



ПОЛИТЕХ
Санкт-Петербургский
политехнический университет
Петра Великого

На правах рукописи



КОРОЛЕВ АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
КОМПОЗИТНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРОСТРУКТУРНЫХ МОДЕЛЕЙ**

2.1.5. Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Челябинск
2025

Работа выполнена на кафедре «Строительные конструкции и сооружения» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор

Ватин Николай Иванович

Официальные оппоненты:

Телтаев Багдат Бурханбулы, доктор технических наук, профессор, академик НАН Республики Казахстан, главный научный сотрудник Института механики и машиноведения имени академика У.А. Джолласбекова.

Барабанчиков Юрий Германович, доктор технических наук, доцент, научный консультант ООО «В-Девелопмент».

Петропавловская Виктория Борисовна, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Производство строительных изделий и конструкций» ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет».

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» (НИУ МГСУ).

Защита состоится «08» апреля 2026 г., в 14:00, на заседании диссертационного совета У.2.1.5.50 федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (195251, г. Санкт-Петербург, вн. тер. г. муниципальный округ Академическое, ул. Политехническая, д. 29, Научно-исследовательский корпус, аудитория Г.3.56).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте www.spbstu.ru федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Усанова Ксения Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Расчетное прогнозирование эксплуатационных свойств обеспечивает повышение уровня ресурсо- и энергосбережения в технологии композитных строительных материалов и конструкций, отвечающих заданным техническим требованиям. Повышение точности прогноза и расширение диапазона прогнозируемых свойств является актуальной проблемой, требующей получения новых научных знаний о взаимосвязях между структурными параметрами и свойствами строительных композитов.

Ключевым свойством в проектировании строительных конструкций и сооружений по настоящее время является *прочность* материала при сжатии. По классу прочности при сжатии или расчетному сопротивлению сжатию в сводах правил проектирования различных видов конструкций определяется класс прочности при растяжении, модуль упругости, коэффициент ползучести, и даже такие свойства как водонепроницаемость и морозостойкость. Повсеместно закрепленное в нормативной документации использование прочности при сжатии связано с его простотой, доступностью и высокой степенью разработанности. Однако у использования прочности при сжатии есть и серьезный недостаток. Опыт показывает, что погрешность корреляции большинства эксплуатационных свойств с прочностью составляет не менее 20%, а для некоторых свойств, например водонепроницаемости, и более.

Поэтому, в современном проектировании и производстве недостаточно достоверных расчетных взаимосвязей параметров состава и структуры композитов с различными свойствами, участвующими в расчете строительных конструкций, особенно по второй группе предельных состояний (ПС).

Частично научные результаты, изложенные в диссертации, получены в рамках исполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FENU-2020-0019 и гранта Российского научного фонда № 23-29-00425, <https://rscf.ru/project/23-29-00425/>.

Степень разработанности темы исследования. Расчетному прогнозированию эксплуатационных свойств с применением моделирования структуры и свойств строительных композитов посвящен ряд работ ведущих мировых ученых (все ссылки приведены частично). В их числе работы, основывающиеся на конструкторских или имитационных моделях с учетом пространственных и физических характеристик структуры композита [1-5]. Большинство подобных работ посвящено либо моделированию матричного компонента, либо моделированию композита с применением двух-, трех- или четырехэлементных структурных моделей. Лишь немногие работы посвящены последовательному иерархичному моделированию от матричного компонента к композитной структуре с включением модели матрицы в модель композита [2, 4].

Структурное моделирование заключается в конструировании формы, количества, взаимного расположения в пространстве и физических, физико-химических и химических свойств элементов и межэлементных связей в

структуре композита на заданном уровне рассмотрения. В опубликованных работах глубоко исследованы особенности структуры композитов. Из этих работ следует, что моделируемые структуры формируются в результате физико-химических процессов из разнородных компонентов матрицы и заполнителя, взаимодействие между которыми приводит к формированию переходной зоны матричного контакта (ЗМК) в качестве самостоятельного элемента структуры. На макроуровне композит является однородным материалом, но на микроуровне обладает неоднородностью и неплотностью структуры, определяющей его эксплуатационные свойства. По имеющимся научным данным [5-7], именно в диапазоне микроразмерности от 1 до 100 мкм формируется наибольшее количество структурных элементов: макрокапиллярные поры, гидратированные частицы цемента, полимерные кластеры, зона контакта матричного компонента и заполнителя. При этом неоднородность микроструктуры матричного компонента обусловлена надмолекулярным эффектом [7, 8] и поверхностными явлениями в композитной смеси в процессе твердения [6, 9].

На основании этих знаний в современных исследованиях расширяется область применения имитационного моделирования структур материалов, в том числе, с применением различных программных комплексов для автоматизированного проектирования с использованием метода конечных элементов (КЭ). Однако применение имитационного моделирования требует досконального понимания работы имитируемых структур и связей между структурными элементами. Т.е. имитационные методы требуют настройки путем задания достоверных моделей структуры.

Объект исследования – конструкционные композитные строительные материалы (цементные и полимерные).

Предмет исследования – взаимосвязи параметров микроструктуры с эксплуатационными свойствами композитных строительных материалов.

Цель работы: разработка научно-методических основ расчетного прогнозирования эксплуатационных свойств композитных строительных материалов с применением микроструктурного моделирования.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи исследования:**

1. Экспериментальное определение строения, морфологии и взаимного расположения микроструктурных элементов структуры цементного камня и отвержденного полимера путем исследований массопереноса в поровом пространстве под действием капиллярных сил и нагревания, деформаций при механической нагрузке и нагревании, физико-химических исследований и электронной микроскопии.

2. Разработка и верификация моделей микрокомпозитной структуры свободного матричного компонента композитов в виде пространственной упаковки микроструктурных элементов. Определение основных расчетных параметров сечений таких упаковок. Получение прогностических зависимостей массопереносных, механических (прочность при сжатии и растяжении) и

деформационных (модуль упругости, КТР) свойств цементного камня и отвержденного полимера (с учетом температурного фактора) в параметрах структурных моделей.

3. Экспериментальное исследование гидрофизических, механических и деформационных свойств цементных и полимерных композитов с выявлением эффекта самоуплотнения матричного компонента. Создание физических моделей композитов с градиентной макроструктурой и исследование закономерностей их проницаемости, деформирования и разрушения под механической и термомеханической нагрузкой. Разработка градиентных структурных моделей матричного компонента в структуре композита, учитывающих особенности формирования матричного компонента, как результата поверхностных явлений на границе раздела фаз в композитной смеси с формированием переходной зоны матричного контакта.

4. Разработка прогностических зависимостей эксплуатационных (аналогично п.2) свойств цементных и полимерных композитов на основе градиентных моделей структуры матричного компонента. Проведение верификации и оценки достоверности полученных зависимостей, в том числе с учетом влияния поверхностно-активных и минеральных добавок.

5. Апробация разработанных методов микроструктурного моделирования и полученных прогностических зависимостей: в построении достоверных конечно-элементных моделей структуры композитов; в прогнозировании эксплуатационных свойств композитов; в проектировании составов композитов с заданными свойствами.

Научная новизна.

1. Разработаны математические модели физических процессов, определяющие параметры и свойства микроструктуры композитного материала, в том числе уравнения:

- баланса давлений в насыщаемом жидкостью цементном камне и композите (3);
- теплового баланса отвержденного полимера и полимерного композита при нагревании с учетом фактора энтропии (19);
- нелинейного термического расширения полимеров и стеклопластиков с постоянной КТР при температуре стеклования (24);
- разноплотных долей рабочего сечения градиентной структуры с учетом коэффициента вариатропии (33);
- упругой деформации композитов под нагрузкой с учетом разнупругости структурных слоев (42);
- деформации отвержденных полимеров и полимерных композитов под нагрузкой при нагревании с учетом фактора удельной энтропии (20).

В качестве микроструктурных параметров зависимостей гидрофизических, механических и деформационных свойств строительных композитов определены: объемное содержание, линейные размеры и градиентность распределения

макрокапиллярных пор, толщина зоны матричного контакта, удельная энтропия. Разработаны методы оценки микроструктурных параметров.

2. Разработан метод последовательного конструирования микроструктурных моделей композитных материалов, обеспечивающий проектирование состава композитов. Метод включает:

2.1 Конструирование пространственной модели микроструктуры матричного компонента с учетом надмолекулярного эффекта и построением решеточного сечения. Ключевым параметром решеточного сечения является структурная плотность.

2.2 Конструирование градиентной пространственной модели микроструктуры матричного компонента с зоной матричного контакта ЗМК в качестве элемента структуры композитов, образующегося под действием поверхностных сил армирующего компонента.

2.3 Конструирование пространственной модели композитной структуры с построением многослойного сечения. Базовыми параметрами многослойного сечения являются доли слоев матричного компонента, ЗМК и заполнителя;

2.4 Расчетные зависимости структурной плотности от объемной пористости и долей структурных слоев от коэффициента вариатропности.

3. Установлены следующие математические зависимости эксплуатационных свойств строительных композитов от параметров структурной плотности и долей слоев микроструктурных моделей:

- водонепроницаемости (6) и прочности (15) цементного камня и бетона;
- модуля упругости цементного камня, бетона, наполненного полимера (44);
- модуля упругости (22) и КТР полимеров (27) и стеклопластиков (45) при нагревании;
- взаимосвязи между модулем упругости и КТР отвержденного полимера при нагревании (47).

Новые зависимости позволяют определять требуемые параметры микроструктуры и проектировать составы строительных композитов в соответствии с заданными эксплуатационными свойствами.

4. Разработаны способы направленного формирования структуры строительных композитов:

4.1 Определены гидравлический и сорбционный механизмы формирования градиентной структуры и самоуплотнения матричного компонента композитов под действием поверхностных сил армирующего компонента или поверхностно-активных веществ. Согласно этим механизмам обоснован способ направленного формирования градиентного строения матричного компонента путем регулирования удельной поверхностной энергии вяжущего и армирующего компонентов.

4.2 Экспериментально получена нелинейная термодинамическая функция зависимости изменения механических и деформационных свойств отвержденных полимеров от температуры нагревания с применением в качестве параметра

удельной энтропии. В результате анализа изменения энтропии структуры отвержденных полимеров при нагревании экспериментально подтвержден принцип терморелаксации структуры при длительной (более 12 ч) термообработке. Показано, что применение терморелаксации обеспечивает повышение прочности и упругости полимерных композитов.

4.3 Разработан метод построения конечно-элементных моделей внутренней структуры цементного камня, бетона, полимеров и стеклопластиков, позволяющий обеспечить прогнозирование свойств и конструирование структуры методами компьютерного проектирования.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментального исследования микроструктуры, и механических, деформационных и массопереносных свойств цементного камня и отвержденного полимера, цементных и полимерных (в нормальных условиях и условиях нагревания) композитов;

- модели, параметры и результаты верификации моделей микрокомпозитной структуры цементного камня и отвержденного полимера;

- прогностические зависимости водонепроницаемости, прочности при сжатии и растяжении, модуля упругости цементного камня и цементных композитов в параметрах микрокомпозитных структурных моделей, результаты верификации прогностических зависимостей;

- прогностические зависимости модуля упругости и коэффициента термического расширения отвержденного полимера и полимерных композитов в пространственных и термодинамических параметрах микрокомпозитных структурных моделей, результаты верификации прогностических зависимостей;

- новые методы оценки водонепроницаемости композитов и расчета состава композитов по показателям водонепроницаемости и деформативности;

- новый способ терморелаксации полимерных композитов с целью повышения упругих свойств при нагревании;

- результаты апробации разработанных научно-методических основ прогнозирования свойств композитов при применении программных продуктов в проектировании сооружений и оценке зависимостей свойств композитов от параметров состава и структуры;

- принципы конечно-элементного моделирования структуры строительных композитных материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость заключается в разработанных научно-методических основах уточненного прогнозирования различных эксплуатационных свойств строительных композитов с помощью системы микроструктурных моделей, позволяющей выполнить в комплексе расчет массопереносных, механических и деформационных свойств цементных и полимерных композитов.

Применение разработанных структурных и конечно-элементных моделей направлено на развитие следующих перспективных направлений развития строительного материаловедения и конструирования:

- повышение упругих свойств цементных и полимерных композитов, которое обеспечивает увеличение напряжения арматуры в несущих армированных конструкциях, снижение деформаций армированных конструкций под нагрузкой и оптимизацию расхода арматуры;

- повышение прочности на растяжение тяжелого бетона, которое обеспечивает расширение применения и увеличение долговечности бетона в дорожных одеждах и аэродромных покрытиях;

- прогнозирование напряженно-деформированного состояния и модели деформирования легких конструктивных бетонов, которое обеспечивает расчет по предельным состояниям легковесных армированных конструкций и расширение применения легких бетонов в несущих конструкциях, а также снижение расхода арматуры, повышение огнестойкости и звукоизоляции железобетонных каркасов;

- проектирование состава бетонов с рядовой нормируемой прочностью (до В20) и повышенными требованиями по водонепроницаемости (W8 и выше) и сульфатостойкости для различных подземных железобетонных конструкций: свай, ростверков, фундаментов, резервуаров;

- прогнозирование напряженно-деформированного состояния полимеров и стеклопластиков при механических и термомеханических нагрузках, обеспечивающее проектирование, получение и внедрение несущих полимерных композитных конструкций;

- повышение температуры применения, модуля упругости и снижение остаточных напряжений в полимерах и пластиках путем использования различных методов термической обработки.

Выполнены следующие верифицированные методические разработки:

- методы подбора состава бетонной смеси по водонепроницаемости и модулю упругости;

- новые методы определения радиуса макрокапиллярных пор и водонепроницаемости цементных композитов по высоте капиллярного поднятия воды в образцы;

- метод расчета эффективной дозировки микродобавок в цементные композиты;

- способ оценки показателей энтропии полимерных композитов с применением корреляционного метода;

- конечно-элементные модели, полученные на основе микрокомпозитных моделей, обеспечивающие прогнозирование прочности и деформативности цементного камня, бетона, отвержденных полимеров.

Разработаны технологические способы:

- терморелаксации отвержденных полимеров и пластиков путем длительной термообработки при температурах выше температуры стеклования, что обеспечивает повышение температуры стеклования и упругости на 10-30%, повышения температуры эксплуатации конструктивных пластиков на 50°C и более;

- получения вариатропных легких бетонов путем направленной седиментации;

- повышения прочности и водонепроницаемости путем аппретирования и регулирования смачиваемости поверхности заполнителя.

Техническая новизна и реализуемость предложенных решений подтверждена шестью патентами на составы и технологические способы получения строительных композитов.

