после смешения компонентов (здесь следует подчеркнуть, что при использовании при $+4^{\circ}\text{C}$ содержания ПБ и ДМА, оптимальных для $+25^{\circ}\text{C}$, отверждение композитов в течение 1 часа после смешения компонентов не наблюдалось (таблица 3.2)). Дальнейшее повышение содержания пероксида бензоила ведет к понижению, как предельной, так и 1-часовой величин прочности на сжатие.

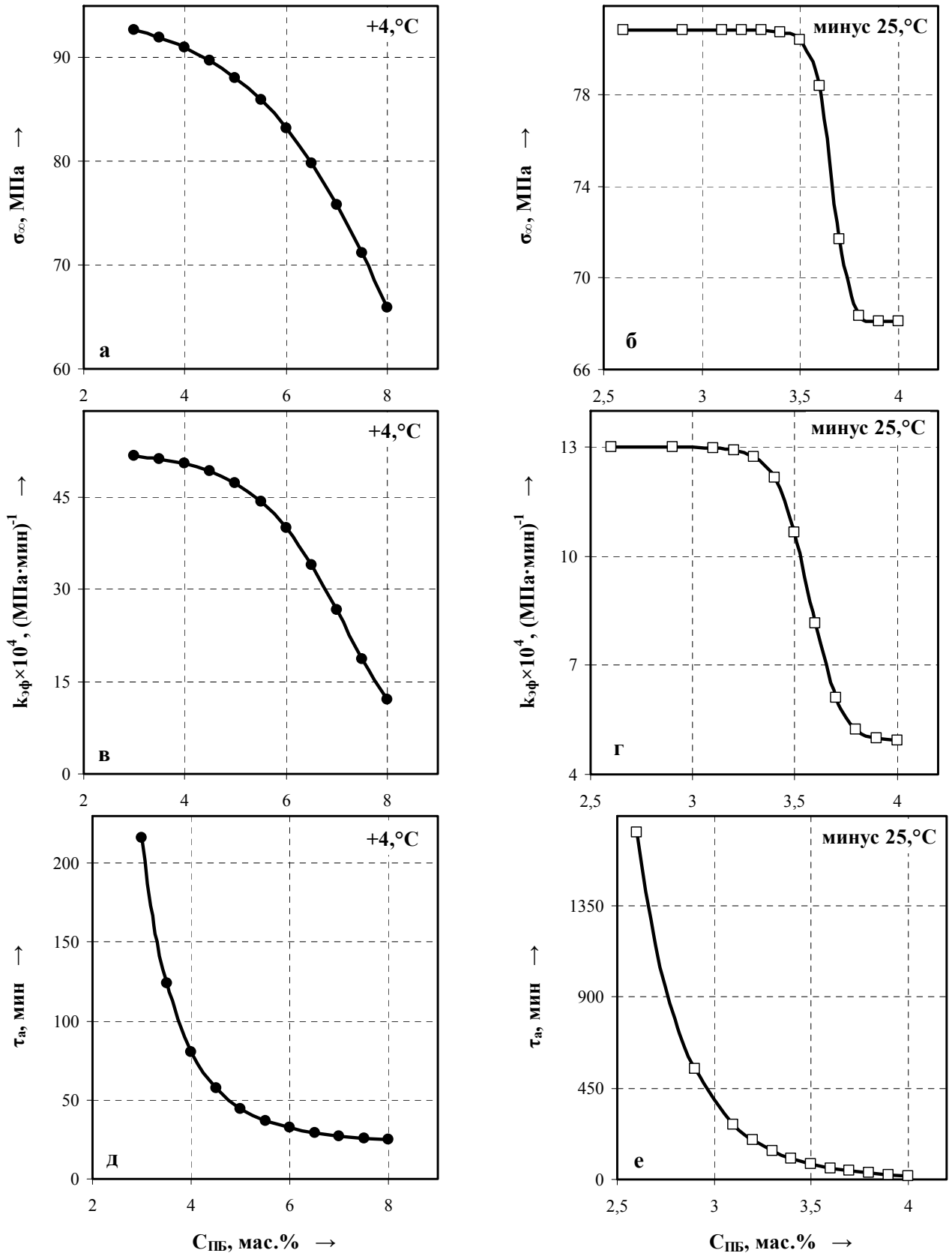


Рисунок 3.6 – Предельная прочность на сжатие σ_{∞} , МПа (а, б), эффективная константа скорости набора прочности $k_{эф}$, $(\text{МПа}\cdot\text{мин})^{-1}$ (в, г) и время потери текучести τ_a , мин (д, е) при температурах отверждения +4 и минус 25°C и содержаниях ПБ и ДМА, соответствующих уравнениям (3.18) и (3.19))

Анализ полученных результатов позволил констатировать, что использование оптимизированных для температуры отверждения +4°С содержаний компонентов иницирующей системы позволило:

- уменьшить время потери текучести (что особенно важно с точки зрения возможностей практического применения разрабатываемых ПКМ с учетом высокой летучести ММА): например, при содержаниях ПБ 5,0–6,0 мас.% τ_a понижается более чем в 1,5 раза с ~70 до 32–45 мин (рисунки 3.2(д, е) и 3.6(д));
- повысить скорость набора прочности композитов, что проявляется как в увеличении более чем в 2 раза $k_{эф}$ (рисунки 3.2(б) и 3.6(в)), так и в сокращении времени достижения минимальной эксплуатационной и предельной величин прочности на сжатие (параметры T_{40} и T_{∞} , соответственно): так, при содержаниях ПБ 5,0–6,0 мас.% T_{40} понижается более чем в 1,5 раза (с 76–85 до 38–49 мин, таблицы 3.2 и 3.3), а T_{∞} – более чем в 2–3,5 раза (для $C_{ПБ} = 5,0$ мас.% с 11,1 до 4,8 ч, а для $C_{ПБ} = 6,0$ мас.% с 21,8 до 5,8 ч);
- повысить σ_{∞} на ~10% во всем исследованном интервале содержаний ПБ (рисунки 3.2(а) и 3.6(а), таблицы 3.2 и 3.3).

Таблица 3.3 – Характеристики процесса набора прочности композитов при использовании оптимизированных для низкотемпературного отверждения соотношений ПБ – ДМА

| Значения показателей при температурах отверждения, °С | | | | | | | | | |
|---|-------------------|---------------------|-------------------------|----------------|------------------|-------------------|---------------------|-------------------------|----------------|
| +4 | | | | | минус 25 | | | | |
| $C_{ПБ}$, мас.% | $C_{ДМА}$, мас.% | $\sigma^{1ч}$, МПа | σ_{∞} , МПа | T_{40} , мин | $C_{ПБ}$, мас.% | $C_{ДМА}$, мас.% | $\sigma^{1ч}$, МПа | σ_{∞} , МПа | T_{40} , мин |
| 3,0 | 0,5 | – | 92,7 | 220 | 2,6 | 0,5 | – | 80,9 | 2900 |
| 3,5 | 0,7 | – | 92,0 | 125 | 2,9 | 1,0 | – | 80,9 | 1450 |
| 4,0 | 1,1 | – | 91,0 | 90 | 3,1 | 1,5 | – | 80,9 | 600 |
| 4,5 | 1,5 | 25,3 | 89,7 | 65 | 3,3 | 2,5 | – | 80,8 | 150 |
| 5,0 | 2,1 | 75,5 | 88,1 | 49 | 3,5 | 3,5 | – | 80,4 | 70 |
| 6,0 | 3,5 | 75,0 | 83,2 | 38 | 3,6 | 4,0 | 15,0 | 78,4 | 70 |
| 7,0 | 5,4 | 65,9 | 75,8 | 35 | 3,8 | 6,0 | 38,0 | 68,3 | 65 |
| 8,0 | 8,0 | 48,2 | 65,9 | 33 | 4,0 | 8,0 | 40,2 | 68,1 | 55 |

Примечание: Полужирным шрифтом выделены содержания ПБ и ДМА, оптимальные для получения композитов, сочетающих высокие скорость набора прочности и предельную прочность при сжатии (для температур отверждения +4 и минус 25°С).

Анализ влияния использования оптимизированных содержаний компонентов иницирующей системы на скорость набора прочности при минус 25°C показал, что корректировка содержаний ПБ и ДМА позволила:

- получить ПКМ на основе ММА с приемлемыми значениями часовой и предельной прочности на сжатие (≥ 40 и ~ 68 МПа, соответственно) при содержании ПБ, равном 4 мас.% (при использовании оптимальных для +25°C содержаний компонентов иницирующей системы отверждение через 1 час после смешения компонентов наблюдалось только при $C_{\text{ПБ}} \geq 5,0$ мас.%, а образующиеся ПКМ обладали низкой (≤ 34 МПа) часовой прочностью (таблицы 3.2 и 3.3));
- значительно уменьшить время потери текучести: например, для $C_{\text{ПБ}} = 4,0$ мас.% более чем в 3 раза с 113 до 35 мин (рисунки 3.2(д, е) и 3.6(е));
- сократить время достижения минимальной эксплуатационной и предельной величин прочности на сжатие, например, при содержаниях ПБ 4,0 мас.% более чем в 2 раза: понижение T_{40} с 117 до 55 мин (таблицы 3.2 и 3.3), а T_{∞} – с 20,2 до 9,7 ч.

Таким образом, по результатам проведенных исследований установлено, что при пониженных температурах отверждения для обеспечения сочетания высоких скорости набора прочности и предельной прочности на сжатие необходимо введение 4–6 мас.% пероксида бензоила и соответствующих определенной температуре отверждения количеств N,N-диметиланилина.

3.3 Выводы по главе 3

1. Впервые исследовано отверждение высоконаполненных ПКМ на основе ММА в присутствии бинарной окислительно-восстановительной системы пероксид бензоила (ПБ) – N,N-диметиланилин (ДМА) при низких положительных (+4) и отрицательных (минус 25°C) температурах и получены статистически эффективные модели, позволяющие прогнозировать набор прочности при

различных содержаниях компонентов иницирующей системы. Установлено что при различных температурах отверждения максимально прочные ПКМ могут быть получены при использовании небольших количеств ПБ (3,0–3,5 мас.%) и ДМА (1,1–1,8 мас.%). Показано, что понижение температуры отверждения ведет к существенному увеличению времени потери текучести и достижения минимальной эксплуатационной прочности на сжатие (40 МПа), что проявляется в образовании материалов с низкой часовой прочностью или вовсе не отверждающихся в течение 1 часа.

2. Подробно исследовано влияние содержания и соотношения компонентов иницирующей системы (интервал варьирования содержаний ПБ от 1,0 до 12,0 мас.%, ДМА – от 0,5 до 8,0 мас.%) на предельную прочность на сжатие ПКМ на основе ММА, отвержденных при различных температурных условиях. Установлен экстремальный характер зависимости предельной прочности на сжатие от содержания ПБ, положение оптимума которой определяется содержанием ДМА. Показано, что наиболее сильно экстремальный характер вышеуказанной зависимости проявляется для отверждения при +25°C; при понижении температуры отверждения влияние содержания ПБ становится менее выраженным: величина предельной прочности на сжатие изменяется незначительно, а экстремуму соответствует интервал содержаний ПБ. Получены математические модели, описывающие зависимость предельной прочности ПКМ на основе ММА от содержания компонентов иницирующей системы при различных температурах отверждения, и установлены содержания ПБ и ДМА, при использовании которых могут быть получены максимально прочные (в данных условиях отверждения) композиты.

3. Показана целесообразность оптимизации содержания компонентов иницирующей системы для повышения скорости набора прочности при низких положительных и отрицательных температурах. Использование оптимальных для каждой температуры отверждения количеств ПБ и ДМА позволяет более чем в 1,5–3,5 раза уменьшить как время потери текучести, так и время достижения минимальной эксплуатационной и предельной величин прочности на сжатие.

Глава 4. Регулирование адгезионных свойств высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе метилметакрилата

Одним из обязательных условий эффективного использования высоконаполненных полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе метилметакрилата (ММА) для ремонтно-восстановительных работ на объектах транспортной инфраструктуры является обеспечение высокой прочности сцепления и долговечности адгезионного контакта ПКМ – цементобетонная подложка. Необходимость проведения вышеуказанных мероприятий в различных природно-климатических условиях России при температурах от минус 30°C и выше, высокой влажности (выпадении осадков) и пр., а также практически полное отсутствие информации о адгезионных свойствах высоконаполненных ПКМ на основе ММА требуют проведения исследований по установлению взаимосвязи условий формирования адгезионного контакта с его прочностью и долговечностью и выявление возможностей регулирования последних.

Известно [98], что введение различных функциональных групп в состав макромолекул полимеров – наиболее распространенный способ повышения адгезионных характеристик. При этом полагают, что материалы с универсальными адгезионными свойствами должны содержать набор групп, занимающих крайние положения в следующем донорно-акцепторном ряду [35]: $\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{OCOR} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{Cl} > \text{COOH} > \text{CN} > \text{C}=\text{C}$, что делает перспективным модифицирование ПКМ на стадии формирования полимерной матрицы функционализированными акрилатами.

Для оценки адгезии высоконаполненных ПКМ на основе ММА к цементобетонной подложке (субстрату) использован метод, основанный на определении прочности на растяжение при раскалывании R_{tt} (МПа) адгезионного контакта «ПКМ – субстрат» [103]. Прочность на растяжение при раскалывании комбинированных (состоящих из цементобетонной подложки и высоконаполненных ПКМ) образцов определяли через 28 суток отверждения в соответствии с требованиями ГОСТ 10180-2012 [96]. При формировании

адгезионного контакта, как при горизонтальном, так и при вертикальном расположении контактирующих поверхностей, варьировали температуру отверждения – +25, +4 и минус 30°C (что отвечает среднесезонным температурам различных климатических регионов России) – и влажность субстрата – 0,5% («сухой» субстрат) и 5% (водонасыщение в течение 24 ч) – при постоянном содержании компонентов иницирующей системы – пероксида бензоила (ПБ) и N,N-диметиланилина (ДМА) – $C_{\text{ПБ}} = 5,0$ мас.%, $C_{\text{ДМА}} = 3,3$ мас.%. Всего было изготовлено более 200 образцов (по три образца в «серии»).

4.1 Адгезионные характеристики высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе метилметакрилата и продуктов его модификации

В результате проведенных исследований было установлено [98], что для высоконаполненных ПКМ на основе ММА при формировании адгезионного контакта при горизонтальном расположении контактирующих поверхностей повышение влажности субстрата более критично сказывается на прочности адгезионного контакта, чем понижение температуры отверждения (во всех случаях разрушение носило преимущественно адгезионный характер). Так, если для «сухого» субстрата (влажность 0,5%) понижение температуры с +25 до +4°C не влияет на величину прочности на растяжение при раскалывании (1,9 МПа), то для субстрата с влажностью 5% при +25°C $R_{\text{т}} = 1,4$ МПа, а при +4°C – 1,1 МПа (уменьшение по сравнению с «сухим» субстратом на 26 и 42%, соответственно). При температуре отверждения минус 30°C прочность на растяжение при раскалывании адгезионного контакта для «сухого» субстрата составляет 1,4 МПа (по сравнению с положительными температурами понижение на 26%), а при влажности 5% – 0,9 МПа (понижение на 18–36%).

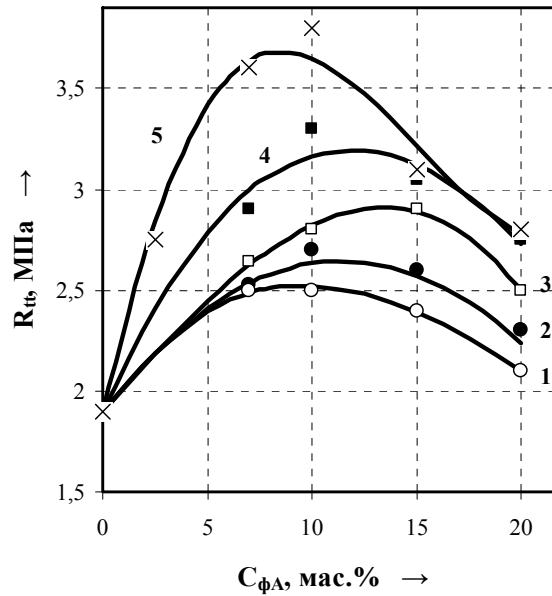
Согласно молекулярно-адсорбционной теории, которая связывает адгезию с возникновением между молекулами адгезива и субстрата водородных связей, ион-

дипольных и химических взаимодействий, адсорбцией определенных участков молекул адгезива поверхностью субстрата, высокая подвижность макромолекулярных цепей полиакрилатов обуславливает их отнесение к числу наиболее перспективных адгезивов [35]. Однако для полиметилметакрилата (ПММА) снижение гибкости макромолекул вследствие стерических затруднений, а также тангенциальные напряжения, возникающие при усадке отверждающегося метилметакрилатного связующего на границе контакта ПКМ с субстратом, приводят к ослаблению адгезионного взаимодействия.

Здесь следует отметить, что усадка отверждающихся ПКМ, определяющаяся, при прочих равных условиях, степенью их наполнения, может оказывать существенное влияние на прочность адгезионного контакта. Так, например, прочность на растяжение при раскалывании адгезионного контакта наполненной мелкозернистым минеральным наполнителем (75 мас.%) ремонтной композиции на основе ММА с цементобетонным субстратом составляет всего лишь 1,2 МПа [103], что более чем на 35% ниже полученных нами показателей для высоконаполненных (90,5 мас.%) ПКМ на основе ММА (1,9 МПа).

Введение в состав метилметакрилатного связующего таких функционализированных акрилатов, как глицидилметакрилат (ГМА), гидроксипропилметакрилат (ГПМА), 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (МПТМС), диметакриловый эфир триэтиленгликоля (ТГМ-3) и метакриловая кислота (МАК), содержащих двойные С=С-связи и функциональные группы (–ОН, –ОСН₃, –СООН и др.), может способствовать как изменению подвижности сегментов макромолекулярных цепей, так и образованию прочных химических связей в сочетании с регенерируемыми лабильными физическими (донорно-акцепторными, водородными), что создаст условия для релаксации напряжений, возникающих при быстром экзотермическом отверждении композитов [35, 36, 98].

Представленные на рисунке 4.1 данные свидетельствуют, что введение функционализированных акрилатов приводит к повышению прочности сцепления ПКМ с цементобетонной подложкой; интервалы оптимального содержания в связующем для каждого из изученных модификаторов составляют 7–15 мас. %.



1, «○» – ТГМ-3; 2, «●» – ГМА; 3, «□» – МПТМС; 4, «■» – ГПМА; 5, «×» – МАК.

Условия отверждения: влажность субстрата – 0,5%, температура +25°C,
горизонтальное расположение контактирующих поверхностей.

Рисунок 4.1 – Влияние содержания функционализированных акрилатов $C_{фА}$ (мас.%) на прочность сцепления R_{tt} (МПа) ПКМ с субстратом

Для оценки влияния исследуемых модификаторов на изменение подвижности макромолекулярных цепей методом дифференциальной сканирующей калориметрии были определены температуры стеклования T_c (°C) полимерных матриц высоконаполненных ПКМ (понижение температуры стеклования обычно связывают с повышением подвижности сегментов полимерных цепей). Результаты испытаний (использованы насцентные, не подвергавшиеся растворению или размягчению образцы) представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Температуры стеклования полимерных матриц высоконаполненных ПКМ на основе MMA и продуктов его модификации

| Содержание модификатора, мас.% | Температура стеклования, °C | | | | |
|--------------------------------|-----------------------------|-------|-------|------|-----|
| | ГМА | ТГМ-3 | МПТМС | ГПМА | МАК |
| 0 | 92 | | | | |
| 7 | 85 | 104 | 91 | 90 | 116 |
| 10 | 83 | 107 | 90 | 86 | 121 |
| 15 | 80 | 109 | 93 | 84 | 125 |
| 20 | 76 | 109 | 94 | 84 | 127 |

Влияние исследованных функционализированных акрилатов на T_c сополимерной матрицы высоконаполненных ПКМ, как было показано нами в [98], неоднозначно. Если МПТМС в исследованном диапазоне содержаний модификаторов практически не влияет на температуру стеклования – $92\text{--}94^\circ\text{C}$ (для немодифицированного ПКМ $T_c = 92^\circ\text{C}$), то повышение содержания ГПМА приводит к ее плавному понижению с 90 до 84°C . Напротив, введение 7 мас. % ТГМ-3 приводит к повышению температуры стеклования с 92 до 104°C , что, видимо, обусловлено образованием сетчатых структур. При дальнейшем увеличении количества ТГМ-3 изменение T_c не столь значительно: $\sim 3\div 5^\circ\text{C}$. Полученные величины температуры стеклования сополимерной матрицы на основе смеси ММА и ТГМ-3 хорошо согласуются с данными других авторов: так, например в [120] показано, что при содержании 25 мол. % (~ 49 мас. %) ТГМ-3 $T_c \approx 110^\circ\text{C}$, при 50 мол. % (~ 74 мас. %) ТГМ-3 $T_c \approx 116^\circ\text{C}$, при этом дальнейшее повышение содержания ТГМ-3 приводит к понижению температуры стеклования, которая для гомополимера ТГМ-3 составляет $\sim 100^\circ\text{C}$ (по данным этой работы для гомополимера ММА $T_c \approx 95^\circ\text{C}$).

Полученные результаты хорошо согласуются с увеличением адгезионных свойств в ряду ТГМ-3 < МПТМС < ГПМА. Вероятно, при использовании в качестве модификаторов метилметакрилатного связующего ТГМ-3 и МПТМС повышение прочности сцепления в большей степени определяется образованием водородных связей с ОН-группами поверхности субстрата.

По сравнению с ГПМА для ГМА на фоне пониженных значений прочности сцепления (рисунок 4.1) наблюдается более выраженное понижение T_c с 85 до 76°C . Проведение (со)полимеризации при температурах ниже температуры стеклования образующегося полимера (что характерно для исследуемых ПКМ) сопровождается диффузионным торможением реакции и, в конечном счете, практически полной остановкой (со)полимеризации из-за застекловывания реакционной системы [121, 122]. Остаточные мономеры могут обуславливать понижение, как температуры стеклования, так и прочности адгезионного соединения [35]. Определение конверсии мономеров гравиметрическим методом

показало, что при (со)полимеризации в отсутствие минеральных наполнителей в случае смеси ММА с 7 мас.% ГМА конверсия существенно ниже (78%), чем для ММА с 7 мас.% ГПМА (90%) или немодифицированного ММА (89%).

В тоже время, следует отметить, что наибольшее повышение прочности сцепления с субстратом достигается при использовании в качестве модификатора метакриловой кислоты, введение которой приводит к существенному повышению температуры стеклования сополимерных матриц. Известно, что для гомополимера МАК $T_c \approx 160-170^\circ\text{C}$ [123-125], при этом, как показали исследования последних лет [124], температура стеклования сополимеров ММА-МАК существенно выше как T_c , рассчитанной по уравнению аддитивности, так и температуры стеклования смесей гомополимеров соответствующего состава (например, для 30 мас.% МАК более чем на 40°C). Авторы [124] связывают это с более сильным взаимодействием за счет водородных связей в сополимерах, чем в соответствующих смесях гомополимеров. Вероятно, по сравнению с ГПМА, при использовании МАК в качестве модификатора метилметакрилатного связующего формируются более прочные водородные связи не только в сополимерной матрице, но и с ОН-группами поверхности субстрата, что и приводит к увеличению прочности сцепления. Однако следует отметить, что с повышением содержания МАК R_{tt} , проходя через максимум (при ~ 10 мас.% МАК), снижается (рисунок 4.1). Это может быть связано с увеличением развивающихся при отверждении акрилового связующего напряжений на границе контакта ПКМ с субстратом, вероятно, вследствие, как понижения гибкости макромолекулярных цепей, так и повышения скорости отверждения высоконаполненных ПКМ (как будет показано ниже, даже при 7 мас.% МАК время достижения минимальной эксплуатационной прочности (40 МПа) в зависимости от температуры отверждения сокращается в 1,5–4,7 раза).

Дальнейшее исследование зависимости прочности и долговечности адгезионного контакта от условий его формирования (температура отверждения, влажность субстрата, расположение контактирующих поверхностей) проводились с использованием ГПМА и МАК.

4.2 Влияние условий формирования адгезионного контакта «ПКМ – цементобетонная подложка» на его прочность и долговечность

В результате проведенных исследований нами было установлено, что использование гидроксипропилметакрилата [98] и метакриловой кислоты при формировании адгезионного контакта при горизонтальном расположении контактирующих поверхностей способствует значительному повышению адгезионной прочности независимо от влажности субстрата и температуры отверждения (таблица 4.2); разрушение образцов носило, как правило, когезионный (по субстрату) характер.

Таблица 4.2 – Влияние содержания гидроксипропилметакрилата и метакриловой кислоты на прочность на растяжение при раскалывании адгезионного контакта в системе «ПКМ – цементобетонная подложка»

| Модификатор | Влажность субстрата, % | Температура отверждения, °С | Прочность на растяжение при раскалывании R_{tt} , МПа, при содержании модификатора, мас.% | | | | |
|---|------------------------|-----------------------------|---|-----|-----|-----|-----|
| | | | 0 | 7 | 10 | 15 | 20 |
| ГПМА | 0,5 | +25 | 1,9 | 2,9 | 3,3 | 3,1 | 2,8 |
| | | +4 | 1,9 | 3,0 | 3,2 | 3,0 | 2,7 |
| | | минус 30 | 1,4 | 2,7 | 3,1 | 2,9 | 2,3 |
| | 5 | +25 | 1,4 | 2,5 | 2,5 | 2,3 | 2,0 |
| | | +4 | 1,1 | 2,4 | 2,5 | 2,2 | 1,8 |
| | | минус 30 | 0,9 | 1,9 | 2,0 | 1,9 | 1,7 |
| МАК | 0,5 | +25 | 1,9 | 3,6 | 3,8 | 3,1 | 2,8 |
| | | +4 | 1,9 | 3,1 | 3,7 | 3,1 | 2,8 |
| | | минус 30 | 1,4 | 2,7 | 3,6 | 3,1 | 2,9 |
| | 5 | +25 | 1,4 | 2,9 | 3,3 | 2,8 | 2,6 |
| | | +4 | 1,1 | 2,6 | 3,1 | 2,8 | 2,5 |
| | | минус 30 | 0,9 | 2,1 | 2,5 | 2,7 | 2,4 |
| Примечание: При формировании адгезионного контакта при горизонтальном расположении контактирующих поверхностей. | | | | | | | |

Зависимости прочности сцепления ПКМ с субстратом от содержания исследуемых модификаторов характеризуются наличием оптимума (при $C_{фА} = 7-10$ мас. %) как при влажности субстрата 0,5, так и 5%.

При использовании ГПМА величина R_{tt} в области оптимума составляет более 3,0 МПа (при влажности 0,5%) и 2,0–2,5 МПа (при влажности 5%)

(таблица 4.2), что в 1,7–2,3 раза выше, чем у полученных в аналогичных условиях образцов композитов на основе немодифицированного ММА; наиболее значительно положительный эффект введения ГПМА проявляется при низких положительных и отрицательных температурах отверждения.

В свою очередь, модифицирование высоконаполненных ПКМ на основе ММА метакриловой кислотой позволяет повысить прочность адгезионного контакта в 1,9–2,8 раза при положительных температурах отверждения (3,7–3,8 МПа при влажности субстрата 0,5% и 3,1–3,3 МПа при влажности 5%) и в 2,6–3,0 раза при минус 30°C (3,6 МПа при влажности субстрата 0,5% и 2,5–2,7 МПа при влажности 5%) (таблица 4.2).

Немаловажно, что использование ГПМА и МАК позволяет снизить отрицательное влияние на прочность адгезионного контакта повышения влажности субстрата, что особенно сильно выражено при модифицировании ПКМ МАК (таблица 4.2, рисунок 4.2). Так, если при +25°C повышение влажности субстрата с 0,5 до 5% для немодифицированных ПКМ, как уже было отмечено выше, приводит к понижению R_{tt} на 26%, то при использовании 7–15 мас.% ГПМА R_{tt} понижается на 14–23%, а при введении 7–15 мас.% МАК – на 10–19%. При отверждении при +4°C понижение прочности сцепления соответственно составляет 42% (ПКМ на основе ММА), 20–27% (модифицирование 7–15 мас.% ГПМА) и 10–16% (7–15 мас.% МАК). Для композитов, отвержденных при минус 30°C, этот эффект менее выражен: для немодифицированных ПКМ при повышении влажности субстрата с 0,5 до 5% R_{tt} понижается на 36%, при добавке 7–15 мас.% ГПМА – на 30–35%, при использовании 7–15 мас.% МАК – на 13–31%.

Следует отметить, что при содержаниях исследуемых модификаторов более 10 мас.% независимо от влажности субстрата понижение температуры практически не влияет на адгезионные характеристики высоконаполненных ПКМ (таблица 4.2). Такое нивелирование влияния температуры отверждения может быть обусловлено увеличением теплового эффекта экзотермического отверждения модифицированных ПКМ.

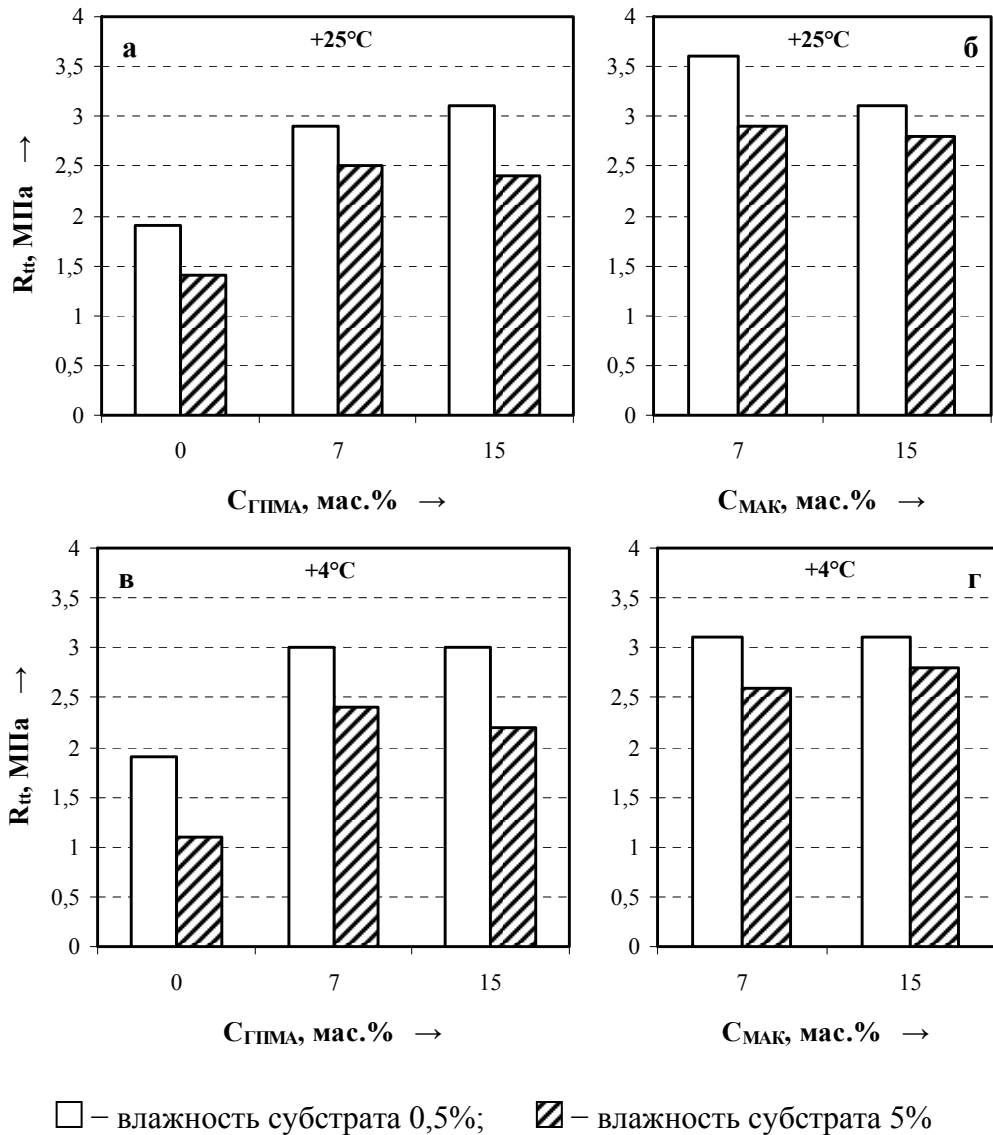
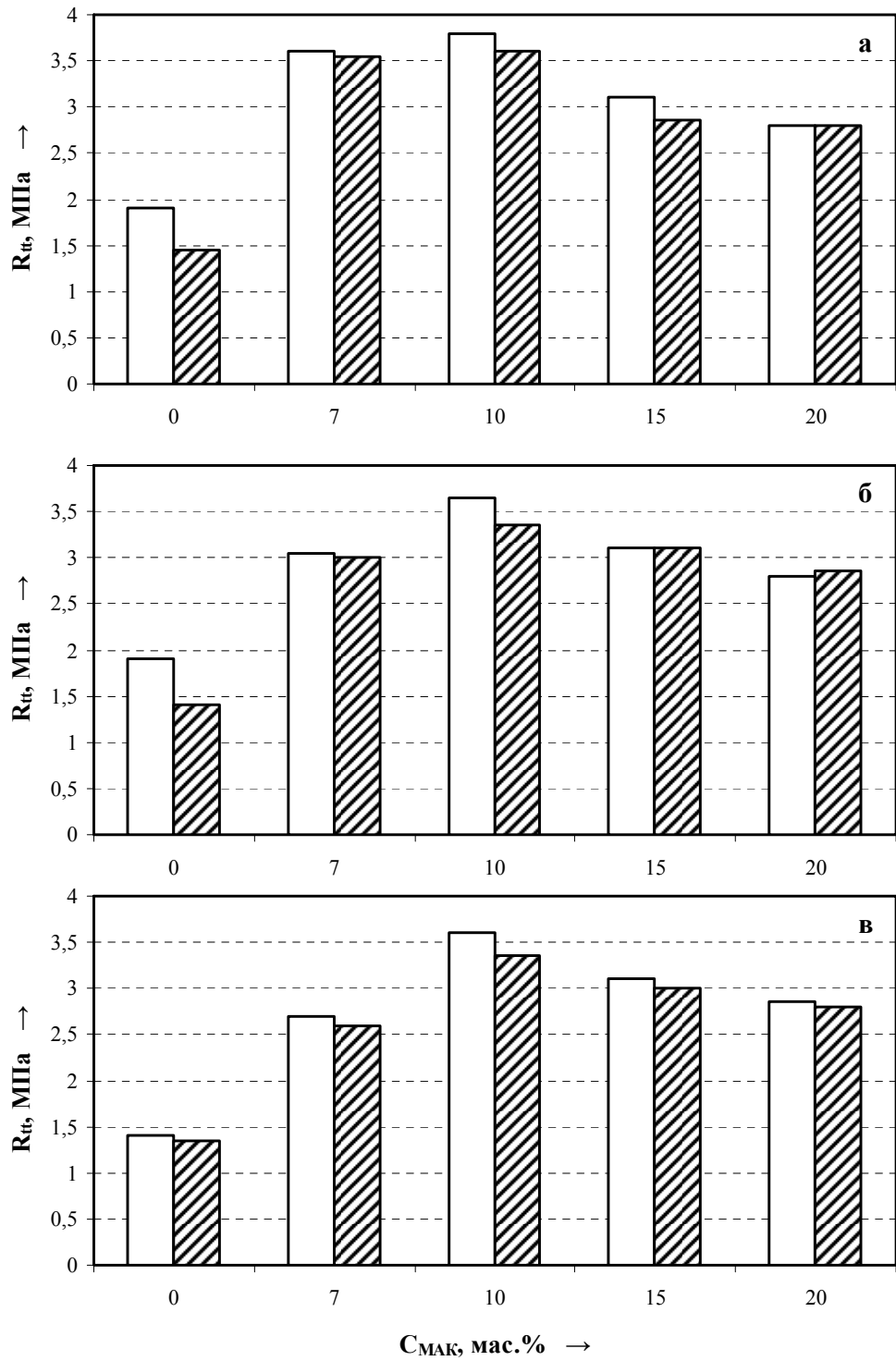


Рисунок 4.2 – Влияние влажности субстрата и содержания модификаторов (С, мас.%) – ГПМА (а, в) и МАК (б, г) – на прочность сцепления ПКМ с субстратом (R_{tt} , МПа) при температурах отверждения +25 и +4°C

На примере ПКМ на основе ММА и модифицированных метакриловой кислотой (при влажности субстрата 0,5%) было установлено, что изменение расположения контактирующих поверхностей при формировании адгезионного контакта с горизонтального на вертикальное (моделирование прочности сцепления с боковыми стенками при ямочном ремонте) приводит в основном к понижению R_{tt} (рисунок 4.3), что особенно сильно выражено для немодифицированных ПКМ при положительных температурах отверждения (уменьшение с 1,9 МПа до 1,4-1,5 МПа).



□ – горизонтальное расположение контактирующих поверхностей
 ▨ – вертикальное расположение контактирующих поверхностей
 влажность субстрата 0,5%

(а) – +25°C; (б) – +4°C; (в) – минус 30°C

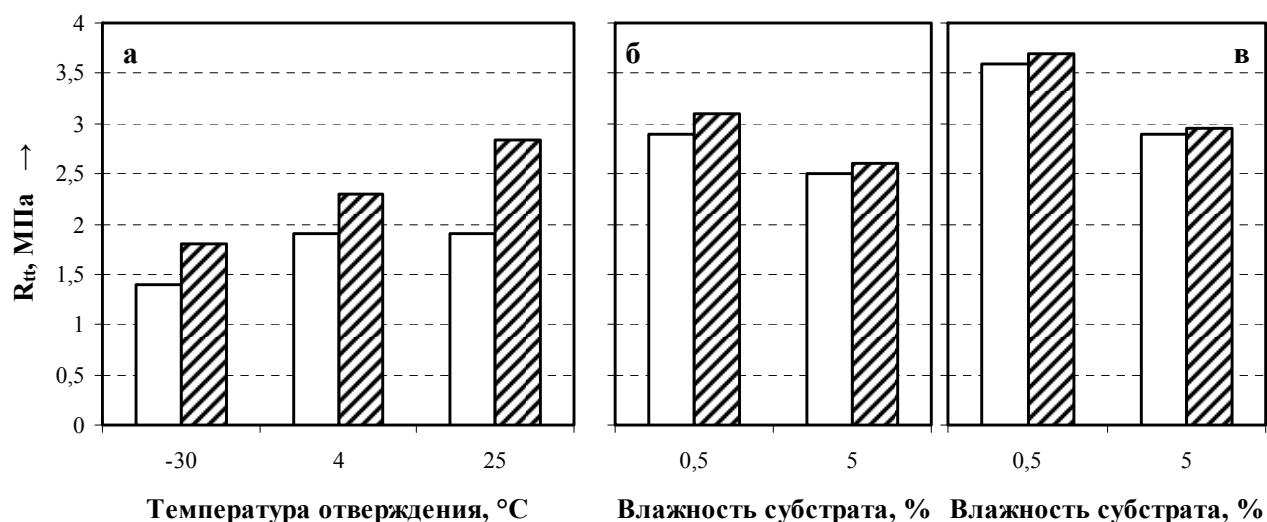
Рисунок 4.3 – Влияние содержания МАК ($C_{МАК}$, мас.%) и температуры отверждения на прочность сцепления ПКМ с субстратом (R_{tt} , МПа) при различном расположении контактирующих поверхностей при формировании адгезионного контакта

Только при $C_{\text{МАК}} \geq 15$ мас.% величины прочности сцепления при горизонтальном и вертикальном расположении поверхностей контактирующих материалов становятся близкими по величине. В целом, для $R_{\text{т}}$ при вертикальном расположении контактирующих поверхностей характерны те же зависимости, что и при горизонтальном: наличие оптимума содержаний модификатора (7-10 мас.%) и отсутствие влияния температуры отверждения при $C_{\text{МАК}} \geq 10$ мас.% (рисунок 4.3).

Исследование влияния предварительного растворения в связующем пероксида бензоила (при формировании адгезионного контакта при горизонтальном расположении поверхностей) позволило нам установить [98], что использование этого технологического способа позволяет повысить прочность адгезионного контакта для ПКМ на основе как немодифицированного, так и модифицированных связующих (рисунок 4.4). Это может быть обусловлено снижением вероятности гибели иницирующих радикалов вследствие взаимодействия с ОН-группами на поверхности используемых минеральных наполнителей [98].

Наиболее сильное повышение прочности сцепления характерно для немодифицированных ПКМ (рисунок 4.4(а)): при влажности субстрата 0,5% рост $R_{\text{т}}$ более чем на 20% при +4 и минус 30°C (с 1,9 до 2,3 МПа и с 1,4 до 1,8 МПа, соответственно) и более чем на 45% при +25°C (с 1,9 до 2,8 МПа), однако достигаемый при этом уровень величин $R_{\text{т}}$ ниже, чем при модификации ГПМА (3,1 МПа) или МАК (3,7 МПа) (рисунок 4.4(б, в)).

В то же время следует подчеркнуть, что предварительное растворение ПБ в случае модифицированных связующих представляется нецелесообразным вследствие значительного сокращения сроков начала отверждения композитов (до 10 мин) и высокой скорости набора прочности, затрудняющей релаксацию развивающихся при отверждении внутренних напряжений, что особенно сильно выражено при использовании в качестве модификатора МАК.



- – введение ПБ в смесь наполнителей; ▨ – предварительное растворение ПБ в связующем
- (а) – ПКМ на основе ММА, влажность субстрата 0,5%;
 (б) – ПКМ, модифицированный ГПМА, температура отверждения +25°C;
 (в) – ПКМ, модифицированный МАК, температура отверждения +25°C

Рисунок 4.4 – Влияние способа введения пероксида бензоила (ПБ) на прочность сцепления ПКМ на основе акриловых связующих с цементобетонным субстратом (горизонтальное расположение контактирующих поверхностей)

Очевидно, что если на стадии формирования адгезионного контакта прочность сцепления определяется температурой отверждения, влажностью поверхности субстрата и пр., то в условиях эксплуатации – совместным действием силовых, природно-климатических, химических и температурных нагрузок [9]. Во введенном в действие в 2015 г. российском нормативе ГОСТ Р 56378–2015 [34], соответствующем европейскому стандарту EN 1504-3:2005 [32], впервые учтена специфика ремонтных работ и предложено оценивать долговечность адгезионного контакта по изменению прочности сцепления системы композит – подложка после действия смоделированных условий эксплуатации: циклическое воздействие замораживания-оттаивания в растворах солей и на воздухе, а также тепловой удар (эффект «грозового ливня»).

Согласно вышеизложенному оценку долговечности адгезионного контакта в системе «высоконаполненные ПКМ – цементобетонная подложка» выполняли

при совместном действии агрессивных сред и знакопеременных температур, оказывающих наиболее сильное разрушающее действие: попеременное замораживание-оттаивание при температурах минус 50 и +25°C в 5%-ном водном растворе NaCl. Было установлено, что после 50 циклов такого воздействия понижение прочности сцепления модифицированных композитов не превышает 14%, тогда как для ПКМ на основе немодифицированного ММА – более 36% (таблица 4.3). Величина R_{tt} при оптимальном содержании модификаторов в связующем, составляет более 2,5 МПа.

Таблица 4.3 – Прочность на растяжение при раскалывании адгезионного контакта в системе «ПКМ – цементобетонная подложка» после 50 циклов замораживания-оттаивания

| Тип модификатора | Содержание модификатора, мас.% | Температура отверждения, °C | Прочность на растяжение при раскалывании R_{tt} , МПа, при влажности подложки | |
|------------------|--------------------------------|-----------------------------|---|-----------|
| | | | 0,5% | 5% |
| нет | – | +25 | 1,2 (37%) | 0,9 (36%) |
| | | +4 | 1,1 (42%) | 0,7 (36%) |
| ГПМА | 7 | +25 | 2,5 (14%) | 2,5 (–) |
| | | +4 | 2,6 (13%) | 2,3 (4%) |
| | 15 | +25 | 2,9 (6%) | 2,2 (4%) |
| | | +4 | 3,0 (–) | 2,1 (5%) |
| МАК | 7 | +25 | 3,3 (8%) | 2,7 (7%) |
| | | +4 | 2,9 (6%) | 2,5 (4%) |
| | 15 | +25 | 3,0 (3%) | 2,7 (4%) |
| | | +4 | 3,0 (3%) | 2,7 (4%) |

Примечание: В скобках указано снижение (в %) прочности сцепления ПКМ с субстратом по сравнению с R_{tt} до воздействия попеременного замораживания-оттаивания.

Таким образом установлено, что модифицирование высоконаполненных ПКМ ГПМА и МАК позволяет решить ряд практически важных задач. А именно, обеспечить достижение высокого уровня прочности сцепления с цементобетонной подложкой (более 2,7–3,0 МПа) в широком температурном

интервале (от минус 30 до +25°C); уменьшить отрицательное влияние на адгезионные характеристики влажности подложки; повысить долговечность адгезионного контакта.

Наиболее эффективным модификатором является метакриловая кислота, использование которой позволяет, помимо вышеперечисленного, повысить и скорость набора прочности высоконаполненных ПКМ [108, 109], однако отсутствие научно-технической информации о закономерностях набора прочности такими композитами делает необходимым исследование отверждения модифицированных МАК высоконаполненных ПКМ в широком температурном интервале.

Ранее коллективом авторов РХТУ им. Д.И. Менделеева при изучении влияния состава акрилатного связующего на прочность полимерных композитов было установлено [111], что добавление к метилметакрилатному связующему МАК (в количествах 1, 7, 15 и 25 мас.%) приводит к изменению параметров a_m и n_m уравнения (3.2), определяющего «координаты» хребта прочности:

$$\frac{C_{\text{ДМА}}}{C_{\text{ПБМ}}^{n_m}} = a_m,$$

т.е. к изменению содержаний компонентов иницирующей системы – пероксида бензоила (ПБ) и N,N-диметиланилина (ДМА), при использовании которых возможно получение максимально прочных ПКМ.

При этом для высоконаполненных ПКМ на основе ММА, модифицированного 7 мас.% МАК (использование такого состава акрилового связующего представляет особый интерес и вследствие более выраженного, по сравнению с другими исследованными модификаторами, повышения адгезионных свойств (рисунок 4.1)), эта зависимость принимает следующий вид:

$$\frac{C_{\text{ДМА}}}{C_{\text{ПБМ}}^{1,80}} = 0,273 \quad (4.1)$$

Изучение набора прочности ПКМ проводили при температурах +25, +4 и минус 25°C при различных содержаниях ПБ (от 1,4 до 6,6 мас.%) и соответствующих им согласно уравнению (4.1) количествах ДМА (от 0,5 до

8,0 мас.%). Для каждой из исследуемых пар $C_{ПБ} - C_{ДМА}$ при вышеуказанных температурах отверждения было изготовлено по три образца. Прочность ПКМ на сжатие σ (МПа) определяли неразрушающим ударно-импульсным методом с использованием склерометра «ОНИКС-2.4»; сопоставление с разрушающим методом выполняли по градуировочной зависимости (3.12).

Нелинейный регрессионный анализ экспериментальных данных показал, что для всех трех исследованных температур зависимости прочности ПКМ на сжатие от времени подчиняются кинетическим уравнениям второго порядка (экспериментальные данные и соответствующие регрессионные уравнения представлены в Приложении Г), параметры которых – предельная прочность на сжатие (σ_{∞} , МПа) время потери текучести (τ_a , мин) а также эффективная константа скорости набора прочности ($k_{\text{эф}}$, $(\text{МПа} \cdot \text{мин})^{-1}$) определяются содержанием ПБ в связующем:

$$\sigma = \sigma_{\infty} \cdot \left(1 - \frac{1}{k_{\text{эф}} \cdot \sigma_{\infty} \cdot (\tau - \tau_a) + 1} \right), \quad (4.2)$$

где для температуры отверждения $+25^{\circ}\text{C}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\infty} = 75,9 + \frac{-75,9}{1 + 2287,6 \cdot \exp(-0,86 \cdot C_{ПБ}^{1,10})}, R_{\phi}^2 = 0,72 > R_{0,05}^2(3;8) = 0,60 \\ k_{\text{эф}} = 15,02 \cdot 10^{-4} + \frac{-15,02 \cdot 10^{-4}}{1 + 7,36 \cdot 10^7 \cdot \exp(-9,34 \cdot C_{ПБ}^{0,35})}, R_{\phi}^2 = 0,72 > R_{0,05}^2(3;8) = 0,62 \\ \tau_a = -11,12 + 159,5 \cdot C_{ПБ}^{-1,45} + 0,535 \cdot C_{ПБ}^{2,11}, R_{\phi}^2 = 0,99 > R_{0,05}^2(4;7) = 0,70 \end{array} \right.$$

для температуры отверждения $+4^{\circ}\text{C}$:

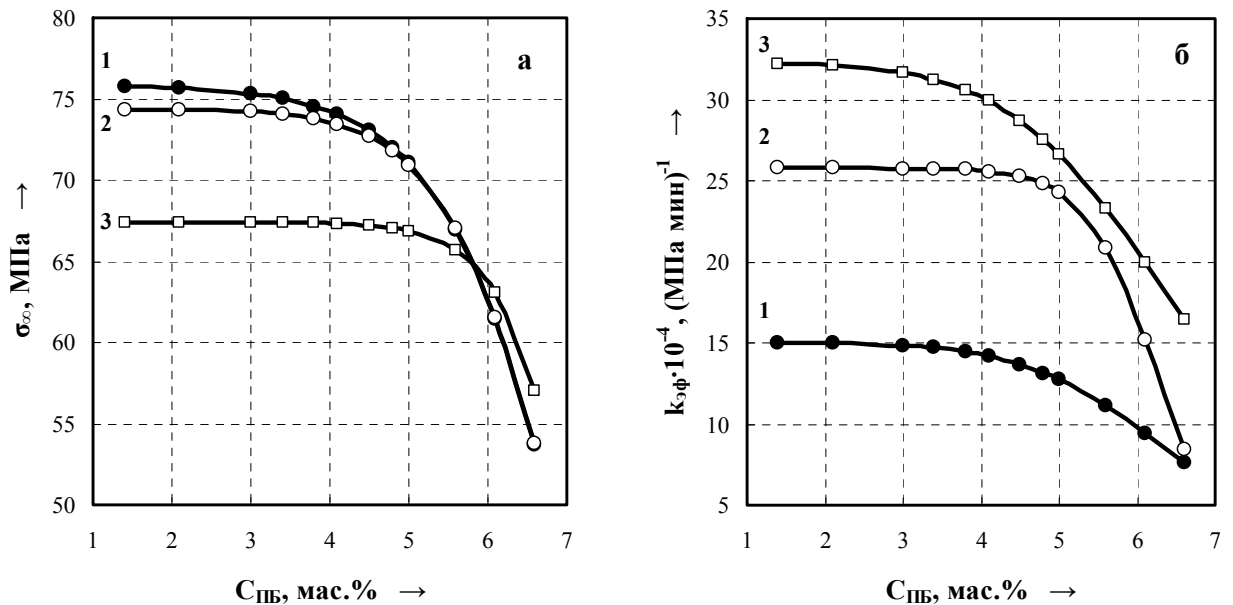
$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\infty} = 74,34 + \frac{-74,34}{1 + 1,00 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-13,32 \cdot C_{ПБ}^{0,32})}, R_{\phi}^2 = 0,69 > R_{0,05}^2(3;8) = 0,60 \\ k_{\text{эф}} = 25,77 \cdot 10^{-4} + \frac{-25,77 \cdot 10^{-4}}{1 + 6,70 \cdot 10^7 \cdot \exp(-4,55 \cdot C_{ПБ}^{0,75})}, R_{\phi}^2 = 0,70 > R_{0,05}^2(3;8) = 0,60 \\ \tau_a = -125,80 + 364,63 \cdot C_{ПБ}^{-0,94} + 9,60 \cdot C_{ПБ}^{1,20}, R_{\phi}^2 = 0,98 > R_{0,01}^2(4;7) = 0,70 \end{array} \right.$$

для температуры отверждения минус 25°C:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\infty} = 67,39 + \frac{-67,39}{1 + 5,05 \cdot 10^7 \cdot \exp(-3,61 \cdot C_{\text{ПБ}}^{0,79})}, R_{\phi}^2 = 0,70 > R_{0,05}^2(3;8) = 0,60 \\ k_{\text{эф}} = 32,20 \cdot 10^{-4} + \frac{-32,20 \cdot 10^{-4}}{1 + 1,10 \cdot 10^8 \cdot \exp(-10,29 \cdot C_{\text{ПБ}}^{0,31})}, R_{\phi}^2 = 0,70 > R_{0,05}^2(3;8) = 0,60 \\ \tau_a = 170,2 + 1,19 \cdot 10^4 \cdot C_{\text{ПБ}}^{-6,02} - 145,15 \cdot 10^4 \cdot C_{\text{ПБ}}^{-0,01}, R_{\phi}^2 = 0,99 > R_{0,05}^2(4;7) = 0,70 \end{array} \right.$$

Анализ полученных результатов позволяет констатировать следующее.

Повышение содержания компонентов инициирующей системы приводит, независимо от температуры отверждения, к понижению как предельной прочности на сжатие, так и эффективной константы скорости набора прочности высоконаполненными ПКМ на основе акрилового связующего (рисунок 4.5).



1, «●» – +25°C;

2, «○» – +4°C;

3, «□» – минус 25°C

«—» – расчет по уравнениям (4.2)

Рисунок 4.5 – Влияние содержания пероксида бензоила ($C_{\text{ПБ}}$, мас.%) и температуры отверждения на предельную прочность σ_{∞} , МПа (а) и эффективную константу скорости набора прочности $k_{\text{эф}}$, $(\text{МПа} \cdot \text{мин})^{-1}$ (б) высоконаполненных ПКМ с 7 мас.% МАК

Следует отметить, что если увеличение содержания ПБ до 5,0 мас.% влияет на величину σ_{∞} незначительно (рисунок 4.5(а)), то дальнейшее повышение $C_{ПБ}$ приводит к резкому понижению (на ~15-25 %) предельной прочности композитов. Это возможно обусловлено тем, что повышение скорости отверждения по мере увеличения $C_{ПБ}$ приводит к незавершенности релаксационных процессов и, как следствие, к развитию высоких усадочных внутренних напряжений, которые, как хорошо известно [40], могут превышать прочность полимерной матрицы и приводить к появлению микро- и макротрещин. Вышесказанное также проявляется и в симбатном понижении эффективной константы скорости набора прочности (рисунок 4.5(б)).

Представленные на рисунке 4.5(а) данные свидетельствуют о том, что при содержании ПБ от 1,4 до 5,0 мас.% понижение температуры отверждения с +25 до +4°C практически не влияет на предельную прочность на сжатие, которая составляет 70-75 МПа. Дальнейшее понижение температуры до минус 25°C приводит лишь к незначительному снижению этого показателя до ~ 67 МПа. Интересно, что при $C_{ПБ} = 5,6$ мас.% и $C_{ДМА} = 6,0$ мас.% независимо от температуры отверждения могут быть получены равнопрочные (~ 66–67 МПа) ПКМ.

При любой температуре отверждения повышение содержания перекиси бензоила с 1,4 до 4,1 мас.% приводит к резкому снижению времени потери текучести (рисунок 4.6(а)), что особенно сильно выражено для низкотемпературного отверждения (изменение более чем на порядок). При дальнейшем повышении $C_{ПБ}$ характер влияния этого фактора на τ_a в большей степени определяется температурными условиями отверждения (рисунок 4.6(б)). Так, при отверждении при +4 и +25°C повышение содержания ПБ с 4,1 до 6,6 мас.% приводит сначала к понижению времени потери текучести с 20-23 до 19-20 мин (при $C_{ПБ} = 4,8-5,0$ мас.%), а затем к повышению этого показателя до 28-29 мин. В то же время при отверждении при минус 25°C при увеличении содержания перекиси бензоила более 4,1 мас.% время потери текучести незначительно понижается с 29-30 до ~ 28 мин (при $C_{ПБ}=5,6$ мас.%) и далее не зависит от содержания компонентов иницирующей системы.

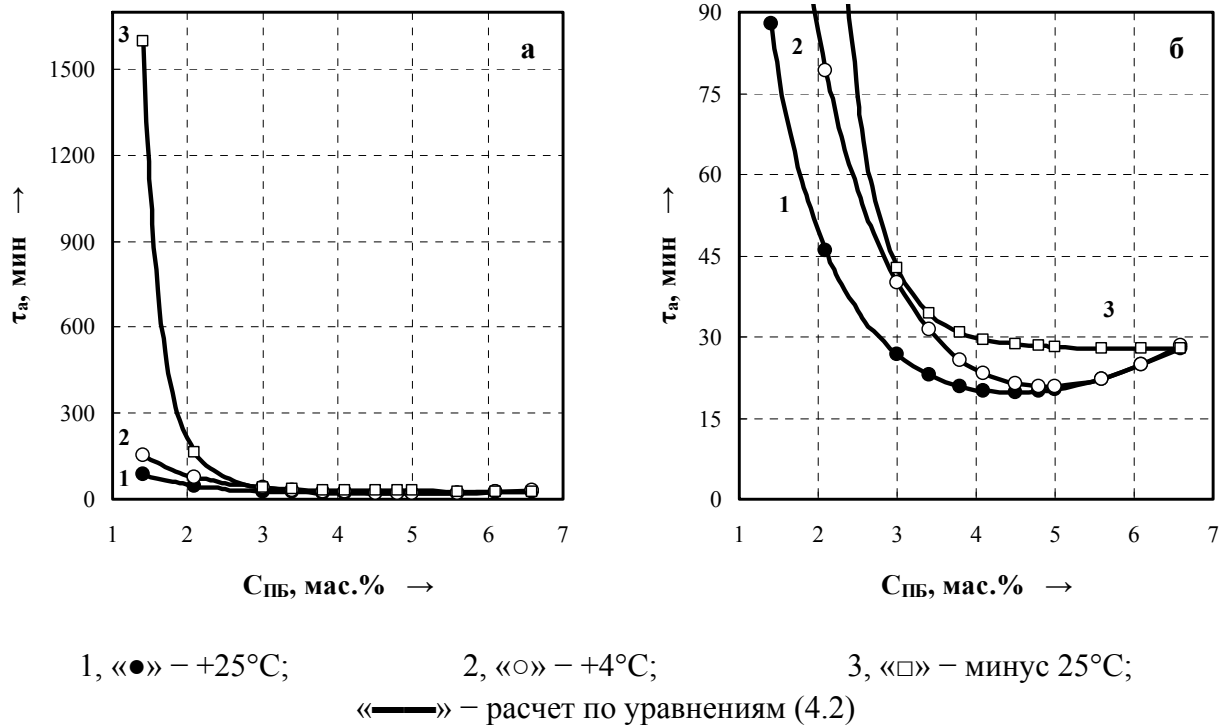


Рисунок 4.6 – Влияние содержания пероксида бензоила ($C_{\text{ПБ}}$, мас.%) и температуры отверждения на время потери текучести (τ_a , мин) высоконаполненных ПКМ с 7 мас.% МАК («б» – часть рисунка «а» в увеличенном по оси у масштабе)

Следует особо подчеркнуть, что в отличие от немодифицированных ПКМ на основе ММА (см. раздел 3.1, таблица 3.2), понижение температуры отверждения ПКМ на основе модифицированного акрилового связующего практически не влияет (при содержаниях ПБ выше 3,0 мас.%) на время достижения минимальной эксплуатационной прочности на сжатие (T_{40} , мин), а образующиеся композиты отличаются высокой 1-часовой прочностью на сжатие ($\sigma^{1ч} = 50\text{--}60$ МПа) (таблица 4.4). Оптимальное сочетание высоких скорости набора прочности и предельной прочности на сжатие в диапазоне температур от минус 25 до +25°C характерно для рецептур ПКМ, содержащих 3,0–5,0 мас.% ПБ и соответствующих согласно уравнению (4.1) количеству ДМА.

Таблица 4.4 – Характеристики процесса набора прочности ПКМ на основе модифицированного акрилового связующего ($C_{\text{МАК}} = 7 \text{ мас.}\%$)

| Содержание компонентов иницирующей системы, мас. % | | Значения показателей при температурах отверждения, °С | | | | | | | | |
|--|------------------|---|-------------------------|----------------|---------------------|-------------------------|-----------------|---------------------|-------------------------|----------------|
| | | +25 | | | +4 | | | минус 25 | | |
| $C_{\text{ПБ}}$ | $C_{\text{ДМА}}$ | $\sigma^{1ч}$, МПа | σ_{∞} , МПа | T_{40} , мин | $\sigma^{1ч}$, МПа | σ_{∞} , МПа | T_{40} , мин. | $\sigma^{1ч}$, МПа | σ_{∞} , МПа | T_{40} , мин |
| 1,4 | 0,5 | – ¹ | 75,8 | 98 | – | 74,3 | 160 | – | 67,4 | 1602 |
| 2,1 | 1,0 | 46,6 | 75,7 | 56 | – | 74,3 | 85 | – | 67,4 | 170 |
| 3,0² | 2,0 | 59,3 | 75,3 | 37 | 58,9 | 74,2 | 46 | 53,1 | 67,4 | 49 |
| 3,4 | 2,5 | 60,2 | 75,0 | 33 | 62,6 | 74,1 | 37 | 56,9 | 67,4 | 41 |
| 3,8 | 3,0 | 60,2 | 74,5 | 32 | 63,9 | 73,8 | 32 | 57,7 | 67,4 | 38 |
| 4,1 | 3,5 | 59,8 | 74,0 | 31 | 64,2 | 73,4 | 30 | 57,9 | 67,3 | 37 |
| 4,5 | 4,0 | 58,5 | 73,0 | 32 | 63,7 | 72,7 | 28 | 57,7 | 67,2 | 36 |
| 4,8 | 4,5 | 56,9 | 72,0 | 33 | 62,8 | 71,8 | 28 | 57,3 | 67,1 | 36 |
| 5,0 | 5,0 | 55,6 | 71,1 | 35 | 61,8 | 70,9 | 28 | 56,9 | 66,9 | 36 |
| 5,6 | 6,0 | 49,4 | 67,0 | 42 | 56,3 | 67,0 | 33 | 54,6 | 65,7 | 38 |
| 6,1 | 7,0 | 41,3 | 61,5 | 57 | 47,2 | 61,5 | 45 | 50,5 | 63,0 | 42 |
| 6,6 | 8,0 | 30,5 | 53,7 | 99 | 31,7 | 53,8 | 92 | 42,8 | 57,0 | 53 |

Примечания:
1 Композиты, не отверждающиеся через 1 час после смешения компонентов.
2 Полужирным шрифтом выделены содержания ПБ и ДМА, оптимальные для получения композитов, сочетающих высокую скорость набора прочности и предельную прочность при сжатии (для температуры отверждения +25°С).

Независимо от температуры отверждения модифицирование акрилового связующего 7 мас.% МАК, практически не влияя на время достижения предельной прочности на сжатие (сокращение не более чем на 20%), позволяет существенно сократить время достижения минимальной эксплуатационной прочности ПКМ на сжатие. Так, при температуре отверждения +25°С для $C_{\text{ПБ}} = 3,0 \text{ мас.}\%$ T_{40} понижается в 2,4 раза (с 89 до 37 мин), а для $C_{\text{ПБ}} = 5,0 \text{ мас.}\%$ – в 1,5 раза (с 54 до 35 мин) (таблицы 3.2 и 4.4).

Для температуры отверждения +4°С время достижения минимальной эксплуатационной прочности сокращается более чем в 4,7 раза (с 220 до 46 мин для $C_{\text{ПБ}} = 3,0 \text{ мас.}\%$) и более чем в 1,7 раза (с 49 до 28 мин для $C_{\text{ПБ}} = 5,0 \text{ мас.}\%$) (таблицы 3.3 и 4.4).

Следует особо подчеркнуть, что для низкотемпературного отверждения положительный эффект от модифицирования метакриловой кислотой проявляется как в снижении T_{40} , так и в повышении 1-часовой прочности ПКМ на сжатие (таблицы 3.3 и 4.4). Так при соизмеримых количествах ПБ (4,0 и 4,1 мас.% для ПКМ на основе MMA и смеси MMA с МАК) для модифицированных ПКМ время достижения минимальной эксплуатационной прочности сокращается в 1,5 раза (с 55 до 37 мин), а $\sigma^{1ч}$ образующихся композитов повышается более чем на 40% (с 40,2 до 57,9 МПа).

4.3 Выводы по главе 4

1. Впервые проведены комплексные исследования влияния условий формирования адгезионного контакта в системе ПКМ – цементобетонная подложка (температура отверждения, влажность субстрата) и рецептурно-технологических факторов (химическая модификация связующего, способ введения пероксида бензоила и пр.) на его прочность и долговечность, выявлены эффективные способы повышения последних.

2. Установлено, что из ряда исследованных модификаторов – 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (МПТМС), глицидилметакрилат (ГМА), диметакриловый эфир триэтиленгликоля (ТГМ-3), гидроксипропилметакрилат (ГПМА), метакриловая кислота (МАК) – наиболее эффективными оказались два последних. Введение ГПМА и МАК в количестве 7-15 мас.% позволяет в широком температурном интервале (от минус 30 до +25°C) в 1,7-3,0 раза повысить прочность сцепления ПКМ (R_{tt}) с цементобетонной подложкой и более чем в 2,5 раза долговечность адгезионного контакта, а также снизить отрицательное влияние на адгезионные характеристики повышения влажности субстрата.

3. Показано, что предварительное растворение пероксида бензоила в мономере позволяет повысить прочность адгезионного контакта для ПКМ на основе, как MMA, так и продуктов его модификации ГПМА и МАК. Наиболее сильное повышение прочности сцепления характерно для немодифицированных

ПКМ: при влажности субстрата 0,5% рост R_{tt} более чем на 20% при +4 и минус 30°C и более чем на 45% при +25°C, однако достигаемый при этом уровень величин R_{tt} (2,8 МПа) ниже, чем при модификации ГПМА (3,1 МПа) или МАК (3,7 МПа).

4. При исследовании процесса набора прочности высоконаполненными ПКМ с 7 мас.% МАК при температурах от минус 25 до +25°C показано, что, в отличие от немодифицированных композитов, понижение температуры отверждения практически не влияет на время достижения минимальной эксплуатационной прочности ПКМ на сжатие, а образующиеся композиты отличаются высокой 1-часовой прочностью на сжатие ($\sigma^{1ч} = 50-60$ МПа). Установлены содержания компонентов иницирующей системы оптимальные для получения композитов, сочетающих высокие скорость набора прочности и предельную прочность на сжатие. Показано, что при модифицировании МАК в зависимости от температуры отверждения время достижения минимальной эксплуатационной прочности сокращается в 1,5–4,7 раза.

Глава 5. Использование нанонаполнителей для модификации высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе акрилового связующего

В настоящее время высоконаполненные полимерные композиционные материалы на основе акриловых связующих являются объектом многочисленных исследований, направленных не только на увеличение скорости набора прочности при пониженных температурах [108, 126, 127] и повышение адгезии к различным субстратам [128-131], но и на повышение их прочностных показателей и трещиностойкости [109, 132-134]. Это обусловлено, как все возрастающими требованиями к конструкционным композитам, так и отрицательным влиянием на физико-механические свойства значительных внутренних напряжений, развивающихся при протекающем с высокой скоростью отверждении таких композитов, и определяющих их длительную прочность [40].

Использование наноразмерных наполнителей, выполняющих роль структурообразующих элементов, является одним из эффективных способов модификации свойств полимерных материалов позволяющим повысить показатели механической прочности и жесткости, химической стойкости, теплостойкости, а также придать композитам специальные свойства. Причем для реализации указанных эффектов необходимы лишь небольшие (до 1 мас.%) количества таких добавок [44]. Наряду с этим адсорбционное и адгезионное взаимодействие между поверхностью наполнителей (как микро-, так и наноразмерных) и компонентами связующего, а также образующимся полимером, наличие на их поверхности активных функциональных групп могут оказывать существенное влияние, как на процесс отверждения, так и на структуру и свойства формирующейся полимерной матрицы [135, 136].

В нанодиапазон размеров попадают многие структуры [42], которые могут быть использованы для модификации физико-механических свойств полимерных композитов: изодиаметрические, так называемые нульмерные (0D) нанонаполнители (или согласно терминологии ГОСТ Р 54622-2011 [137] и

ГОСТ Р 55417-2013 [138] – наночастицы), все три измерения которых имеют размер порядка 1–100 нм; одномерные (1D), т.е. наноразмерные в двух измерениях нанообъекты (нановолокна и нанотрубки); двумерные (2D) нанонаполнители, представляющие собой слои нанометровой толщины (или нанопластины по терминологии [137, 138]).

В настоящей работе при исследовании возможностей модифицирования высоконаполненных ПКМ нанонаполнителями были использованы следующие нанообъекты: изодиаметрические нанодисперсные порошки кремния, оксидов титана, алюминия и железа, карбидов кремния и бора; углеродные нановолокна и нанотрубки, алюмосиликатные нанотрубки, графеновые нанопластины (далее по тексту – частицы), природный и органомодифицированный монтмориллониты.

Отсутствие патентной и научно-технической информации, относящейся к использованию нанонаполнителей для модифицирования высоконаполненных ПКМ на основе акрилового связующего (подавляющее большинство работ посвящено модифицированию свойств ненаполненных полимеров [45-61]), делает необходимым проведение исследований по влиянию выбранных нанообъектов на полимеризацию *in situ* в массе метилметакрилата (ММА) в присутствии бинарной окислительно-восстановительной системы пероксид бензоила–N,N-диметиланилин и свойства формирующейся полимерной матрицы.

5.1 Влияние нанонаполнителей на радикальную полимеризацию метилметакрилата в массе (*in situ*) и свойства формирующейся полимерной матрицы

Полимеризацию ММА в массе (*in situ*) осуществляли следующим образом [99]. ММА, ПБ (2,0 мас.%) и нанонаполнитель перемешивали механическим способом в течение 30 минут; полученную суспензию подвергали ультразвуковой обработке с использованием ультразвукового диспергатора частотой 20 кГц в течение 15 минут, затем в реакционную смесь вводили ДМА (0,9 мас.%) и перемешивали магнитной мешалкой в течение 1 минуты.

Полимеризацию проводили при температуре 20°C. Всего было изготовлено 75 образцов, отличающихся типом и содержанием наномодификаторов. Время достижения твердого, стеклообразного состояния оценивали по сопротивлению вдавливанию сферического индентора твердомера ШТ-1 диаметром 1 мм при нагрузке 200 г. Для исследования свойств полиметилметакрилата, полученного в присутствии нанонаполнителей, использовали дифференциальную сканирующую калориметрию, ИК-Фурье-спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию, рентгеноструктурный анализ, вискозиметрию.

5.1.1 Изодиаметрические нанонаполнители

Основные характеристики используемых изодиаметрических нанообъектов – нанопорошков оксида титана (нано-TiO₂), оксида алюминия (нано-Al₂O₃), оксида железа (нано-Fe₂O₃), кремния (нано-Si), карбида кремния (нано-SiC) и карбида бора (нано-B₄C) – удельная поверхность S_n (м²/г) и диаметр частиц d_n (нм) представлены в таблице 5.1. Следует отметить, что изодиаметрические нанонаполнители, как правило, вводят в полимерную матрицу в количествах более 1 мас.% [54, 139-141], в то же время очевидный интерес представляет модификация свойств акриловых композитов малыми добавками таких нанообъектов (до 0,5 мас.%).

Введение в реакционную систему наночастиц, как хорошо известно [99], может существенным образом отразиться на протекании радикальной полимеризации метилметакрилата. Так, например, установлено, что наночастицы CaCO₃ ускоряют полимеризацию MMA [142], введение нанодисперсного SiO₂ в зависимости от используемого модификатора (3-метакрилоксипропил-триметоксисилан, лауриловый спирт) может как увеличить, так и уменьшить скорость полимеризации [139], а гидроксильные группы на поверхности наночастиц ZnO способны участвовать в реакциях вырожденной передачи цепи [140], что подавляет гель-эффект и, соответственно, увеличивает время застекловывания реакционной системы.

Таблица 5.1 – Характеристики изодиаметрических нанонаполнителей и их влияние на время стеклования и конверсию ММА, молекулярную массу и температуру стеклования ПММА

| Нанонаполнитель | | Время стеклования, мин. | Конверсия, % | Молекулярная масса, $M \times 10^{-3}$ | Температура стеклования, $T_c, ^\circ\text{C}$ |
|--|--------------------|-------------------------|--------------|--|--|
| тип, основные характеристики | содержание, мас. % | | | | |
| нет | – | 127 | 89 | 206 | 89 |
| нано-TiO ₂ $S_H = 21,4 \text{ м}^2/\text{Г};$ $d_H = 100 \text{ нм}$ | 0,025 | 129 | 91 | 213 | 106 |
| | 0,05 | 126 | 91 | 216 | 110 |
| | 0,1 | 128 | 90 | 226 | 99 |
| | 0,2 | 126 | 90 | 210 | 98 |
| | 0,3 | 128 | 91 | 213 | 98 |
| | 0,5 | 131 | 89 | 193 | 90 |
| нано-Al ₂ O ₃ $S_H = 31 \text{ м}^2/\text{Г};$ $d_H = 75 \text{ нм}$ | 0,025 | 125 | 89 | 202 | 102 |
| | 0,05 | 126 | 90 | 221 | 104 |
| | 0,1 | 125 | 91 | 239 | 106 |
| | 0,2 | 122 | 90 | 208 | 105 |
| | 0,3 | 129 | 90 | 210 | 108 |
| | 0,5 | 139 | 88 | 183 | 112 |
| нано-Fe ₂ O ₃ $S_H = 19,6 \text{ м}^2/\text{Г};$ $d_H = 33 \text{ нм}$ | 0,025 | 140 | 90 | 249 | 100 |
| | 0,05 | 152 | 89 | 257 | 101 |
| | 0,1 | 162 | 89 | 312 | 100 |
| | 0,2 | 139 | 89 | 269 | 99 |
| | 0,3 | 144 | 88 | 272 | 98 |
| | 0,5 | 137 | 89 | 261 | 96 |
| нано-Si $S_H = 86 \text{ м}^2/\text{Г};$ $d_H = 25 \text{ нм}$ | 0,025 | 140 | 89 | 218 | 88 |
| | 0,05 | 146 | 88 | 248 | 99 |
| | 0,1 | 151 | 90 | 270 | 110 |
| | 0,2 | 157 | 90 | 263 | 111 |
| | 0,3 | 167 | 89 | 262 | 95 |
| | 0,5 | 162 | 87 | 244 | 93 |
| нано-SiC $S_H = 48,7 \text{ м}^2/\text{Г};$ $d_H = 39 \text{ нм}$ | 0,025 | 145 | 90 | 287 | 95 |
| | 0,05 | 146 | 88 | 284 | 102 |
| | 0,1 | 155 | 90 | 346 | 96 |
| | 0,2 | 160 | 88 | 349 | 99 |
| | 0,3 | 155 | 88 | 328 | 97 |
| | 0,5 | 148 | 89 | 275 | 97 |
| нано-B ₄ C $S_H = 80,2 \text{ м}^2/\text{Г};$ $d_H = 60 \text{ нм}$ | 0,025 | 144 | 90 | 329 | 98 |
| | 0,05 | 155 | 89 | 346 | 101 |
| | 0,1 | 154 | 89 | 317 | 101 |
| | 0,2 | 148 | 90 | 303 | 100 |
| | 0,3 | 147 | 89 | 291 | 99 |
| | 0,5 | 146 | 90 | 280 | 99 |

В таблице 5.1 представлены полученные нами результаты исследования влияния содержания вышеуказанных нанонаполнителей C_n (мас.%) на время достижения твердого, стеклообразного состояния (далее по тексту – время стеклования) t_c (мин) при радикальной полимеризации ММА в массе, на конверсию ММА (%) и молекулярную массу формирующегося ПММА [99], а также на его температуру стеклования T_c (°C).

В то время как нано- TiO_2 и нано- Al_2O_3 практически не влияют на t_c (наблюдается только незначительное (менее 10%) повышение этого показателя при содержаниях нанонаполнителей более 0,3 мас.%⁵), то нанопорошки оксида железа, кремния, карбидов кремния и бора приводят к увеличению времени стеклования на 20–30%. При этом если для нано-Si с увеличением C_n t_c только повышается, то для нано-SiC, нано- Fe_2O_3 и нано- B_4C характерны экстремальные зависимости, которые могут быть объяснены следующим образом [99].

Вначале, по мере увеличения C_n , понижается концентрация иницирующих радикалов (а также эффективность инициирования) вследствие адсорбции на поверхности наночастиц, как компонентов иницирующей системы, так и свободных радикалов, что проявляется в увеличении t_c и молекулярной массы ПММА. Дальнейшее повышение содержания нанодисперсных порошков может приводить к их частичной агрегации, сопровождающейся уменьшением площади активной поверхности, и, соответственно, к некоторому повышению концентрации иницирующих радикалов и антибатному закономерному понижению времени стеклования и молекулярной массы [99].

По мере увеличения содержания нано- TiO_2 , нано- Al_2O_3 и нано-Si от 0,1 до 0,5 мас.% молекулярная масса полимерной матрицы понижается, что, принимая во внимание незначительное повышение времени достижения стеклообразного состояния, может быть обусловлено вырожденной передачей цепи через гидроксильные группы поверхности наночастиц, наличие которых подтверждено данными ИК-Фурье-спектроскопии.

⁵ Здесь и далее по тексту содержания нанонаполнителей в расчете на ММА.

Как было показано в [99] содержание и природа исследованных наночастиц практически не влияют на конверсию ММА, которая в выбранных условиях не достигает 100% и колеблется в интервале от 87 до 91% (при полимеризации ММА по вышеописанной методике без использования нанопорошков конверсия составила 89%). Это обусловлено тем, что полимеризация при температурах ниже температуры стеклования образующегося полимера приводит к диффузионному торможению реакции и, в конечном счете, практически полной остановке процесса из-за застекловывания реакционной системы [48, 121, 122, 143].

Использование неорганических нанопорошков приводит к существенному изменению температуры стеклования полиметилметакрилатной матрицы (для «контрольного» образца ПММА, полученного по вышеописанной методике без использования наночастиц, T_c составляет $\sim 89^\circ\text{C}$), а наиболее сильное влияние оказывают нано- TiO_2 , нано- Al_2O_3 и нано-Si (таблица 5.1). При этом, если при повышении содержания нано- Al_2O_3 температура стеклования монотонно возрастает, то для нанопорошков оксида титана и кремния характерны экстремальные зависимости. Интересно отметить, что влияние нанопорошков оксида железа, карбидов кремния и бора на температуру стеклования ПММА практически полностью идентично (таблица 5.1): увеличение содержания этих нанонаполнителей приводит сначала к росту T_c до $101\text{--}102^\circ\text{C}$ (при $C_n \approx 0,05$ мас.%), а затем к некоторому понижению её до значений $\sim 96\text{--}99^\circ\text{C}$.

Повышение температуры стеклования в присутствии нанонаполнителей обычно связывают с иммобилизацией (уменьшением подвижности) полимерных цепей вследствие их взаимодействия с поверхностью нанонаполнителя [51, 53], а также с образованием более высокомолекулярных продуктов [53, 144]. Однако, учитывая, что значительное влияние M на T_c наблюдается в области сравнительно невысоких молекулярных масс полимеров (так, например, для ПММА в интервале M_n от 1 000 до 50 000 [145]), повышение температуры стеклования полимерной матрицы образцов, синтезированных в присутствии исследуемых наночастиц, обусловлено снижением сегментальной подвижности макромолекулярных цепей. Наибольшее влияние нано- TiO_2 , нано- Al_2O_3 и нано-Si может быть связано с образованием водородных связей между сложноэфирными

группами ПММА и гидроксильными группами на поверхности наночастиц. Понижение температуры стеклования полимерной матрицы наблюдаемое, как правило, при содержаниях нанонаполнителей более 0,1 мас.% (таблица 5.1), связывают с частичной агрегацией наночастиц (а также с ростом размеров агрегатов по мере увеличения C_n) и, как следствие, с уменьшением влияния нанонаполнителей на сегментальную подвижность макромолекулярных цепей [146]; однако до конца механизм данного явления не выявлен.

Исследование «контрольного» и синтезированных в присутствии изодиаметрических нанонаполнителей образцов ПММА методом ИК-Фурье-спектроскопии (НПВО) показало, что независимо от типа и содержания наночастиц, их использование не приводит к существенным изменениям ИК-Фурье-спектров, в том числе и в конформационно-чувствительной области колебаний сложноэфирной ($-C-C(O)OCH_3$) группы ($1300-1100\text{ см}^{-1}$)⁶.

⁶ В этом частотном интервале находится сложная, интенсивная полоса поглощения, связанная со скелетными колебаниями сложноэфирной группы $-C-C(O)OCH_3$ и имеющая (при 20°C) четыре ярко выраженных максимума с частотами ~ 1150 , ~ 1193 , ~ 1240 и $\sim 1270\text{ см}^{-1}$, а также слабый, плохо разрешенный пик в области 1175 см^{-1} [147, 148].

Полоса 1193 см^{-1} относится к колебаниям $C(O)OCH_3$ в плоской цис-конформации, а полоса 1175 см^{-1} – к энергетически менее выгодной транс-конформации, возникающей при повороте $O-CH_3$ вокруг соседней одинарной связи $C-O$ на 60° [147, 148]. Интенсивности этих полос взаимосвязаны: так при повышении температуры интенсивность полосы при 1175 см^{-1} возрастает настолько, насколько убывает интенсивность полосы 1193 см^{-1} , при этом суммарная интенсивность полос остается постоянной.

Полосы ~ 1240 и $\sim 1270\text{ см}^{-1}$ связаны с вращением вокруг связи $C-C$ [149] и относятся к скелетному колебанию $C-C(O)-O-C$ в двух различных, но приблизительно равновероятных положениях эфирной группы по отношению к полимерной цепи [148]. Так как в этих положениях группы попадают в различное окружение, силовые постоянные и, следовательно, частоты этих колебаний могут значительно отличаться. При повышении температуры величина отношения оптических плотностей поглощения при частотах ~ 1240 и $\sim 1270\text{ см}^{-1}$ понижается, при этом особенно сильно этот эффект проявляется при температурах выше T_g , что может быть связано с повышением подвижности сложноэфирных групп.

