

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПЛЕСНЕВЫХ ГРИБОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТРУКТУРЫ ИСХОДНОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Афанасьева Е.А., Долгова Е.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С.

*ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных
материалов» ГНЦ РФ, г. Москва, Россия*

АННОТАЦИЯ

Исследована реакционная активность смесей на основе эпоксидных смол бисфенола А и тетраглицидилового эфира диаминодифенилметана с отвердителем аминного типа. Определено время гелеобразования смесей. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены параметры реакции отверждения образцов эпоксидных композиций. Основываясь на результатах экспериментальных исследований кинетики отверждения, полученных с использованием термоаналитического метода, при помощи математического моделирования подобран температурно-временной режим отверждения образцов, который был рекомендован для получения полимерных матриц с прогнозируемо высокой степенью конверсии реакционноспособных групп. В качестве модельного образца для подбора режима была выбрана смесь эпоксидного олигомера диглицидилового эфира бисфенола А (смола марки ЭД-22) с аминным отвердителем. Показано, что при использовании предложенного режима степень отверждения эпоксидных матриц всех исследуемых образцов превышает 90%, что позволяет говорить о высокой полноте протекания реакции. Изучена грибостойкость эпоксидных полимеров. Методом оптической микроскопии проведены микроструктурные исследования образцов. На поверхности образцов всех эпоксидных матриц, подвергшихся воздействию микромицетов, обнаружены четко выраженные повреждения, что связано с частотой сшивки полимерных цепей, которая напрямую зависит от величины эпоксидного числа исходной смолы. Для оценки изменения характеристик полимеров после микробиологических испытаний были исследованы физико-механических и термических свойства отвержденных эпоксидных матриц. Проведен анализ их теплостойкости и прочности при статическом изгибе после воздействия микромицетов. Выявлена зависимость изменения свойств эпоксидных полимеров после испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов от частоты сшивки полимерных матриц.

Ключевые слова: эпоксидные смолы; биодеструкция; плесневые грибы; микромицеты; грибостойкость

CHANGE OF EPOXY POLYMER PROPERTIES AFTER MOLD FUNGI INFLUENCE DEPENDING ON INITIAL EPOXY RESIN STRUCTURE

Afanasyeva E.A., Dolgova E.V., Krivushina A.A., Goryashnik Yu.S.

*FSUE «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation
Materials» SSC RF, Moscow, Russia*

ABSTRACT

The reaction activity of mixtures based on epoxy resins of bisphenol A as well as 4,4'-methylenedianiline tetraglycidyl ether with an amine hardener were studied. The gelation of the mixtures was determined. The curing reaction parameters of epoxy compositions are determined by differential scanning calorimetry. The temperature-time regime of specimen curing was selected by means of mathematical modeling implementing and the experimental data studying of the curing kinetics obtained the thermoanalytical method. Given regime was recommended for polymer matrices with a predictable high degree of reactive groups conversion obtaining. A mixture of bisphenol A diglycidyl ether epoxy oligomer (ED-22 brand resin) with an amine hardener was chosen as a model sample for mode selecting. When using the proposed mode, the degree of curing of epoxy matrices of all samples under study exceeded 90%. A high completeness of the reaction was suggested. The fungal resistance of epoxy polymers has been studied. Microstructural studies of the samples were performed by means of optical microscopy. The predicted damage of the samples surfaces of all epoxy matrices exposed to micromycetes was found. It could be associated with the frequency of polymer chains cross-linking, which directly depends on the value of the initial resin epoxy number. To assess the change in the characteristics of polymers after microbiological tests, the mechanical and thermal properties of the cured epoxy matrices were carried out. The research of heat resistance and static bending strength of samples after exposure to micromycetes was performed. The dependence of the change in the properties of epoxy polymers after tests for resistance to mold fungi on the frequency of cross-linking of polymer matrices was revealed.