В шести производственных предприятиях с применением авторских методов подбора составов и прогнозирования эксплуатационных свойств, разработана и более 15 лет выпускается следующая номенклатура специальных композитных материалов: наномодификаторы структуры цементного камня, ремонтные и гидроизоляционные смеси, композиционные вяжущие, высокоогнеупорные жаростойкие бетоны и массы, вариатропные легкие бетоны, радиопоглощающие смеси, гибридные оболочки. На перечисленные материалы разработано и зарегистрировано несколько технических условий. Значительная часть разработанных композитных материалов является импортозамещающей или превосходит аналоги. Общая реализация разработанных материалов за последние 5 лет превысила 0,7 млрд руб.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы были доложены и обсуждены: на всероссийских и международных конференциях в г. Челябинске (1998..2008, 2025 гг.); г. Санкт-Петербурге (1999, 2008 гг.); г. Екатеринбурге, (1999 г.); г. Пензе, (2001 и 2002 гг.); г. Белгороде (2002 г.); г. Ростове-на-Дону (2004 и 2008 гг.); г. Москве (2006, 2022, 2023 и 2025 гг.); г. Лос-Анджелесе (США, 2021 г); г. Владивостоке (2024 г.).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 50 публикациях, двух монографиях и 6 патентах, в том числе:

- 34 публикации в изданиях, включенных в Перечень ВАК, из них 20 публикаций по специальности 2.1.5;

- 10 публикаций в изданиях, индексированных в Scopus и WoS из них 9 ТОП-25 Q1 (SJR).

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, общих выводов, списка использованной литературы, включающего 323 наименований, 4 приложений на 35 страницах и содержит 435 страниц машинописного текста, 35 таблиц, 232 формулы и 124 рисунка.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационное исследование соответствует пунктам 1, 2 и 3 паспорта специальности 2.1.5. «Строительные материалы и изделия».

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрены актуальность и степень разработанности исследований, сформулированы цели, задачи и методы исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, приведена

информация об их достоверности, апробации и личном вкладе соискателя, представлены положения, выносимые на защиту.

Современное состояние исследований микроструктуры композитов и прогнозирования их свойств рассмотрено в 1-ой главе.

Согласно объектам последовательного моделирования был проведен обзор исследований структуры и прогнозирования свойств цементного камня и отвержденного полимера в качестве *матричного компонента*, включенного в структуру цементных и полимерных *композитов*.

Согласно данным исследований *цементный камень* является микрокомпозитным материалом, матрицей в структуре которого являются кристаллогидратные оболочки, связывающие внутренние гидратные продукты и негидратированные зерна цемента, а центральная зона объема межзернового пространства свободна от гидратных продуктов или частично заполнена сростками кристаллических масс портландита, что создает ослабленные участки в формирующейся структуре [6].

При рассмотрении работ по структурообразованию *полимеров* при отверждении, несмотря на различия с цементом в механизме твердения, прослеживаются аналогии в формировании надмолекулярного строения. Особенности надмолекулярной структуры отвержденных полимеров являются недостаточно определенными и остаются актуальным предметом научных исследований. В работах ведущих исследователей отмечены следующие особенности [7]:

- затрудненность гомогенизации и обеспечения контакта молекул отвердителя с реакционно-способными центрами мономерных молекул в вязких системах (надмолекулярный эффект);

- развитие процесса полимеризации от первично прореагировавших центров с формированием клубковых или слоевых надмолекулярных образований, кластеров, ориентирующих слабосвязанные группы на их поверхности, что в последствии образует зону межкластерного контакта и зоны так называемого «свободного» объема, сформировавшегося как результат неплотности упаковки молекул, который можно рассматривать как микро- и нано- пористость.

На этом основании микроструктуру матричного компонента допустимо рассматривать как упорядоченную упаковку микрокомпозитных кластерных образований одного размерного порядка с межзерновой пустотностью, проницаемой для жидких сред.

Введение заполнителя и наполнителя в состав матричного компонента значительно влияет на формирование структуры последнего, вследствие высокой сорбционной способности поверхности заполнителя по отношению к воде или молекулам полимера [8].

В *цементных композитах* на поверхности заполнителя происходит адсорбция воды, входящей в состав цементной смеси. Она приводит к переменному водосодержанию по толщине матричной прослойки между

частицами заполнителя. Поэтому, в большинстве случаев в цементных композитах зона контакта «матрица-заполнитель» является неплотной [6, 9].

В *полимерных* композитах [10] дисперсный наполнитель, содержащий активные реакционно-способные центры на поверхности, адсорбирует полимерное связующее, обуславливая направленную кристаллизацию при отверждении. В результате прочность связи «полимер-наполнитель» остается высокой и может превышать прочность в объеме полимера.


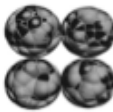




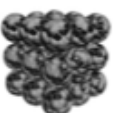



Именно ЗМК отличается по параметрам от остальных элементов и задает *переменность и неоднородность* структуры на микроуровне. В работах [11-14] и др, помимо разработки принципов компьютерного моделирования деформационных свойств полимеров, часть исследований посвящена свойствам *градиентных* материалов с направленно-переменной структурой. Согласно данным этих работ в зависимости от условий эксплуатации в композитах выгодно создавать *заданную управляемую неоднородность или переменность структуры*, но расчетное прогнозирование влияния переменности структуры на ее свойства требует дальнейшей разработки.

На основании обзора выявлено то, что моделирование механических и деформационных характеристик композитов объединяет один недостаток, отсутствие системности, т.е. отсутствие учета в комплексе неоднородности, переменности и энергетического состояния микроструктуры. Это делает значительную часть разработанных прогностических моделей узкоспециальными по свойству или виду материала. В работе [16] и др был поставлен вопрос о разработке принципов конструирования структуры композитов как основы развития технологии композитных материалов, что невозможно без разработки системных методов структурного моделирования. Разработке таких методов структурного моделирования посвящено дальнейшее исследование автора.

С применением изложенных подходов построена предполагаемая 3D модель формирования микрокомпозитной структуры цементного камня и отвержденного полимера (Таблица 1) в виде монофракционной упаковки элементов.

Представленная упаковка элементов предельно неплотная, регулирование порядка элементов путем их смещения друг относительно друга позволяет регулировать плотность упаковки (Рисунок 3). Сечение упаковки в плоскости рабочего сечения материала позволяет получать проекции пространства структуры с параметрами, определяющими структурную плотность, соотношение элементов, углы наклона связей между элементами. Однако, в научных исследованиях не проводились попытки определить расчетные взаимосвязи между параметрами сечений пространства микроструктурной модели и эксплуатационными свойствами матричного компонента и композитов. Существование таких взаимосвязей явилось **гипотезой исследования**. Поэтому дальнейшее экспериментальное исследование было направлено на определение картины внутреннего пространства микроструктуры композитов, параметров этого пространства, и взаимосвязей параметров со свойствами.

Таблица 1 – Монофракционная 3D-модель формирования микроструктуры цементного камня/отвержденного полимера

Цементные частицы с конгломератной полиминеральной структурой	Поверхностный гидролиз минералов с образованием гелевых участков	Первичный гидрат в субмикрористаллическом состоянии	Гидратация с накоплением внутреннего гелевого продукта	Кристаллизация близких к поверхности слоев гелевого продукта
				
				
Высокомолекулярные глобулы макромолекул, агрегирующиеся с отвердителем в высоковязких системах	Первичное взаимодействие и вытеснение слабосвязанных фракций на поверхность глобул	Развитие процессов полимеризации в наружных слоях глобул, их смыкание и образование межфазных связей	Вытеснение слабосвязанных фракций в зоны свободного объема, сближение надмолекулярных элементов	Формирование жестких внутренних и гибких податливых связей на границе раздела фаз и в свободном объеме

В главе 2 приведены материалы и методы, использованные в исследовании.

Согласно задачам последовательного моделирования структуры матричных компонентов и композитов использовались материалы, соответствующие требованиям стандартов, и были получены объекты исследования, приведенные на рисунке 1.

В исследованиях применялись стандартные методы определения модуля упругости, прочности при сжатии и изгибе, водонепроницаемости бетонов. Изучение влагопереносных свойств бетонов включало определение макрокапиллярной пористости методом десорбции паров воды, коэффициента влагопроводности и высоты капиллярного поднятия влаги в его толщу при одностороннем насыщении. Внутрисерийный коэффициент вариации результатов испытаний образцов не превышал 5%.

При проведении исследований микроструктуры применялись дифференциально-термический (ДТА), термогравиметрический (ДТГ), сканирующий калориметрический (ДСК), рентгенофазовый, электронно-микроскопический, дилатометрический, динамический механический (ДМА) методы анализа на современном оборудовании, марки и производители которого приведены в п.п. 2.2.4-2.2.7 диссертации.

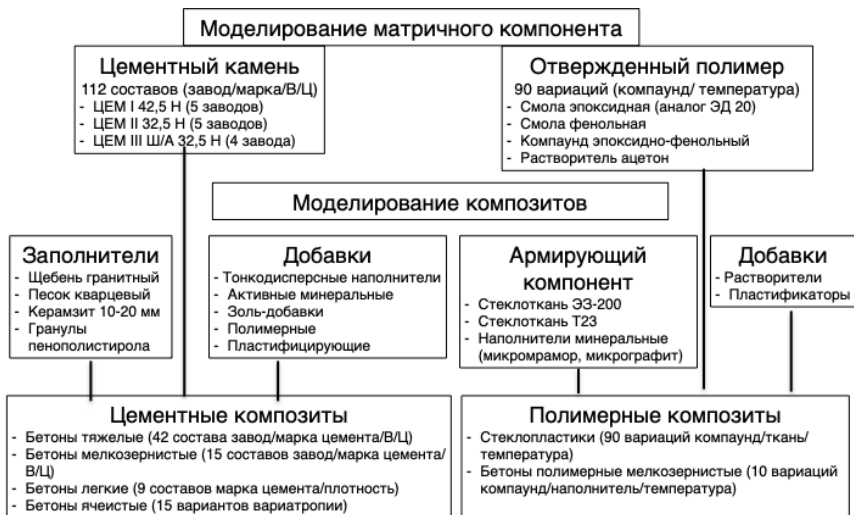


Рисунок 1 - Объекты исследования и моделирования, использованные материалы для их получения

В работе использовалась программная статистическая обработка результатов экспериментов (Statistica) для получения аппроксимирующих зависимостей исследуемых величин от варьируемых факторов. Достоверность оценивалась по коэффициенту корреляции Пирсона для линейных зависимостей (R), по корреляционному отношению Пирсона для нелинейных и многофакторных зависимостей (R^2), а также по среднему отклонению результата модели от результата эксперимента (D). КЭ-моделирование проводилось в программных продуктах ЛИРА-САПР и Ansys.

Основные результаты исследования. Экспериментальные и теоретические исследования были направлены на решение следующих задач:

1. Экспериментальные исследования структуры и свойств цементного камня и отвержденного полимера, цементных и полимерных композитов. Сравнительный анализ структуры и свойств «свободного» и «связанного» в композитной структуре матричного компонента с обоснованием и построением наиболее достоверных структурных моделей. Определение параметров структурных моделей, служащих значимыми факторами в разработке прогностических зависимостей эксплуатационных свойств. Экспериментальные исследования проводились с 2000 г до настоящего времени, основные результаты приведены в публикациях, цитируемых РИНЦ [1-9, 12, 13, 15-21, 23, 24, 28], Scopus [1, 2, 4, 7].

2. Разработка и верификация прогностических зависимостей деформационных, механических и массопереносных свойств цементных и полимерных композитов с учетом выявленных эффектов и с применением разработанных структурных моделей. Исследование проводилось с 2008 г до

настоящего времени, основные результаты приведены в публикациях, цитируемых РИНЦ [10-11, 14, 22, 25-27, 29, 30-32], Scopus [3, 5, 6, 8, 9].

Экспериментальные исследования проводились в лабораториях: кафедры «Строительные материалы» (2000–2010 гг), в лаборатории Учебно-научного центра «Строительство»(2010–2015 гг), в лаборатории кафедры «Строительные конструкции и сооружения» ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» (2019–2025 гг).

В главе 3 «Моделирование микрокомпозитной структуры цементного камня» изложены результаты экспериментального исследования гидрофизических свойств и капиллярно-поровой структуры цементного камня, разработаны структурные модели и их верификация моделей в расчете механических и деформационных свойств цементного камня.

Экспериментальное изучение влагопроводности и высоты капиллярного поднятия влаги в образцах цементного камня и мелкозернистого бетона при одностороннем насыщении показало, что оба показателя подчиняются временному закону ($R^2=0,99$):

$$M = \frac{F}{S} = \text{tg} \alpha \sqrt{\tau}, \text{ кг/м}^2, \quad (1)$$

где F – масса влаги (кг), прошедшей через площадь S (м^2) за время τ (час) соприкосновения поверхности образца с водой;

$\text{tg} \alpha$ – коэффициент пропорциональности, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{час}^{1/2})$.

На определенной высоте возникает останов поднятия влаги, что свидетельствует об уравнивании капиллярных сил и сил трения о стенки капилляров. По экспериментальным данным со снижением радиуса макрокапилляров от 1,3 до 0,5 мкм уменьшается максимальная высота капиллярного поднятия влаги, повышаются капиллярное давление и сила трения о стенки капилляров, а водонепроницаемость цементного камня и бетона растет. Определена взаимосвязь между радиусом макрокапиллярных пор цементного камня и максимальной высотой капиллярного поднятия влаги h_0 [м] ($R^2=0,94$, зависимость очень сильная):

$$r = 5,03 \times 10^{-6} \sqrt{h_0}, \text{ м}. \quad (2)$$

Такому процессу влагопроводности отвечает предложенная авторская структурная модель капиллярной системы цементного камня (Рисунок 2), как несплошности между гидратными микроструктурными кластерами-сферолитами, прототипами гидратированных цементных частиц (рисунок 2, фото).

В результате анализа экспериментальных данных влагопереноса цементного камня, была предложена авторская расчетная модель жидкостной проницаемости цементных камня и композитов:

Влагоперенос совокупности водопроницаемых макрокапиллярных пор через единицу площади рабочего сечения цементного камня тождествен влагопереносу через единицу площади одного макрокапилляра кругового сечения с гидравлическим радиусом от 0,1 до 2 мкм, при условии сохранения зависимости капиллярного поднятия влаги через единицу площади за единицу времени $M =$

$f(\sqrt{\tau})$. Стенки макрокапилляра лиофильны, угол смачивания их проникающей жидкостью равен углу смачивания цементного камня. Баланс давлений в макрокапиллярах в процессе влагопроводности включает действие трех составляющих: капиллярного давления, противодействия сил трения о стенки капилляров и результирующего давления сил инерции, приходящихся на площадь макрокапилляров.