Было проведено электронно-микроскопическое исследование наночастиц и образцов ПММА (рисунки 5.1-5.6), полученных в их присутствии, с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа (СЭМ) JEOL 6510LV на двух уровнях: микроуровне ($\times 1\,000$ - $20\,000$) и наноуровне ($\times 25\,000$ - $60\,000$). Следует отметить, что при увеличениях более $\times 30\,000$ требуется применение высоких интенсивностей и/или длительной экспозиции, что в случае ПММА приводит к плавлению образцов и, соответственно, искажению результатов, поэтому микроскопическое исследование полимерных материалов проводили, как правило, при увеличении не более $\times 30\,000$.

Результаты СЭМ свидетельствуют, что все исследованные нанопорошки за исключением нано-Si представляют собой агломераты различного размера и формы, состоящие из сферических наночастиц. При этом для нанопорошка оксида железа взаимодействие между наночастицами настолько велико, что формируются стабильные шарообразные агрегаты размером 700 – $2\,500$ нм и более (рисунок 5.3(а)), сохраняющиеся и в ПММА, полученном в его присутствии (рисунок 5.3(в)). Относительно однородный гранулометрический состав характерен для нанопорошков кремния (~ 27 – 72 нм), оксида титана (размер частиц от ~ 57 нм до ~ 79 нм) и карбида бора (~ 34 – 77 нм), в то время как для нано- Al_2O_3 , нано- Fe_2O_3 и нано-SiC размер наночастиц варьируется в широком интервале от ~ 30 нм до 200 нм. При этом наиболее сильное влияние на структуру формирующейся полимерной матрицы можно отметить при использовании нано- TiO_2 (рисунок 5.1), нано-Si (рисунок 5.4) и нано- B_4C (рисунок 5.6).

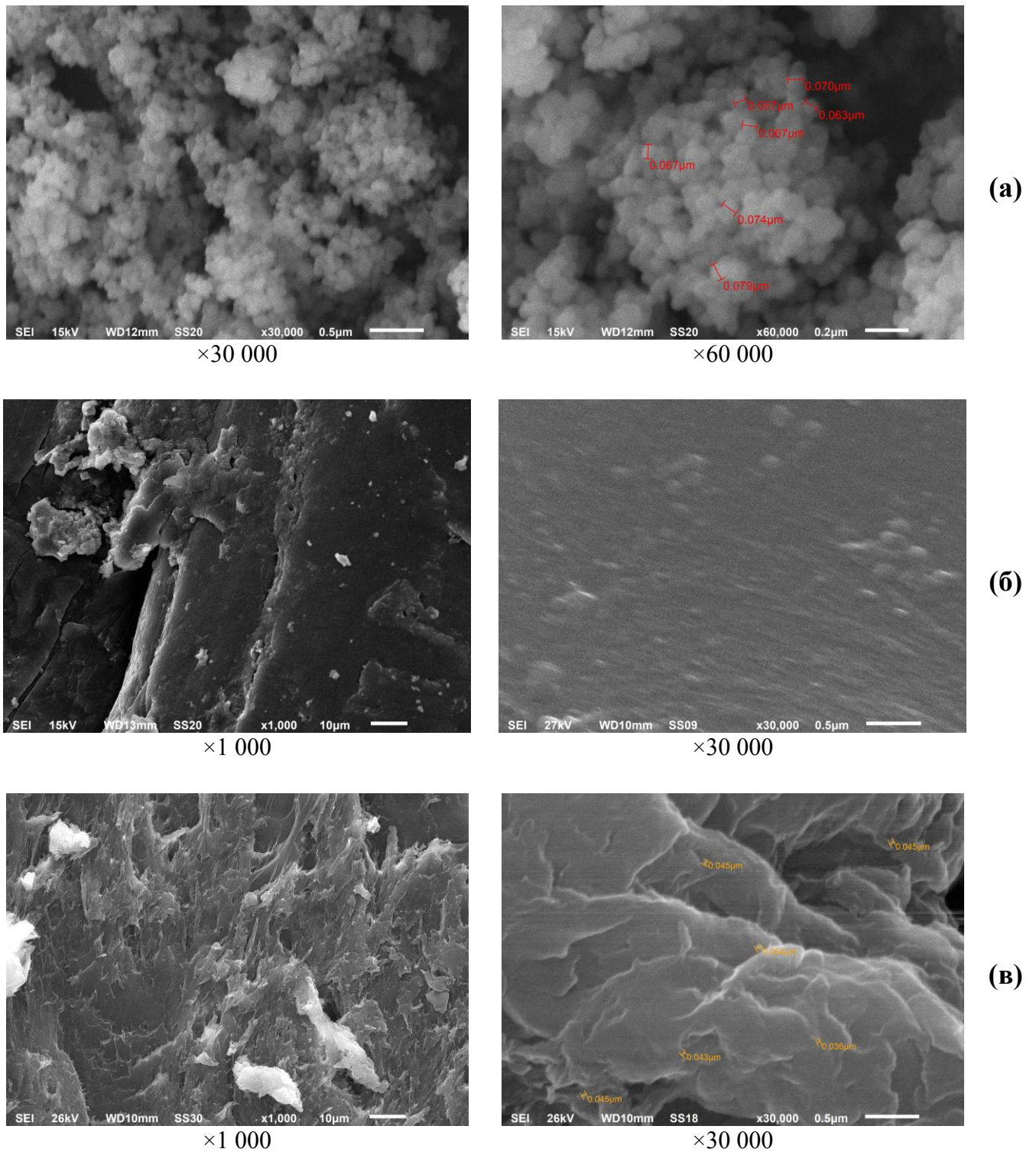


Рисунок 5.1 – СЭМ-микрофотографии nano-TiO₂ (а), «контрольного» образца ПММА (б) и ПММА, полученного в присутствии 0,5 мас.% TiO₂ (в)

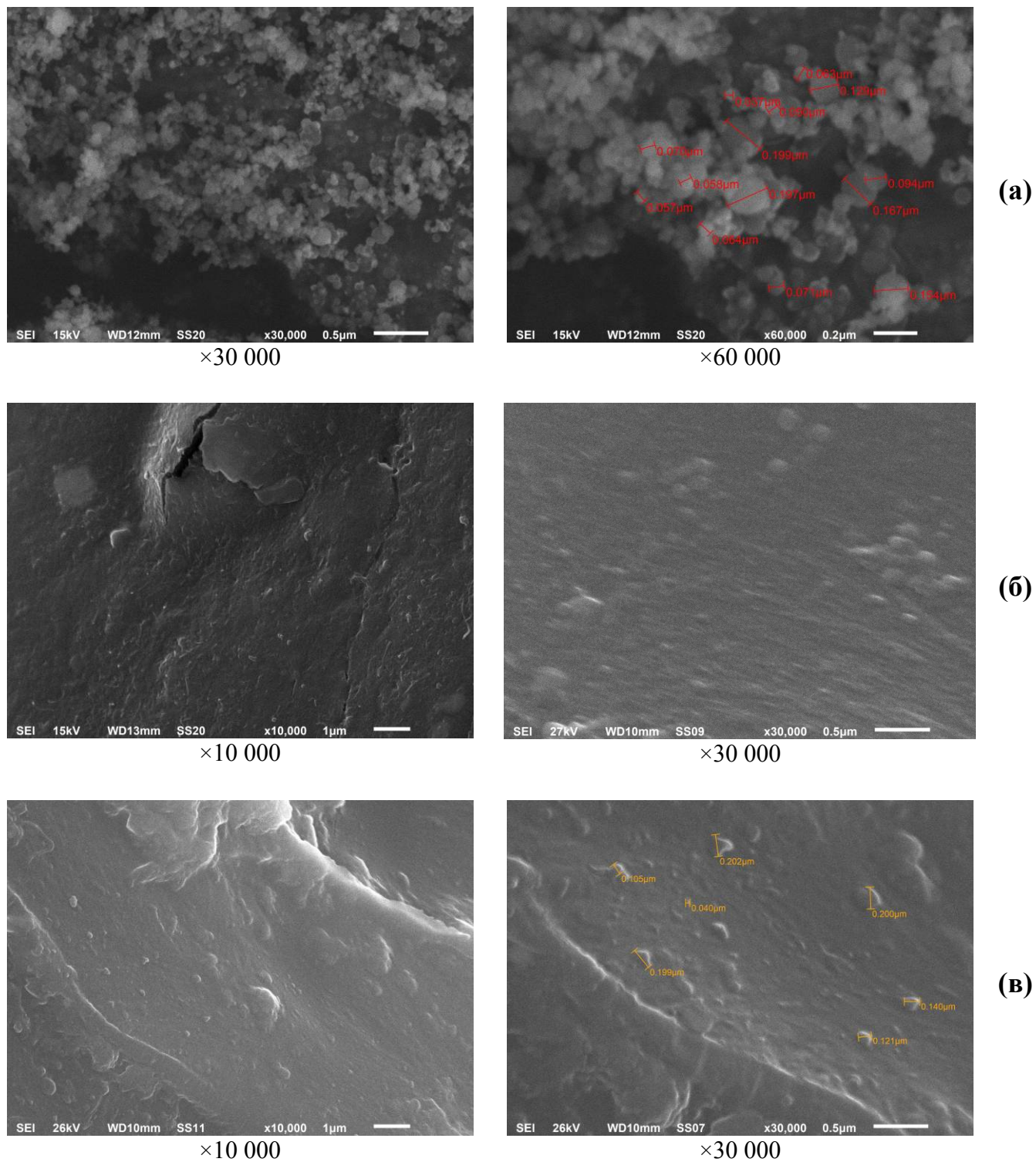


Рисунок 5.2 – СЭМ-микрофотографии nano- Al_2O_3 (а), «контрольного» образца ПММА (б) и ПММА, полученного в присутствии 0,5 мас.% nano Al_2O_3 (в)

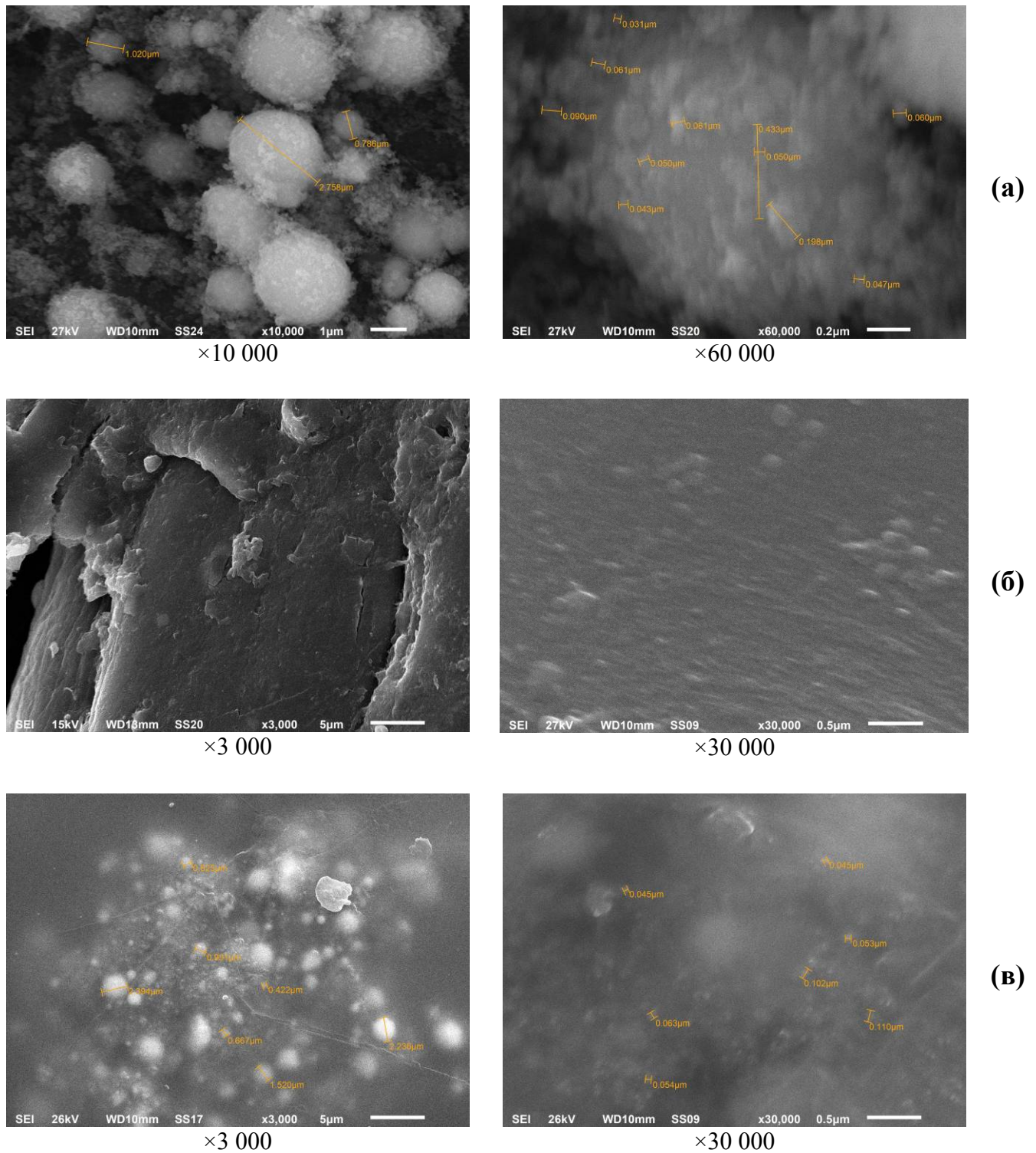


Рисунок 5.3 – СЭМ-микрофотографии nano-Fe₂O₃ (а), «контрольного» образца ПММА (б) и ПММА, полученного в присутствии 0,5 мас.% nano-Fe₂O₃ (в)

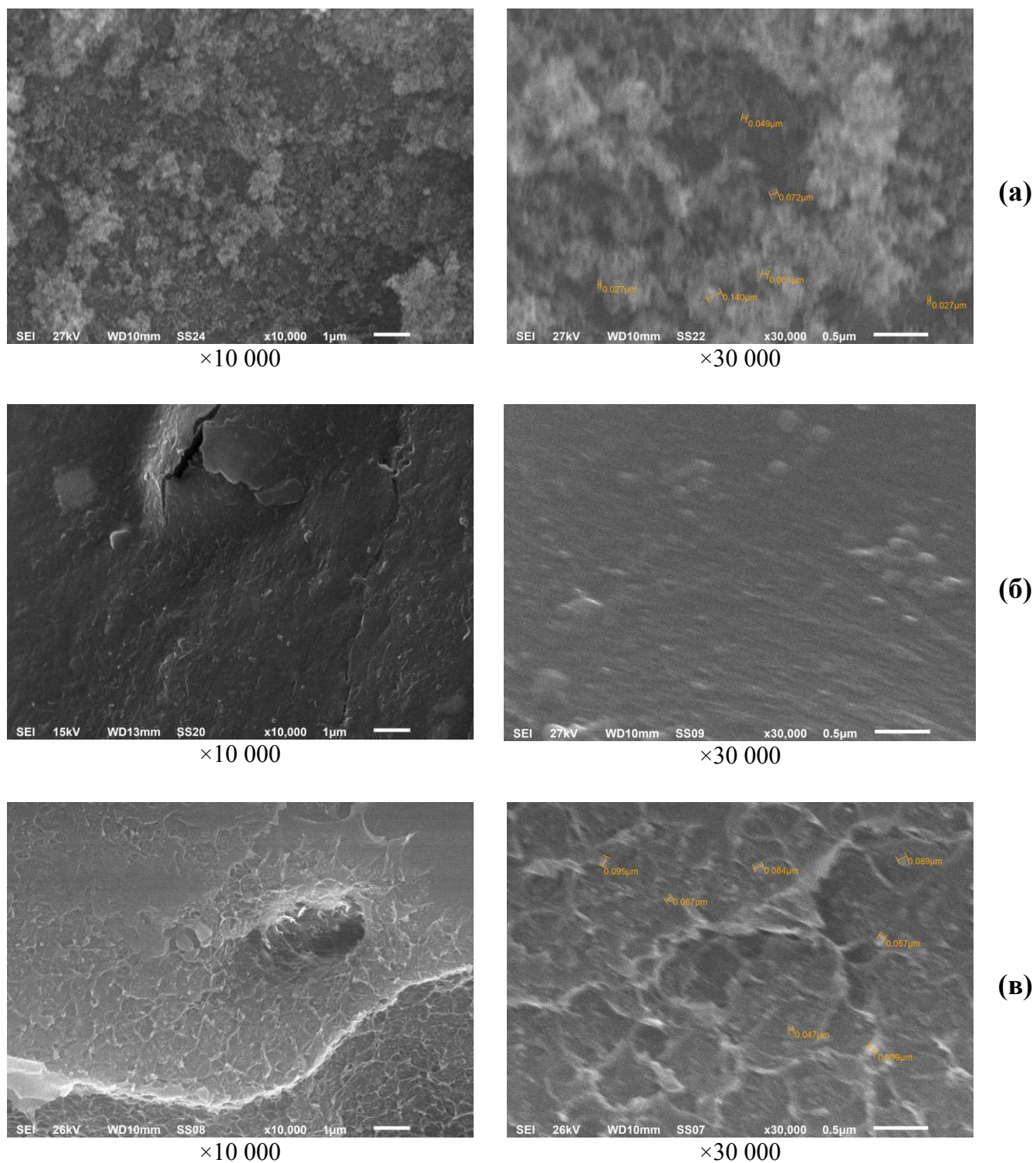


Рисунок 5.4 – СЭМ-микрофотографии nano-Si (а), «контрольного» образца ПММА (б) и ПММА, полученного в присутствии 0,5 мас.% nano-Si (в)

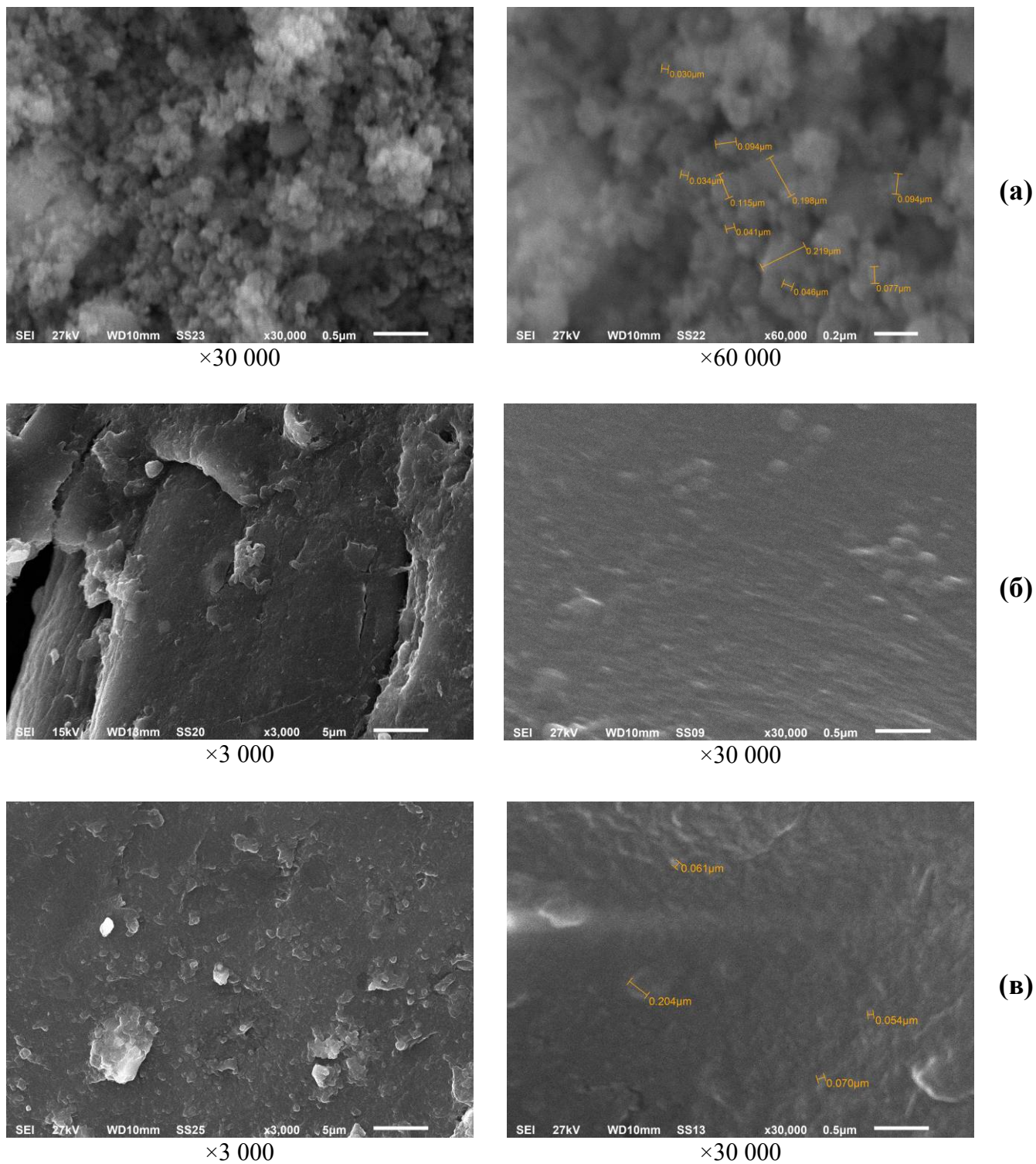


Рисунок 5.5 – СЭМ-микрофотографии nano-SiC (а), «контрольного» образца ПММА (б) и ПММА, полученного в присутствии 0,5 мас.% nano-SiC (в)

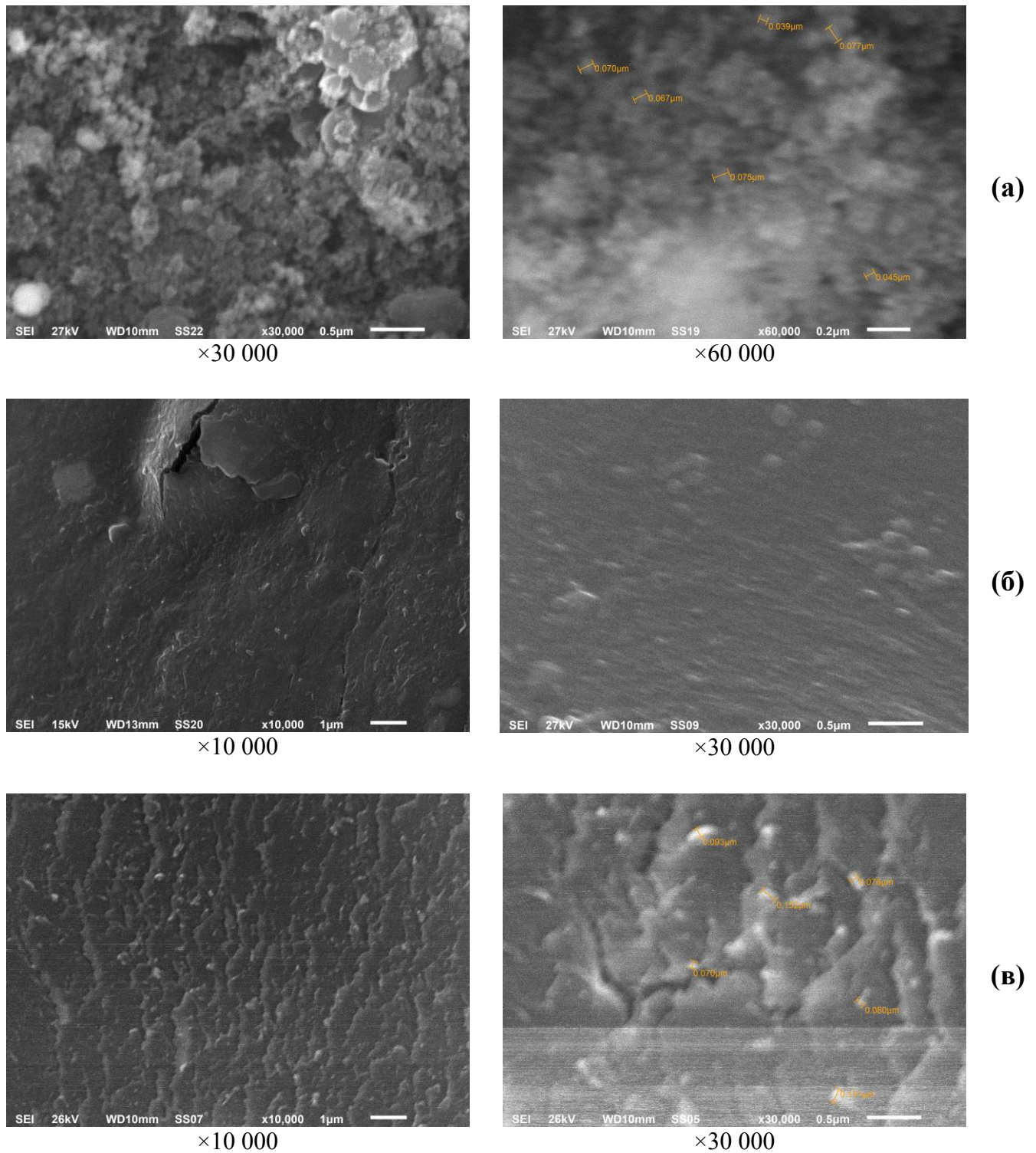


Рисунок 5.6 – СЭМ-микрофотографии nano- B_4C (а), «контрольного» образца ПММА (б) и ПММА, полученного в присутствии 0,5 мас.% nano- B_4C (в)

5.1.2 Одномерные нанонаполнители

Для исследований возможностей модифицирования высоконаполненных ПКМ одномерными нанонаполнителями были выбраны нашедшие наиболее широкое применение углеродные нановолокна (УНВ) и нанотрубки (УНТ), а также галлуазит – алюмосиликатные нанотрубки (АНТ). Условные обозначения и характеристики использованных нанообъектов, а также их влияние на время стеклования при радикальной полимеризации ММА в массе, конверсию ММА, на молекулярную массу и температуру стеклования ПММА представлены в таблице 5.2.

Результаты проведенных исследований позволили нам установить [100], что одномерные углеродные нанообъекты, отличающиеся высокими значениями удельной поверхности, проявляют сильный замедляющий эффект. Так если УНВ-24 практически не влияют на время стеклования, то повышение содержания УНТ приводит к повышению t_c , при одновременном понижении конверсии ММА (как уже было отмечено, при полимеризации ММА по вышеописанной методике конверсия не достигает 100% вследствие диффузионного торможения реакции и застекловывания реакционной системы).

При этом существует некоторое критическое значение содержания углеродных нанотрубок, выше которого образование твердых застеклованных полимеров не происходит, и чем выше значение удельной поверхности нанонаполнителя, тем ниже это критическое содержание: до 0,15 мас.% при использовании УНТ-287 и до 0,015 мас.% для УНТ-1250 (таблица 5.2, рисунок 5.7). Это может быть обусловлено гибелью иницирующих радикалов (что хорошо согласуется с симбатным повышением молекулярной массы образующегося ПММА (таблица 5.2) по мере увеличения содержания нанотрубок) вследствие взаимодействия с парамагнитными центрами на поверхности УНТ (согласно [150] один грамм нанотрубок содержит 2.2×10^{19} парамагнитных центров, т.е. 1 парамагнитный центр на $\approx 2\ 200$ атомов С).

Таблица 5.2 – Характеристики углеродных и алюмосиликатных одномерных нанонаполнителей и их влияние на время стеклования и конверсию ММА, молекулярную массу и температуру стеклования полимерной матрицы

| № п/п | Нанонаполнитель | | Время стеклования, мин. | Конвер- сия, % | Молекулярная масса, $M \times 10^{-3}$ | Температура стеклования, $T_c, ^\circ\text{C}$ |
|--|---|---|---|-------------------|---|--|
| | тип, основные характеристики | содержание, мас. % | | | | |
| 1 | нет | – | 127 | 89 | 206 | 89 |
| 2 | УНВ-24 $S_H = 24 \text{ м}^2/\text{Г};$ $d_H = 150-200 \text{ нм};$ $l_H \geq 1000 \text{ нм}$ | 0,025 | 126 | 88 | 209 | 98 |
| 3 | | 0,15 | 134 | 90 | 225 | 97 |
| 4 | | 0,3 | 133 | 88 | 228 | 99 |
| 5 | | 0,4 | 132 | 89 | 229 | 100 |
| 6 | | 0,50 | 130 | 91 | 248 | 100 |
| 7 | | УНТ-287 $S_H = 287 \text{ м}^2/\text{Г};$ $d_H = 30-50 \text{ нм};$ $l_H \geq 1000 \text{ нм}$ | 0,025 | 145 | 86 | 258 |
| 8 | 0,05 | | 162 | 83 | 328 | 104 |
| 9 | 0,075 | | 210 | 83 | 505 | 81 |
| 10 | 0,1 | | 283 | 77 | 568 | 81 |
| 11 | 0,15 | | образование низкомолекулярных жидких олигомеров | | | |
| 12 | УНТ-1250 $S_H = 1250 \text{ м}^2/\text{Г};$ $d_H = 10-20 \text{ нм};$ $l_H \geq 1000 \text{ нм}$ | 0,0025 | 123 | 88 | 302 | 105 |
| 13 | | 0,005 | 142 | 88 | 355 | 100 |
| 14 | | 0,0075 | 168 | 85 | 414 | 92 |
| 15 | | 0,0100 | 198 | 84 | 441 | 93 |
| 16 | | 0,0150 | образование низкомолекулярных жидких олигомеров | | | |
| 17 | АНТ-64 $S_H = 64 \text{ м}^2/\text{Г};$ $d_H = 75 \text{ нм};$ $l_H = 1000 \text{ нм}$ | 0,05 | 131 | 89 | 222 | 101 |
| 18 | | 0,1 | 130 | 90 | 221 | 100 |
| 19 | | 0,25 | 131 | 89 | 230 | 101 |
| 20 | | 0,5 | 132 | 90 | 228 | 99 |
| 21 | | 0,75 | 132 | 89 | 236 | 100 |
| 22 | | 1,0 | 132 | 88 | 233 | 101 |
| 23 | | 1,25 | 131 | 90 | 229 | 101 |
| 24 | | 1,5 | 132 | 89 | 238 | 100 |
| 25 | | 2,0 | 138 | 90 | 241 | 103 |
| Примечание: число в условном обозначении одномерных нанонаполнителей соответствует величине удельной поверхности в $\text{м}^2/\text{Г}$. | | | | | | |

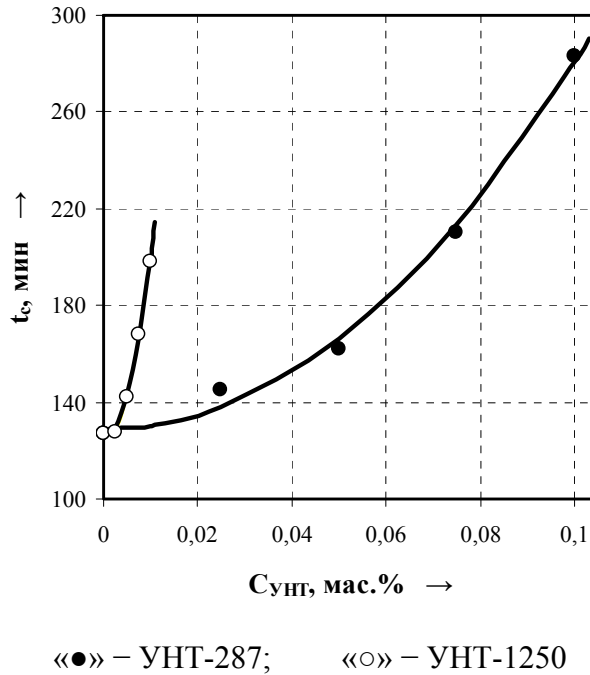


Рисунок 5.7 – Влияние содержания углеродных нанотрубок $C_{унт}$ (мас.%) на время стеклования t_c (мин) при полимеризации MMA в массе

Следует отметить, что с парамагнитными центрами связывают и ингибирование радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии сажи и других углеродных наполнителей. Свободные радикалы, находящиеся на их поверхности, не способны при обычных условиях инициировать полимеризацию мономеров, но легко вступают во взаимодействие с растущими макрорадикалами, а также инициирующими радикалами [39].

Увеличение содержания в реакционной системе алюмосиликатных нанотрубок приводит к некоторому повышению времени стеклования и симбатному изменению молекулярной массы образующегося ПММА (таблица 5.2). Это может быть обусловлено снижением концентрации инициирующих радикалов и, соответственно, растущих макрорадикалов, вследствие взаимодействия как молекул инициатора, так и образующихся при их распаде радикалов с апротонными кислотными центрами на поверхности таких нанообъектов: хорошо известно [39, 151, 152], что вышеуказанные активные центры на поверхности силикатных пластин способны к специфической адсорбции инициатора, могут

образовывать комплексы с иницирующими полимеризацию радикалами, а также вызывать нерадикальный распад инициатора, при котором образуются продукты, неспособные иницировать радикальную полимеризацию.

Следует отметить, что наблюдаемое (таблица 5.2) значительное (более 10°C) повышение температуры стеклования полиметилметакрилатной матрицы характерно для полимеров, синтезированных в присутствии нанонаполнителей полимеризацией *in situ*, в отличие от материалов, полученных введением нанобъектов в состав предварительно полученного полимера, находящегося в жидкофазном (раствор) или вязкотекучем (расплав) состоянии [153]. С увеличением содержания УНТ T_g , проходя через максимум, понижается, что, очевидно, связано с повышением количества незаполимеризовавшегося ММА и низкомолекулярных жидких олигомеров, оказывающих пластифицирующее действие.

Также, как и для исследованных изодиаметрических нанобъектов, изменений в ИК-Фурье-спектрах образцов ПММА, полученных радикальной полимеризацией в массе в присутствии углеродных и алюмосиликатных нановолокон и нанотрубок, по сравнению с «контрольным» образцом ПММА, не обнаружено.

Результаты электронно-микроскопических исследований углеродных нановолокон и нанотрубок, алюмосиликатных нанотрубок и синтезированных в их присутствии образцов ПММА (рисунки 5.8-5.11) позволили констатировать следующее. УНВ-24 представляют собой сложную смесь из собственно углеродных нановолокон, нанотрубок, диаметром ~50 нм, и изодиаметрических частиц, вероятно, представляющих собой аморфный углерод (рисунок 5.8). Структура углеродных нанотрубок сильно зависит от их удельной поверхности. В то время как УНТ-287 представляют собой «рыхлые» агломераты из нанотрубок диаметром ~ 25-55 нм (рисунок 5.9), то УНТ-1250 – практически монолитные структуры из нанотрубок диаметром ~ 14-23 нм (рисунок 5.10).

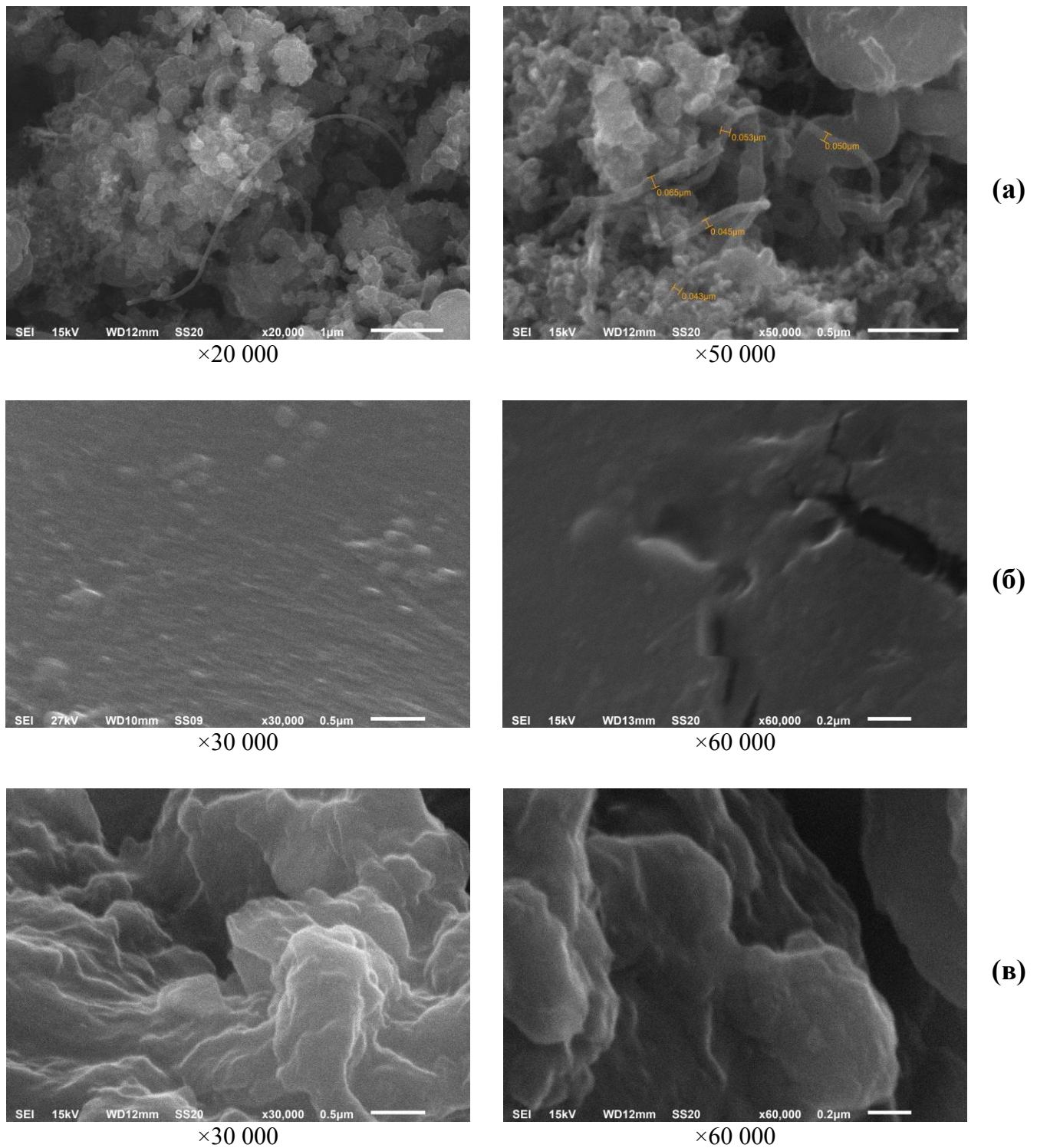


Рисунок 5.8 – СЭМ-микрофотографии УНВ-24 (а), «контрольного» образца ПММА (б) и ПММА, полученного в присутствии 0,5 мас.% УНВ-24 (в)

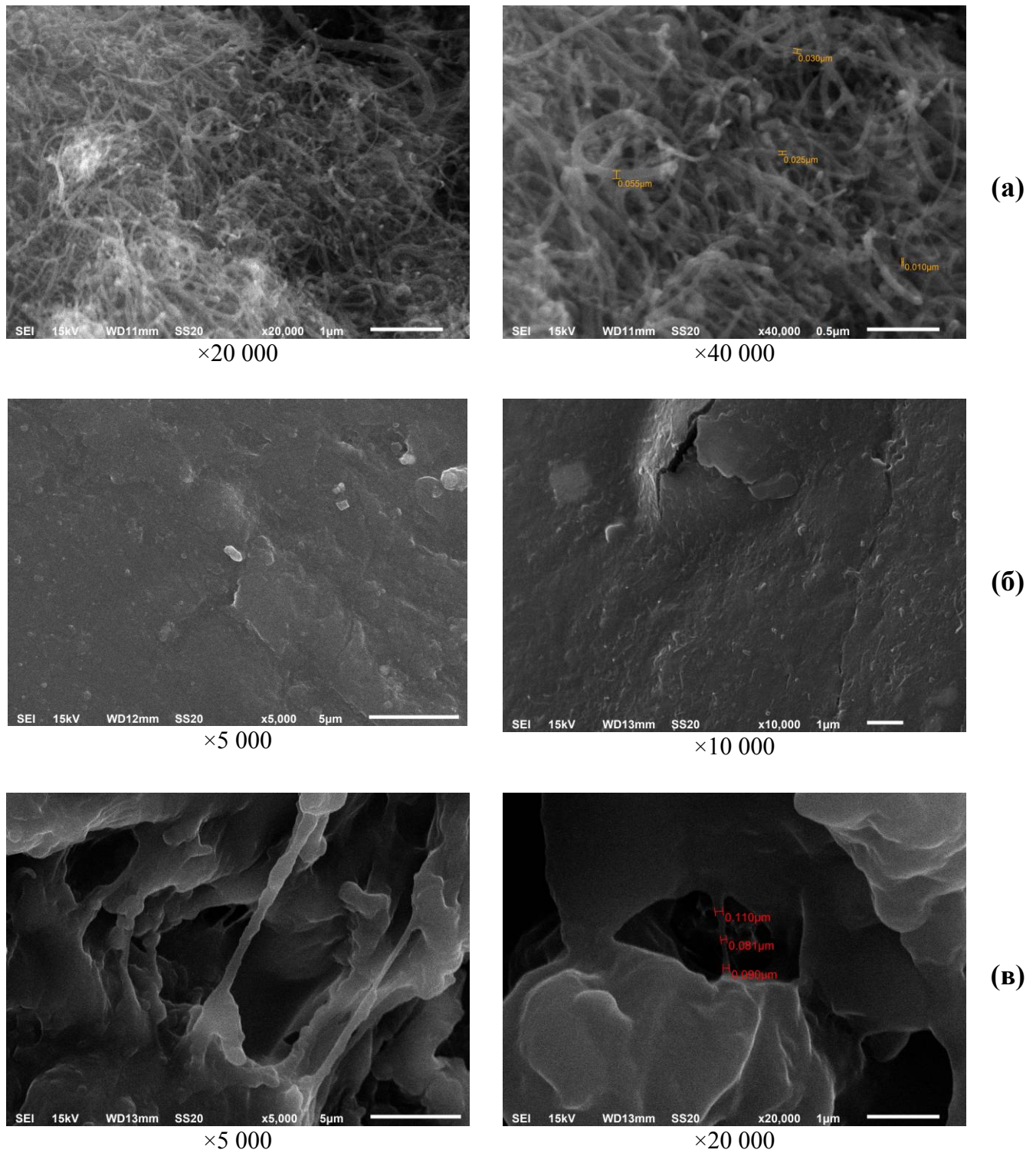


Рисунок 5.9 – СЭМ-микрофотографии УНТ-287 (а), «контрольного» образца ПММА (б) и ПММА, полученного в присутствии 0,1 мас.%УНТ-287 (в)

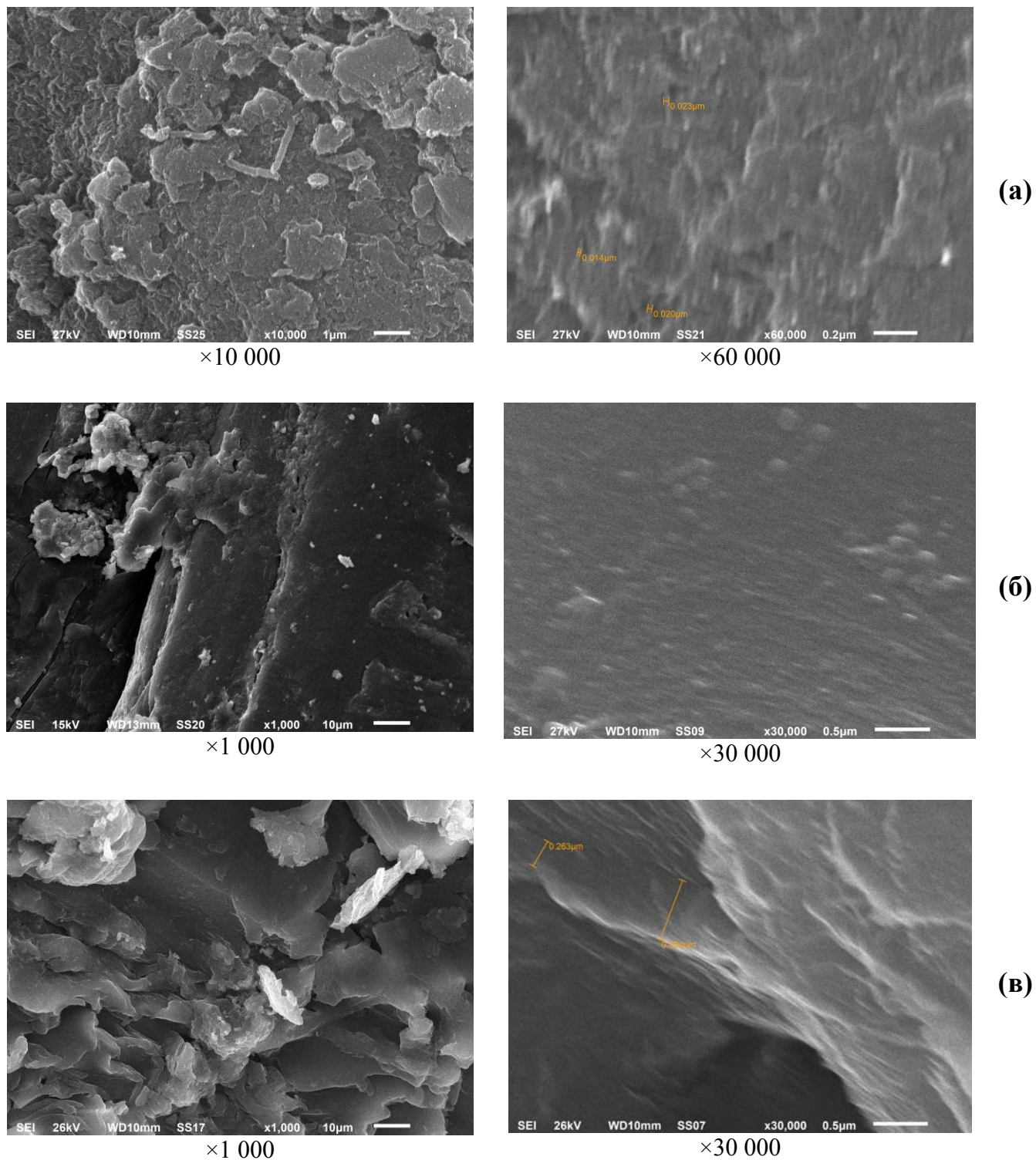


Рисунок 5.10 – СЭМ-микрофотографии УНТ-1250 (а), «контрольного» образца ПММА (б) и ПММА, полученного в присутствии 0,01 мас.% УНТ-1250 (в)

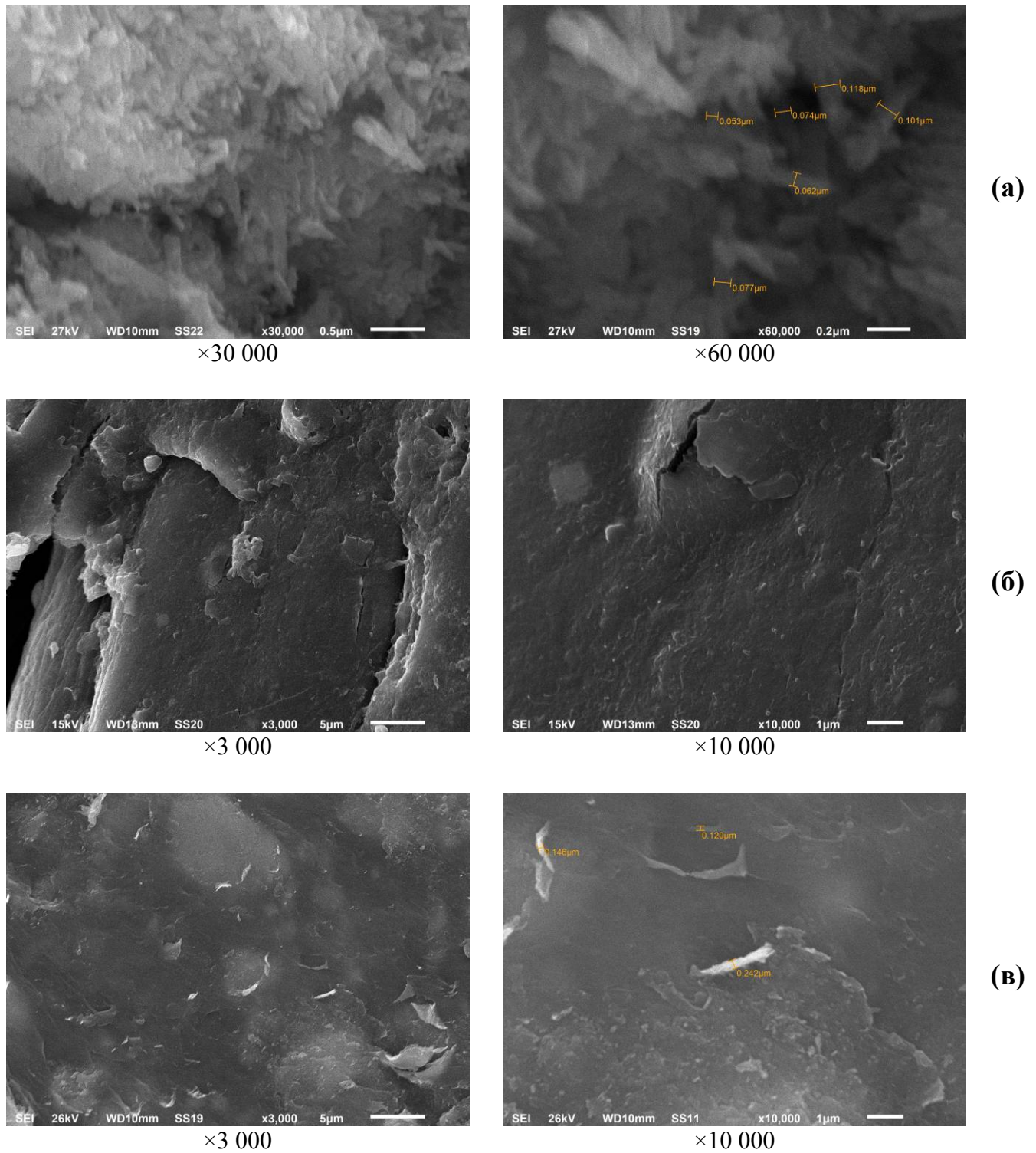


Рисунок 5.11 – СЭМ-микрофотографии АНТ-64 (а), «контрольного» образца ПММА (б) и ПММА, полученного в присутствии 2,0 мас.%АНТ-64 (в)

Здесь следует отметить, что для нанотрубок характерно образование таких довольно прочных агрегатов-сростков, в которых оси отдельных нанотрубок параллельны друг другу, а кратчайшее расстояние между ними составляет около 0,32 нм [154]. При этом агрегаты могут содержать значительное количество наноразмерных полостей вследствие чего удельная поверхность агрегата оказывается близкой к соответствующей величине для «индивидуальных» нанотрубок [154]. В свою очередь АНТ-64 представляет собой агломераты неправильной формы из нанотрубок диаметром $\sim 62-118$ нм (рисунок 5.11).

Увеличение диаметра тубулярных структур с 25-55 нм для УНТ-287 до 80-110 нм для полученного в их присутствии ПММА (рисунок 5.9) может свидетельствовать об образовании на поверхности нанотрубок полиметилметакрилатного слоя толщиной ~ 30 нм. Образование граничного полиметилметакрилатного слоя зафиксировано также и в случае использования АНТ-64 (рисунок 5.11), когда диаметр тубулярных структур увеличивается с 62-118 нм до 120–242 нм.

5.1.3 Двумерные нанонаполнители

Также, как и в случае одномерных нанонаполнителей, среди двумерных нанообъектов наибольшее распространение получили алюмосиликатные (монтмориллониты, ММТ) и углеродные (графен) материалы. В настоящей работе были использованы графеновые частицы (УНЧ), состоящие из 1–3 графеновых слоев, природный гидрофильный монтмориллонит марки МОНАМЕТ 1Н1 (ММТ-1Н1) и органомодифицированный монтмориллонит марки МОНАМЕТ 1О1 (ММТ-1О1). Основные характеристики этих нанонаполнителей (удельная поверхность S_n для УНЧ и межпакетное расстояние, т.е. расстояние между отдельными слоями глины d_{001} (нм) для ММТ приведены в таблице 5.3. В этой же таблице сопоставлено их влияние на радикальную полимеризацию ММА и свойства формирующейся матрицы.

Таблица 5.3 – Влияние графеновых частиц и монтмориллонитов на время стеклования и конверсию ММА, молекулярную массу и температуру стеклования полиметилметакрилатной матрицы

| № п/п | Нанонаполнитель | | Время стеклования, мин. | Конверсия, % | Молекулярная масса, $M \times 10^{-3}$ | Температура стеклования, $T_c, ^\circ\text{C}$ | |
|-------|--|---|---|--------------|--|--|----|
| | тип, основные характеристики | содержание, мас. % | | | | | |
| 1 | нет | – | 127 | 89 | 206 | 89 | |
| 2 | УНЧ $S_n = 1670 \text{ м}^2/\text{г}$ | 0,0025 | 139 | 90 | 243 | 106 | |
| 3 | | 0,005 | 183 | 91 | 282 | 114 | |
| 4 | | 0,0075 | 204 | 81 | 395 | 88 | |
| 5 | | 0,010 | 272 | 82 | 525 | 88 | |
| 6 | | 0,015 | образование низкомолекулярных жидких олигомеров | | | | |
| 7 | | ММТ-1Н1 $d_{001}=1,2-1,3 \text{ нм}$ | 0,5 | 131 | 88 | 213 | 97 |
| 8 | 1,0 | | 128 | 89 | 225 | 99 | |
| 9 | 2,0 | | 129 | 87 | 230 | 99 | |
| 10 | 3,0 | | 129 | 89 | 241 | 99 | |
| 11 | 5,0 | | 129 | 88 | 245 | 101 | |
| 12 | 7,5 | | 153 | 87 | 258 | 103 | |
| 13 | ММТ-1О1 $d_{001}=3,6-4,2 \text{ нм}$ | 0,5 | 128 | 89 | 225 | 98 | |
| 14 | | 1,0 | 127 | 88 | 261 | 103 | |
| 15 | | 2,0 | 126 | 87 | 274 | 100 | |
| 16 | | 3,0 | 128 | 87 | 308 | 101 | |
| 17 | | 5,0 | 119 | 86 | 315 | 102 | |
| 18 | | 7,5 | 109 | 84 | 337 | 100 | |

Аналогично углеродным нанотрубкам, характеризующимся высокими значениями удельной поверхности (таблица 5.2), УНЧ оказывают замедляющее действие, проявляющееся в увеличении времени стеклования и понижении конверсии ММА, при этом при содержаниях графеновых частиц ($S_{\text{УНЧ}}$) более 0,01 мас. % образование твердых застеклованных полимеров не происходит. Симбатное увеличение времени стеклования и молекулярной массы ПММА (последняя повышается более чем в 2,5 раза) по мере роста $S_{\text{УНЧ}}$ вероятно связано с гибелью инициирующих полимеризацию радикалов вследствие взаимодействия с парамагнитными центрами поверхности таких нанообъектов. Зависимость температуры стеклования от содержания УНЧ также идентична таковой при использовании углеродных нанотрубок: с увеличением $S_{\text{УНЧ}}$ T_c , проходя через

максимум ($\sim 114^{\circ}\text{C}$ при 0,005 мас.% УНЧ), понижается, вероятно, из-за повышения количества оказывающих пластифицирующее действие незаполимеризовавшегося ММА и низкомолекулярных жидких олигомеров.

Увеличение содержания в реакционной системе немодифицированного природного монтмориллонита ММТ-1Н1 приводит к симбатному повышению времени стеклования и молекулярной массы образующегося ПММА (таблица 5.3). Это, также, как и в случае с АНТ, может быть связано с взаимодействием пероксида бензоила и образующихся при его распаде радикалов с апротонными кислотными центрами на поверхности алюмосиликатных материалов, приводящим к снижению концентрации иницирующих радикалов. Использование, как природного ММТ-1Н1, так и органомодифицированного ММТ-1О1 приводит к повышению температуры стеклования \sim на 10°C при их содержании 0,5 мас.%, увеличение $S_{\text{ММТ}}$ выше этой величины практически не влияет на T_c (таблица 5.3).

Необычный, на первый взгляд, эффект прослеживается при содержании ММТ-1О1 более 3 мас.%, когда появляются признаки ингибирования полимеризации (снижение конверсии и увеличение молекулярной массы образующегося ПММА, которые, кстати, выражены сильнее по сравнению с полимеризацией в присутствии ММТ-1Н1) при одновременном сокращении времени образования твердого застеклованного полимера (таблица 5.3).

Как известно, получение нанокомпозитов на основе слоистых силикатов (алюмосиликатов) основано на их способности интеркалировать (включать) в межплоскостные пространства как низко-, так и высокомолекулярные соединения с последующим расслоением (эксфолиацией) частиц наполнителя на монослой толщиной ~ 1 нм. Внешняя и внутренняя поверхность слоистых силикатов гидрофильная и полярная, что облегчает смачивание и проникновение в межплоскостные пространства соединений, содержащих полярные группы, в том числе ММА и других веществ со сложноэфирными группами за счет их специфических взаимодействий с катионами и гидроксильными группами на поверхности силикатных пластин [42]. Для обеспечения проникновения макромолекул в пространство между силикатными пластинами (за счет

увеличения межплоскостного расстояния), улучшения диспергируемости и взаимодействия с неполярными и слабополярными соединениями монтмориллонит модифицируют введением органических молекул, способных к ванн-дер-вальсовому или ион-дипольному взаимодействию с поверхностью слоистых силикатов, например, алкиламмониевых катионов [42]. Следует подчеркнуть, что такое модифицирование слоистых силикатов приводит также к разрушению структурной иерархии глины, образованной в результате «слипания» отдельных кристаллитов силиката, при этом количество силикатных пластин в пакете уменьшается [42, 155].

Влияние органомодифицированного монтмориллонита на радикальную полимеризацию метилметакрилата в массе может быть объяснено следующим образом. ММТ-1О1, также как и немодифицированный ММТ-1Н1, проявляет ингибирующий эффект: увеличение его содержания в реакционной системе приводит к снижению концентрации активных центров, обуславливающих рост макромолекулярных цепей, что проявляется в снижении конверсии метилметакрилата и образовании полимеров с повышенной молекулярной массы. В тоже время, по сравнению с ММТ-1Н1, использование ММТ-1О1 приводит к большему увеличению вязкости реакционной системы вследствие его лучшей диспергируемости и более высокой степени взаимодействия между ММТ-1О1 и ММА, олиго- и полиметилметакрилатом, что выражается в усилении гелевого эффекта и/или в более раннем его проявлении, и соответственно, в уменьшении времени стеклования.

Лучшую диспергируемость органомодифицированного ММТ-1О1 подтверждают также результаты электронно-микроскопического исследования. Так, представленные на рисунке 5.12 данные свидетельствуют о наличии в ПММА, полученного в присутствии ММТ-1Н1, крупных (5-10 мкм) агломератов этого монтмориллонита, которые могут играть роль концентраторов напряжения и, соответственно, приводить к снижению прочностных характеристик материала. В то время как при использовании ММТ-1О1 (рисунок 5.13), а также УНЧ (рисунок 5.14) образование таких дефектов не наблюдалось.

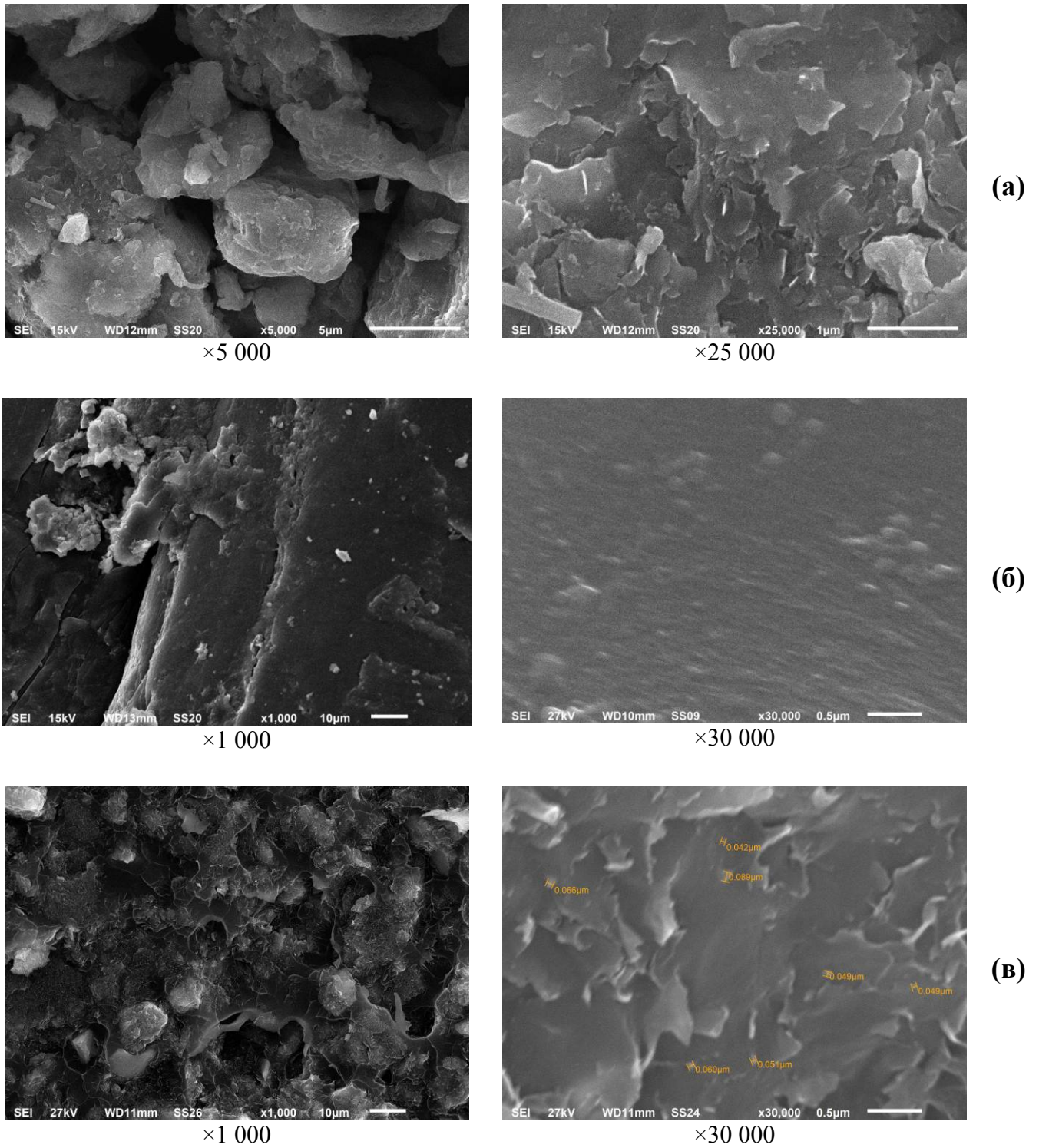


Рисунок 5.12 – СЭМ-микрофотографии ММТ-1Н1 (а), «контрольного» образца ПММА (б) и ПММА, полученного в присутствии 7,5 мас.% ММТ-1Н1 (в)

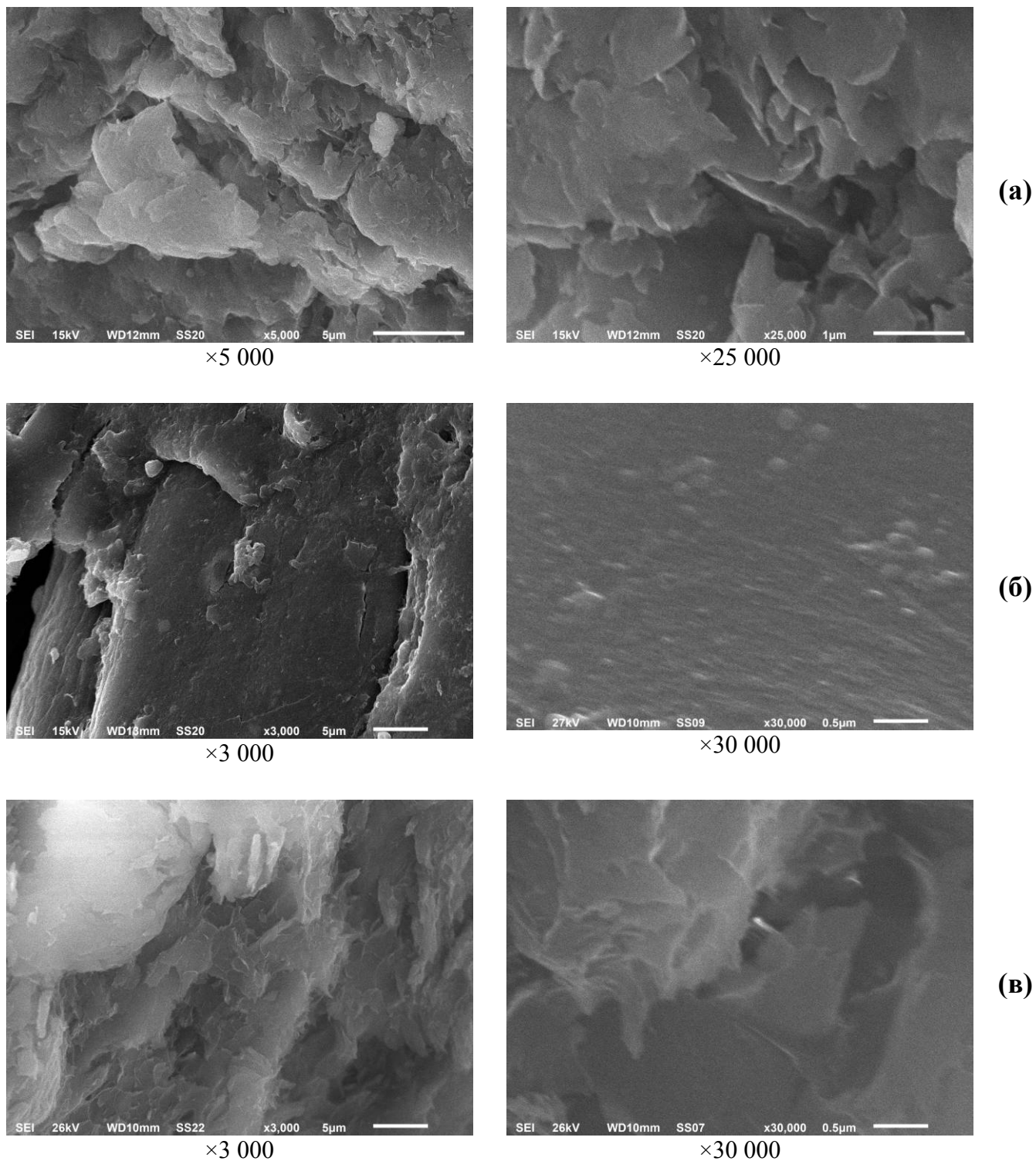


Рисунок 5.13 – СЭМ-микрофотографии ММТ-1О1 (а), «контрольного» образца ПММА (б) и ПММА, полученного в присутствии 7,5 мас.% ММТ-1О1 (в)

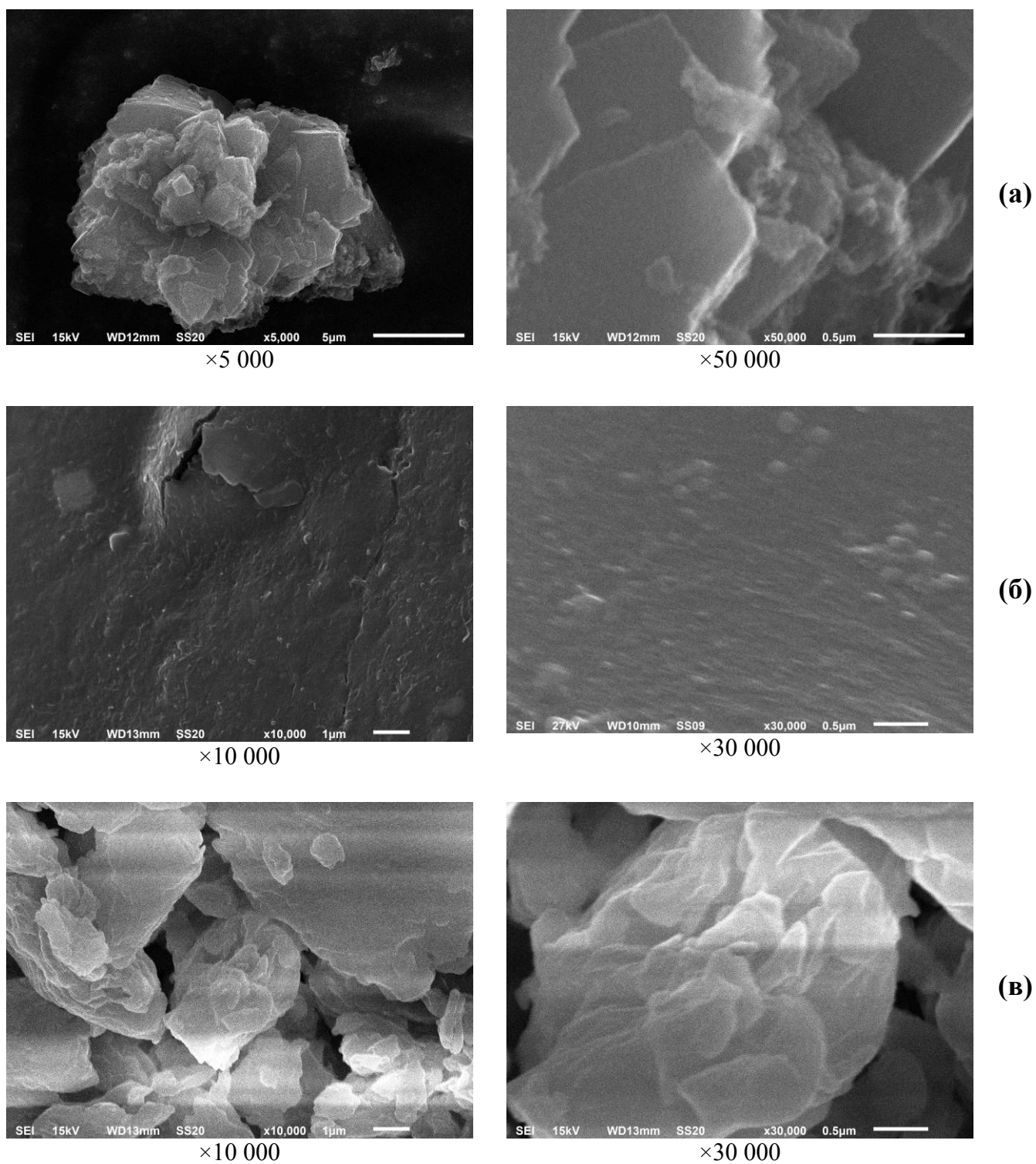


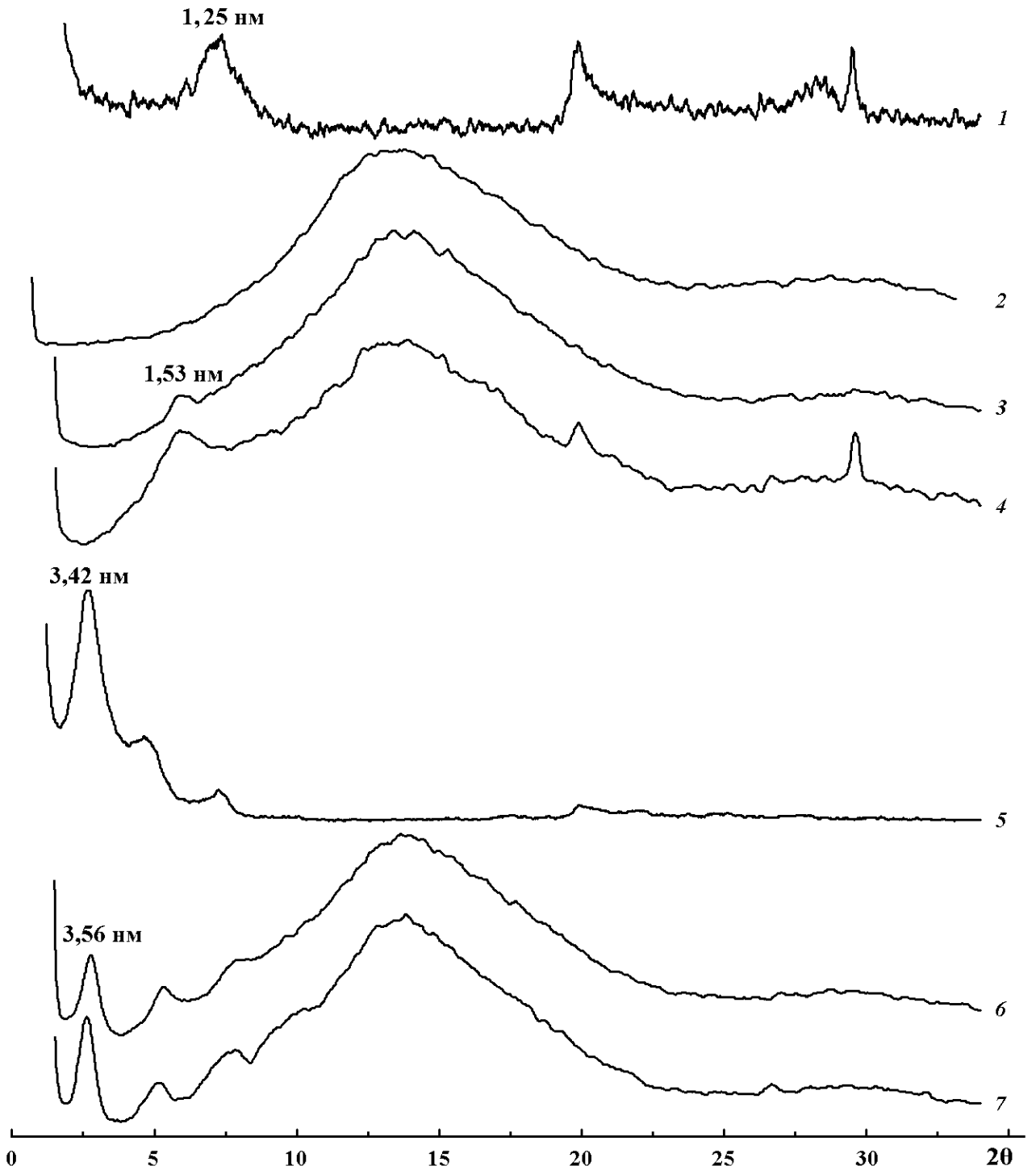
Рисунок 5.14 – СЭМ-микрофотографии УНЧ (а), «контрольного» образца ПММА (б) и ПММА, полученного в присутствии 0,01 мас.% УНЧ (в)

Изменение положения и интенсивности базального рефлекса в РСА широко применяют при оценке структуры композитов «полимер – слоистый силикат». Сдвиг этого рефлекса в область углов дифракции меньших, чем у исходного силиката, подтверждает наличие регулярной многослойной структуры, характерной для интеркалированного нанокомпозита.

В свою очередь, исчезновение дифракционных максимумов, которое может быть обусловлено большим (свыше 8 нм) расстоянием между слоями либо разупорядочиванием силикатных пластинок, указывает на формирование эксфолиированного композита. При этом снижение интенсивности рефлекса характерно для нанокомпозитов с частично эксфолиированной структурой [42].

Представленные на рисунке 5.15 данные, свидетельствуют, что при полимеризации ММА в массе в присутствии исследуемых слоистых алюмосиликатов образуются преимущественно интеркалированные композиты.

Следует отметить, что если в случае ММТ-1Н1 (рисунок 5.15, кривые 1, 3, 4) расстояние между силикатными пластинами увеличивается на 0,28 нм (с 1,25 до 1,53 нм), то для ММТ-1О1 (рисунок 5.15, кривые 5-7) – на 0,14 нм (с 3,42 до 3,56 нм). Однако появление на дифрактограммах образцов ПММА, полученных в присутствии ММТ 1О1, отражений второго ($2\theta \sim 5,0^\circ$), третьего ($2\theta \sim 7,5^\circ$) и даже четвертого ($2\theta \sim 10,1^\circ$) порядков (рисунок 5.15, кривая 7) свидетельствует об образовании (возможно вследствие вытеснения органомодификатора метилметакрилатом) более упорядоченных полимер-силикатных структур, в которых все силикатные пластины раздвинуты на одинаковое расстояние [155]. Здесь необходимо подчеркнуть, что при интеркаляционной полимеризации рост цепей протекает в условиях сильных стерических ограничений и нарастающего уровня внутренних напряжений в межслоевом пространстве, что может привести к образованию полимеров, отличающихся как по структуре, так и по свойствам от полимеров, полученных при «свободной» полимеризации в объеме [156].



1 – ММТ-1Н1, 2 – контрольный образец ПММА,
 3 – ПММА-ММТ-1Н1 (0,5 мас.%) , 4 – ПММА-ММТ-1Н1 (1,0 мас.%),
 5 – ММТ-1О1, 6 – ПММА- ММТ-1О1 (0,5 мас.%), 7 – ПММА ММТ-1О1 (1,0 мас.%)

Рисунок 5.15 – Дифрактограммы рентгеновского рассеяния образцов ММТ и ПММА, полученных в их присутствии, 2θ – угол Брэгга (град)

Таким образом, установлено, что исследованные изодиаметрические, одномерные и двумерные нанонаполнители оказывают существенное влияние на время достижения твердого стеклообразного состояния при радикальной полимеризации ММА в массе (*in situ*), на молекулярную массу и температуру стеклования формирующейся полимерной матрицы. Наиболее сильное воздействие наблюдается в присутствии углеродных анизодиаметрических нанообъектов с высокими значениями удельной поверхности, что может свидетельствовать о высокой перспективности использования таких материалов для модификации физико-механических свойств высоконаполненных полимерных композитов. Вместе с тем следует принимать во внимание и ингибирование полимеризации ММА при использовании углеродных нанонаполнителей.

5.2 Физико-механические свойства высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе акрилового связующего, полученных в присутствии нанонаполнителей

Высоконаполненные полимерные композиционные материалы, в которых наряду с крупнодисперсными минеральными наполнителями, содержатся нанонаполнители (так называемые гибридные нанокомпозиты), получали следующим образом [99]. Метилметакрилат, метакриловую кислоту (7 мас.%), пероксид бензоила и нанонаполнитель перемешивали механическим способом в течение 30 минут; далее суспензию подвергали ультразвуковой обработке с использованием ультразвукового диспергатора частотой 20 кГц в течение 15 минут, затем добавляли N,N-диметиланилин и перемешивали магнитной мешалкой в течение 1 минуты. Далее это связующее добавляли к смеси минеральных наполнителей (содержание связующего – 9,5 мас.%) и перемешивали в течение 5 минут. Готовую композицию сразу же использовали для изготовления экспериментальных образцов для физико-механических испытаний.

Так как используемые для получения высоконаполненных ПКМ минеральные наполнители – гранитный щебень и кварцевый песок – уменьшают активность применяемой окислительно-восстановительной системы [99, 100], это вызывает необходимость увеличения содержания ПБ и ДМА по сравнению с ненаполненными материалами (см. раздел 5.1). При исследовании влияния нанонаполнителей для изготовления экспериментальных образцов высоконаполненных ПКМ на основе акрилового связующего были использованы 3 мас.% ПБ и 2 мас.% ДМА.

Вначале было изучено влияние содержания исследуемых изодиаметрических, одномерных и двумерных нанонаполнителей на один из основных эксплуатационных показателей конструкционных ремонтных материалов – предельную прочность на сжатие σ_{∞} (МПа). Для каждой из рецептур ПКМ, отличающихся типом и содержанием изучаемых нанообъектов, было изготовлено по три образца в форме куба (10×10×10 см); всего было изготовлено более 260 образцов. Предельную прочность на сжатие определяли через 28 сут отверждения при +20°C согласно требованиям ГОСТ 10180-2012 [96]; для контроля прочности на более ранних сроках отверждения использовали склерометр ОНИКС-2.4 (сопоставление с разрушающим методом контроля – по градуировочной зависимости (3.12)).

При определении прочностных показателей высоконаполненных ПКМ данные по предельной прочности на сжатие, полученные разрушающим методом контроля по ГОСТ 10180-2012, были дополнены результатами испытаний склерометром ОНИКС-2.4, при котором для каждого из образцов проводилась серия измерений, состоящая не менее чем из 10 параллельных.

После первичной проверки экспериментальных данных на наличие грубых ошибок, результаты испытаний обрабатывали с помощью статистических пакетов программы Microsoft Excel, а также проверяли гипотезу об однородности (равенства) дисперсий по критерию Бартлетта χ^2 , являющейся необходимым условием обоснованного применения дисперсионного анализа для количественного исследования влияния факторов на изучаемый отклик [157]. Для

анализа влияния содержания нанонаполнителей на предельную прочность высоконаполненных ПКМ на сжатие был использован однофакторный дисперсионный анализ (надстройка «Анализ данных» программы Microsoft Excel [158]), основанный на применении F-критерия Фишера. После установления значимости влияния содержания нанонаполнителей экспериментальные данные аппроксимировали функциями различного вида с использованием нелинейного метода наименьших квадратов, при этом для оценки качества описания экспериментальных данных выбранными функциями применяли коэффициент детерминации R^2 .

Для рецептур высоконаполненных ПКМ с оптимальными для предельной прочности на сжатие содержаниями нанонаполнителей изготавливали экспериментальные образцы для испытаний на прочность на растяжение при изгибе⁷ в виде призмы квадратного сечения (10×10×40 см) и на прочность сцепления с цементобетонной подложкой («комбинированные» образцы в виде куба с ребром 10 см). Испытания проводили через 28 сут отверждения при +20°C согласно требованиям ГОСТ 10180-2012 [96].

5.2.1 Изодиаметрические нанонаполнители

Анализ результатов исследования предельной прочности на сжатие высоконаполненных ПКМ, полученных в присутствии нанодисперсных порошков кремния, оксидов титана, алюминия и железа, карбидов кремния и бора (таблица 5.4), позволил констатировать [99], что в исследуемом интервале содержаний нанопорошков (от 0,025 до 0,5 мас.%⁸) значимое воздействие оказывают только нано-TiO₂ и нано-Al₂O₃.