Keywords: epoxy resins; biodegradation; mold fungi; micromycetes; fungus resistance

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом наблюдается устойчивое увеличение объема производства полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1-3]. Это связано с широким кругом их применения в ветроэнергетике, строительной индустрии и автомобилестроении, а также увеличением объемов потребления ПКМ авиационной, космической и судостроительной отраслями промышленности [4-6]. Надежность и долговечность изделий из ПКМ подтверждается всесторонними испытаниями, однако, многолетние исследования показали, что изменение свойств материалов под воздействием различных факторов окружающей среды, в том числе микроорганизмов-деструкторов, оказывает на эксплуатацию ПКМ более существенное влияние, нежели механический износ [7]. При этом для поддержания высокого уровня эксплуатационных характеристик полимерных материалов необходимо понимать механизмы процесса их старения [7-9].

Не последним фактором, влияющим на долговечность ПКМ, является биоповреждение, вызываемое воздействием на материалы микроорганизмов-деструкторов [10]. Наиболее сильное воздействие микроорганизмы-деструкторы оказывают в тропическом климате [11,12], что объясняется благоприятными условиями для их развития при повышенной влажности и температуре, однако, в последнее время учеными отмечается рост разнообразия микроорганизмов, вызывающих биodeградацию и в умеренном климате. При этом наблюдается возрастание их агрессивности [13].

Одним из широко востребованных видов ПКМ в настоящее время являются материалы на основе эпоксидных полимеров [14,15]. Ранее они считались достаточно стойкими к биоповреждению, однако, более детальные исследования показали, что эпоксидные полимеры способны стать субстратом для жизнедеятельности микродеструкторов [16], таких как бактерии и плесневые

грибы (микровицеты). В частности, считается, что ущерб, вызванный жизнедеятельностью последних, оказывает критическое влияние при разрушении промышленных материалов, поскольку помимо того, что богатый ферментативный аппарат микровицетов делает источником их питания практически любое углеродосодержащее соединение, плесневые грибы способны выживать в экстремальных условиях [17,18]. Микровицеты были обнаружены на поверхности эпоксидных облицовочных материалов [19], на антикоррозионных полимерных покрытиях, предметах искусства, полностью или частично созданных из эпоксидных смол [20]. Но, с другой стороны, известно, что не содержащие влагу эпоксидные полимеры достаточно устойчивы к росту плесневых грибов. Поэтому главной проблемой эпоксидных ПКМ оказалась их способность поглощать влагу [7], наличие которой способствует развитию микровицетов-деструкторов.

Несмотря на широкое распространение эпоксидных материалов, об интенсивности и механизмах биоповреждения полимерных эпоксидов известно немного. Публикации на данную тему носят описательный характер и не раскрывают связи между химической структурой полиэпоксидной матрицы и интенсивностью деструктивного воздействия микровицетов. В связи с этим целью работы является исследование изменения свойств эпоксидных полимеров после воздействия плесневых грибов в зависимости от структуры исходной эпоксидной смолы.

В настоящей работе будут выполнены микробиологические испытания отвержденных полимерных матриц на основе эпоксидных смол различного химического строения, и проведен сравнительный анализ влияния микровицетов на физико-химические и физико-механические свойства исследуемых полимеров.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.1. Характеристики исходных веществ.

В работе использовались смолы эпоксидно-диановые марок ЭД-8 и ЭД-22, ГОСТ 10587-84, ЗАО «ХИМЭКС Лимитед»; смола эпоксидная хлоросодержащая марки ЭХД, ТУ 2225-607-11131395-2003, ЗАО «ХИМЭКС Лимитед»; смола эпоксидная аминсодержащая марки ЭМДА, ТУ 2225-037-33452160-2015, ООО Предприятие «ДОРОС». В качестве отвердителя аминного типа был использован 4,4'-метиленис(2-изопропил-6-метиланилин) (Lonzacure M-MIPA), 99%, CAS 16298-38-7, «Lonza». Все реагенты использовали без дополнительной очистки.

1.2. Методы исследования.