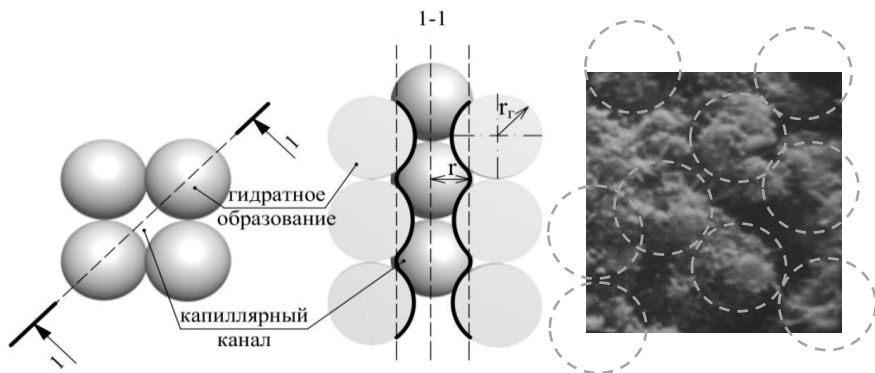


Рисунок 2 - Модель строения макрокапилляра. Сферические границы гидратных кластеров на электронной фотографии цементного камня

Модель выражена уравнением баланса давлений в насыщаемом жидкостью цементном камне в данный момент τ .

$$\frac{2\sigma\cos\theta}{r} - \frac{\mu S_{sqr}^{\tau} dW/dn}{S} = \frac{m_{\tau} dW/d\tau}{S}, \quad (3)$$

где σ – сила поверхностного натяжения проникающей жидкости; θ – угол смачивания стенок капилляра проникающей жидкостью; S_{sqr}^{τ} – площадь поверхности соприкосновения влаги со стенками капилляров; S – площадь сечения капилляра; r – радиус проницаемых макрокапилляров; μ – коэффициент вязкого трения жидкости о стенки капилляра; dW/dn – дифференциальная характеристика изменения скорости жидкости по сечению капилляра от края к центру; m_{τ} – масса проникшей влаги (кг) в данный момент времени; $dW/d\tau$ – ускорение движения жидкости в капилляре; $2\sigma\cos\theta/r$ – капиллярное давление; $(m_{\tau} dW/d\tau)/S$ – инерционное давление; $T = (\mu S_{sqr}^{\tau} dW/dn)/S$ – противодействие сил трения о стенки капилляров.

Останов капиллярного поднятия воды означает уравнивание давлений в левой части баланса и переход влагопереноса в статическое состояние. Дальнейшее преобразование уравнения при статическом условии ($dW/d\tau = 0$) позволило определить значение гидравлического сопротивления сил трения, приходящееся на толщину бетона, равную высоте равновесного капиллярного поднятия влаги h_0 [м]

$$t = \frac{2\sigma\cos\theta}{rh_0} \quad (4)$$

Показатель t [ат/м] есть постоянная, определяющая величину противодействия при влагопереносе в сквозных капиллярных порах бетона, приходящуюся на единицу его толщины, или *удельное гидравлическое сопротивление* (r [м], σ [Н/м]).

Полученные зависимости стали основой нового метода оценки гидравлического радиуса макрокапилляров и водонепроницаемости цементных композитов путем определения высоты равновесного поднятия влаги в образцы цементного камня или композита и последующего расчета.

В результате дальнейших исследований была определена расчетная взаимосвязь высоты капиллярного поднятия и радиуса макрокапилляров [мкм]. Зависимость удельного гидравлического сопротивления (5) для цементных композитов была упрощена до вида (r [мкм])

$$t = \frac{36,63}{r^3}. \quad (5)$$

Водонепроницаемость при нормативной, согласно стандартной методике, толщине цементного образца $\delta = 0,15$ м составляет

$$\Delta P = t(\delta - h_0) = \frac{36,63}{r^3}(0,15 - 0,04r^2), \text{ ат}, \quad (6)$$

Методика определения водонепроницаемости тяжелых и мелкозернистых бетонов по высоте капиллярного поднятия влаги обеспечила точность в пределах марки по водонепроницаемости в 95% экспериментальных результатов.

С целью определения зависимости водонепроницаемости цементного камня и композитов от параметров состава цементной и бетонной смеси была экспериментально установлена и верифицирована зависимость радиуса макрокапилляров от B/C отношения. С повышением B/C -отношения (W/C) происходит увеличение радиуса макрокапилляров по авторской зависимости ($R^2=0,98$, зависимость сильная)

$$r = \beta(W/C - 0,42 \alpha), \quad (7)$$

где для ЦЕМ II В32,5 Н: $\beta = 14,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{м}^2$; для ЦЕМ III В32,5 Н: $\beta = 14,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{м}^2$; для ЦЕМ I В42,5 Н: $\beta = 13,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{м}^2$.

В результате анализа упаковок микроструктурных кластеров-сфероидов с радиусом r_r (рисунок 3) различной степени уплотнения было выявлено, что угол упаковки пропорционален

$$\alpha = \sqrt[3]{P} \quad (8)$$

где P – объемное содержание макрокапиллярных пор ($\text{м}^3/\text{м}^3$). $R^2=0,99$, зависимость очень сильная.

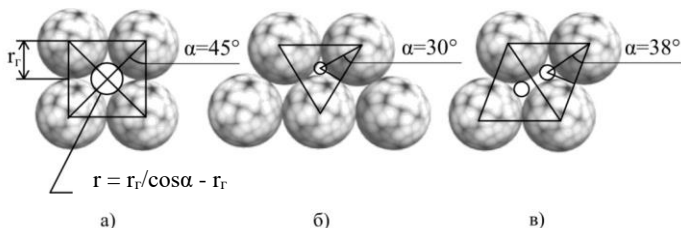


Рисунок 3 - Упаковки сферолитных микроструктурных элементов различной степени уплотнения в решеточной модели.

Предложено в качестве структурного параметра сферолитно-решеточной модели использовать показатель *структурной плотности* γ , определяющий степень уплотнения кластеров в модели:

$$\gamma = \frac{r_r}{r+r_r} = \cos^3 \sqrt[3]{P} \quad (\text{угол в рад}). \quad (9)$$

Выражение радиуса макрокапилляров r через структурную плотность микроструктуры цементного камня приняло вид:

$$r = r_r \left(\frac{1}{\cos^3 \sqrt[3]{P}} - 1 \right), \quad (10)$$

где r_c – средневзвешенный радиус кластеров-сферолитов, мкм.

В дальнейших исследованиях была верифицирована сферолитно-решеточная структурная модель при прогнозировании деформационных и механических свойств цементного камня.

С применением сферолитно-решеточной модели разработана и верифицирована расчетная зависимость *прочности при сжатии и растяжении* цементного камня. При рассмотрении сферолитно-решеточной модели были выделены два основных элемента, определяющие механические свойства структуры: сферолитные гидратные образования и межгидратное пространство в виде капиллярных пор. Сечение капиллярных пор было представлено в виде ячеек с радиусом, соответствующим радиусу макрокапилляров. Микрокомпозиционная структура цементного камня приняла вид *сферолитно-решеточной модели с ячейками*, что оказалось перспективным для расчетного прогнозирования прочности (рисунок 4).

Для определения зависимости прочности цементного камня в параметрах сферолитно-решеточной модели с ячейками структуры были установлены следующие конструктивные свойства модели:

- прочность ячеистой структуры равна сумме разрушающих нагрузок цементных оболочек элементарных ячеек в количестве, приходящемся на нагружаемую площадь;
- прочность элементарной оболочки равна прочности при изгибе твердой перегородки между ячейками;

– перегородка представлена в виде балки с двухопорной схемой нагружения с переводным коэффициентом k , учитывающим арочное строение перегородки (Рисунок 4).

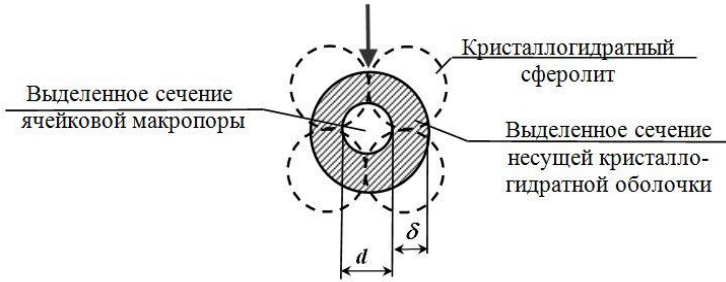


Рисунок 4 - Схема нагружения элементарной ячейки сферолитной модели

Определение прочности сводится к системе уравнений (11) прочности при изгибе R_{shl}^{tns} и прочности при сжатии R_{cm} перегородки элементарной ячейки:

$$R_{tns}^{shl} = \frac{3kN_{max}d}{2nd\delta^2} = \frac{3kN_{max}}{2n\delta^2}, \quad (11)$$

$$R_{cm} = \frac{N_{max}}{n(d+\delta)^2},$$

где N_{MAX} – максимальная разрушающая нагрузка образца; d – средний диаметр элементарных пор; δ – толщина межпоровой перегородки; n – количество элементарных пор на единице площади поперечного сечения; k – коэффициент, учитывающий кривизну изгибаемой поверхности.

После выражения из первого уравнения системы (11) N_{MAX} и подстановки его во второе уравнение системы (11) получена следующая зависимость

$$R_{cm} = \frac{2R_{tns}^{shl}\delta^2}{3k(d+\delta)^2} \quad (12)$$

Далее зависимость (12) была развита двумя способами: 1) определение толщины межпоровой перегородки как отношения объема гидратной составляющей в образце к удельной поверхности макрокапиллярных пор образца; 2) выражение прочности при сжатии через структурную плотность из (9)

$$\gamma = \frac{r_r}{r+r_r} = \frac{\delta}{\delta+d} = \cos^3 \sqrt{P},$$

$$\text{где } P = \frac{\frac{W}{C} - 0,42\alpha}{0,32+W/C}. \quad (13)$$

Зависимость макрокапиллярной пористости от B/C (W/C) и степени гидратации α цементов получена в результате экспериментальных исследований.

В результате преобразований (12) и (13) двумя способами были получены следующие **уравнения прочности при сжатии цементного камня**:

$$R_{cm} = \frac{0,08R_c(1+0,95\frac{W}{C})^2}{(\frac{W}{C}-0,055)^2}, \quad (14)$$

$$R_{cm} = 3,4R_c(\cos^3\sqrt{P})^2, \quad (15)$$

где R_c – активность вяжущего, МПа.

Показатели корреляции зависимости (14) $R^2=0,97$ и зависимости (15) $R^2=0,98$, обе зависимости сильные. Сравнение расчетных и экспериментальных (Таблица 2) данных прочности показывает среднее отклонение 8,8 % по зависимости (14), и 4,1% по зависимости (15), зависимость с параметром структурной плотности (15) является наиболее точной.

Прочность при растяжении выражена в параметрах сферолитно-решеточной модели с ячейками путем задания прямого растяжения оболочки:

$$R_{tens} = \frac{R_{tens}^{shl}\delta^2}{(d+\delta)^2} = 0,28R_c(\cos^3\sqrt{P})^2 = 0,08R_{cm}. \quad (16)$$

При моделировании *упругопластических свойств цементного камня* был проведен анализ экспериментальных зависимостей «напряжение-деформация» в разных возрастах твердения. Это позволило верифицировать сферолитно-решеточную модель с ячейками в прогнозировании деформационных свойств цементного камня. В координатах «напряжение-деформация» зависимость схожа с зависимостью деформаций бетона, но цементный камень имеет значительно больший участок упругих деформаций.

Испытания показали постоянство общей деформации разрушения после твердения более 3 сут. С возрастом твердения увеличивается лишь соотношение между упругими и пластическими деформациями. Следовательно, общая деформативность определяется макрокапиллярной пористостью, а соотношение упругих и пластических деформаций, степенью закристаллизованности гидратной структуры.

Структурная плотность цементного камня как параметр, взаимосвязанный с макрокапиллярной пористостью, коррелирует с предельной и упругой деформацией цементного камня при разрушении ($R^2=0,95$, зависимость сильная):

$$\varepsilon_y = 0,67\varepsilon_{max} = 0,08(1 - \cos^3\sqrt{P}) \quad (17)$$

С применением уравнений (15) и (17) получена зависимость модуля упругости цементного камня от критерия структурной плотности:

$$E_c = \frac{\sigma_y}{\varepsilon_y} = 36,55R_y \frac{\gamma^2}{1 - \gamma} \quad (18)$$

где R_y – предел упругости цементного камня, МПа. Показатель корреляции с экспериментальными данными $R^2=0,95$, зависимость сильная.

Экспериментальные исследования механических и гидрофизических свойств цементного камня с микро- и нано- добавками также подтвердили достоверность сферолитно-решеточных моделей с той особенностью, что

необходимо учитывать образование оболочек на гидратных сферолитах, и стадии уплотнения или разуплотнения в зависимости от толщины этих оболочек.

В главе 4 «Моделирование микрокомпозитной надмолекулярной структуры отвержденного полимера» изложены результаты исследований термодинамических, механических и деформационных свойств отвержденных термореактивных полимеров при нагревании. Выявлены особенности надмолекулярной структуры, построены структурные модели, определены и верифицированы прогностические зависимости свойств отвержденных полимеров.

Для оценки структурных изменений при нагревании полимеров были экспериментально изучены зависимости потери массы и тепловыделения отвержденных полимеров при нагревании. На рисунке 5 представлены характерные зависимости потери массы и поглощения тепла при нагревании, полученные методами термогравиметрии с одновременной калориметрией.

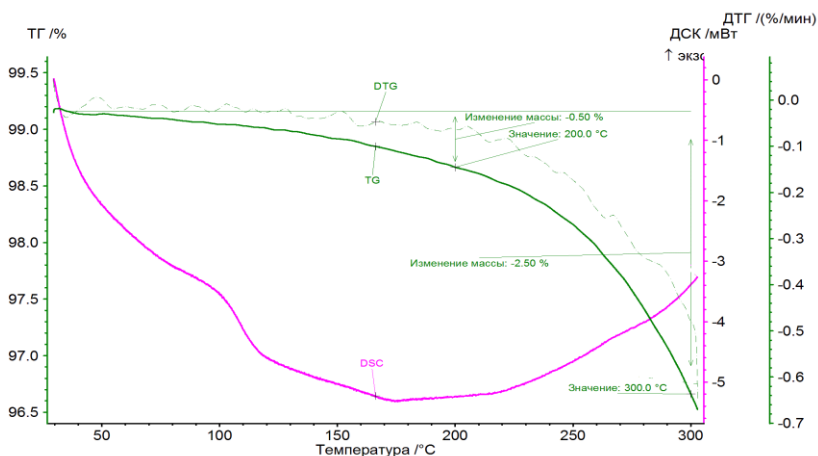


Рисунок 5 – Кривая ДСК отвержденного эпоксидного полимера

Характерным для кривых является наложение процессов теплотребления и тепловыделения при нагреве, при этом с превышением температуры до 100...150°C процесс тепловыделения становится преобладающим. Следовательно, помимо роста внутренней энергии, в полимере протекают энтропийные процессы, связанные с изменениями структуры полимера, сопровождаемые необратимым тепловыделением. Предполагается, что структура эпоксидного полимера представляет собой полимеризованные кластеры-слои, связанные друг с другом адсорбционными силами. По мере нагрева силы адсорбции заземленных слоев жидкости (неотвержденного полимера, легких фракций, растворителя) ослабевают и легкие фракции или продукты разложения становятся более подвижными и возгоняются. В результате расстояние между

слоями уменьшается и молекулярное взаимодействие возрастает, что сопровождается выделением тепла.