⁷ По этому показателю предъявляются повышенные требования к материалам, предназначенным для восстановления автомобильных дорог и взлетно-посадочных полос аэродромов, работающих в условиях сложного напряженного состояния под воздействием повторяющихся динамических нагрузок.

⁸ Здесь и далее по тексту содержания нанонаполнителей в расчете на акриловой связующее.

Таблица 5.4 – Влияние содержания изодиаметрических нанонаполнителей C_n (мас.%) на предельную прочность высоконаполненных ПКМ на сжатие σ_∞ (МПа)

| C_n , мас.% | Предельная прочность высоконаполненных ПКМ на сжатие σ_∞ (МПа), полученных в присутствии | | | | | |
|---|--|---|---|---|---|---|
| | нано-TiO ₂ | нано-Al ₂ O ₃ | нано-Fe ₂ O ₃ | нано-Si | нано-SiC | нано-B ₄ C |
| 0 | 74,7 ± 4,4 | | | | | |
| 0,025 | 74,0 ± 7,1 | 83,7 ± 4,5 | 66,3 ± 6,9 | 74,4 ± 6,8 | 73,2 ± 6,7 | 74,6 ± 6,9 |
| 0,05 | 77,5 ± 4,3 | 82,4 ± 5,5 | 71,0 ± 6,6 | 79,3 ± 5,4 | 78,8 ± 5,2 | 74,3 ± 6,7 |
| 0,1 | 82,9 ± 7,0 | 76,0 ± 5,1 | 68,2 ± 4,1 | 78,3 ± 6,2 | 73,9 ± 4,5 | 80,7 ± 4,7 |
| 0,2 | 86,3 ± 5,9 | 74,2 ± 4,4 | 65,1 ± 5,6 | 80,7 ± 5,3 | 76,3 ± 6,5 | 78,2 ± 6,0 |
| 0,3 | 79,3 ± 6,8 | 74,1 ± 5,5 | 67,9 ± 6,9 | 83,2 ± 5,4 | 79,7 ± 6,3 | 75,7 ± 6,9 |
| 0,5 | 73,9 ± 5,8 | 74,9 ± 3,8 | 67,1 ± 7,0 | 76,4 ± 5,8 | 74,7 ± 5,6 | 74,8 ± 7,0 |
| Критерий Бартлетта ¹ | $\chi^2 = 8,09 < \chi^2(0,05;6) = 12,59$ | $\chi^2 = 4,76 < \chi^2(0,05;6) = 12,59$ | $\chi^2 = 10,10 < \chi^2(0,05;6) = 12,59$ | $\chi^2 = 5,13 < \chi^2(0,05;6) = 12,59$ | $\chi^2 = 6,83 < \chi^2(0,05;6) = 12,59$ | $\chi^2 = 5,40 < \chi^2(0,05;6) = 12,59$ |
| Критерий Фишера F ² | F = 2,80 > F_{0,05}(6;114) = 2,18 | F = 3,31 > F_{0,05}(6;119) = 2,18 | F = 1,15 < F _{0,05} (6;131) = 2,17 | F = 1,39 < F _{0,05} (6;125) = 2,17 | F = 0,87 < F _{0,05} (6;122) = 2,17 | F = 0,72 < F _{0,05} (6;116) = 2,18 |
| Примечания: | | | | | | |
| 1 – Проверка гипотезы об однородности дисперсий по критерию Бартлетта показала, что она не противоречит экспериментальным данным на уровне значимости 0,05: $\chi^2 < \chi^2(0,05;6) = 12,59$. | | | | | | |
| 2 – Полужирным шрифтом выделены результаты дисперсионного анализа (по методу Фишера), свидетельствующие о значимом влиянии содержания нанопорошков на σ_∞ . | | | | | | |

Для аппроксимации экспериментальных данных может быть использована следующая модель:

$$\sigma_{\infty} = {}^0\sigma_{\infty} + ({}^{\text{опт}}\sigma_{\infty} - {}^0\sigma_{\infty}) \cdot \exp\left(-\frac{\left([\text{C}_H]^n - [{}^{\text{опт}}\text{C}_H]^n\right)^2}{b}\right), \quad (5.1)$$

где ${}^0\sigma_{\infty}$ – предельная прочность на сжатие немодифицированного ПКМ, МПа;
 ${}^{\text{опт}}\sigma_{\infty}$ – максимальная прочность ПКМ на сжатие при оптимальном содержании нанонаполнителя, МПа;
 ${}^{\text{опт}}\text{C}_H$ – оптимальное содержание нанонаполнителя, мас.%;
 n и b – коэффициенты уравнения.

Или, соответственно:

$$\sigma_{\infty} = 74,1 + (87,1 - 74,1) \cdot \exp\left(-\frac{\left([\text{C}_{\text{нано-TiO}_2}]^{1/3} - [0,16]^{1/3}\right)^2}{0,018}\right), \quad (5.2)$$

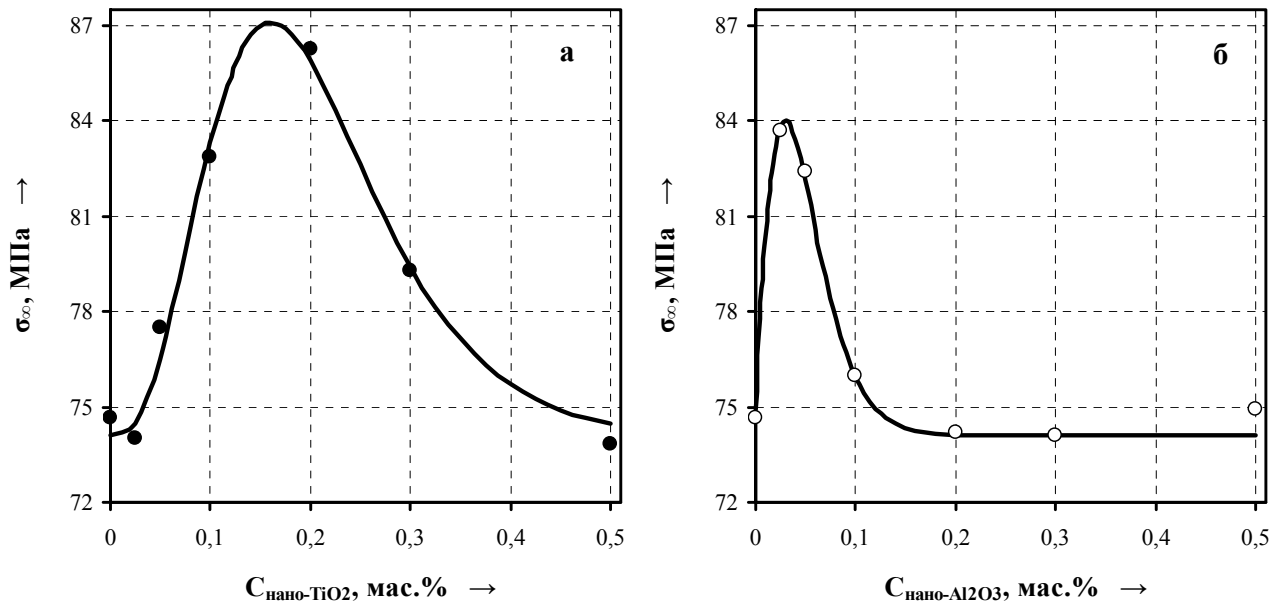
$$R^2 = 0,98 > R_{0,05}^2(3;3) = 0,90$$

$$\sigma_{\infty} = 74,1 + (84,0 - 74,1) \cdot \exp\left(-\frac{\left([\text{C}_{\text{нано-Al}_2\text{O}_3}]^{1/2} - [0,03]^{1/2}\right)^2}{0,012}\right), \quad (5.3)$$

$$R^2 = 0,99 > R_{0,05}^2(3;3) = 0,90$$

Согласно уравнениям (5.2) и (5.3) оптимальные содержания нанопорошков оксидов титана и алюминия составляют 0,16 и 0,03 мас.% (рисунок 5.16), соответственно, при этом прочность на сжатие высоконаполненных полимерных композитов увеличивается с 74,1 до 87,1 МПа (на 17,5%) и до 84,0 МПа (на 13,4%).

Вероятно, введение в состав высоконаполненных акриловых композитов наночастиц оксидов титана и алюминия приводит к изменению надмолекулярной структуры полимерного связующего (структурообразующее действие малых добавок в полимерных системах хорошо известно [159]) и, соответственно, физико-механических свойств ПКМ на его основе вследствие адсорбции макромолекул на поверхности наночастиц, обусловленной образованием



«●», «○» – экспериментальные данные, «—» расчет по уравнениям (5.2) и (5.3)
 Рисунок 5.16 – Влияние содержания nano-TiO₂ (а) и nano-Al₂O₃ (б) на предельную прочность на сжатие σ_{∞} (МПа) высоконаполненных ПКМ на основе ММА и МАК (7 мас.%)

водородных связей между сложноэфирными группами полиакрилатов и гидроксильными группами на поверхности nano-TiO₂ и nano-Al₂O₃, наличие которых было подтверждено данными ИК-спектроскопии. Макромолекулы при адсорбции на поверхности нанонаполнителей могут приобретать, вследствие высокой поверхностной энергии последних, более «вытянутые» конформации, «транслировать» их на близлежащие слои полимера в объеме и приводить, таким образом, к «формированию нового по структуре материала», обладающего более высокой плотностью и, соответственно, более высокими прочностными характеристиками [136].

Следует подчеркнуть, что это хорошо согласуется с результатами исследования влияния нанопорошков кремния, оксидов титана, алюминия и железа, карбидов кремния и бора на температуру стеклования T_c полиметилметакрилатной матрицы. В частности, введение наночастиц приводит к значительному повышению температуры стеклования, при этом наиболее сильное

влияние оказывают нано-TiO₂, нано-Al₂O₃, а также нано-Si (таблица 5.1), что также может быть связано с образованием водородных связей между сложноэфирными группами ПММА и гидроксильными группами поверхности таких наночастиц.

Превышение оптимальных содержаний нано-TiO₂ и нано-Al₂O₃ приводит к снижению σ_{∞} вплоть до значений, характерных для немодифицированных высоконаполненных полимерных композитов на основе акрилового связующего (~74 МПа). Это может быть связано с частичной агрегацией наночастиц, а также с ростом размеров агрегатов по мере увеличения содержания нанонаполнителей: хорошо известно, что такие агрегаты могут играть роль концентраторов напряжения, т.е. очагов появления микропор и микротрещин, определяющих первую стадию разрушения полимерных композитов [53, 83, 84, 160].

Введение в состав высоконаполненных ПКМ нанодисперсных порошков в количествах оптимальных для прочности на сжатие приводит к повышению прочности на растяжение при изгибе более чем на 20%: с 10,73 до 13,05 МПа (с 0,2 мас.% нано-TiO₂) и до 13,80 МПа (с 0,025 мас.% нано-Al₂O₃), при сохранении высокой скорости набора прочности (1-часовая прочность на сжатие не менее 60 МПа), а также высокой прочности сцепления с цементобетонной подложкой ($\geq 3,5$ МПа).

5.2.2 Одномерные нанонаполнители

При исследовании влияния содержаний углеродных нановолокон (УНВ-24), углеродных нанотрубок (УНТ-287 и УНТ-1250) и алюмосиликатных нанотрубок (АНТ-64) на предельную прочность ПКМ на сжатие нами было установлено следующее [100]. В то время как, УНВ-24 и АНТ-64 в исследованных диапазонах содержания этих наномодификаторов не влияют на σ_{∞} (таблица 5.5), то использование УНТ-287 и УНТ-1250 приводит к значимому понижению этого показателя (таблица 5.5).

Таблица 5.5 – Влияние содержания одномерных нанонаполнителей (C_n , мас.%) на предельную прочность высоконаполненных ПКМ на сжатие (σ_∞ , МПа)

| УНВ-24 | | УНТ-287 | | УНТ-1250 | | АНТ-64 | |
|--|-----------------------|---|-----------------------|--|-----------------------|---|-----------------------|
| C_n , мас.% | σ_∞ , МПа | C_n , мас.% | σ_∞ , МПа | C_n , мас.% | σ_∞ , МПа | C_n , мас.% | σ_∞ , МПа |
| 0 | 74,7 ± 4,4 | 0 | 74,7 ± 4,4 | 0 | 74,7 ± 4,4 | 0 | 74,7 ± 4,4 |
| 0,025 | 72,3 ± 6,1 | 0,025 | 72,2 ± 6,4 | 0,0025 | 73,0 ± 6,4 | 0,050 | 74,2 ± 6,7 |
| 0,05 | 73,6 ± 5,9 | 0,050 | 72,7 ± 4,6 | 0,0050 | 72,8 ± 6,8 | 0,10 | 75,2 ± 5,6 |
| 0,15 | 76,2 ± 6,7 | 0,075 | 73,7 ± 5,4 | 0,0075 | 74,5 ± 5,6 | 0,25 | 77,3 ± 5,5 |
| 0,30 | 74,4 ± 5,9 | 0,10 | 74,3 ± 3,1 | 0,010 | 73,2 ± 6,2 | 0,50 | 71,2 ± 7,7 |
| 0,40 | 78,1 ± 5,1 | 0,15 | 60,2 ± 6,2 | 0,015 | 64,6 ± 5,9 | 0,75 | 71,7 ± 7,4 |
| 0,50 | 75,6 ± 4,6 | | | 0,020 | 61,0 ± 6,4 | 1,00 | 72,9 ± 5,4 |
| | | | | 0,025 | 60,0 ± 4,3 | 1,50 | 73,6 ± 6,6 |
| | | | | 0,050 | 60,1 ± 6,3 | 2,00 | 73,5 ± 4,3 |
| $\chi^2 = 6,67 < \chi^2(0,05;6) = 12,59^1$ | | $\chi^2 = 10,73 < \chi^2(0,05;5) = 11,07$ | | $\chi^2 = 5,67 < \chi^2(0,05;8) = 15,51$ | | $\chi^2 = 13,88 < \chi^2(0,05;8) = 15,51$ | |
| $F = 0,44 < F_{0,05}(6;118) = 2,17$ | | $F = 5,47 > F_{0,05}(5;95) = 2,31^2$ | | $F = 5,72 > F_{0,05}(8;150) = 2,00$ | | $F = 0,39 < F_{0,05}(8;145) = 2,00$ | |
| Примечания: | | | | | | | |
| 1 – Проверка гипотезы об однородности дисперсий по критерию Бартлетта показала, что она не противоречит экспериментальным данным на уровне значимости 0,05. | | | | | | | |
| 2 – Полу жирным шрифтом выделены результаты дисперсионного анализа (по методу Фишера), свидетельствующие о значимом влиянии содержания нанонаполнителей на σ_∞ . | | | | | | | |

Для аппроксимации экспериментальных данных может быть использована следующая аналитическая модель:

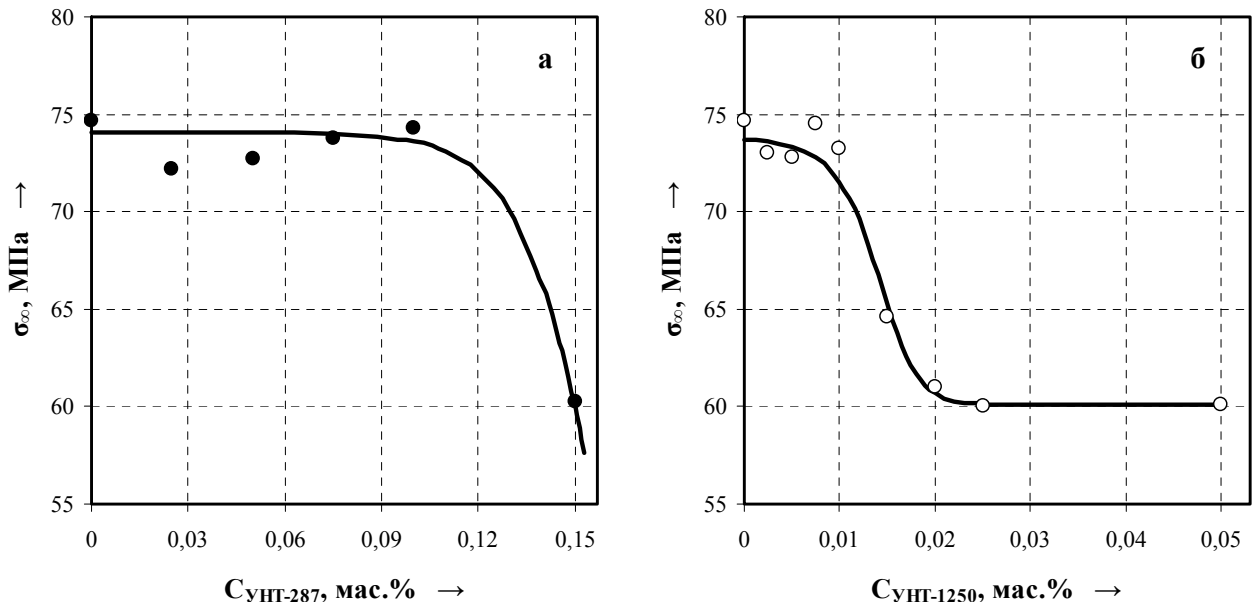
$$\sigma_{\infty} = {}^0\sigma_{\infty} + \frac{\min \sigma_{\infty} - {}^0\sigma_{\infty}}{1 + b_1 \cdot \exp(-b_2 \cdot [C(H)]^n)}, \quad (5.4)$$

где ${}^0\sigma_{\infty}$ – предельная прочность на сжатие немодифицированного ПКМ, МПа;
 C_H – содержание нанонаполнителя, мас.%;
 $\min \sigma_{\infty}$ – минимальное значение предельной прочности ПКМ при $C_H \rightarrow 0,5$ мас.% (верхняя граница исследуемого диапазона содержаний углеродных нанонаполнителей), МПа;
 b_1, b_2 и n – коэффициенты уравнения.

Или, соответственно (рисунок 5.17):

$$\sigma_{\infty} = 74,1 + \frac{-74,1}{1 + 3,46 \cdot 10^6 \cdot \exp(-56,44 \cdot C_{\text{УНТ-287}}^{0,75})}, \quad R^2 = 0,92 > R_{0,05}^2(2;3) = 0,86 \quad (5.5)$$

$$\sigma_{\infty} = 74,1 + \frac{60,1 - 74,1}{1 + 31,80 \exp(-6,22 \cdot 10^3 \cdot C_{\text{УНТ-1250}}^{1,75})}, \quad R^2 = 0,89 > R_{0,05}^2(3;5) = 0,76 \quad (5.6)$$



«●», «○» – экспериментальные данные, «—» расчет по уравнениям (5.5) и (5.6)

Рисунок 5.17 – Зависимость предельной прочности ПКМ на сжатие σ_{∞} (МПа) от содержания УНТ-287 (а) и УНТ-1250 (б)

Понижение прочности по мере увеличения содержания УНТ может быть связано с их ингибирующим влиянием на радикальную полимеризацию ММА: несмотря на то, что увеличение содержания компонентов иницирующей системы в реакционной системе позволило расширить диапазон содержания этих нанонаполнителей (например, для УНТ-1250 в 5 раз – с 0,01 до 0,05 мас.%), по мере повышения их количества увеличивается и время потери текучести (начала схватывания) ПКМ (с 22 до 30-43 мин) и при превышении некоторого критического содержания УНТ композиты не отверждаются.

Введение в состав высоконаполненных ПКМ 0,1 мас.% УНТ-287 и 0,01 мас.% УНТ-1250 (т.е. в количествах, при которых еще отсутствует отрицательное влияние на σ_{∞} (рисунок 5.17)) позволяет повысить прочность на растяжение при изгибе с 10,73 до 13,63 МПа (на 27%) и до 14,48 МПа (на 35%), соответственно. Прочность сцепления с цементобетонной подложкой составляет 3,5–3,6 МПа. Немаловажно, что использование указанных количеств УНТ не оказывает существенного отрицательного влияния на процесс отверждения: время потери текучести ~ 25 мин, 1-часовая прочность на сжатие ~50–55 МПа.

5.2.3 Двумерные нанонаполнители

Представленные в таблице 5.6 результаты дисперсионного анализа данных по предельной прочности на сжатие ПКМ, полученных в присутствии углеродных (графеновых) частиц УНЧ, природного и органомодифицированного монтмориллонитов ММТ-1Н1 и ММТ-1О1 свидетельствуют, что значимое влияние оказывают УНЧ и ММТ-1О1.

По мере повышения содержания УНЧ σ_{∞} проходя через максимум (91,5 МПа при ~0,025 мас.% УНЧ) понижается до значений, характерных для немодифицированных ПКМ (~70 МПа).

Таблица 5.6 – Влияние содержания двумерных нанонаполнителей C_n (мас.%) на предельную прочность на сжатие σ_{∞} (МПа) высоконаполненных ПКМ

| УНЧ | | ММТ-1Н1 | | ММТ-1О1 | |
|--|-------------------------|---|-------------------------|--|-------------------------|
| C_n , мас.% | σ_{∞} , МПа | C_n , мас.% | σ_{∞} , МПа | C_n , мас.% | σ_{∞} , МПа |
| 0 | 74,7 ± 4,4 | 0 | 74,7 ± 4,4 | 0 | 74,7 ± 4,4 |
| 0,0025 | 75,1 ± 5,7 | 0,5 | 70,2 ± 6,3 | 0,5 | 66,0 ± 5,9 |
| 0,0050 | 76,2 ± 5,7 | 1,0 | 79,0 ± 6,7 | 1,0 | 61,7 ± 6,1 |
| 0,0075 | 74,5 ± 4,5 | 2,0 | 75,2 ± 7,5 | 2,0 | 59,4 ± 6,2 |
| 0,010 | 76,2 ± 6,0 | 3,0 | 69,4 ± 7,4 | 3,0 | 56,1 ± 5,2 |
| 0,015 | 76,5 ± 4,8 | 4,0 | 72,1 ± 6,1 | 4,0 | 50,0 ± 4,6 |
| 0,020 | 80,8 ± 6,4 | 5,0 | 70,8 ± 8,2 | 5,0 | 53,2 ± 6,1 |
| 0,025 | 91,5 ± 4,5 | 7,5 | 73,7 ± 4,5 | 7,5 | 47,2 ± 6,6 |
| 0,030 | 70,7 ± 6,8 | | | | |
| $\chi^2 = 6,64 < \chi^2(0,05;8) = 15,51^1$ | | $\chi^2 = 13,61 < \chi^2(0,05;7) = 14,07$ | | $\chi^2 = 6,31 < \chi^2(0,05;7) = 14,07$ | |
| F = 5,61 > F_{0,05}(8;151) = 2,00² | | F = 1,38 < F _{0,05} (7;142) = 2,07 | | F = 10,89 > F_{0,05}(7;139) = 2,08 | |
| Примечания: | | | | | |
| 1 – Проверка гипотезы об однородности дисперсий по критерию Бартлетта показала, что она не противоречит экспериментальным данным на уровне значимости 0,05. | | | | | |
| 2 – Полу жирным шрифтом выделены результаты дисперсионного анализа (по методу Фишера), свидетельствующие о значимом влиянии содержания нанонаполнителей на σ_{∞} . | | | | | |

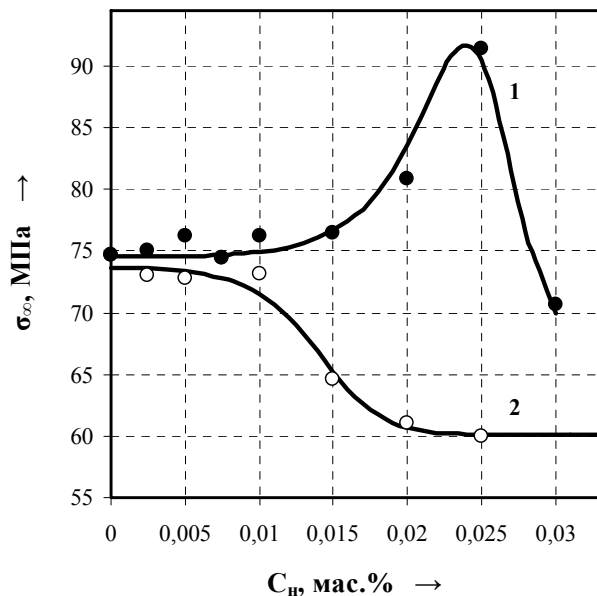
Для описания экспериментальных данных была использована следующая модель:

$$\sigma_{\infty} = 74,1 + (91,7 - 74,1) \cdot \exp\left(-\frac{([C_{\text{УНЧ}}]^2 - [0,024]^2)^2}{2,87 \cdot 10^{-8}}\right), \quad (5.7)$$

$$R^2 = 0,83 > R_{0,05}^2(3;5) = 0,76$$

Ингибирование радикальной полимеризации, которое, вероятно, и вызывает понижение σ_{∞} при содержаниях УНЧ более 0,025 мас.%, приводит и к увеличению времени текучести (с 22 до 30 мин), при этом при $C_{\text{УНЧ}} \geq 0,5$ мас.% композиты не отверждаются. Использование УНЧ в оптимальных для предельной прочности на сжатие количествах (0,025 мас.%) приводит к повышению прочности на растяжение при изгибе с 10,73 до 13,61 МПа (~ 27%) при сохранении приемлемой скорости набора прочности (1-часовая прочность на сжатие ~ 55 МПа).

Следует отметить различное влияние на предельную прочность ПКМ на сжатие УНЧ ($S_{\text{н}}=1670 \text{ м}^2/\text{г}$) и углеродных нанотрубок с относительно близкими значениями удельной поверхности ($S_{\text{н}}=1250 \text{ м}^2/\text{г}$) – УНТ-1250 (рисунок 5.18).



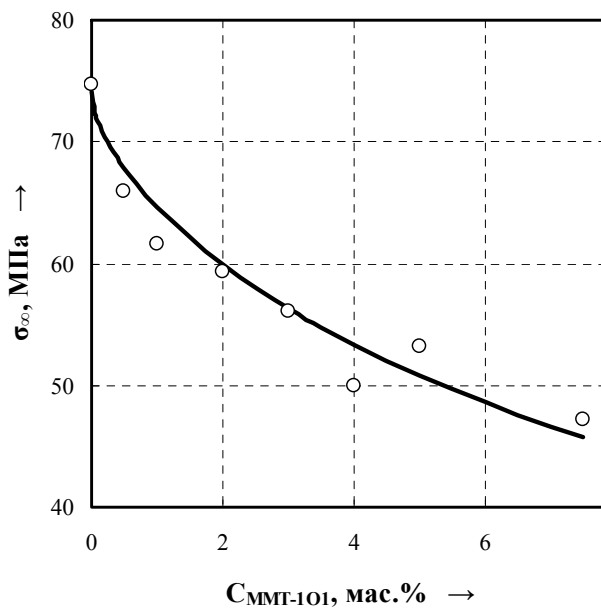
1, «●» – УНЧ; 2, «○» – УНТ-1250; «—» расчет по уравнениям (5.6) и (5.7), соответственно

Рисунок 5.18 – Влияние содержания $C_{\text{н}}$ (мас.%) углеродных нанонаполнителей на предельную прочность на сжатие σ_{∞} (МПа) высоконаполненных ПКМ

Вероятно, это может быть связано [100] с неодинаковым характером взаимодействия между полимерной матрицей и нанонаполнителями, в том числе и из-за отличий в составе функциональных групп на их поверхностях (наличие гидроксильных и карбонильных групп на поверхности УНЧ подтверждено данными ИК-Фурье-спектроскопии).

Как видно из таблицы 5.6 немодифицированный природный монтмориллонит ММТ-1Н1 не влияет на предельную прочность на сжатие высоконаполненных ПКМ, в то время как повышение содержания органоимодифицированного ММТ-1О1 приводит к плавному понижению σ_{∞} более чем на 35% (с 74,7 до 46 МПа). Для аппроксимации экспериментальных данных (рисунок 5.19) использована следующая модель:

$$\sigma_{\infty} = 74,1 + \frac{-74,1}{1 + 57,90 \cdot \exp(-2,36 \cdot [C_{\text{ММТ-1Н1}}]^{0,2})}, R^2 = 0,96 > R_{0,05}^2(2; 5) = 0,70 \quad (5.8)$$



○ – экспериментальные данные, «—» расчет по уравнению (5.8)

Рисунок 5.19 – Зависимость предельной прочности ПКМ на сжатие σ_{∞} (МПа) от содержания органоимодифицированного монтмориллонита $C_{\text{ММТ-1Н1}}$ (мас.%)

Как известно, кристаллическая структура монтмориллонита состоит [39] из двух кремнийкислородных тетраэдрических и одной алюмокислородно-гидроксильной октаэдрической сетки. Тетраэдрический и октаэдрический слои сочленены таким образом (рисунок 5.20), что вершины тетраэдров каждой кремнийкислородной сетки совместно с вершинами ОН-групп октаэдрической прослойки образуют общий слой. Алюмокислородная сетка находится между двумя кремнийкислородными слоями. В результате на поверхности монтмориллонита располагаются атомы кислорода, и их взаимное отталкивание обуславливает непрочное сочленение слоев. Для ММТ характерны замещения кремния алюминием в тетраэдрическом слое и алюминия магнием, железом и другими катионами в октаэдрических позициях, при этом заряды, возникающие при нестехиометрических замещениях, компенсируются обменными катионами [39].

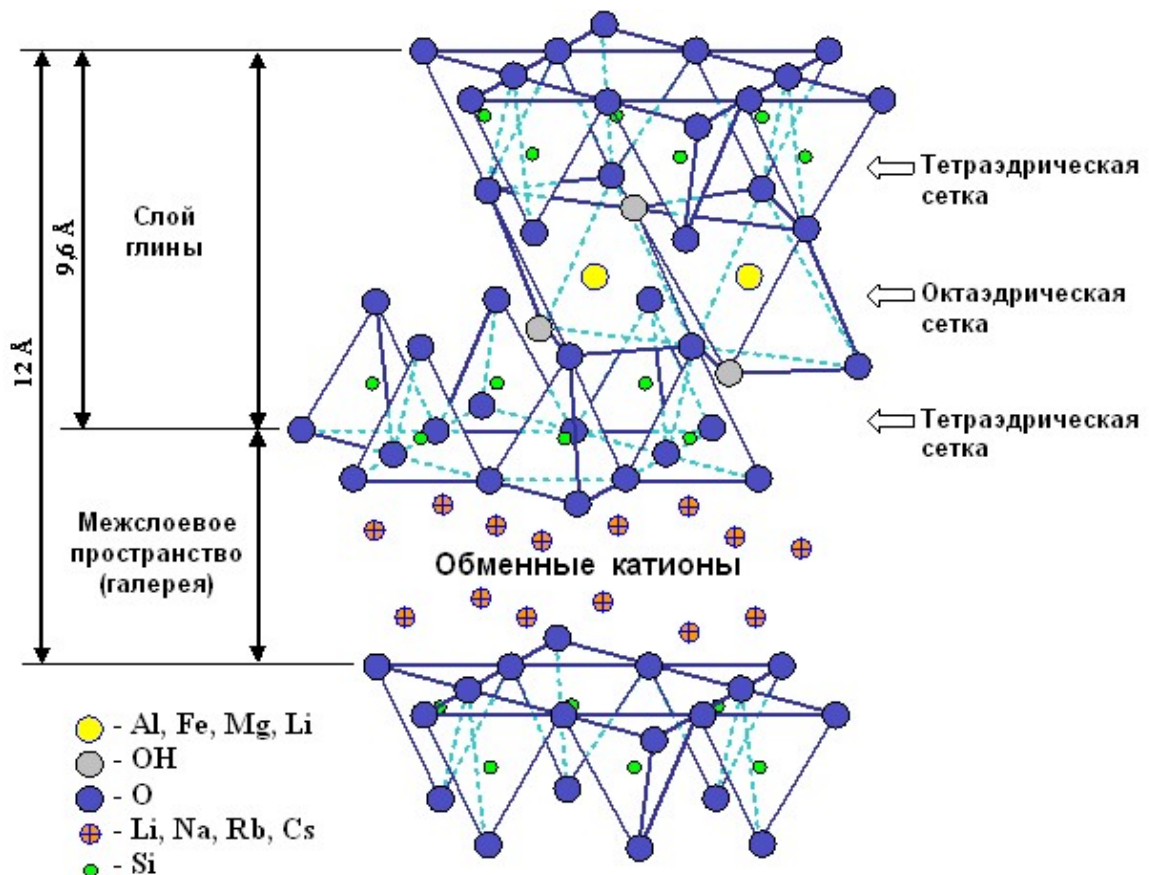


Рисунок 5.20 – Структура монтмориллонита

Очевидно, что наличие на поверхности монтмориллонита ОН-групп, протонных и апротонных кислотных центров⁹ может оказывать существенное влияние на отверждение высоконаполненных ПКМ на основе акриловых связующих в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы ПБ - ДМА, изменяя скорость и механизм реакций распада инициатора, элементарных стадий радикальной полимеризации.

В частности, как отмечено выше, апротонные кислотные центры на поверхности монтмориллонита способны к специфической адсорбции инициатора, могут образовывать комплексы с иницирующими полимеризацию радикалами, а также вызывать нерадикальный распад инициатора, в результате которого образуются продукты, неспособные иницировать радикальную полимеризацию [39, 151, 152]. Все это обуславливает снижение концентрации иницирующих радикалов в реакционной смеси (а также эффективности инициирования), что, в свою очередь, может привести к снижению конверсии мономера, образованию более высокомолекулярных продуктов (из-за снижения вероятности протекания реакций обрыва цепи) и пр. При этом ингибирующее влияние ММТ уменьшается при блокировке этих центров, например, полифосфатами [151].

Здесь следует отметить, что количество апротонных кислотных центров в значительной мере зависит от степени гидратации поверхности слоистых силикатов. На полностью дегидратированной поверхности эти кислотные центры будут преобладать, однако при адсорбции уже незначительных количеств воды будет происходить их превращение в протонные (бренстедовские) кислотные центры [39].

Гидрофильный природный монтмориллонит ММТ-1Н1 может содержать 8-10 мас.% воды, которая блокирует адсорбционные и каталитически активные центры на поверхности ММТ [39], что, вероятно, и является причиной снижения

⁹ В общем случае кислотность поверхности слоистых силикатов может зависеть от природы обменных катионов, водорода поверхностных ОН-групп, алюминия, находящегося на гранях кристаллов, а также от других дефектов структуры минералов [39].

ингибирующего влияния этого монтмориллонита на радикальную полимеризацию акриловых мономеров по сравнению с органомодифицированным ММТ-1О1 (содержание воды от 0 до 4 мас.%), поверхность которого «гидрофобизирована», и, соответственно, отсутствия отрицательного воздействия на σ_{∞} .

Это хорошо согласуется и с ранее представленными данными по конверсии ММА при радикальной полимеризации в массе (таблица 5.3): если ММТ-1Н1 практически не влияет на конверсию ММА (87–89%), то повышение содержания ММТ-1О1 с 0,5 до 7,5 мас.% приводит к ее понижению с 89 до 84%.

Следует отметить, что ингибирующее влияние органомодифицированного ММТ-1О1 в еще большей степени выражено для высоконаполненных ПКМ на основе немодифицированного метилметакрилатного связующего. Так при исследовании влияния этого нанонаполнителя на набор прочности ПКМ на основе ММА при +25°C нами было показано [161], что, например, при использовании 3 мас.% ПБ и соответствующего количества ДМА, введение 1 мас.%¹⁰ ММТ-1О1 приводит к понижению предельной прочности на сжатие на ~35% (с 85,2 до 53,8 МПа), добавка 3 и 5 мас.% – на ~40% (до 48,9 МПа) и на 50% (до 41,5 МПа), соответственно. В то время как для ПКМ на основе акрилового связующего (см. таблицу 5.6) использование 1, 3 и 5 мас.% ММТ-1О1 приводит к понижению σ_{∞} на 17, 25 и 29%, соответственно.

Введение в состав ПКМ на основе ММА органомодифицированного монтмориллонита приводит не только к понижению величины σ_{∞} , но и к существенному увеличению времени достижения минимальной эксплуатационной (40 МПа) и предельной прочностей на сжатие (показатели T_{40} и T_{∞} , соответственно)¹¹. Так при использовании только 1 мас.% ММТ-1О1 T_{∞} повышается с 9 до 14 ч, а в присутствии 3 и 5 мас.% ММТ-1О1 этот показатель уже составляет 17 и 43 ч, соответственно [161]. При этом если использование 1 мас.% ММТ-1О1 практически не влияет на время достижения минимальной

¹⁰ Что соответствует 0,1 мас.% в расчете на композит.

¹¹ Интересно отметить, что время потери текучести при этом понижается с 85 до 65–75 мин, вероятно, из-за увеличения вязкости реакционной смеси в присутствии ММТ-1О1.

эксплуатационной прочности (87-89 мин), то введение 3 мас.% увеличивает T_{40} в 1,3 раза (до 120 мин), а 5 мас.% – в 5 раз (до 7,5 ч).

В тоже время необходимо отметить, что использование ММТ-1О1 позволяет повысить удельную ударную вязкость высоконаполненных ПКМ на основе ММА [161]: при этом наибольший эффект выявлен при использовании 1 мас.% ММТ-1О1: повышение на ~30% (с 0,20 до 0,25-0,26 Дж/см²).

Прочность на растяжение при изгибе и прочность сцепления с цементобетонной подложкой ПКМ на основе акрилового связующего, полученных в присутствии 1 мас.% ММТ-1О1 составляет 13,70 МПа (увеличение на ~28%) и 3,5 МПа, соответственно.

Таким образом, установлены оптимальные содержания нанонаполнителей для повышения предельной прочности ПКМ на сжатие и на растяжение при изгибе. Наиболее эффективным является использование 0,2 мас.% нанопорошка оксида титана (рост σ_{∞} на 15%), 0,025 мас.% графеновых частиц (рост σ_{∞} на 22%) и 0,01 мас.% углеродных нанотрубок с удельной поверхностью 1250 м²/г (увеличение прочности на растяжение при изгибе на 35%). Прочность сцепления высоконаполненных ПКМ на основе акрилового связующего с цементобетонной подложкой не зависит от типа и содержания изученных нанонаполнителей и составляет 3,5-3,6 МПа.

5.3 Влияние нанонаполнителей на тепло- и термостойкость

высоконаполненных полимерных композиционных материалов на основе акрилового связующего

Тепло- и термостойкость являются одними из основных эксплуатационных показателей, в том числе и для конструкционных ремонтных композитов, и особенно актуальными они становятся для материалов, используемых при восстановлении верхнего слоя покрытий аэропортов [9, 162]. Поскольку под влиянием высокотемпературных и высокоскоростных потоков, исходящих из

сопла двигателей (например, при наземной работе двигателей ИЛ-86 и ИЛ-96-300 на полной мощности температура и скорость газа на срезе сопла составляют в среднем 260–300°C и 308–444 м/с [162]) материал верхнего слоя покрытий аэропортов не только изменяет свои физико-механические свойства, но и подвергается эрозии¹² [9, 163].

В наибольшей степени воздействие высокотемпературных газовых струй наблюдается на покрытиях мест стоянок и площадок для опробования работы двигателей, а также на концевых участках взлетно-посадочных полос (ВПП) [9] (согласно требованиям пункта 7.1.7 [30] устойчивыми к воздействию газоздушных струй от авиадвигателей следует предусматривать покрытия на обочинах ВПП, рулежных дорожек, мест стоянок, перронов, укрепляемых участках, примыкающих к торцам ВПП, и покрытия концевых полос торможения).

Были исследованы прочностные свойства высоконаполненных ПКМ на основе акрилового связующего в диапазоне температур от минус 25 до +90°C. Прочность на сжатие σ_{∞} (МПа) определяли на образцах в виде куба с длиной ребра 10 см; прочность на растяжение при изгибе R_{tb} (МПа) – на образцах в виде призмы квадратного сечения 4×4×16 см¹³. Для каждой из выбранных температур (минус 25, +25, +50, +60 и +90°C) испытывали по 3 образца. Для равномерного прогрева (охлаждения) образцы выдерживали при заданной температуре 4 часа.

¹² Так, например, при воздействии таких газовых струй на асфальтобетонное покрытие происходит оплавление отдельных участков с последующим выдуванием каменных заполнителей, что приводит к усиленному разрушению этих участков в дальнейшем (процесс разрушения интенсифицируется при повышении трещиноватости покрытий).

В свою очередь, при часто повторяющемся нагреве (достигающем 200°C) и последующем охлаждении цементобетонных покрытий в поверхностных слоях возникают значительные температурные напряжения, которые в итоге приводят к их разрушению (шелушению) [163].

¹³ Из-за отсутствия в ГОСТ 10180-2012 [96] данных по величине масштабного коэффициента δ для образцов размером 4×4×16 см при этих сравнительных испытаниях была вычислена «эффективная» прочность на растяжение при изгибе ${}^{\Phi}R_{tb}$ (при $\delta = 1$).

Понижение температуры от +25 до минус 25°C (рисунок 5.20) приводит с одной стороны к повышению предельной прочности на сжатие на ~13% (с 74,3 до 84,3 МПа), а с другой стороны к понижению на ~16% (с 19,9 до 16,6 МПа) прочности на растяжение при изгибе из-за повышения хрупкости полимерной матрицы. С ростом температуры от +25 до +90°C прочностные показатели высоконаполненных ПКМ на основе акрилового связующего закономерно понижаются (рисунок 5.20) и наиболее сильно это выражено для предельной прочности на сжатие, которая уменьшается с 74,3 до 44,2 МПа (~40%), в то время как ${}^{\text{эф}}R_{\text{тб}}$ падает с 19,9 до 16,4 МПа (~17%).

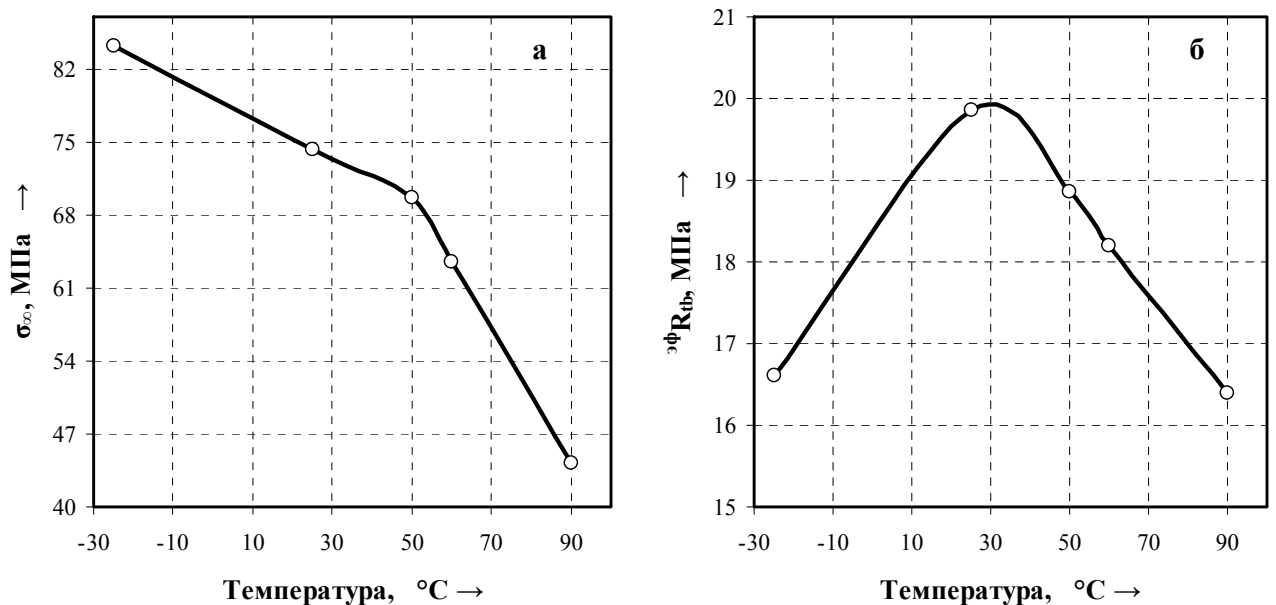


Рисунок 5.20 – Влияние температуры (°C) на предельную прочность на сжатие σ_{∞} (МПа) и прочности на растяжение при изгибе ${}^{\text{эф}}R_{\text{тб}}$ (МПа) высоконаполненных ПКМ на основе ММА и МАК (7 мас.%)

Использование в составе высоконаполненных ПКМ на основе акриловых связующих наиболее перспективных нанонаполнителей – нанопорошка оксида титана и графеновых частиц – не оказывает влияния на предельную прочность на сжатие при +90°C: 45,7 (нано- TiO_2) и 42,4 МПа (УНЧ). Однако в тоже время следует отметить, что даже при +90°C прочность на сжатие высоконаполненных ПКМ соответствует требованиям СП 121.13330.2012 «Аэродромы. Актуализированная версия СНиП 32-03-96» [30] (не ниже 40 МПа).

Было изучено влияние содержания вышеуказанных нанонаполнителей на такой показатель, характеризующий теплостойкость высоконаполненных ПКМ, как температура стеклования T_c ($^{\circ}\text{C}$) полимерной матрицы (использовались насцентные, не подвергавшиеся растворению или размягчению образцы). Данные представленные в таблице 5.7, показывают, что использование как нанопорошка оксида титана, так и графеновых частиц приводит к повышению T_c , однако это выражено не так сильно, как в случае ненаполненных полимеров.

Таблица 5.7 – Границы α -перехода и температуры стеклования T_c ($^{\circ}\text{C}$) высоконаполненных ПКМ на основе акрилового связующего

| Нанонаполнитель | Содержание нанонаполнителя, мас. % | Границы α -перехода, $^{\circ}\text{C}$ | | T_c , $^{\circ}\text{C}$ |
|-----------------------|------------------------------------|--|---------|----------------------------|
| | | нижняя | верхняя | |
| нет | – | 107 | 123 | 116 |
| нано-TiO ₂ | 0,025 | 108 | 120 | 114 |
| | 0,05 | 108 | 123 | 115 |
| | 0,1 | 109 | 125 | 118 |
| | 0,2 | 110 | 126 | 119 |
| | 0,3 | 110 | 127 | 117 |
| | 0,5 | 107 | 125 | 116 |
| УНЧ | 0,0025 | 112 | 126 | 119 |
| | 0,005 | 112 | 126 | 119 |
| | 0,0075 | 112 | 127 | 120 |
| | 0,01 | 113 | 127 | 121 |
| | 0,015 | 113 | 130 | 122 |
| | 0,02 | 113 | 130 | 123 |
| | 0,025 | 113 | 128 | 123 |
| | 0,03 | 113 | 127 | 121 |

Так, для высоконаполненных ПКМ, полученных в присутствии нано-TiO₂, T_c увеличивается всего лишь на 3°C (для ненаполненных полимеров – на $\sim 20^{\circ}\text{C}$ (таблица 5.1)), а при использовании УНЧ – на 7°C (для ненаполненных полимеров – на $\sim 25^{\circ}\text{C}$ (таблица 5.3)). В обоих случаях наибольшие величины температуры стеклования наблюдаются при использовании оптимальных для получения максимально прочных ПКМ количеств нанонаполнителей. Симбатно температуре стеклования изменяется и температура верхней границы α -перехода полимерной

матрицы высоконаполненных ПКМ: по мере повышения C_n (до 0,3 мас.% для нано-TiO₂ и до 0,02 мас.% для УНЧ) увеличивается и этот показатель что может свидетельствовать о появлении более теплостойких релаксантов; дальнейшее увеличение содержаний нано-TiO₂ и УНЧ приводит к понижению температуры верхней границы α -перехода.

Таким образом, использование нанопорошка оксида титана и графеновых частиц не оказывает значительного влияния на температуру стеклования полимерной матрицы высоконаполненных ПКМ (увеличение на 3 и 7°C соответственно). Немаловажно, что вплоть до +90°C прочность разработанных ПКМ на сжатие более 40 МПа.

Термостойкость полимеров и полимерных материалов определяет их химическую устойчивость при нагревании. В общем случае при термической (в вакууме или в инертной атмосфере) деструкции ПММА, которая протекает по механизму радикальных неразветвленных цепных реакций, основным процессом является деполимеризация с образованием метилметакрилата (до 99%) [164]. При этом выделяют три стадии:

- 165-195°C: деполимеризация, инициированная дефектами основной цепи типа «голова-к-голове» [165-167], которые возникают в процессе полимеризации ММА в результате обрывов цепей путем рекомбинации макрорадикалов [167];
- 270–300°C: деполимеризация, вызываемая ненасыщенными группами на концах цепей [165-167], образовавшимися в результате обрывов цепей путем диспропорционирования при полимеризации ММА [167];
- 360–420°C: разрушение стабильных связей звеньев основной цепи, соединенных «голова-к-хвосту» [165-167].

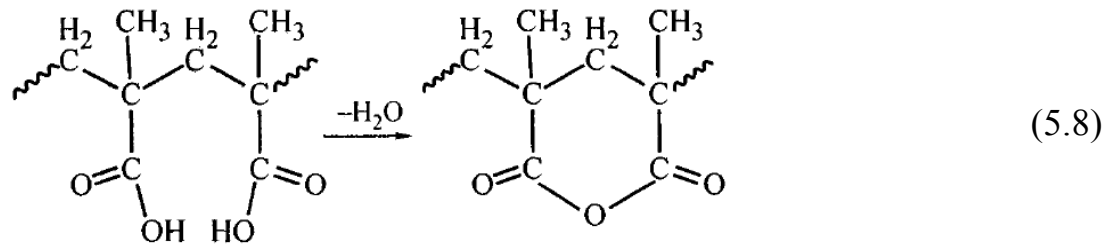
Следует отметить, что влияние кислорода воздуха при термоокислительной деструкции свободнорадикального ПММА не однозначно: с одной стороны, он усиливает деструкцию в области высоких температур, а, с другой стороны, увеличивает стабильность при низких температурах [165, 167]. При этом согласно данным [167], в области температур 165-195°C деполимеризация не наблюдается

из-за ингибирующего действия образующихся продуктов окисления макрорадикалов, а термодеструкция во втором диапазоне «стабилизируется».

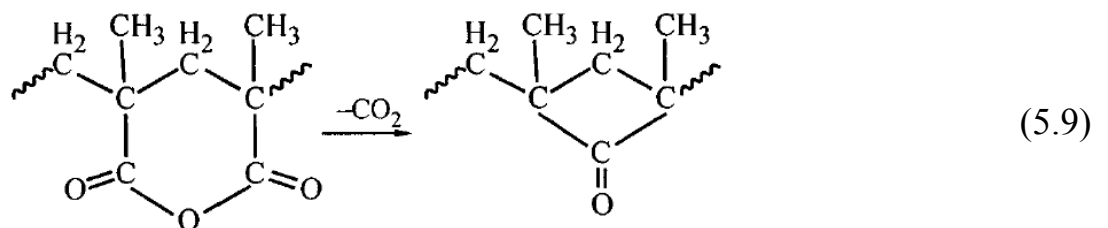
Известны следующие основные направления повышения термостабильности полиметакрилатов: снижение содержания в полимере ненасыщенных концевых групп, ответственных за начало процесса деполимеризации; введение в состав звеньев, препятствующих протеканию реакций деполимеризации, а также введение в сополимер на стадии полимеризации термостабилизаторов, антиоксидантов и т.п. [168].

Как правило, термостойкость сополимеров занимает промежуточное положение между термостойкостью соответствующих гомополимеров, однако в ряде случаев отмечается значительное повышение термостойкости, что проявляется в изменении, как температуры начала разложения, так и температурной области интенсивной потери массы [169].

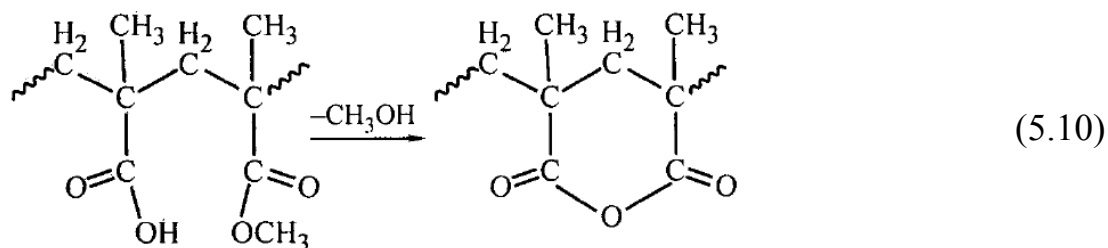
Согласно данным [166] при переходе от ПММА к полиметакриловой кислоте механизм термодеструкции изменяется от деполимеризации к внутримолекулярной циклодегидратации за счет отщепления воды от соседних карбоксильных групп (5.8):



и последующего частичного декарбоксилирования ангидридных циклов (5.9) (образующийся полиангидрид термически устойчив и не разрушается вплоть до 350-370°C):



При термодеструкции сополимеров MMA с МАК, как и при деструкции полиметакриловой кислоты, в отличие от деструкции гомополимера MMA, также образуются ангидридные циклы, что и приводит к повышению термостойкости сополимеров по сравнению с ПММА [166]. При этом согласно данным [166] образование ангидридных циклов, наблюдающееся при температурах выше 160°C, происходит как по реакции (5.8), так и по реакции (5.10):



Общеизвестно, что использование наноразмерных нанонаполнителей, выполняющих роль структурообразующих элементов, приводит к изменению не только надмолекулярной структуры формирующейся полимерной матрицы, но и свойств чувствительных к структуре цепей¹⁴ [169], при этом направление этого влияния не всегда однозначно.

Так, например, результаты многочисленных исследований, посвященных изучению термической и термоокислительной деструкции ПММА в присутствии фуллерена C₆₀, позволяют сделать вывод, что этот углеродный нанобъект играет роль ингибитора деструкции в области как низких, так и высоких температур [например, 165, 167]. Однако, в тоже время, данные работы [171] указывают на присутствие в макромолекулах ослабленных С–С-связей, вызванных наличием в полиметилметакрилатной матрице молекул фуллерена, что приводит к низкотемпературной деполимеризации ПММА. Возможность образования ослабленных, уменьшающих термостойкость β-связей С–С¹⁵ в результате

¹⁴ К таким свойствам относится и температура стеклования полимерной матрицы, которая для полиметилметакрилата в общем случае может принимать значения от 45°C (изотактический ПММА) до 115°C (синдиотактический ПММА) [170].

¹⁵ Энергия разрыва таких β-связей С–С на ~ 40 кДж/моль меньше, чем у С–С-связей основной цепи (260-270 кДж/моль) [169].

перераспределения электронной плотности в макроцепи также отмечается и для систем с ковалентной связью фуллерен-полимер [169].

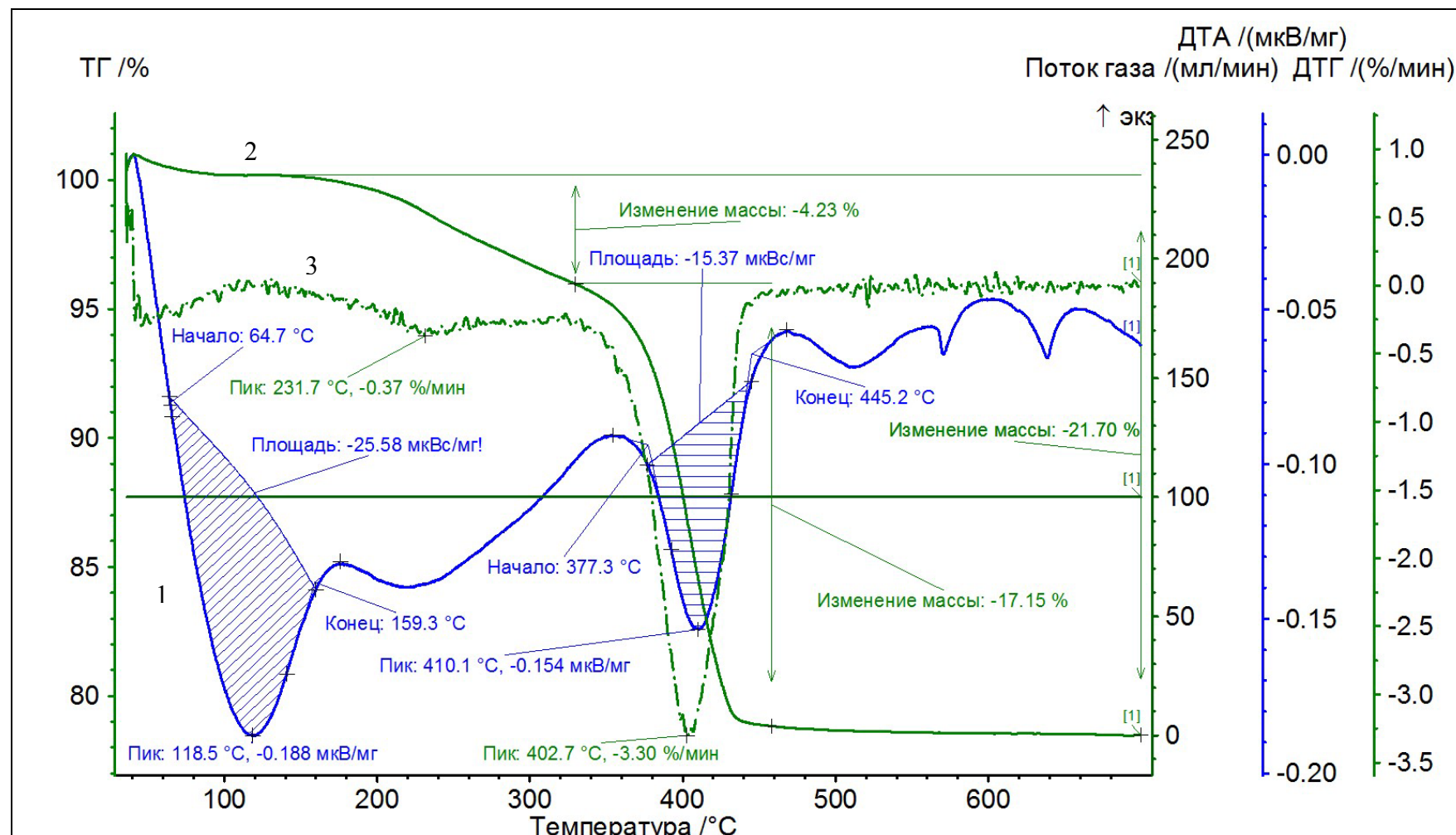
Был выполнен синхронный термический анализ «контрольного» и полученных в присутствии нано-TiO₂ и УНЧ образцов высоконаполненных ПКМ на основе акрилового связующего. Сопоставление результатов исследований, представленных на рисунках 5.21-5.23, с данными работ [166, 172] позволяют сделать следующие выводы.

При температурах 50–160°C (первые эндотермические пики на кривых ДТА) протекают процессы, связанные с выделением воды, адсорбированной гидрофильными звеньями МАК в его сополимере с ММА, и остаточных мономеров¹⁶, сопровождающимся незначительными потерями массы (не более 1 мас.%), а также расстекловыванием полимерной матрицы. Следует отметить, что в присутствии УНЧ максимум эндотермического пика смещается в низкотемпературную область более чем на 10°C: с 118,5°C для контрольного образца (рисунок 5.21) до 106,6°C, в то время как при использовании нано-TiO₂ максимум эндотермического пика наблюдается при 120,7°C.

В области температур 180–350°C протекают полимераналогичные превращения сополимерной матрицы на основе ММА с МАК по реакциям (5.8)-(5.10) с выделением воды, метанола и диоксида углерода (потери массы не более 5 мас.%).

При температурах 370-450°C (третьи эндотермические пики на кривых ДТА) происходит интенсивное термическое разрушение основных макромолекулярных цепей, сопровождающееся значительными (более 10 мас.%) потерями массы. При этом, судя по кривым ДТГ, максимальная скорость разложения для «контрольного» образца достигается при 402,7°C, для высоконаполненного ПКМ с нано-TiO₂ при 404,4°C, а с УНЧ при 402,9°C.

¹⁶ При полимеризации при низких (ниже температуры стеклования образующегося полимера) температурах происходит диффузионное торможение реакции и, в конечном счете, практически полная остановка процесса из-за застекловывания реакционной системы [48, 121, 122, 143].



1 – ДТА; 2 – ТГ; 3 – ДТГ

Рисунок 5.21 – Результаты синхронного термического анализа «контрольного» образца высоконаполненных ПКМ на основе ММА и МАК (7 мас.%)

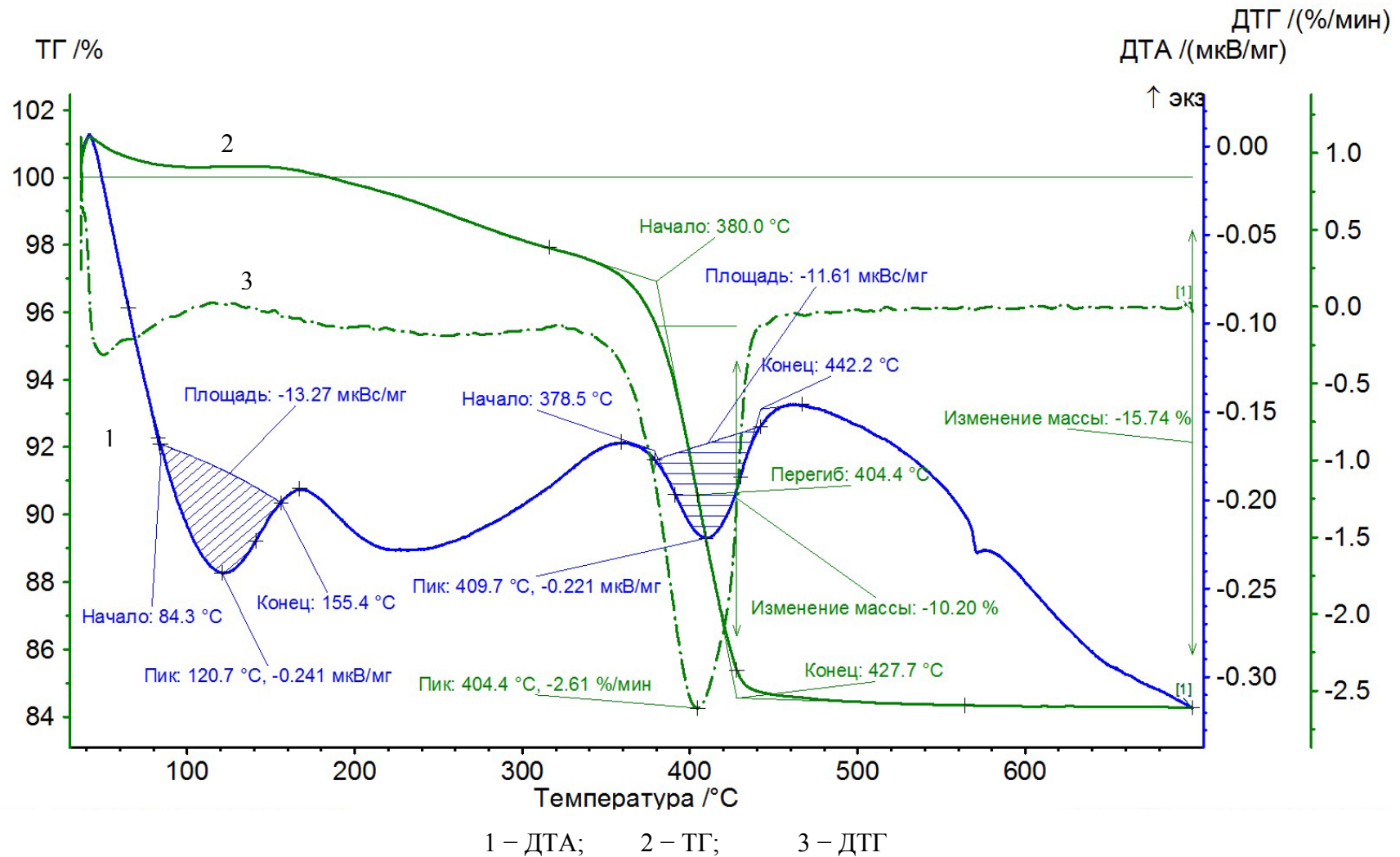


Рисунок 5.22 – Результаты синхронного термического анализа высоконаполненного ПКМ, полученного в присутствии нанопорошка оксида титана

Здесь следует отметить, что соотношения интенсивностей трех эндотермических пиков на кривых ДТА для исследованных образцов отличаются. Так, если для «контрольного» образца, а также для высоконаполненного ПКМ, содержащего УНЧ, интенсивность вторых эндотермических пиков, характеризующих полимераналогичные превращения сополимерной матрицы, существенно ниже интенсивностей первых и третьих пиков, то для высоконаполненного ПКМ с нано- TiO_2 интенсивности всех трех эндотермических пиков примерно одинаковы. Это может свидетельствовать о влиянии нанопорошка оксида титана на механизм реакций, протекающих при термическом воздействии на сополимерную акриловую матрицу.

Таким образом, можно констатировать, что использование таких нанонаполнителей, как нанопорошок оксида титана и графеновые частицы не оказывает отрицательного влияния на термостабильность высоконаполненных ПКМ на основе акрилового связующего.

5.4 Выводы по главе 5

1. Изодиаметрические, одномерные и двумерные нанонаполнители различной природы оказывают существенное влияние на время достижения твердого стеклообразного состояния при радикальной полимеризации метилметакрилата в массе (*in situ*), на молекулярную массу и температуру стеклования формирующейся полимерной матрицы. Наибольший эффект отмечен при использовании углеродных нанотрубок и графеновых частиц в количестве 0,01–0,1 мас. %: время достижения стеклообразного состояния увеличивается в 1,6–2,2 раза, а молекулярная масса ПММА возрастает в 2,1–2,8 раза, при этом наблюдается повышение температуры стеклования полиметилметакрилатной матрицы более чем на 10°C .

2. Установлены оптимальные содержания нанонаполнителей для повышения прочности ПКМ на сжатие (σ_∞) и на растяжение при изгибе (R_{tb}). Наиболее эффективными являются нанопорошок оксида титана (рост σ_∞ на 15%), графеновые частицы (рост σ_∞ на 22%) и углеродные нанотрубки (рост R_{tb} на 35%).

Глава 6. Оценка прикладных свойств разработанных быстротвердеющих полимерных композиционных материалов на основе акриловых связующих в качестве ремонтных материалов на реальных объектах

Апробацию разработанных быстротвердеющих ПКМ на основе акриловых связующих проводили при изготовлении Контрольных участков на цементобетонных аэродромных покрытиях некоторых аэропортов РФ, расположенных в различных природно-климатических зонах, в разное время года. Сведения о выполненных работ обобщены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Общая характеристика работ по апробации быстротвердеющих ПКМ на основе акриловых связующих

| Место выполнения | Номер Контрольного участка | Дата проведения | Условия выполнения | |
|---|----------------------------|-----------------|-------------------------|--|
| | | | Температура воздуха, °С | Продолжительность «технологического окна», ч |
| Международный аэропорт «Внуково» (г. Москва) | 1 | Март 2015г. | 0 | 3 |
| | 2 | Октябрь 2015г. | +3 | 3 |
| Аэропорт «Туношна» (г. Ярославль) | 3 | Май 2015г. | +25 | 6 |
| Международный аэропорт «Казань» | 4 | Май 2014г. | +18 | 3 |
| Казанское авиационное производственное объединение им. С.П. Горбунова | 5 | Июнь 2014г. | +23 | 5 |
| Международный аэропорт «Минеральные Воды» | 6 | Март 2014г. | +8 | 4 |
| Аэродром «Третьяково» (Московская обл.) | 7 | Сентябрь 2015г. | +17 | 0,6 |

Целью данных работ была оценка прикладных (технологических и эксплуатационных) характеристик разработанных ПКМ на основе акриловых связующих в реальных условиях проведения ремонтно-восстановительных работ (сезонные температуры, ограниченное время выполнения, т.н. «технологические окна»), а также оценка воспроизводимости результатов лабораторных

исследований по изучению кинетики набора прочности в условиях натурального отверждения композитов (с учетом масштабного фактора, температуры ремонтируемой подложки, теплоотвода с поверхности отверждающегося композита и др.).

Для оценки возможности круглогодичного применения разработанных ПКМ ремонтно-восстановительные работы проводили в осенне-весенний (в т.ч. при низких положительных температурах) и летний периоды года.

Изготовление Контрольных участков на цементобетонном аэродромном покрытии с использованием разработанных ПКМ на основе акриловых связующих проводили в соответствии со следующими документами Федерального дорожного агентства (Росавтодор): ОДМ 218.3.028-2013 «Методические рекомендации по ремонту и содержанию цементобетонных покрытий автомобильных дорог» и ОДМ 218.2.023-2012 «Рекомендации по применению быстротвердеющих материалов для ремонта цементобетонных покрытий».

Изготовление Контрольных участков включало следующие виды работ: подготовка (очистка, разметка и разделка) ремонтируемого участка; приготовление литевой массы ремонтного композита смешением компонентов; укладка, разравнивание и уплотнение ремонтного материала. Отверждение композита происходило в естественных условиях, без проведения дополнительных мероприятий по уходу за отремонтированными участками.

По результатам лабораторных исследований установлено, что ПКМ на основе ММА, сочетающие быструю скорость набора прочности в широком температурном интервале и комплекс высоких эксплуатационных характеристик (прочность на сжатие не менее 55–60 МПа, сцепления с цементобетонной подложкой не менее 3,0 МПа), могут быть получены при модификации связующего метакриловой кислотой. Для температур отверждения +25, +4 и минус 25°С установлены интервалы содержания ПБ и ДМА, обеспечивающие быстрое (за 35-45 мин.) достижение минимально необходимой для эксплуатации величины прочности на сжатие 40 МПа (таблица 4.4).

С учетом комплексного влияния $C_{ПБ}$ и $C_{ДМА}$ на параметры процесса набора прочности (τ_a , T_{40} , $\sigma^{1ч}$ и σ_∞) для апробации в различное время года были выбраны следующие рецептуры ПКМ:

- для осенне-весеннего периода (температуры отверждения ниже $+15^\circ$):
 $C_{ПБ}=4,5$ мас.%, $C_{ДМА}=4,0$ мас.%;
- летнего периода (температуры отверждения выше $+15^\circ\text{C}$): $C_{ПБ}=3,4$ мас.%,
 $C_{ДМА}=2,5$ мас.%

В качестве технологической характеристики разработанных ПКМ оценивали время потери текучести литевой массы, в качестве эксплуатационной – прочность на сжатие σ через 1 час после смешения компонентов. Величину прочности на сжатие определяли неразрушающим ударно-импульсным методом (по ГОСТ 22690-88) с использованием универсального измерителя прочности строительных материалов «ОНИКС-2.4» (как среднее 10 измерений).

Результаты оценки технологических и эксплуатационных свойств быстротвердеющих ПКМ на основе акриловых связующих при изготовлении Контрольных участков по ремонту цементобетонного аэродромного покрытия представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Прикладные свойства разработанных ПКМ на основе акриловых связующих

| Характеристики разработанных ПКМ | Номер Контрольного участка | | | | | | |
|---|----------------------------|------|-------|------|------|------|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Время потери текучести, мин. | 23 | 27 | — | 26 | 23 | 20 | 20 |
| Прочность на сжатие через 1 час после смешения компонентов, МПа | 47,6 | 51,0 | >50,0 | 61,9 | 65,3 | 54,2 | — |

Как видно из сравнения данных таблицы 4.4 и 6.2, получено удовлетворительное совпадение результатов величин прочности на сжатие лабораторных и опытных исследований. Более высокие величины времени потери текучести разработанных ПКМ, полученные при изготовлении Контрольных участков могут быть обусловлены факторами, влияющими на интенсивность

набора прочности (начальный участок кинетической кривой), которые не могут быть полностью смоделированы в лабораторных условиях (отвод тепла с больших площадей отверждающегося материала, низкая температура ремонтируемой подложки и др.).

В марте 2016г. был проведен мониторинг (визуальное и инструментальное обследование) изготовленных Контрольных участков после их эксплуатации в условиях действия природно-климатических (знакопеременные температурные нагрузки, осадки, влажность) и химических (антигололедные реагенты, ГСМ, авиационное топливо и др.) нагрузок. Результаты мониторинга представлены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Результаты мониторинга Контрольных участков, изготовленных с применением разработанными ПКМ на основе акриловых связующих

| Характеристики отремонтированных Контрольных участков | Номер Контрольного участка | | | | | | |
|---|--|------|-------|------|------|------|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Продолжительность эксплуатации, мес. | 12 | 5 | 10 | 22 | 21 | 24 | 5 |
| Результаты визуального осмотра | 1. Отсутствие дефектов (трещин, шелушения, раковин, каверн). 2. Хорошая адгезия. 3. Отсутствие отслоений в местах контакта с ремонтируемым цементобетоном. | | | | | | |
| Прочность на сжатие, МПа | 45,9 | 50,0 | >60,0 | 69,8 | 69,2 | 64,0 | – |

Как видно из таблицы 6.3, разработанные ПКМ показали высокую эффективность в реальных условиях эксплуатации.

Таким образом, результаты апробации разработанных ПКМ на основе акриловых связующих показали их соответствие требованиям, предъявляемым к конструкционным материалам для ремонта аэродромного покрытия; а также возможность использования в широком температурном интервале. Мониторинг изготовленных Контрольных участков свидетельствует о высоком эксплуатационном ресурсе разработанных ПКМ.

Заключения по результатам апробации разработанных композитов представлены в Приложении Д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны быстротвердеющие импортозамещающие конструкционные высоконаполненные (90,5 мас.%) полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе акриловых связующих, адаптированные к круглогодичному проведению ремонтно-восстановительных работ при температурах от минус 25°C и выше. Выявлены возможности прогнозирования и направленного регулирования скорости набора прочности и физико-механических свойств этих композитов.

2. В рамках уравнений формальной кинетики получено количественное описание процесса набора прочности высоконаполненными ПКМ на основе ММА при различном содержании компонентов иницирующей системы пероксид бензоила (ПБ) и N,N-диметиланилин. Показана целесообразность проведения процедуры корректировки (оптимизации) содержания ПБ и ДМА для ускорения набора прочности при низких положительных и отрицательных температурах отверждения. Установлены оптимальные содержания ПБ и ДМА, которые позволяют сократить время достижения минимальной эксплуатационной (40 МПа) и предельной прочности на сжатие ПКМ на основе ММА в 1,5-3,5 раза при +4 и минус 25°C.

3. При исследовании влияния условий формирования адгезионного контакта в системе ПКМ – цементобетонная подложка выявлены такие эффективные рецептурно-технологические способы повышения прочности и долговечности адгезионного контакта, как модификация связующего функционализированными акрилатсодержащими соединениями и способ введения ПБ в связующее.

4. Из ряда исследованных модификаторов – 3-метакрилоксипропил-триметоксисилан, глицидилметакрилат, диметакриловый эфир триэтиленгликоля, гидроксипропилметакрилат, метакриловая кислота – наиболее эффективными оказались два последних: введение их в количестве 7-15 мас.% позволяет в 1,7-3,0 раза повысить прочность сцепления ПКМ ($R_{\text{т}}$) с цементобетонной подложкой и более чем в 2,5 раза долговечность адгезионного контакта. Предварительное

растворение ПБ в связующем повышает прочность сцепления на 20% при низкотемпературном отверждении ($R_{tt} \geq 1,8$ МПа) и на 45% при температуре $+25^\circ\text{C}$ ($R_{tt} = 2,8$ МПа).

5. Изодиаметрические, одномерные и двумерные нанонаполнители различной природы оказывают существенное влияние на время достижения твердого стеклообразного состояния при радикальной полимеризации метилметакрилата в массе (*in situ*), на молекулярную массу и температуру стеклования формирующейся полимерной матрицы. Наибольший эффект отмечен при использовании углеродных нанотрубок и графеновых частиц в количестве 0,01–0,1 мас. %: время достижения стеклообразного состояния увеличивается в 1,6–2,2 раза, а молекулярная масса ПММА возрастает в 2,1–2,8 раза, при этом наблюдается повышение температуры стеклования полиметилметакрилатной матрицы более чем на 10°C .

6. Установлены оптимальные содержания нанонаполнителей для повышения прочности ПКМ на сжатие (σ_∞) и на растяжение при изгибе (R_{tb}). Наиболее эффективными являются нанопорошок оксида титана (рост σ_∞ на 15%), графеновые частицы (рост σ_∞ на 22%) и углеродные нанотрубки (рост R_{tb} на 35%).

7. Разработанные составы высоконаполненных ПКМ на основе акриловых связующих с регулируемой скоростью набора прочности и комплексом высоких прочностных и адгезионных свойств прошли успешные испытания при изготовлении контрольных участков отдельных элементов верхнего слоя цементобетонных покрытий аэропортов, расположенных в различных природно-климатических зонах России.

Список сокращений и условных обозначений

АНТ – алюмосиликатные нанотрубки.

АНТ-64 – алюмосиликатные нанотрубки с удельной поверхностью 64 м²/г.

ГМА – глицидилметакрилат.

ГПМА – гидроксипропилметакрилат.

ВПП – взлетно-посадочные полосы.

ДАК – динитрил азоизомасляной кислоты.

ДМА – N,N-диметиланилин.

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия.

ДТА – дифференциальный термический анализ.

ДТГ – дифференциальная термогравиметрия.

КТР – коэффициент теплового расширения.

МАК – метакриловая кислота.

ММА – метилметакрилат.

ММТ – монтмориллонит.

ММТ-1Н1 – природный (немодифицированный) монтмориллонит марки МОНАМЕТ 1Н1.

ММТ-1О1 – органомодифицированный монтмориллонит марки МОНАМЕТ 1О1.

МПТМС – 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан.

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки

нано-Al₂O₃ – нанопорошок оксида алюминия.

нано-B₄C – нанопорошок карбида бора.

нано-Fe₂O₃ – нанопорошок оксида железа.

нано-Si – нанопорошок кремния.

нано-SiC – нанопорошок карбида кремния.

нано-TiO₂ – нанопорошок оксида титана.

ПБ – пероксид бензоила.

ПММА – полиметилметакрилат.

ТГМ-3 – диметакриловый эфир триэтиленгликоля.

РСА – рентгеноструктурный анализ.

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

УНВ – углеродные нановолокна.

УНВ-24 – углеродные нановолокна с удельной поверхностью $24 \text{ м}^2/\text{г}$.

УНТ – углеродные нанотрубки.

УНТ-287 – нанотрубки с удельной поверхностью $287 \text{ м}^2/\text{г}$.

УНТ-1250 – с удельной поверхностью $1250 \text{ м}^2/\text{г}$.

УНЧ – углеродные (графеновые) частицы.

УНЧ-1670 – графеновые частицы с удельной поверхностью $1670 \text{ м}^2/\text{г}$.

C – содержание, мас. %.

$C_{\text{ДМА}}$ – содержание N,N-диметиланилина, мас. %.

$C_{\text{н}}$ – содержание нанонаполнителя, мас. %.

$C_{\text{ПБ}}$ – содержание пероксида бензоила, мас. %.

$C_{\text{ПБм}}$ – содержание пероксида бензоила в точке экстремума, мас. %.

$C_{\text{фА}}$ – содержание функционализированных акрилатов, мас. %

$d_{\text{н}}$ – диаметр изодиаметрического нанонаполнителя или нанотрубки, нм.

d_{001} – межpacketное расстояние монтмориллонита, нм.

F – критерий Фишера при однофакторном дисперсионном анализе.

$F_{0,05}$ – критическое значение критерия Фишера при уровне значимости 0,05 при однофакторном дисперсионном анализе.

$k_{\text{эф}}$ – эффективная константа скорости набора прочности.

M – молекулярная масса.

R^2 – коэффициент детерминации – показатель качества модели (уравнения регрессии), показывающий, какая доля вариации результативного показателя (отклика) связана с вариацией факторных показателей (факторов).

$R_{\text{т}}$ – прочность на растяжение при раскалывании, МПа.

$R_{\text{тб}}$ – прочность на растяжение при изгибе, МПа.

$S_{\text{н}}$ – удельная поверхность нанонаполнителя, $\text{м}^2/\text{г}$.

T_{40} – время достижения величины минимальной эксплуатационной прочности на сжатие, равной 40 МПа, мин.

T_{∞} – время достижения предельной величины прочности на сжатие, ч.

T_c – температура стеклования, °С.

t_c – время достижения твердого, стеклообразного состояния (время стеклования), мин.

σ – прочность на сжатие, МПа;

σ_∞ – предельная прочность на сжатие, МПа.

σ_∞^{\max} – величина предельной прочности на сжатие, отвечающая точке экстремума (максимума) кривой, МПа.

$\sigma^{1ч}$ – величина прочности на сжатие через 1 час после смешения компонентов (1-часовая прочность на сжатие), МПа.

τ_a – время потери текучести, мин.

χ^2 – критерий Бартлетта.

$\chi^2(0,05;df)$ – критическое значение критерия Бартлетта при соответствующем числе степеней свободы df и уровне значимости 0,05.

Список литературы

- 1 Дегтярев, Б. Н. Инженерная безопасность городов / Б. Н. Дегтярев // Проблемы безопасности в чрезвычайных ситуациях. М.: ВИНТИ, 1999 – №3. – 27 с.
- 2 Типовой перечень превентивных мероприятий по снижению риска возникновения чрезвычайных ситуаций и уменьшению их последствий / М.: ВНИИ ГОЧС, 2000. – 68 с.
- 3 Основные направления и вопросы организационно-технической подготовки проектных и строительных организаций к ведению аварийно-восстановительных работ / М.: Пр-во Москвы, 2004. – 115 с.
- 4 Гвоздев, В. А. О требованиях к материалам для ремонта цементобетонных покрытий аэродромов и дорог / В. А. Гвоздев // Аэропорты. Прогрессивные технологии. – 2005. – №2. – с. 23-26.
- 5 Виноградов, А. П. Продление эксплуатационного ресурса покрытий автомобильных дорог и аэродромов / А.П. Виноградов, В.Н. Иванов, Г.Н. Козлов и др. М.: «Ирмаст-Холдинг», 2001. – 170 с.
- 6 Ушаков, В. П. Современные технологии ремонта цементобетонных покрытий автомобильных дорог / В. П. Ушаков // Дороги России XXI в.– 2002. – №4. – с.71-74.
- 7 Методические рекомендации по ремонту цементобетонных покрытий автомобильных дорог / М.: Министерство транспорта РФ, 2003. – 94 с.
- 8 Макагонов, В. А. Проблемы устройства цементобетонных аэродромных покрытий в зимнее время / В. А. Макагонов // Аэропорты. Прогрессивные технологии. – 2010. – №1. – с.7-9.
- 9 Кульчицкий, В. А. Аэродромные покрытия. Современный взгляд / В. А. Кульчицкий, В. А. Макагонов, Н. Б. Васильев, А. Н. Чеков, Н. И. Романков. – М.: Физико-математическая литература, 2002. – 528 с.
- 10 Тойхерт, Л. Проведение аварийно-восстановительных и ремонтных работ в сжатые сроки / Л. Тойхерт, М.В. Ледина // ALITinform. Международное аналитическое обозрение. – 2009. – № 4-5 (11). – С. 124-126.