Определение эпоксидного числа в эпоксидных смолах проводили по ГОСТ 12497 методом обратного титрования. Исследование времени гелеобразования выполняли на полимеризационной плитке при температуре 100°C. Испытания методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили согласно ГОСТ 56755 на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix в атмосфере азота (100 мл/мин) с использованием перфорированных алюминиевых тиглей, калибровка (In, Sn, Bi, Zn, CsCl), скорость нагрева образца – 10 К·мин⁻¹, интервал температур от 25 до 300°C. Кинетические расчеты проводили с использованием программного обеспечения (ПО) «Netzsch Thermokinetics 3.1» со скоростями нагрева образцов 5, 10 и 20 К·мин⁻¹. Степень

отверждения образцов рассчитывалась согласно ГОСТ Р 57687. Определение прочности при статическом изгибе отвержденных образцов эпоксидных смол проводили по ГОСТ 4648 на испытательной машине Zwick Z-005 при 20°C. Стойкость к воздействию плесневых грибов определяли по ГОСТ 9.049, метод 3. Чашки Петри с образцами выдерживали в закрытых эксикаторах при температуре $(29 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха более 90% в течение 14 дней для микроструктурного анализа и 3 месяца для определения прочности при статическом изгибе. Для испытаний грибостойкости согласно ГОСТ 9.049 были использованы следующие виды грибов: *Aspergillus niger van Tieghem*, *Aspergillus terreus* Thom., *Aspergillus oryzae* (Ahlburg) Cohn., *Chaetomium globosum* Kunze, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom., *Penicillium chrysogenum* Thom., *Penicillium cyclopium* Westling, *Trichoderma viride* Pers. ex Fr. Грибостойкость оценивали визуально в соответствии с шестибальной шкалой по ГОСТ 9.048. Параллельно испытаниям согласно ГОСТ 9.048 проводился контроль жизнеспособности спор грибов. Микроструктурные исследования образцов выполняли на оптическом микроскопе Olympus BX-51M методом световой микроскопии, для проведения исследований образцы очищали от мицелия плесневых грибов промывкой в ацетоне с последующей сушкой при 50°C до постоянной массы.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для выполнения сравнительного анализа грибостойкости эпоксидных полимеров интерес представлял сопоставление свойств образцов отвержденных эпоксидных смол, минимально различающихся по химической структуре. Так, сравнение композиций на основе эпоксидных смол диглицидилового эфира бисфенола А (смолы ЭД-22 и ЭД-8) позволит определить зависимость интенсивности биоразрушения от количества эпоксидных групп в исходной смоле. Изучение свойств образцов на основе эпоксидов тетраглицидилового эфира диаминодифенилметана (смолы ЭМДА и ЭХД) выявит влияние на грибостойкость наличия в структуре полимерной матрицы ковалентно связанного атома хлора, присутствие которого может придавать материалам стойкость к воздействию плесневых грибов [21].

Были изготовлены композиции на основе выбранных эпоксидных смол, совмещенных с отвердителем аминного типа – Lonzacure M-MIPA. Применение данного отвердителя обосновано возможностью получения с его использованием теплостойких эпоксидных материалов [22]. Расчет соотношения компонентов смесей проводился согласно общеизвестной формуле [23] с учетом молекулярной массы отвердителя. Массовый состав смесей указан в таблице 1.

Таблица 1.

Состав и время гелеобразования образцов эпоксидных композиций.

Образец №	Марка эпоксидной смолы	Эпоксидное число, %	Масса эпоксидной смолы, г	Масса отвердителя, г	Время гелеобразования, мин
1	ЭД-22	23.4	100	41.94	43
2	ЭД-8	9.6		17.10	19
3	ЭМДА	37.0		66.26	69
4	ЭХД	27.1		49.08	51

Поскольку химическая реакция отверждения определяет морфологию полимерной матрицы, полнота протекания реакции между глицидиловыми группами эпоксидных смол и первичным амином может оказывать влияние на биостойкость полимерных эпоксидов. В связи с этим интерес представлял сравнительный анализ свойств образцов полимерных матриц с известной степенью отверждения. Подбор режима отверждения для исследуемых смесей возможно было осуществить, исследуя их реакционную активность, а также определив кинетические параметры реакции взаимодействия реакционноспособных групп [24,25].