По результатам термогравиметрических и ДМА исследований, а также потери массы при долговременном нагревании на базе уравнения энтальпии при изобарическом процессе было предложено термодинамическое уравнение энтальпии структуры остеклованного полимера. Важнейшим фактором этой функции является *энтропия*, являющаяся базовой характеристикой упорядоченности структуры

$$Q = C_m(T - T_0) - S_T \ln \frac{T_s}{T_0} - S_m \ln \frac{\Delta m_{max}}{\Delta m_{max} - \Delta m_T} \quad (19)$$

C_m – удельная теплоемкость компаунда смолы и отвердителя, S_T – удельная температурная энтропия на этапе терморелаксации, S_m – удельная массовая энтропия на этапе терморелаксации, Δm_T – удельная потеря массы при данной температуре, Δm_{max} – максимальная потеря массы полимера при нагреве.

На основе экспериментальных термогравиметрических данных и уравнения теплового баланса методом корреляции для различных термореактивных полимеров были определены параметрические коэффициенты уравнения: константы энтропии S_T и S_m для отвержденных полимеров из эпоксидной (Э), фенольной (Ф) и эпоксидно-фенольной (ЭФ) смол. Верификация показала достоверность предложенной модели (19), Значения средних отклонений расчетных значений от 7 до 10% и корреляционных отношений R^2 , равных для Э=0,99; Ф=0,97 и ЭФ=1 свидетельствуют о высокой точности модели и очень сильной совокупной значимости всех параметров.

Экспериментальные исследования показали, что после длительной термообработки и основной потери массы, константы энтропии значительно снижаются и теплостойкость структуры повышается. Повышение теплостойкости было подтверждено результатами ДМА анализа (рисунок 6).

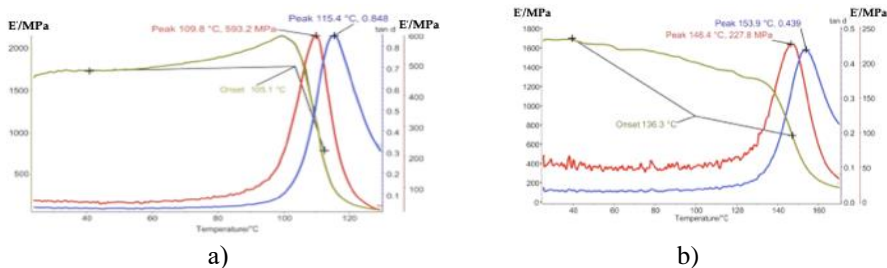


Рисунок 6 – ДМА кривые отвержденной эпоксидной смолы до (а) и после (b) терморелаксации.

Температура стеклования полимеров (T_g) после длительной термообработки в 1,3-1,7 раза увеличивается, а отношение прямого и остаточного динамических

модулей ($\tan d$) в 1,5 раза уменьшается, что подтвердило предположение о влиянии терморелаксации на упругие свойства полимера.

Из результатов экспериментальных исследований следует, что при нагревании до температуры стеклования отвержденный полимер переходит в упруго-пластичное состояние. Следовательно, одна часть связей в структуре остается в упругом состоянии, а другая переходит в пластичное состояние. Чем меньше упругих связей переходит в шарнирные (пластические) связи, тем больше теплостойкость полимера.

Предложена *многослойная* модель надмолекулярной структуры полимера с изменяемыми связями между слоями (рисунок 7). При нагревании связи частично становятся пластичными шарнирами.

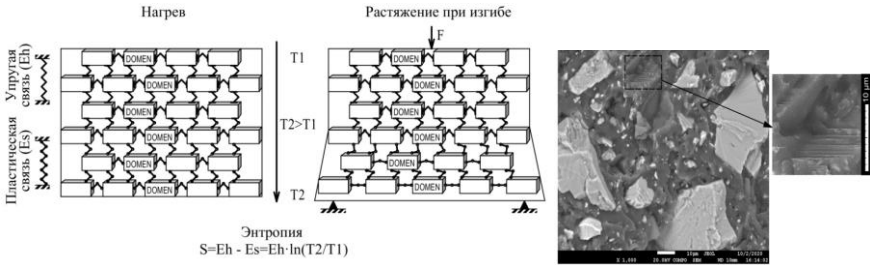


Рисунок 7 – Многослойная решеточная модель с изменяемыми связями (слева). Электронная фотография слоевой структуры наполненного полимера (справа).

Согласно предлагаемой многослойной модели, была задана доля упругих слоев в структуре n , доля вязких слоев с переменной пониженной упругостью $(1 - n)$. При заданной температуре T и условно равном напряжении в упругих слоях с модулем упругости E_{el} и вязких слоях с модулем сдвига E_{pl} возникают отдельные деформации слоев ε_{el} и ε_{pl} при общей деформации ε_t . В этом случае модуль деформации полимера

$$E_t = \frac{\sigma_t}{\varepsilon_t} = \frac{\sigma_t}{n \frac{\sigma_t}{E_{el}} + (1-n) \frac{\sigma_t}{E_{pl}}} = \frac{E_{el} E_{pl}}{(1-n) E_{el} + n E_{pl}}. \quad (20)$$

Предложен коэффициент деформируемости как отношение модуля деформации пластических связей к модулю упругости эластичных связей

$$k_{pl} = \frac{E_{pl}}{E_{el}}. \quad (21)$$

Предполагается, что при нормальной температуре 293⁰К модуль деформации полимера равен модулю упругости $E_{el} = E_0$, и модуль деформации в зависимости от температуры

$$E_T = \frac{k_{pl} E_0}{1 - n_T (1 - k_{pl})}. \quad (22)$$

Поскольку энтропия есть мера свободной энергии структуры, на основе термодинамической функции теплового баланса полимерной структуры была

предложена энтропийная функция коэффициента деформируемости в зависимости от температуры

$$k_{pl} = 1 - S * \ln \frac{T_s}{T_0}, \quad (23)$$

где S – коэффициент энтропии связи, равный соотношению между энтропией и потенциальной энергией упругой связи при стандартной температуре.

S , n_T – энергетическая и структурная константы модели: энтропии и многослойности.

Предложенные зависимости были верифицированы и с их помощью оценены структурные изменения в полимерах после длительной термообработки. Результаты экспериментального определения модуля упругости при нагревании до и после длительной термообработки позволили определить коэффициенты S , n_T зависимостей (22) и (23) для различных полимерных связующих (эпоксидного, фенольного и эпоксифенольного), а также подтвердить повышение упругость полимеров при нагревании после терморелаксации (таблица 2).

Таблица 2 – Сравнительные экспериментальные и расчетные данные модуля деформации отвержденного фенольного полимера при нагреве до и после терморелаксации

Состав	Температура, °C	$E_{\text{факт}}$, МПа	S , J/J	k_{pl}	$E_{\text{расч}}$, МПа	% отклонение
Без терморелаксации $R^2=0,96$ $D_{cp}=2,6\%$	25	2935	2.5	1	-	-
	110	1823		0.372	1846	1.3
	120	1678		0.308	1644	2.0
	135	1354		0.214	1286	-5.0
	145	1030		0.154	1004	-2.5
	155	672		0.095	676	0.6
	160	471		0.065	491	4.2
	170	462		0.009	74	-84
После терморелаксации $R^2=0,89$ $D_{cp}=4,2\%$	25	2515	1.6	1	-	-
	80	2375		0.729	2362	-0.5
	100	2250		0.641	2232	-1.2
	120	2130		0.557	2089	-1.9
	140	2085		0.478	1931	-7.3
	160	1900		0.402	1756	-7.5
	200	1486		0.261	1340	-9.8
	220	1200		0.210	1155	-3.8
230	1045	0.178	1022	-2.2		

Значения средних отклонений расчетных значений от 2,6 до 10% и корреляционных отношений R^2 , равных 0,89-0,99, свидетельствуют о высокой точности модели и сильном совокупной значимости всех параметров. Это

доказало, что моделирование слоев с включением фактора энтропии обеспечивает высокую достоверность расчетных моделей.

Результаты *дилатометрических* исследований отвержденных полимеров (рисунок 8) подтвердили достоверность многослойных структурных моделей. Выявлены следующие особенности термического расширения отвержденных полимеров:

1) Термическое расширение при нагревании нелинейно нарастает до определенной температуры T_{nl} , соответствующей, согласно данным ДМА, температуре стеклования полимера T_g , и характеризуется интегральным коэффициентом нелинейного термического расширения (КНТР) α_{nl} .

2) После достижения температуры стеклования термическое расширение выходит на максимальный уровень ϵ_{nl-max} , на котором приобретает линейность и сохраняется при дальнейшем нагревании, и характеризуется коэффициентом линейного термического расширения (КЛТР) α_{lg} .

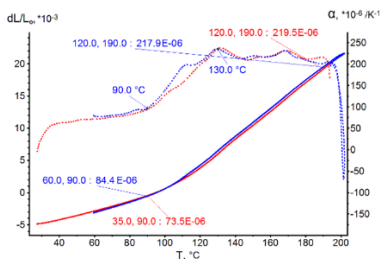


Рисунок 8 - Кривая температурного расширения отвержденного эпоксидного полимера

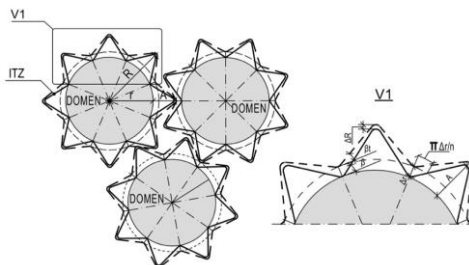


Рисунок 9 - Сферолитно-кластерная модель расширения полимера

Для моделирования нелинейного термического расширения полимеров был проведен анализ различных видов моделей, который показал непригодность жестких моделей с упругими элементами. Жесткие модели любой конфигурации характеризуются линейным термическим расширением. Включение податливых связей, как в примере с моделированием упругости, обеспечивает частичную компенсацию линейного расширения упругих элементов, и нелинейность зависимости термического расширения от температуры. Достоверной показала себя компенсационная сферолитно-кластерная модель, которая включает качественно полимеризованный жесткий кластер-сферолит и зону межкластерного контакта, состоящую из податливых полимерных макромолекул-спиралей, связанных с кластерами в местах перегиба спиралей (рисунок 9). В данном случае процесс термического расширения представляет собой линейное расширение упругих кластеров, натяжение и поперечное сжатие, связанных между ними податливых макромолекул вплоть до достижения температуры

стеклования. Поперечное сжатие макромолекул частично компенсирует линейное расширение кластеров и задает нелинейность термического расширения отвержденного полимера. При температуре стеклования макромолекулы-спирали достигают максимально возможной степени сжатия, а при дальнейшем нагревании происходит расширение кластеров-сферолитов, опирающихся непосредственно друг на друга, и термическое расширение подчинено линейной зависимости от температуры. При нагревании защемленная между упругими кластерами, спираль испытывает линейное термическое расширение, определяемое КЛТР материала спирали и угла наклона ее ветви (проекция прямого участка витка спирали). При полном расширении полимерной спирали, соответствующей предельной растяжимости при нагревании, угол наклона ветви (рисунок 9) $\beta_t=0$, $\cos\beta_t = 1$. В этом случае полного выпрямления спирали достигается коэффициент термического расширения, соответствующий экстремуму нелинейности и началу участка линейности (после температуры стеклования). Зависимость предельной нелинейной деформации от температуры и угла ветви спирали после проведенного автором математического анализа приняла вид:

$$\varepsilon_{nl-max} = \frac{1+\alpha_t g \Delta t}{\cos\beta} - 1, \quad (24)$$

$$\beta_{kt} = \arccos \frac{1+\alpha_t g \Delta t}{1+\varepsilon_{nl-max}}. \quad (25)$$

Дальнейший математический анализ основывался на механизме компенсации деформаций при нагревании, согласно которому радиальное расширение кластера-сферолита приводит к тангенциальному расширению соединительной спирали и ее прижатию по нормали к поверхности кластера-сферолита, что частично компенсирует общее линейное термическое расширение материала. Тогда общее радиальное удлинение составит разницу между радиальным удлинением сферолита и сжатием амплитуды полимерной спирали вследствие тангенциального удлинения сферолита. При достижении предельного поперечного сжатия амплитуды спирали, сферолиты начинают расширяться без компенсации и полимер в целом приобретает линейное термическое расширение.

В результате анализа получены нелинейные зависимости общего относительного удлинения от температуры:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_{nl-max}(1 - tg\beta_{kt}) = \alpha_t g t(1 - tg\beta_{kt}), \quad (26)$$

и коэффициента нелинейного термического расширения:

$$\alpha_t = \frac{\varepsilon_{nl-max}(1-tg\beta_{kt})}{t}. \quad (27)$$

Данная функция задает нелинейное повышение коэффициента термического расширения при нагревании, с уменьшением угла наклона ветви межкластерной полимерной спирали общее линейное термическое расширение увеличивается, что соответствует фактическому поведению полимера.

Согласно компенсационной модели, было определено уравнение угла наклона ветви полимерной спирали:

$$\beta_{kt} = \arctg \left(1 - \frac{\varepsilon_r}{\alpha_{tg} t} \right) = \arctg \left(1 - \frac{\alpha_t t}{\alpha_{tg} t} \right) = \arctg \left(1 - \frac{\alpha_t}{\alpha_{tg}} \right) \quad (28)$$

Расчет угла наклона ветви межкластерной полимерной спирали по фактическим данным удлинения показал изменение угла наклона при нагревании от 20^0 до 45^0 в зависимости от вида полимера, при этом длительная термообработка полимера в большинстве случаев увеличивает угол наклона, т.е. происходит сжатие спиральной оболочки в тангенциальном направлении.

На основе результатов экспериментальной оценки коэффициентов нелинейного термического расширения отвержденных полимеров относительно нормальной температуры $t_0=20^0C$ выявлена математическая зависимость между углом наклона ветви соединительной полимерной макромолекулы и температурой нагрева

$$tg\beta_{kt} = \cos \frac{t-t_0}{t_g-t_0} = \cos \frac{t}{t_g} \quad (29)$$

С применением зависимости (29) получена **расчетная зависимость коэффициента нелинейного термического расширения:**

$$\alpha_t = \frac{\varepsilon_{nl-max} \left(1 - \cos \frac{t}{t_g} \right)}{t} \quad (30)$$

Верификация расчетной зависимости (30) подтвердила достоверность для эпоксидных и эпокси-фенольных полимеров (рисунок 10).