11 Козлов, Г. Н. Сухие бетонные смеси «Эмако» для ремонта железобетонных конструкций транспортных сооружений / Г. Н. Козлов // Автомобильные дороги. Сб. Научно-технической информации М., 2001. – 23 с.

12 Глушаков, С. Е. Новые материалы для ремонта цементобетонных покрытий действующих аэродромов / С. Е. Глушаков // Аэропорты. Прогрессивные технологии. – 1999. – №4. – с.18-20.

13 Макагонов, В. А. Новый материал для ремонта аэродромных покрытий / В. А. Макагонов // Аэропорты. Прогрессивные технологии. – 2005. – №1. – с.5-8.

14 Баженов, Ю. М. Технология бетона / Ю. М. Баженов. – М.: Издательство Ассоциация строительных вузов, 2007. – 428с.

15 Ершов, Л. Д. Высокопрочные и быстротвердеющие цементы / Л. Д. Ершов. – Киев.: Будивельник, 1975. – 161 с.

16 Фаликман, В. Р. Строительно–технические свойства особо-высокопрочных быстротвердеющих бетонов / В. Р. Фаликман, Ю. В. Сорокин, О. О. Калашников // Бетон и железобетон. – 2004. – №5. – с. 5–10.

17 Коровяков, В. Ф. Быстротвердеющие композиционные гипсовые вяжущие, бетоны и изделия / В. Ф. Коровяков, А. В. Ферронская, Л. Д. Чумаков, С. В. Иванов // Бетон и железобетон. – 1991. – №11. – с. 17–18.

18 Волженский, А. В. Кинетика твердения бетона на СБТЦ при разных температурах / А. В. Волженский, Т. А. Карпова, В. Ф. Афанасьева, С. А. Миронов, С. А. Высоцкий // Бетон и железобетон. – 1981. – №3. – с. 32–33.

19 Логинов, В.С. Некоторые свойства пластобетона на полиэфирных смолах / В. С. Логинов, Е. А. Кашковская, А.А. Миронов, Ю.И. Кочнев // Бетон и железобетон. – 1964. – №5. – с. 199–203.

20 Патуроев, В.В. Технология полимербетонов / В. В. Патуроев. – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.

21 Игонин, Л.А. Применение эпоксидных клеев для сборных железобетонных конструкций при отрицательных температурах / Л. А. Игонин, В. Захаров, Е. Н. Талденкова // Бетон и железобетон. – 1972. – №1. – с. 23–24.

22 Уварова, И.Б. Химически стойкие полимербетоны на основе метилметакрилата / Уварова, И.Б. Свиридов, В.Г. Харатишвили Г.И. // Противокоррозионные работы в строительстве. – 1981. – №5. – с.17-20.

23 Иванчев, С. С. Радиальная полимеризация / С. С. Иванчев. – Л.: Химия. Ленинградское отделение, 1985. – 297 с.

24 CONSOLIT (Консолит) – Сухие строительные смеси. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.consolit.ru> (дата обращения 01.03.2016 г.).

25 Научно-производственный Центр Материалов и Добавок. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.np-cmid.ru> (дата обращения 01.03.2016 г.).

26 Сухие строительные смеси РМ-26, ремонтные материалы, ремонт бетона – РМ-Бетон. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.rm-26.ru> (дата обращения 01.03.2016 г.).

27 Fox Industries. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.foxind.com> (дата обращения 01.03.2016 г.).

28 Silikal. Полимерные смолы и полимербетоны для промышленных полов и строительства. Техническая документация [Электронный ресурс]. URL: http://www.silikal.ru/upload/tec_doc.pdf (дата обращения 01.03.2016 г.).

29 BASF. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.masters-builders-solutions.basf.ru/ru-cis> (дата обращения 01.03.2016 г.).

30 СП 121.13330.2012. Аэродромы. Актуализированная версия. СНиП32-03-96. Утвержден и введен в действие с 01.01.2013 г. приказом Министерства регионального развития Российской Федерации (Минрегион России) от 30.06.2012 г. №277.

31 Руководство по эксплуатационному содержанию аэродромов экспериментальной авиации (РЭСА ЭА). Утверждено приказом Министерства промышленности и торговли РФ от 30.12.2009 г. № 1215.

32 EN 1504-3:2005 «Products and systems for the protection and repair of concrete structures – Definitions, requirements, quality control and evaluation of conformity – Part 3: Structural and non-structural repair». – BSI, 2006. – 30 p.

33 ГОСТ 32017-2012. Материалы и системы для защиты и ремонта бетонных конструкций. Требования к системам защиты бетона при ремонте. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 17 с.

34 ГОСТ Р 56378-2015. Материалы и системы для защиты и ремонта бетонных конструкций. Требования к ремонтным смесям и адгезионным соединениям контактной зоны при восстановлении конструкций. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 85 с.

35 Вакула, В. В. Физическая химия адгезии полимеров / В. В. Вакула, Л. М. Притыкин. – М.: Химия, 1984. – 224 с.

36 Басин, В.Е. Адгезионная прочность / В. Е. Басин – М.: Химия, 1981. – 208 с.

37 Липатов, Ю. С. Межфазные явления в полимерах / Ю. С. Липатов. – Киев: Наукова думка, 1980. – 257 с.

38 Wu, S. Polymer Interface and Adhesion / S. Wu – New York: M. Dekker, 1982. – 630 p.

39 Брык, М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. / М.Т. Брык – Киев: Наукова думка, 1981. – 288 с.

40 Патуроев, В. В. Полимербетоны / Патуроев В. В. – М.: Стройиздат, 1987. – 286 с.

41 Микитаев, А.К. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений / А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков – М.: Наука, 2009. – 278 с.

42 Герасин, В.А. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокompозитов: от конструкционным материалов к высокотехнологичным применениям / В.А. Герасин, Е.М. Антипов, В.В. Карбушев, В.Г. Куличихин, Г.П. Карпачева, Р.В. Тальрозе, Я.В. Кудрявцев // Успехи химии. – 2013. – Т.82, № 4. – С. 303–332.

43 Гуняев, Г.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами / Г.М. Гуняев, Е.Н. Каблов, В.М. Алексагин // – Российский химический журнал. – 2010. – Т. LIV, №1. – С. 5-11.

44 Иванчев, С. С. Наноструктуры в полимерных системах / С. С. Иванчев, А. Н. Озерин // *Высокомолекулярные соединения*. – 2006. – Т. 48 (Б), №8. – С. 1531-1544.

45 Katsikisa, N. Thermal stability of poly(methyl methacrylate)/silica nano- and microcomposites as investigated by dynamic-mechanical experiments / N. Katsikisa, F. Zahradnika, A. Helmschrotta, H. Münstedta, A. Vitalb // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. – V. 92, Is. 11. – P. 1966–1976.

46 Essawy, H. Synthesis of poly(methylmethacrylate)/montmorillonite nanocomposites via in situ intercalative suspension and emulsion polymerization / H. Essawy, A. Badran, A. Youssef, Abu El-Fetoh Abd El-Hakim // *Polymer Bulletin*. – 2004. V. 53, Is. 1. – P.9-17.

47 Li, Y. Synthesis and properties of poly(methyl methacrylate)/montmorillonite (PMMA/MMT) nanocomposites / Y. Li, B. Zhao, S. Xie, S. Zhang // *Polymer International*. – 2003. – V. 52, Is. 6. – P. 892–898.

48 Achilias, D.S. PMMA/organomodified montmorillonite nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization / D.S. Achilias, A.K. Nikolaidis, G.P. Karayannidis // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2010. – V.102, Is. 2. – P.451-460.

49 Dhibar, A. K. Effect of clay platelet dispersion as affected by the manufacturing techniques on thermal and mechanical properties of PMMA-clay nanocomposites / A. K. Dhibar, S. Mallick, T. Rath, B. B. Khatua // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. – V. 113, Is. 5. – P. 3012–3018.

50 Lee, D.C. Preparation and characterization of PMMA–Clay hybrid composite by emulsion polymerization / D.C. Lee, L.W. Jang // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1996. – V. 61, Is. 7. – P. 1117–1122.

51 Zanotto, A. Macro-micro relationship in nanostructured functional composites / A. Zanotto, A. Spinella, G. Nasillo, E.Caponetti, A. S. Luyt // *eXPRESS Polymer Letters*. – 2012. – V. 6, № 5. – P. 410–416.

52 Annala, M. The effect of MWCNTs on molar mass in situ polymerization of styrene and methyl methacrylate / M. Annala, M. Lahelin, J. Seppälä // *European Polymer Journal*. – 2012. – V. 48. – P. 1516–1524.

53 Nikolaidis, A.K. Synthesis and Characterization of PMMA/Organomodified Montmorillonite Nanocomposites Prepared by in Situ Bulk Polymerization / A.K. Nikolaidis, D.S. Achilias, G.P. Karayannidis // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – V. 50, Is. 2. – P. 571–579.

54 Ash, B.J. Mechanical properties of Al₂O₃/polymethylmethacrylate nanocomposites / B.J. Ash, D.F. Rogers, C.J. Wiegand, L.S. Schadler, R.W. Siegel, B.C. Benicewicz, T. Apple // *Polymer Composites*. – 2002. – V. 23, Is. 6. – P. 1014–1025.

55 Alam, M.S. Investigation of thermal and hardness properties of MWCNTs filled PMMA polymer nanocomposites / M.S. Alam, K.K. Verma // *American Journal of Materials Science and Application*. – 2014. – V.2, Is. 2. – P. 31–34.

56 Liu, L.-Q. A comparison of the mechanical strength and stiffness of MWNT-PMMA and MWNT-epoxy nanocomposites / L.-Q. Liu, H.D. Wagner // *Composite Interfaces*. – 2007. – V. 14, Is. 4. – P. 285–297.

57 Kim, H.-C. A Study on Mechanical Properties of MWNT/PMMA Nanocomposites / H.-C. Kim, S.-E. Lee, C.-G. Kim, J.-J. Lee // In: *Composite Technologies for 2020. Proceedings of the Fourth Asian–Australasian Conference on Composite Materials (ACCM 4)* (editors: L. Ye, Y.-W. Mai, Z. Su). Sydney, Australia. 2004. – P. 766–771. ISBN: 978-1-85573-831-7.

58 Blond, D. Enhancement of modulus, strength, and toughness in poly(methyl methacrylate)-based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate)-functionalized nanotubes / D. Blond, V. Barron, M. Ruether, K.P. Ryan, V. Nicolosi, W.J. Blau, J.N. Coleman // *Advanced Functional Materials*. – 2006. – V. 16, Is. 12. – P. 1608–1614.

59 Yang, J. Fabrication and Characterization of Soluble Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced P(MMA-co-EMA) Composites / J. Yang, J. Hu, C. Wang, Y.

Qin, Z. Guo // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2004. – V. 289, Is. 9. – P. 828–832.

60 David, O.B. Evaluation of the Mechanical Properties of PMMA Reinforced with Carbon Nanotubes - Experiments and Modeling / O.B. David, L. Banks-Sills, J. Aboudi, V. Fourman, R. Eliasi, T. Simhi, A. Shlayer, O. Raz // *Experimental Mechanics*. – 2014. – V. 54, Is. 2. – P. 175-186.

61 Zhi, C.Y. Mechanical and Thermal Properties of Polymethyl Methacrylate-BN Nanotube Composites / C.Y. Zhi, Y. Bando, W.L. Wang, C.C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg // *Journal of Nanomaterials*. – 2008. – Volume 2008. – Article ID 642036, 5 pages. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2008/642036/> (дата обращения 01.03.2016).

62 Safi, I.N. Evaluation the effect of nano-fillers (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2) addition on glass transition temperature, E-Modulus and coefficient of thermal expansion of acrylic denture base material / I.N. Safi // *Journal of Baghdad College of Dentistry*. – 2014. – V. 26, № 1. – P. 37–41.

63 Композиционные материалы: в 8 т.: пер. с англ. / ред.: Л. Браутман, Р. Крок. – М.: Мир, 1978 – 1978. Т. 6: Поверхности раздела в полимерных композитах / ред.: Э. Плюдеман, Г. М. Гуняев. – 1978. – 294 с.

64 Грунау, Э.Б. Предупреждение дефектов в строительных конструкциях / Пер. с нем. – М.: Стройиздат, 1980. – 215 с.

65 Шах, В. Справочное руководство по испытаниям пластмасс и анализу причин их разрушения / Пер. с англ. под ред. Малкина А.Я. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 732 с.

66 Козлов, Г. В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов / Г. В. Козлов // *Успехи физических наук*. – 2015. – Т. 85, № 1. – С. 35 – 64.

67 Бородулин, А.С. Наномодификаторы для полимерных композиционных материалов / А.С. Бородулин // *Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам»*. – 2012. – №6. – С. 51–57.

68 Гуняев, Г.М. Конструкционные полимерные угленаноконпозиты – новое направление материаловедения / Г.М. Гуняев, Л.В. Чурсова, А.Е. Раскутин, О.А. Комарова, А.Г. Гуняева // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2011. – №12. – С. 2–9.

69 Gorbatkina, Yu.A. Interfacial strength of joints between fibers and dispersedly filled epoxy matrices / Yu.A. Gorbatkina, V.G. Ivanova-Mumjieva, A.S. Putyatina, T.M. Ul'yanova // Mechanics of Composite Materials. – 2007. – V. 43, № 1. – P. 1–8.

70 Каблов, Е.Н. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов / Е.Н. Каблов, С.В. Кондрашов, Г.Ю. Юрков // Российские нанотехнологии. – 2013. – Т.8, № 3-4. – С. 28-46.

71 Jo, B.-W. Mechanical properties of nano-MMT reinforced polymer composite and polymer concrete / B.-W. Jo, S.-K. Park, D.-K. Kim // Construction and Building Materials. – 2008. – V.22, Is.1. – P.14-20.

72 Васильева, А. А. Повышение прочностных характеристик однонаправленных базальтопластиков модификацией эпоксидного связующего силикатными наночастицами: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Васильева Алина Анатольевна. – Барнаул, 2013. – 141 с.

73 Godara, A. Influence of carbon nanotube reinforcement on the processing and the mechanical behaviour of carbon fiber/epoxy composites / A. Godara, L. Mezzo, F. Luizi, A. Warriar, S.V. Lomov, A.W. van Vuure, L. Gorbatikh, P. Moldenaers, I. Verpoest // Carbon. – 2009. – V.47, Is. 12. – P. 2914–2923.

74 Yokozeki, T. Matrix cracking behaviors in carbon fiber/epoxy laminates filled with cup-stacked carbon nanotubes (CSCNTs) / T. Yokozeki, Y. Iwahori, S. Ishiwata // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2007. – V.38, Is. 3. – P. 917–924.

75 Xu, Y. Mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy/clay nanocomposites / Y. Xu, S.V. Hoa // Composites Science and Technology. – 2008. – V.68, Is. 3-4. – P. 854–861.

76 Khan, S.U. Quasi-static and impact fracture behaviors of CFRPs with nanoclay-filled epoxy matrix / S.U. Khan, K. Iqbal, A. Munir, J.-K. Kim // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2011. – V. 42, Is. 3. – P. 253–264.

77 Becker, O. Use of layered silicates to supplementarily toughen high performance epoxy-carbon fiber composites / O. Becker, R.J. Varley, G.P. Simon // *Journal of Materials Science Letters*. – 2003. – V. 22, Is. 20. – P. 1411-1414.

78 Siddiqui, N. A. Mode I interlaminar fracture behavior and mechanical properties of CFRPs with nanoclay-filled epoxy matrix / N. A. Siddiqui, R.S.C. Woo, J.-K. Kim, C.C.K. Leung, Ar. Munir // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2007. – V.38, Is. 2. – P. 449–460.

79 Chowdhury, F. H. Investigations on the thermal and flexural properties of plain weave carbon/epoxy-nanoclay composites by hand-layup technique / F.H. Chowdhury, M.V. Hosur, S. Jeelani // *Journal of Materials Science*. – 2007. – V. 42, №. 8. – P. 2690-2700.

80 Chowdhury, F.H. Studies on the flexural and thermomechanical properties of woven carbon/nanoclay-epoxy laminates / F.H. Chowdhury, M.V. Hosur, S. Jeelani // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – V. 421, Is. 1-2. – P. 298–306.

81 Zhang, Z.-Q. Preparation of Epoxy/Nano-SiO₂ Hybrid Sizing and Effects on the Properties of Carbon Fiber Composites / Z.-Q. Zhang, C.-H. Zhang, H.-L. Cao, Y.-P. Bai // *Journal of Aeronautical Materials*. – 2005. – V.25, Is. 2. – P. 44-48.

82 Hsieh, T.H. The toughness of epoxy polymers and fibre composites modified with rubber microparticles and silica nanoparticles / T.H. Hsieh, A.J. Kinloch, K. Masania, J.S. Lee, A.C. Taylor, S. Sprenger // *Journal of Materials Science*. – 2010. – V. 45, Is. 5. – P. 1193-1210.

83 Блохин, А.Н. Влияние нанодисперсных частиц на прочностные свойства полимерных матриц / А.Н. Блохин, В.П. Таров, М.С. Толстых // *Вестник Тамбовского государственного технического университета*. – 2012. – Т. 18, №3. – С.737-741.

84 Sodagar, A. The effect of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles on flexural strength of poly (methyl methacrylate) acrylic resins / A. Sodagar, A. Bahador, S. Khalil, A. S.

Shahroudi, M. Z. Kassae // *Journal of Prosthodontic Research*. – 2013. – V. 57, Is. 1. – P. 15-19.

85 Степанищев, Н. А. Нанокompозиты: проблемы наполнения / Н.А. Степанищев // *Пластикс*. – 2010. – № 4 (86). – С. 23–27.

86 Miyagawa, H. Biobased epoxy/clay nanocomposites as a new matrix for CFRP / H. Miyagawa, R.J. Jurek, A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal. // *Composites, Part A*. – 2006. – V. 37, № 1. – P. 54–62.

87 Sandler, J. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties / J. Sandler, M.S.P Shaffer, T Prasse, W Bauhofer, K Schulte, A.H Windle // *Polymer*. – 1999. – V. 40, Is. 21. – P. 5967–5971.

88 Gong, X. Surfactant-Assisted Processing of Carbon Nanotube/Polymer Composites / X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R.D. Voise, J.S. Young // *Chemistry of Materials*. – 2000. – V.12, Is. 4. – P. 1049–1052.

89 Lasater, K.L. In Situ Thermoresistive Characterization of Multifunctional Composites of Carbon Nanotubes / K.L. Lasater, E.T. Thostenson // *Polymer*. – 2012. – V.53, Is.23. – P.5367-5374.

90 Kim J. Tribological performance of fluorinated polyimide-based nanocomposite coating reinforced with PMMA-grafted-MWCNT / J. Kim, H. Im, M.H. Cho // *Wear*. – 2011. – V.271. – P. 1029-1038.

91 Zanotto A. Improvement of interaction in and properties of PMMA-MWNT nanocomposites through microwave assisted acid treatment of MWNT / A. Zanotto, A.S. Luyt, A. Spinella, E. Caponetti // *European Polymer Journal*. – 2013. – V. 49, Is. 1. – P. 61-69.

92 Silicon oxide (SiO_x)/polymethyl methacrylate (PMMA) nano composite resin and preparation and application thereof: заявка CN101787171 (Китай) / Chao F., Ruibin G., Shujuan M., Zunli M., Wang J., Chun Z., Junxiao Z.; заявитель и патентообладатель Northwest Normal University (Китай) – №201010046318, заявл. 11.01.2010, опубл. 28.07.2010.

93 Королев, Е.В. Эффективность физического воздействия на диспергирование наноразмерных модификаторов / Е.В. Королев, А.С. Иноземцев // Строительные материалы. – 2012. – №4. – С. 76–88.

94 Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: Учебн. пособие / Э.Г. Раков – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.

95 Гофман, И. В. Влияние углеродных наночастиц различной формы на механические свойства композиционных пленок на основе ароматического полиимида / И. В. Гофман, И. В. Абалов, В. Г. Тиранов, В.Е. Юдин // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2013. – Т. 55, № 5. – С. 523-530.

96 ГОСТ 10180-2012 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – М.: Стандартинформ, 2013. – 30 с.

97 Рыбалко, В. П. Высокопрочный быстротвердеющий полимерный композиционный материал / В. П. Рыбалко, А. И. Никитюк, Е. И. Писаренко, П. Б. Дьяченко, А. С. Корчмарек, В. В. Киреев // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, вып. 9. – С. 1362-1367.

98 Рыбалко, В. П. Регулирование адгезионных свойств высоконаполненных полиметилметакрилатных композитов / В. П. Рыбалко, А. И. Никитюк, Е. И. Писаренко, П. Б. Дьяченко, А. С. Корчмарек, В. В. Киреев // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. – № 4. – в печати.

99 Рыбалко, В. П. Влияние неорганических нанопорошков на свойства акриловых композитов / В. П. Рыбалко, А. И. Никитюк, Е. И. Писаренко, Т. И. Кузнецова, П. Б. Дьяченко, Ш. Л. Гусейнов, А. С. Малашин, А. С. Корчмарек, В. В. Киреев // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, вып. 5. – С. 785-791.

100 Рыбалко, В. П. Углеродные нанонаполнители для модификации холоднотвердеющих композитов на основе метилметакрилата / В. П. Рыбалко, А. И. Никитюк, Е. И. Писаренко, П. Б. Дьяченко, А. С. Корчмарек, В. В. Киреев // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, вып. 9. – С. 1348-1352.

101 ГОСТ 22690-88 Бетоны. Определение прочности механическими методами неразрушающего контроля. – М.: Стандартинформ, 2010. – 16 с.

102 Руководство по эксплуатации (паспорт). Универсальный измеритель прочности строительных материалов «ОНИКС-2.4». Научно-производственное предприятие «КАРАТ». – Челябинск, 2002. – 28 с.

103 Ли Цзин Химическая стойкость полимерных ремонтных композиций на основе метилметакрилата: дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 / Ли Цзин. – Москва, 1993. – 148 с.

104 ГОСТ 18249-72 Пластмассы. Метод определения вязкости разбавленных растворов полимеров. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2000. – 6 с.

105 Wagner, H. L. The Mark-Houwink-Sakurada Relation for Poly(Methyl Methacrylate) / H. L. Wagner // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1987. – V. 16, № 2. – P. 165-173.

106 ГОСТ Р 55135-2012 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 2. Определение температуры стеклования. – М.: Стандартинформ, 2014. – 11 с.

107 Долгоплоск, Б. А. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов / Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова. – М.: Наука, 1972. – 240 с.

108 Yeon, K.-S. Strength Development Characteristics and Economic Efficiency of Low Temperature Cured Acrylic Polymer Concrete: The Effect of Additive Type / K.-S. Yeon, Y.-S. Choi, M. Kawakami, I. B. Seung, J. H. Yeon // Advanced Materials Research. – 2013. – V. 687. – P. 124-129.

109 Son, S.-W. Mechanical properties of acrylic polymer concrete containing methacrylic acid as an additive / S.-W. Son, J. H. Yeon // Construction and Building Materials. – 2012. – V. 37. – P. 669-679.

110 Корчмарек, А. С. Влияние иницирующей системы на прочность полимерных композитов на основе метилметакрилата / А. С. Корчмарек, А. И. Никитюк, Г. И. Пидручный, Б. И. Дьяченко, Е. И. Писаренко, В. П. Рыбалко, В. В. Киреев // Пластические массы. – 2007. – № 8. – С. 43-46.

111 Никитюк, А. И. Влияние состава акрилатного связующего на прочность полимерных композитов на его основе / Никитюк А. И., Г. И. Пидручный, Е. И. Писаренко, Б. И. Дьяченко, В. П. Рыбалко, В. В. Киреев // Пластические массы. – 2008. – № 4. – С. 14-17.

112 Горленко, Н. П. Кинетический анализ процессов структурообразования в активированной системе «цемент – вода» / Н. П. Горленко, Е. Б. Чернов, Ю. С. Саркисов, Н. Г. Давыдова // Вестник ТГАСУ. – 2010. – № 2. – С. 147–153.

113 Назиров, Р. А. Исследование кинетики набора прочности цементных составов с изменяющимся фазовым состоянием / Р. А. Назиров, Е. В. Пересыпкин, А. М. Жжонных, Н. С. Новиков // Science Time. – 2015. – № 2. – С. 135–139.

114 Агейкин, В. Н. Индустриальная технология дорожного строительства с применением композиционных материалов на основе карбамидоформальдегидных смол и грунтов (на примере Западной Сибири): дис. ... канд. техн. наук: 05.23.11 / Агейкин Василий Николаевич. – Санкт-Петербург, 1996. – 115 с.

115 Гарькина, И. А. Математические методы синтеза строительных материалов / И. А. Гарькина, А. М. Данилов, А. П. Прошин. – Пенза: ПГАСА, 2001. – 105 с.

116 Гарькина, И. А. Идентификация и оптимизация физико-механических характеристик композитов / И. А. Гарькина, Я. И. Сухов // Молодой ученый. – 2014. – № 3 (62). – С. 266-268.

117 Денисов, Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е. Т. Денисов. – М.: Высшая школа, 1978. – 367 с.

118 Эмануэль, Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Т. Кнорре. – М.: Высшая школа, 1969 – 432 с.

119 Джонсон, Н. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке: Методы планирования эксперимента / Н. Джонсон, Ф. Лион. Пер. с англ. – М.: Мир, 1981. – 520 с.

120 Бубнова, М. Л. Конструирование макромолекулярных структур с химической и физической сеткой на основе (мет)акрилатов методом радикальной сополимеризации: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Бубнова Мария Львовна. – Черногловка, 2008. – 198 с.

121 Achilias, D. S. A review of modeling of diffusion controlled polymerization reactions / D. S. Achilias // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 2007. – V. 16, N. 4. – P. 319–347.

122 Verros, G. D. Development of a unified framework for calculating molecular weight distribution in diffusion-controlled free-radical bulk homopolymerization / G. D. Verros, T. Latsos, D. S. Achilias // *Polymer*. – 2005. – V. 46, N. 2. – P. 539–552.

123 Павлинов, Л. И. Теплоемкость сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой в области 25–190°C / Л. И. Павлинов, И. Б. Рабинович, Н. А. Окладнов, С. А. Аржаков // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1967. – Т. 9, № 3. – С. 483–487.

124 Huang, C.-F. Comparison of hydrogen bonding interaction between PMMA/PMAA blends and PMMA-co-PMAA copolymers / C.-F. Huang, F.-C. Chang // *Polymer*. – 2003. – V. 44, Is. 10. – P. 2965–2974.

125 Mansur, C. R. E. Thermal analysis and NMR studies of methyl methacrylate (MMA)-methacrylic acid copolymers synthesized by an unusual polymerization of MMA / C. R. E. Mansur, M. I. B. Tavares, E. E. C. Monteiro // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – V. 75, Is. 4. – P. 495–507.

126 Reforming acrylic polymer resin, ultra rapid hardening polymer modified concrete repairing material using the same: патент KR102014050196 (Республика Корея) / Choi Young Sik, Seo Yong Hwan, Suh Young Chan, Yang Jae Bong, Yoon Won Jung; заявитель и патентообладатель Korea Petroleum Industry Co Ltd (Республика Корея) – № 20120116027, заявл. 18.10.2012, опубл. 29.04.2014.

127 Ordinary temperature-curing liquid composition for civil work and construction, cured product there from, resin mortar, and structure: патент JP2003253076 (Япония) / Yoshii, Y., Aoki T., Iwasaki K., Takasu M.; заявитель и патентообладатель Mitsubishi Rayon CO LTD (Япония) – JP2002000059589, заявл. 05.03.2002, опубл. 10.09.2003.

128 Two component mortar and its use: европейский патент EP1619174 / Buergel T., Hettich R., Pfeil A.; заявитель и патентообладатель HILTI Aktiengesellschaft (Лихтенштейн) – EP20051006748, заявл. 22.05.2005, опубл. 25.06.2008.

129 Chemical two-component mortar material improving adhesion to surface of partially cleaned and/or moist hole drilled in mineral substrate, and method of using the same: патент JP2011208142 (Япония) / Kumru M.-E., Thiemann F., Baur S.; заявитель и патентообладатель HILTI Aktiengesellschaft (Лихтенштейн) – № 2011070834, заявл. 28.03.2011, опубл. 20.10.2011.

130 Free-radically polymerisable fastening mortar having silane additives: международный патент WO2011072789 / Gruen J., Schlenk C., Schmidt C., Vogel M., Weinelt C.; заявитель и патентообладатель Fischerwerke GmbH & Co. KG (Германия) – EP2010/006980, заявл. 16.11.2010, опубл. 23.06.2011.

131 Ahn, N. Effects of Diacrylate Monomers on the Bond Strength of Polymer Concrete to Wet Substrates / N. Ahn // Journal of Applied Polymer Science. – 2003. – V. 90. – P. 991-1000.

132 Resin mortar composition: патент JP3646817 (Япония) / заявитель и патентообладатель Hitachi Chem Co. Ltd. (Япония) – JP1995000269946, заявл. 18.10.1995, опубл. 18.02.2005.

133 Resin concrete and resin mortar: патент JP3408072 (Япония) / Kuromoto M., Kawamura A., Tanaka J., Iwai T., Tsushima T., Yamada Y.; заявитель и патентообладатель Kumagai Gumi Company, Ltd. (Япония) – JP 1996000217940, заявл. 31.07.1996, опубл. 14.03.2003.

134 Yeon, K.-S. Deformation behavior of acrylic polymer concrete: Effects of methacrylic acid and curing temperature / K.-S. Yeon, J. H. Yeon, Y.-S. Choi, S.-H. Min // Construction and Building Materials. – 2014. – V. 63. – P. 125–131.

135 Брук, М. А. Полимеризация на поверхности твердых тел/ М. А. Брук, С. А. Павлов. – М.: Химия, 1990. –184 с.

136 Карбушев, В. В. Структура и механические свойства термопластов, модифицированных наноалмазами / В. В. Карбушев, А. В. Семаков, В. Г.

Куличихин // Высокомолекулярные соединения. Серия А. –2011. – Т. 53, №9. – С. 1513-1523.

137 ГОСТ Р 54622-2011 Нанотехнологии. Термины и определения нанообъектов. Наночастица, нановолокно и нанопластина. – М.: Стандартинформ, 2013. – 8 с.

138 ГОСТ Р 55417-2013 Нанотехнологии. Часть 3. Нанообъекты углеродные. Термины и определения. – М.: Стандартинформ, 2014. – 9 с.

139 Zheng, J. Synthesis and characterization of PMMA/SiO₂ nanocomposites by in situ suspension polymerization / J. Zheng, R. Zhu, Z. He, G. Cheng, H. Wang, K. Yao // Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – V. 115, Is. 4. – P. 1975–1981.

140 Demir, M. M. PMMA/zinc oxide nanocomposites prepared by in-situ bulk polymerization / M. M. Demir, M. Memesa, P. Castignolles, G. Wegner // Macromolecular Rapid Communications. – 2006. – V. 27, Is. 10. – P. 763 770.

141 Hamming, L. M. Effects of dispersion and interfacial modification on the macroscale properties of TiO₂ polymer–matrix nanocomposites / L. M. Hamming, R. Qiao, P. B. Messersmith, L. C. Brinson // Composite Science and Technology. – 2009. – V. 69, № 11-12. – P. 1880-1886.

142 Wu, W. Study on in situ preparation of nano calcium carbonate/PMMA composite particles / W. Wu, T. He, J.-f. Chen, X. Zhang, Y. Chen // Materials Letters. – 2006. – V. 60, Is. 19. – P. 2410–2415.

143 Verros, G.D. Modeling gel effect in branched polymer systems: Free-radical solution homopolymerization of vinyl acetate / G.D. Verros, D.S. Achilias // Journal of Applied Polymer Science. – 2009. – V. 111, Is. 5. P 2171–2185.

144 Dong C., Ni X. The Photopolymerization and Characterization of Methyl Methacrylate Initiated by Nanosized Titanium Dioxide // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. 2004. V. 41. N. 5. P. 547-563.

145 Ute K., Miyatake N., Hatada K. Glass transition temperature and melting temperature of uniform isotactic and syndiotactic poly(methyl methacrylate)s from 13mer to 50mer // Polymer. 1995. V. 36. N. 7. P. 1415-1419.

146 Серенко, О. А. Электрические свойства композитов на основе полистирола и гибридных наноразмерных частиц диоксида кремния / О. А. Серенко, Г. А. Лущейкин, Е. В. Гетманова, О. Т. Гриценко, А. М. Музафаров // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81, № 9. – С. 63-66.

147 Трапезникова, О. Н. Поворотная изомерия в эфирной группе полиметилметакрилата и ее проявление в инфракрасных спектрах поглощения / О. Н. Трапезникова, Т. В. Белопольская // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1967. – Т. 9, № 12. – С. 2659-2662.

148 Белопольская, Т. В. Спектроскопическое исследование теплового движения эфирных групп в стереорегулярном полиметилметакрилате / Т. В. Белопольская, О. Н. Трапезникова // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1971. – Т. 13, № 5. – С. 1119-1124.

149 Курмаз, С. В. Фуллеренсодержащие полиметакрилаты разветвленного строения и полимерные сетки. Синтез, структура, свойства / С. В. Курмаз, В. В. Ожиганов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2011. – Т. 53, №3. – С. 394-409.

150 Саенко, Н. С. Строение и магнитные свойства многослойных углеродных нанотрубок, полученных каталитическим пиролизом метана / Н. С. Саенко, А. М. Зиятдинов // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2012. – № 5. – С. 41-49.

151 Solomon, D. H. Reactions catalyzed by minerals. Part III. The mechanism of spontaneous interlamellar polymerizations in aluminosilicates / D. H. Solomon, B. C. Loft // Journal of Applied Polymer Science. – 1968. – V. 12, № 5. – P. 1253–1262.

152 Solomon, D. H. The Mechanism of the Decomposition of Peroxides and Hydroperoxides by Mineral Fillers / D. H. Solomon, J. D. Swift, G. O'leary, I. G. Treeby // Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry. – 1971. – V. 5, №5. – P. 995-1005.

153 Liao, K.-H. Does Graphene Change T_g of Nanocomposites? / K.-H. Liao, S. Aoyama, A. A. Abdala, C. Macosko // Macromolecules. – 2014. – V. 47, Is. 23. – P. 8311–8319.

154 Анищик, В. М. Наноматериалы и нанотехнологии / В. М. Анищик, В. Е. Борисенко, С. А. Жданок, Н. К. Толочко, В. М. Федосюк; под ред. В.Е. Борисенко, Н.К. Толочко. – Минск: Изд. Центр БГУ, 2008. – 375 с.

155 Герасин, В. А. Структура нанокомпозитов полимер/Na⁺-монтмориллонит, полученных смешением в расплаве / В. А. Герасин, Т. А. Зубова, Ф. Н. Бахов, А. А. Баранников, Н. Д. Мерекалова, Ю. М. Королев, Е. М. Антипов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 1-2. – С. 90-105.

156 Помогайло, А. Д. Синтез и интеркаляционная химия гибридных органо-неорганических нанокомпозитов / А. Д. Помогайло // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2006. – Т. 48, № 7. – С. 1318-1351.

157 Закс, Л. Статистическое оценивание / Л. Закс: Пер с нем. / ред. Ю. П. Адлер, В. Г. Горский. – М.: Статистика, 1976. – 598 с.

158 Берк, К. Анализ данных с помощью Microsoft Excel / К. Берк, П. Кейри: Пер. с англ. / ред. Ю. Г. Годиенко. – М.: Издательский дом «Вильямс», 2005. – 560 с.

159 Иванчев, С. С. Получение нанокомпозитов гидролизом алкоксисиланов в матрице полипропилена / С. С. Иванчев, А. М. Меш, N. Reichelt, С. Я. Хайкин, А. Hesse, С. В. Мякин // Журнал высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2002. – Т. 44, № 6. – С. 996-1001.

160 Способ изготовления высокопрочного полимерного нанокомпозита: патент 2497843 (РФ) / Тарасов В.А., Степанищев Н.А., Степанищев А.Н., Назаров Н.Г.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» (РФ) – №2011153880/05, заявл. 29.12.2011, опубл. 10.11.2013.

161 Рыбалко, В. П. Влияние органомодифицированного монтмориллонита на физико-механические свойства конструкционных композитов на основе метилметакрилата / В. П. Рыбалко, А. И. Никитюк, Е. И. Писаренко, П. Б. Дьяченко, В. В. Киреев // Пластические массы. – 2012. – № 6. – С. 47-51.

162 Тригопи, В. Е. Повышение долговечности асфальтобетонных слоев усиления при реконструкции аэродромов / В. Е. Тригопи, Т. П. Лещицкая, А. И.

Юрченко. – М.: Московский государственный автомобильно-дорожный институт (технический университет), 1998. – 44 с.

163 Тригопи, В. Е. Струйная эрозия аэродромов / В. Е. Тригопи. – М.: Транспорт, 1981. – 248 с.

164 Троицкий, Б. Б. Термическая деструкция композиций полиметилметакрилата с гидролизатами алкоксисиланов / Б. Б. Троицкий, Л. В. Хохлова, В. Н. Денисова, М. А. Новикова, А. Е. Голубев, А. В. Арапова, А. А. Зайцев // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, вып. 7. – С. 11171–11177.

165 Гинзбург, Б. М. Исследование влияния C_{60} на термоокислительную деструкцию свободнорадикального полиметилметакрилата методами термогравиметрии и калориметрии / Б. М. Гинзбург, В. Л. Уголков, Л. А. Шibaев, В. П. Булатов // Письма в Журнал технической физики. – 2001. – Т. 27, вып. 19. – С. 11–18.

166 Круль, Л. П. Получение и исследование термической деструкции сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой / Л. П. Круль, Л. Б. Якимцова, Е. Л. Егорова, Ю. И. Матусевич, К. А. Селевич, А. Л. Куртикова // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, вып. 9. – С. 1535–1541.

167 Шibaев, Л. А. Термическая и термоокислительная деструкция полиметилметакрилата в присутствии фуллерена / Л. А. Шibaев, Б. М. Гинзбург, Т. А. Антонова, В. Л. Уголков, Е. Ю. Мелевская, Л. В. Виноградова, А. В. Новоселова, В. Н. Згонник // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2002. – Т. 44, № 5. – С. 815–823.

168 Горелов, Ю. П. Химическое модифицирование прозрачных акрилатных полимеров для повышения эксплуатационных свойств деталей авиационного остекления / Ю. П. Горелов, И. В. Мекалина, Т. С. Тригуб, И. А. Шалагинова, Е. Г. Сентюрин, В. А. Богатов, М. К. Айзатулина // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). – 2010. – Т. 54, № 1. – С. 79-84.

169 Биглова, Ю. Н. Фуллерен C_{60} в реакции радикальной сополимеризации аллиловых и виниловых мономеров: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.06. – Уфа, 2008. – 122 с.

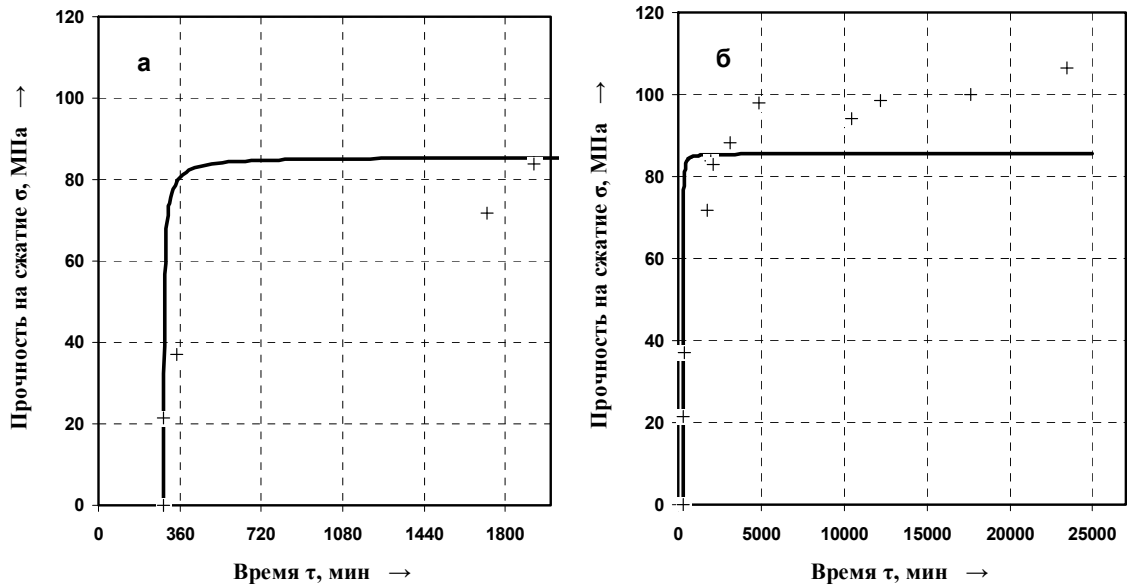
170 Goode, W. E. Crystalline Acrylic Polymers. I. Stereospecific Anionic Polymerization of Methyl Methacrylate / W. E. Goode, F. H. Owens, R. P. Feltmann, W. H. Snyder, J. E. Moore // Journal of Polymer Science. – 1960. – V. 46. – Is. 148 – P. 317-331.

171 Поздняков, А. О. Термостабильность нанокompозита полиметилметакрилат – фуллерен C_{60} : спектроскопические исследования / А. О. Поздняков, У. А. Хандге, А. А. Кончиц, Ф. Альтштадт // Письма в Журнал технической физики. – 2010. – Т. 36, вып. 20. – С. 67–74.

172 Круль, Л. П. Теплостойкость и термоокислительная стабильность сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой и метакриламидом / Л.П. Круль, Л.Б. Якимцова, Е.Л. Егорова, Ю.И. Матусевич, А.П. Поликарпов // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, вып. 5. – С. 830–837.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

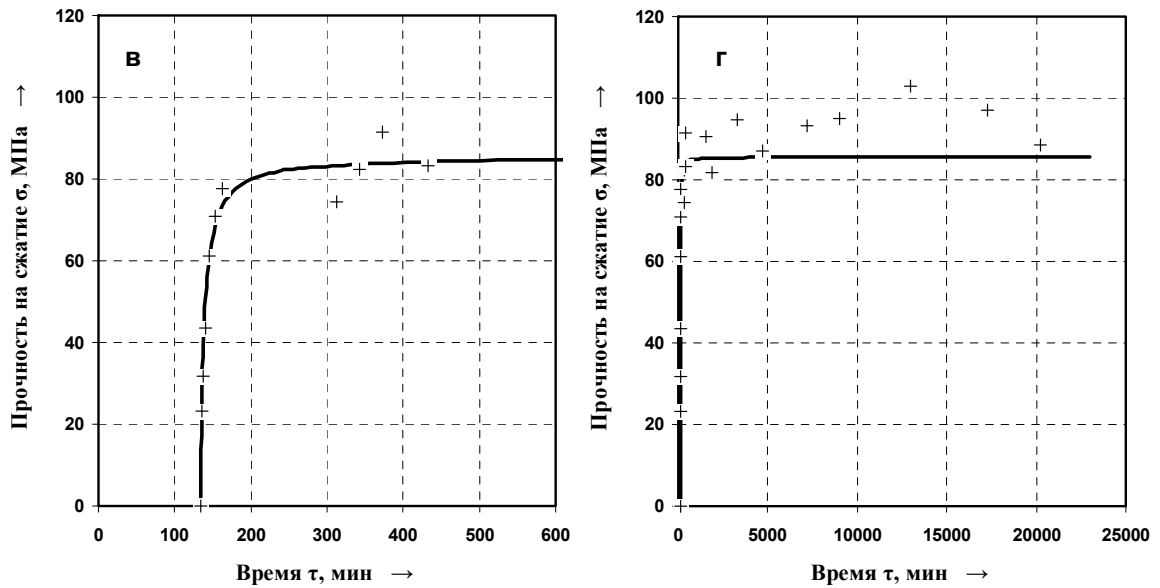
Кинетические кривые набора прочности высоконаполненными ПКМ на основе ММА при температурах отверждения +25, +4 и минус 25°



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 85,6 \cdot \left(1 - \left[25,00 \cdot 10^{-4} \cdot 85,6 \cdot (\tau - 284,7) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,78 > R_{0,05}^2(2;9) = 0,49$$

а — начальный участок; б — общий вид

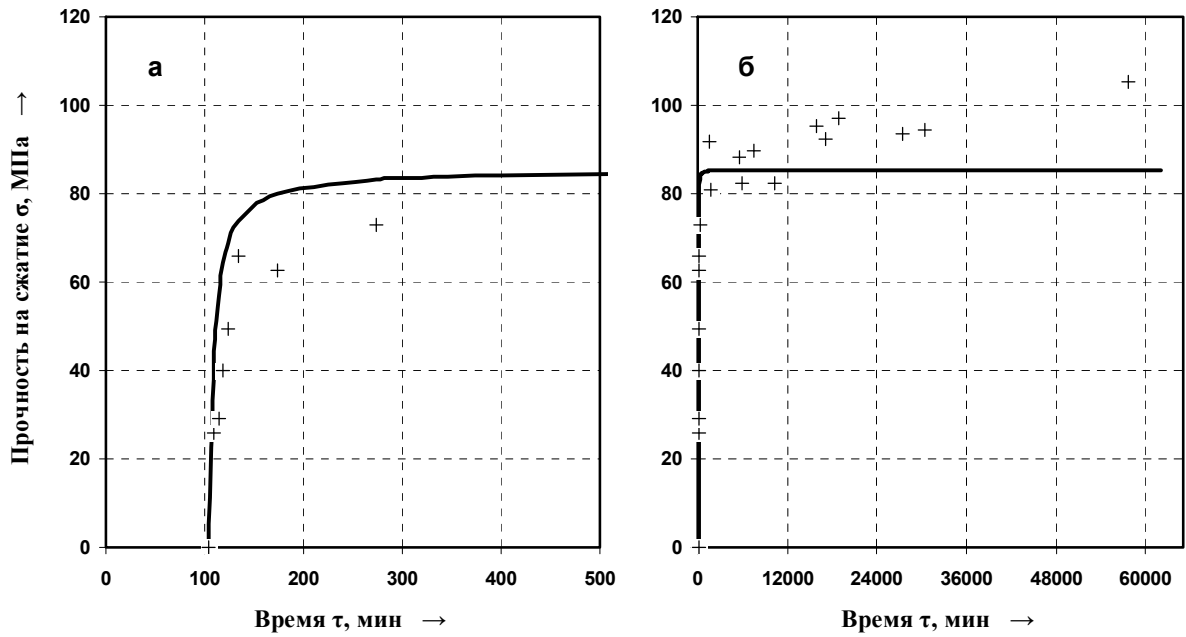


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 85,5 \cdot \left(1 - \left[24,96 \cdot 10^{-4} \cdot 85,5 \cdot (\tau - 134,0) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,93 > R_{0,05}^2(2;17) = 0,30$$

в — начальный участок; г — общий вид

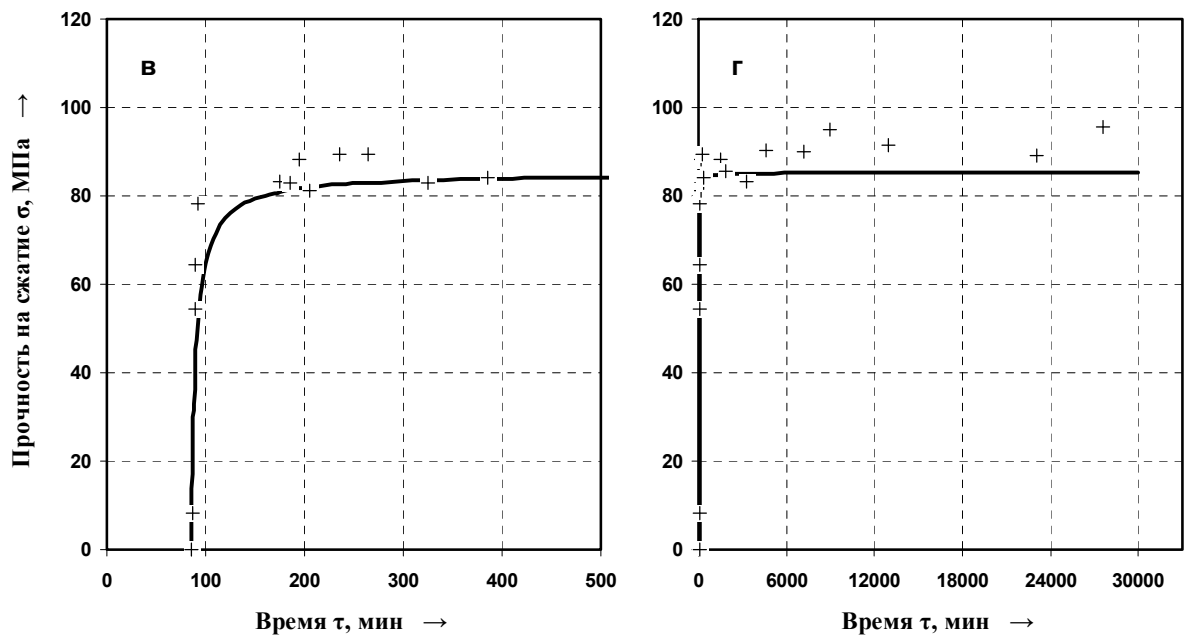
Рисунок А.1 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +25°С
(а, б — $C_{ПБ}=1,0$ мас.% и $C_{ДМА}=0,3$ мас.%; в, г — $C_{ПБ}=2,0$ мас.% и $C_{ДМА}=0,9$ мас.%)



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 85,4 \cdot \left(1 - \left[24,87 \cdot 10^{-4} \cdot 85,4 \cdot (\tau - 104,5) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,79 > R_{0,05}^2(2;17) = 0,30$$

а – начальный участок; б – общий вид

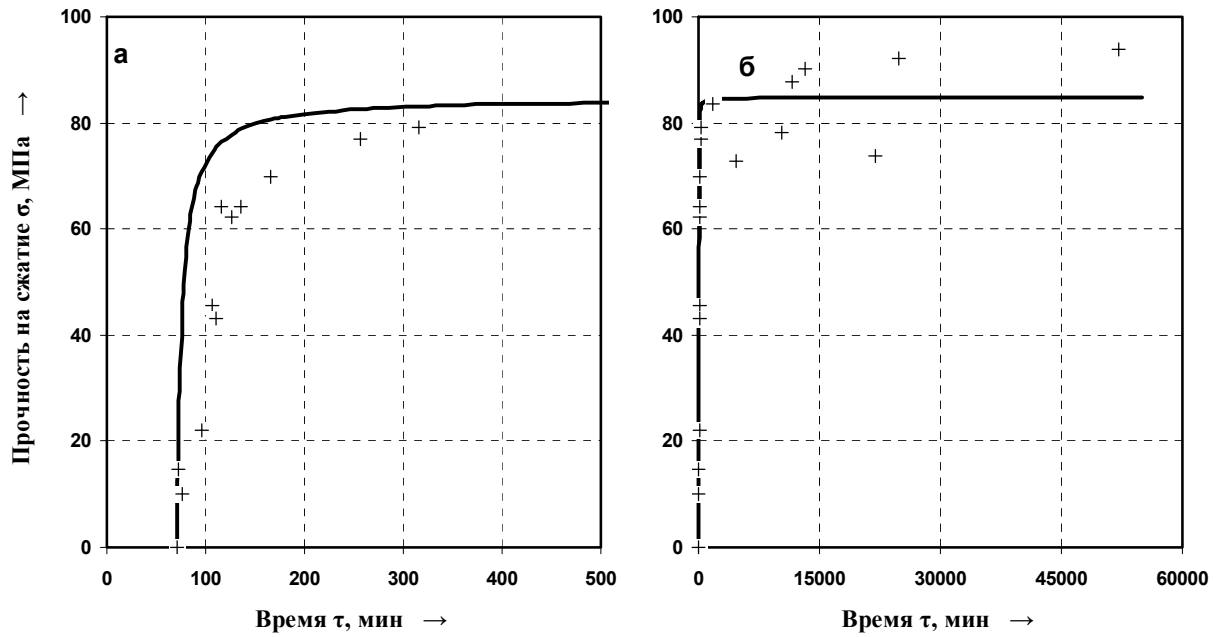


«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 85,2 \cdot \left(1 - \left[24,65 \cdot 10^{-4} \cdot 85,2 \cdot (\tau - 85,0) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,84 > R_{0,05}^2(2;19) = 0,27$$

в – начальный участок; г – общий вид

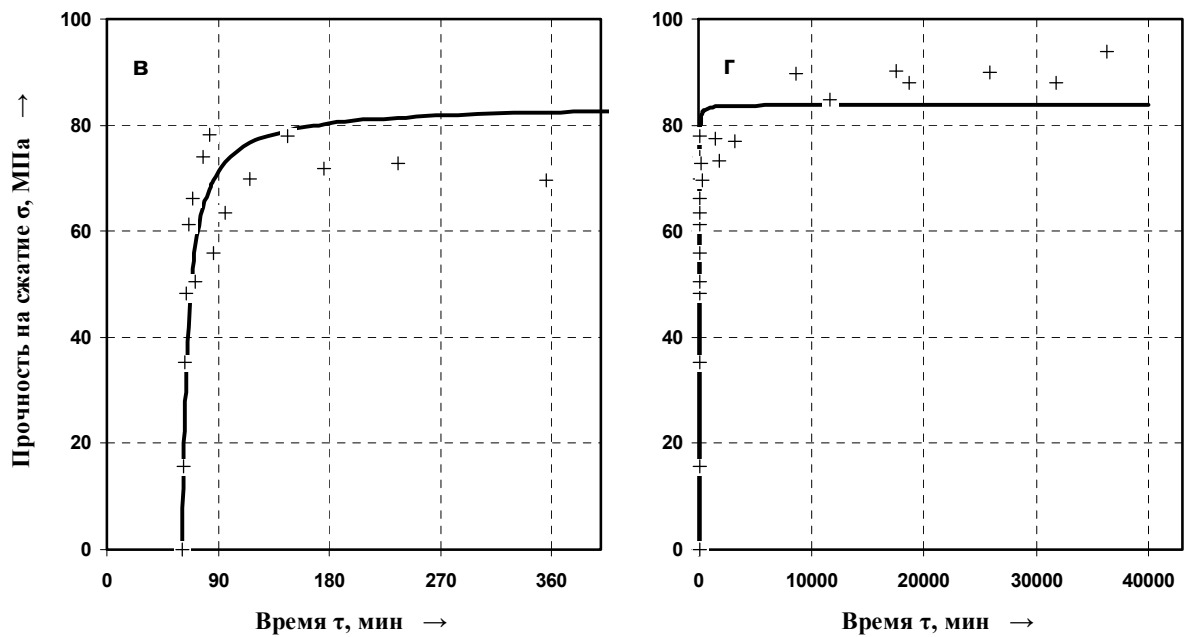
Рисунок А.2 – Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +25°C
(а, б – $C_{ПВ}=2,5$ мас.% и $C_{ДМА}=1,1$ мас.%; в, г – $C_{ПВ}=3,0$ мас.% и $C_{ДМА}=1,6$ мас.%)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 84,7 \cdot \left(1 - \left[24,18 \cdot 10^{-4} \cdot 84,7 \cdot (\tau - 71,2) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,59 > R_{0,05}^2(2;17) = 0,30$$

а — начальный участок; б — общий вид

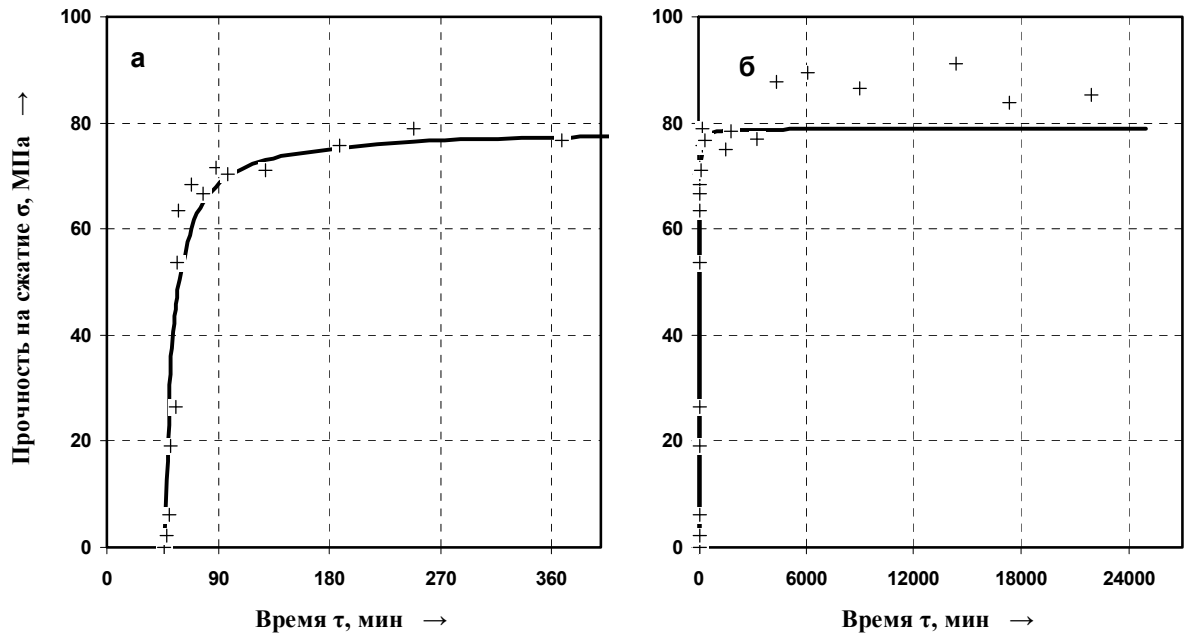


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 83,8 \cdot \left(1 - \left[23,24 \cdot 10^{-4} \cdot 83,8 \cdot (\tau - 60,9) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,82 > R_{0,05}^2(2;23) = 0,23$$

в — начальный участок; г — общий вид

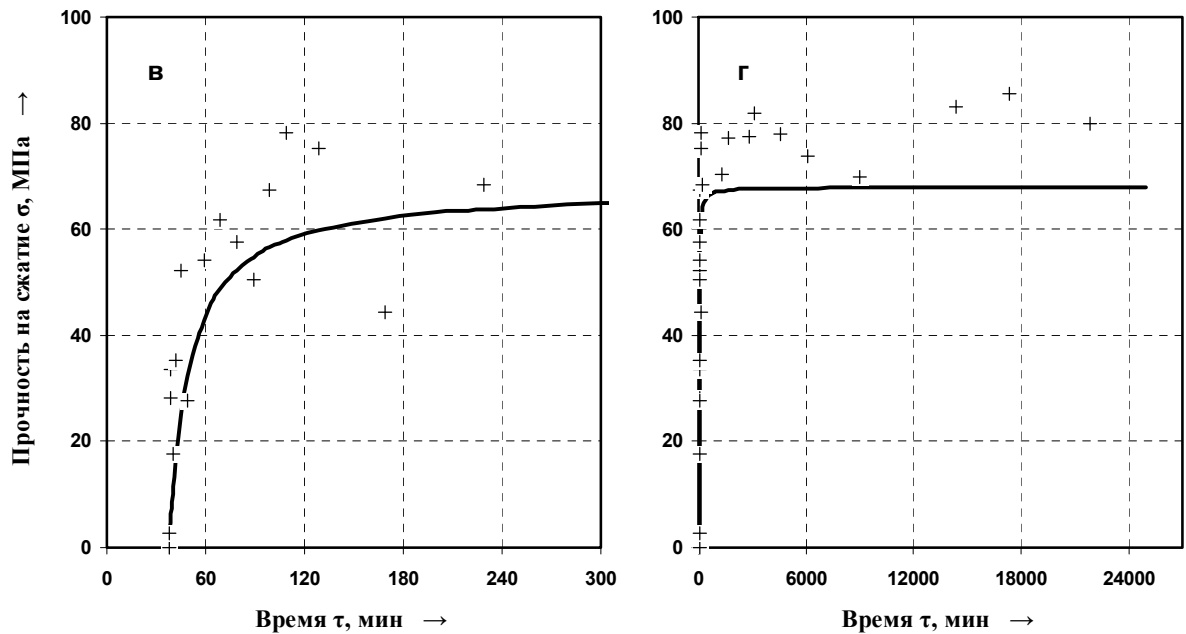
Рисунок А.3 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +25°C
(а, б — $C_{\text{ПВ}}=3,5$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=1,8$ мас.%, в, г — $C_{\text{ПВ}}=4,0$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=2,4$ мас.%)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 78,9 \cdot \left(1 - \left[19,02 \cdot 10^{-4} \cdot 78,9 \cdot (\tau - 46,7) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,90 > R_{0,05}^2(2; 21) = 0,25$$

а — начальный участок; б — общий вид

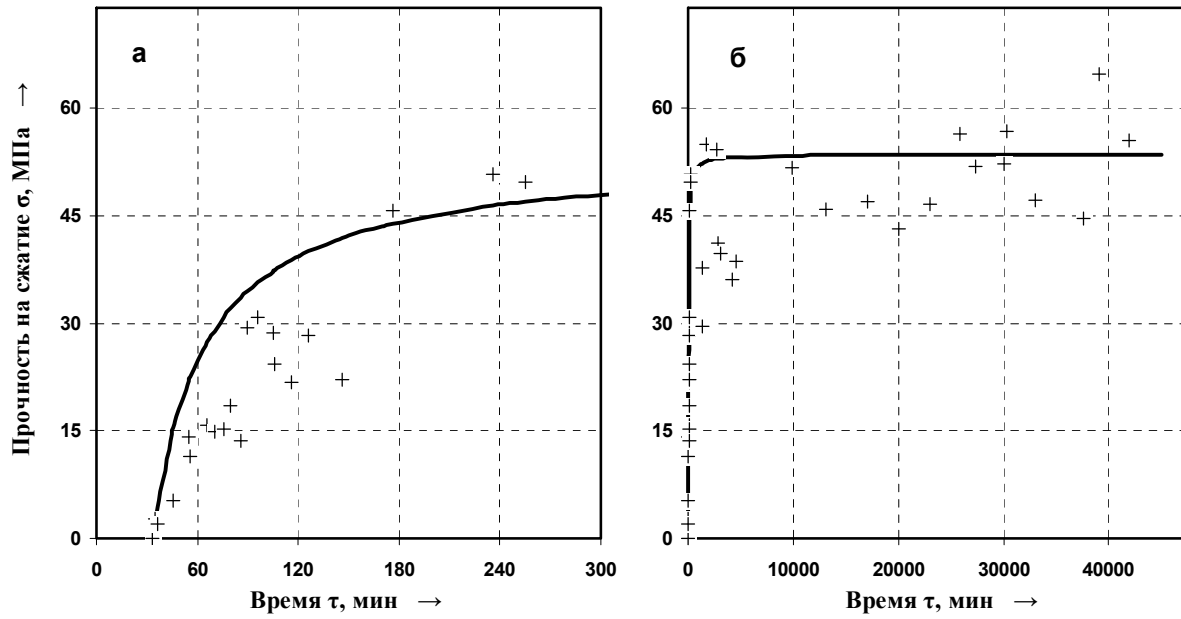


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 67,9 \cdot \left(1 - \left[11,99 \cdot 10^{-4} \cdot 67,9 \cdot (\tau - 37,9) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,69 > R_{0,05}^2(2; 24) = 0,22$$

в — начальный участок; г — общий вид

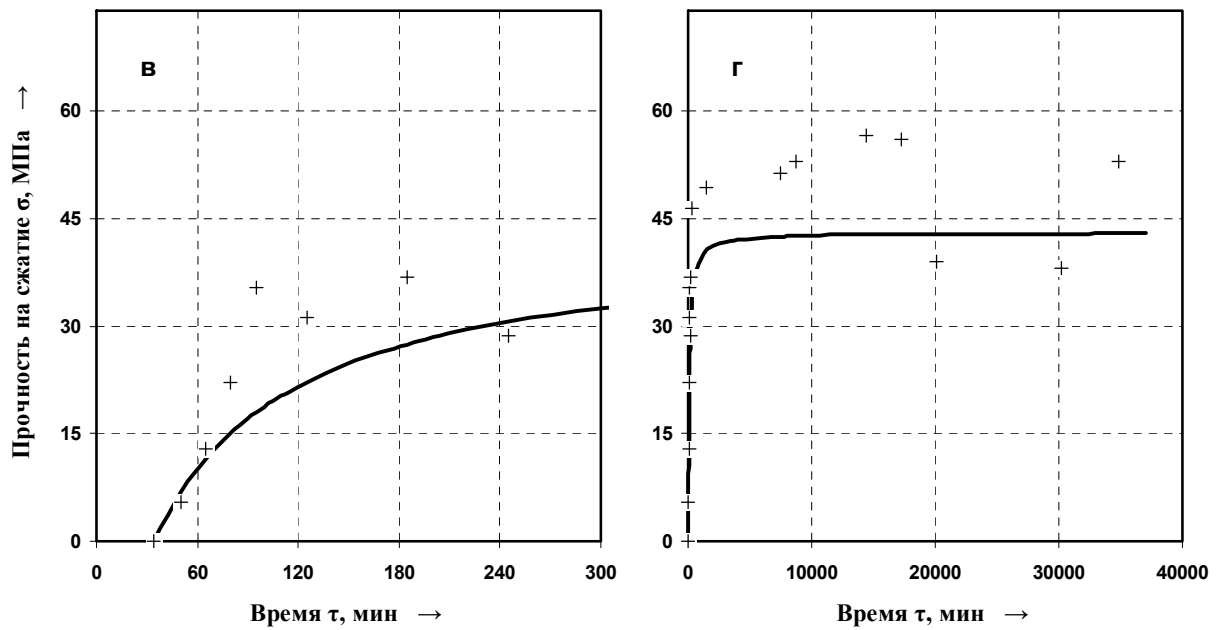
Рисунок А.4 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +25°C
(а, б — $C_{\text{ПБ}}=5,0$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=3,5$ мас.%; в, г — $C_{\text{ПБ}}=6,0$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=4,3$ мас.%)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 53,6 \cdot \left(1 - \left[5,94 \cdot 10^{-4} \cdot 53,6 \cdot (\tau - 33,3) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,65 > R_{0,05}^2(2;40) = 0,14$$

а — начальный участок; б — общий вид

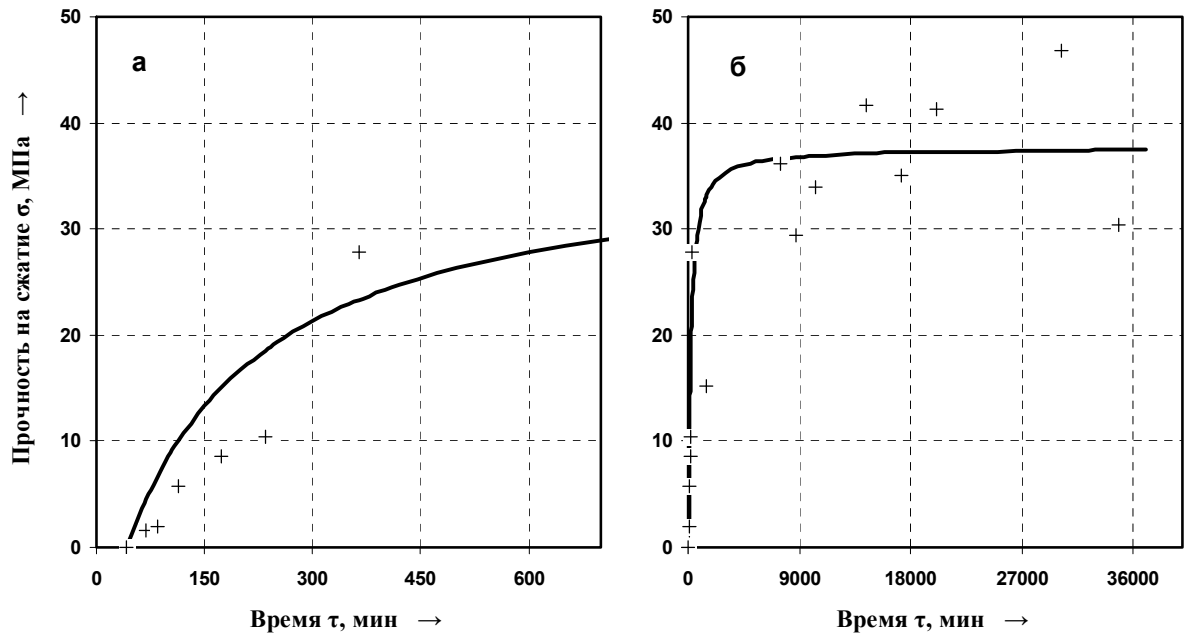


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 43,0 \cdot \left(1 - \left[2,72 \cdot 10^{-4} \cdot 43,0 \cdot (\tau - 33,7) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,71 > R_{0,05}^2(2;14) = 0,35$$

в — начальный участок; г — общий вид

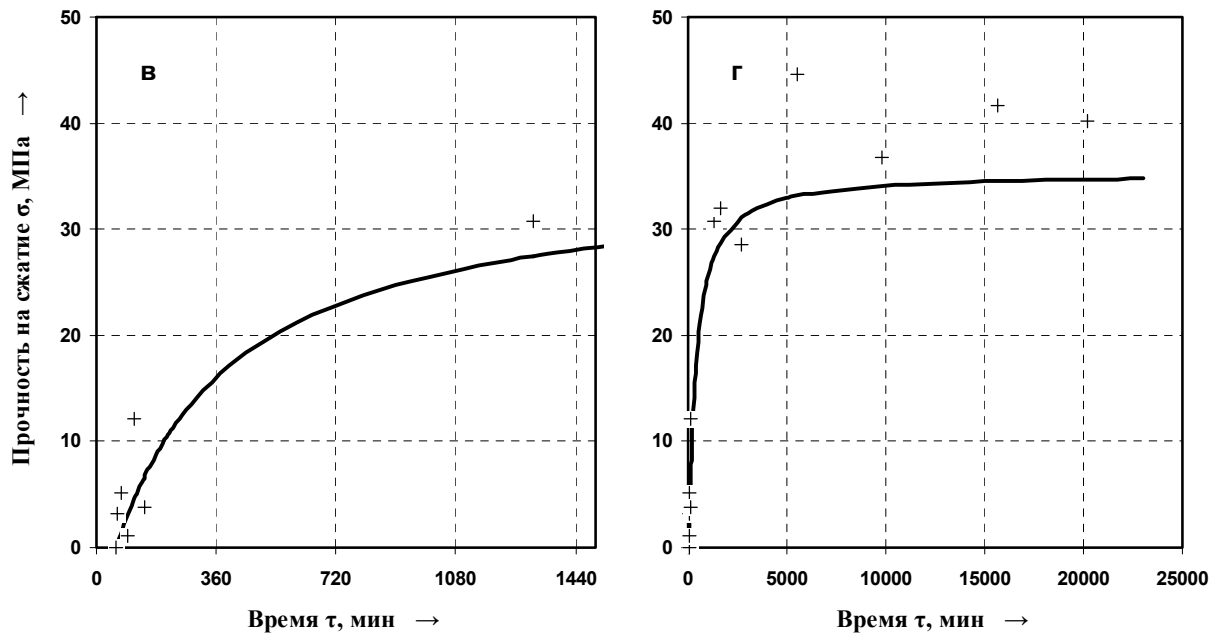
Рисунок А.5 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +25°C
(а, б — $C_{ПВ}=7,0$ мас.% и $C_{ДМА}=5,4$ мас.%; в, г — $C_{ПВ}=8,0$ мас.% и $C_{ДМА}=6,5$ мас.%)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 37,7 \cdot \left(1 - \left[1,34 \cdot 10^{-4} \cdot 37,7 \cdot (\tau - 41,6) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,82 > R_{0,05}^2(2;13) = 0,37$$

а — начальный участок; б — общий вид

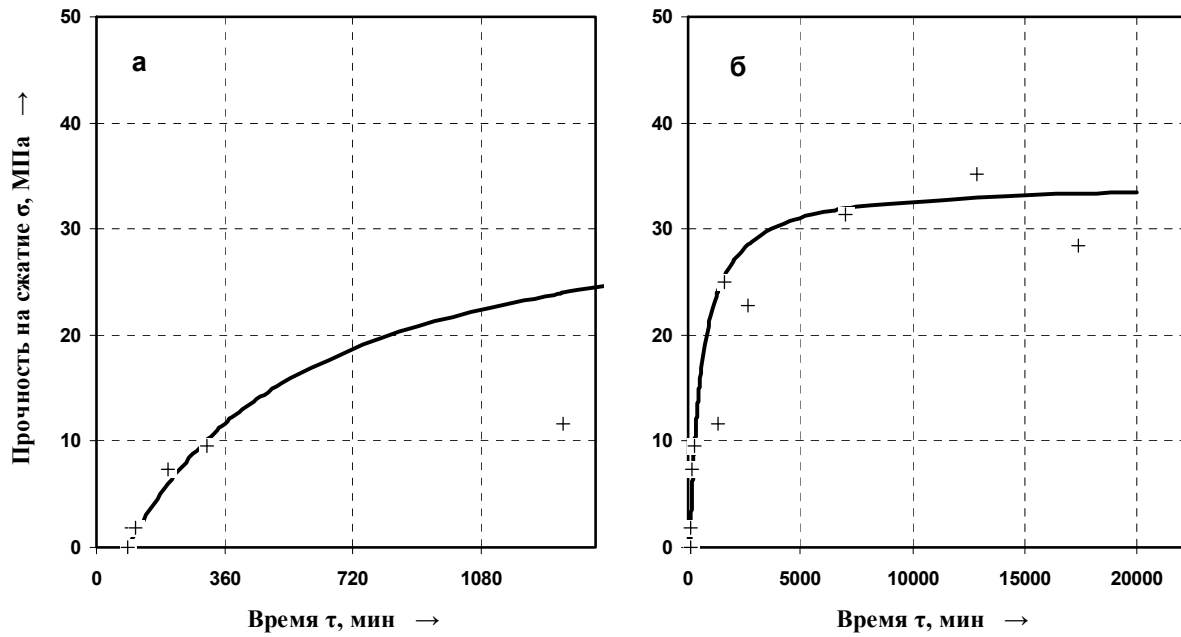


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 35,4 \cdot \left(1 - \left[0,78 \cdot 10^{-4} \cdot 35,4 \cdot (\tau - 59,8) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,91 > R_{0,05}^2(2;10) = 0,45$$

в — начальный участок; г — общий вид

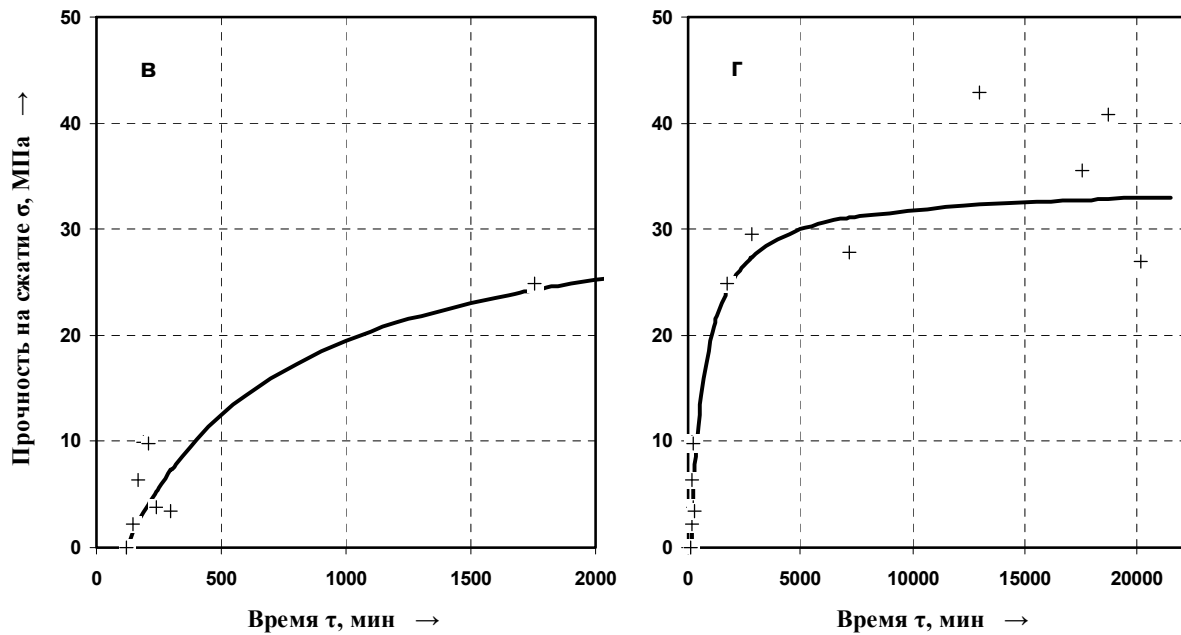
Рисунок А.6 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +25°C
(а, б — $C_{ПБ}=9,0$ мас.% и $C_{ДМА}=7,7$ мас.%; в, г — $C_{ПБ}=10,0$ мас.% и $C_{ДМА}=9,0$ мас.%)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 34,4 \cdot \left(1 - \left[0,55 \cdot 10^{-4} \cdot 34,4 \cdot (\tau - 88,7) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,87 > R_{0,05}^2(2;8) = 0,53$$

а — начальный участок; б — общий вид

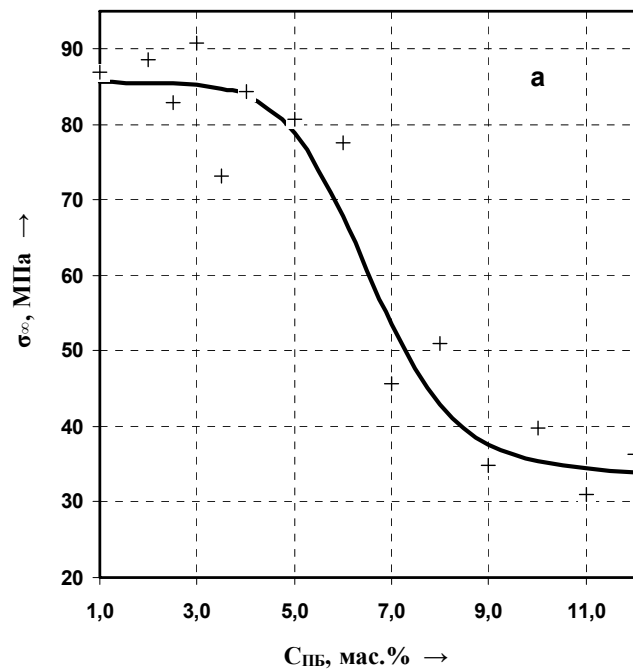


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 34,0 \cdot \left(1 - \left[0,45 \cdot 10^{-4} \cdot 34,0 \cdot (\tau - 118,0) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,89 > R_{0,05}^2(2;11) = 0,42$$

в — начальный участок; г — общий вид

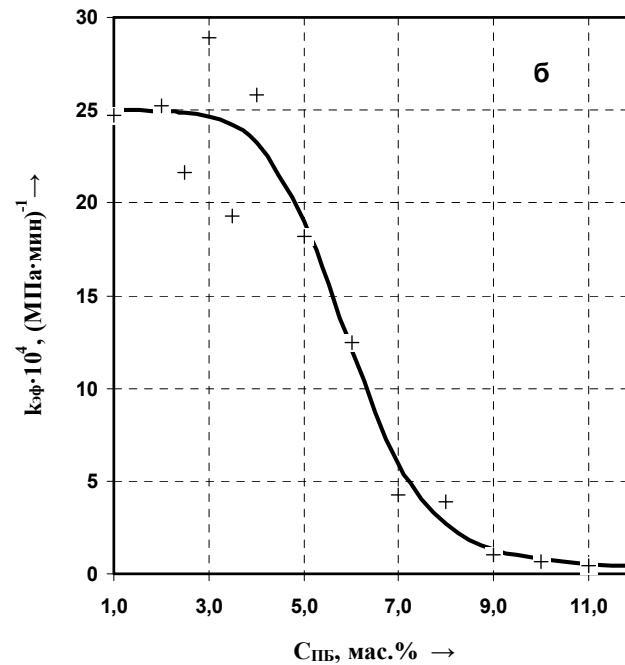
Рисунок А.7 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +25°C
(а, б — $C_{\text{ПБ}}=11,0$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=10,3$ мас.%, в, г — $C_{\text{ПБ}}=12,0$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=11,0$ мас.%)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma_{\infty} = 85,6 - \frac{51,9}{1 + 7,03 \cdot 10^7 \cdot \exp(-8,35 \cdot C_{\text{ПБ}}^{0,41})};$$

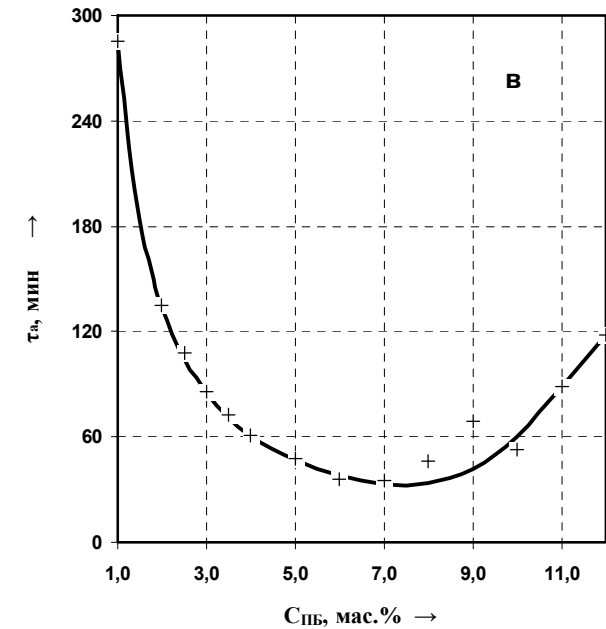
$$R_{\phi}^2 = 0,94 > R_{0,05}^2(4;9) = 0,62$$