Одним из методов исследования реакционной активности термореактивных композиций является определение времени их гелеобразования, которое характеризует переход термореактивной смеси из вязко-текучего в вязко-эластическое состояние в результате возникновения пространственной структурной сетки гель-фракции. Согласно общепринятым рекомендациям производителя при применении отвердителя Lonzacure M-MIPA для эпоксидных смесей данный показатель определяли при 100°C (табл.1). Ряд активности эпоксидных композиций в зависимости от выбранных исходных эпоксидных смол выглядит следующим образом: ЭД-8 > ЭД-22 > ЭХД > ЭМДА. Более низкая реакционная активность азотсодержащих эпоксидных смол по сравнению с эпоксидно-диановыми объясняется наличием гидроксильных групп в структуре последних, способных вступать в реакцию с глицидиловыми группами [23], тем самым ускоряя процесс образования разветвленных пространственных связей. Смола ЭД-8 является наиболее активным соединением в представленном ряду, поскольку характеризуется большей молекулярной массой по сравнению с ЭД-20 и, как следствие, содержит в своей структуре большее количество гидроксидов.

С учетом того, что отверждение эпоксидов аминами является экзотермическим процессом, термическое поведение исследуемых смесей было исследовано методом ДСК [24]. Параметры экзотермической реакции отверждения, полученные из ДСК-кривых, представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Параметры реакции отверждения образцов эпоксидных композиций.

Образец №	Экстраполированная температура начала реакции отверждения, °С	Температура пика реакции отверждения, °С	Тепловой эффект реакции, $\Delta H_{неотв}$, Дж·г ⁻¹
1	186	228	342
2	111	191	214
3	214	240	438
4	195	241	313

Судя по значению температуры начала реакции отверждения (табл.2), наиболее активно реакция протекает в образце на основе смолы ЭД-8, в то время как образец на основе ЭМДА проявляет наименьшую активность в ряду исследуемых композиций, что соответствует ряду активностей смол, определенному по времени гелеобразования.

Для проведения сравнительного анализа свойств эпоксидных полимерных матриц необходимо было подобрать режим отверждения для исходных эпоксидных композиций, позволяющий получать полимерные матрицы с высокой степенью отверждения. Исходя из того, что образец на основе эпоксидно-

диановой смолы ЭД-22 показывает средние значения температурных параметров реакции отверждения среди всех изученных композиций (табл. 2), данный образец был выбран модельным для подбора единого режима отверждения. Так, эмпирическим путем был предложен температурно-временной режим отверждения:

- нагрев до температуры $(140 \pm 2)^\circ\text{C}$ со скоростью $5^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$;
- выдержка при температуре $(140 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 2 ч;
- нагрев до температуры $(180 \pm 2)^\circ\text{C}$ со скоростью $5^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$;
- выдержка при температуре $(180 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 2 ч;
- охлаждение до температуры от 20°C до 25°C .

Данный эмпирический режим возможно уточнить, используя методы термического анализа, например, ДСК, и математического моделирования [24-26]. Кинетические расчеты по результатам ДСК-измерений основаны на предположении, что скорость реакции пропорциональна скорости изменения теплового потока [25]. При этом отверждение большинства термореактивных полимеров достаточно хорошо описывается моделью автокаталитической реакции, в частности, отверждение эпоксидных смол аминными отвердителями [26]. Уточнение осуществилось с использованием результатов экспериментальных исследований кинетики отверждения модельного образца №1, с учетом того, что реакция взаимодействия эпоксидов с аминами является реакцией первого порядка. Экспериментальные исследования были выполнены методом ДСК при нагреве образца со скоростями 5, 10 и 20 К/мин. С использованием ПО «Netzsch Thermokinetics 3.1» были спрогнозированы кривые процесса отверждения. Удовлетворительная сходимость спрогнозированных результатов (рис.1, прерывистые линии) с экспериментальными данными (рис.1, сплошные кривые) подтвердила адекватность выбранной модели реакции и позволила получить кинетические параметры реакции для моделирования процесса отверждения образца.

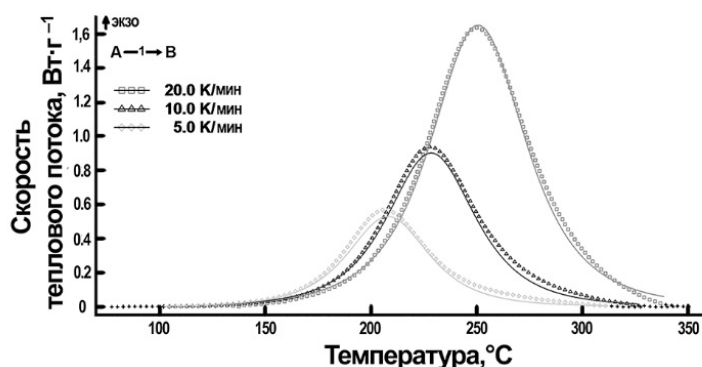


Рис.1. ДСК кривые не отвержденного образца №1, снятые при трех скоростях нагрева. Сплошные линии – экспериментальные кривые ДСК, прерывистые линии – кривые, спрогнозированные при помощи ПО.