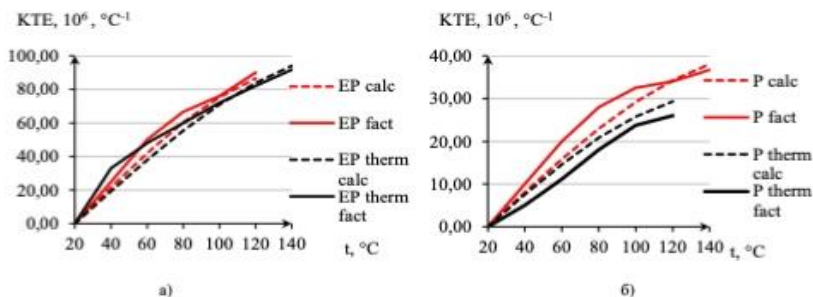


Рисунок 10 – Экспериментальные и расчетные зависимости КНТР (КТЕ) отвержденных полимеров (а) – эпокси, б) – фенол, в диапазоне температур нелинейного участка

Значения средних отклонений расчетных значений от 2 до 10% и корреляционных отношений R^2 , равных 0,80-0,97, свидетельствуют о высокой точности модели и сильном совокупном значимом эффекте всех параметров. Для фенольных полимеров зависимость не дает достаточной точности, но полученные взаимосвязи факторов и функции являются сильными, корреляционное

отношение R^2 составляет 0,78 для не термообработанных и 0,8 для термообработанных отвержденных фенольных полимеров.

В главе 5 «Моделирование микроструктуры цементных композитов» изложены результаты экспериментальных исследований гидрофизических, механических и деформационных свойств цементных тяжелых, легких и мелкозернистых бетонов. По результатам исследований разработаны градиентные структурные модели матричного компонента и прогностические зависимости свойств цементных композитов.

По результатам экспериментального исследования механических и влагопереносных свойств композитов, полученных на основе цементных смесей с аппретированным заполнителем и пластифицированных смесей с постоянным водосодержанием выявлен феномен самоуплотнения. Самоуплотнение заключается в снижении радиуса макрокапиллярных пор, повышении водонепроницаемости и прочности при применении следующих технологических способов:

- повышении содержания заполнителя и наполнителя (при постоянном водосодержании в цементных смесях) (рисунок 12);
- аппретировании заполнителя и повышении смачиваемости его поверхности (рисунок 13);
- пластифицировании композитных смесей с постоянным водосодержанием.

Перечисленные способы стали основой для разработки способов повышения водонепроницаемости бетонов.

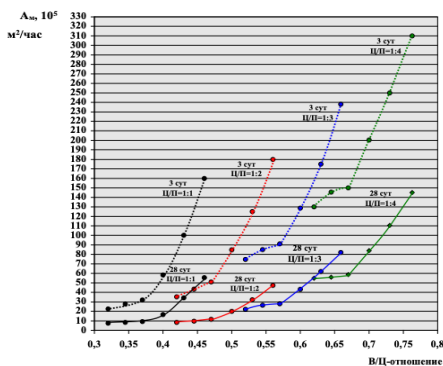


Рисунок 12 – Коэффициент влагопроводности A_m в 3 и 28 сут твердения мелкозернистых бетонов при различных Ц/П и В/Ц-отношениях

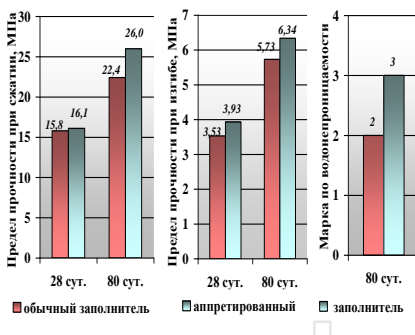


Рисунок 13 – Влияние обработки регулятором смачивания поверхности заполнителя на прочность и водонепроницаемость мелкозернистого бетона

Повышение водонепроницаемости перечисленными способами объясняется формированием градиентной структуры матричного компонента. Под действием поверхностных сил заполнителя, наполнителя и поверхностно-активных веществ происходит закономерное изменение структуры матрицы по поперечному сечению слоя между армирующими компонентами.

В цементных композитах тяжелый заполнитель активно смачивается водой и, вследствие повышенного водосодержания, зона матричного контакта является разуплотненной, а матричный компонент, наоборот, уплотненным. В бетонах с легким заполнителем за счет капиллярной откачки воды из матрицы ЗМК становится уплотненной. Оба случая обусловлены процессами смачивания и капиллярного взаимодействия с водой. Следовательно такой механизм самоуплотнения является *гидравлическим* (рисунок 14).

Для оценки влияния градиентности структуры на свойства композитов были выполнены исследования на физических моделях градиентных структур, представляющих собой послойно отформованные образцы 20x20x20 см легких ячеистых и полистирольных бетонов с переменной плотностью (от 400 до 1000 кг/м³ по сечению). Каждый слой отличался по плотности от последующего на 100 кг/м³.

Испытания показали, что бетон с градиентной плотностью разделяется при нагружении по рабочему сечению на 2 слоя: жесткий и деформативный. Механические свойства образца в целом определяются объемом и свойствами жесткого слоя. В связи с тем, что свойства градиентных структур значительно отличаются от однородных, градиентную структуру недостаточно характеризовать средней величиной структурной плотности D по плотному (ds) и легкому (l) участкам

$$D = \frac{D_{ds} + D_l}{2}, \quad (31)$$

необходимо приводить характеристику ее градиентности, коэффициент вариатропности k_{var} :

$$k_{var} = \frac{D_{ds} - D_l}{D} = \frac{D - D_l}{D}, \quad (32)$$

Экспериментальная зависимость прочности от коэффициента вариатропности показала (рисунок 15) повышение прочностных свойств бетона на 20...25% при коэффициенте вариатропности, равном 0,3...0,5. Градиентная структура при сопротивлении проявляет неоднородность, однако формирование градиентной структуры, за счет повышенных свойств плотного слоя, является эффективным направлением повышения качества цементных композитов. Техническая новизна седиментационного способа получения вариатропных композитов с повышенными свойствами подтверждена патентом РФ [3].

На основе экспериментальных данных испытания прочности при сжатии легких бетонов с коэффициентом вариатропности от 0,2 до 0,7 получена аппроксимационная зависимость коэффициента плотного слоя ($R^2 = 0,98$):

$$k_{ds} = 1 - \cos \left[\frac{\pi}{2} (1 - k_{var}) \right] \quad (33)$$

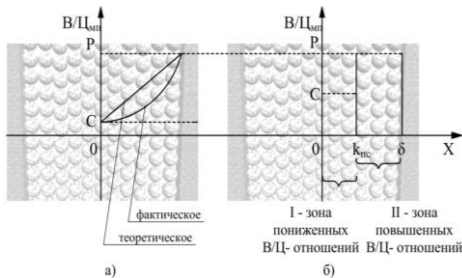


Рисунок 14 - Гидравлический механизм самоуплотнения (слева), а – дифференциальная модель, б – многослойная.

Зависимость (33) легла в основу микроструктурного моделирования композитных материалов. Для каждого специального свойства определена зависимость линейной доли плотного слоя от коэффициента вариатропности и интегральная характеристика эксплуатационного свойства с учетом характеристик и линейных долей определенных слоев. В отдельных случаях учитывается только свойство наиболее значимого слоя, если вклад в формирование свойства другого слоя признается незначительным.

Для расчетного прогнозирования водонепроницаемости композитов была использована многослойная структурная модель (Рисунок 14). При разбиении матричного компонента на слои повышенного и пониженного водосодержания, *водонепроницаемость* матрицы толщиной δ будет равна сумме величин водонепроницаемости слоев. При переменном водосодержании в цементной матрице по толщине (рисунок 14), радиус макрокапиллярных пор дифференцирован по толщине матрицы, а водонепроницаемость композита в целом есть интеграл дифференциальной функции:

$$W = K \int_0^x \frac{1}{r^3} dx. \quad (34)$$

Расчеты показали, что вследствие градиентности структурной плотности матричной прослойки, интегральная водонепроницаемость структуры цементного камня увеличивается, что является результатом самоуплотнения микрокомпозитной структуры. Для оценки прироста водонепроницаемости предложен *коэффициент гидравлического самоуплотнения*, как отношение удельного гидравлического сопротивления при переменном распределении влаги (под сорбционным действием заполнителя, t) к удельному гидравлическому сопротивлению при равномерном (t_0) распределении влаги

$$k_{HS} = \frac{t}{t_0} \quad (35)$$

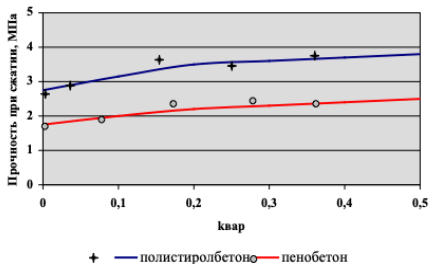


Рисунок 15 – Зависимость прочности полистиролбетона и пенобетона от коэффициента градиентности

После разбиения матричной прослойки по толщине на два слоя (Рисунок 14), используя коэффициент плотного слоя k_{ds} , выражены:

1) толщина плотного слоя $k_{ds}\delta$, в котором радиус макрокапиллярных пор $r = r_c$, водоцементное отношение $B/\Pi_{мп} = C$;

2) толщина неплотного слоя $(1 - k_{ds}\delta)$, в котором радиус макрокапиллярных пор $r = r_p$, водоцементное отношение $B/\Pi_{мп} = B$.

Водонепроницаемость выражена суммой показателей водонепроницаемости выделенных зон:

$$W = K \left[\frac{(1-k_{ds})\delta}{p^3} + \frac{k_{ds}\delta}{B^3} \right]. \quad (36)$$

Анализ зависимости (36) показал, что определяющей является водонепроницаемость в центральном слое матричного компонента. С применением выражения (6) при условии равенства B/Π -отношения в центральном слое матрицы B/Π -отношению нормальной густоты цементного теста (W/Cn), было получено **уравнение водонепроницаемости композита**, имеющее вид:

$$W = k_{HS} \frac{36,63}{r^3} (0,15 - 0,04r^2), \quad (37)$$

$$\text{где } k_{HS} = \frac{k_{ds}(W/C-0,2)^3}{(W/Cn-0,2)^3}, r = 7 \left(\frac{1}{\cos^3 \sqrt{P}} - 1 \right), \quad (38)$$

А коэффициент плотного слоя k_{ds} равен

$$k_{ds} = 1 - \cos \left[\frac{\pi}{2} \frac{W/Cn-0,2}{\frac{W}{C}-0,2} \right]. \quad (39)$$

Были определены экспериментальные и расчетные показатели водонепроницаемости бетонов 42 составов. Показатель корреляции зависимости (37) $R^2=0,97$, зависимость очень сильная. Сравнение расчетных и экспериментальных данных водонепроницаемости показывает среднее отклонение 9,7 %. Точность зависимости удовлетворительная. По результатам верификации наибольшая точность модели (37) достигается в диапазоне марок по водонепроницаемости от W2 до W12.

Для определения **прочности при сжатии композита** с переменной структурной плотностью матричного компонента, в соответствии с механизмом гидравлического самоуплотнения за B/Π плотного слоя было принято B/Π нормальной густоты цемента. При этом условии прочность плотного слоя равна прочности цементного камня из теста нормальной густоты R_{cp} , а прочность бетона R_c , равна прочности цементного камня, умноженной на коэффициент плотного слоя k_{ds} :

$$R_c = R_{ds}k_{ds} = R_{cp}k_{ds} \quad (40)$$

где k_{ds} определяется по (33); R_{ds} – прочность плотного слоя, R_c определяется из условия B/Π (W/C) нормальной густоты по зависимостям (17) или (18).

Экспериментальными исследованиями для цементных бетонов была определена зависимость коэффициента вариатропности в уравнении коэффициента плотного слоя (33):

$$k_{var} = \frac{w/c - w/c_n}{w/c}. \quad (41)$$

Для полученной зависимости прочности бетона при сжатии (40) были определены расчетные и экспериментальные показатели прочности при сжатии бетонов на основе портландцементов трех марок (ЦЕМ I 42,5, II и III 32,5) пяти производителей при различных значениях B/C (0,36; 0,5; 0,71) (всего 42 состава). Показатель корреляции зависимости (40) $R^2=0,95$ по данным табл. 5.5, зависимость очень сильная. Сравнение расчетных и экспериментальных данных прочности показало среднее отклонение 9,9 %, точность зависимости (40) в диапазоне классов тяжелого бетона от B15 до B30 удовлетворительная.

Для прогнозирования *деформационных свойств цементных композитов* предварительно экспериментально исследовалось и подробно анализировалось деформирование бетона под нагрузкой сжатия и растяжения при изгибе. По результатам эксперимента было сделано заключение о механизме перехода напряженно-деформированного состояния по мере нагружения из упругой в упругопластическую и, далее, в пластическую стадии.

Упругопластическая стадия развивается от 10 до 80% разрушающей нагрузки при сжатии, а при растяжении практически не развивается. Это свидетельствует о том, что при сжатии развитие микро-трещинообразования по сравнению с растяжением заторможено в связи с возможностью внутренних сдвиговых перемещений элементов в структуре бетона. После достижения предельной растяжимости матричных слоев цементного камня, их первичного разлома в местах максимального напряжения и развития микро-трещинообразования, формирующего зону упругопластических деформаций, высокопористая зона контакта, обладая наибольшей деформативностью, пластично сдавливается за счет поперечных деформаций.

Основным выводом из представленного анализа является предположение о том, что ЗМК в деформировании бетона играет роль *шарнира* на всех стадиях нагружения. Пока целостность каркаса цементного камня не нарушена, податливость шарнира определяется его собственной упругостью. По мере микро-трещинообразования и последовательного исключения упругих связей из каркаса, шарнир в этих зонах реализуется как пластический шарнир. Следовательно, до образования первого пластического шарнира все элементы в бетоне равно напряжены. Такое допущение соответствует стандартной методике определения модуля упругости без учета пластических деформаций, по сути, *мгновенного модуля упругости*, и предполагает достоверность слоевой расчетной модели с равной напряженностью элементов, состоящей из трех последовательных непрерывных слоев: цементного камня, зоны контакта с заполнителем ЗМК и заполнителя (рисунок 14).