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$k_{\text{эф}} = 25,00 \cdot 10^{-4} - \frac{24,64 \cdot 10^{-4}}{1 + 9,47 \cdot 10^8 \cdot \exp(-11,30 \cdot C_{\text{ПБ}}^{0,34})};$$

$$R_{\phi}^2 = 0,96 > R_{0,05}^2(4;9) = 0,62$$

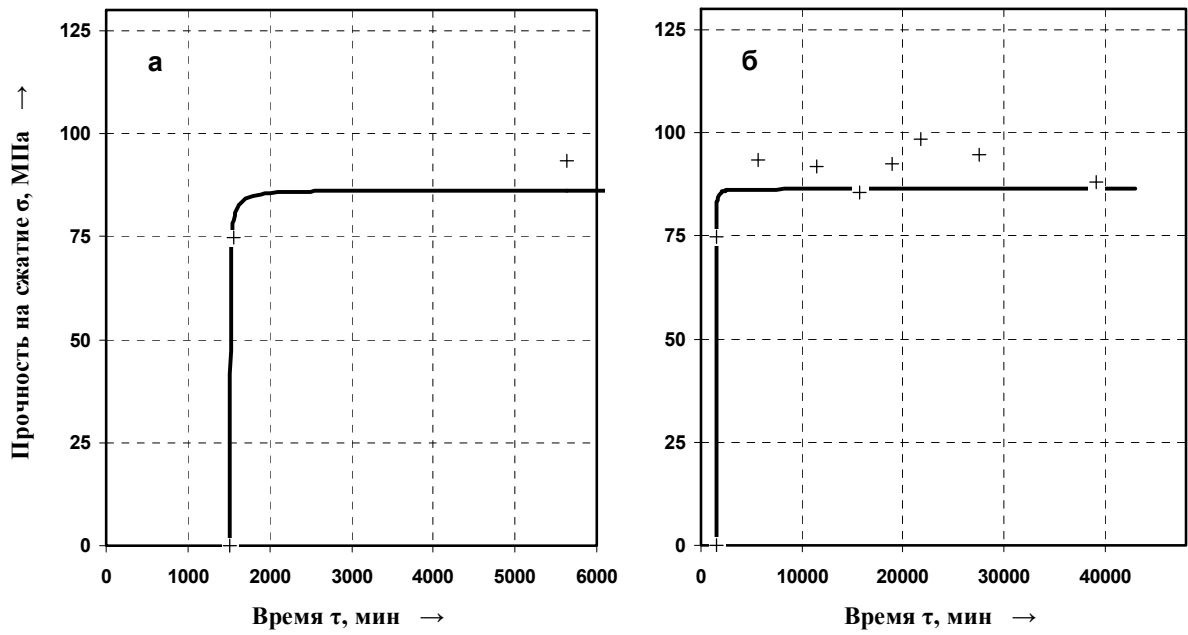


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\tau_a = -8,10 - 292,75 \cdot C_{\text{ПБ}}^{-1,043} + 1,29 \cdot 10^{-7} \cdot C_{\text{ПБ}}^{9,1} + 1,21 \cdot 10^{-8} \cdot C_{\text{ПБ}}^{10};$$

$$R_{\phi}^2 = 0,98 > R_{0,05}^2(6;7) = 0,77$$

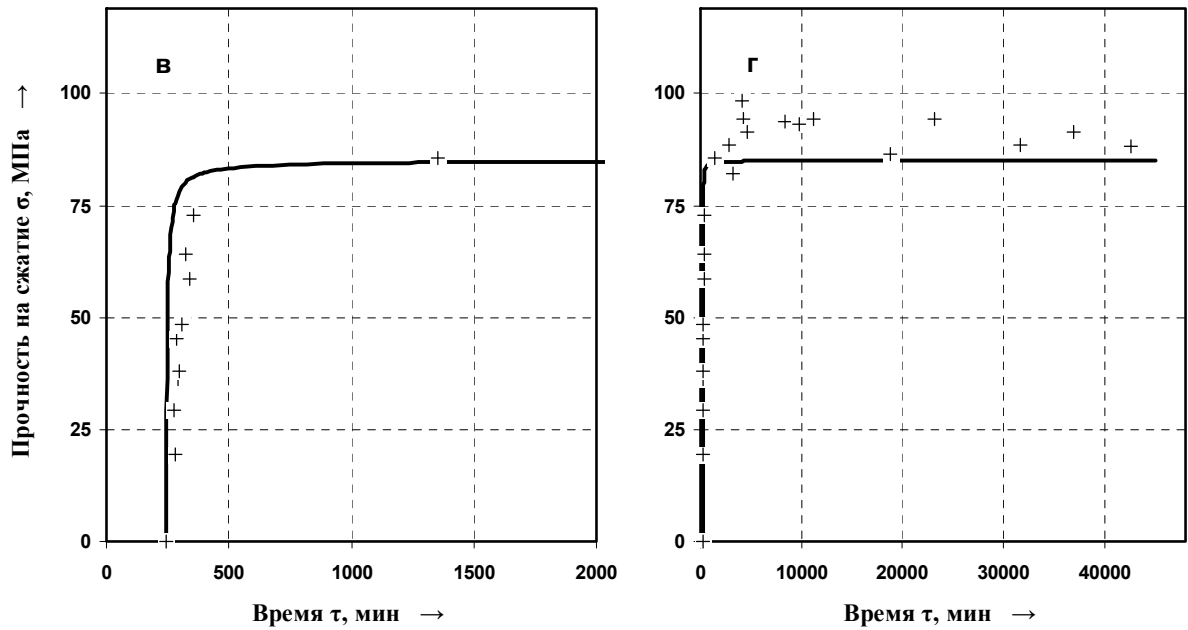
Рисунок А.8 – Зависимость предельной прочности на сжатие σ_{∞} , МПа (а), эффективной константы скорости набора прочности $k_{\text{эф}}$, $(\text{МПа} \cdot \text{мин})^{-1}$, (б) и времени потери текучести τ_a , мин, (в) высоконаполненных ПКМ на основе ММА от содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения $+25^{\circ}\text{C}$



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 86,39 \cdot \left(1 - \left[23,48 \cdot 10^{-4} \cdot 86,39 \cdot (\tau - 1508) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,95 > R_{0,05}^2(2; 6) = 0,63$$

а — начальный участок; б — общий вид

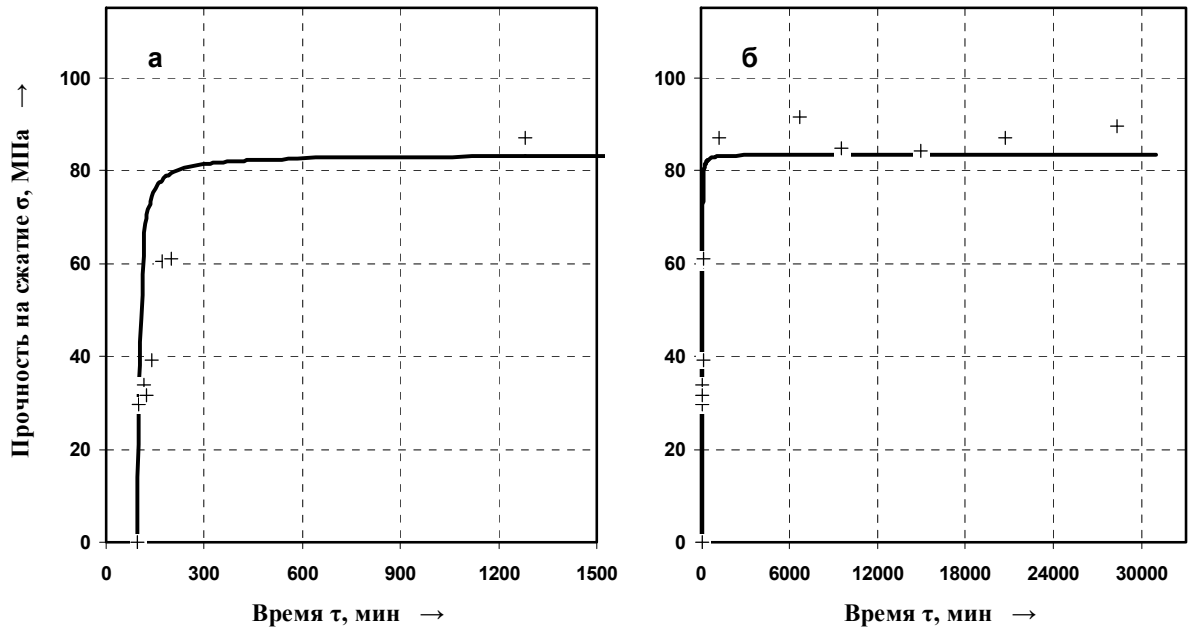


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 85,00 \cdot \left(1 - \left[23,46 \cdot 10^{-4} \cdot 85,0 \cdot (\tau - 242) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,37 > R_{0,05}^2(2; 21) = 0,25$$

в — начальный участок; г — общий вид

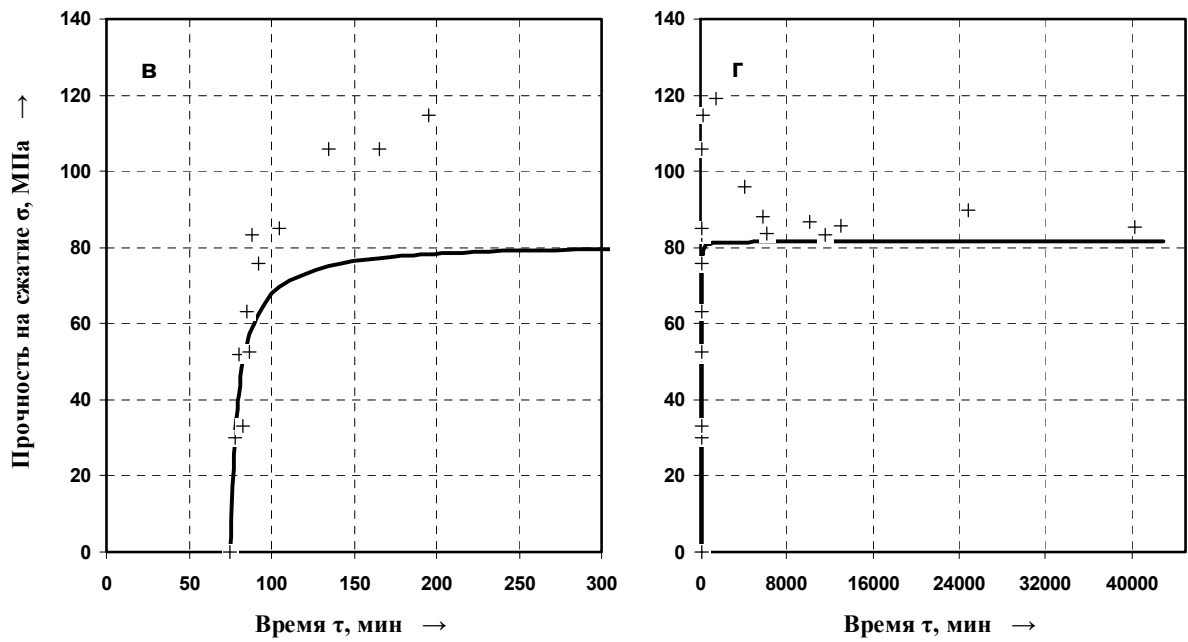
Рисунок А.9 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +4°C
(а, б — $C_{ПВ}=2,5$ мас. % и $C_{ДМА}=1,2$ мас. %; в, г — $C_{ПВ}=3,0$ мас. % и $C_{ДМА}=1,6$ мас. %)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 83,39 \cdot \left(1 - \left[23,41 \cdot 10^{-4} \cdot 83,39 \cdot (\tau - 97) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,59 > R_{0,05}^2(2;10) = 0,45$$

а — начальный участок; б — общий вид

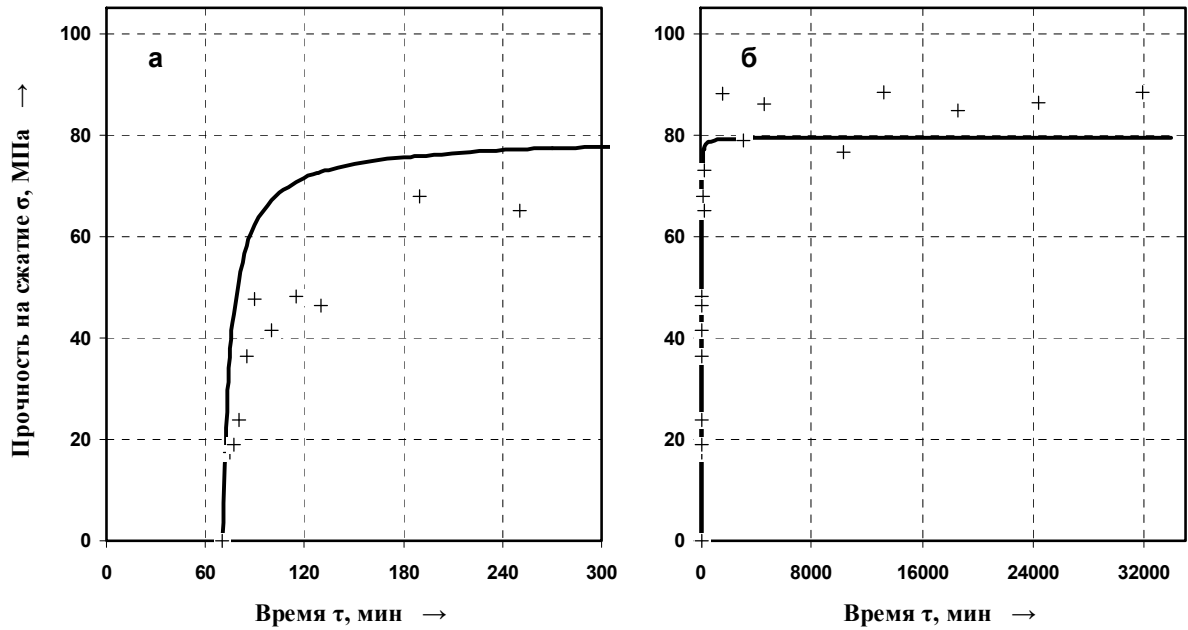


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 81,52 \cdot \left(1 - \left[23,28 \cdot 10^{-4} \cdot 81,52 \cdot (\tau - 75) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,62 > R_{0,05}^2(2;18) = 0,28$$

в — начальный участок; г — общий вид

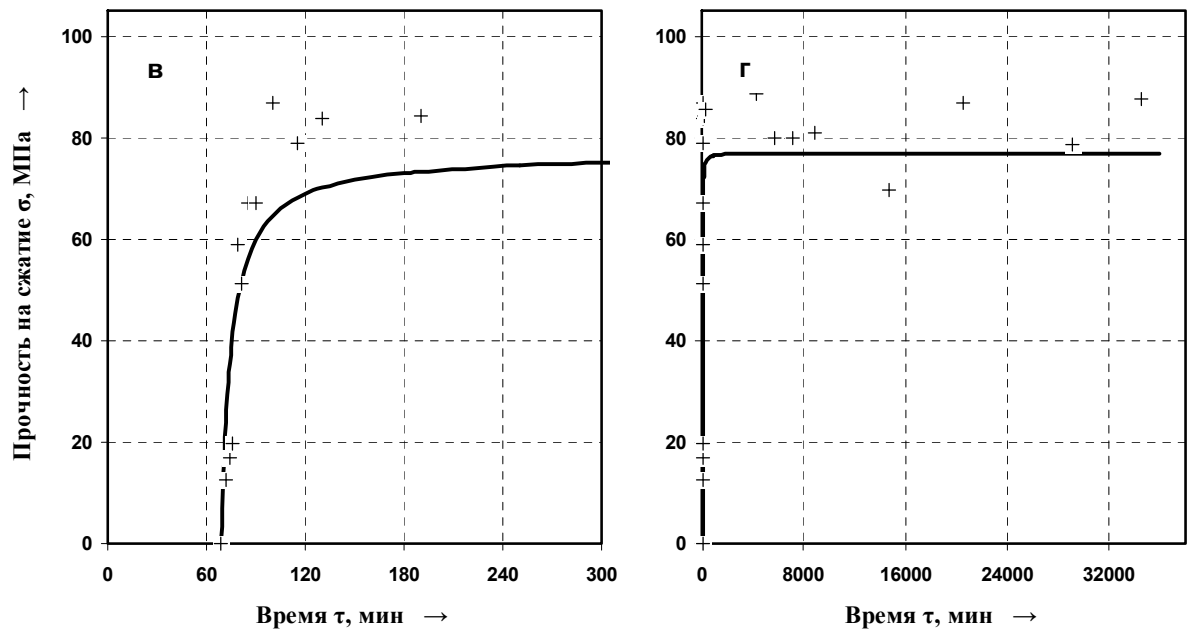
Рисунок А.10 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +4°C
(а, б — $C_{ПВ}=3,5$ мас. % и $C_{ДМА}=1,8$ мас. %; в, г — $C_{ПВ}=4,0$ мас. % и $C_{ДМА}=2,4$ мас. %)



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 79,38 \cdot \left(1 - \left[22,89 \cdot 10^{-4} \cdot 79,38 \cdot (\tau - 70) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,67 > R_{0,05}^2(2;17) = 0,30$$

а – начальный участок; б – общий вид

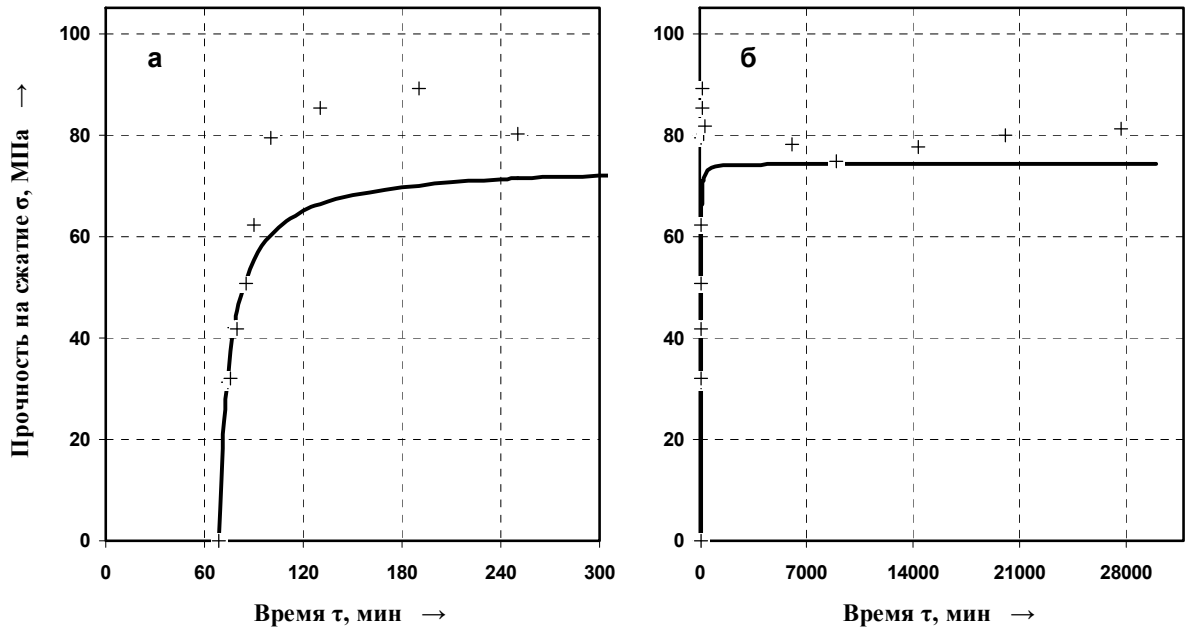


«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 76,97 \cdot \left(1 - \left[21,72 \cdot 10^{-4} \cdot 76,97 \cdot (\tau - 69) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,82 > R_{0,05}^2(2;18) = 0,28$$

в – начальный участок; г – общий вид

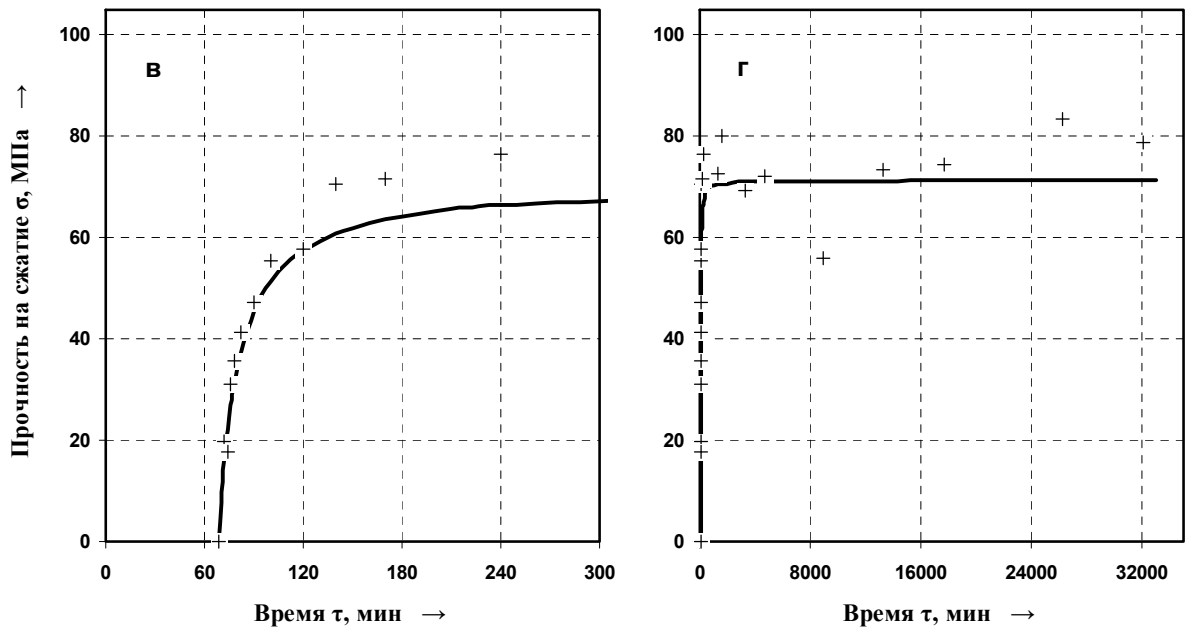
Рисунок А.11 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +4°C
(а,б – $C_{ПВ}=4,5$ мас. % и $C_{ДМА}=2,8$ мас. %; в, г – $C_{ПВ}=5,0$ мас. % и $C_{ДМА}=3,3$ мас. %)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 74,27 \cdot \left(1 - \left[18,35 \cdot 10^{-4} \cdot 74,27 \cdot (\tau - 69) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,86 > R_{0,05}^2(2;14) = 0,35$$

а — начальный участок; б — общий вид

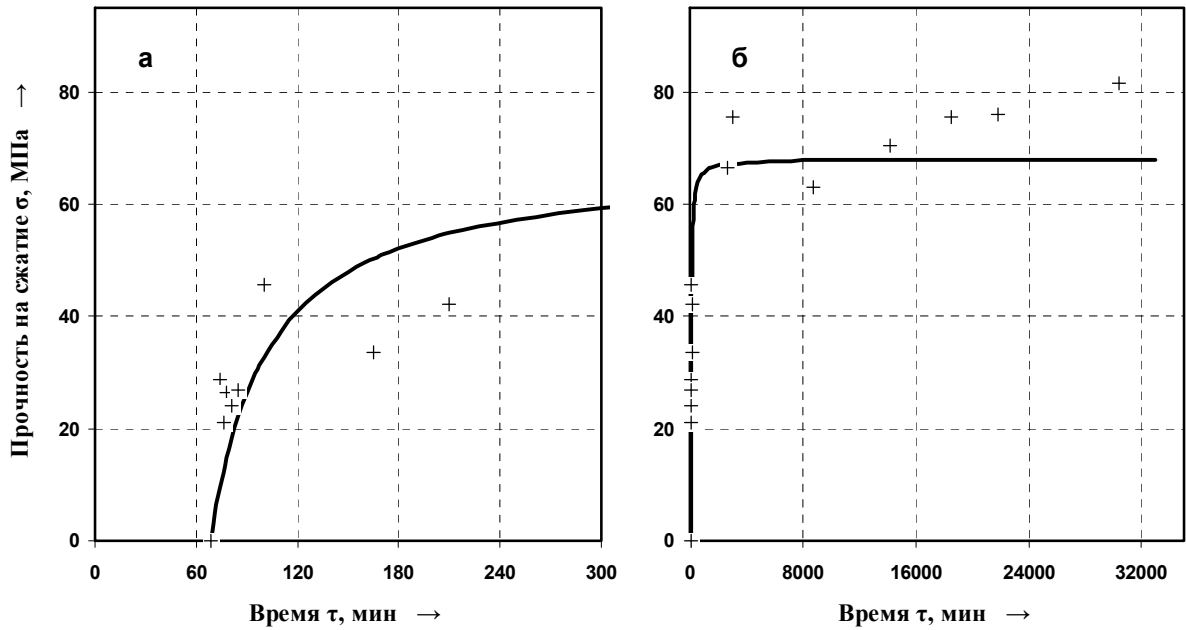


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 71,30 \cdot \left(1 - \left[11,40 \cdot 10^{-4} \cdot 71,30 \cdot (\tau - 68) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,92 > R_{0,05}^2(2;18) = 0,28$$

в — начальный участок; г — общий вид

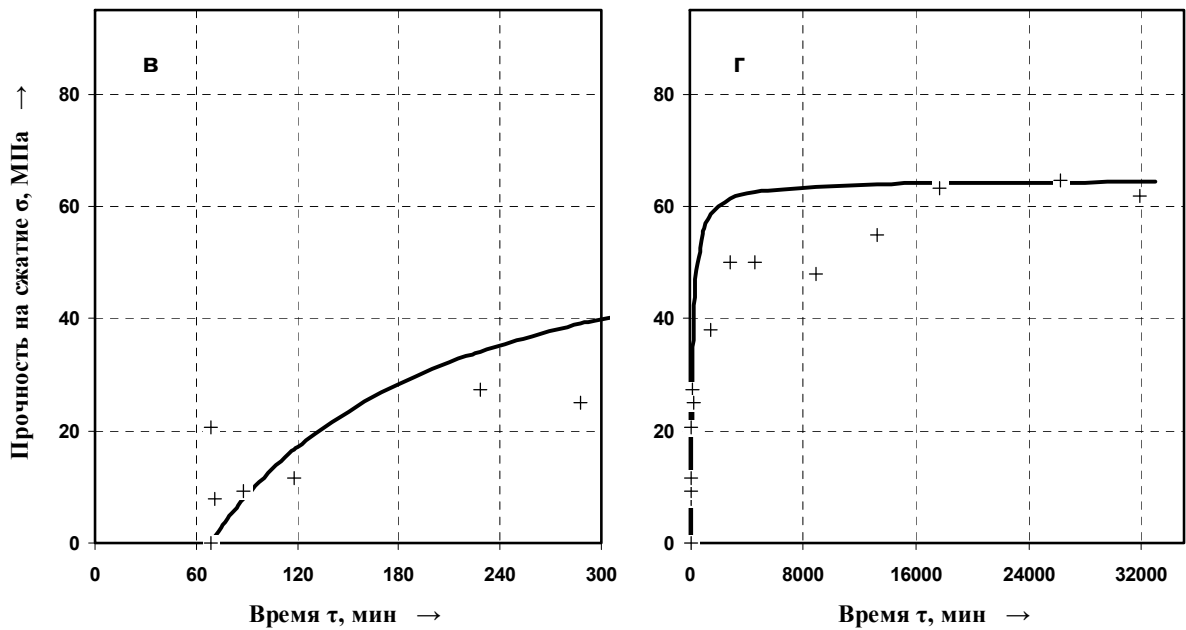
Рисунок А.12 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +4°C
(а, б — $C_{ПБ}=5,5$ мас. % и $C_{ДМА}=3,8$ мас. %; в, г — $C_{ПБ}=6,0$ мас. % и $C_{ДМА}=4,3$ мас. %)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 68,08 \cdot \left(1 - \left[4,31 \cdot 10^{-4} \cdot 68,08 \cdot (\tau - 68) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,83 > R_{0,05}^2(2;13) = 0,37$$

а — начальный участок; б — общий вид

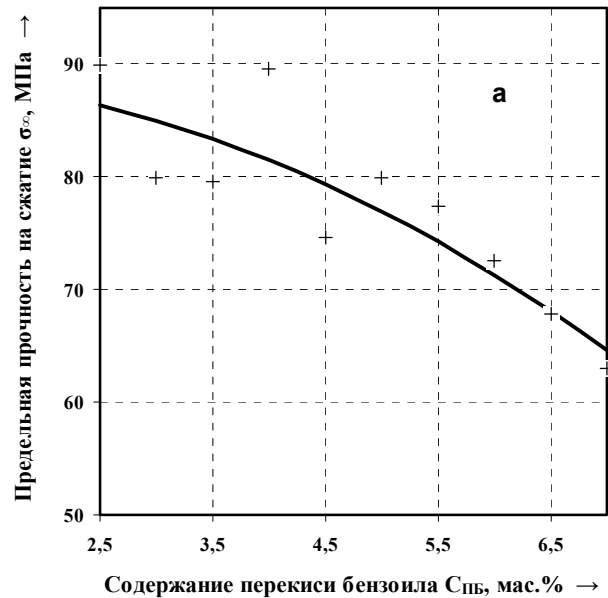


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 64,62 \cdot \left(1 - \left[1,08 \cdot 10^{-4} \cdot 64,62 \cdot (\tau - 68) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,74 > R_{0,05}^2(2;12) = 0,39$$

в — начальный участок; г — общий вид

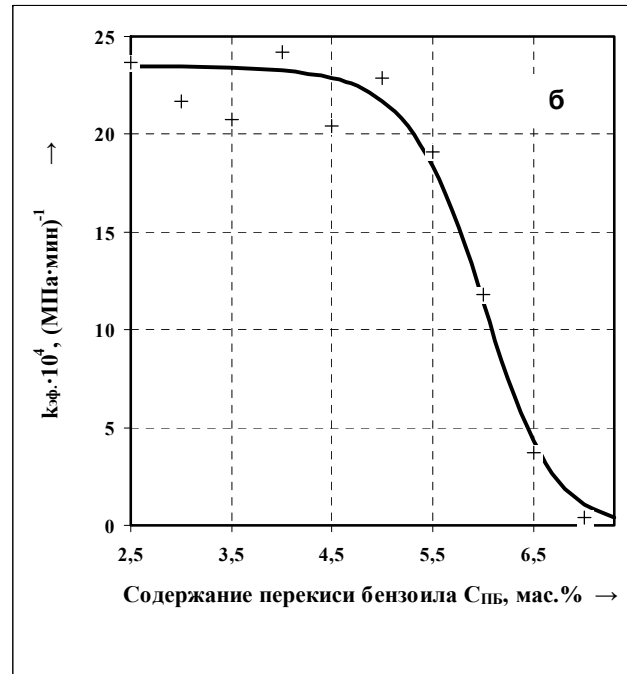
Рисунок А.13 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +4°C
(а, б — $C_{ПВ}=6,5$ мас. % и $C_{ДМА}=4,8$ мас. %; в, г — $C_{ПВ}=7,0$ мас. % и $C_{ДМА}=5,4$ мас. %)



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma_{\infty} = 91,64 - \frac{91,64}{1 + 105,94 \cdot \exp(-0,99 \cdot C_{\text{ПБ}}^{0,69})};$$

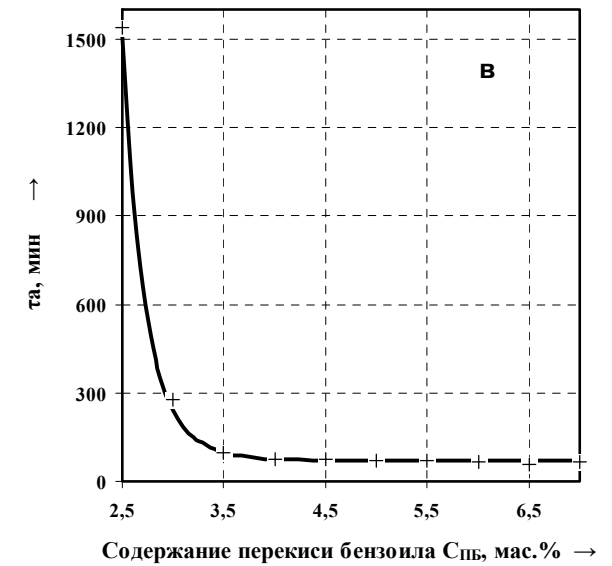
$$R_{\phi}^2 = 0,75 > R_{0,05}^2(3;6) = 0,70$$



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$k_{\text{эф}} = 23,50 \cdot 10^{-4} - \frac{23,50 \cdot 10^{-4}}{1 + 6,12 \cdot 10^3 \cdot \exp(-0,297 \cdot C_{\text{ПБ}}^{1,89})};$$

$$R_{\phi}^2 = 0,97 > R_{0,05}^2(3;6) = 0,62$$

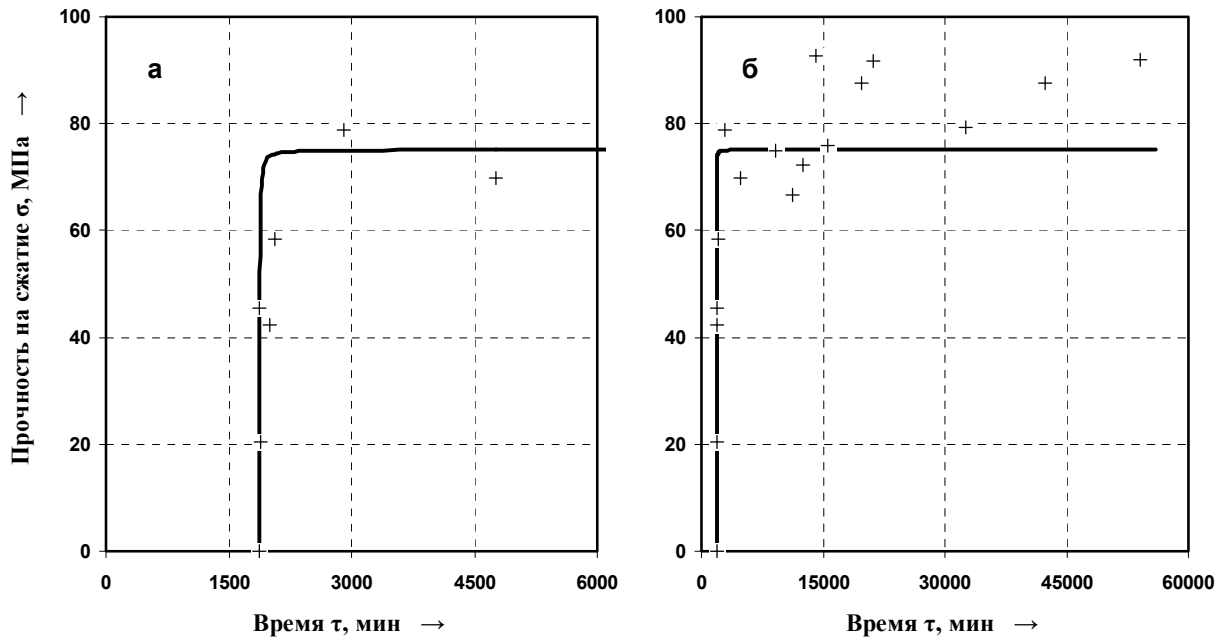


«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\tau_a = 68,44 + 6,059 \cdot 10^7 \cdot C_{\text{ПБ}}^{-11,62};$$

$$R_{\phi}^2 = 0,99 > R_{0,05}^2(2;7) = 0,58$$

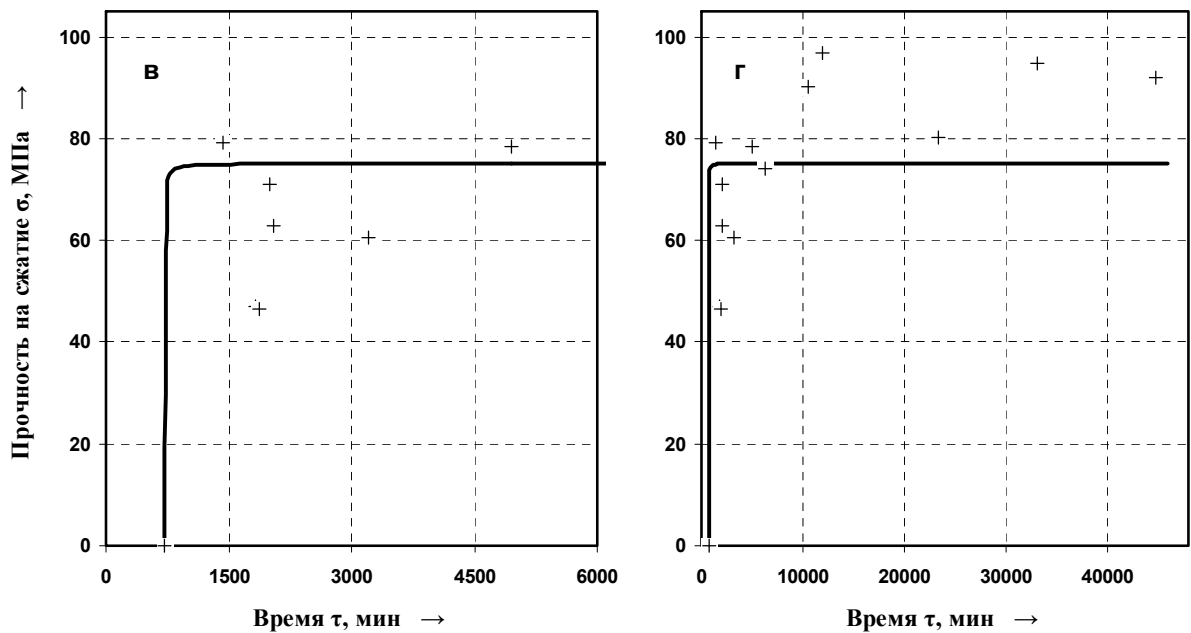
Рисунок А.14 – Зависимость предельной прочности на сжатие σ_{∞} , МПа, (а), эффективной константы скорости набора прочности $k_{\text{эф}}$ (б), $(\text{МПа} \cdot \text{мин})^{-1}$ и времени потери текучести τ_a , мин, (в) высоконаполненных ПКМ на основе ММА от содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения $+4^{\circ}\text{C}$



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 75,2 \cdot \left(1 - \left[61,31 \cdot 10^{-4} \cdot 75,2 \cdot (\tau - 1873) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,61 > R_{0,05}^2(2;14) = 0,35$$

а — начальный участок; б — общий вид



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

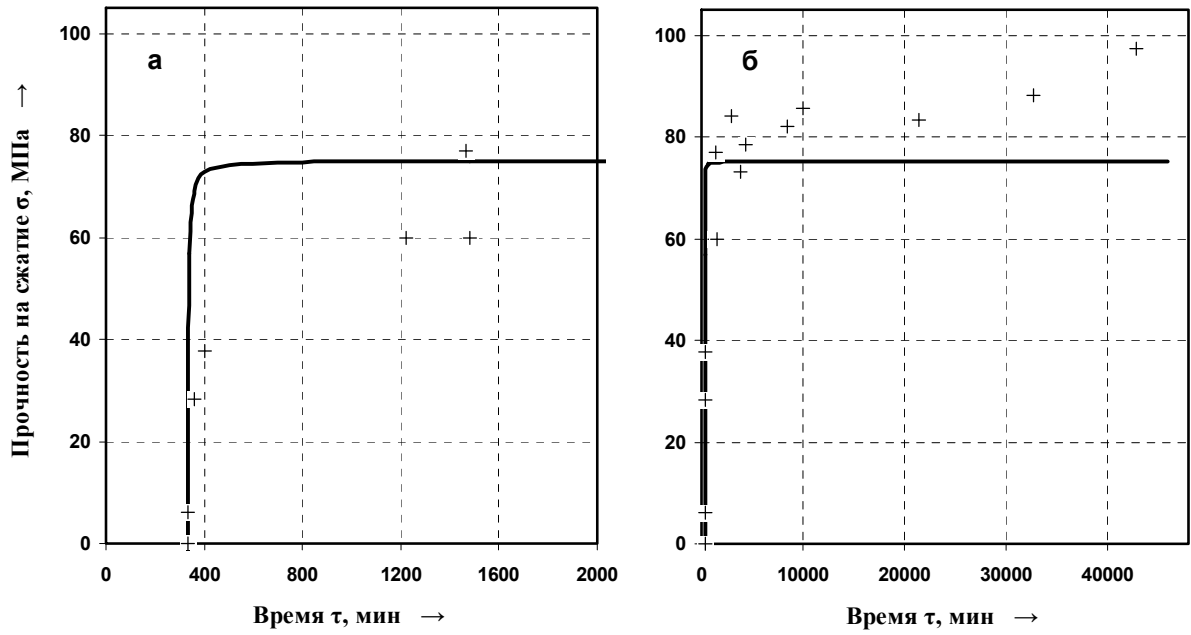
$$\sigma = 75,2 \cdot \left(1 - \left[61,31 \cdot 10^{-4} \cdot 75,2 \cdot (\tau - 714) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,61 > R_{0,05}^2(2;11) = 0,42$$

в — начальный участок; г — общий вид

Рисунок А.15 – Кинетика набора прочности ПКМ

при температуре отверждения минус 25°C

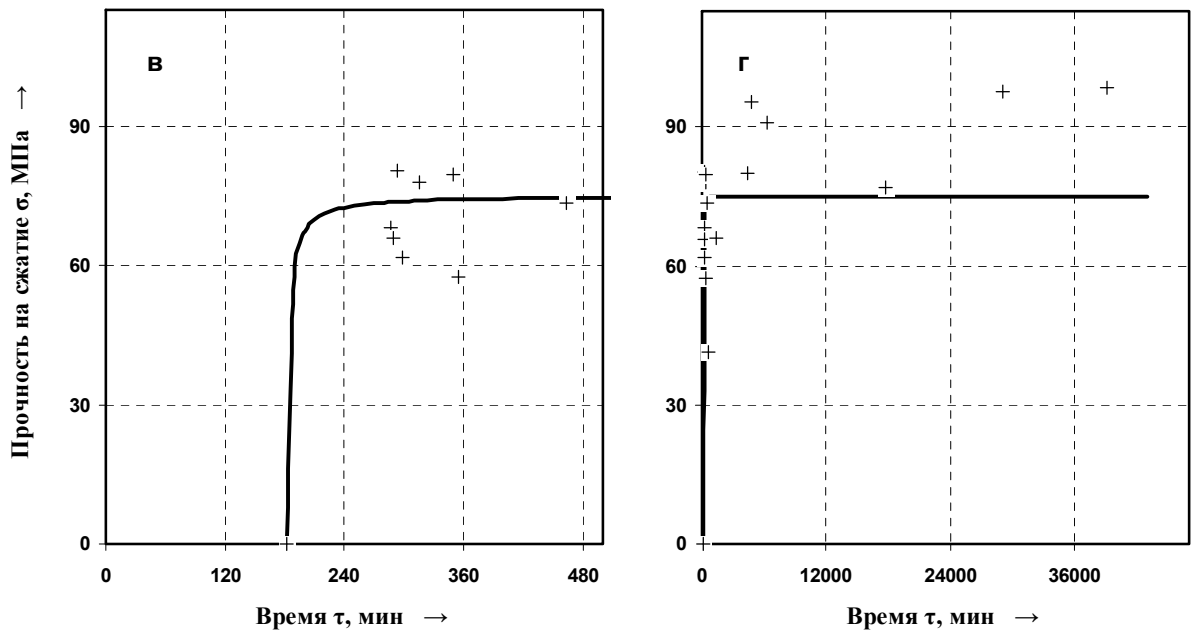
(а, б – $C_{ПВ}=2,0$ мас. % и $C_{ДМА}=0,9$ мас. %; в, г – $C_{ПВ}=2,5$ мас. % и $C_{ДМА}=1,1$ мас. %)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 75,1 \cdot \left(1 - \left[61,31 \cdot 10^{-4} \cdot 75,1 \cdot (\tau - 333) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,65 > R_{0,05}^2(2;12) = 0,39$$

а — начальный участок; б — общий вид



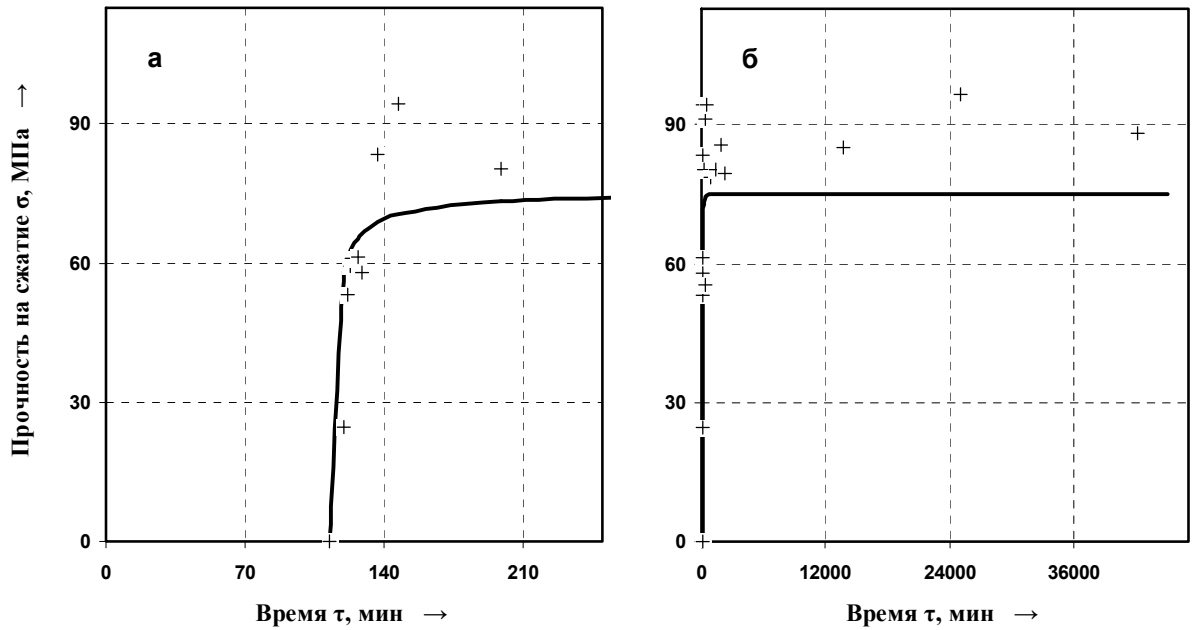
«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 75,1 \cdot \left(1 - \left[61,31 \cdot 10^{-4} \cdot 75,1 \cdot (\tau - 182) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,61 > R_{0,05}^2(2;14) = 0,35$$

в — начальный участок; г — общий вид

Рисунок А.16 — Кинетика набора прочности ПКМ
при температуре отверждения минус 25°C

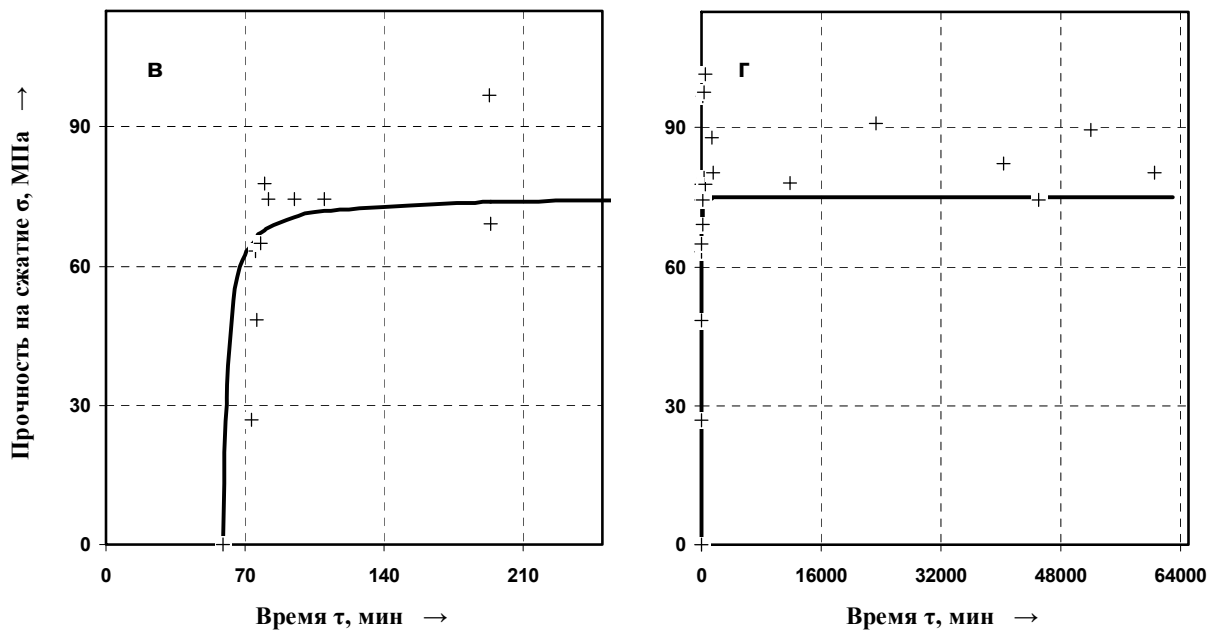
(а, б — $C_{ПВ}=3,0$ мас. % и $C_{ДМА}=1,6$ мас. %, в, г — $C_{ПВ}=3,5$ мас. % и $C_{ДМА}=1,8$ мас. %)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 75,1 \cdot \left(1 - \left[61,29 \cdot 10^{-4} \cdot 75,1 \cdot (\tau - 113) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,65 > R_{0,05}^2(2;17) = 0,30$$

а — начальный участок; б — общий вид



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

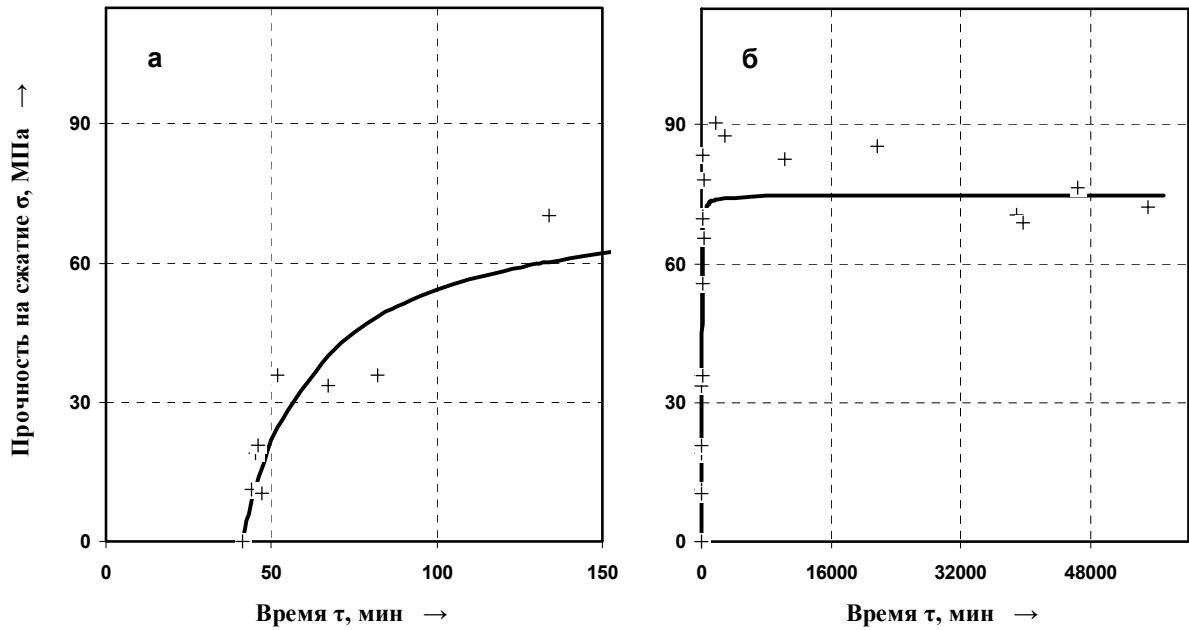
$$\sigma = 75,0 \cdot \left(1 - \left[59,31 \cdot 10^{-4} \cdot 75,0 \cdot (\tau - 59) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,60 > R_{0,05}^2(2;20) = 0,26$$

в — начальный участок; г — общий вид

Рисунок А.17 – Кинетика набора прочности ПКМ

при температуре отверждения минус 25°C

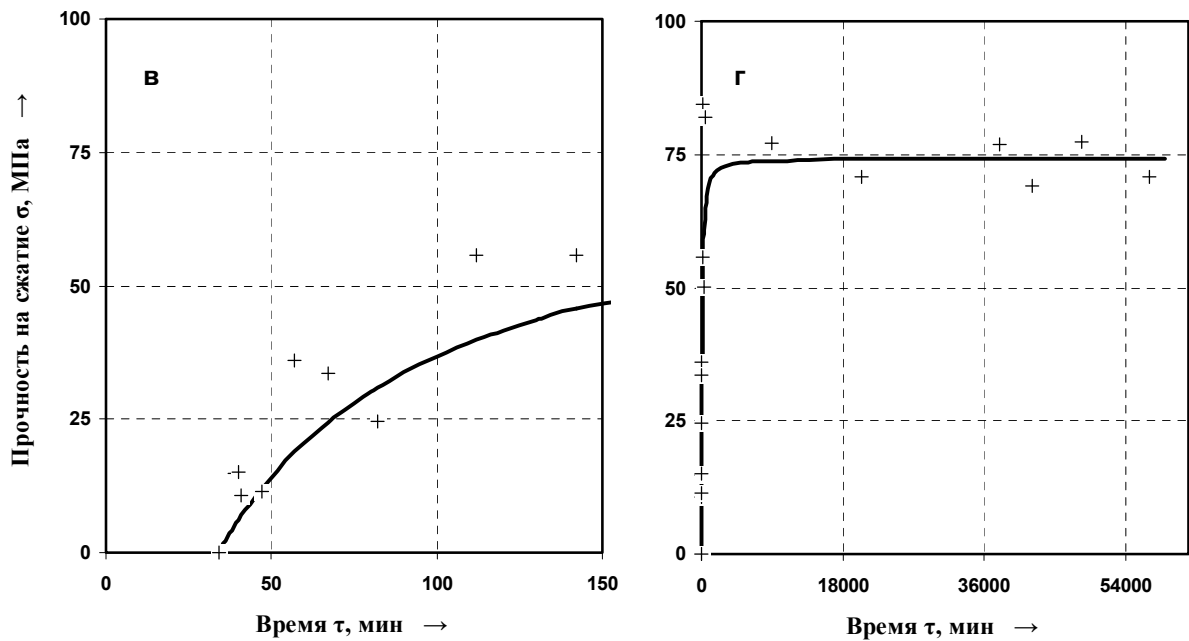
(а, б – $C_{\text{ПВ}}=4,0$ мас. % и $C_{\text{ДМА}}=2,4$ мас. %; в, г – $C_{\text{ПВ}}=5,0$ мас. % и $C_{\text{ДМА}}=3,3$ мас. %)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 74,8 \cdot \left(1 - \left[5,99 \cdot 10^{-4} \cdot 74,8 \cdot (\tau - 41) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,90 > R_{0,05}^2(2;19) = 0,27$$

а — начальный участок; б — общий вид



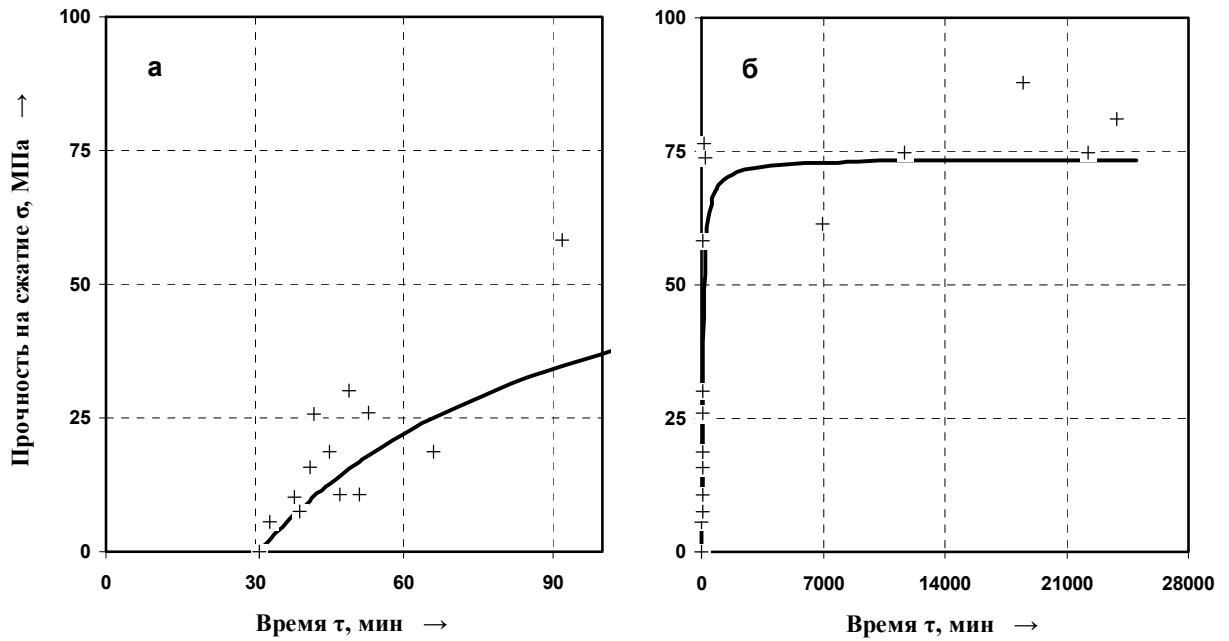
«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 74,4 \cdot \left(1 - \left[1,99 \cdot 10^{-4} \cdot 74,4 \cdot (\tau - 34) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,84 > R_{0,05}^2(2;16) = 0,31$$

в — начальный участок; г — общий вид

Рисунок А.18 — Кинетика набора прочности ПКМ
при температуре отверждения минус 25°C

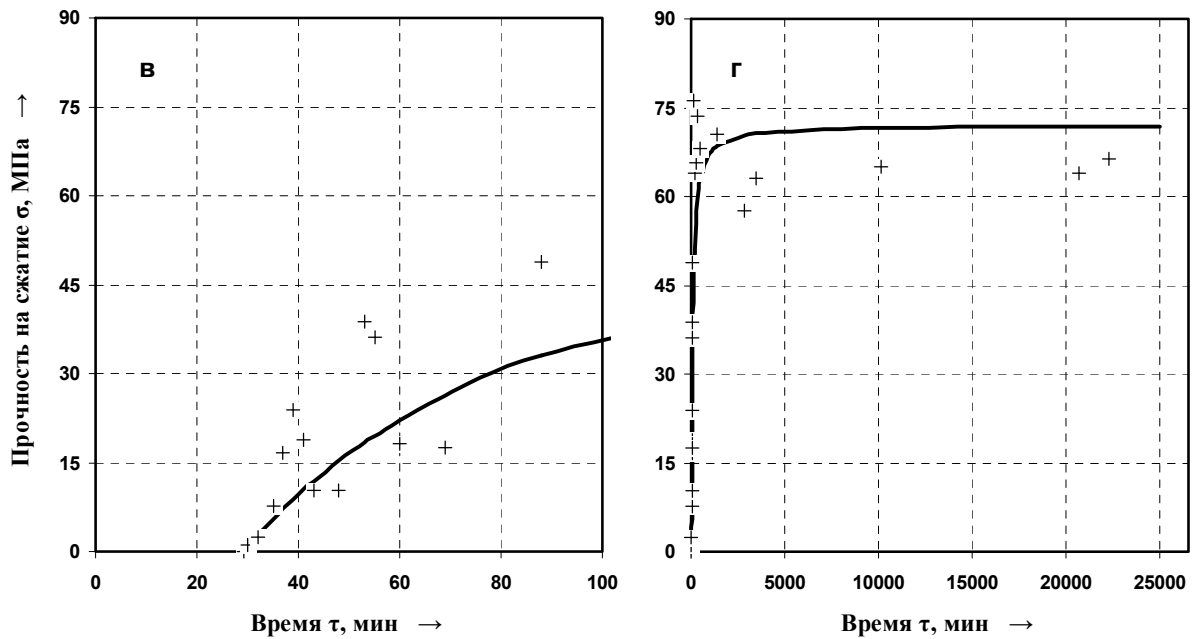
(а, б — $C_{ПВ}=6,0$ мас. % и $C_{ДМА}=4,3$ мас. %; в, г — $C_{ПВ}=7,0$ мас. % и $C_{ДМА}=5,4$ мас. %)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 73,6 \cdot \left(1 - \left[1,99 \cdot 10^{-4} \cdot 73,6 \cdot (\tau - 31) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,83 > R_{0,05}^2(2; 17) = 0,30$$

а — начальный участок; б — общий вид

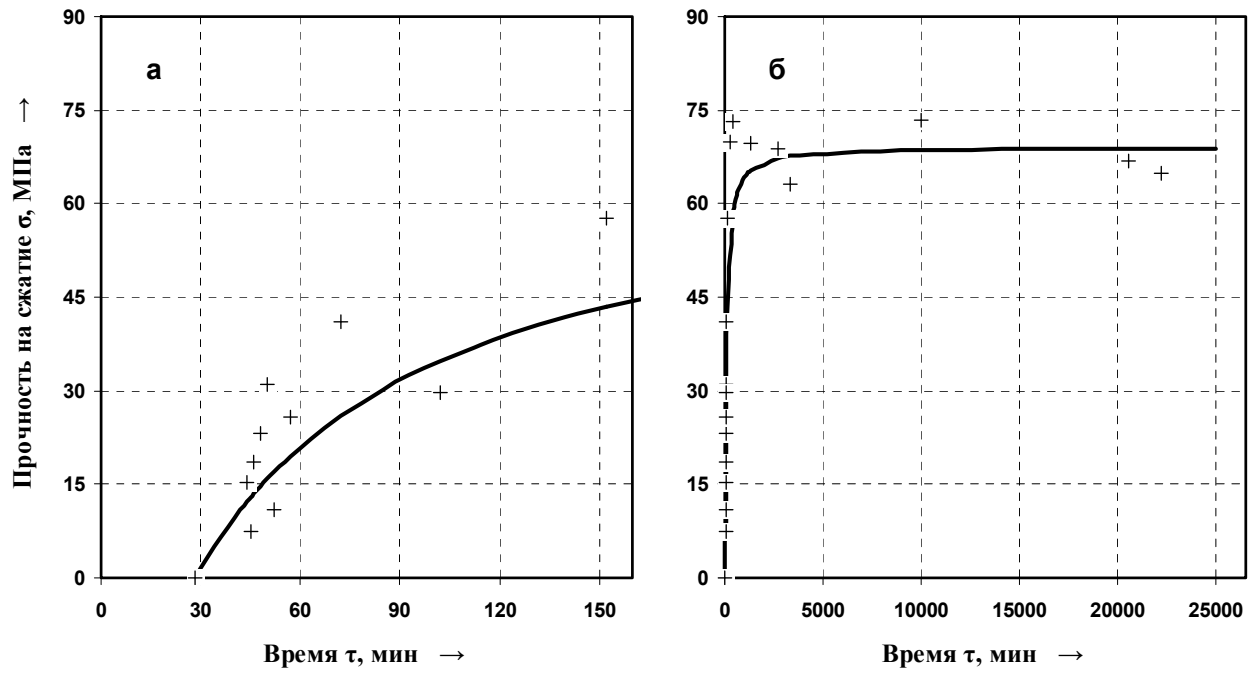


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 72,1 \cdot \left(1 - \left[1,99 \cdot 10^{-4} \cdot 72,1 \cdot (\tau - 29) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,82 > R_{0,05}^2(2; 22) = 0,24$$

в — начальный участок; г — общий вид

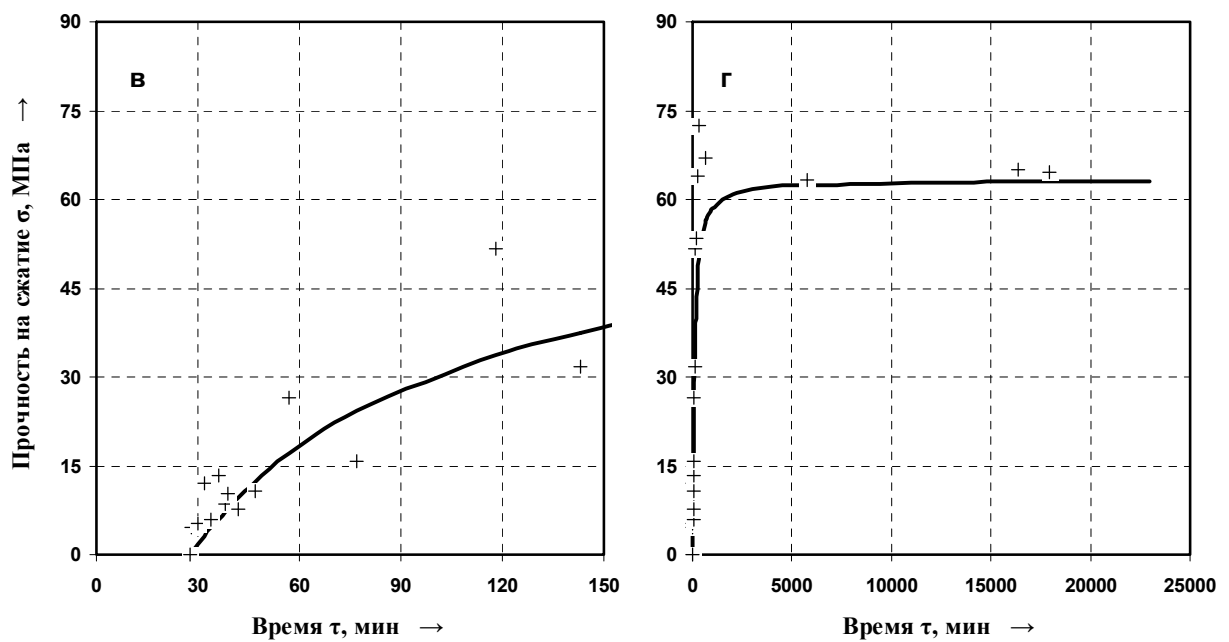
Рисунок А.19 – Кинетика набора прочности ПКМ
при температуре отверждения минус 25°C
($C_{ПБ}=8,0$ мас. % и $C_{ДМА}=6,5$ мас. %; $C_{ПБ}=9,0$ мас. % и $C_{ДМА}=7,7$ мас. %)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 69,1 \cdot \left(1 - \left[1,99 \cdot 10^{-4} \cdot 69,1 \cdot (\tau - 29) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,87 > R_{0,05}^2(2;16) = 0,31$$

а — начальный участок; б — общий вид



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

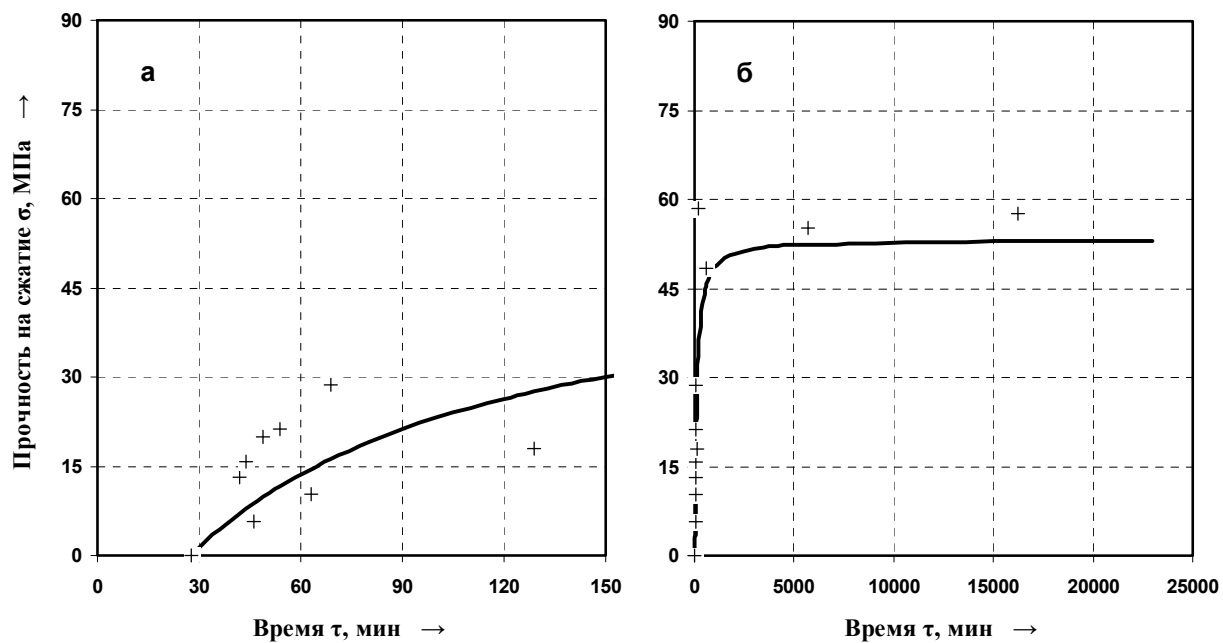
$$\sigma = 63,3 \cdot \left(1 - \left[1,99 \cdot 10^{-4} \cdot 63,3 \cdot (\tau - 28) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,87 > R_{0,05}^2(2;18) = 0,28$$

в — начальный участок; г — общий вид

Рисунок А.20 – Кинетика набора прочности ПКМ

при температуре отверждения минус 25°C

(а, б – $C_{ПВ}=10,0$ мас. % и $C_{ДМА}=9,0$ мас. %; в, г – $C_{ПВ}=11,0$ мас. % и $C_{ДМА}=10,3$ мас. %)

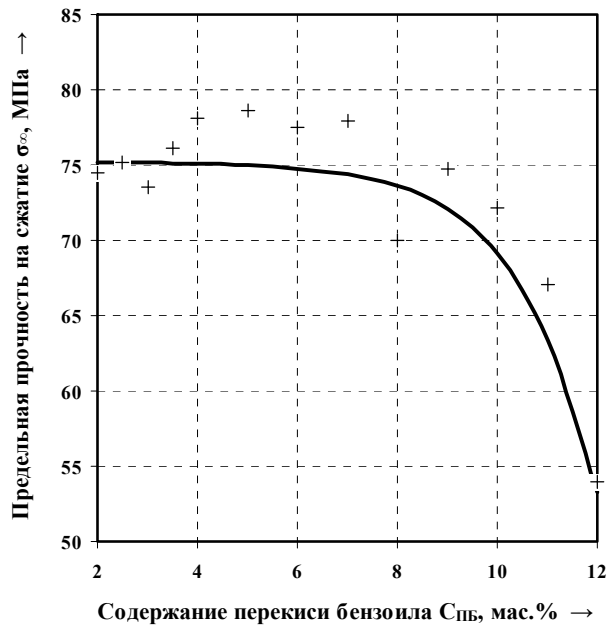


«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 53,3 \cdot \left(1 - \left[1,99 \cdot 10^{-4} \cdot 53,3 \cdot (\tau - 28) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,78 > R_{0,05}^2(2;10) = 0,45$$

а – начальный участок; б – общий вид

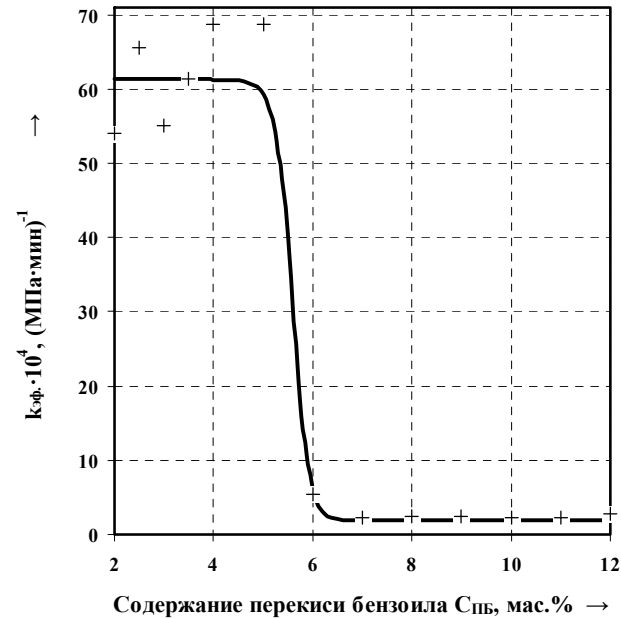
Рисунок А.21– Кинетика набора прочности ПКМ
при температуре отверждения минус 25°С
(а, б – $C_{ПВ}=12,0$ мас. % и $C_{ДМА}=11,0$ мас. %)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma_{\infty} = 75,25 - \frac{75,25}{1 + 1530 \cdot \exp(-0,159 \cdot C_{\text{ПБ}}^{1,49})};$$

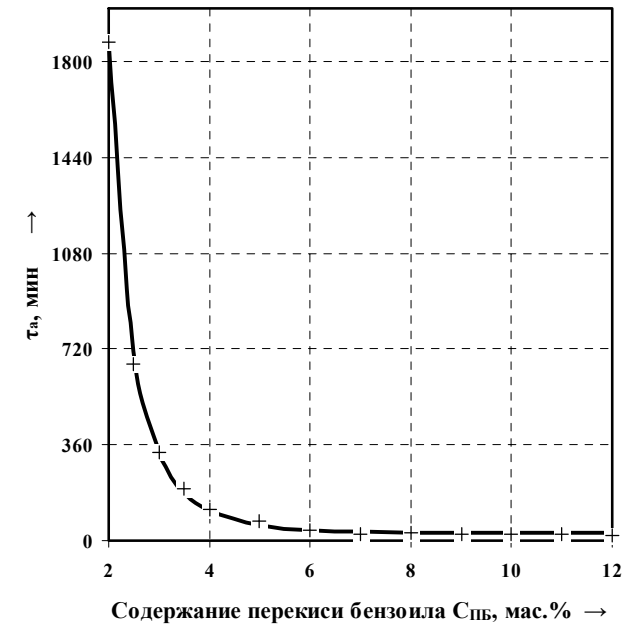
$$R_{\phi}^2 = 0,83 > R_{0,05}^2(3;9) = 0,56$$



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$k_{\text{эф}} = 61,31 \cdot 10^{-4} - \frac{59,32 \cdot 10^{-4}}{1 + 1,55 \cdot 10^6 \cdot \exp(-0,229 \cdot C_{\text{ПБ}}^{2,40})};$$

$$R_{\phi}^2 = 0,98 > R_{0,05}^2(4;8) = 0,66$$



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

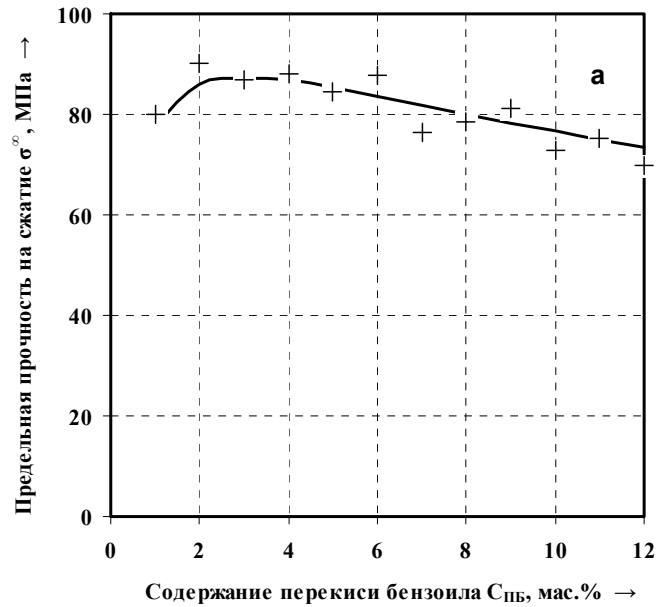
$$\tau_a = 26,88 + 3,98 \cdot 10^4 \cdot C_{\text{ПБ}}^{-4,43};$$

$$R_{\phi}^2 = 0,99 > R_{0,05}^2(2;10) = 0,45$$

Рисунок А.22 – Зависимость предельной прочности на сжатие σ_{∞} , МПа, (а), эффективной константы скорости набора прочности $k_{\text{эф}}$, $(\text{МПа} \cdot \text{мин})^{-1}$, (б) и времени потери текучести τ_a , мин, (в) высоконаполненных ПКМ на основе ММА от содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения минус 25°C

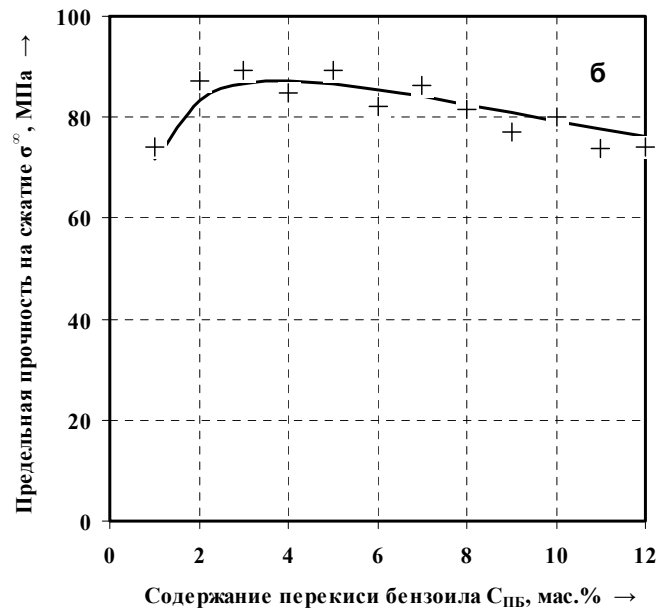
ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Влияние содержания компонентов инициирующей системы на предельную прочность на сжатие высоконаполненных ПКМ на основе ММА при температурах отверждения +4 и минус 25°C



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

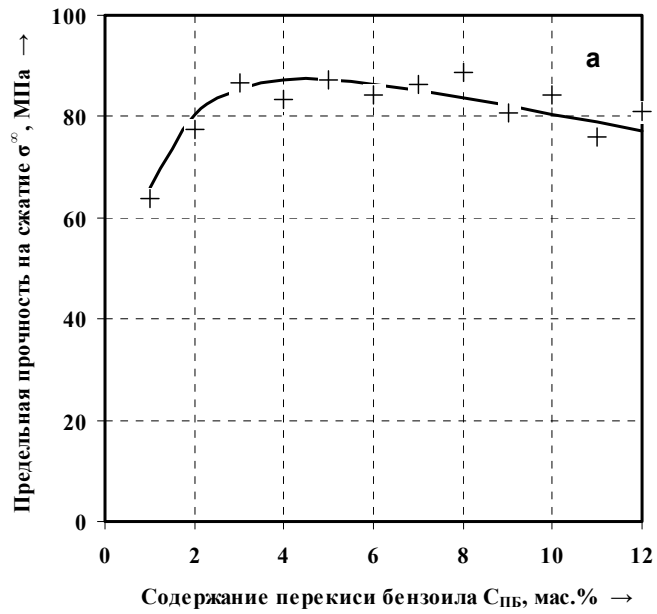
$$\sigma_{\infty} = 87,3 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 3,1^{0,0005})^2}{-2,7 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,77 > R_{0,01}^2(3,8) = 0,74$$



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

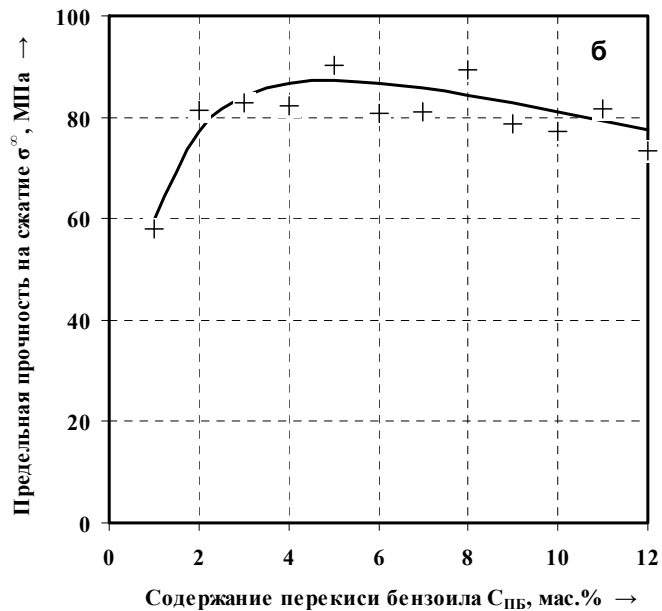
$$\sigma_{\infty} = 87,3 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 3,9^{0,0005})^2}{-2,3 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,76 > R_{0,01}^2(3,8) = 0,74$$

Рисунок Б.1 – Зависимость предельной прочности ПКМ на сжатие от содержания пероксида бензоила C_{ПБ}, мас.%, при температуре отверждения +4°C (а – C_{ДМА}=0,5 мас.%, б – C_{ДМА}=1 мас.%)



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

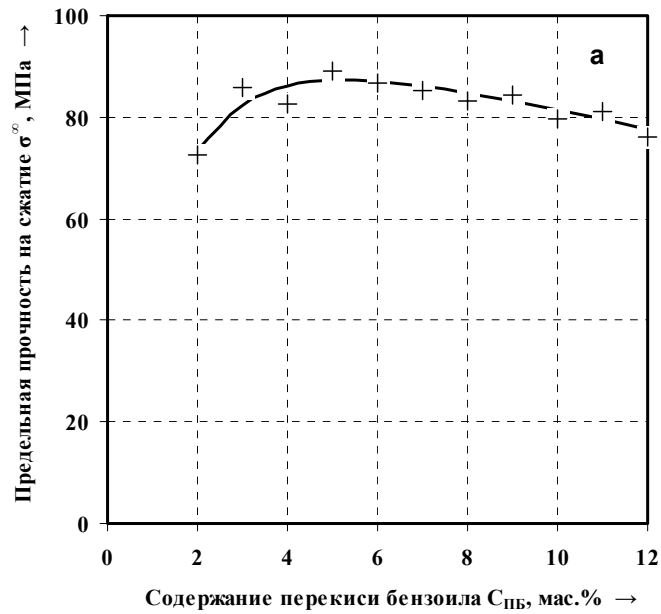
$$\sigma_{\infty} = 87,3 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 4,5^{0,0005})^2}{-2,0 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,81 > R_{0,01}^2(3,8) = 0,74$$



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

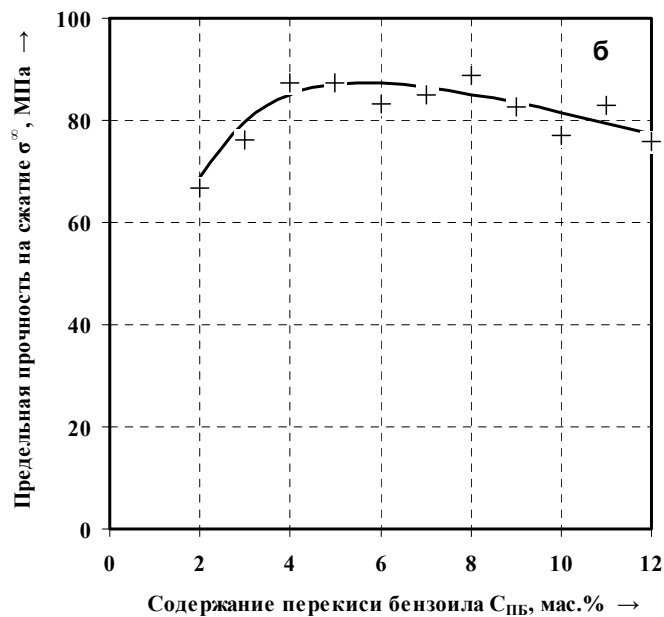
$$\sigma_{\infty} = 87,3 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 4,9^{0,0005})^2}{-1,7 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,75 > R_{0,01}^2(3,8) = 0,74$$

Рисунок Б.2 – Зависимость предельной прочности ПКМ на сжатие от содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения $+4^{\circ}\text{C}$ (а – $C_{\text{ДМА}} = 1,5$ мас.%, б – $C_{\text{ДМА}} = 2$ мас.%)



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

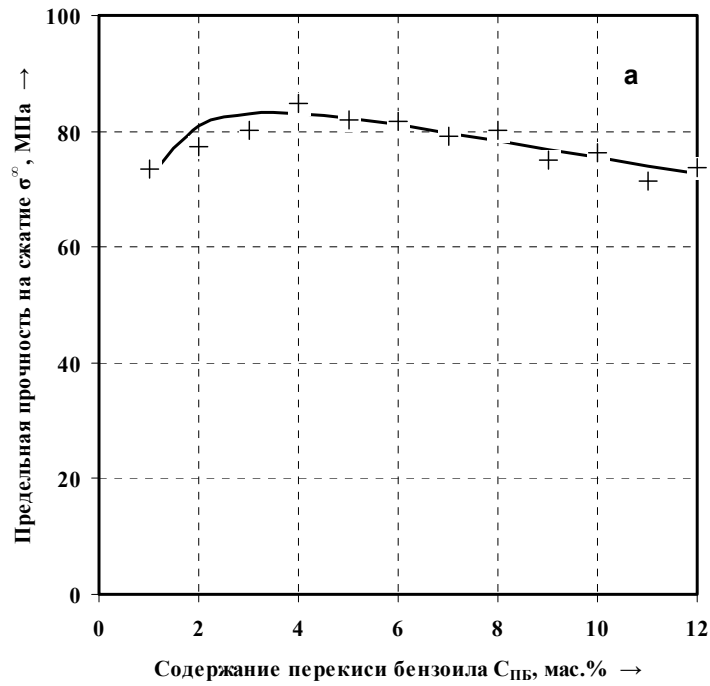
$$\sigma_{\infty} = 87,3 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 5,3^{0,0005})^2}{-1,4 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,82 > R_{0,01}^2(3,7) = 0,78$$



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

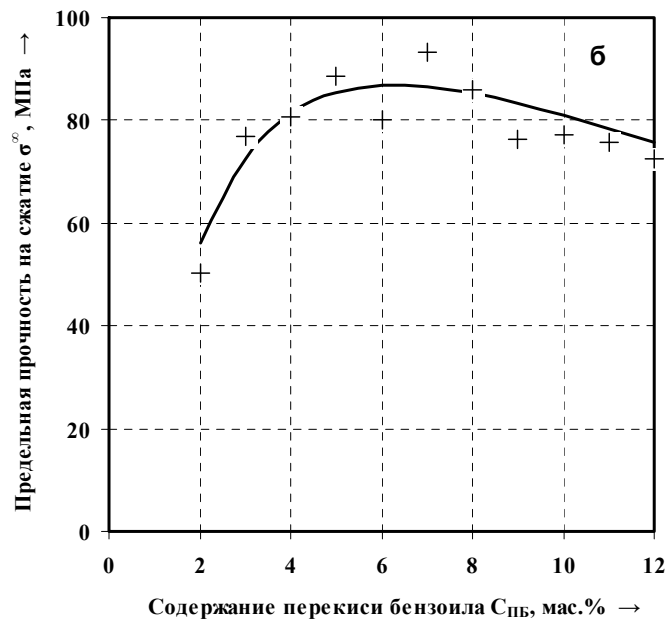
$$\sigma_{\infty} = 87,3 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 5,7^{0,0005})^2}{-1,2 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,80 > R_{0,01}^2(3,7) = 0,78$$

Рисунок Б.3– Зависимость предельной прочности ПКМ на сжатие от содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения $+4^{\circ}\text{C}$ (а – $C_{\text{ДМА}}=2,5$ мас.%, б – $C_{\text{ДМА}}=3$ мас.%)



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

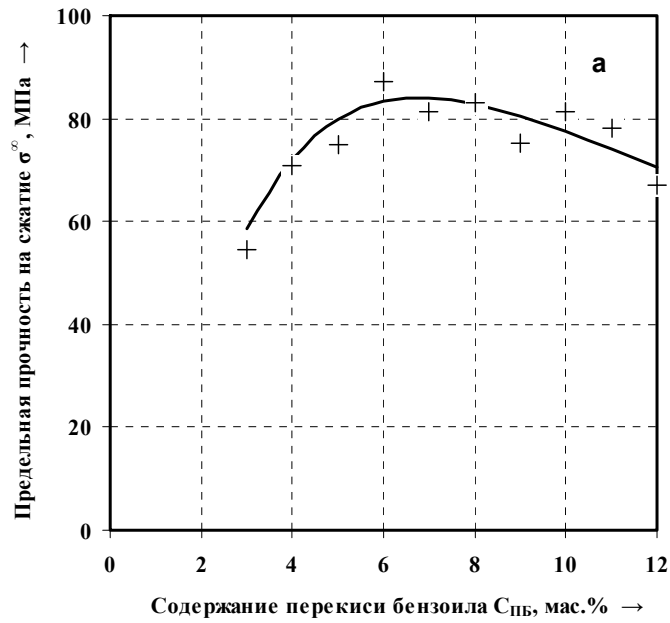
$$\sigma_{\infty} = 87,2 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 6,0^{0,0005})^2}{-9,3 \cdot 10^{-7}}\right); R_{\text{ф}}^2 = 0,81 > R_{0,01}^2(3,7) = 0,78$$



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

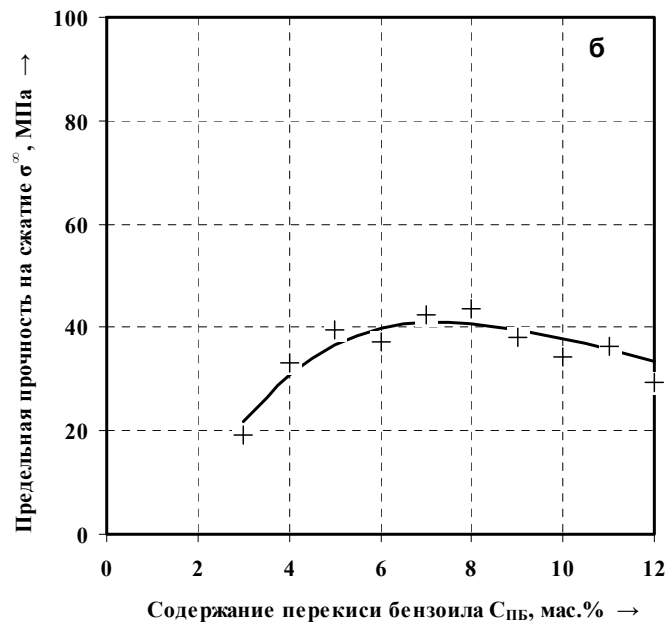
$$\sigma_{\infty} = 87,0 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 6,3^{0,0005})^2}{-7,5 \cdot 10^{-7}}\right); R_{\text{ф}}^2 = 0,81 > R_{0,01}^2(3,7) = 0,78$$

Рисунок Б.4– Зависимость предельной прочности ПКМ на сжатие от содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения +4°C (а – $C_{\text{ДМА}}=3,5$ мас.%, б – $C_{\text{ДМА}}=4$ мас.%)



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

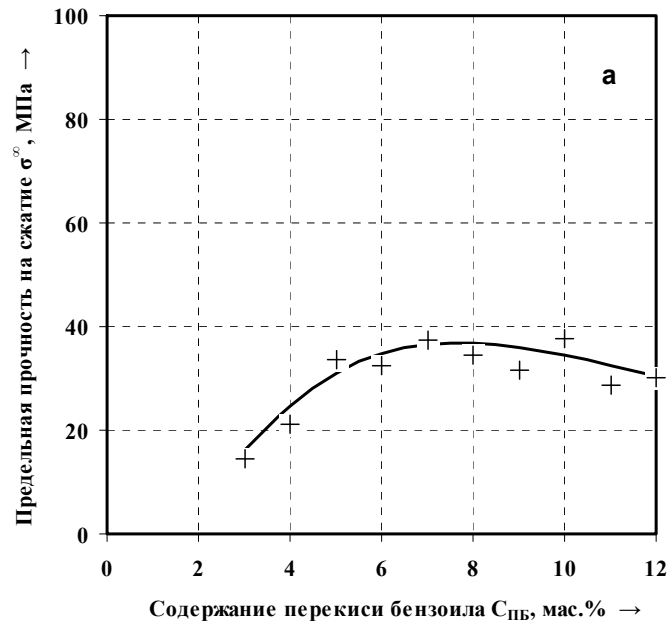
$$\sigma_{\infty} = 84,0 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 6,8^{0,0005})^2}{-4,6 \cdot 10^{-7}}\right); R_{\phi}^2 = 0,83 > R_{0,01}^2(3,6) = 0,83$$



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

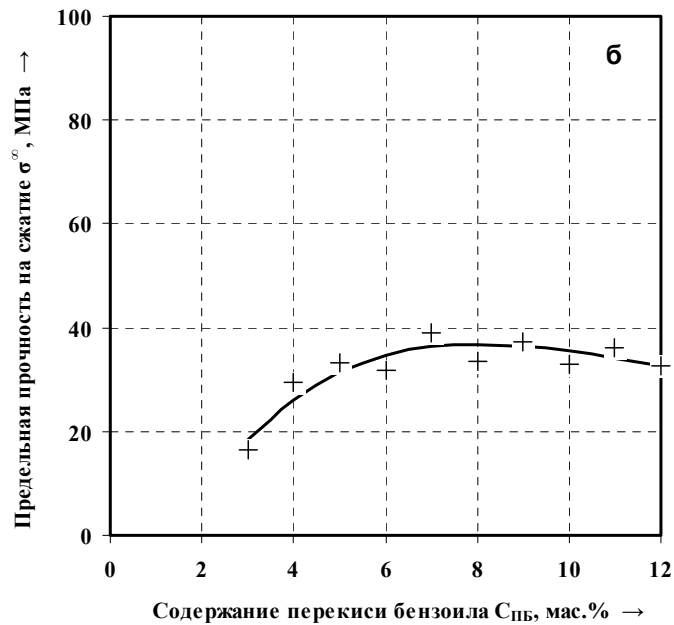
$$\sigma_{\infty} = 41,1 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 7,2^{0,0005})^2}{-3,0 \cdot 10^{-7}}\right); R_{\phi}^2 = 0,85 > R_{0,01}^2(3,6) = 0,83$$

Рисунок Б.5 – Зависимость предельной прочности ПКМ на сжатие от содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения $+4^{\circ}\text{C}$ (а – $C_{\text{ДМА}} = 5$ мас.%, б – $C_{\text{ДМА}} = 6$ мас.%)



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

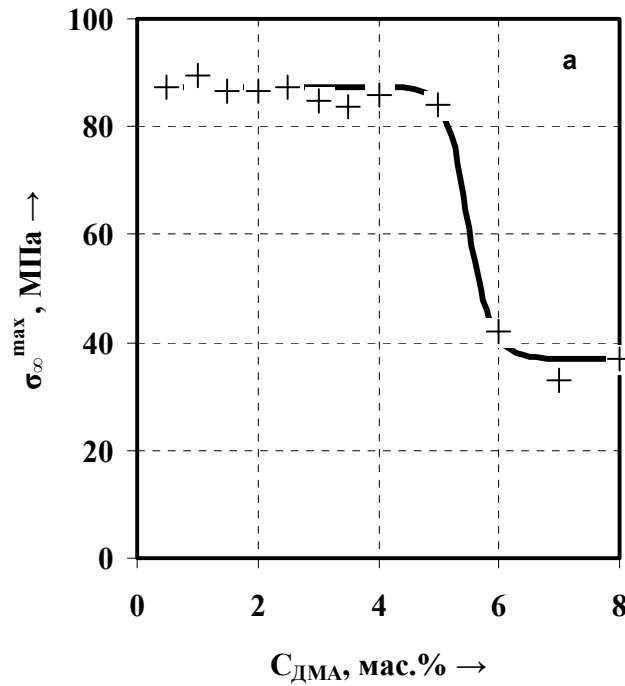
$$\sigma_{\infty} = 36,8 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 7,6^{0,0005})^2}{-2,7 \cdot 10^{-7}}\right); R_{\text{ф}}^2 = 0,83 > R_{0,01}^2(3,6) = 0,83$$



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

$$\sigma_{\infty} = 36,8 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 8,0^{0,0005})^2}{-3,5 \cdot 10^{-7}}\right); R_{\text{ф}}^2 = 0,84 > R_{0,01}^2(3,6) = 0,83$$

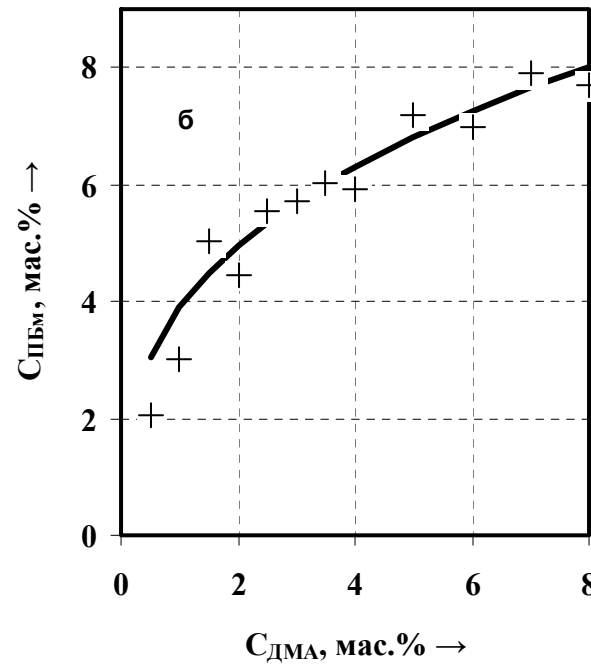
Рисунок Б.6 – Зависимость предельной прочности ПКМ на сжатие от содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения $+4^{\circ}\text{C}$ (а – $C_{\text{ДМА}} = 7$ мас.%, б – $C_{\text{ДМА}} = 8$ мас.%)



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma_{\infty}^{\max} = 88,7 - \frac{51,9}{1 + 36,7 \cdot \exp(-1,7 \cdot 10^{-6} \cdot C_{\text{DMA}}^{8,4})};$$

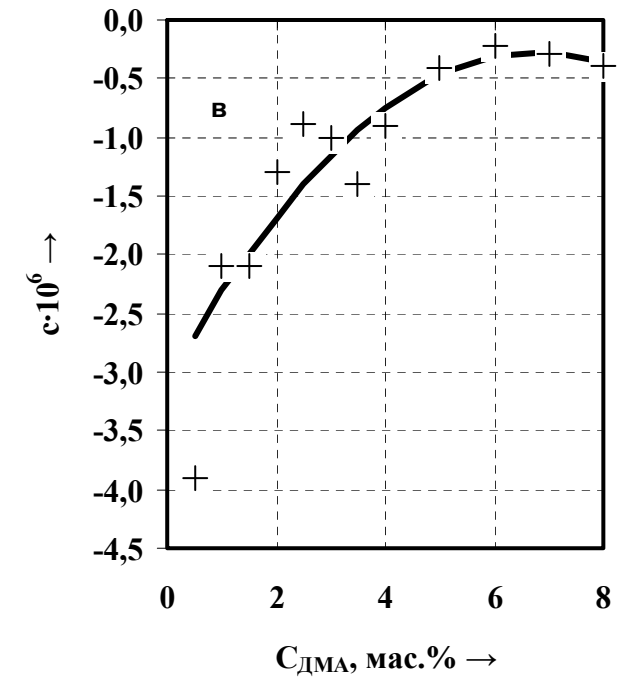
$$R_{\phi}^2 = 0,99 > R_{0,01}^2(4;7) = 0,82$$



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\frac{C_{\text{DMA}}}{C_{\text{ПБМ}}^{2,87}} = 0,02$$

$$R_{\phi}^2 = 0,92 > R_{0,01}^2(1;10) = 0,50$$

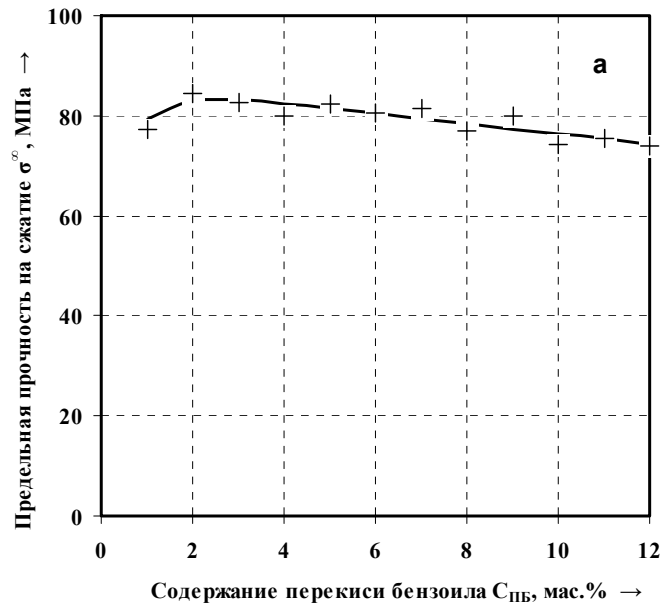


«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$c = 3,1 \cdot 10^{-6} - 8,3 \cdot 10^{-7} \cdot C_{\text{DMA}} + 6,1 \cdot 10^{-8} \cdot C_{\text{DMA}}^2;$$

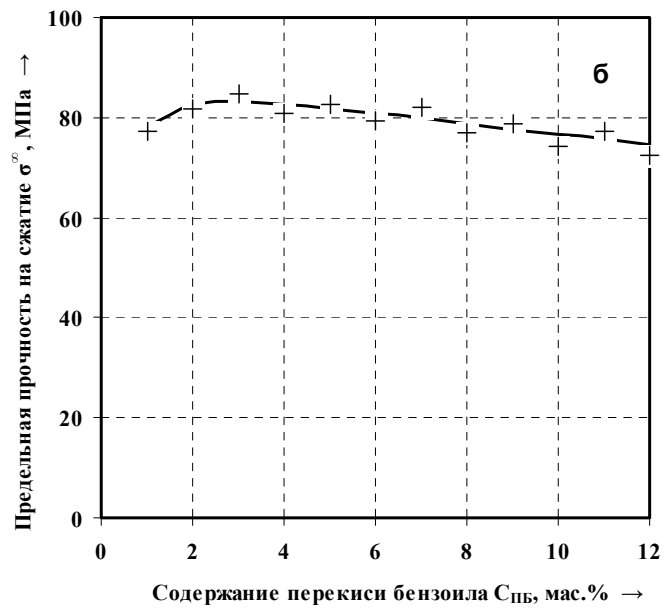
$$R_{\phi}^2 = 0,81 > R_{0,01}^2(2;9) = 0,64$$

Рисунок Б.7 – Зависимость предельной прочности на сжатие, отвечающей точке экстремума σ_{∞}^{\max} , МПа, (а), содержания пероксида бензоила в точке экстремума $C_{\text{ПБМ}}$, мас.%, (б), и параметра «с» от содержания N,N-диметиланилина C_{DMA} , мас.%, при температуре отверждения +4°C



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

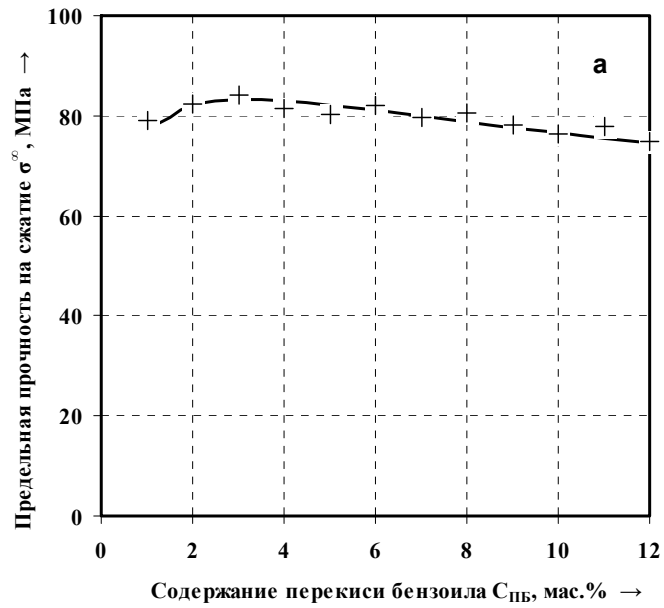
$$\sigma_{\infty} = 83,2 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 2,6^{0,0005})^2}{-5,1 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,76 > R_{0,01}^2(3,8) = 0,74$$



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

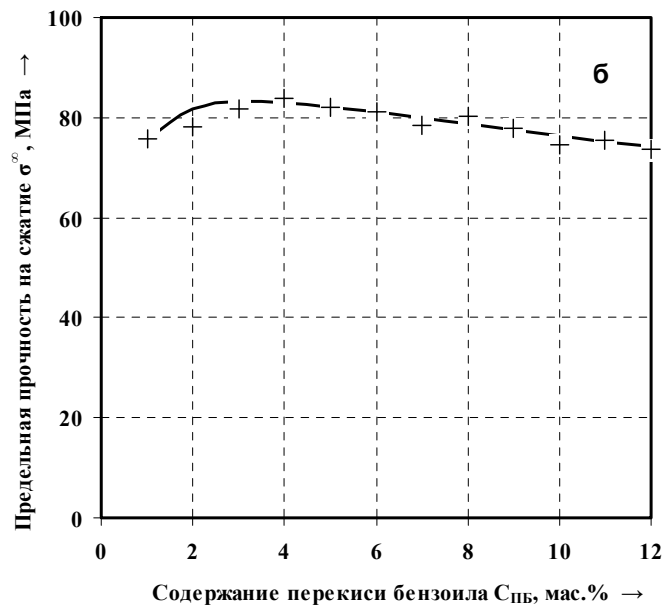
$$\sigma_{\infty} = 83,2 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 2,9^{0,0005})^2}{-4,6 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,77 > R_{0,01}^2(3,8) = 0,74$$

Рисунок Б.8 – Зависимость предельной прочности ПКМ на сжатие от содержания пероксида бензола $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения минус 25°C (а – $C_{\text{ДМА}}=0,5$ мас.%, б – $C_{\text{ДМА}}=1$ мас.%)



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

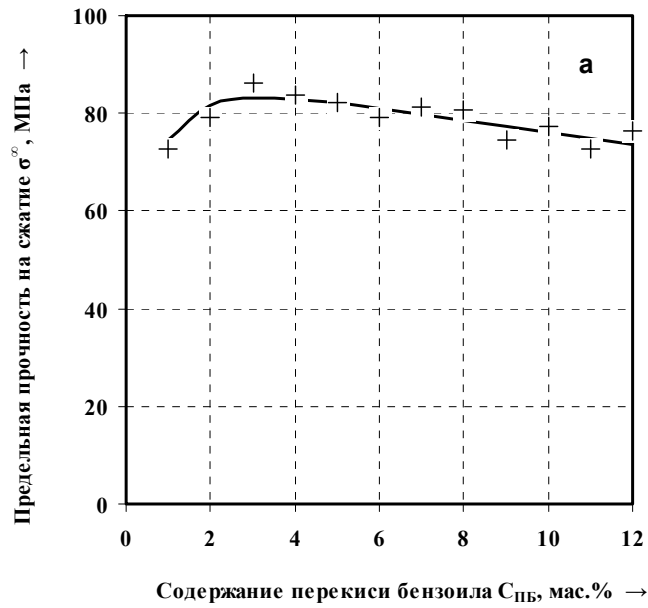
$$\sigma_{\infty} = 83,2 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 3,1^{0,0005})^2}{-4,1 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,75 > R_{0,01}^2(3,8) = 0,74$$



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

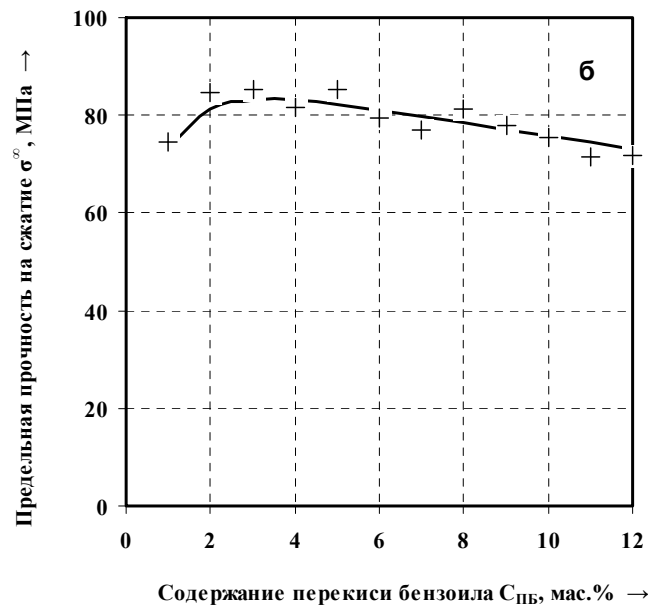
$$\sigma_{\infty} = 83,2 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 3,2^{0,0005})^2}{-3,7 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,79 > R_{0,01}^2(3,8) = 0,74$$

Рисунок Б.9 – Зависимость предельной прочности ПКМ на сжатие от содержания пероксида бензола $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения минус 25°C (а – $C_{\text{ДМА}}=1,5$ мас.%, б – $C_{\text{ДМА}}=2$ мас.%)



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

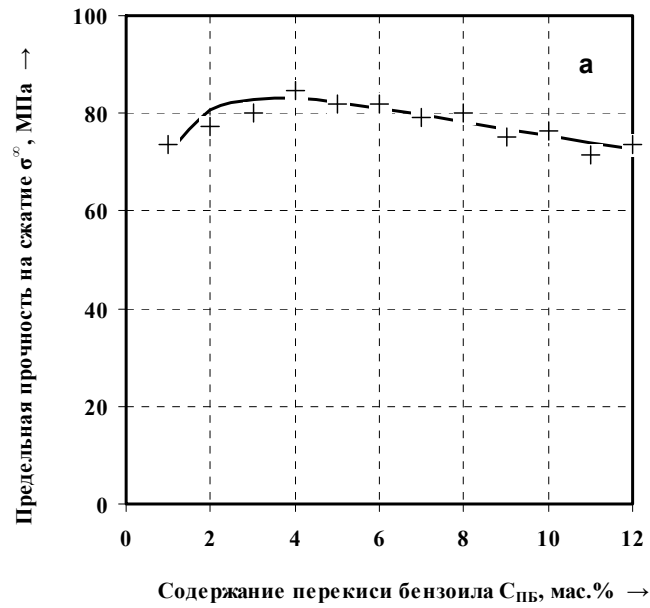
$$\sigma_{\infty} = 83,2 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 3,3^{0,0005})^2}{-3,4 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,74 > R_{0,01}^2(3,8) = 0,74$$



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

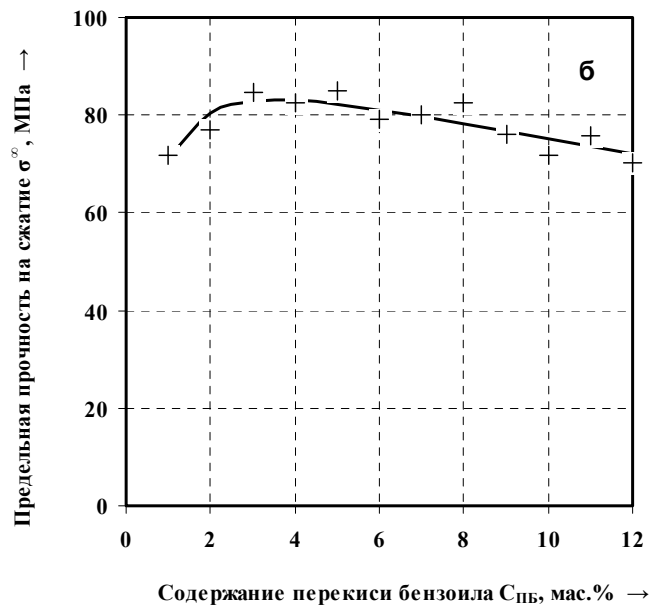
$$\sigma_{\infty} = 83,2 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 3,4^{0,0005})^2}{-3,1 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,78 > R_{0,01}^2(3,8) = 0,74$$

Рисунок Б.10 – Зависимость предельной прочности ПКМ на сжатие от содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения минус 25°C (а – $C_{\text{ДМА}}=2,5$ мас.%, б – $C_{\text{ДМА}}=3$ мас.%)



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

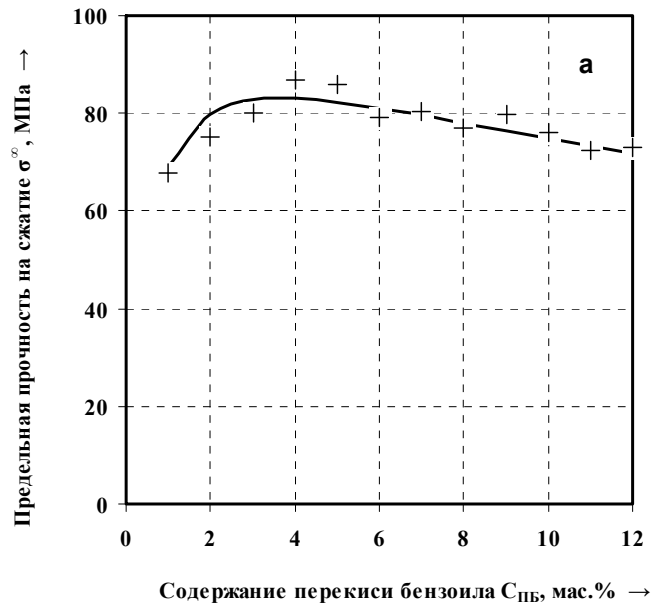
$$\sigma_{\infty} = 83,2 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{ПБ}^{0,0005} - 3,5^{0,0005})^2}{-2,8 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,76 > R_{0,01}^2(3,8) = 0,74$$



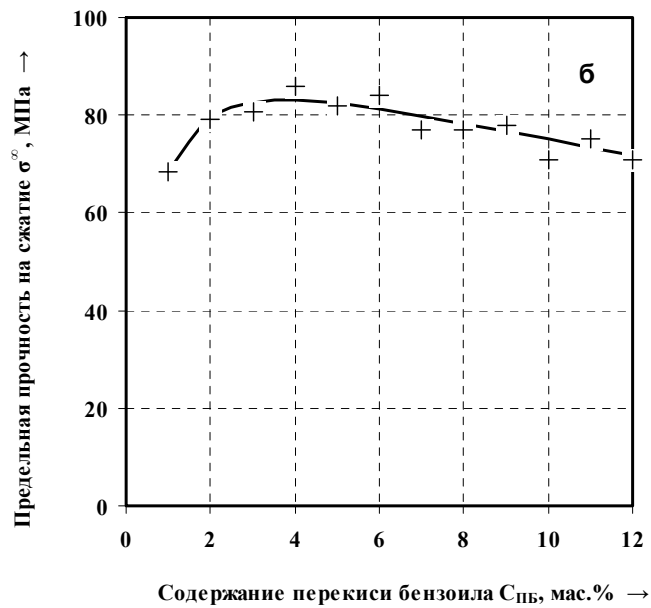
“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

$$\sigma_{\infty} = 83,2 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{ПБ}^{0,0005} - 3,6^{0,0005})^2}{-2,6 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,77 > R_{0,01}^2(3,8) = 0,74$$

Рисунок Б.11 – Зависимость предельной прочности ПКМ на сжатие от содержания пероксида бензоила $C_{ПБ}$, мас.%, при температуре отверждения минус 25°C (а – $C_{ДМА}=3,5$ мас.%, б – $C_{ДМА}=4$ мас.%)

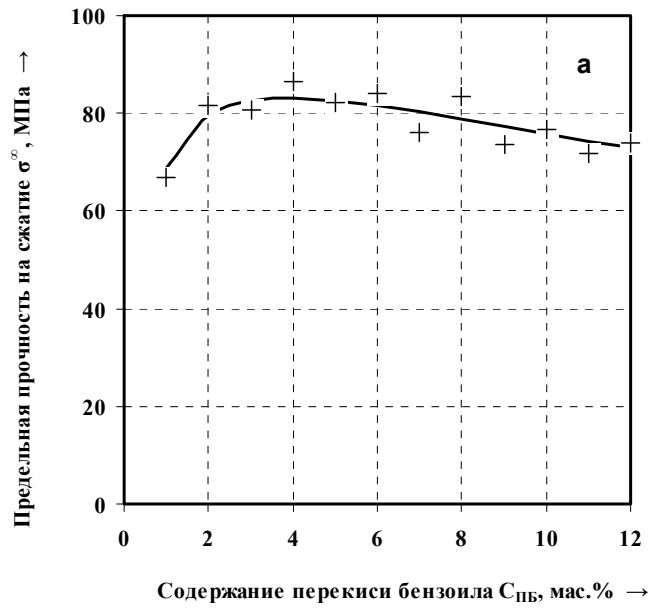


$$\sigma_{\infty} = 83,2 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 3,7^{0,0005})^2}{-2,3 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,76 > R_{0,01}^2(3,8) = 0,74$$



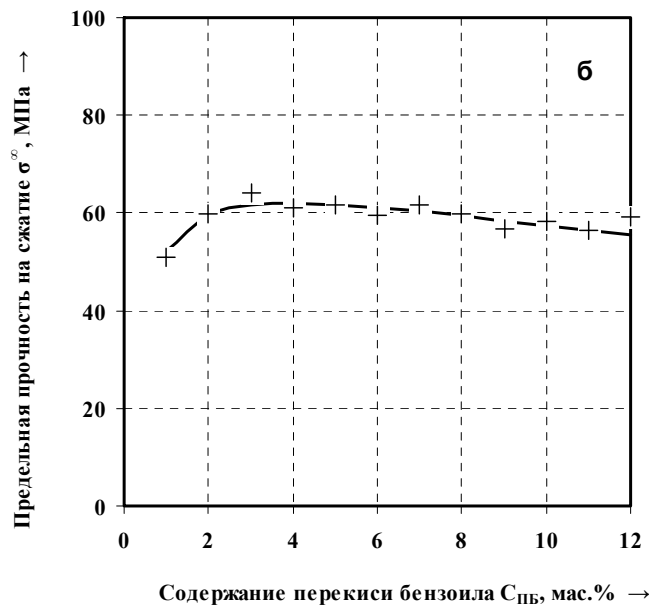
$$\sigma_{\infty} = 83,2 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 3,8^{0,0005})^2}{-2,3 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,84 > R_{0,01}^2(3,8) = 0,74$$

Рисунок Б.12 – Зависимость предельной прочности ПКМ на сжатие от содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения минус 25°C (а – $C_{\text{ДМА}}=5$ мас.%, б – $C_{\text{ДМА}}=6$ мас.%)



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

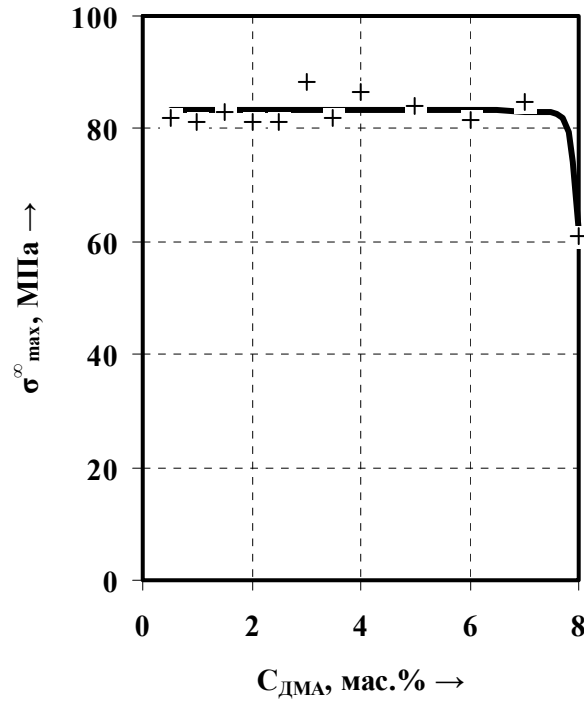
$$\sigma_{\infty} = 83,2 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 3,9^{0,0005})^2}{-2,4 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,77 > R_{0,01}^2(3,8) = 0,74$$



“+” и “—” – эксперимент и расчет по:

$$\sigma_{\infty} = 62,1 \cdot \exp\left(-\frac{(C_{\text{ПБ}}^{0,0005} - 4,0^{0,0005})^2}{-2,8 \cdot 10^{-6}}\right); R_{\phi}^2 = 0,76 > R_{0,01}^2(3,8) = 0,74$$

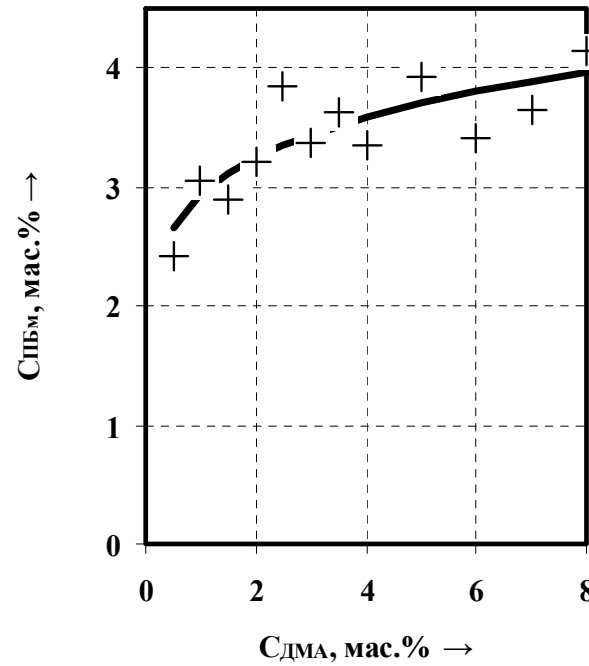
Рисунок Б.13 – Зависимость предельной прочности ПКМ на сжатие от содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения минус 25°C (а – $C_{\text{ДМА}}=7$ мас.%, б – $C_{\text{ДМА}}=8$ мас.%)



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma_{\infty}^{\max} = 83,2 - \frac{83,2}{1 + 3,2 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-0,029 \cdot C_{\text{ДМА}}^{3,2})};$$

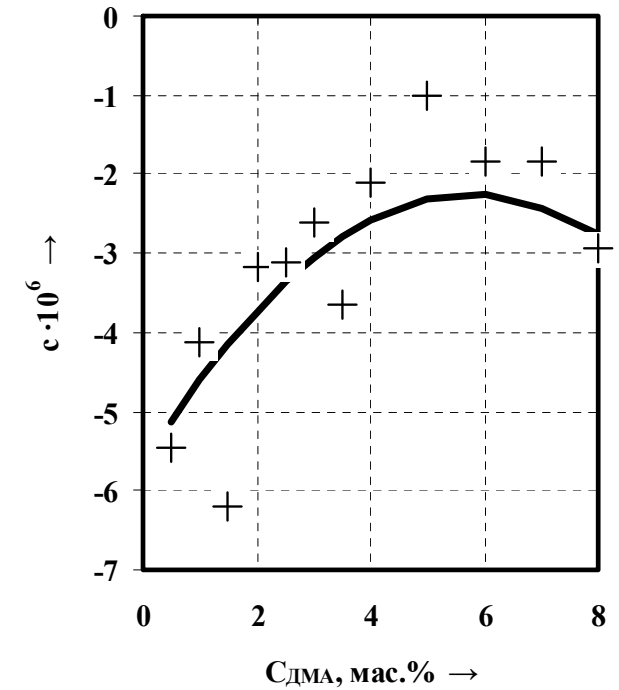
$$R_{\phi}^2 = 0,87 > R_{0,01}^2(4;7) = 0,82$$



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\frac{C_{\text{ДМА}}}{C_{\text{ПБМ}}^{6,86}} = 0,00062;$$

$$R_{\phi}^2 = 0,71 > R_{0,01}^2(1;10) = 0,50$$



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

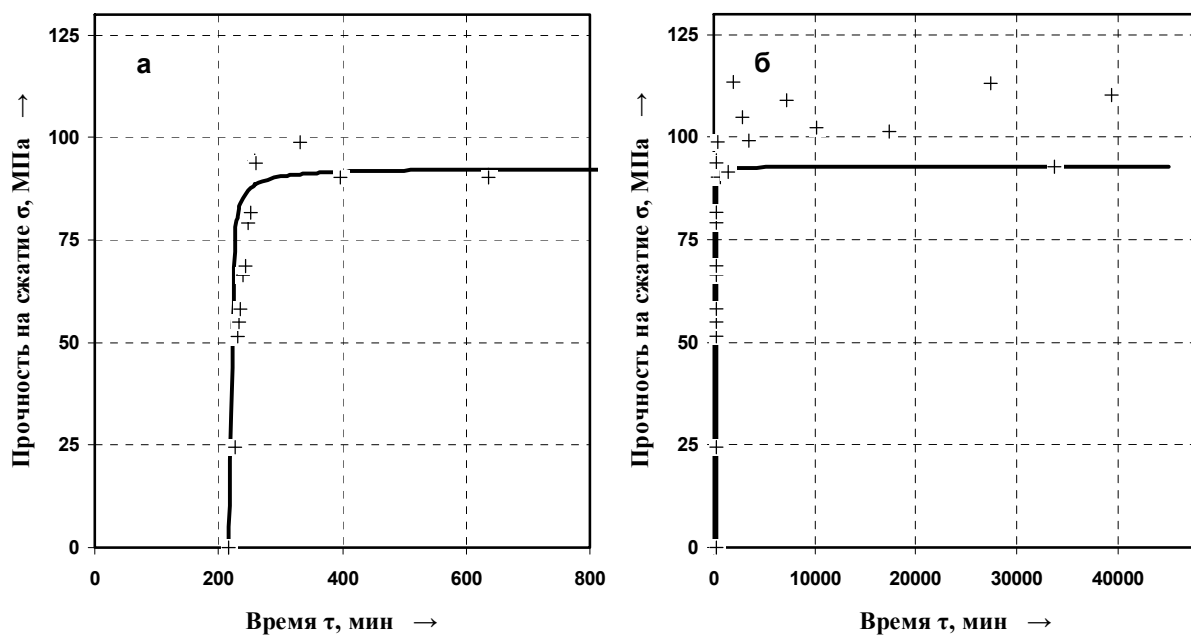
$$c = 5,7 \cdot 10^{-6} - 1,2 \cdot 10^{-6} \cdot C_{\text{ДМА}} + 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot C_{\text{ДМА}}^2;$$

$$R_{\phi}^2 = 0,67 > R_{0,01}^2(2;9) = 0,64$$

Рисунок Б.14 – Зависимость предельной прочности на сжатие, отвечающей точке экстремума σ_{∞}^{\max} , МПа, (а), содержания пероксида бензоила в точке экстремума $C_{\text{ПБМ}}$, мас.%, (б), и параметра «с» от содержания N,N-диметиланилина $C_{\text{ДМА}}$, мас.%, при температуре отверждения минус 25°C

ПРИЛОЖЕНИЕ В

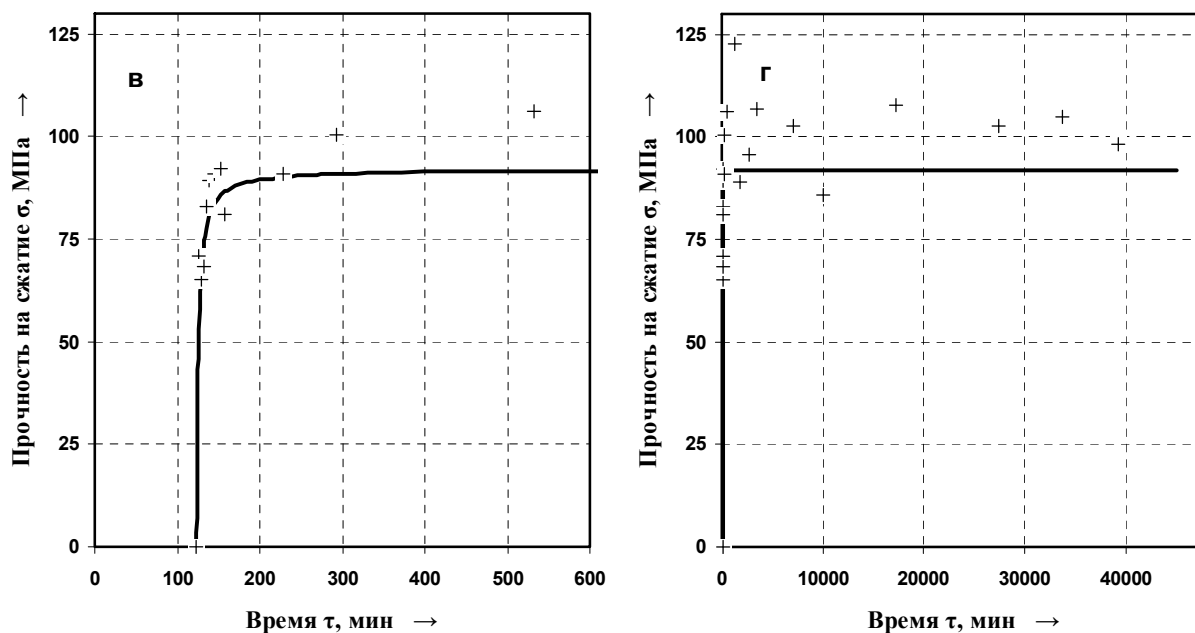
Кинетические кривые набора прочности высоконаполненными ПКМ на основе ММА при температурах отверждения +4 и минус 25°C (оптимизированные соотношения компонентов инициирующей системы)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 92,7 \cdot \left(1 - \left[51,62 \cdot 10^{-4} \cdot 92,7 \cdot (\tau - 216) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,58 > R_{0,05}^2(2; 21) = 0,25$$

а — начальный участок; б — общий вид



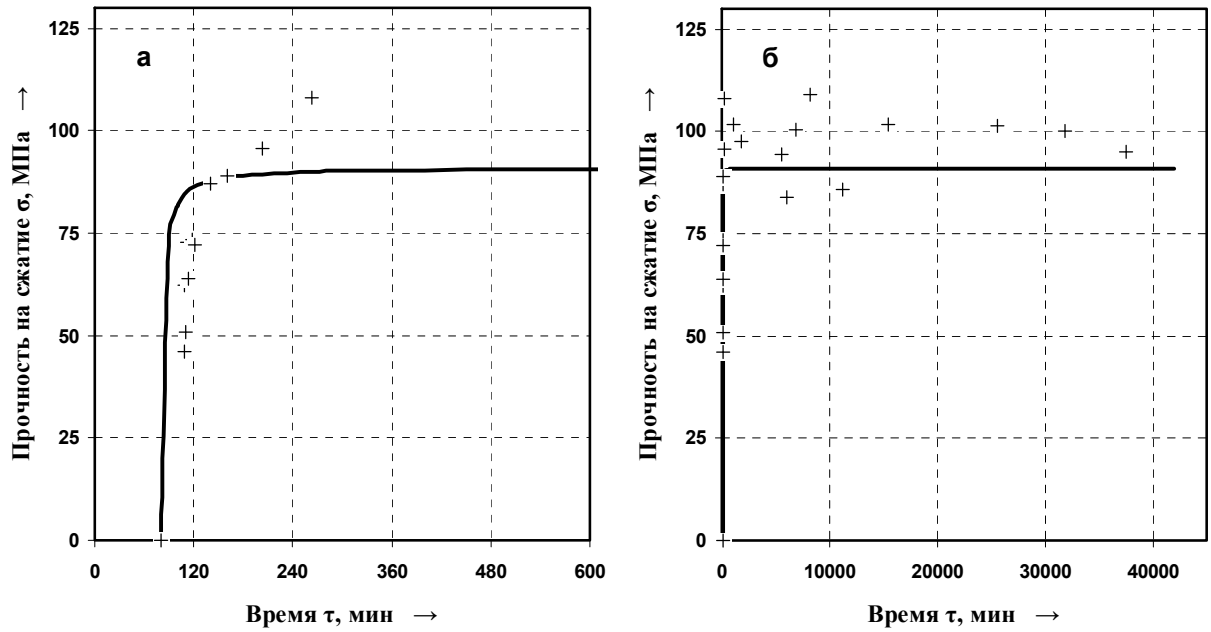
«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 92,0 \cdot \left(1 - \left[51,18 \cdot 10^{-4} \cdot 92,0 \cdot (\tau - 124) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,76 > R_{0,05}^2(2; 19) = 0,27$$

в — начальный участок; г — общий вид

Рисунок В.1 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +4°C, оптимизированное соотношение ПБ и ДМА

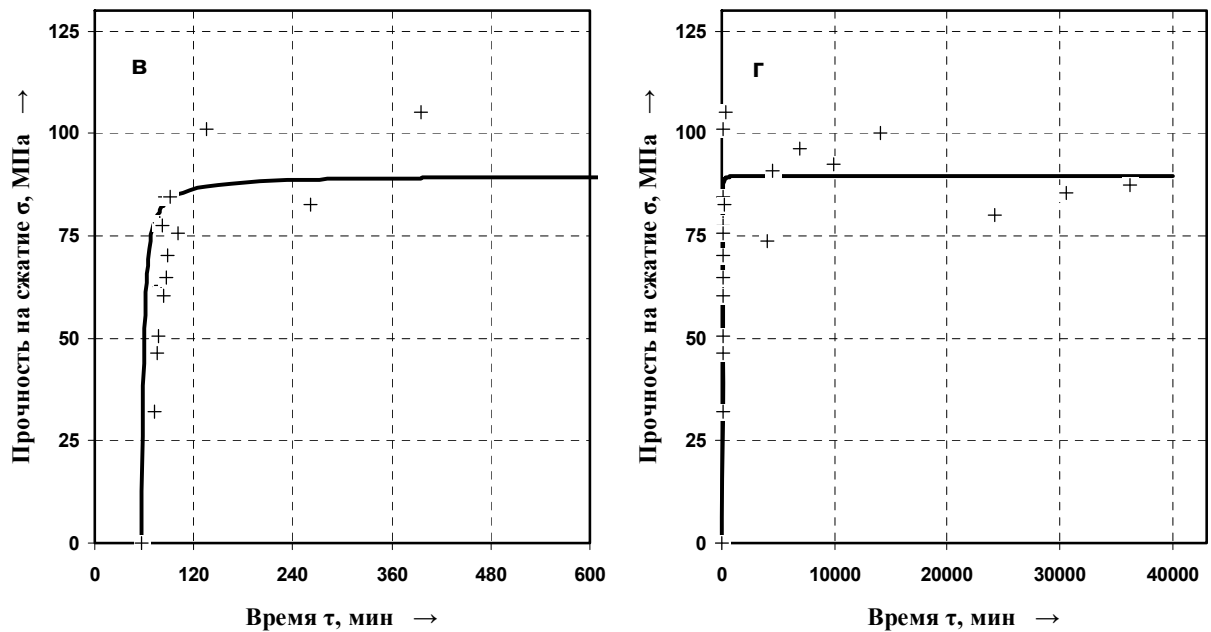
(а, б — $C_{ПБ}=3,0$ мас. % и $C_{ДМА}=0,5$ мас. %, в, г — $C_{ПБ}=3,5$ мас. % и $C_{ДМА}=0,7$ мас. %)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 91,0 \cdot \left(1 - \left[50,41 \cdot 10^{-4} \cdot 91,0 \cdot (\tau - 80) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,61 > R_{0,05}^2(2; 20) = 0,26$$

а — начальный участок; б — общий вид



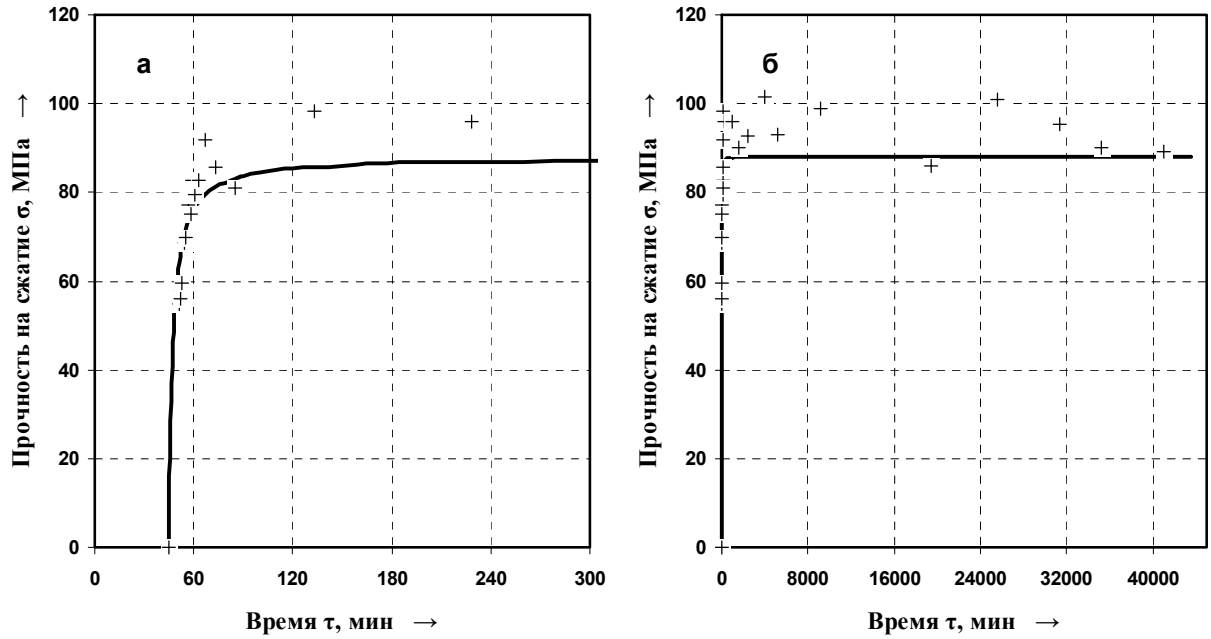
«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 89,7 \cdot \left(1 - \left[49,16 \cdot 10^{-4} \cdot 89,7 \cdot (\tau - 57) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,49 > R_{0,05}^2(2; 23) = 0,23$$

в — начальный участок; г — общий вид

Рисунок В.2 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +4°C, оптимизированное соотношение ПБ и ДМА

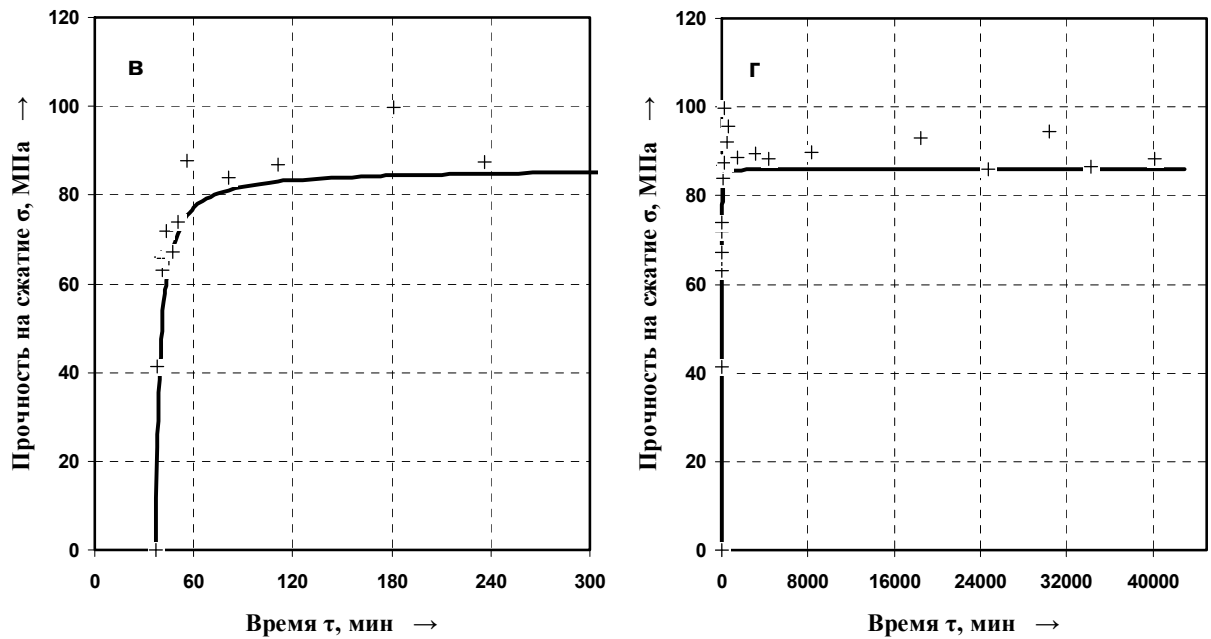
(а, б — $C_{ПБ}=4,0$ мас. % и $C_{ДМА}=1,1$ мас. %, в, г — $C_{ПБ}=4,5$ мас. % и $C_{ДМА}=1,5$ мас. %)



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 88,1 \cdot \left(1 - \left[47,19 \cdot 10^{-4} \cdot 88,1 \cdot (\tau - 45) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,87 > R_{0,05}^2(2; 24) = 0,22$$

а – начальный участок; б – общий вид

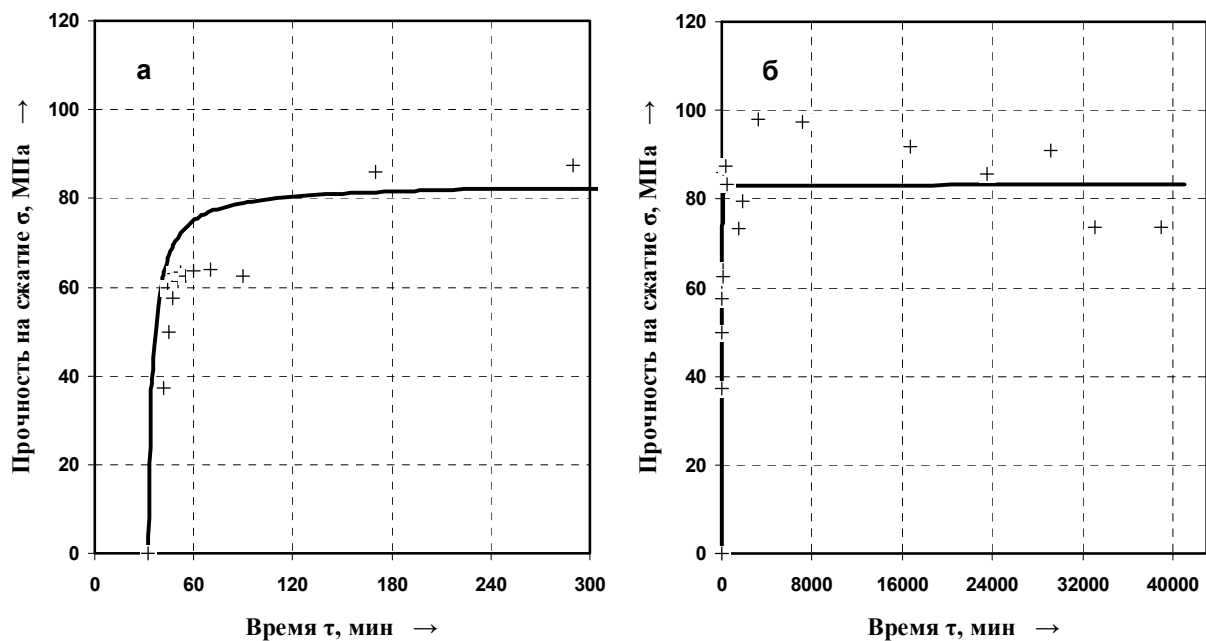


«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 85,9 \cdot \left(1 - \left[44,22 \cdot 10^{-4} \cdot 85,9 \cdot (\tau - 37) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,83 > R_{0,05}^2(2; 23) = 0,23$$

в – начальный участок; г – общий вид

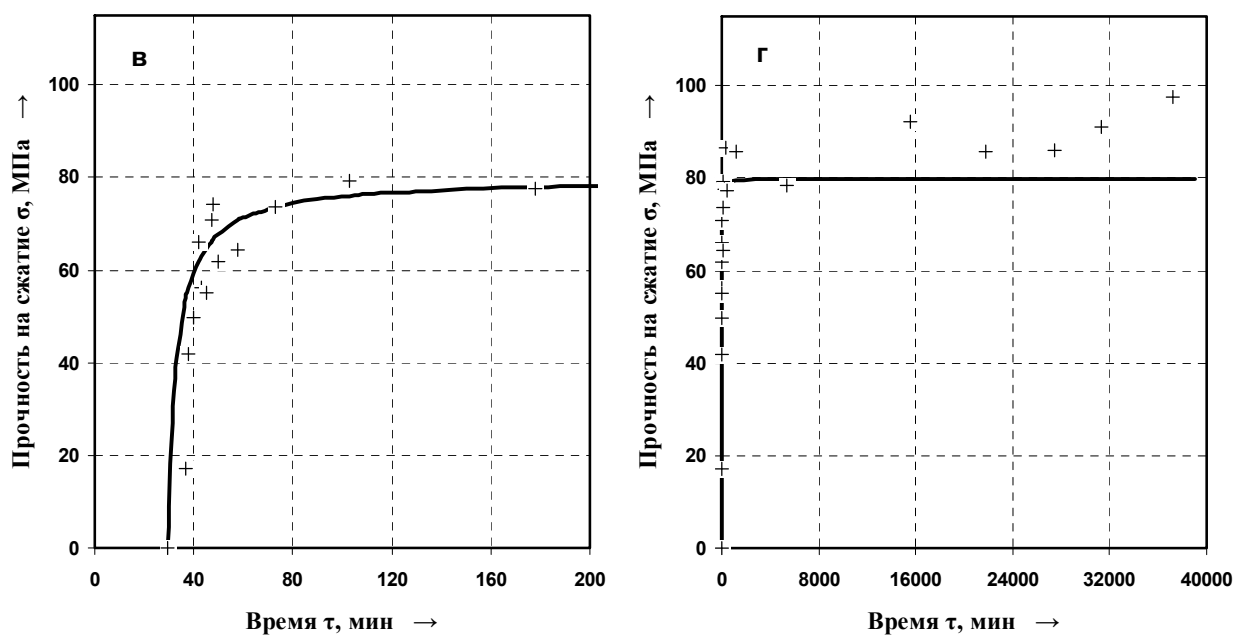
Рисунок В.3 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +4°C, оптимизированное соотношение ПБ и ДМА
(а, б – $C_{\text{ПБ}}=5,0$ мас. % и $C_{\text{ДМА}}=2,1$ мас. %, в, г – $C_{\text{ПБ}}=5,5$ мас. % и $C_{\text{ДМА}}=2,7$ мас. %)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 83,2 \cdot \left(1 - \left[39,91 \cdot 10^{-4} \cdot 83,2 \cdot (\tau - 32) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,72 > R_{0,05}^2(2; 21) = 0,25$$

а — начальный участок; б — общий вид

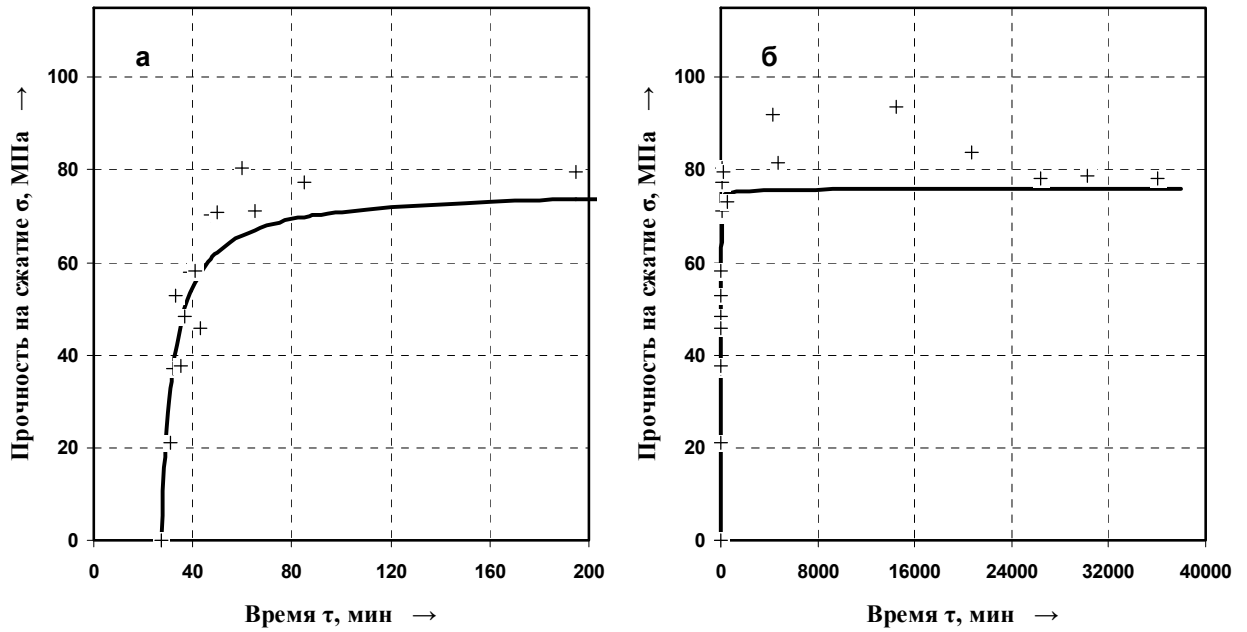


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 79,8 \cdot \left(1 - \left[33,98 \cdot 10^{-4} \cdot 79,8 \cdot (\tau - 29) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,77 > R_{0,05}^2(2; 20) = 0,26$$

в — начальный участок; г — общий вид

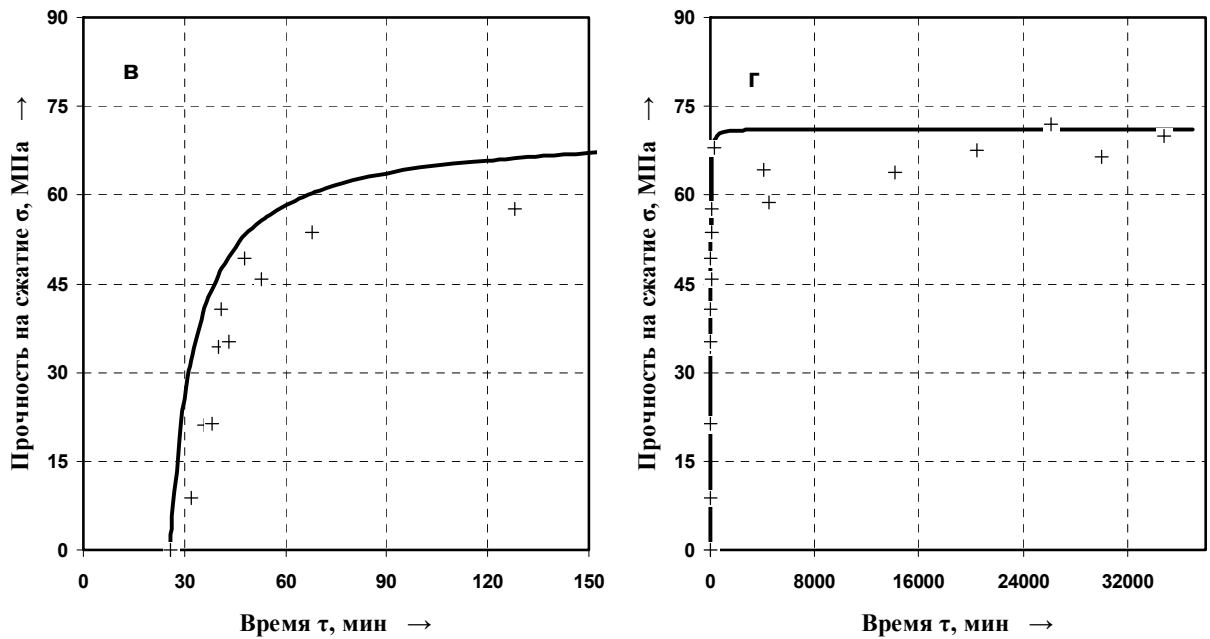
Рисунок В.4 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +4°C, оптимизированное соотношение ПБ и ДМА
(а, б — $C_{\text{ПБ}}=6,0$ мас. % и $C_{\text{ДМА}}=3,5$ мас. %, в, г — $C_{\text{ПБ}}=6,5$ мас. % и $C_{\text{ДМА}}=4,4$ мас. %)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 75,8 \cdot \left(1 - \left[26,57 \cdot 10^{-4} \cdot 75,8 \cdot (\tau - 27) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,86 > R_{0,05}^2(2; 20) = 0,26$$

а — начальный участок; б — общий вид

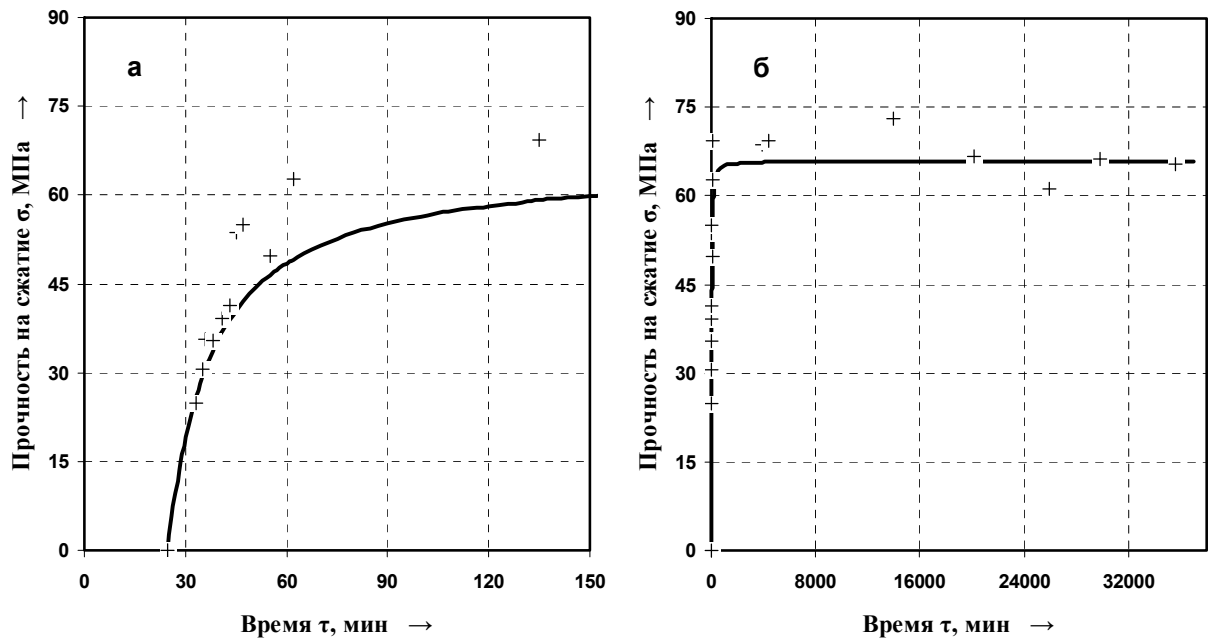


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 71,2 \cdot \left(1 - \left[18,67 \cdot 10^{-4} \cdot 71,2 \cdot (\tau - 26) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,72 > R_{0,05}^2(2; 16) = 0,31$$

в — начальный участок; г — общий вид

Рисунок В.5 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +4°C, оптимизированное соотношение ПБ и ДМА
(а, б — $C_{ПБ}=7,0$ мас. % и $C_{ДМА}=5,4$ мас. %, в, г — $C_{ПБ}=7,5$ мас. % и $C_{ДМА}=6,6$ мас. %)

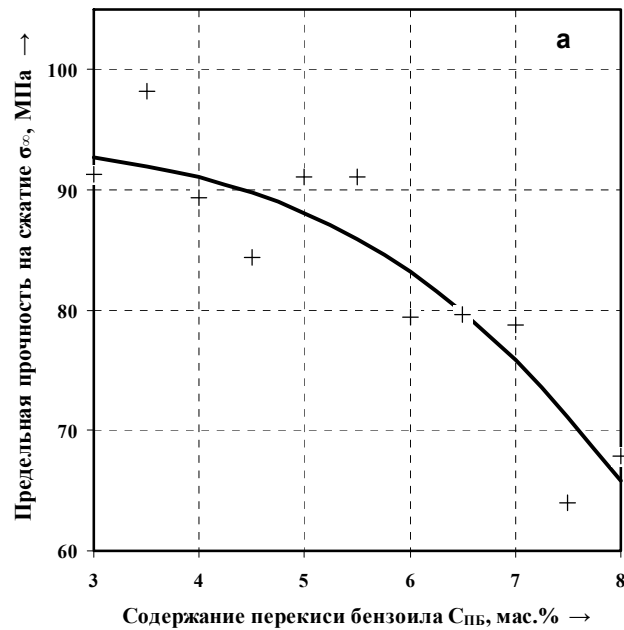


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 65,9 \cdot \left(1 - \left[12,01 \cdot 10^{-4} \cdot 65,9 \cdot (\tau - 25) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,89 > R_{0,05}^2(2;16) = 0,31$$

а — начальный участок; б — общий вид

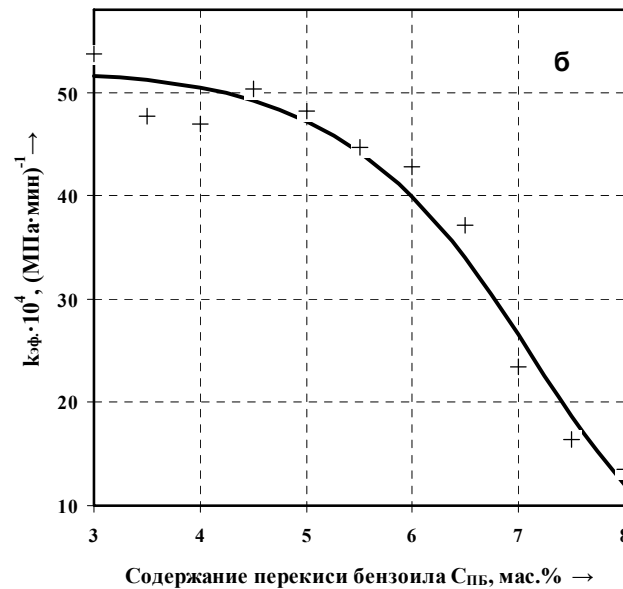
Рисунок В.6 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +4°C, оптимизированное соотношение ПБ и ДМА (С_{ПБ}=8,0 мас. % и С_{ДМА}=8,0 мас. %)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma_{\infty} = 94,2 - \frac{94,2}{1 + 2867 \cdot \exp(-1,92 \cdot C_{\text{ПБ}}^{0,63})};$$

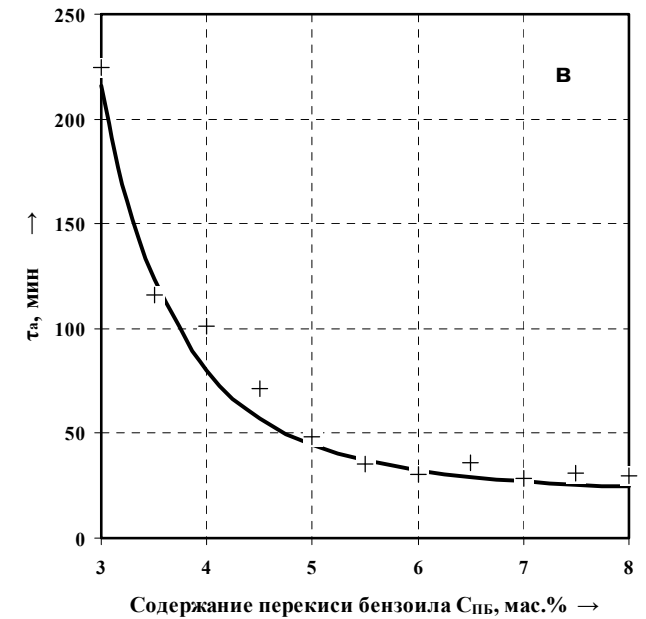
$$R_{\phi}^2 = 0,83 > R_{0,05}^2(3;7) = 0,65$$



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$k_{\text{эф}} = 72,13 \cdot 10^{-4} - \frac{68 \cdot 10^{-4}}{1 + 2,334 \cdot \exp(-1,58 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{ПБ}}^{4,74})};$$

$$R_{\phi}^2 = 0,97 > R_{0,05}^2(4;6) = 0,75$$

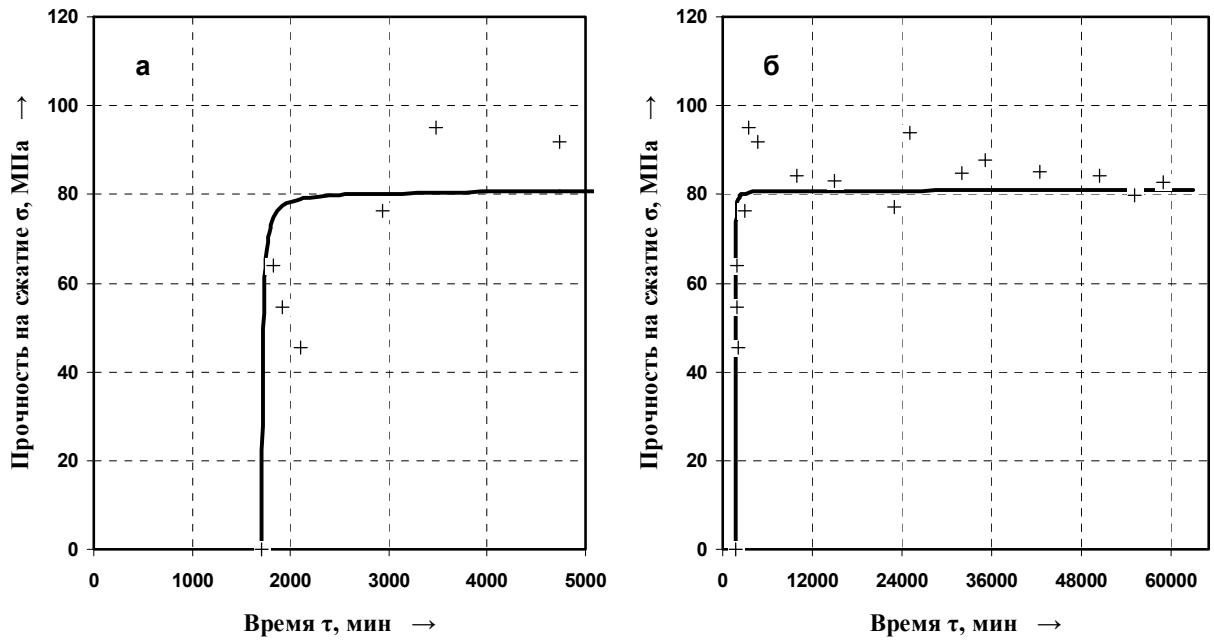


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\tau_a = 21,43 + 1,90 \cdot 10^{-4} \cdot C_{\text{ПБ}}^{-4,17};$$

$$R_{\phi}^2 = 0,98 > R_{0,05}^2(4;6) = 0,75$$

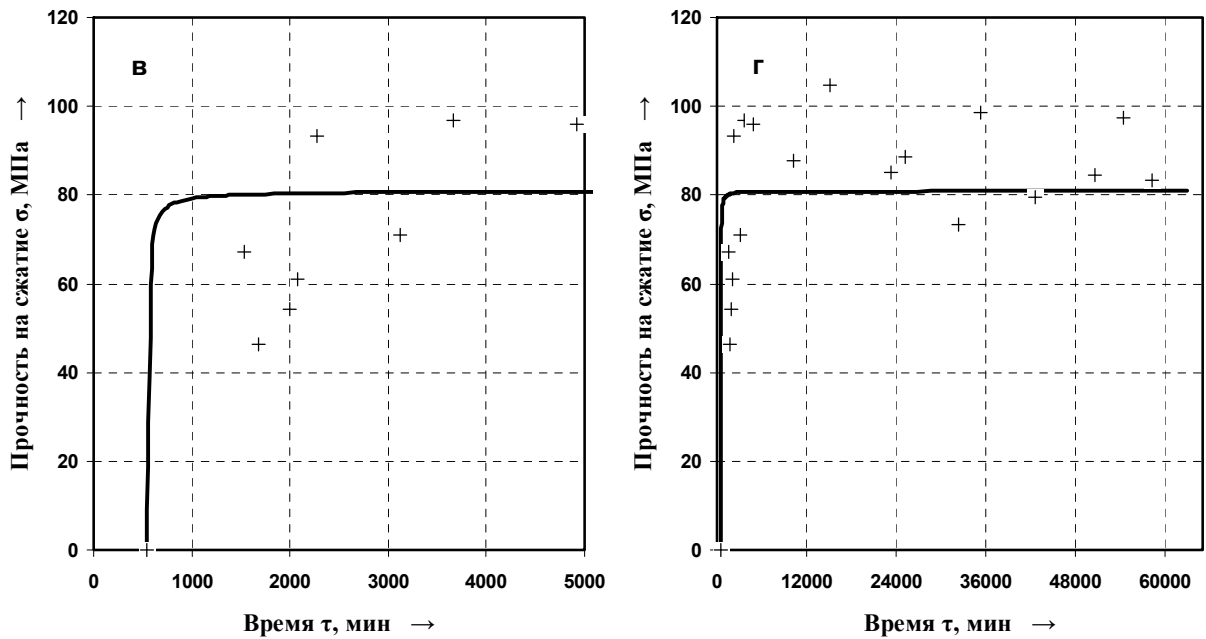
Рисунок В.7 — Зависимость предельной прочности на сжатие σ_{∞} , МПа, (а), эффективной константы скорости набора прочности $k_{\text{эф}}$, $(\text{МПа} \cdot \text{мин})^{-1}$, (б) и времени потери текучести τ_a , мин, (в) высоконаполненных ПКМ на основе ММА от содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения $+4^{\circ}\text{C}$, оптимизированное соотношение ПБ и ДМА