Согласно принципу равнонапряженности элементов определена сумма частных относительных деформаций каждого микрообъема, включающего все три элемента структуры цементного композита

$$\varepsilon_c = \frac{\sigma_c}{E_c} = \frac{\frac{\sigma}{E_{cem}}\delta_{cem} + \frac{\sigma}{E_{itz}}\delta_{itz} + \frac{\sigma}{E_{agg}}\delta_{agg}}{\delta_{mv}}, \quad (42)$$

где σ_c – напряжение в структуре композита; E_c – модуль упругости композита; E_{cem} – модуль упругости слоя цементного камня; E_{itz} – модуль упругости слоя зоны контакта цементного камня и заполнителя; E_{agg} – модуль упругости слоя заполнителя; δ_{mv} – толщина выделенного микрообъема, объединяющего все структурные слои; δ_{cem} – толщина слоя цементного камня; δ_{itz} – толщина слоя зоны контакта цементного камня и заполнителя; δ_{agg} – толщина слоя заполнителя.

После преобразования выражения (42) получено **уравнение модуля упругости композита**

$$E_c = \frac{E_{cem}E_{itz}E_{agg}}{cemE_{itz}E_{agg} + itzE_{cem}E_{agg} + aggE_{itz}E_{agg}} \quad (43)$$

при относительных линейных долях слоев $cem = \frac{\delta_{cem}}{\delta_{mv}}$; $itz = \frac{\delta_{itz}}{\delta_{mv}}$; $agg = \frac{\delta_{agg}}{\delta_{mv}}$.

Для расчета линейных долей структурных слоев был применен механизм гидравлического самоуплотнения и сформулировано следующее допущение: водосодержание в центральном слое цементного теста соответствует его стандартной нормальной густоте $W/C_{cem} = 0,22-0,28$, объем слоя зоны матричного контакта формируется водой, сорбированной заполнителем и соответствующей водопотребности заполнителя, которая рассчитывается как остаточная вода после вычета водопотребности цемента из общей воды затворения. С учетом этого допущения производится расчет объемов и линейных долей слоев цементного камня, ЗМК и заполнителя.

Верификация расчетной зависимости (43) проводилась на товарных бетонах заводского выпуска классов В7,5-В60. Показатель корреляции зависимости (43) $R^2 = 0,98$ по данным табл. 5.9, зависимость очень сильная. Сравнение расчетных и нормативных данных модуля упругости от класса В15 и выше показывает среднее отклонение 3,4 % по зависимости (43). Точность зависимости высокая.

Расчетная зависимость (43) для оценки модуля упругости является упрощенной моделью Хирча [5] и пригодна для различных видов цементных композитов, в том числе и для легких бетонов. По слоевой модели с количеством слоев $i=n$, модулем упругости слоя E_i и относительной толщиной слоя δ_i в общем виде **уравнение модуля упругости композита** принимает вид

$$E_c = \frac{E_1 E_2 \dots E_n}{\sum_1^n \delta_i \frac{E_1 \dots E_n}{E_i}} \quad (44)$$

В главе 6 «Моделирование микроструктуры полимерных композитов»

изложены результаты исследований термодинамических, механических и деформационных свойств наполненных полимеров при нагревании и стеклопластиков при нагревании. Результатами исследований обоснованы градиентная структура и эффект сорбционного самоуплотнения матричного компонента, структурные модели и прогностические зависимости свойств полимерных композитов.

В качестве наполненных полимеров использовались композиции эпоксидной смолы с микроамрамом. В соответствии с термодинамическим уравнением (16) по данным экспериментальных исследований наполненных полимеров методом ДСК были определены константы тепловой и массовой энтропии. Согласно приведенным данным (рисунок 16), введение наполнителя значительно изменяет структуру матричного компонента. Константа температурной энтропии в несколько раз снижается, что может быть связано с увеличением степени полимеризации под действием поверхностных сил наполнителя и уплотнения матричного компонента. А константа массовой энтропии значительно возрастает, что свидетельствует о приросте количества адсорбционных связей в структуре в присутствии наполнителя.

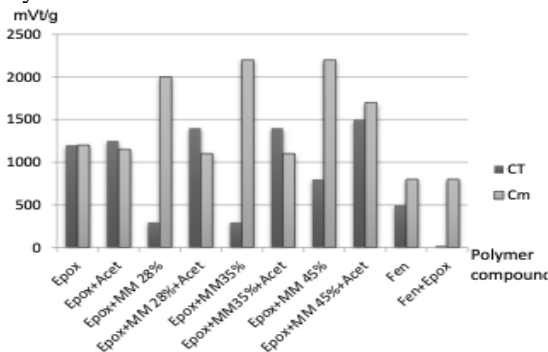


Рисунок 16 – Константы температурной C_t и массовой C_m энтропии при нагревании отвержденных наполненных и ненаполненных полимеров: *Epox* – эпоксид, *Fen* – фенол, *MM* – микроамрамор, *Acet* - ацетон.

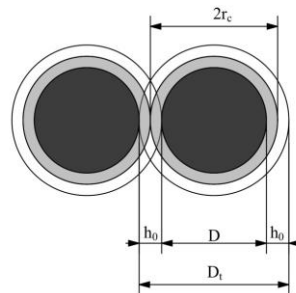


Рисунок 17 – Механизм сорбционного самоуплотнения, r_c - радиус корреляции, h_0 - толщина плотной оболочки.

Свойства полимерных композитов, такие как КЛТР или модуль упругости, нелинейно возрастают с увеличением содержания микронаполнителей и волокна. Такая зависимость свидетельствует об очень высоком уровне сцепления поверхности армирующего компонента с полимерными молекулами. Для полимерных композитов свойственна высокая сорбция армирующим компонентом молекул полимерного связующего. В результате сорбции и

ориентирования молекул на поверхности наполнителя происходит градиентное самоуплотнение зоны матричного контакта. ЗМК формируется уплотненной, центральная матричная часть, разуплотненной, а механизм самоуплотнения является *сорбционным*.

Данными сравнительных dilatометрических исследований стеклопластиков при нагревании и данными исследования деформаций стеклопластиков под нагрузкой при нагревании подтвержден *сорбционный механизм* самоуплотнения матричного полимерного компонента.

Dilatометрические экспериментальные данные стеклопластиков значительно отличаются от данных базовых полимеров. Коэффициент нелинейного термического расширения стеклопластиков в несколько раз ниже КНТР базовых полимеров, что свидетельствует о том, что армирующее стекловолокно сдерживает термическое расширение матричного полимера. При этом длительная термообработка приводит к дополнительному уменьшению КНТР стеклопластика, что объясняется приростом прочности сцепления матрицы с волокном и увеличением уровня сдерживания расширения матрицы менее расширяющимся волокном. Нелинейность КНТР стеклопластика при нагревании значительно ниже, чем у полимеров, очевидно в связи с большим вкладом линейности КНТР волокна.

Для прогнозирования свойств полимерных композитов успешно применена многослойная структурная модель, в которой градиентность задана разбиением на слои. Слой ЗМК уплотнен и задан со свойствами, равными свойствам сорбционной подложки. В математических зависимостях уплотненный слой задан коэффициентом радиуса корреляции r_c (рисунок 17).

Для получения прогностической зависимости расширения стеклопластика применена микрокомпозитная модель (Рисунок 7), роль кластеров в сечении которой исполняют стекловолокна. Для учета радиуса корреляции в зависимость был введен соответствующий коэффициент k_c , определяемый видом волокна и полимера:

$$\alpha_0 = k_c k_{gf} \alpha_{gf} + (1 - k_c k_{gf}) \alpha_p. \quad (45)$$

При КЛТР стекловолокна $\alpha_1 = 5 \cdot 10^{-6}$ Вт/(м⁰С), коэффициенты радиуса корреляции составили для эпоксидного полимера и ткани ЭЗ 200 $k_c = 1,2$, для ткани Т 23 $k_c = 1,27$, k_{gf} – линейная доля стекловолокна в рабочем сечении.

Зависимость (46) была верифицирована. Значения средних отклонений расчетных значений от 7 до 15% и корреляционных отношений R^2 , равных 0,82-0,98, свидетельствуют об удовлетворительной точности модели и сильном совокупном значимом эффекте всех параметров. Наибольшая сходимость наблюдается для пластиков на эпоксидном полимере.

Экспериментальные исследования деформационных свойств наполненных полимеров и стеклопластиков показали, что характеры изменения модуля упругости полимеров и стеклопластиков при нагревании схожи без

термообработки и после термообработки. Термообработка способствует значительному росту упругих свойств при повышенных температурах. Модуль упругости стеклопластика как известно, в несколько раз выше, чем у отвержденных полимеров. Стеклониты, обладая на порядок более высокой упругостью, чем матрица, сдерживают как термические, так и механические деформации полимерной матрицы, в результате значительно повышая ее собственные свойства как элемента структуры композита. Исследования подтвердили достоверность модели (44) в прогнозировании модуля упругости, но с учетом коэффициента радиуса корреляции k_c .

Поэтому, при моделировании зависимости упругости стеклопластика от температуры предложено рассмотреть стеклопластик как гибридный многослойный материал (макрополимер), в котором роль упругих слоев выполняют слои волокна с уплотненным слоем полимера, а малоупругие слои – это податливые слои матричного компонента по аналогии с моделированием деформационных свойств полимера при нагревании (Рисунок 7). Для прогнозирования модуля упругости стеклопластиков была использована ранее полученная и апробированная зависимость модуля упругости отвержденного полимера от температуры (22), где n_T – доля стекловолокна в рабочем сечении стеклопластика, k_{pl} – коэффициент деформируемости, который определялся в соответствии с зависимостью (23).

Для различных видов стеклопластика корреляционным методом были определены константы энтропии в зависимости k_{pl} (23) с учетом фактического соотношения стекловолокна и полимера. В целом значение константы энтропии пластика до 2 раз меньше, чем полимера, что говорит о значительно большей упорядоченности структуры пластика. После терморелаксации уровень энтропии снижается еще на 20%, прочность сцепления увеличивается и выравнивается, как и упругие свойства пластиков в целом. Экспериментально установлено, что терморелаксация позволяет обеспечить сохранение упругих свойств эпоксидным пластиком вплоть до 200 °С. Зависимость (22) в применении к стеклопластикам была верифицирована. Для не термообработанных пластиков значения средних отклонений расчетных значений от экспериментальных D_{cp} в диапазоне от 17 до 28% и корреляционных отношений R^2 , равных 0,58-0,63, показали неудовлетворительную точность. Однако в диапазоне нормальных, и, наоборот, предельных температур точность достаточно высока. Для термообработанных пластиков значения средних отклонений D_{cp} от 8,5 до 10% и корреляционных отношений R^2 , равных 0,74-0,87, свидетельствуют о высокой точности модели.

На основании температурных зависимостей модуля упругости и КТР отвержденных полимеров и стеклопластиков было выполнено решение задачи Баркера, для полимерного камня и композита определены взаимосвязи КНТР с модулем упругости. Разработана взаимосвязь модуля упругости полимерного камня и стеклопластика E_t и КТР α_t при заданной температуре ($D_{cp}=5\%$, $R^2=0,97$, зависимость сильная):

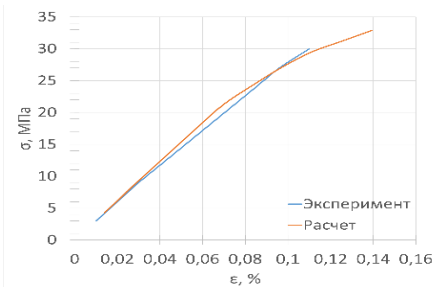
$$E_t = E_0 \left(1 - \frac{\alpha_t}{\alpha_{tg}} \right). \quad (46)$$

Апробация принципов микроструктурного моделирования в прогнозировании и направленном формировании эксплуатационных свойств композитов (глава 7)

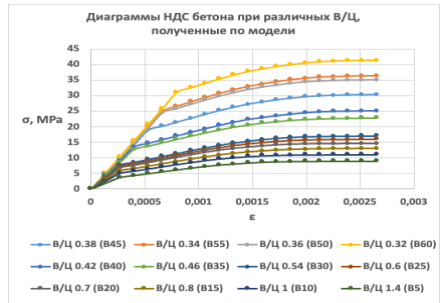
Апробация разработанных структурных моделей включала применение в оптимизации проектных решений и совершенствовании конечно-элементного моделирования композитных структур.

Обосновано регулирование модуля упругости бетона в пролетных конструкциях. Повышение модуля упругости бетона на 10% позволяет повысить предел трещинообразования пролетных железобетонных конструкций под нагрузкой на 20-30%, что обеспечивает возможность экономии арматуры или расширение области применения стеклопластиковой арматуры в железобетонных каркасах зданий и сооружений.

Применение микроструктурных моделей обосновано в построении шарнирно-стержневых КЭ моделей структур материалов, в том числе КЭ-моделей цементного камня, бетона, полимера, стеклопластика (рисунок 18).



а - Экспериментальная и расчетная по КЭ модели кривые «напряжение-деформация» цементного камня



б - Расчетные кривые по КЭ-модели деформирования бетонов от классов В5 до В60

Рисунок 18 – Результаты конечно-элементного моделирования в ЛИРА САПР цементного камня и бетона

В результате синтеза всех данных изложенного исследования сформулированы и апробированы принципы конечно-элементного моделирования структуры матричного компонента и композитов:

1. Структура матричного компонента или композитов моделируется в виде шарнирно-стержневой КЭ модели, в которой роль стержней выполняют упругие элементы структуры, а роль шарниров – зона контакта между кластерами матричного компонента или матричным компонентом и заполнителем (армирующим компонентом).

2. Незаполненные пространства между стержнями в КЭ модели моделируют любые поры и несплошности и служат факторами пластических деформаций и снижения прочности структуры при нагружении.

3. Взаимное расположение стержней задается тетраэдрическим порядком, толщины стержней и размеры пор определяются критерием структурной плотности модели.

Полученные КЭ модели показали высокую точность в прогнозировании кривых «напряжение-деформация» с отклонением от экспериментальных данных не более 7% (рисунок 18).