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 80,9 \cdot \left(1 - \left[13,00 \cdot 10^{-4} \cdot 80,9 \cdot (\tau - 1709,8) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,72 > R_{0,05}^2(2;14) = 0,35$$

а – начальный участок; б – общий вид

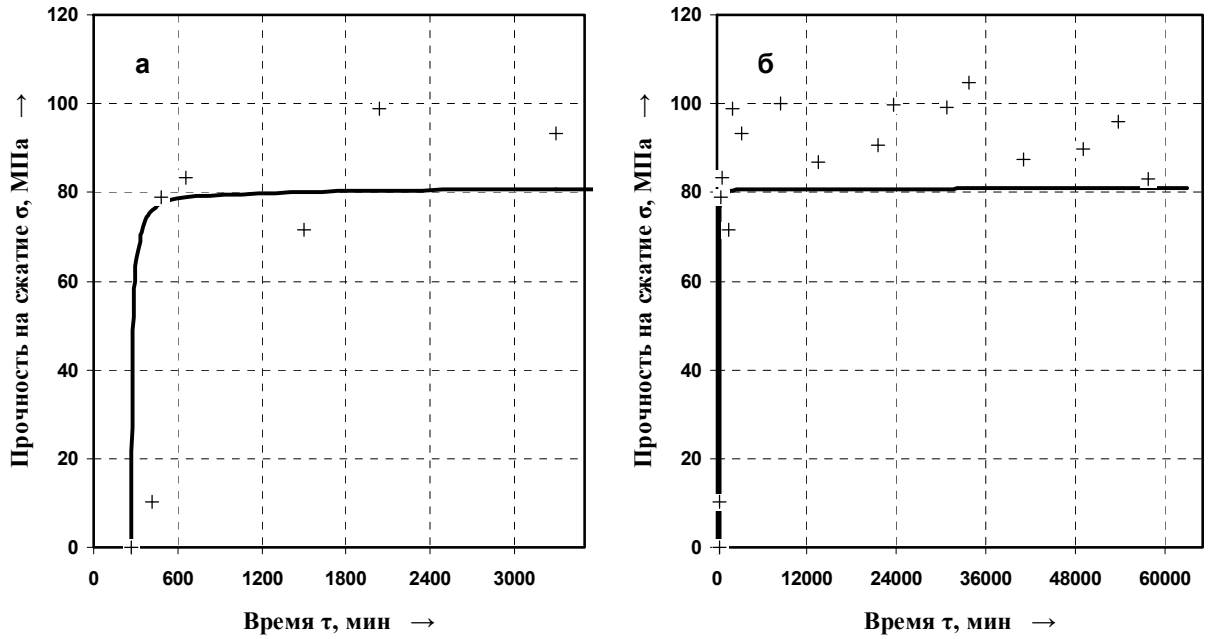


«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 80,9 \cdot \left(1 - \left[13,00 \cdot 10^{-4} \cdot 80,9 \cdot (\tau - 545,3) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,59 > R_{0,05}^2(2;16) = 0,31$$

в – начальный участок; г – общий вид

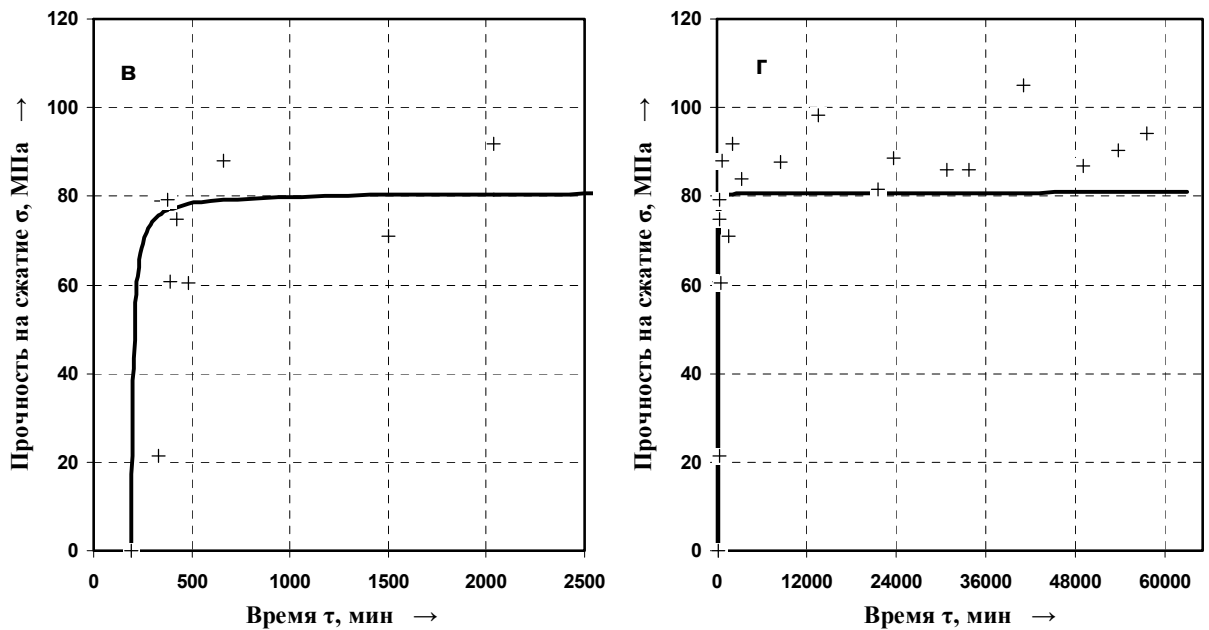
Рисунок В.8 – Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения минус 25°C, оптимизированное соотношение ПБ и ДМА
(а, б – $C_{ПБ}=2,6$ мас. % и $C_{ДМА}=0,5$ мас. %, в, г – $C_{ПБ}=2,9$ мас. % и $C_{ДМА}=1,0$ мас. %)



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 80,9 \cdot \left(1 - \left[13,01 \cdot 10^{-4} \cdot 80,9 \cdot (\tau - 270,6) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,50 > R_{0,05}^2(2;14) = 0,35$$

а – начальный участок; б – общий вид

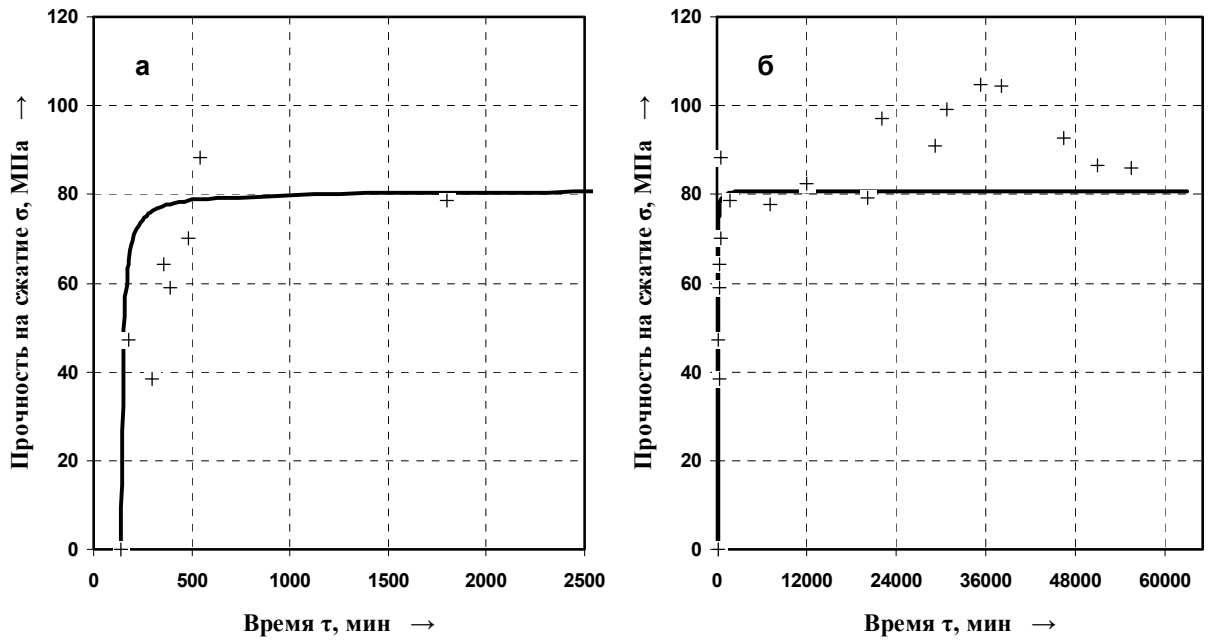


«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 80,8 \cdot \left(1 - \left[12,91 \cdot 10^{-4} \cdot 80,8 \cdot (\tau - 193,7) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,57 > R_{0,05}^2(2;18) = 0,28$$

в – начальный участок; г – общий вид

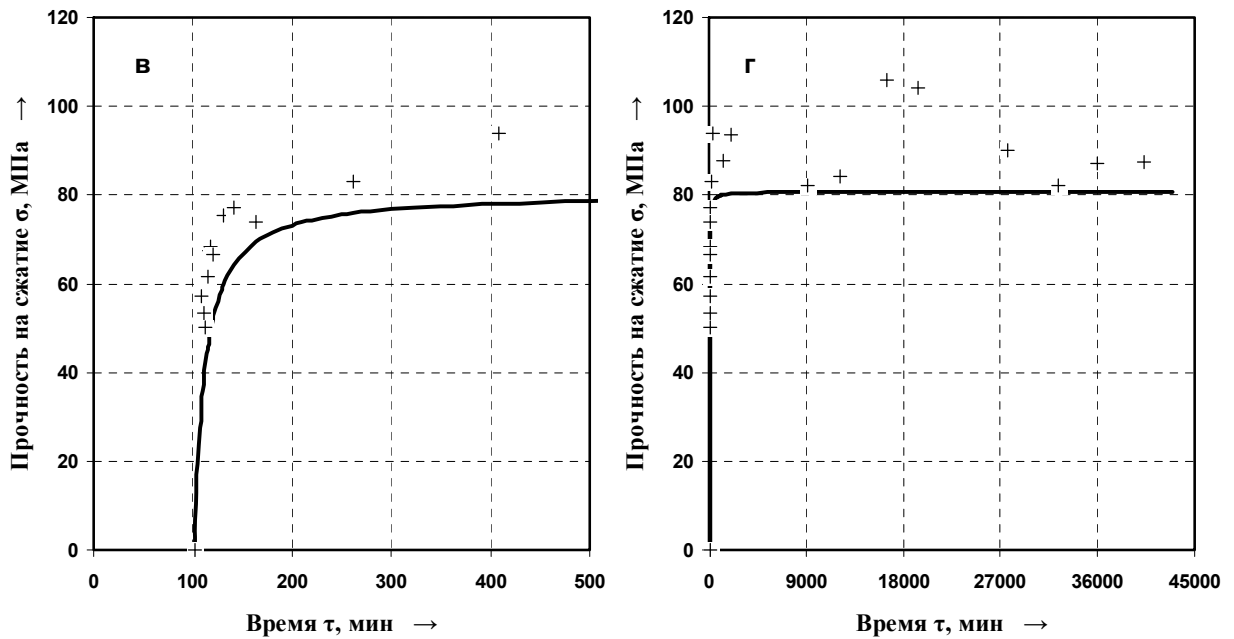
Рисунок В.9– Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения минус 25°C, оптимизированное соотношение ПБ и ДМА
(а, б – $C_{\text{ПБ}}=3,1$ мас. % и $C_{\text{ДМА}}=1,5$ мас. %, в, г – $C_{\text{ПБ}}=3,2$ мас. % и $C_{\text{ДМА}}=2,0$ мас. %)



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 80,8 \cdot \left(1 - \left[12,72 \cdot 10^{-4} \cdot 80,8 \cdot (\tau - 139,8) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\Phi}^2 = 0,63 > R_{0,05}^2(2;16) = 0,31$$

а – начальный участок; б – общий вид

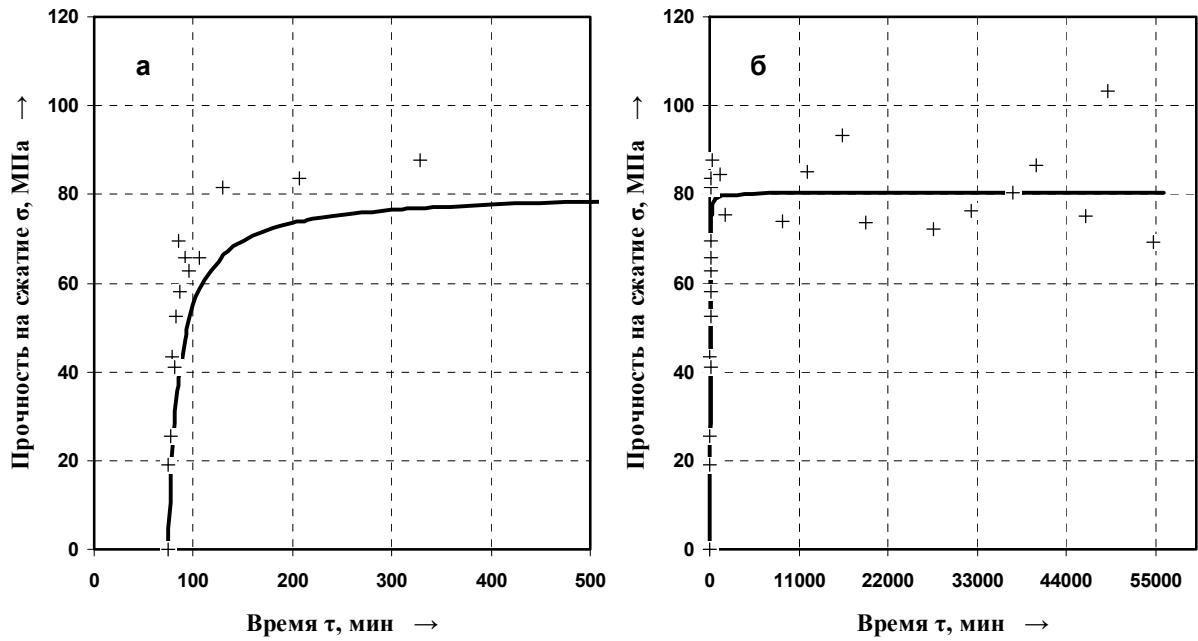


«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 80,8 \cdot \left(1 - \left[12,15 \cdot 10^{-4} \cdot 80,8 \cdot (\tau - 101,8) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\Phi}^2 = 0,59 > R_{0,05}^2(2;20) = 0,26$$

в – начальный участок; г – общий вид

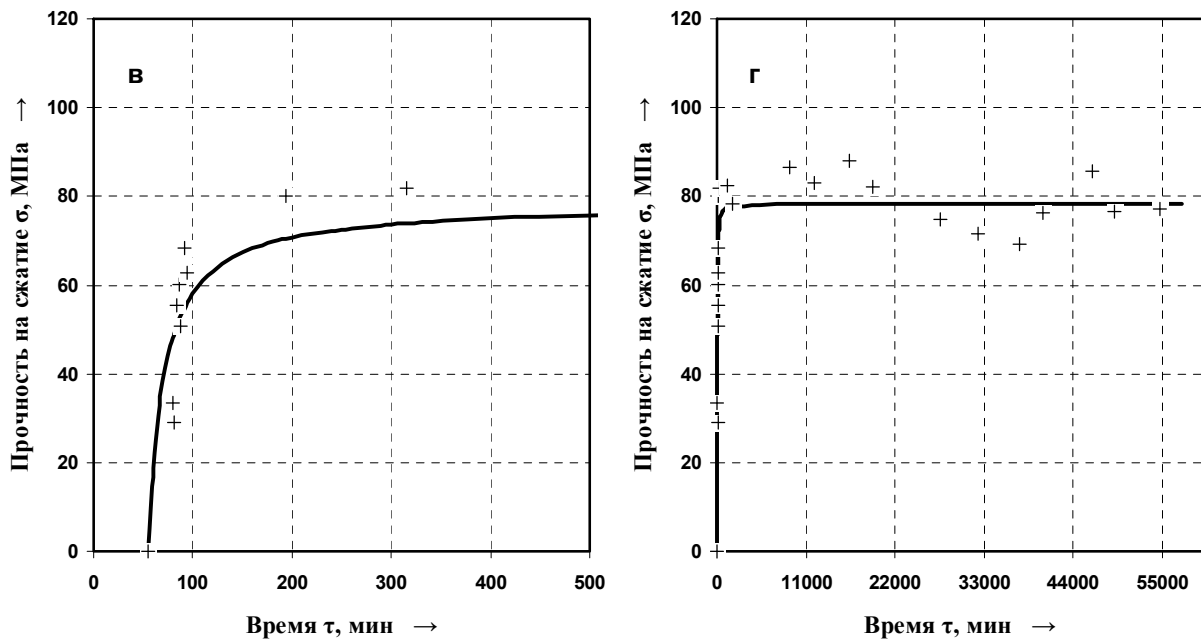
Рисунок В.10 – Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения минус 25°C, оптимизированное соотношение ПБ и ДМА
(а, б – $C_{ПБ}=3,3$ мас. % и $C_{ДМА}=2,5$ мас. %, в, г – $C_{ПБ}=3,4$ мас. % и $C_{ДМА}=3,0$ мас. %)



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 80,4 \cdot \left(1 - \left[10,66 \cdot 10^{-4} \cdot 80,4 \cdot (\tau - 74,6) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,67 > R_{0,05}^2(2; 24) = 0,22$$

а – начальный участок; б – общий вид

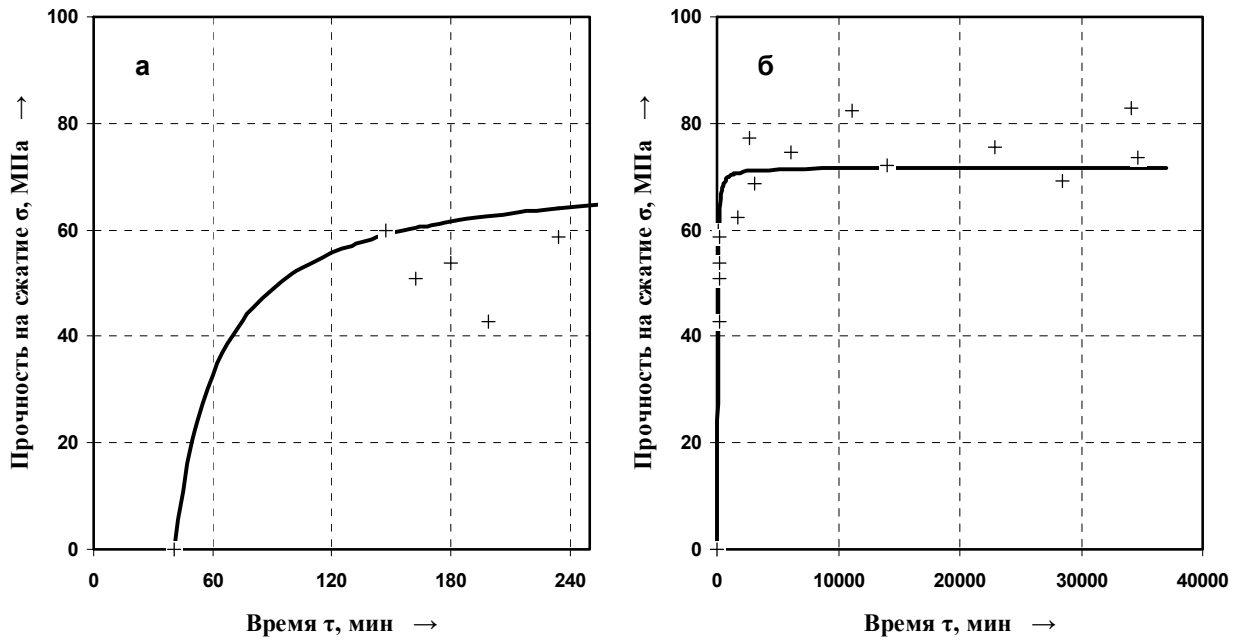


«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 78,4 \cdot \left(1 - \left[8,15 \cdot 10^{-4} \cdot 78,4 \cdot (\tau - 55,0) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,85 > R_{0,05}^2(2; 20) = 0,26$$

в – начальный участок; г – общий вид

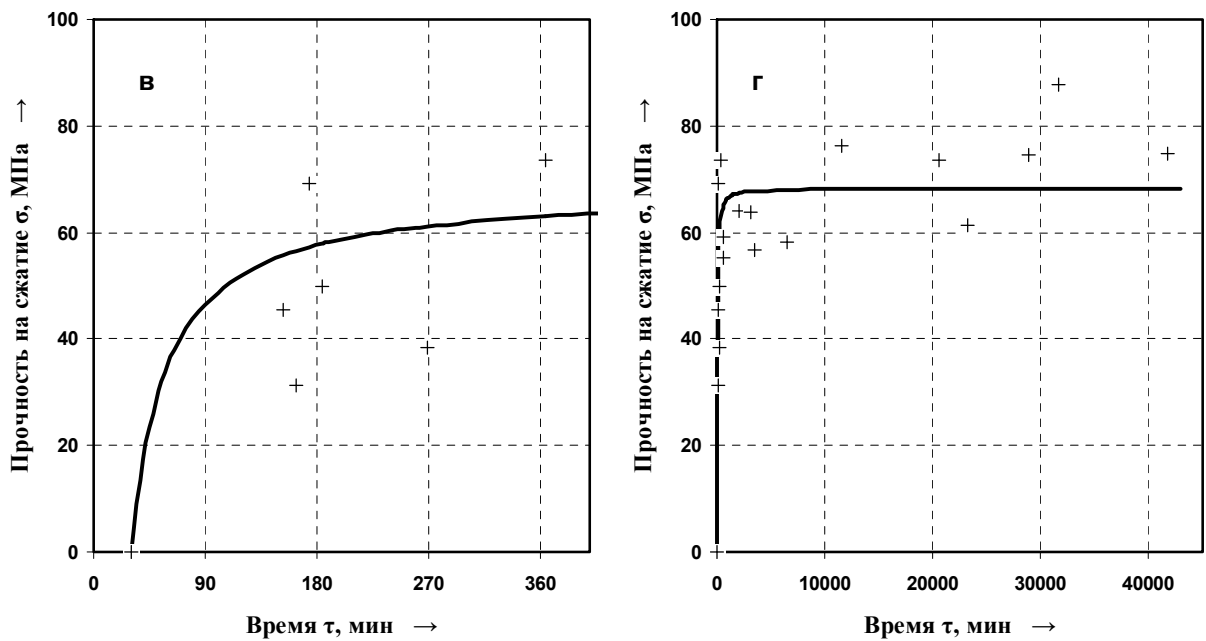
Рисунок В.11 – Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения минус 25°C, оптимизированное соотношение ПБ и ДМА
(а, б – $C_{\text{ПБ}}=3,5$ мас. % и $C_{\text{ДМА}}=3,5$ мас. %, в, г – $C_{\text{ПБ}}=3,6$ мас. % и $C_{\text{ДМА}}=4,0$ мас. %)



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 71,7 \cdot \left(1 - \left[6,10 \cdot 10^{-4} \cdot 71,7 \cdot (\tau - 40,8) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,84 > R_{0,05}^2(2;13) = 0,37$$

а – начальный участок; б – общий вид

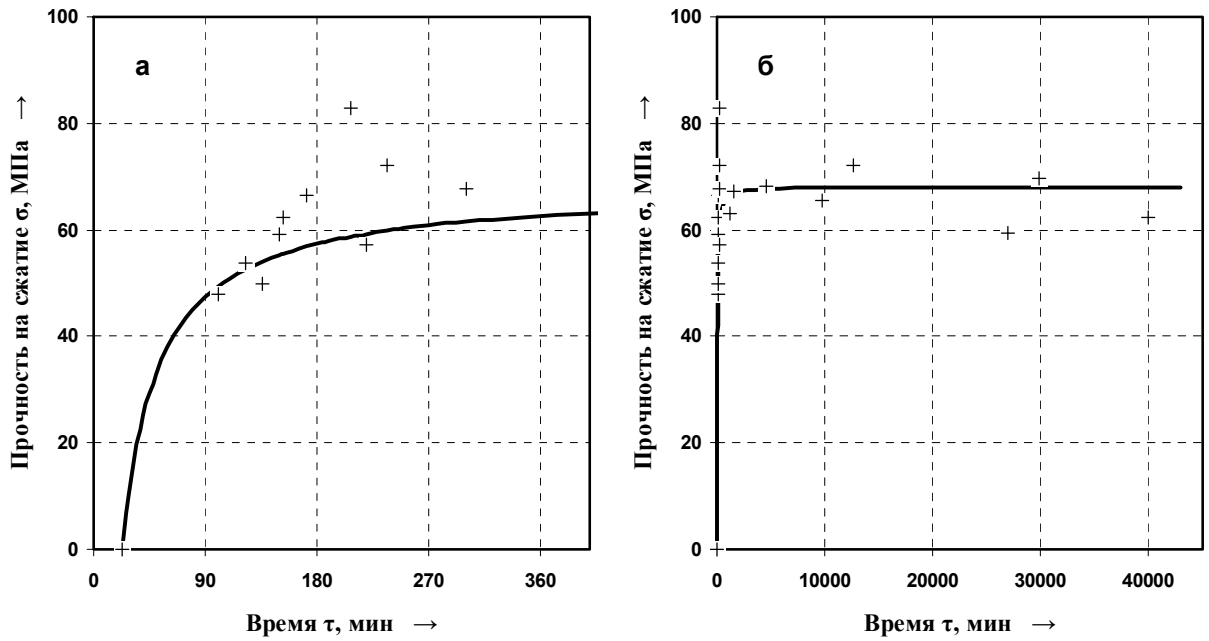


«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 68,3 \cdot \left(1 - \left[5,24 \cdot 10^{-4} \cdot 68,3 \cdot (\tau - 30,3) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,64 > R_{0,05}^2(2;16) = 0,31$$

в – начальный участок; г – общий вид

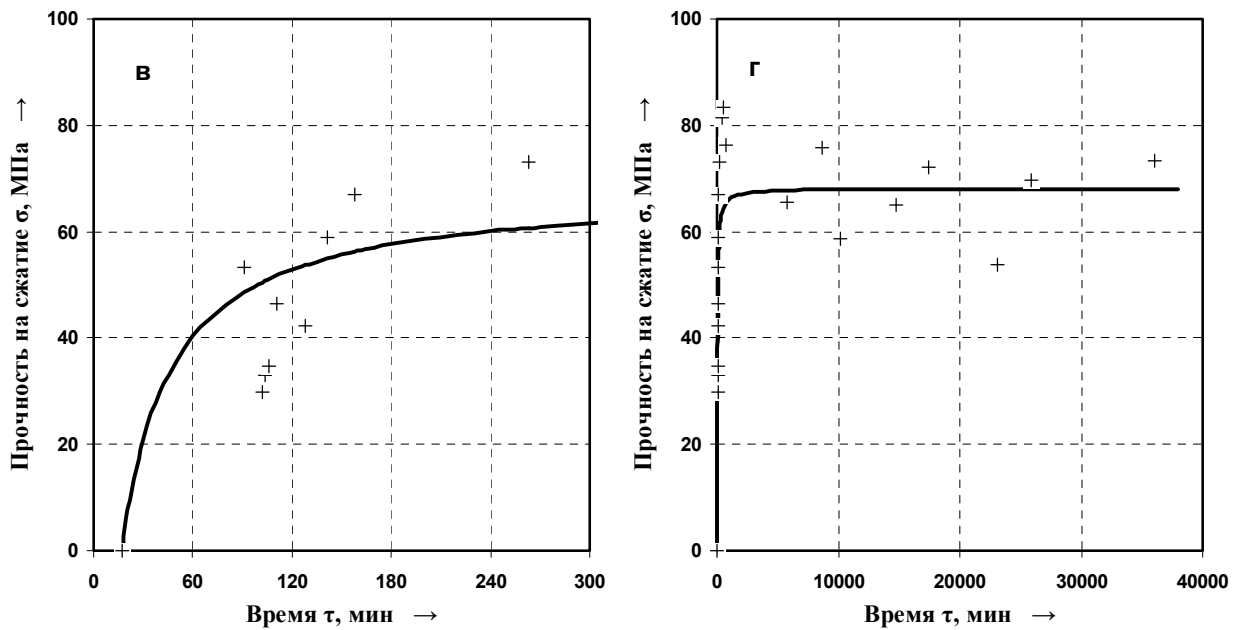
Рисунок В.12 – Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения минус 25°C, оптимизированное соотношение ПБ и ДМА
(а, б – $C_{ПБ}=3,7$ мас. % и $C_{ДМА}=5,0$ мас. %, в, г – $C_{ПБ}=3,8$ мас. % и $C_{ДМА}=6,0$ мас. %)



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 68,1 \cdot \left(1 - \left[4,99 \cdot 10^{-4} \cdot 68,1 \cdot (\tau - 22,6) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,78 > R_{0,05}^2(2;16) = 0,31$$

а – начальный участок; б – общий вид

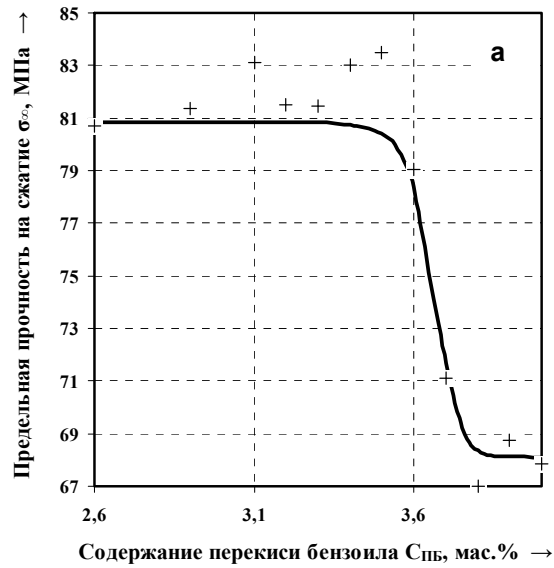


«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 68,1 \cdot \left(1 - \left[4,93 \cdot 10^{-4} \cdot 68,1 \cdot (\tau - 16,8) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,69 > R_{0,05}^2(2;18) = 0,28$$

в – начальный участок; г – общий вид

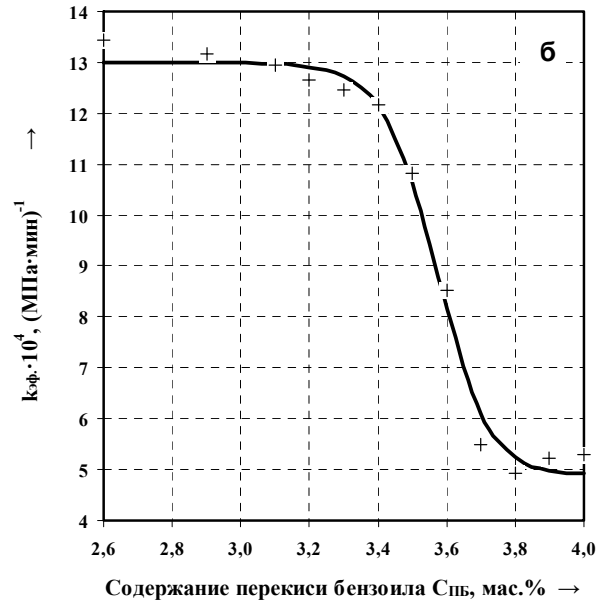
Рисунок В.13 – Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения минус 25°C, оптимизированное соотношение ПБ и ДМА
(а, б – $C_{ПБ}=3,9$ мас. % и $C_{ДМА}=7,0$ мас. %, в, г – $C_{ПБ}=4,0$ мас. % и $C_{ДМА}=8,0$ мас. %)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma_{\infty} = 80,9 - \frac{12,8}{1 + 9370 \cdot \exp(-2,76 \cdot 10^{-5} \cdot C_{\text{ПБ}}^{9,79})};$$

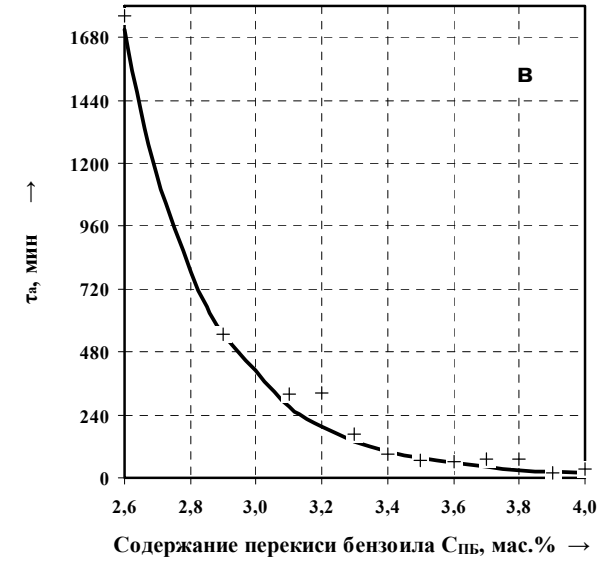
$$R_{\phi}^2 = 0,95 > R_{0,05}^2(4;7) = 0,70$$



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$k_{\text{эф}} = 13,00 \cdot 10^{-4} - \frac{8,09 \cdot 10^{-4}}{1 + 1,16 \cdot 10^8 \cdot \exp(-0,752 \cdot C_{\text{ПБ}}^{2,52})};$$

$$R_{\phi}^2 = 0,99 > R_{0,05}^2(4;7) = 0,70$$



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

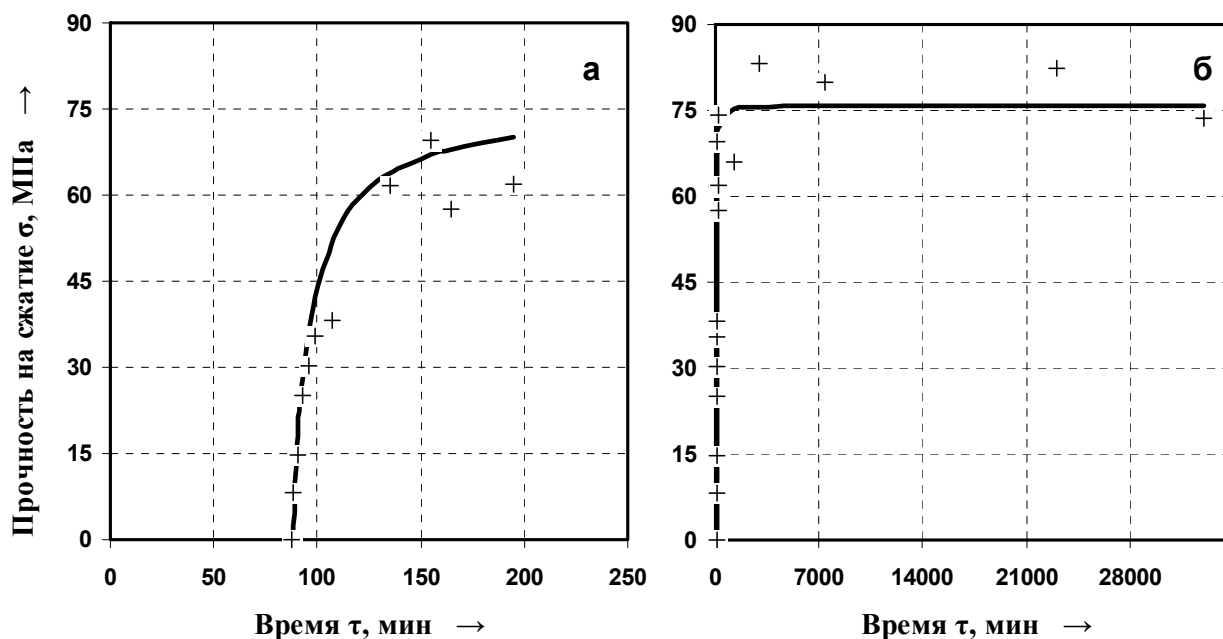
$$\tau_a = -2,27 + 3,68 \cdot 10^7 \cdot C_{\text{ПБ}}^{-10,44};$$

$$R_{\phi}^2 = 0,99 > R_{0,05}^2(2;9) = 0,49$$

Рисунок В.14 – Зависимость предельной прочности на сжатие σ_{∞} , МПа, (а), эффективной константы скорости набора прочности $k_{\text{эф}}$, $(\text{МПа} \cdot \text{мин})^{-1}$, (б) и времени потери текучести τ_a , мин, (в) высоконаполненных ПКМ на основе ММА от содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения минус 25°C , оптимизированное соотношение ПБ и ДМА

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

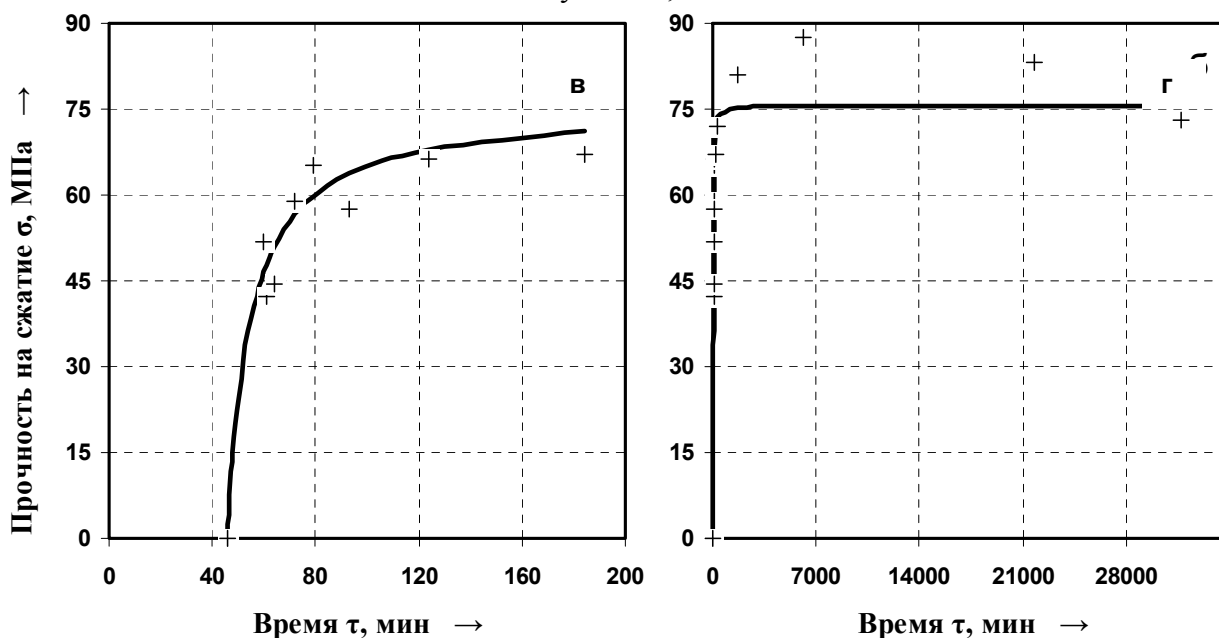
Кинетические кривые набора прочности высоконаполненными ПКМ на основе модифицированного акрилового связующего при температурах отверждения +25, +4 и минус 25°C



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 75,8 \cdot \left(1 - \left[15,01 \cdot 10^{-4} \cdot 75,8 \cdot (\tau - 87,9) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,93 > R_{0,05}^2(2;14) = 0,35$$

а — начальный участок; б — общий вид

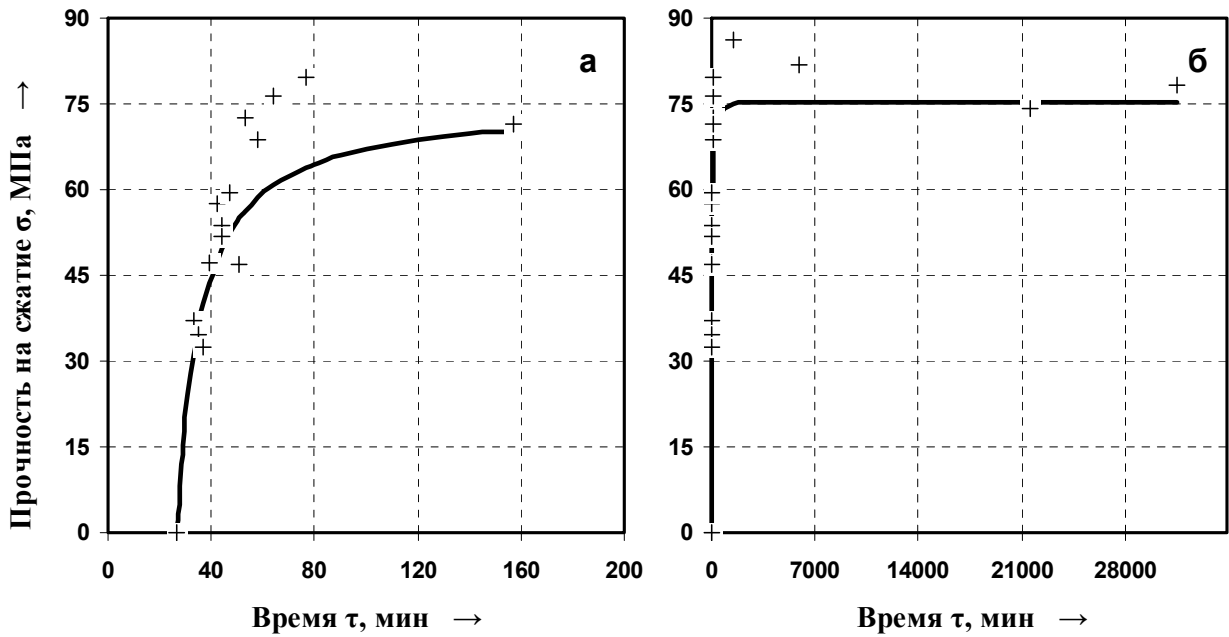


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 75,7 \cdot \left(1 - \left[14,98 \cdot 10^{-4} \cdot 75,7 \cdot (\tau - 45,8) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,93 > R_{0,05}^2(2;11) = 0,42$$

в — начальный участок; г — общий вид

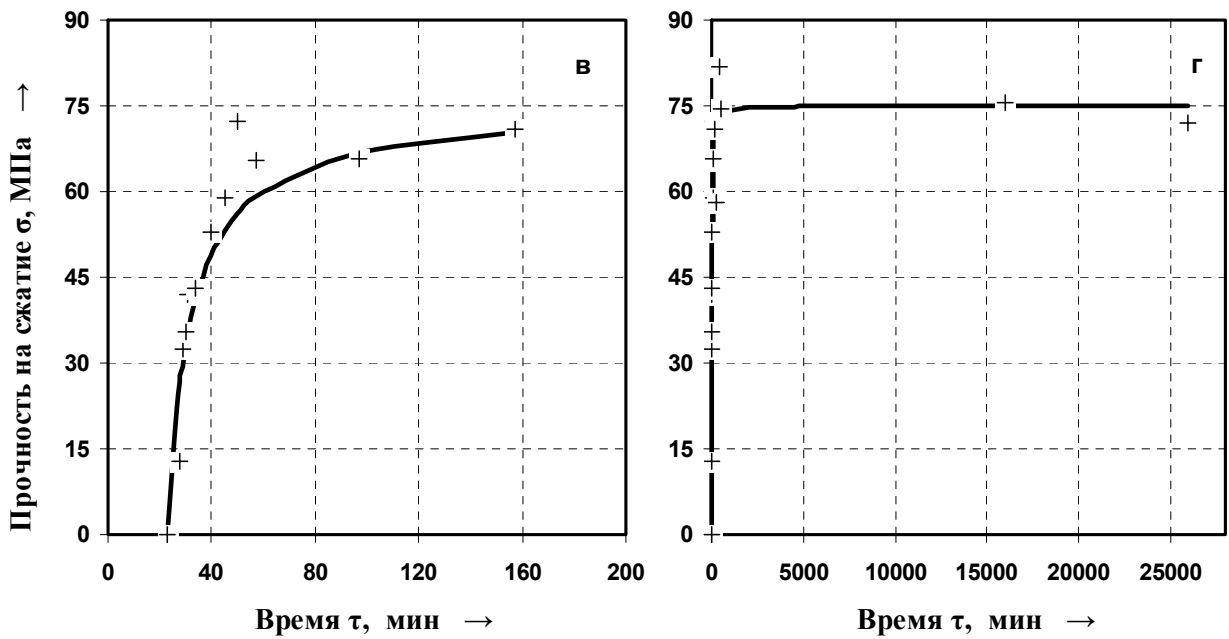
Рисунок Г.1 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +25°C
(а, б — $C_{ПВ}=1,4$ мас.% и $C_{ДМА}=0,5$ мас.%, в, г — $C_{ПВ}=2,1$ мас.% и $C_{ДМА}=1,0$ мас.%)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 75,3 \cdot \left(1 - \left[14,84 \cdot 10^{-4} \cdot 75,3 \cdot (\tau - 26,7) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,84 > R_{0,05}^2(2;16) = 0,31$$

а — начальный участок; б — общий вид



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 75,0 \cdot \left(1 - \left[14,68 \cdot 10^{-4} \cdot 75,0 \cdot (\tau - 23,0) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,90 > R_{0,05}^2(2;14) = 0,35$$

в — начальный участок; г — общий вид

Рисунок Г.2 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +25°C
(а, б — $C_{ПБ}=3,0$ мас.% и $C_{ДМА}=2,0$ мас.%, в, г — $C_{ПБ}=3,4$ мас.% и $C_{ДМА}=2,5$ мас.%)

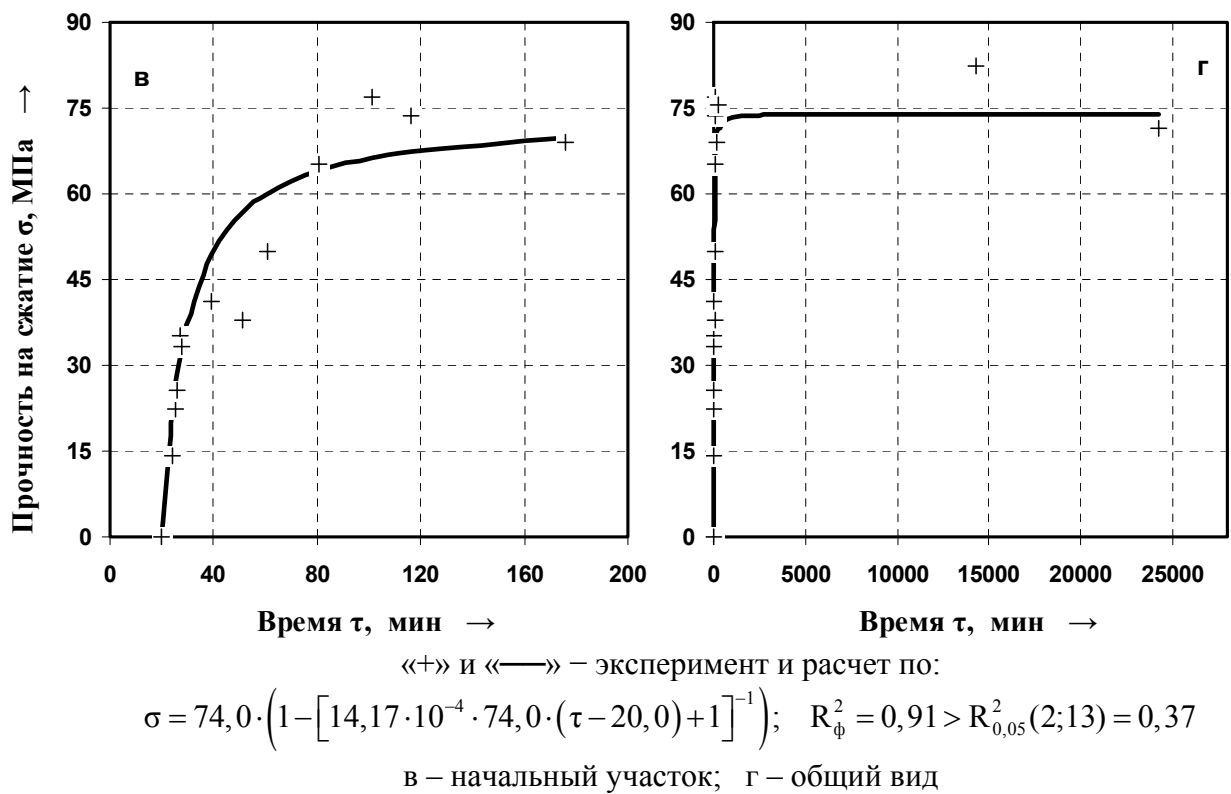
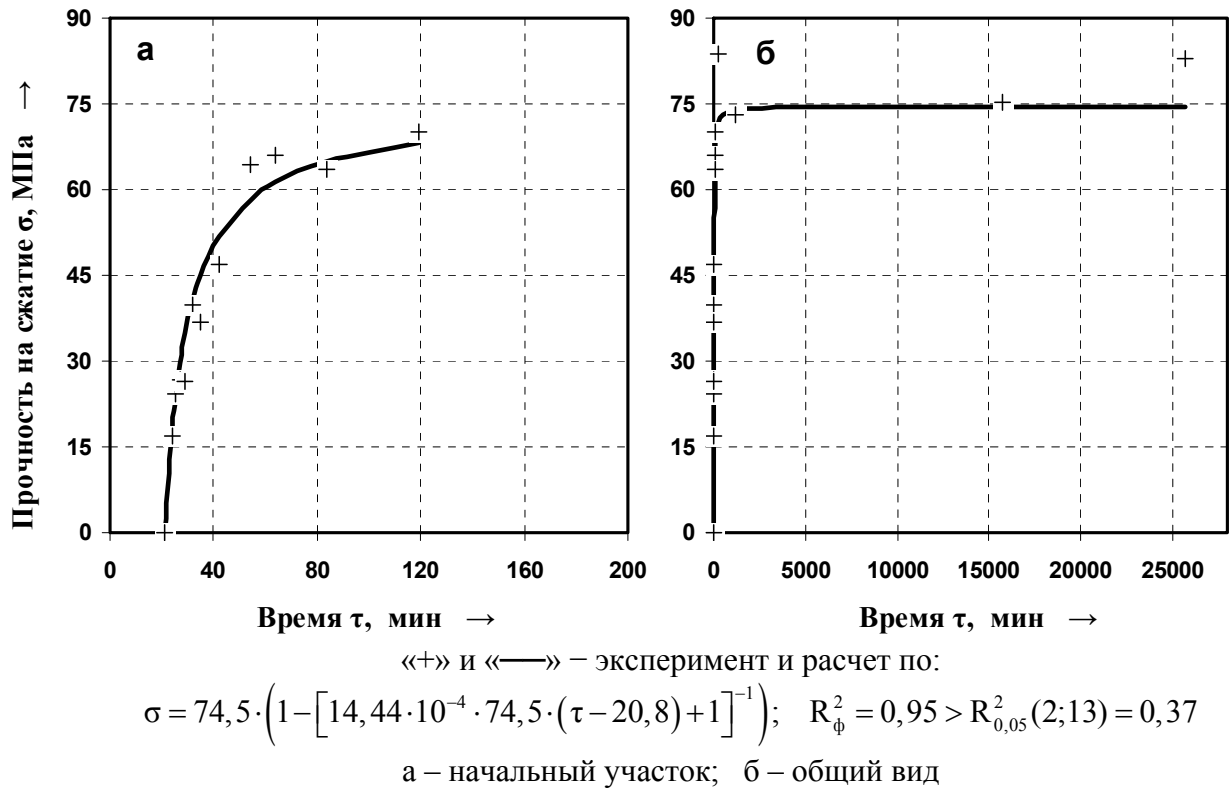
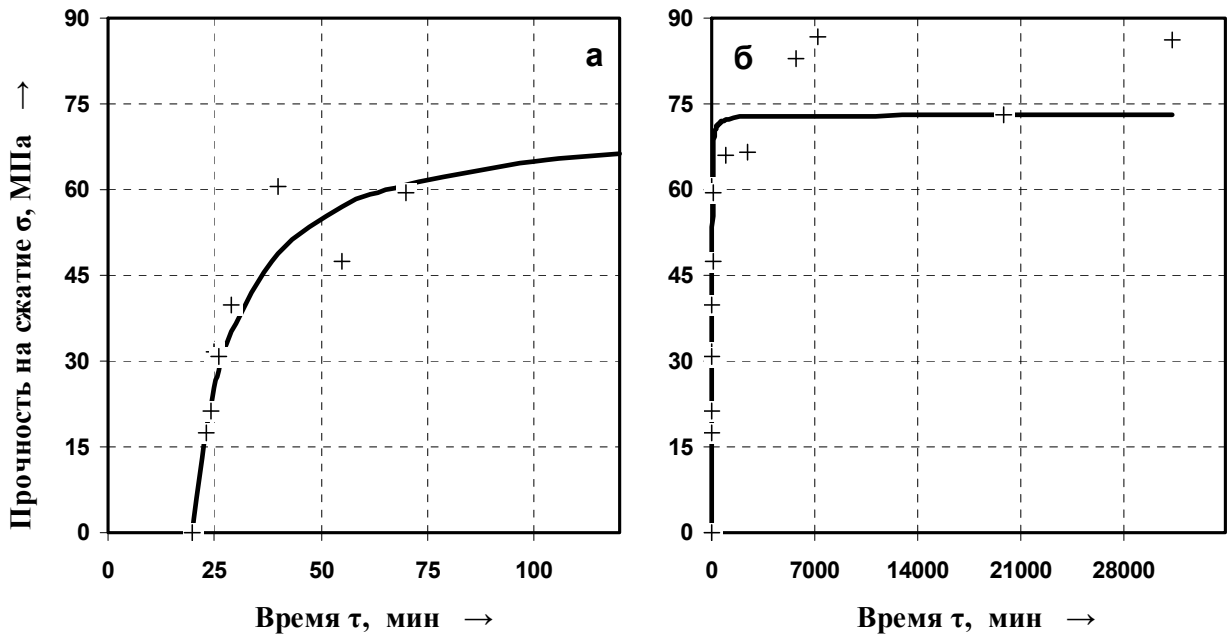


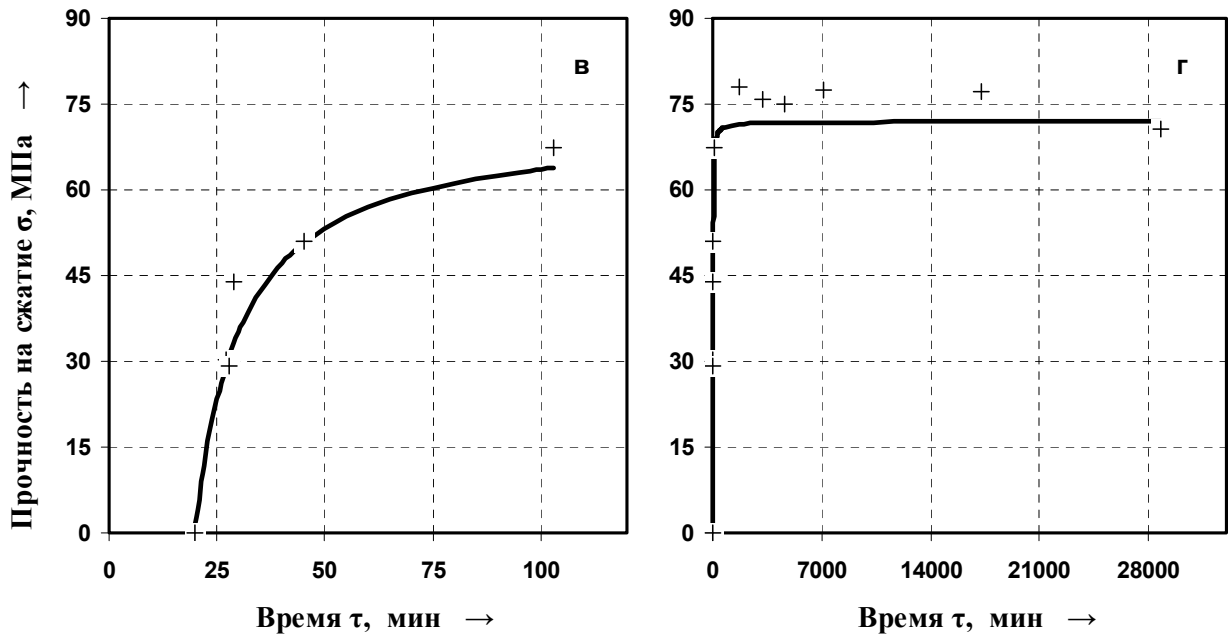
Рисунок Г.3 – Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +25°C
(а, б – $C_{ПБ}=3,8$ мас.% и $C_{ДМА}=3,0$ мас.%, в, г – $C_{ПБ}=4,1$ мас.% и $C_{ДМА}=3,5$ мас.%)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 73,0 \cdot \left(1 - \left[13,65 \cdot 10^{-4} \cdot 73,0 \cdot (\tau - 19,7) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,92 > R_{0,05}^2(2;12) = 0,39$$

а — начальный участок; б — общий вид

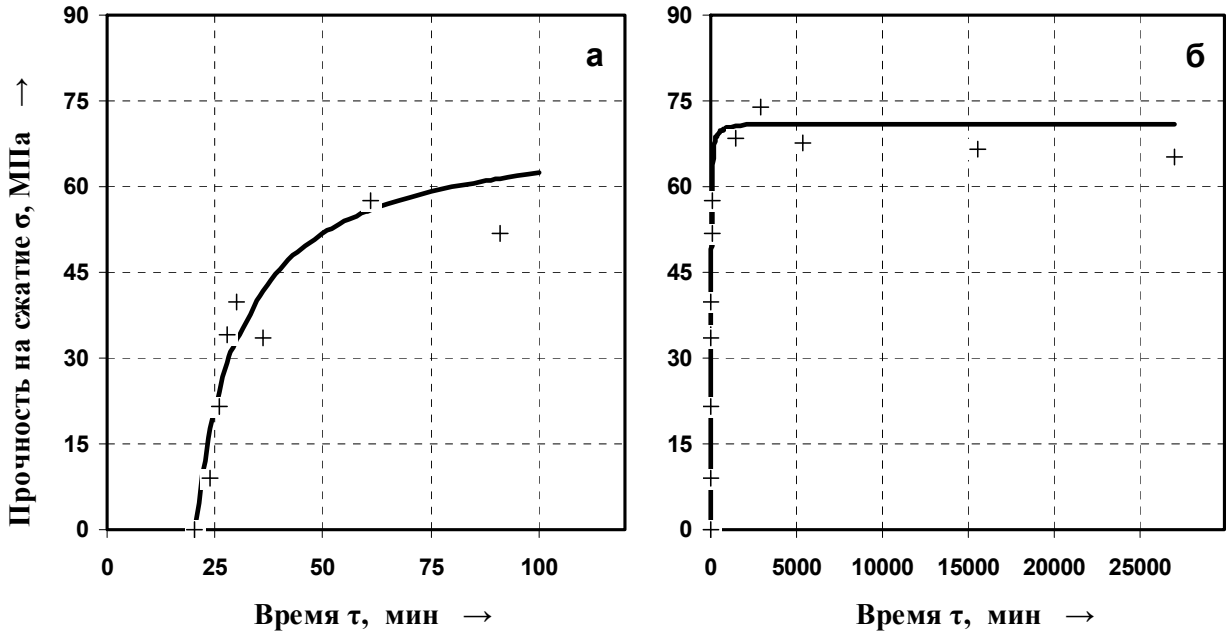


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 72,0 \cdot \left(1 - \left[13,14 \cdot 10^{-4} \cdot 72,0 \cdot (\tau - 19,9) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,96 > R_{0,05}^2(2;9) = 0,49$$

в — начальный участок; г — общий вид

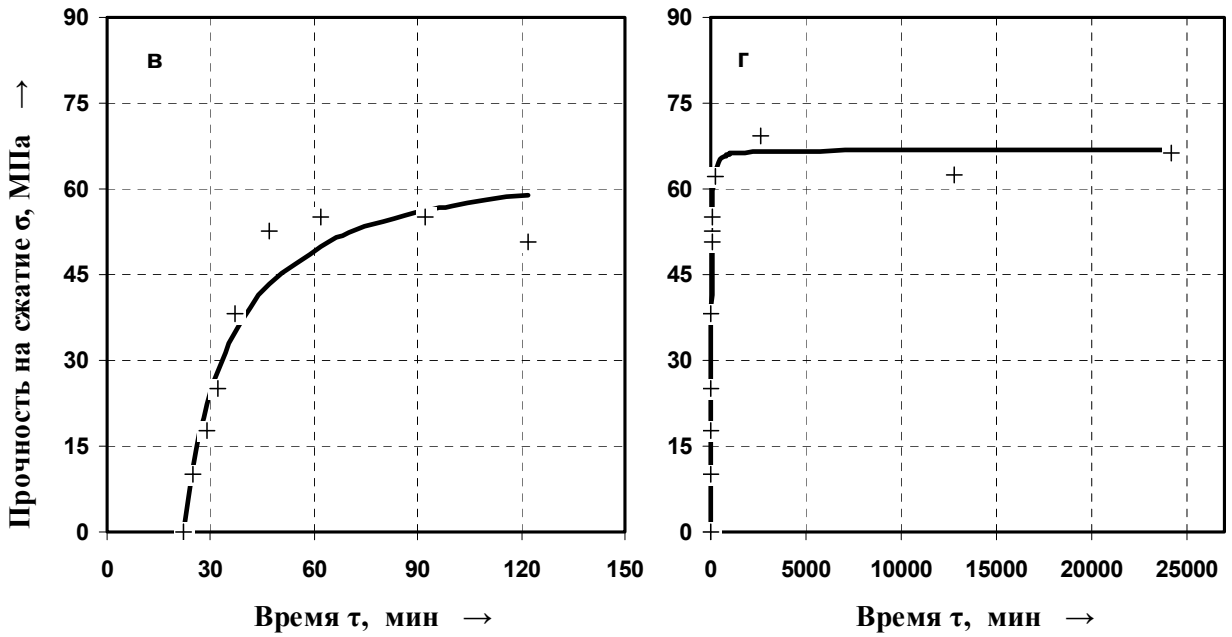
Рисунок Г.4 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +25°C
(а, б — $C_{\text{PIB}}=4,5$ мас.% и $C_{\text{DMA}}=4,0$ мас.%, в, г — $C_{\text{PIB}}=4,8$ мас.% и $C_{\text{DMA}}=4,5$ мас.%)



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 71,1 \cdot \left(1 - \left[12,72 \cdot 10^{-4} \cdot 71,1 \cdot (\tau - 20,3) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,95 > R_{0,05}^2(2;10) = 0,45$$

а – начальный участок; б – общий вид

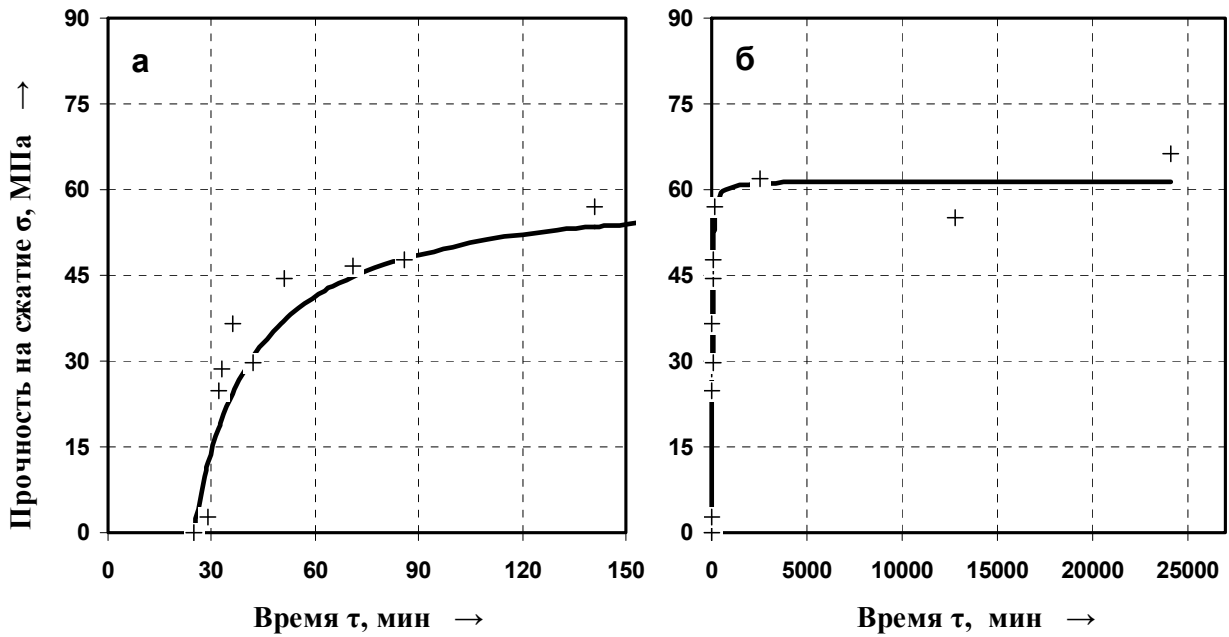


«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 67,0 \cdot \left(1 - \left[11,11 \cdot 10^{-4} \cdot 67,0 \cdot (\tau - 22,3) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,96 > R_{0,05}^2(2;10) = 0,45$$

в – начальный участок; г – общий вид

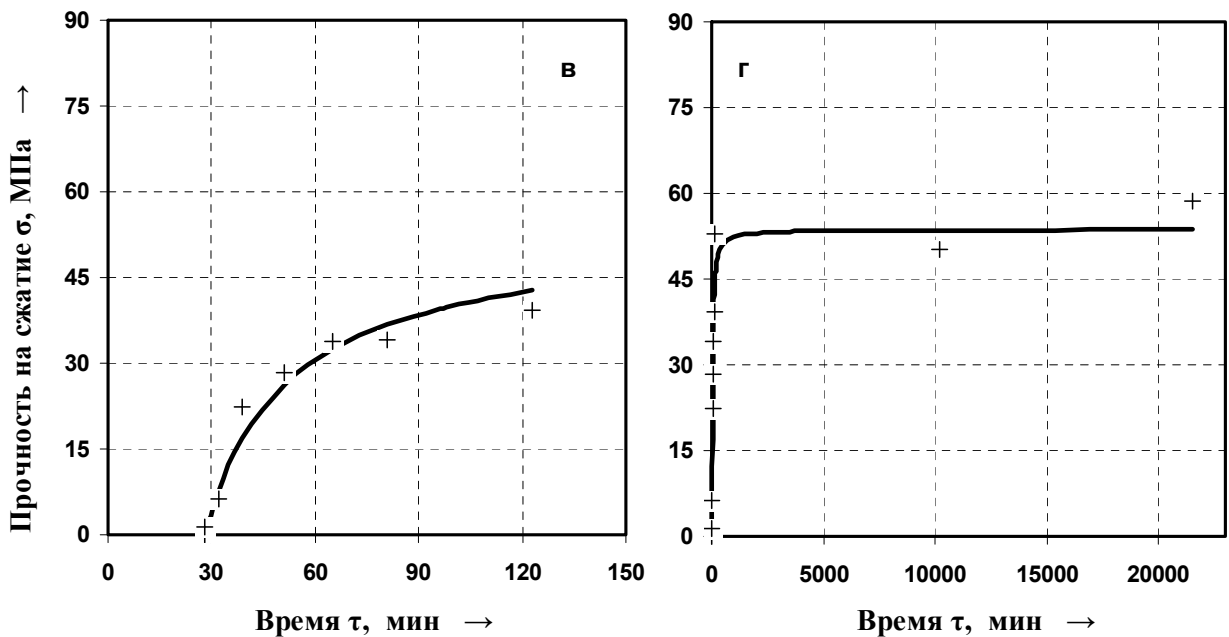
Рисунок Г.5 – Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +25°C
 (а, б – C_{ПВ}=5,0 мас.% и C_{ДМА}=5,0 мас.%, в, г – C_{ПВ}=5,6 мас.% и C_{ДМА}=6,0 мас.%)



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 61,5 \cdot \left(1 - \left[9,44 \cdot 10^{-4} \cdot 61,5 \cdot (\tau - 24,8) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,91 > R_{0,05}^2(2;10) = 0,45$$

а – начальный участок; б – общий вид



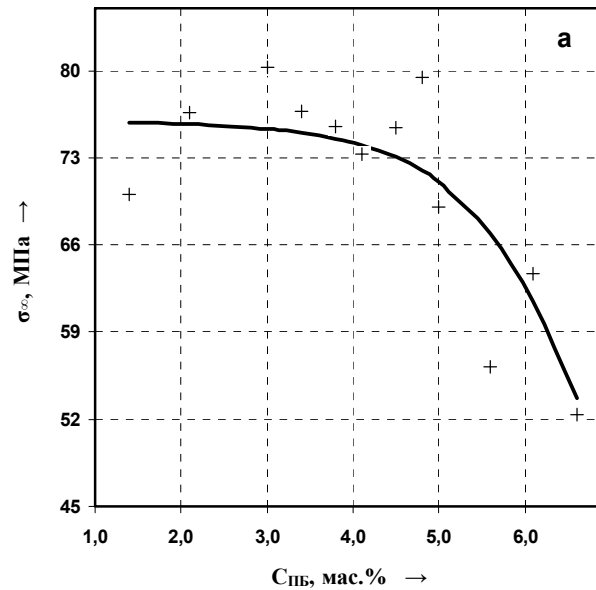
«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 53,7 \cdot \left(1 - \left[7,64 \cdot 10^{-4} \cdot 53,7 \cdot (\tau - 27,9) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,97 > R_{0,05}^2(2;8) = 0,53$$

в – начальный участок; г – общий вид

Рисунок Г.6 – Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +25°C

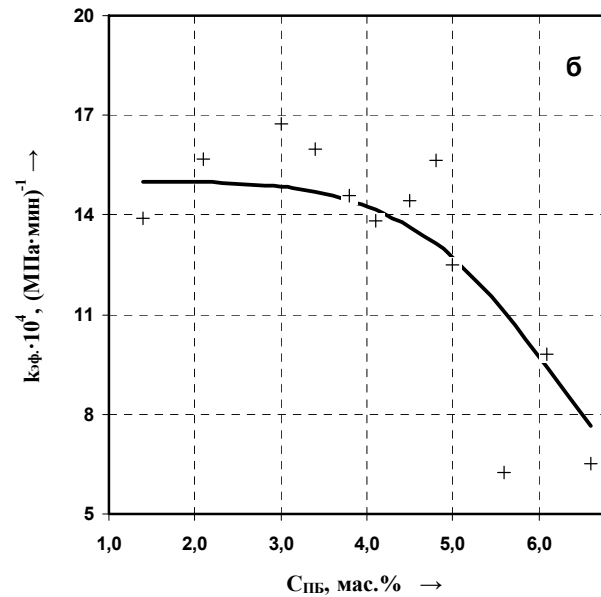
(а, б – $C_{\text{ПБ}}=6,1$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=7,0$ мас.%, в, г – $C_{\text{ПБ}}=6,6$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=8,0$ мас.%)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma_{\infty} = 75, + \frac{-75,9}{1 + 2,29 \cdot 10^3 \cdot \exp(-0,86 \cdot C_{\text{ПБ}}^{1,10})};$$

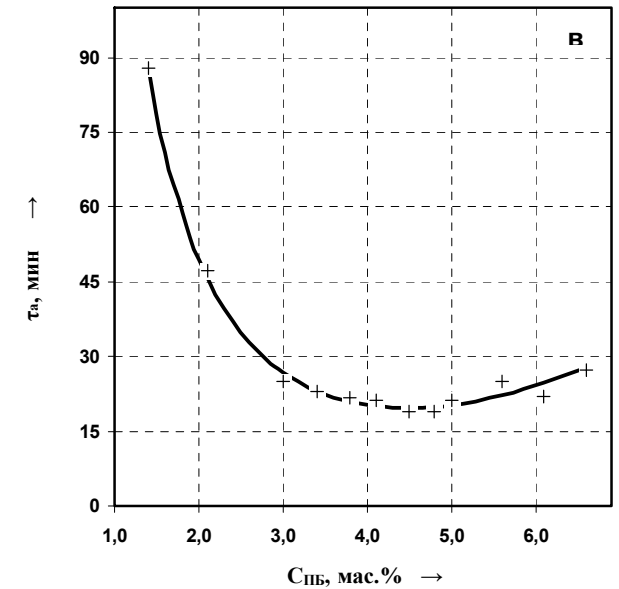
$$R_{\phi}^2 = 0,72 > R_{0,05}^2(3;8) = 0,60$$



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$k_{\text{эф}} = 15,02 \cdot 10^{-4} + \frac{-15,02 \cdot 10^{-4}}{1 + 7,36 \cdot 10^7 \cdot \exp(-9,34 \cdot C_{\text{ПБ}}^{0,35})};$$

$$R_{\phi}^2 = 0,72 > R_{0,05}^2(3;8) = 0,60$$

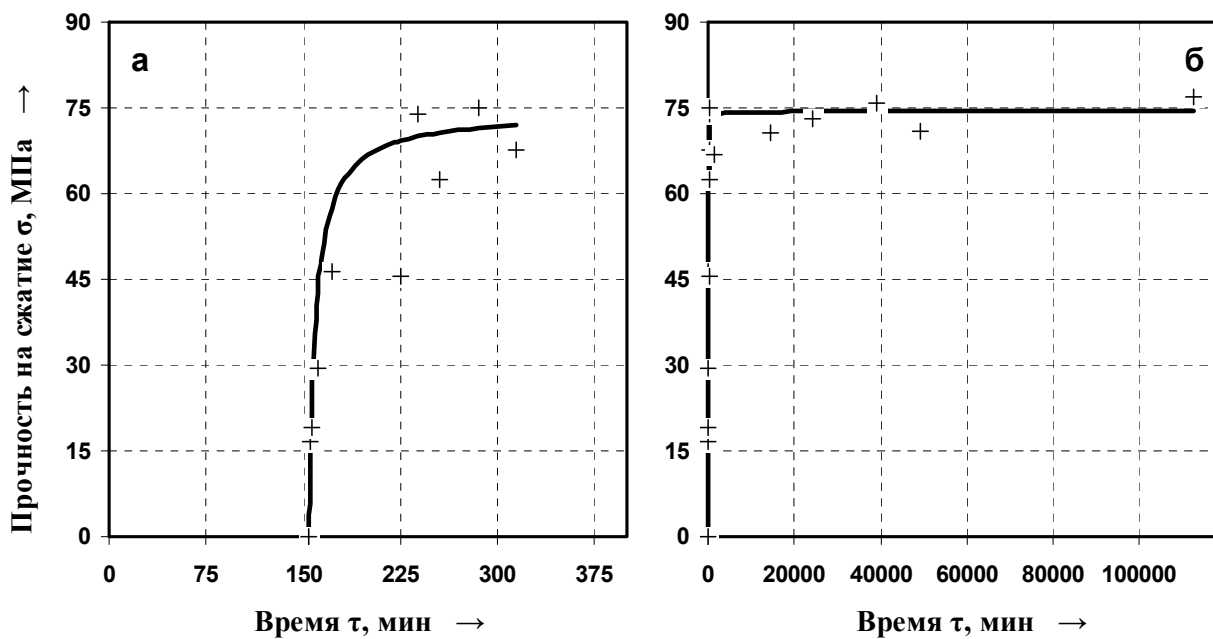


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\tau_a = -11,12 - 159,5 \cdot C_{\text{ПБ}}^{-1,45} + 0,535 \cdot C_{\text{ПБ}}^{2,11};$$

$$R_{\phi}^2 = 0,99 > R_{0,05}^2(4;7) = 0,70$$

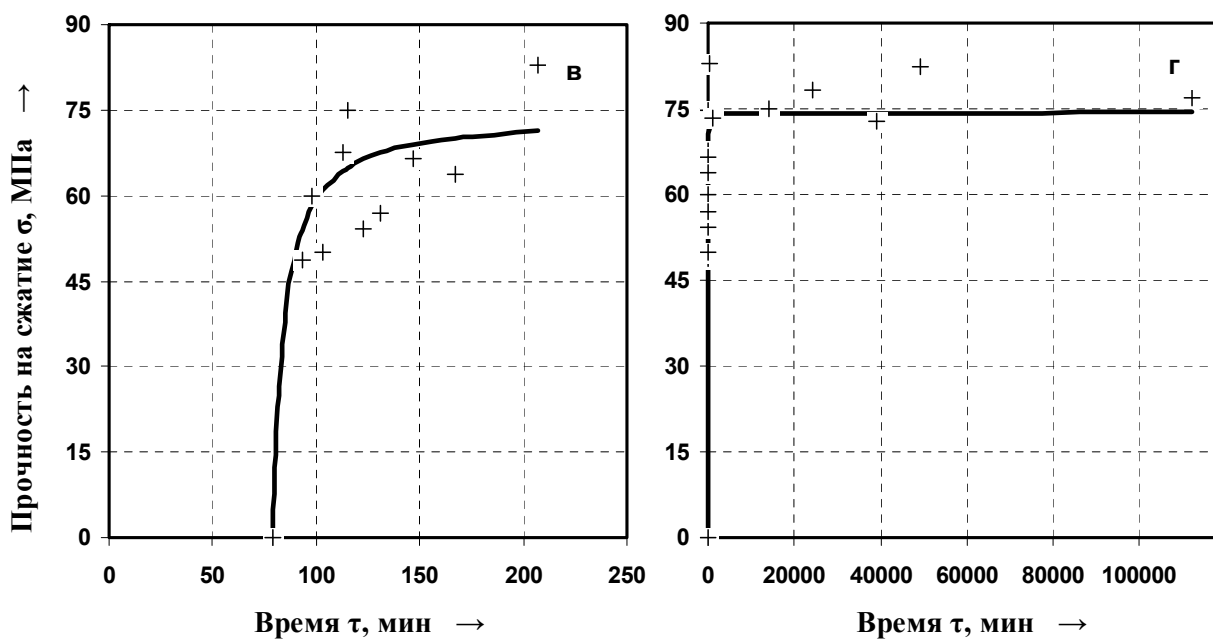
Рисунок Г.7 – Зависимость предельной прочности на сжатие σ_{∞} , МПа, (а), эффективной константы скорости набора прочности $k_{\text{эф}}$, $(\text{МПа} \cdot \text{мин})^{-1}$, (б) и времени потери текучести τ_a , мин, (в) высоконаполненных ПКМ на основе акрилового связующего от содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения $+25^{\circ}\text{C}$



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 74,3 \cdot \left(1 - \left[25,77 \cdot 10^{-4} \cdot 74,3 \cdot (\tau - 154,3) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,87 > R_{0,05}^2(2;13) = 0,37$$

а – начальный участок; б – общий вид

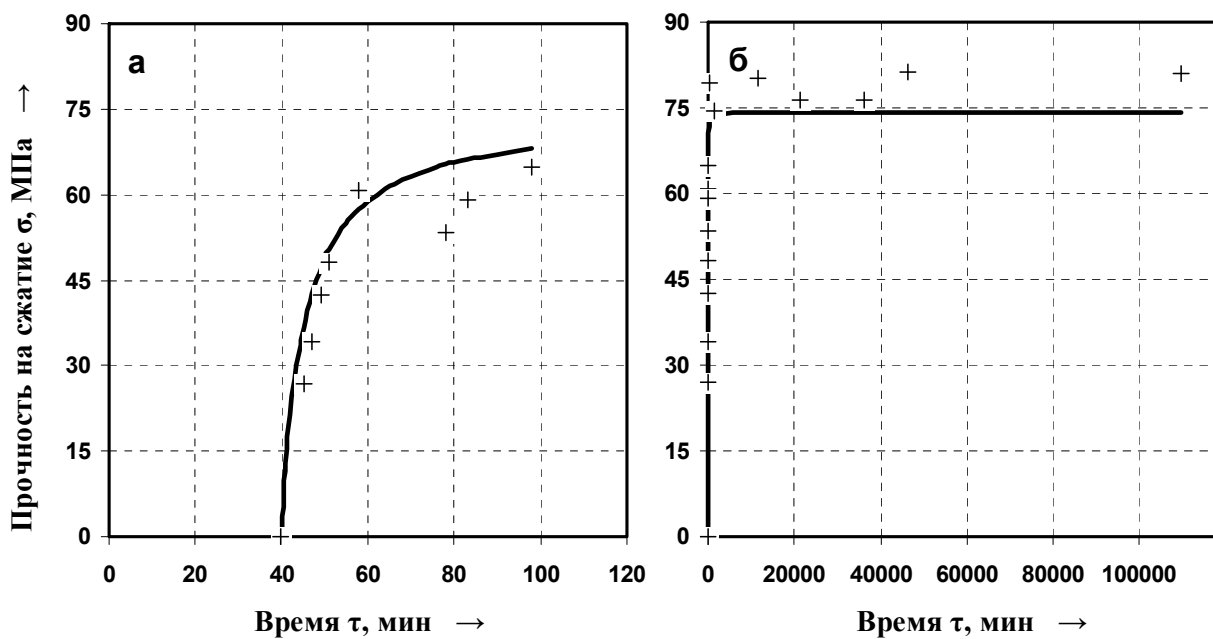


«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 74,3 \cdot \left(1 - \left[25,77 \cdot 10^{-4} \cdot 74,3 \cdot (\tau - 79,1) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,87 > R_{0,05}^2(2;14) = 0,35$$

в – начальный участок; г – общий вид

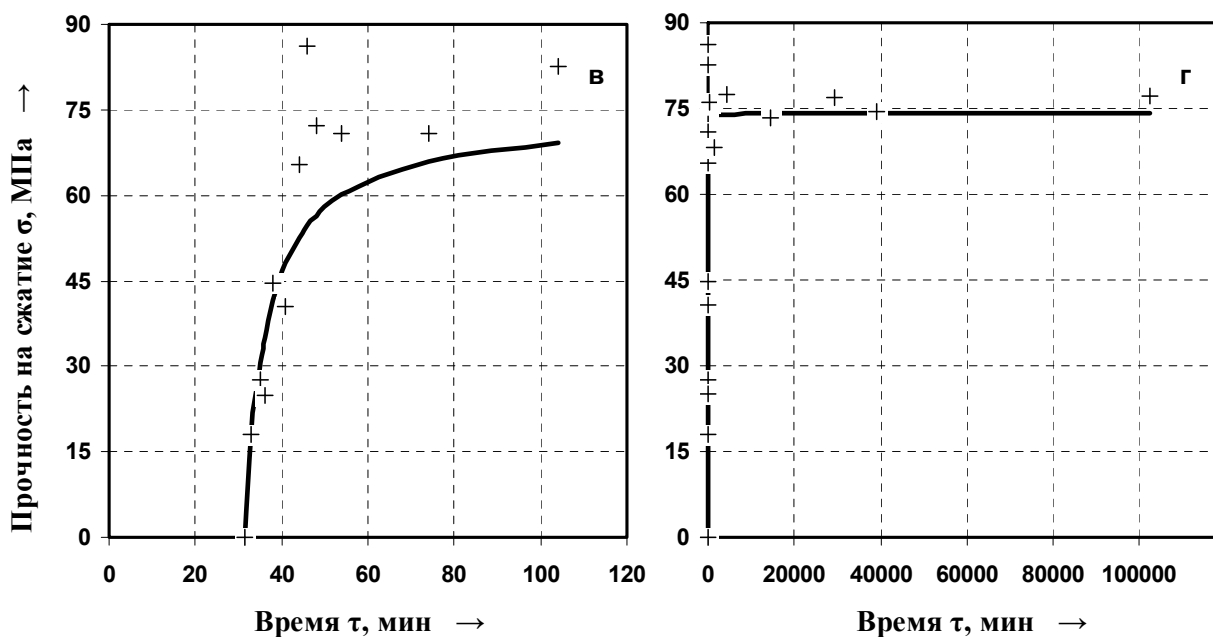
Рисунок Г.8 – Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +4°C
(а, б – $C_{\text{ИБ}}=1,4$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=0,5$ мас.%; в, г – $C_{\text{ИБ}}=2,1$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=1,0$ мас.%)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 74,2 \cdot \left(1 - \left[25,76 \cdot 10^{-4} \cdot 74,2 \cdot (\tau - 39,9) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,93 > R_{0,05}^2(2;13) = 0,37$$

а — начальный участок; б — общий вид

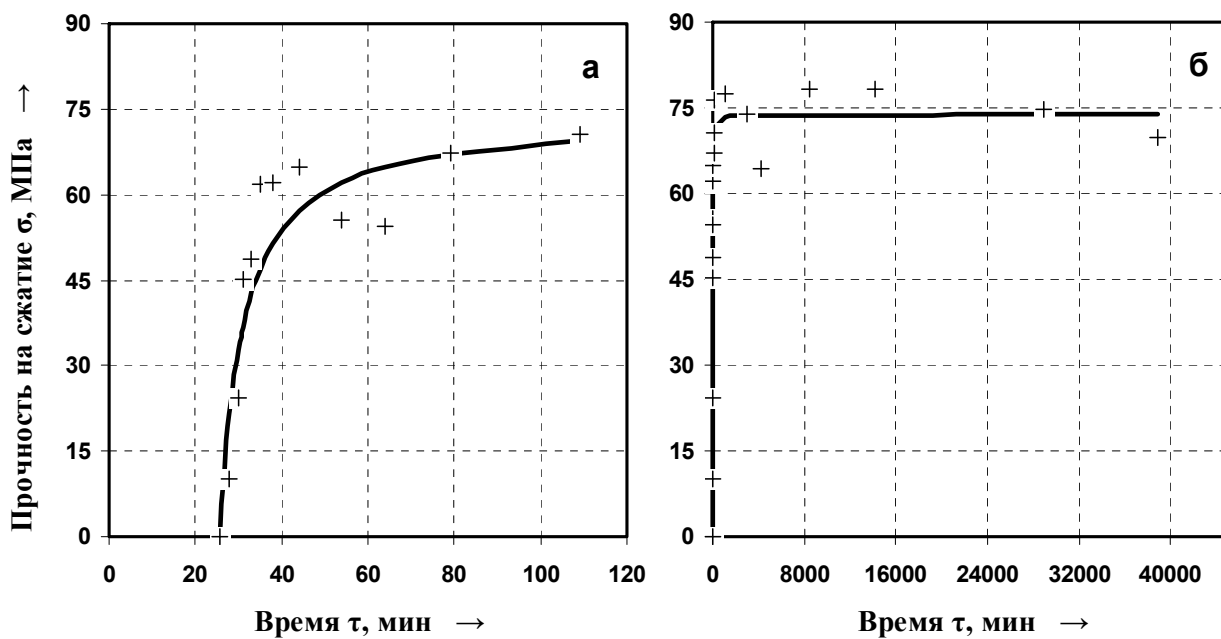


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 74,1 \cdot \left(1 - \left[25,74 \cdot 10^{-4} \cdot 74,1 \cdot (\tau - 31,3) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,83 > R_{0,05}^2(2;17) = 0,30$$

в — начальный участок; г — общий вид

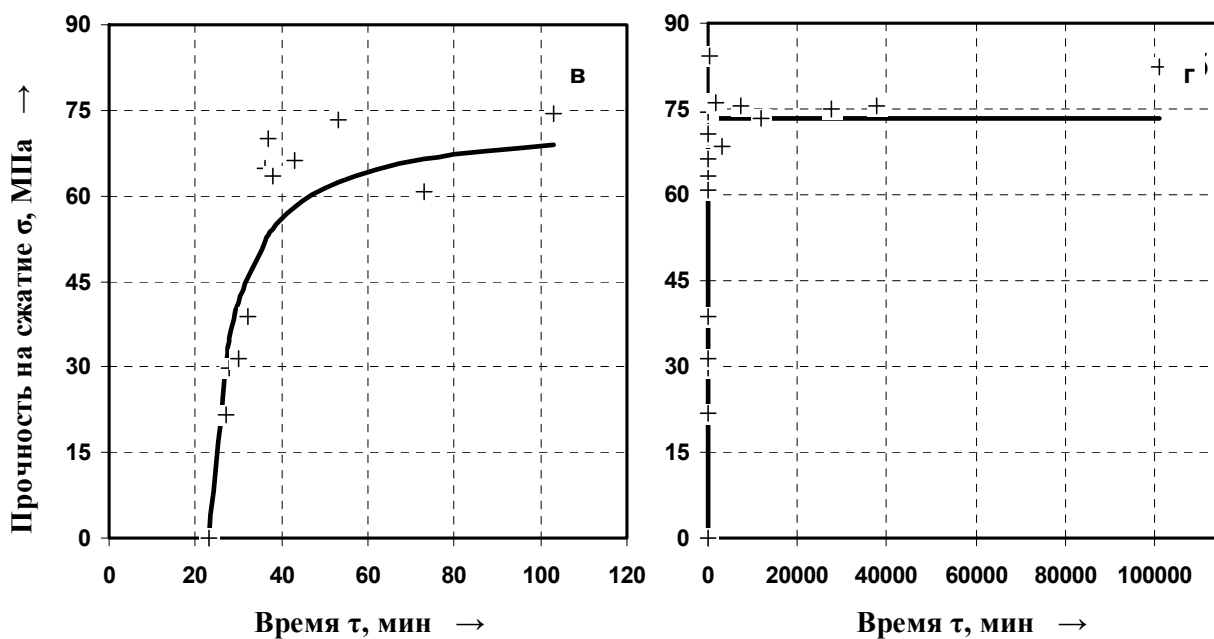
Рисунок Г.9 – Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +4°C
(а, б – $C_{ПБ}=3,0$ мас.% и $C_{ДМА}=2,0$ мас.%, в, г – $C_{ПБ}=3,4$ мас.% и $C_{ДМА}=2,5$ мас.%)



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 73,8 \cdot \left(1 - \left[25,68 \cdot 10^{-4} \cdot 73,8 \cdot (\tau - 25,8) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,89 > R_{0,05}^2(2;17) = 0,30$$

а – начальный участок; б – общий вид

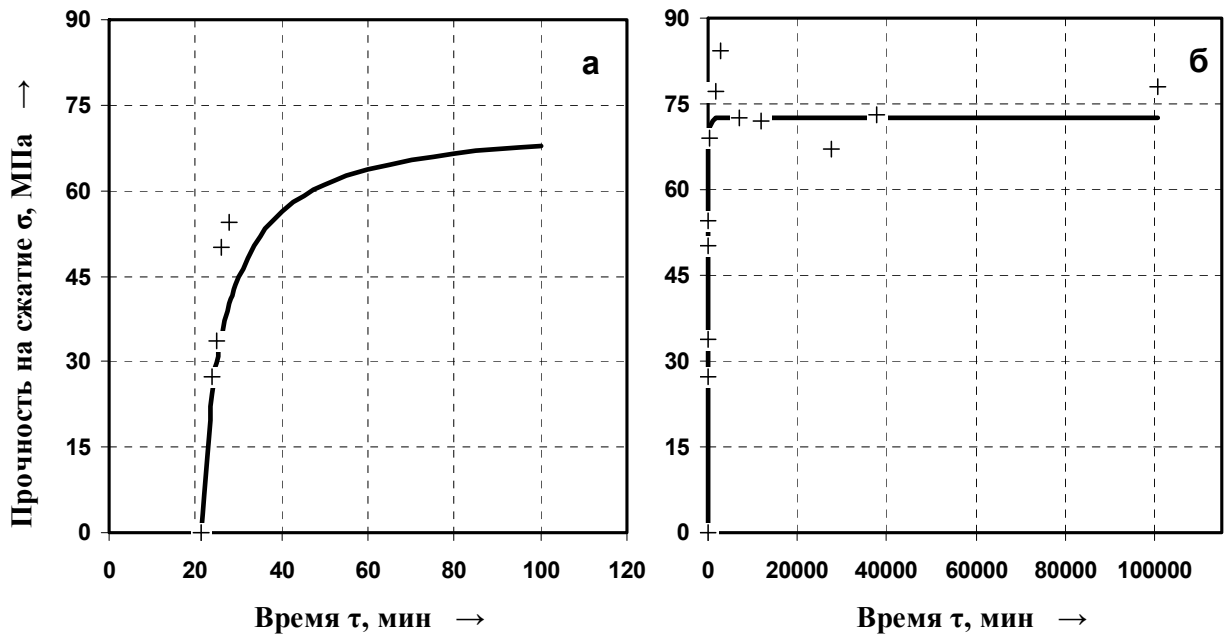


«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 73,4 \cdot \left(1 - \left[25,58 \cdot 10^{-4} \cdot 73,4 \cdot (\tau - 23,2) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,87 > R_{0,05}^2(2;18) = 0,28$$

в – начальный участок; г – общий вид

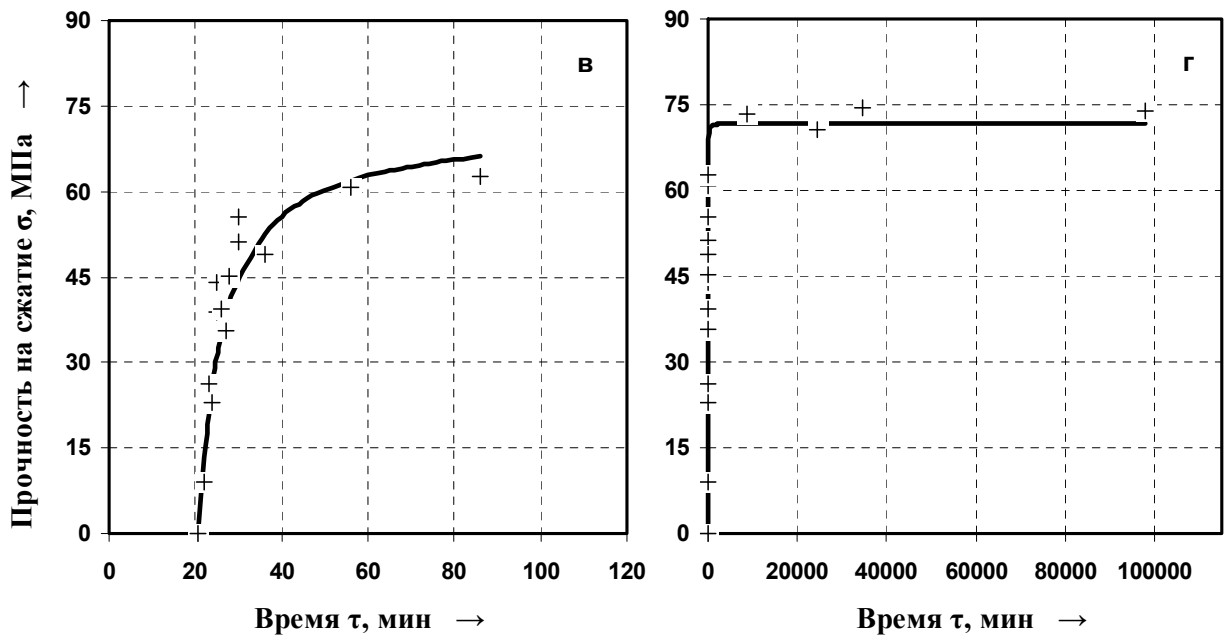
Рисунок Г.10 – Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +4°C
(а, б – $C_{ПВ}=3,8$ мас.% и $C_{ДМА}=3,0$ мас.%, в, г – $C_{ПВ}=4,1$ мас.% и $C_{ДМА}=3,5$ мас.%)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 72,7 \cdot \left(1 - \left[25,29 \cdot 10^{-4} \cdot 72,7 \cdot (\tau - 21,2) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,90 > R_{0,05}^2(2;10) = 0,45$$

а — начальный участок; б — общий вид

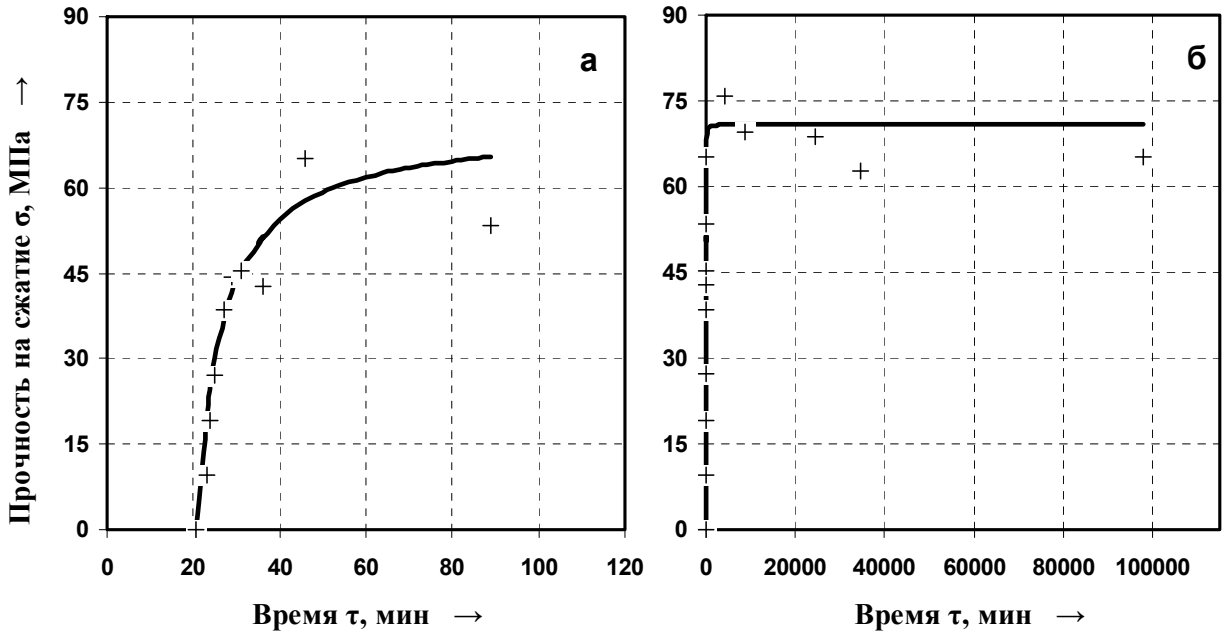


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 71,8 \cdot \left(1 - \left[24,82 \cdot 10^{-4} \cdot 71,8 \cdot (\tau - 20,7) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,93 > R_{0,05}^2(2;15) = 0,33$$

в — начальный участок; г — общий вид

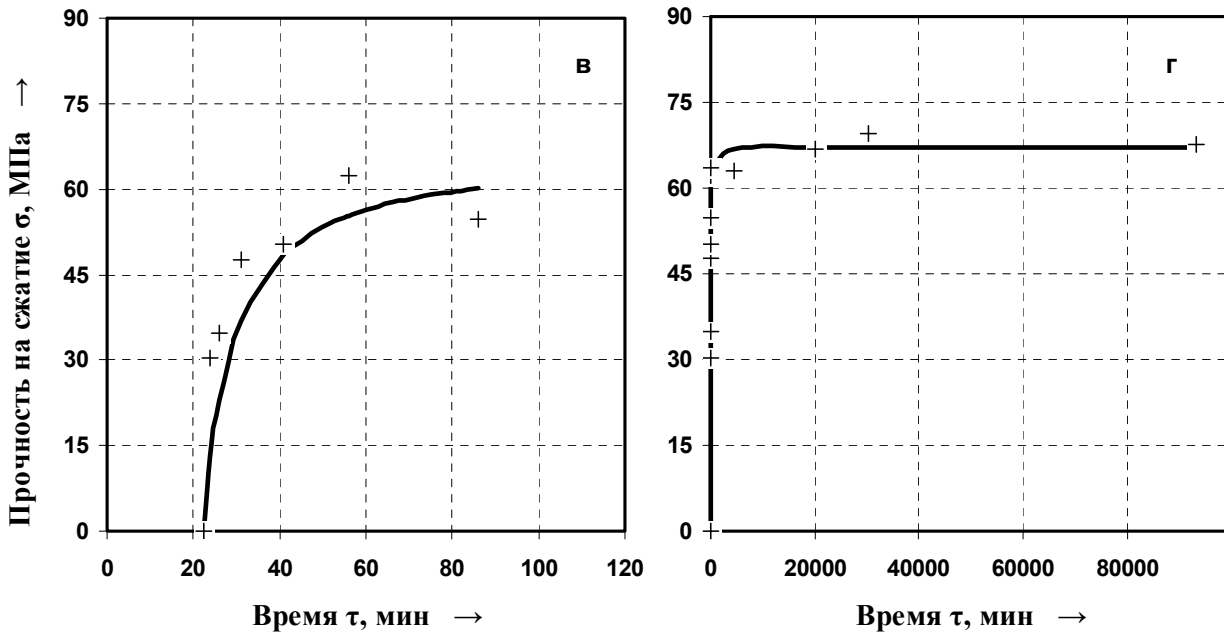
Рисунок Г.11 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +4°C
(а, б — $C_{\text{ПВ}}=4,5$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=4,0$ мас.%, в, г — $C_{\text{ПВ}}=4,8$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=4,5$ мас.%)



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 70,9 \cdot \left(1 - \left[24,30 \cdot 10^{-4} \cdot 70,9 \cdot (\tau - 20,7) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,93 > R_{0,05}^2(2;12) = 0,39$$

а – начальный участок; б – общий вид



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 67,0 \cdot \left(1 - \left[20,90 \cdot 10^{-4} \cdot 67,0 \cdot (\tau - 22,3) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,86 > R_{0,05}^2(2;9) = 0,49$$

в – начальный участок; г – общий вид

Рисунок Г.12 – Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +4°C
 (а, б – С_{ПВ}=5,0 мас.% и С_{ДМА}=5,0 мас.%, в, г – С_{ПВ}=5,6 мас.% и С_{ДМА}=6,0 мас.%)

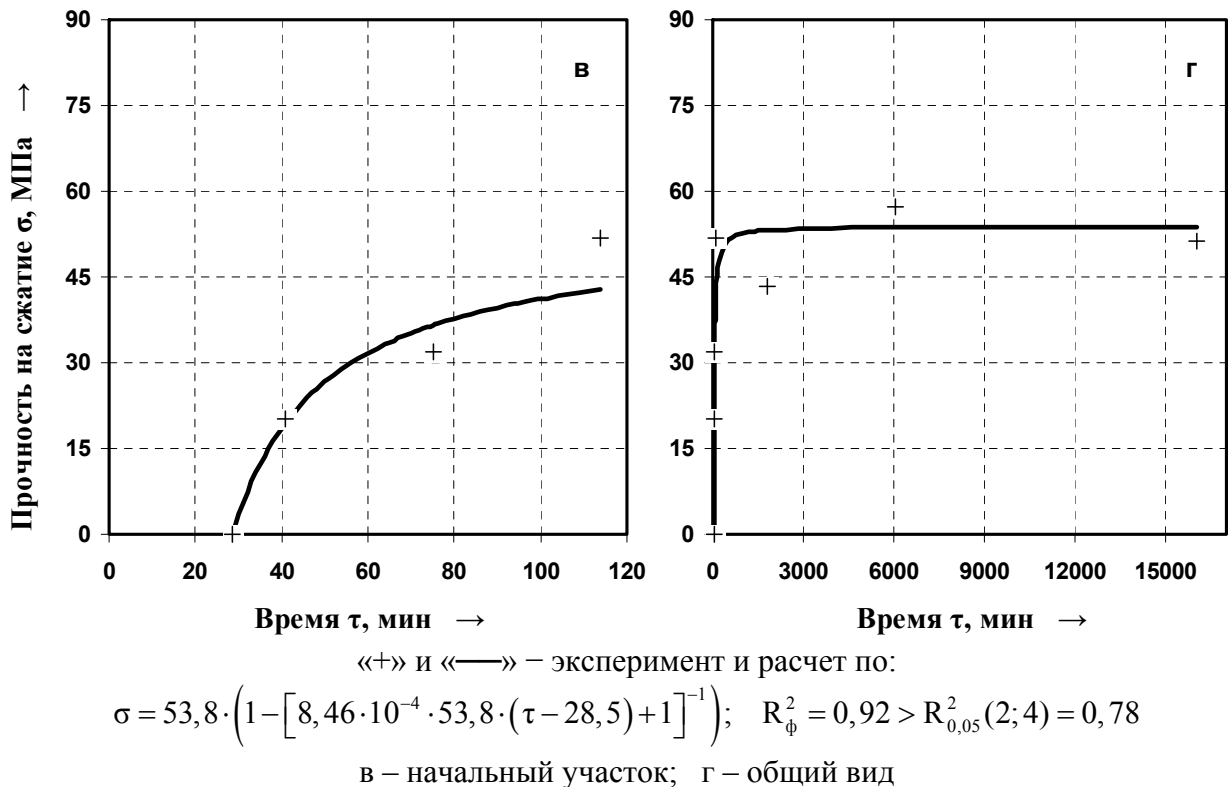
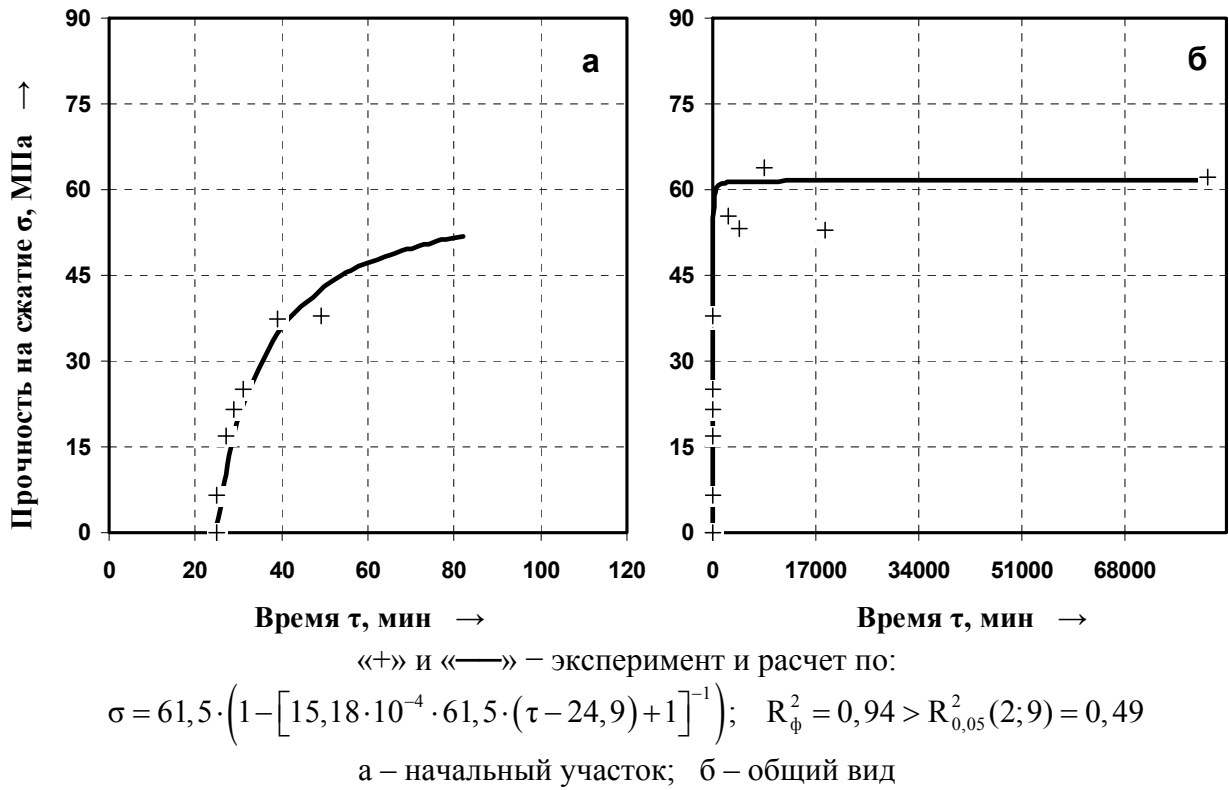
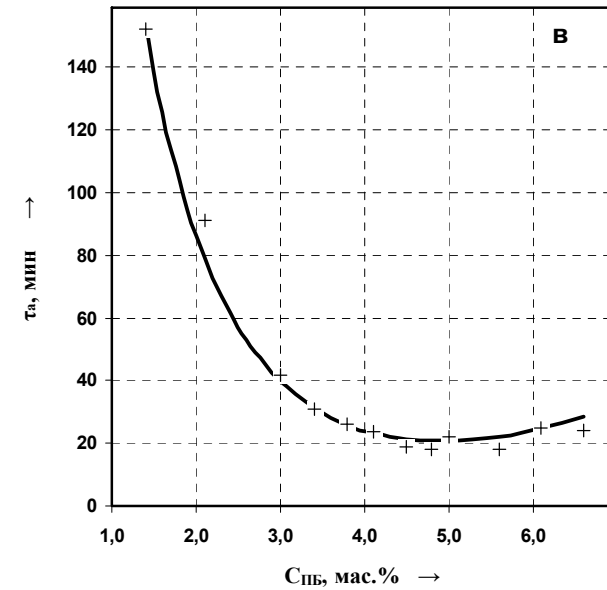
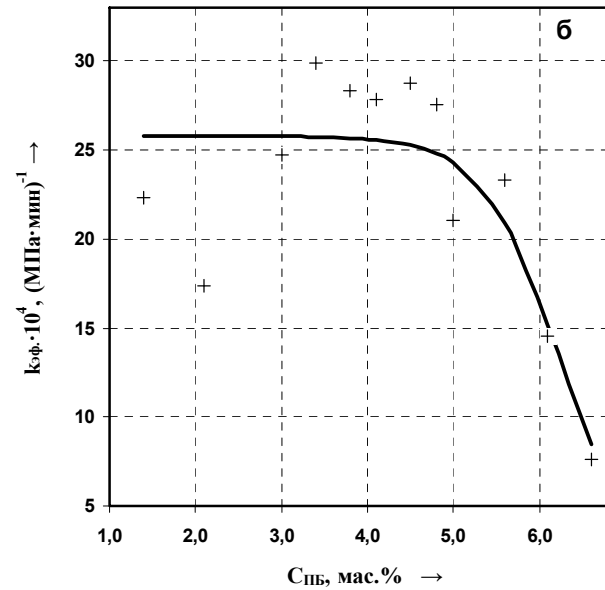
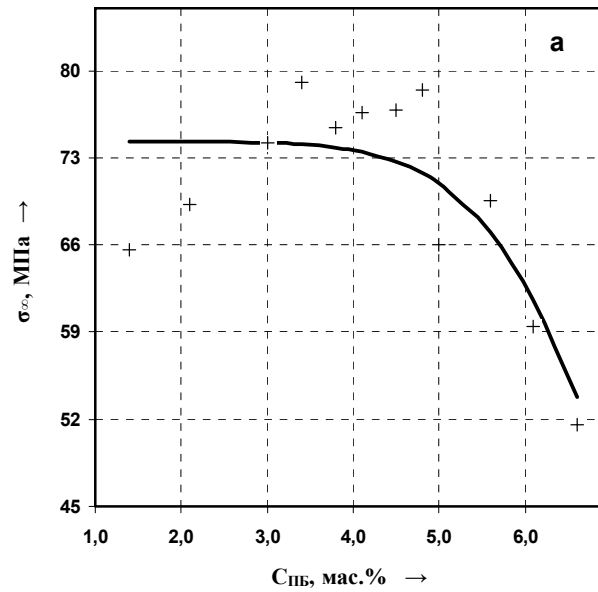


Рисунок Г.13 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения +4°C
(а, б — $C_{PIB}=6,1$ мас.% и $C_{DMA}=7,0$ мас.%, в, г — $C_{PIB}=6,6$ мас.% и $C_{DMA}=8,0$ мас.%)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma_{\infty} = 74,3 \cdot \left(1 - \left[1 + 1,00 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-13,32 \cdot C_{\text{ПБ}}^{0,32})\right]^{-1}\right); \quad k_{\text{эф}} = 25,77 \cdot 10^{-4} \cdot \left(1 - \left[1 + 6,70 \cdot 10^7 \cdot \exp(-4,55 \cdot C_{\text{ПБ}}^{0,75})\right]^{-1}\right);$$

$$R_{\phi}^2 = 0,69 > R_{0,05}^2(3;8) = 0,60$$

«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

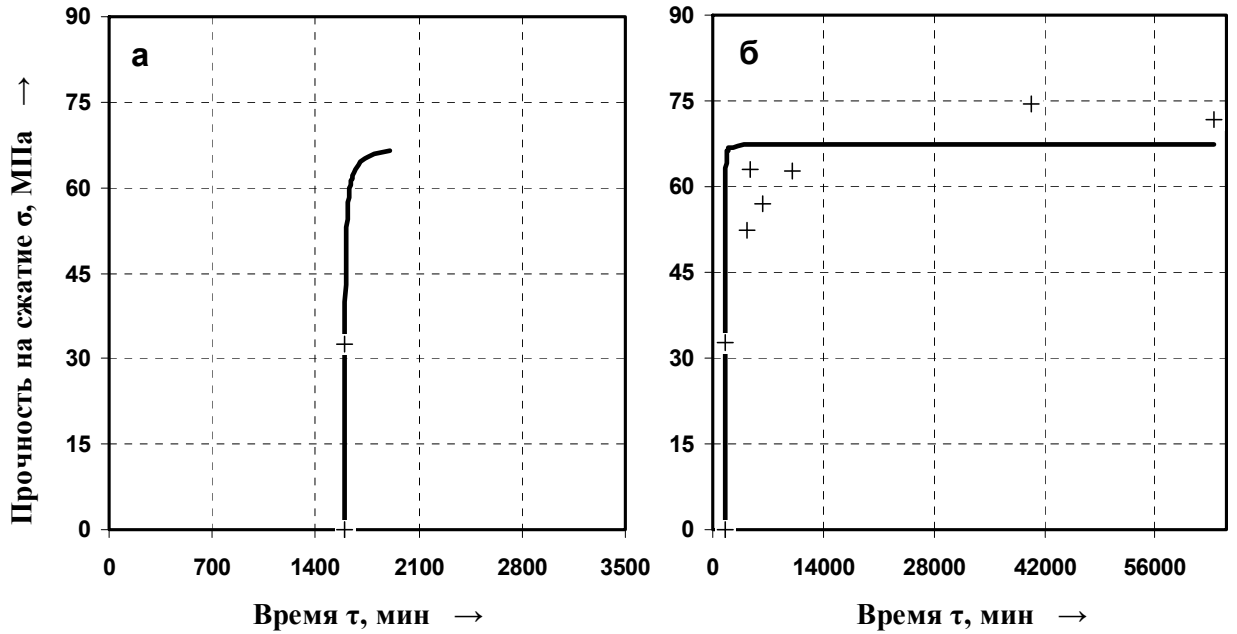
$$R_{\phi}^2 = 0,70 > R_{0,05}^2(3;8) = 0,60$$

«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\tau_a = -125,80 + 364,63 \cdot C_{\text{ПБ}}^{-0,94} + 9,60 \cdot C_{\text{ПБ}}^{1,20};$$

$$R_{\phi}^2 = 0,99 > R_{0,05}^2(4;7) = 0,70$$

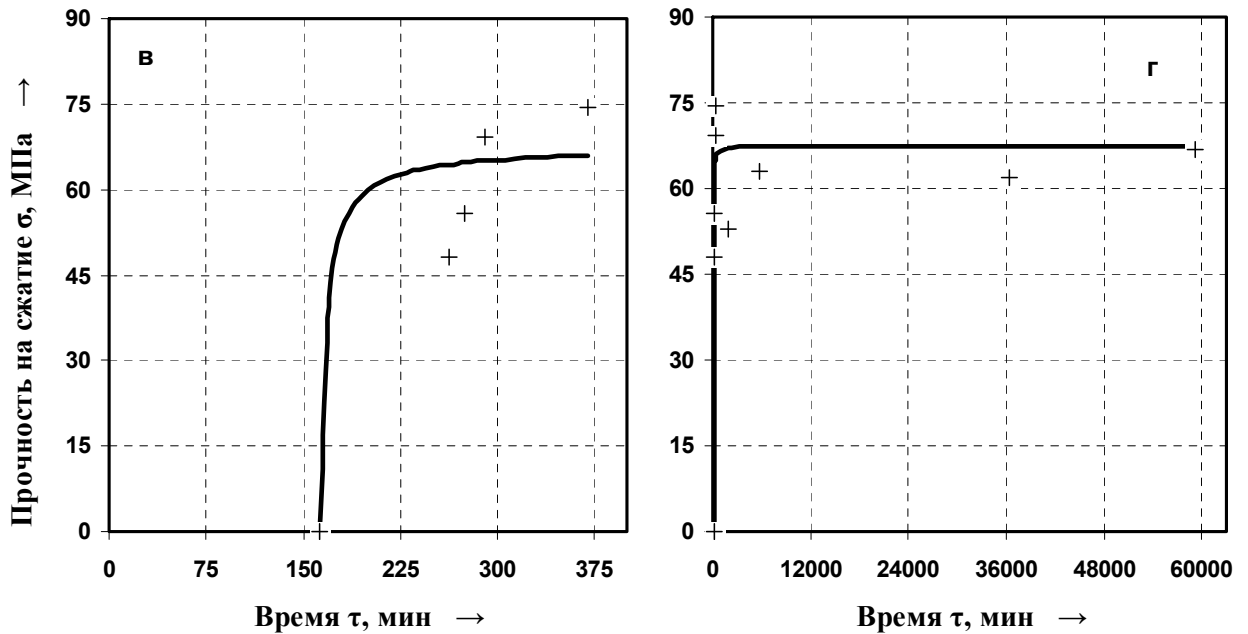
Рисунок Г.14 – Зависимость предельной прочности на сжатие σ_{∞} , МПа, (а), эффективной константы скорости набора прочности $k_{\text{эф}}$, $(\text{МПа} \cdot \text{мин})^{-1}$, (б) времени потери текучести τ_a , мин, (в) высоконаполненных ПКМ на основе акрилового связующего от содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения $+4^{\circ}\text{C}$



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 67,4 \cdot \left(1 - \left[32,17 \cdot 10^{-4} \cdot 67,4 \cdot (\tau - 1595,4) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,88 > R_{0,05}^2(2;5) = 0,70$$

а — начальный участок; б — общий вид

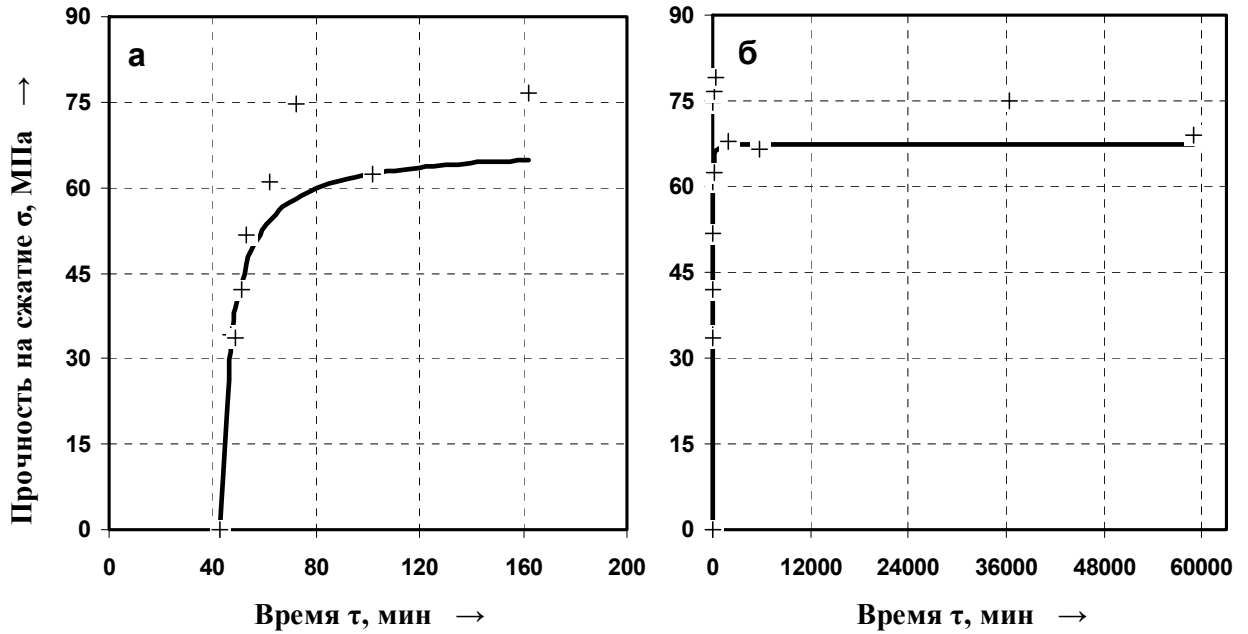


«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 67,4 \cdot \left(1 - \left[32,08 \cdot 10^{-4} \cdot 67,4 \cdot (\tau - 162,8) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,82 > R_{0,05}^2(2;6) = 0,63$$

в — начальный участок; г — общий вид

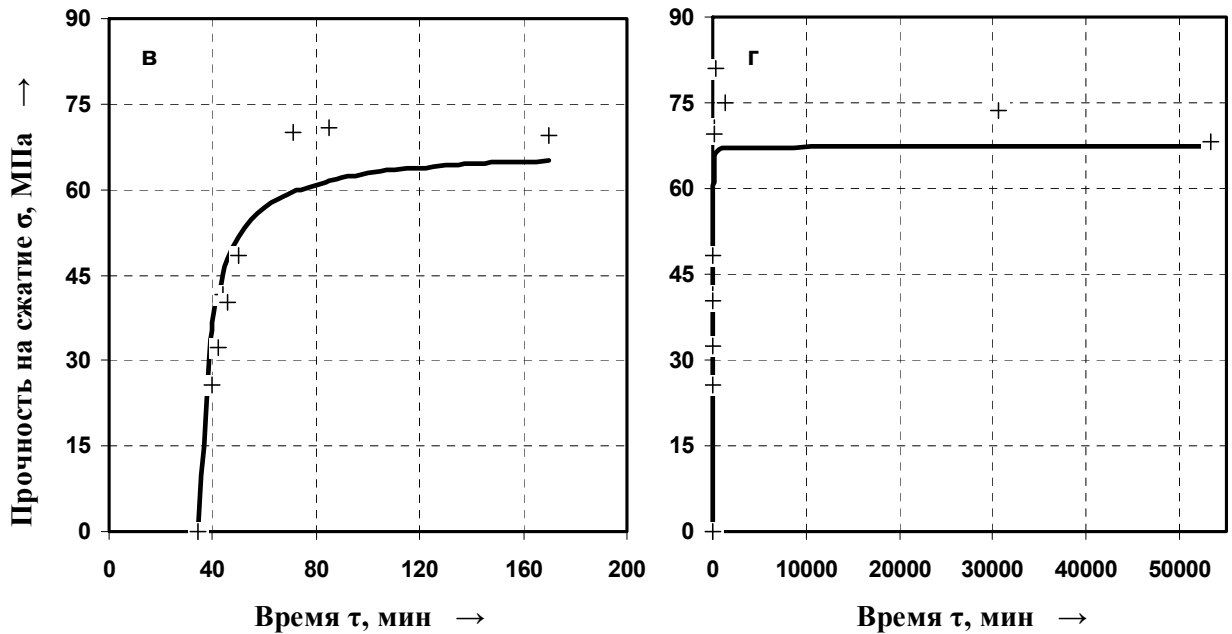
Рисунок Г.15 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения минус 25°C
(а, б — $C_{ПВ}=1,4$ мас.% и $C_{ДМА}=0,5$ мас.%, в, г — $C_{ПВ}=2,1$ мас.% и $C_{ДМА}=1,0$ мас.%)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 67,4 \cdot \left(1 - \left[31,65 \cdot 10^{-4} \cdot 67,4 \cdot (\tau - 42,6) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,88 > R_{0,05}^2(2;11) = 0,42$$

а — начальный участок; б — общий вид



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

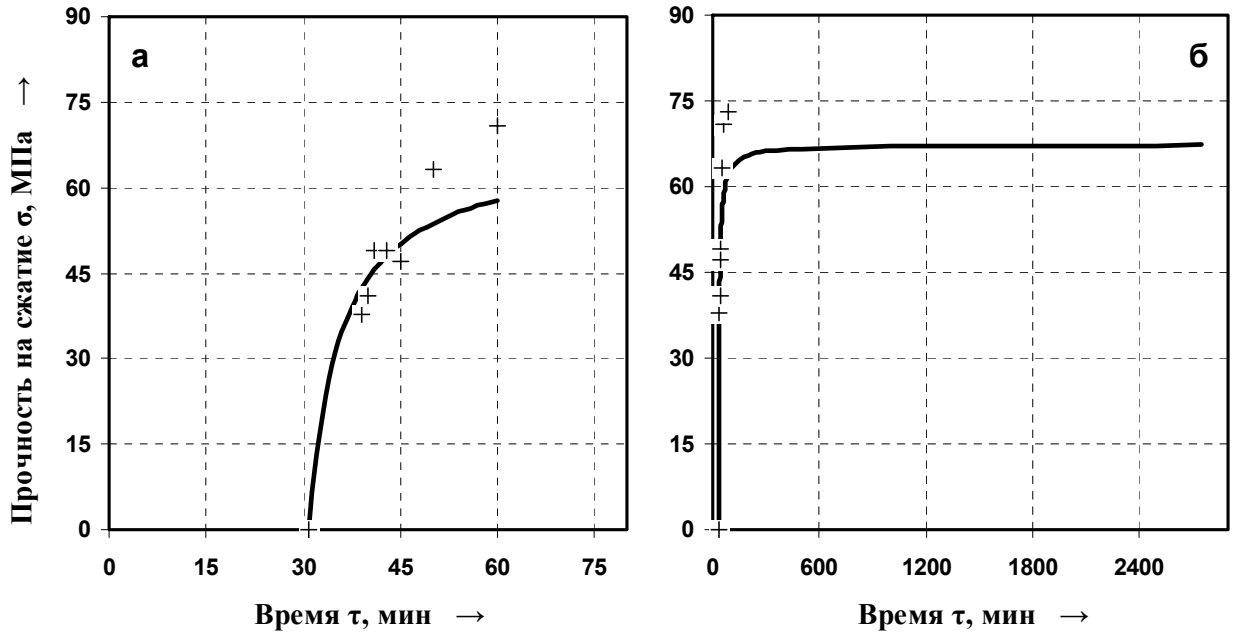
$$\sigma = 67,4 \cdot \left(1 - \left[31,24 \cdot 10^{-4} \cdot 67,4 \cdot (\tau - 34,3) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,88 > R_{0,05}^2(2;10) = 0,45$$

в — начальный участок; г — общий вид

Рисунок Г.16 – Кинетика набора прочности ПКМ

при температуре отверждения минус 25°C

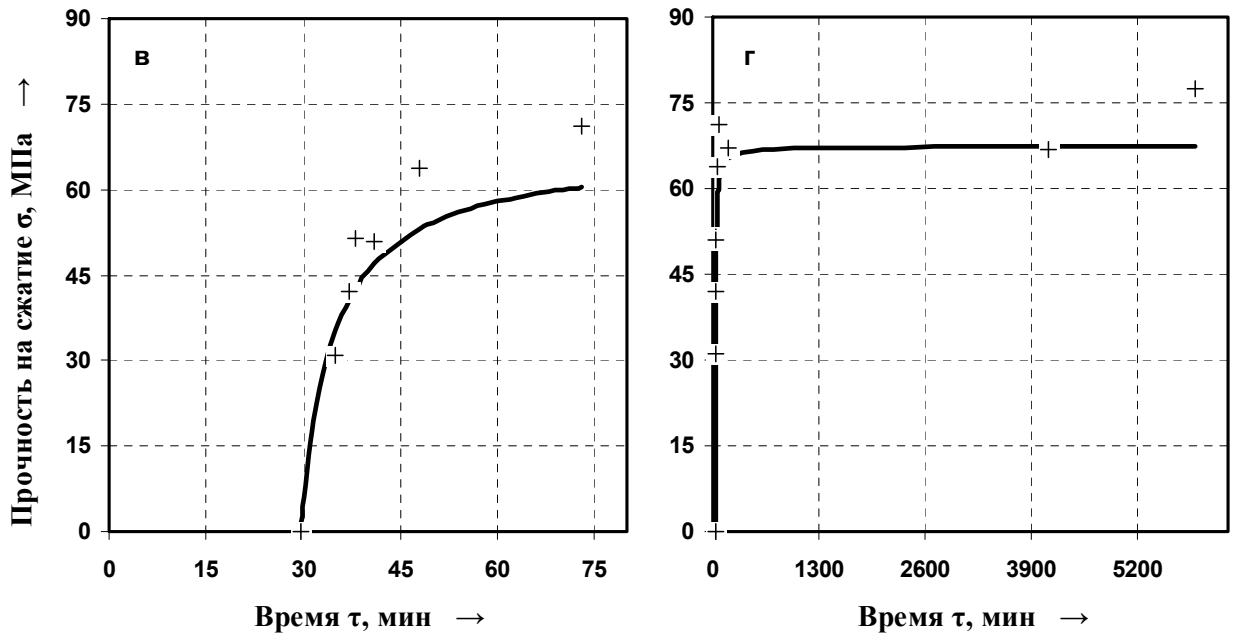
(а, б – $C_{\text{ПБ}}=3,0$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=2,0$ мас.%, в, г – $C_{\text{ПБ}}=3,4$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=2,5$ мас.%)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 67,4 \cdot \left(1 - \left[30,60 \cdot 10^{-4} \cdot 67,4 \cdot (\tau - 30,8) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,88 > R_{0,05}^2(2;6) = 0,63$$

а — начальный участок; б — общий вид



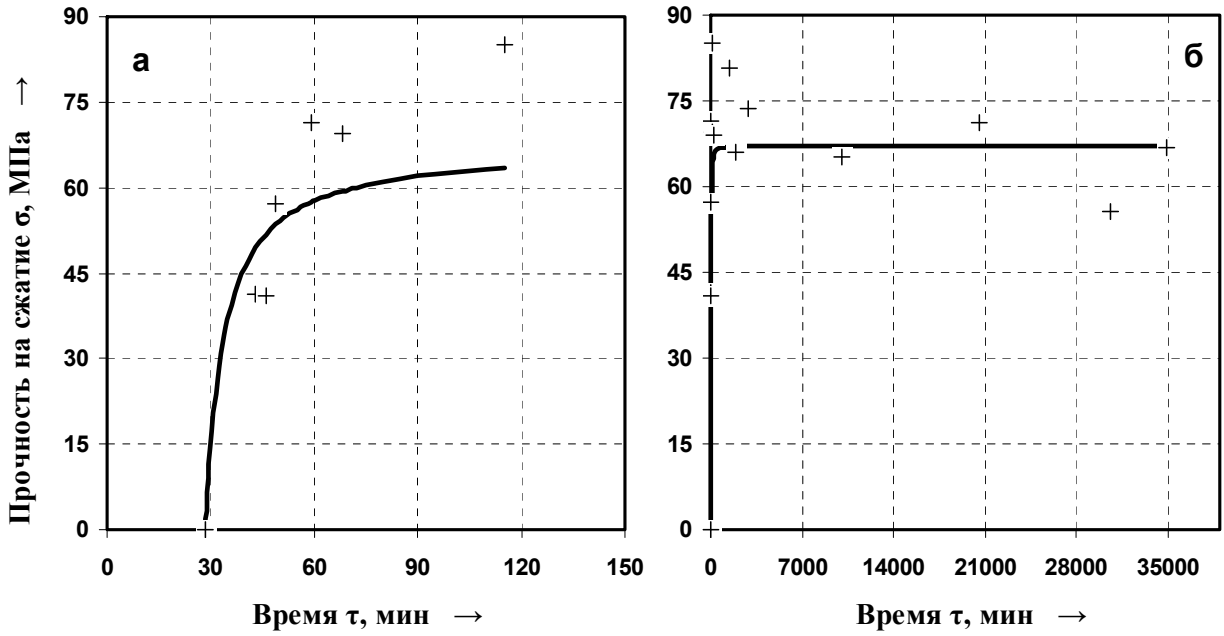
«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 67,3 \cdot \left(1 - \left[29,93 \cdot 10^{-4} \cdot 67,3 \cdot (\tau - 29,5) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,91 > R_{0,05}^2(2;7) = 0,58$$

в — начальный участок; г — общий вид

Рисунок Г.17 — Кинетика набора прочности ПКМ
при температуре отверждения минус 25°C

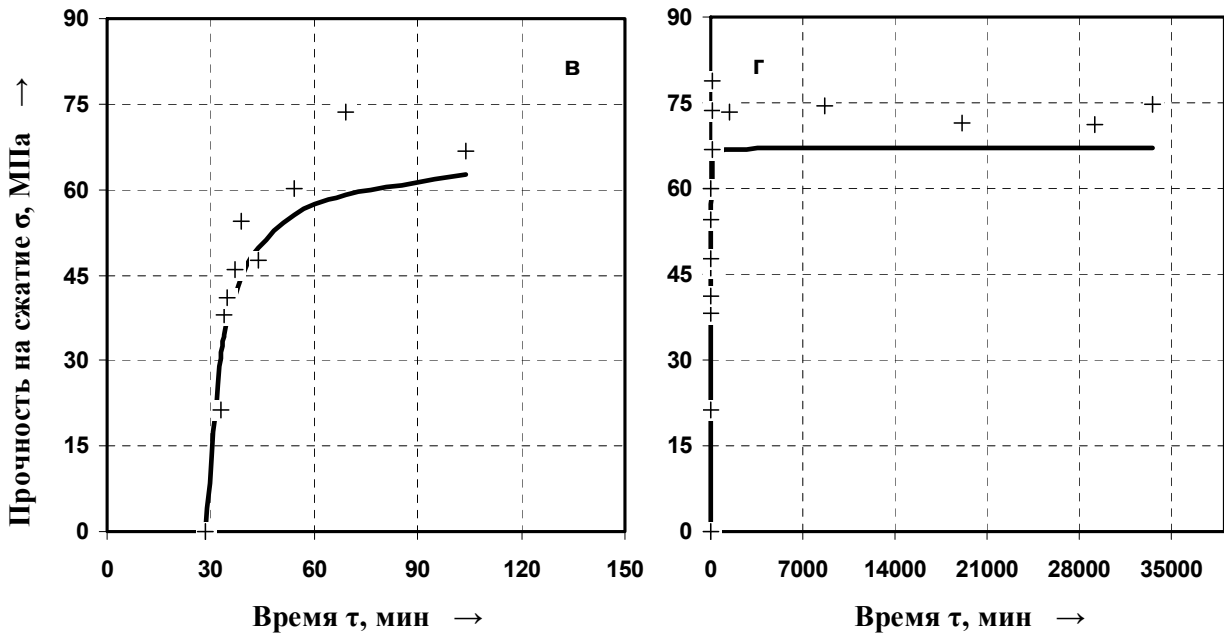
(а, б — $C_{ПВ}=3,8$ мас.% и $C_{ДМА}=3,0$ мас.%, в, г — $C_{ПВ}=4,1$ мас.% и $C_{ДМА}=3,5$ мас.%)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 67,2 \cdot \left(1 - \left[28,73 \cdot 10^{-4} \cdot 67,2 \cdot (\tau - 28,6) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,78 > R_{0,05}^2(2;12) = 0,39$$

а — начальный участок; б — общий вид



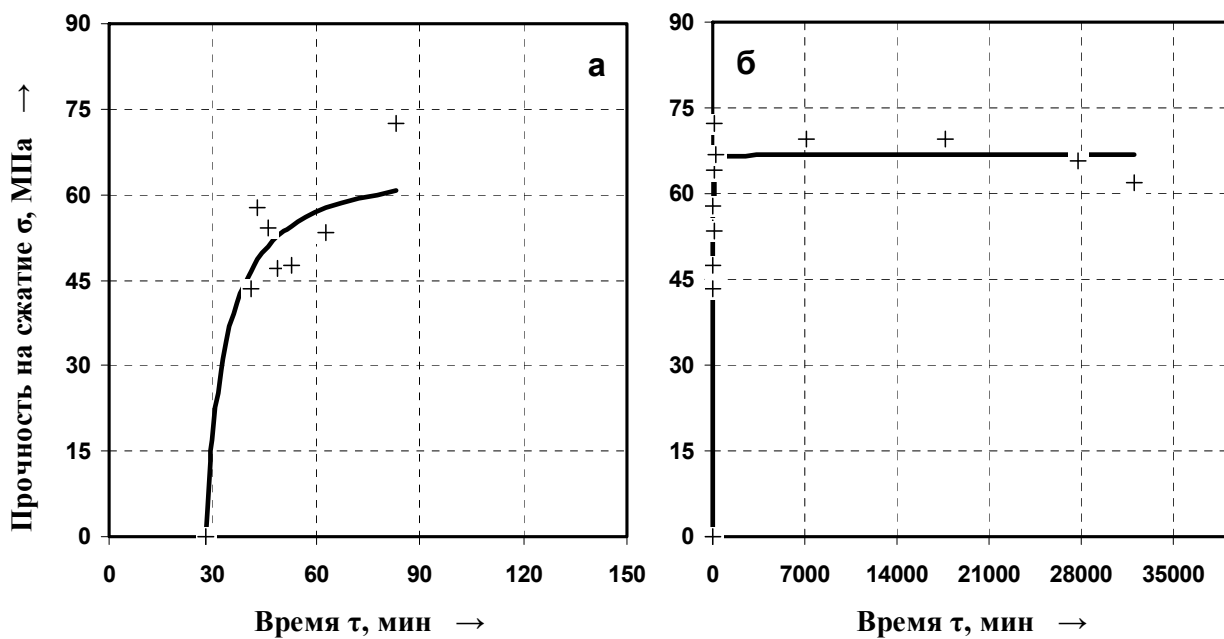
«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 67,1 \cdot \left(1 - \left[27,56 \cdot 10^{-4} \cdot 67,1 \cdot (\tau - 28,3) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,82 > R_{0,05}^2(2;14) = 0,35$$

в — начальный участок; г — общий вид

Рисунок Г.18 — Кинетика набора прочности ПКМ при температуре отверждения минус 25°C

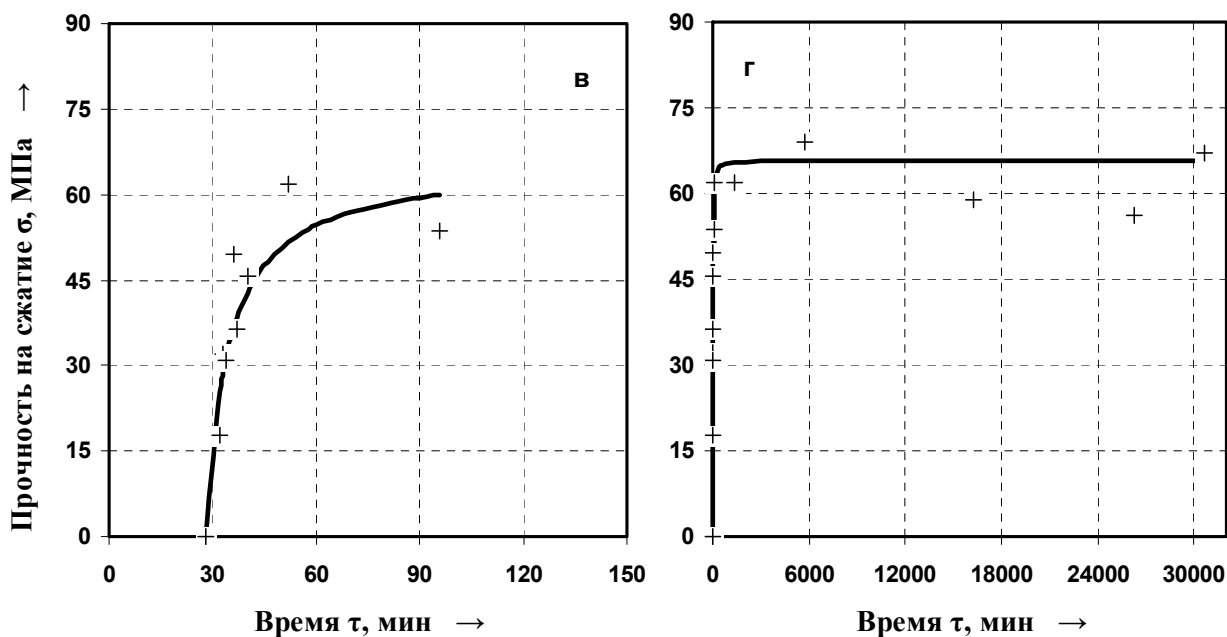
(а, б — $C_{ПВ}=4,5$ мас.% и $C_{ДМА}=4,0$ мас.%, в, г — $C_{ПВ}=4,8$ мас.% и $C_{ДМА}=4,5$ мас.%)



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 66,9 \cdot \left(1 - \left[26,65 \cdot 10^{-4} \cdot 66,9 \cdot (\tau - 28,1) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,91 > R_{0,05}^2(2;11) = 0,42$$

а — начальный участок; б — общий вид



«+» и «—» — эксперимент и расчет по:

$$\sigma = 65,7 \cdot \left(1 - \left[23,30 \cdot 10^{-4} \cdot 65,7 \cdot (\tau - 27,9) + 1\right]^{-1}\right); \quad R_{\phi}^2 = 0,89 > R_{0,05}^2(2;11) = 0,42$$

в — начальный участок; г — общий вид

Рисунок Г.19 – Кинетика набора прочности ПКМ

при температуре отверждения минус 25°C

(а, б – $C_{\text{ПБ}}=5,0$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=5,0$ мас.%, в, г – $C_{\text{ПБ}}=5,6$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=6,0$ мас.%)

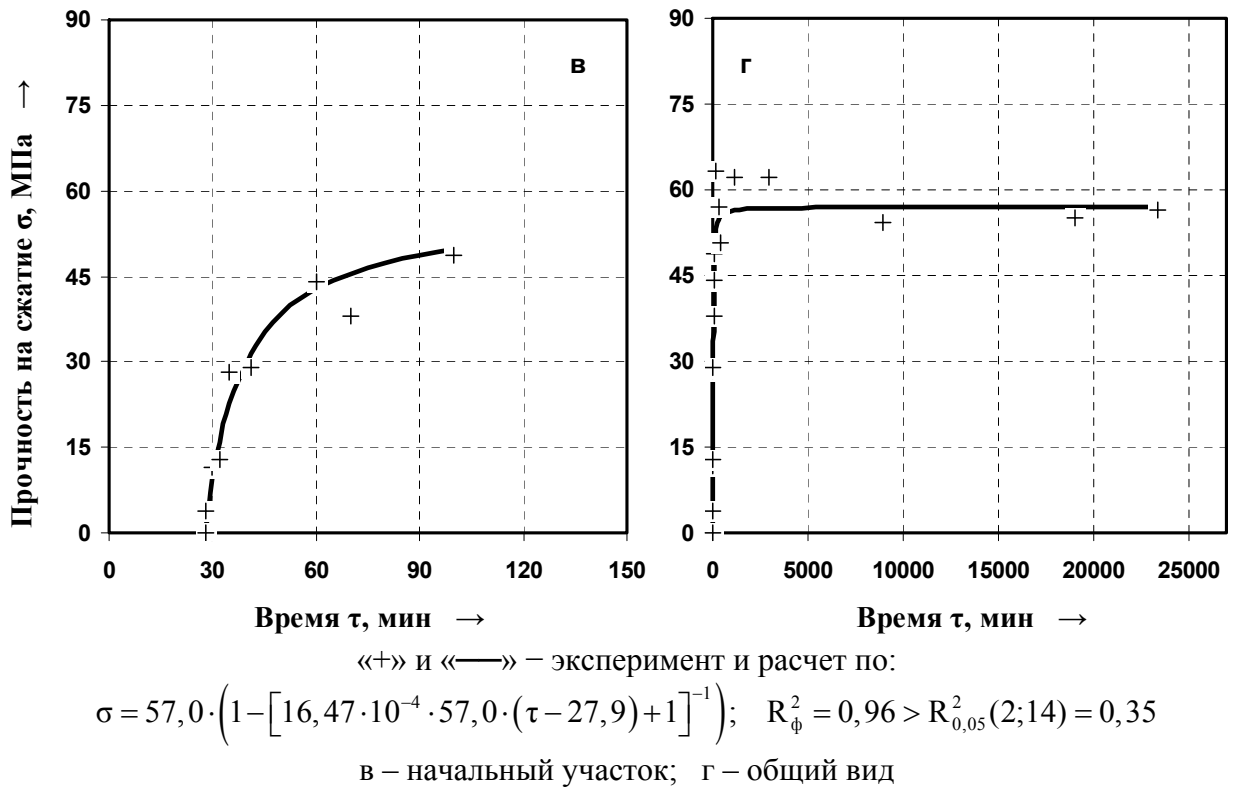
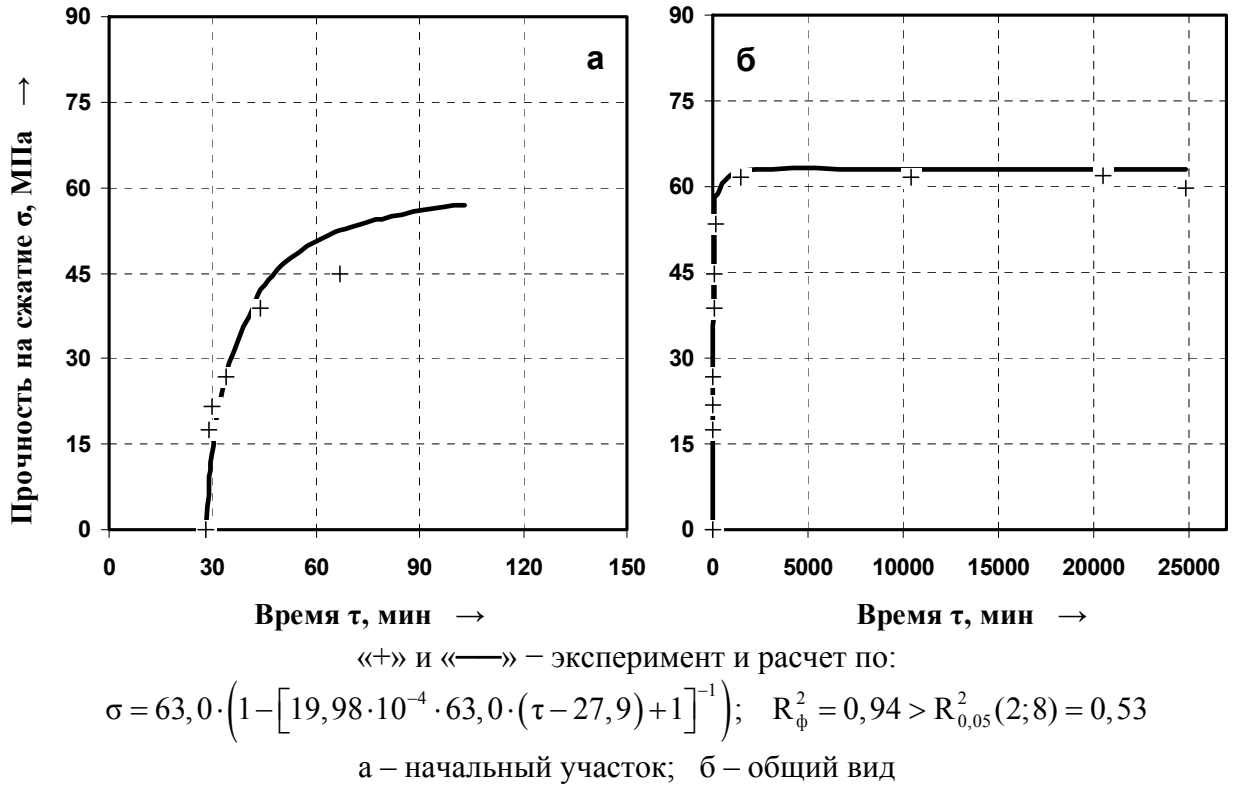
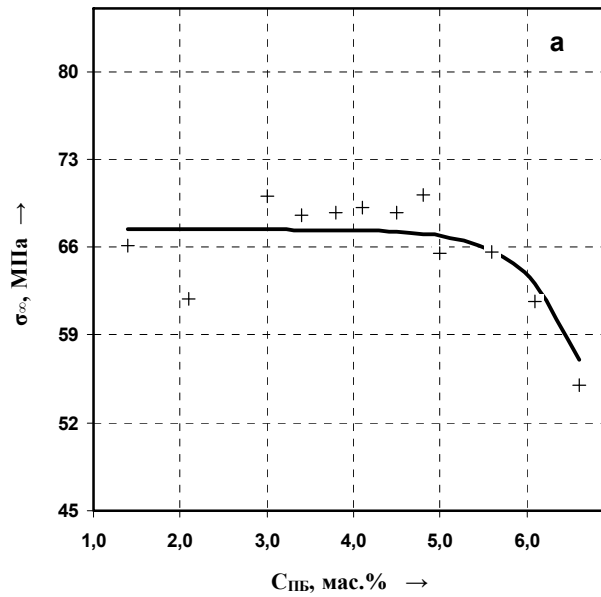


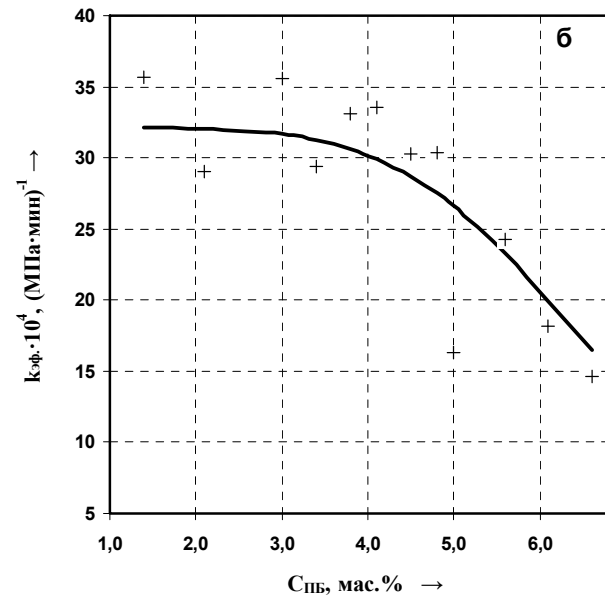
Рисунок Г.21— Кинетика набора прочности ПКМ
при температуре отверждения минус 25°С
(а, б — $C_{\text{ПБ}}=6,1$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=7,0$ мас.%, в, г — $C_{\text{ПБ}}=6,6$ мас.% и $C_{\text{ДМА}}=8,0$ мас.%)



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\sigma_{\infty} = 67,39 + \frac{-67,39}{1 + 5,05 \cdot 10^7 \cdot \exp(-3,61 \cdot C_{\text{ПБ}}^{0,79})};$$

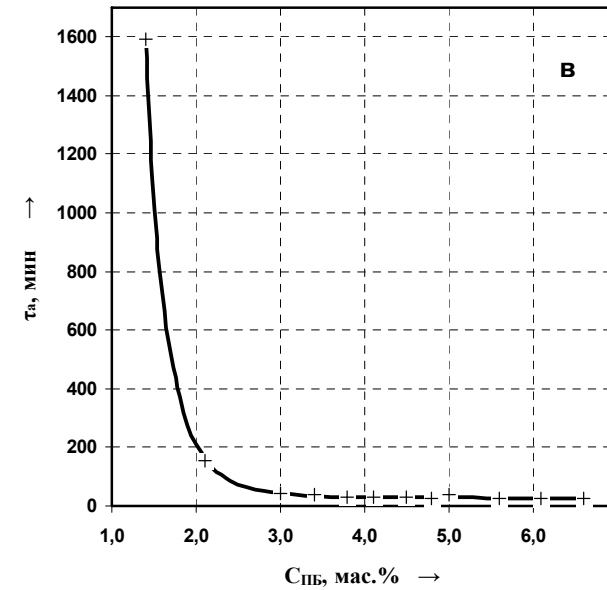
$$R_{\phi}^2 = 0,70 > R_{0,05}^2(3;8) = 0,60$$



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$k_{\text{эф}} = 32,20 \cdot 10^{-4} + \frac{-32,20 \cdot 10^{-4}}{1 + 1,10 \cdot 10^8 \cdot \exp(-10,29 \cdot C_{\text{ПБ}}^{0,31})};$$

$$R_{\phi}^2 = 0,70 > R_{0,05}^2(3;8) = 0,60$$



«+» и «—» – эксперимент и расчет по:

$$\tau_a = -170,2 + 1,19 \cdot 10^4 \cdot C_{\text{ПБ}}^{-6,02} - 145,15 \cdot C_{\text{ПБ}}^{-0,01};$$

$$R_{\phi}^2 = 0,99 > R_{0,05}^2(4;7) = 0,70$$

Рисунок Г.22 – Зависимость предельной прочности на сжатие σ_{∞} , МПа, (а), эффективной константы скорости набора прочности $k_{\text{эф}}$, $(\text{МПа} \cdot \text{мин})^{-1}$, (б) и времени потери текучести τ_a , мин, (в) высоконаполненных ПКМ на основе акрилового связующего от содержания пероксида бензоила $C_{\text{ПБ}}$, мас.%, при температуре отверждения минус 25°C

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Заключения об апробации результатов диссертации

Акционерное
общество
"АЭРОПОРТ ВНУКОВО"



Россия, 119027, г. Москва
1-я Рейсовая, 12
тел.+7(495)436-2827.
факс +7(495)436-7350

Аэродромная служба

24.03.16 № 12.10-425

И.о. Ректора Российского
химико-технологического
Университета имени
Д.И. Менделеева
Юртову Е.В.

Заключение

об апробации результатов диссертационной работы Дьяченко П.Б.
«Быстротвердеющие конструкционные композиционные материалы на
основе акриловых связующих»

В 2015г. в аэропорту «Внуково» были выполнены работы по изготовлению двух контрольных участков с целью апробации разработанных Дьяченко П.Б. конструкционных композитов на основе акриловых связующих и отработки технологии их применения для ремонта цементобетонных покрытий. Работы были проведены при низких температурах окружающей среды, в условиях ограниченного времени выполнения.

Быстрый набор прочности этих материалов позволил провести работы за 2 часа. Прочность на сжатие была определена неразрушающим ударно-импульсным методом (по ГОСТ 22690-88) с использованием универсального измерителя прочности цементобетонов.

| | I участок | II участок |
|---|--------------|-----------------|
| Время выполнения работ | Март 2015 | Октябрь 2015 |
| Температура окружающей среды | 0°C | 3°C |
| Время потери текучести литевой массы, мин | 23 | 27 |
| Прочность на сжатие через 1 час после смешения компонентов, МПа | 47,6 | 51,0 |

Данные показатели прочности соответствуют требованиям СП 121.13330.2012 «Аэродромы», п.7.3.2 (класс прочности на сжатие жестких покрытий не ниже В30 или 39,3 МПа).

В 2016г. проведено визуальное и инструментальное обследование, которое позволило констатировать, что I участок имеет прочность на сжатие 45,9 МПа, II участок 50,0 МПа. Отремонтированные участки после зимнего периода эксплуатации не имеют дефектов (трещин, шелушения), сцепление с цементобетонной подложкой хорошее.

Дьяченко П.Б. принимал участие на всех этапах выполнения работ по изготовлению и мониторингу состояния поверхности контрольных участков конструкционных композитов на основе акриловых связующих.

Разработанные материалы после проведения соответствующих мероприятий по сертификации могут иметь высокую востребованность для проведения плановых и аварийных ремонтно-восстановительных работ цементобетонного аэродромного покрытия.

С уважением,

Начальник аэродромной службы



Белоусов М.И.

Закрытое акционерное общество
«ТРЕСТ КАМДОРСТРОЙ»



423802 Россия, Республика Татарстан
 г. Набережные Челны, Промбаза-2 а/я 37
 Тел. (8552) 40-02-22, факс (8552) 40-02-23
 E-mail: priemnaya@kamdorstroy.ru

КАМСКИЙ ТРЕСТ ПО СТРОИТЕЛЬСТВУ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ И АЭРОДРОМОВ

ИНН 1650011322, КПП 168150001, ОКПО 01384876, ОКОНХ 61129, ОГРН 1021602014224

№ 710

« 01 » 09 2016 г.

**И.о. Ректора
 Российского химико-технологического
 Университета им. Д.И. Менделеева
 Юртову Е.В.**

ОТЗЫВ

об использовании результатов научной разработки Дьяченко П.Б. «Быстротвердеющие конструкционные композиционные материалы на основе акриловых связующих»

ЗАО «Трест Камдорстрой» на протяжении нескольких лет сотрудничает с Инновационным Центром «Полимер» кафедры ХТП РХТУ им.Д.И.Менделеева в области апробации и внедрения разработок современных отечественных композитов для строительства, вторичной защиты и ремонта цементобетонных покрытий аэропортов. Дьяченко П.Б. принимал непосредственное участие на всех стадиях данных работ: выезд на объекты, оценка технического состояния аэродромного полотна и выбор методов проведения ремонта; изготовление контрольных участков с использованием конструкционных композитов на основе акрилового связующего; отработка технологии применения разработанных материалов; мониторинг изготовленных участков; разработка предложений по возможному применению данных композитов на объектах ЗАО «Трест Камдорстрой».

В 2014г. на авиапредприятиях г.Казани (Международный аэропорт «Казань» и Казанское авиационное производственное объединение им.С.П.Горбунова) и в аэропорту г.Минеральные Воды были изготовлены контрольные участки с использованием разработанного Дьяченко П.Б. быстротвердеющих конструкционных композитов на основе акриловых связующих.

По результатам данных работ установлено:

1. Разработанные композиты отверждаются с высокой скоростью при различных температурах: при +8°C (март 2014г., г.Минеральные Воды, аэропорт) время потери текучести 20мин., прочность на сжатие 54,2 МПа; при +18°C (май 2014г., г.Казань, аэропорт) время потери текучести 26мин., прочность на сжатие 61,9МПа; при +23°C (июнь 2014г., г.Казань, авиационное производственное объединение) время потери текучести 23мин., прочность на сжатие 65,3 МПа. Это значительно превышает скорость схватывания используемых ЗАО «Трест Камдорстрой» отечественных и импортных конструкционных материалов.
2. Движение транспортных средств по Контрольным участкам было открыто через 1,5 часа после окончания работ.
3. Отвержденные композиты на основе акриловых связующих не требуют специальных мероприятий по уходу, которые проводятся при работе с другими ремонтными материалами (нанесение пленкообразующих для предотвращения быстрого испарения воды затворения, прогрев для ускорения отверждения и др.).
4. Работы с использованием композитов на основе акриловых связующих были проведены с использованием стандартного ремонтного оборудования и не требовали привлечения дополнительных механизмов.

В 2016г. было проведено обследование Контрольных участков. Установлено отсутствие дефектов ремонтного композита (трещин, шелушения, каверн) и хорошая адгезия к цементобетонной подложке, в местах примыкания цементобетона и ремонтного композита отсутствуют трещины и отслоения.

Прочность на сжатие составляет:

1. Контрольный участок в аэропорту г. Минеральные Воды: 64,0 МПа
2. Контрольный участок в аэропорту г. Казань: 69,8 МПа
3. Контрольный участок на Казанском авиационном производственном объединении им. С.П. Горбунова: 69,2 МПа.

На основании результатов выполненных работ считаем, что разработанные Дьяченко П.Б. быстротверждающие конструкционные композиционные материалы на основе акриловых связующих имеют высокую практическую ценность и могут быть рекомендованы к применению при ремонтно-восстановительных ремонтных работах, особенно при неблагоприятных температурных условиях или при необходимости их оперативного выполнения.

Технический директор



А.Г. Сергеев

УТВЕРЖДАЮ
 Генеральный директор
 ОАО «Аэропорт Туношна»
 В.В. Кашин
 2016г.



Заключение

о реализации результатов диссертационной работы Дьяченко П.Б.

С 2015г. по настоящее время ОАО «Аэропорт Туношна» (г. Ярославль) сотрудничает с РХТУ им.Д.И.Менделеева в области использования отечественных импортзамещающих материалов, соответствующих современным требованиям ремонтно-восстановительных работ, на нашем предприятии.

Дьяченко П.Б. сотрудничает в качестве консультанта по проблемам ремонта, защиты и продления эксплуатационного ресурса аэродромного полотна (взлетно-посадочная полоса, перрон, рулежные дорожки).

Особый интерес представляет использование разработанного Дьяченко П.Б. высоконаполненного быстротвердеющего высокопрочного конструкционного композита на основе акрилового связующего для оперативного проведения плановых и аварийных ремонтно-восстановительных работ цементобетонного покрытия при различных температурах, а также в условиях отклонений технологии выполнения ремонта или форс-мажорных обстоятельствах (выпадение осадков во время работ и др.).

При непосредственном участии Дьяченко П.Б. были проведены работы по апробации разработанного композита при ямочном ремонте цементобетонного покрытия перрона. Высокая скорость отверждения и быстрый набор прочности (более 50 МПа через 1,5 часа) позволили значительно сократить время работ (по сравнению с ранее использованными для ремонта материалами на основе цементного вяжущего) и открыть отремонтированный участок для эксплуатации уже через 2 часа.

Эксплуатация отремонтированного участка в период 2015-16гг. показала высокую долговечность разработанного композита: прочность на сжатие более 60 МПа, высокая адгезия к цементобетону, отсутствие следов разрушения.

Начальник
 аэродромной службы

А. Колотов



Утверждаю
 Начальник Управления
 по обеспечению полетов
 Финогенов А.А.
 «4» марта 2016 г.

Отзыв

об оценке свойств ремонтного материала, разработанного по результатам диссертационной работы Дьяченко П.Б. «Быстротвердеющие конструкционные композиционные материалы на основе акрилового связующего».

23 сентября 2015 года на территории аэродрома Луховицы (Третьяково) был приготовлен контрольный участок на бетонной поверхности плиты ПАГ площадью 0,6 м² с использованием полимерного композиционного материала. Участок расположен на плите ПАГ, большая часть которой имела разрушение бетонной поверхности по всей длине с оголением и отрывом крупного заполнителя, с максимальной глубиной разрушения до 3 см.

Контрольный участок был приготовлен с целью:

- оценки возможности использования полимерного композиционного материала на основе акрилового связующего для проведения ремонтно-восстановительных работ в условиях ограниченного времени их выполнения.
- проверки адгезионных свойств к старому бетонному покрытию.
- оценки технологичности проведенных работ и эффективности для ремонта шелушения, сколов и выбоин в бетонной поверхности с минимально возможной глубиной разрушения.

Ремонт проводился способом шпатлевания разрушенной поверхности. Время отверждения материала 20 минут при температуре окружающей среды 17°C.

По результатам осмотра контрольного участка, проведенного 10 марта 2016г. установлено:

- 1) после зимне-весеннего периода эксплуатации на участке отсутствуют следы разрушения, трещины и другие дефекты.
- 2) поверхность контрольного участка представляет собой высокопрочное монолитное покрытие.
- 3) сцепление с цементобетонной плитой ПАГ хорошее, отсутствует отслоение полимерного композиционного материала, даже в тонких слоях его нанесения
- 4) (до 2 мм).

На основании оценки результатов проведенных испытаний считаю, что высоконаполненный полимерный композиционный материал, разработанный Дьяченко П.Б. имеет высокую практическую ценность.

Начальник отдела
 аэродромно-технического обеспечения полётов
 производственного комплекса № 1 -
 филиала АО «РСК «МиГ»

В.П. Колчков