В результате внедрения полученных методов прогнозирования и технологических способов регулирования эксплуатационных свойств разработан и произведен ряд композиционных строительных материалов (общая номенклатура более 10 наименований), в том числе: микро- и наномодификаторы структуры цементного камня PolySil с применением активных золей, MicroN на основе вяжущего низкой водопотребности, активного глинозема (ТУ 20.59.59.900-003-21491261-2021); ремонтные и гидроизоляционные смеси Hydromix и Recover (ТУ 23.64.10-008-21491261-2021); товарные бетонные смеси с нормированными водонепроницаемостью, прочностью при изгибе, жаростойкостью; гибридные цементно-полимерные электроизоляционные и газоотводящие оболочки. В числе наиболее крупных объектов капитального строительства и реконструкции в РФ, на которых применены разработанные материалы: рельсобалочный стан ПАО «Мечел» (2011-2013 гг), помольно-смесительный комплекс ООО «Мечел-Материалы» (2010-2011 гг), бетоно-смесительное производство ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат» и строительство 5 свиноводческих комплексов ОАО «Ариант» (2008-2016 гг), топливозаправочный комплекс военного аэродрома ТЗК Шагол (2017-2019 гг), производственный комплекс ПАО «Сибирский магнезит» г. Раздолинск (Красноярский край) (2019-2020 гг), челябинский аэропорт «Курчатов» (2019-2021 гг), очистные сооружения г.Челябинска (МУП ПОВВ) (2023-2025 гг).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе результатов экспериментальных и аналитических исследований получены новые технические и технологические решения, внедрение которых обеспечивает расчетное прогнозирование эксплуатационных массопереносных, механических и деформационных свойств строительных композитов с помощью последовательности микроструктурных моделей. Разработан *метод* микроструктурного моделирования цементных и полимерных композитов, который позволяет обеспечить: повышение эффективности проектирования строительных конструкций за счет прогнозирования НДС материала; проектирование составов композиционных смесей, обеспечивающих достижение заданных эксплуатационных свойств; моделирование новых модификаций материалов и сокращение объема научных экспериментов, в том числе с помощью конечно-элементного моделирования структуры композитов.

2. В развитие теоретических основ получения строительных материалов с заданным комплексом эксплуатационных свойств разработаны математические модели физических процессов, определяющие параметры и свойства микроструктуры композитного материала. В том числе уравнения:

- баланса давлений в насыщаемом жидкостью цементном камне и композите (3);
- теплового баланса отвержденного полимера и полимерного композита при нагревании с учетом фактора энтропии (19);
- нелинейного термического расширения полимеров и стеклопластиков с постоянной КТР при температуре стеклования (24);
- разноплотных долей рабочего сечения градиентной структуры с учетом коэффициента вариативности (33);
- упругой деформации композитов под нагрузкой с учетом разнотипности структурных слоев (42);
- деформации отвержденных полимеров и полимерных композитов под нагрузкой при нагревании с учетом фактора удельной энтропии (20).

3. В развитие методических основ получения строительных материалов неорганической и органической природы с заданными эксплуатационными свойствами *разработан* метод последовательного конструирования микроструктурных моделей композитных материалов, обеспечивающий проектирование состава композитов.

Результатами экспериментальных исследований гидрофизических, механических и деформационных свойств цементных и полимерных строительных материалов *показано*, что в структуре любого матричного компонента могут быть выделены микроструктурные кластерные элементы и связи между ними, а также определен порядок их расположения и параметры, обеспечивающие расчетное прогнозирование эксплуатационных свойств.

Показано, что выбор микроструктурной модели определяется видом прогнозируемых с помощью модели свойств. Сферолитные решеточные модели наиболее достоверны в прогнозировании гидрофизических и механических свойств, предельных и упругих деформаций; пачечные и многослойные модели – в прогнозировании пластических, упругопластических и термических деформаций, а также любых видов свойств композитных, в том числе градиентных, структур.

Результатами исследований водонепроницаемости, деформационных и механических свойств физических моделей композитов с заданной градиентностью структуры и апробации полученных зависимостей эксплуатационных свойств композитов *установлено*, что свойства композитов определяются градиентностью (направленной переменностью) микроструктуры матричного компонента по направлению к переходной зоне контакта с армирующим компонентом. Разработан метод моделирования градиентной микрокомпозитной структуры композитов, который включает: определение механизма самоуплотнения и градиента микроструктурной плотности

матричного компонента; построение многослойной модели структуры композита, включающей слои матричного, армирующего компонентов и ЗМК с различными свойствами. Определена *зависимость* соотношения рабочих слоев от коэффициента вариатропности в градиентной структуре (33).

4. Верификация *сферолитно-решеточной* модели в структурных параметрах была успешно выполнена на влагопереносных, механических и деформационных свойствах цементного камня. С применением данных параметров разработаны новые прогностические зависимости прочности при сжатии (14), (15) и растяжении (16), водонепроницаемости (6), модуля упругости (18) цементного камня. Получен и экспериментально апробирован новый показатель водонепроницаемости цементных композитов, удельное гидравлическое сопротивление (5), определяемое гидравлическим радиусом макрокапилляров (7), моделируемых как несплошность в упаковке микроструктурных образований.

По результатам термогравиметрических и калориметрических исследований отвержденных полимеров с применением *многослойных* микроструктурных моделей разработаны прогностические зависимости: деформационных свойств отвержденных полимеров под нагрузкой при нагревании с применением фактора энтропии структуры (23); модуля упругости (22) и коэффициента термического расширения (КТР) (27) отвержденных полимеров при нагревании.

С применением многослойных моделей структуры композитов разработаны и апробированы новые прогностические зависимости эксплуатационных свойств композитных строительных материалов, в том числе:

- водонепроницаемости (37), прочности при сжатии (40) и модуля упругости (44) цементных композитов в параметрах состава и свойств компонентов;
- модуля упругости (22) при нагревании, КТР (46) наполненных остеклованных полимеров и стеклопластиков в зависимости от температуры, энтропии структуры и степени наполнения;
- взаимосвязи модуля упругости полимерного камня и стеклопластика и их КТР при нагревании (задача Баркера с температурным фактором) (46).

5. Разработаны способы направленного формирования структуры строительных композитов, в том числе с применением методов компьютерного проектирования, основанные на регулировании процессов, вынужденно протекающих при совмещении отдельных компонентов:

5.1 Выявлен эффект самоуплотнения структуры композитов, проявляющийся как уплотнение определенных слоев матричного компонента и интегральное повышение эксплуатационных свойств вследствие градиентного строения матричного компонента. Определены гидравлический и сорбционный механизмы формирования градиентной структуры и самоуплотнения матричного компонента композитов под действием поверхностных сил армирующего компонента или поверхностно-активных веществ. Согласно этим механизмам обоснован способ направленного формирования градиентного строения матричного компонента путем регулирования удельной поверхностной энергии вяжущего и армирующего компонентов.

5.2 По результатам анализа изменения энтропии полимерных структур после длительной термообработки при температуре, превышающей температуру стеклования, выдвинута и подтверждена гипотеза о терморелаксации полимерных структур, приводящей к росту температуры стеклования, модуля упругости при нагревании и теплостойкости остеклованных термореактивных полимеров. Экспериментально получена нелинейная термодинамическая функция зависимости изменения механических и деформационных свойств отвержденных полимеров от температуры нагревания с применением в качестве параметра удельной энтропии. В результате анализа изменения энтропии структуры отвержденных полимеров при нагревании экспериментально подтвержден принцип терморелаксации структуры при длительной (более 12 ч) термообработке. Показано, что применение терморелаксации обеспечивает повышение прочности и упругости полимерных композитов.

5.3 Разработан метод построения конечно-элементных моделей внутренней структуры цементного камня, бетона, полимеров и стеклопластиков, позволяющий обеспечить прогнозирование свойств и конструирование структуры методами компьютерного проектирования, включающий:

- определение, с учетом особенностей структуры и свойств композита, расположения узлов и стержней конечно-элементной структурной модели;
- метод расчета толщины стержней в зависимости от структурной плотности решеточной микроструктурной модели;
- метод определения соотношения размеров стержней соответственно линейным долям слоев многослойной структурной модели.

6. Техничко-экономическая эффективность предложенных научно-методических основ подтверждается успешным 20-летним опытом применения на производственных предприятиях при разработке и выпуске строительных композитных материалов, общая реализация которых за последние 5 лет превысила 0,7 млрд руб. Произведенные материалы были применены в строительстве различных ответственных объектов.

Список цитируемой литературы:

1. Li, G., Zhao, Y., Pang, S.S. Four-phase sphere modeling of effective bulk modulus of concrete. *Cement and Concrete Research*. 1999. DOI:10.1016/S0008-8846(99)00040-X.
2. Харитонов, А.М. Расчет динамического модуля упругости цементных композиций на основе метода имитационного моделирования / А.М. Харитонов, М.И. Харитонов, Ю.М. Тихонов // *Вестник гражданских инженеров*. – 2017. – № 6(65). – С. 158-163. – DOI 10.23968/1999-5571-2017-14-6-158-163
3. Прогнозирование модуля упругости композитов на основе смесей полимеров / А.А. Аскадский, С. Ван, В.И. Кондращенко [и др.] // *Строительные материалы*. – 2020. – № 7. – С. 60-66. – DOI 10.31659/0585-430X-2020-782-7-60-66.

4. Nitka, M. Meso-mechanical modelling of damage in concrete using discrete element method with porous ITZs of defined width around aggregates / M. Nitka, J. Tejchman // *Engineering Fracture Mechanics*. - 2020. - Vol. 231. -P. 107029.
5. Lin, J. Statistical analysis of the critical percolation of ITZ around polygonal aggregates in three-phase concrete materials / J. Lin, H. Chen, Q. Zhao, M. Li // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. - 2021. Vol. 572. - P.125878.379
6. Ларионова, З.М. Фазовый состав, микроструктура и прочность цементного камня и бетона / З.М. Ларионова, Л.В. Никитина, В.Р. Гарашин. – М.: Стройиздат, 1977. – 263 с.
7. Lodge, T.P., Muthukumar, M. Physical chemistry of polymers: Entropy, interactions, and dynamics. *Journal of Physical Chemistry*. 1996. DOI:10.1021/jp960244z.
8. Zhang, C., Hankett, J., Chen, Z. Molecular-level understanding of adhesion mechanisms at the epoxy/polymer interphases. *ACS Applied Materials and Interphases*. 2012. DOI:10.1021/am300854g.
9. Grondin F., Matallah M. How to consider the Interfacial Transition Zones in the finite element modelling of concrete? // *Cement and Concrete Res*. 2014. Vol. 58. P. 67—75. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.01.009>.
10. Козомазов, В.Н. Структура и свойства высоконаполненных строительных полимерных композитов: специальность 05.23.05 «Строительные материалы и изделия»: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Козомазов Владимир Николаевич. – Москва, 1997. – 44 с.
11. Маилян, Л.Р. Расчет и проектирование строительных конструкций с учетом вариативности структуры, сечений и дифференциации конструктивных характеристик материалов / Л. Р. Маилян, С. А. Стельмах, Е. М. Щербань // *Научный журнал строительства и архитектуры*. – 2021. – № 2(62). – С. 27-48. – DOI 10.36622/VSTU.2021.62.2.002.
12. Kuperman, A.M., Turusov, R.A., Gorenberg, A.Y. Study of elastic and strength properties of hybrid and gradient polymer composites. *Composites: Mechanics, Computations, Applications*. 2010. DOI:10.1615/CompMechComputApplIntJ.v1.i4.50.
13. Аскадский, А.А. Дальнейшее развитие работ по усовершенствованию моделей и компьютерных программ по предсказанию и анализу физических свойств полимеров / А. А. Аскадский, Т. А. Мацевич // *Успехи физических наук*. – 2023. – Т. 193, № 6. – С. 625-668. – DOI 10.3367/UFNr.2021.12.039124.
14. Маилян, Д.Р. Регулирование жесткости и прочности железобетонных балок варьированием модуля упругости бетона / Д. Р. Маилян, Г.В. Несветаев // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. – 2018. – Т. 20, № 4. – С. 86-93. – DOI 10.31675/1607-1859-2018-20-4-86-93.
15. Moroz, J.D., Nelson, P. Entropic elasticity of twist-storing polymers. *Macromolecules*. 1998. DOI:10.1021/ma971804a.
16. Чернышов, Е.М. Материаловедение и технология строительных композитов как система научного знания и предмет развития исследований. Часть

3. Системная идентификация «конструкции структуры» конгломератных строительных композитов (в качественной постановке проблемы) / Е. М. Чернышов, А. И. Макеев // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2021. – № 3(747). – С. 5-26. – DOI 10.32683/0536-1052-2021-747-3-5-26.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ

Монографии:

1. **Королев, А.С.** Управление водонепроницаемостью цементных композитов путем направленного уплотнения гидратной структуры цементного камня: монография / А.С. Королев. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2008 – 148 с.

2. **Королев, А.С.** Гармоническая концепция теории направленного формирования структуры цементных композитов: монография /А.С. Королев, Е.А. Волошин, П.С. Олонин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2008 – 159 с.

Статьи в рецензируемых научных изданиях:

1. **Королев А.С.** О новом расчетно-экспериментальном методе ускоренного определения водонепроницаемости цементных материалов по высоте капиллярного поднятия воды в их толщу // Технологии бетонов. - 2008. - № 12. - С. 48.

Публикации в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК РФ:

1. Шаимов, М.Х. Композиционные вяжущие на основе активной модификации глинозема / М.Х. Шаимов, **А.С. Королев** // Новые огнеупоры, 2002. – №5. – С.27-29

2. Шаимов, М.Х. Композиционные вяжущие для ультранизкоцементных бетонов / М.Х. Шаимов, **А.С. Королев** // Новые огнеупоры, 2002. – №6. – С.35-37

3. **Korolev, A.S.** The Material Composition as a Central Structural Factor in the Design of High-Performance Refractories / A. S. Korolev, M. K. Shaimov // Refractories and Industrial Ceramics. – 2003. – Vol. 44. – No 6. – P. 411-414. – DOI 10.1023/B: REFR.0000016780.80841.6d.

4. **Королев, А.С.** Оптимизация состава и структуры конструкционно-теплоизоляционного ячеистого бетона / А.С. Королев, Е.А. Волошин, Б.Я. Трофимов // Строительные материалы. – 2004. – № 3. – С. 30-32.

5. **Королев, А.С.** Повышение прочностных и теплоизоляционных свойств ячеистого бетона путем направленного формирования вариатропной структуры / А.С. Королев, Е.А. Волошин, Б.Я. Трофимов // Строительные материалы. – 2005. – № 5. – С. 8-10.

6. Gareev, R.R. A composite refractory binder based on stabilized belite / R.R. Gareev, **A.S. Korolev**, M.K. Shaimov, B.Y. Trofimov // Refractories and Industrial Ceramics. – 2006. – Vol. 47. – No 6. – P. 381-385. – DOI 10.1007/s11148-007-0012-x.

7. **Королев, А.С.** Полимеризация нанодобавками гидратной структуры цементного камня в композитах / А.С. Королев, Э.Ш. Хакимова, Д.В. Макридин,

Е.А. Волошин // Цемент и его применение. – 2007. – № 5. – С. 82-84. – EDN IJDGMB.

8. **Королев, А.С.** Быстротвердеющее композиционное вяжущее на основе портландцемента и вяжущего низкой водопотребности / А.С. Королев, Ф.А. Зырянов, Б.Я. Трофимов // Строительные материалы. – 2007. – № 4. – С. 72-74.

9. Гареев, Р.Р. Огнеупорное композиционное вяжущее на основе стабилизированного белита / Р.Р. Гареев, **А.С. Королев**, М.Х. Шаимов, Б.Я. Трофимов // Новые огнеупоры. – 2007. – № 1. – С. 40-44.

10. **Королев, А.С.** Применение физической модели сферолитно-решеточной структуры при прогнозировании прочности цементного камня и бетона / А.С. Королев // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2008. – № 25(125). – С. 9-15.

11. **Королев, А.С.** О новом подходе в математическом прогнозировании водонепроницаемости цементных композитов / А. С. Королев // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2008. – № 25(125). – С. 31-36.

14. **Королев, А.С.** Модифицирование структуры и свойств цементного камня путем регулирования поверхностных явлений / А.С. Королев, Е.А. Волошин, П.С. Олюнин // Бетон и железобетон. – 2008. – № 2. – С. 13-16.

15. **Королев, А.С.** Мелкозернистые бетоны с нанодобавками синтетического цеолита / А.С. Королев, Э.Ш. Хакимова // Бетон и железобетон. – 2008. – № 6. – С. 13-15.

16. **Королев, А.С.** Применение физической модели сферолитно-решеточной структуры при прогнозировании прочности цементного камня и бетона / А.С. Королев // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2008. – № 7. – С. 9

17. **Королев, А.С.** Сравнительное исследование строительно-технических свойств портландцементов Уральского региона / А.С. Королев, Б.Я. Трофимов, Е.А. Волошин, М.Д. Бутакова // Цемент и его применение. – 2009. – № 1. – С. 67-71.

18. Хакимова, Э.Ш. Опыт применения компьютерной химии при анализе структурообразования цементного камня с золь-добавками / Э.Ш. Хакимова, Е.В. Барташевич, **А.С. Королев** // Вестник гражданских инженеров. – 2011. – № 2(27). – С. 127-134.

19. Особенности технологии композиционных минеральных вяжущих веществ с использованием побочных продуктов производства ОАО "ЧЭМК" / Ф. А. Зырянов, М. И. Муштаков, Г. С. Семеняк, **А.С. Королев** // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2011. – № 9(152). – С. 54-55.

20. Зырянов, Ф.А. Бетоны с высокими эксплуатационными характеристиками с применением мелкого заполнителя из отходов дробления горного производства / Ф.А. Зырянов, **А.С. Королев**, М.Д. Бутакова // Вестник гражданских инженеров. – 2012. – № 5(34). – С. 145-148.

21. Зырянов, Ф.А. Цементные бетоны с использованием гидравлически активной минеральной добавки молотого стабилизированного шлака низкоуглеродистого феррохрома / Ф.А. Зырянов, **А.С. Королев** // Вестник гражданских инженеров. – 2012. – № 4(33). – С. 149-153.

22. Мишнев, М.В. Основные принципы технологии изготовления и возведения дымовых труб из полимерных композиционных материалов способом вертикальной намотки с подрачиванием / М.В. Мишнев, В.М. Асташкин, Д.А. Маликов, **А.С. Королев** // Инженерный вестник Дона. – 2013. – № 3(26). – С. 97.

23. Mishnev, M.V. Based on the hybrid hot-curing epoxy binder fiberglass and evaluation of its effectiveness in load-bearing chimneys / M.V. Mishnev, **A.S. Korolev**, A.A. Zadorin, N.A. Khoroshilov // Construction of Unique Buildings and Structures. – 2020. – No 8(93). – P. 9302. – DOI 10.18720/CUBS.93.2.

24. **Korolev, A.S.** Layer model of the cement composites deformation in the reinforced masonry structures / A.S. Korolev, F.A. Zyrianov // Construction of Unique Buildings and Structures. – 2020. – No 7(92). – P. 9202. – DOI 10.18720/CUBS.92.2.

25. Mishnev, M.V. Solid particle erosion wear of thermosetting polymers and composites at room and elevated temperatures: an experimental study / M.V. Mishnev, **A.S. Korolev** // Construction of Unique Buildings and Structures. – 2021. – No 5(98). – P. 9804. – DOI 10.4123/CUBS.98.4.

26. **Korolev, A.S.** Dry mixes for microwave protection covering / A.S. Korolev, M.G. Vakhitov, D.S. Klygach [et al.] // Construction of Unique Buildings and Structures. – 2020. – No 8(93). – P. 9301. – DOI 10.18720/CUBS.93.1.

27. **Korolev, A.S.** Elasticity modulus of cement composites predicting using layer structure model / A.S. Korolev, N.I. Vatin // Magazine of Civil Engineering. – 2021. – 104(4). – Article No. 10413. DOI: 10.34910/MCE.104.13

28. **Korolev, A.S.** Layer model of elasticity modulus prediction for lightweight concretes / A.S. Korolev, N.I. Vatin // Magazine of Civil Engineering. – 2021. – 106(6). – Article No. 10611. DOI: 10.34910/MCE.106.11

29. Mishnev, M.V. Structural multi-element model of viscoelastic material: concept and experimental testing / M. V. Mishnev, A. A. Zadorin, **A. S. Korolev** [et al.] // Construction of Unique Buildings and Structures. – 2023. – No. 4(109). – P. 10923. – DOI 10.4123/CUBS.109.23.

30. Zadorin, A. A. Temperature stress accumulation in polymer composite shells under cyclic temperature impact / A.A. Zadorin, M.V. Mishnev, **A.S. Korolev** // Construction of Unique Buildings and Structures. – 2023. – No. 4(109). – P. 10920. – DOI 10.4123/CUBS.109.20.

31. **Королев, А.С.** Прогнозирование модуля упругости цементного камня с применением микроструктурной модели и метода конечных элементов / А.С. Королев, А.А. Задорин, М.В. Мишнев // Цемент и его применение. – 2023. – № 6. – С. 54-61.

32. **Korolev, A.;** Zadorin, A.; Mishnev M. The complex modeling of short- and long-term deformation of a cured thermosetting polymer under thermomechanical load

using the finite element method; 2024; AlfaBuild; 32 Article No 3202. doi: 10.57728/ALF.32.2

33. **Королев, А.С.** Конечно-элементное моделирование структуры и деформативных свойств цементных бетонов / А.С. Королев, А.А. Задорин, М.В. Мишнев // Цемент и его применение. – 2024. – № 3. – С. 48-53. doi: 10.61907/CIA.2024.93.79/001

34. Zadorin, A. A. Determination of thermomechanical properties of polymer composites and calculating temperature stresses in structures using finite element structural modeling / A.A. Zadorin, M.V. Mishnev, **A.S. Korolev** // Construction of Unique Buildings and Structures. – 2024. – No. 6(113). – P. 11312. – DOI 10.4123/CUBS.113.12.

Публикации в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science (Q1)

1. **Korolev, A.**; Mishnev, M.; Zhrebtsov, D.; Vatin N.I.; Karelina, M. Polymers under load and heating deformability modelling and predicting. Polymers (Basel). 2021, 13, 428, doi:10.3390/polym13030428.

2. **Korolev, A.**; Mishnev, M.; Vatin, N.I.; Ignatova, A. Prolonged Thermal Relaxation of the Thermosetting Polymers. Polymers (Basel). 2021, 13, 4104, doi:10.3390/polym13234104.

3. Compressive and Tensile Elastic Properties of Concrete: Empirical Factors in Span Reinforced Structures Design / **Korolev, A.S**, Kopp, A., Odnoburtsev, D. [et al.] /Materials 2021, 14, 7578, /doi.org/10.3390/ma14247578

4. Mishnev, M.; **Korolev, A.**; Bartashevich, E.V.; Ulrich, D.V. Effect of Long-Term Thermal Relaxation of Epoxy Binder on Thermoelasticity of Fiberglass Plastics: Multiscale Modeling and Experiments. Polymers (Basel). 2022, 14, 1712, 10.3390/polym14091712

5. **Korolev, A.**; Mishnev, M.; Ulrikh, D.V. Non-Linearity of Thermosetting Polymers and GRPs' Thermal Expanding: Experimental Study and Modeling. Polymers 2022, 14, 4281. <https://doi.org/10.3390/polym14204281>

6. **Korolev, A.**; Mishnev, M.; Ulrikh, D.; Zadorin, A. Relaxation Model of the Relations between the Elastic Modulus and Thermal Expansivity of Thermosetting Polymers and FRPs. Polymers 2023, 15, 699. <https://doi.org/10.3390/polym15030699>

7. Mishnev, M.; **Korolev, A.**; Zadorin, A. Effect of Thermal Aging on Viscoelastic Behavior of Thermosetting Polymers under Mechanical and Cyclic Temperature Impact. Polymers 2024, 16, 391. <https://doi.org/10.3390/polym16030391>

8. Mishnev, M.; **Korolev, A.**; Zadorin, A.; Astashkin, V. Cyclic Thermomechanical Loading of Epoxy Polymer: Modeling with Consideration of Stress Accumulation and Experimental Verification. Polymers 2024, 16, 910. <https://doi.org/10.3390/polym16070910>

9. **Korolev, A.**; Zadorin, A.; Mishnev, M. The Finite Element Method in Thermosetting Polymers' and FRPs' Supramolecular Structure and Thermomechanical Properties' Modeling. Polymers 2024, 16, 3443. <https://doi.org/10.3390/polym16233443>

10. Mishnev, M.; **Korolev, A.**; Zadorin, A.; Alabugina, D.; Malikov, D.; Zyrianov, F. Viscoelastic Memory Effects in Cyclic Thermomechanical Loading of Epoxy Polymer and Glass-Reinforced Composite: An Experimental Study and Modeling Under Variable Initial Stress and Cycle Durations. *Polymers* 2025, 17, 344. <https://doi.org/10.3390/polym17030344>

Объекты интеллектуальной собственности:

1. Патент № 2132828 С1 Российская Федерация, МПК С04В 26/14, С04В 24/12, С04В 24/18. Бетонная смесь для гидроизоляции и способ приготовления бетонной смеси: № 98101622/04 : заявл. 27.01.1998 : опубл. 10.07.1999 / Г.А. Селезнев, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, **А.С. Королев** [и др.]; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Химрезерв".

2. Патент № 2232140 С1 Российская Федерация, МПК С04В 7/32. Вяжущее для жаростойкого бетона : № 2002131728/03 : заявл. 26.11.2002 : опубл. 10.07.2004 / М.Х. Шаимов, **А.С. Королев**, В.П. Соснин [и др.]; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Уралбоксит".

3. Патент № 2243190 С1 Российская Федерация, МПК С04В 40/02. Способ изготовления вариатропных ячеистобетонных изделий: № 2003116323/03 : заявл. 02.06.2003 : опубл. 27.12.2004 / **А.С. Королев**, Е.А. Волошин, Б.Я. Трофимов [и др.]; заявитель Королев Александр Сергеевич.

4. Патент № 2392253 С1 Российская Федерация, МПК С04В 38/10. Смесь для пенобетона: № 2009121416/03 : заявл. 04.06.2009 : опубл. 20.06.2010 / **А.С. Королев**, Э.Ш. Хакимова, П.С. Олюнин [и др.]; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южно-Уральский государственный университет".

5. Патент № 2522588 С2 Российская Федерация, МПК С04В 18/12, С04В 28/04. Быстродействующая бетонная смесь для ремонта строительных конструкций : № 2012144151/03 : заявл. 16.10.2012 : опубл. 20.07.2014 / Ф.А. Зырянов, **А.С. Королев**; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Южно-Уральский государственный университет" (национальный исследовательский университет) (ФГБОУ ВПО "ЮУрГУ" (НИУ)).

6. Патент на полезную модель № 215849 У1 Российская Федерация, МПК Е04В 1/10. Трехслойный изгибаемый элемент: № 2022128522 : заявл. 03.11.2022 : опубл. 29.12.2022 / М.В. Мишнеv, В.М. Асташкин, ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южно-Уральский государственный университет (ФГБОУ ВПО "ЮУрГУ" (НИУ)).

АННОТАЦИЯ ДИССЕРТАЦИИ

Королев Александр Сергеевич

«Прогнозирование эксплуатационных свойств композитных строительных материалов с применением микроструктурных моделей»

Прогнозирование эксплуатационных свойств композитных строительных материалов является актуальной задачей, определяющей развитие строительного материаловедения. Особенно актуально решение, обеспечивающее комплексное прогнозирование механических, деформационных и массопереносных свойств композитов. Применение структурных моделей наиболее эффективно в решении этой задачи поскольку обеспечивает прогнозирование свойств по разработанным моделям и конструирование структуры материала с заданными свойствами с определением оптимального состава композитного материала.

В работе предложен метод построения и на его основе разработана последовательность структурных моделей, позволяющая на примере цементных и полимерных композитов, прогнозировать механические, деформационные и массопереносные свойства. Развитие предложенного метода позволило разработать принципы построения конечно-элементных моделей структуры композитов, определяющих напряженно-деформированное состояние материала в зависимости от нагрузки и температуры (для стеклопластиков), что является важным в проектировании строительных конструкций с применением автоматизированных методов.

Научная новизна работы включает: метод построения микроструктурных моделей строительных композитов; способ включения зоны контакта в микроструктурные и конечно-элементные модели; новые рецептурные зависимости модуля упругости, водонепроницаемости и прочности цементных композитов; температурные зависимости модуля упругости и деформаций полимерных композитов; принцип дополнительной термообработки полимерных композитов. Практическая значимость заключается в обеспечении возможности конструирования структуры строительных композитов с помощью микроструктурного и конечно-элементного моделирования, а также в дополнительных возможностях оптимизации состава, улучшения свойств материалов, и проектирования конструкций на их основе с применением полученных рецептурных и температурных зависимостей.

DISSERTATION ABSTRACT

Alexander Sergeevich Korolev

«Prognosing the exploiting properties of composite building materials using the micro-structural models»

Prognosing the exploiting properties of composite building materials is an urgent task that determines the development of building materials science. A solution that provides comprehensive prognosis of the mechanical, deformation, and insulation properties of composites is particularly relevant. The use of structural models is most effective in solving this problem, since it initially provides prediction of properties based on the developed models, and subsequently allows to design the structure of a material with specified properties and determine the optimal composition of the composite material in accordance with the parameters of the structure.

The paper proposes a construction method and develops a system of structural models based on it, which makes it possible to predict mechanical, deformation and waterproofing properties using the example of cement and polymer composites. The development of the proposed method made it possible to develop principles for constructing finite element models of the composite structure that accurately determine the stress-strain state of the material depending on load and temperature (for fiberglass), which is important in the design of building structures using automated methods.

The scientific novelty of the work includes: the method of constructing micro-structural models of building composites; the method of including the contact zone in microstructural and finite element models; new formulation dependences of the modulus of elasticity, water resistance and strength of cement composites; temperature dependences of the modulus of elasticity and deformations of polymer composites; the principle of additional heat treatment of polymer composites. The practical significance lies primarily in providing the possibility of constructing the structure of building composites using micro-structural and finite element modeling, as well as additional possibilities for optimizing the composition and improving the properties of materials, and designing structures based on them using the obtained formulation and temperature dependencies.