На рис.2 представлено графическое изображение математической модели режима отверждения образца №1. Согласно математической модели процесс отверждения идет с достаточно плавным расходом исходного компонента (кривая 1) и получением конечного продукта (кривая 2). Ступенчатый нагрев образца по предложенному эмпирическому режиму отображен на рисунке линией 3. Поскольку количество исходного компонента к моменту завершения

процесса отверждения, согласно математической модели, стремится к нулю, данный режим позволит достигнуть высокой степени конверсии в отвержденном образце. Таким образом, при помощи математического моделирования процесса отверждения показано, что выбранный режим отверждения подходит для получения полимерных матриц с высокой степенью конверсии реакционноспособных групп.

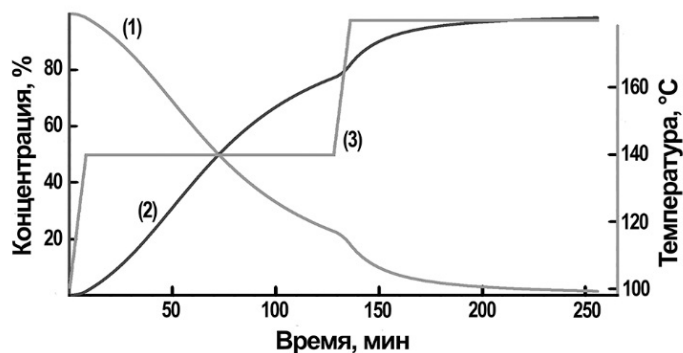


Рис.2. Графическое изображение результата математического моделирования выбранного режима отверждения образца №1.

Образцы всех эпоксидных композиций были отверждены по предложенному выше температурному режиму. Методом ДСК был определен остаточный тепловой эффект реакции ($\Delta H_{\text{отв}}$), наблюдающийся у отвержденных образцов (табл.3), после чего была рассчитана степень их отверждения. Видно, что при использовании предложенного режима степень отверждения эпоксидных матриц всех исследуемых образцов превышает 90%, что позволяет говорить о высокой полноте протекания реакции.

Таблица 3.

Остаточный тепловой эффект реакции и степень отверждения образцов.

Образец №	$\Delta H_{\text{отв}}$, Дж·г ⁻¹	Степень отверждения, %
1	9	97
2	7	97
3	38	91
4	6	98

Таким образом, на основе эпоксидных смол различного химического строения были получены отвержденные полимерные матрицы, различающиеся величиной степени отверждения. Опираясь на полученные данные, будет возможно определить взаимосвязь влияния результатов микробиологических испытаний на сохранение свойств полимерных матриц.

Образцы подвергались микробиологическим испытаниям под воздействием культур микромицетов, часто встречающихся на полимерных материалах и их компонентах. Уже по истечению 14 суток при осмотре образцов невооруженным глазом отчетливо наблюдался рост грибов, покрывающих более 25% испытываемой поверхности, что согласно шестибальной шкале ГОСТ 9.048 оценивается в 5 баллов и говорит об отсутствии у эпоксидных полимеров фунгицидных свойств.

Микрофотографии поверхности отвержденных эпоксидных полимеров до и после микробиологических испытаний представлены на рис.3. Видно,

что после удаления мицелия микромицетов с поверхности образцов наблюдается четко выраженное повреждение всех рассматриваемых эпоксидных матриц, причем структура и характер распространения микроповреждений отличается. Так, при сравнении полимерных матриц на основе эпоксидно-диановых смол (рис.3, опыты 1 и 2) на поверхности образца отвержденной смолы ЭД-8 наблюдается более четко выраженное повреждение. При сравнении образцов на смолах ЭМДА и ЭХД (рис.3, опыты 3 и 4, соответственно) видно, что образец на основе последней более подвержен воздействию микромицетов.

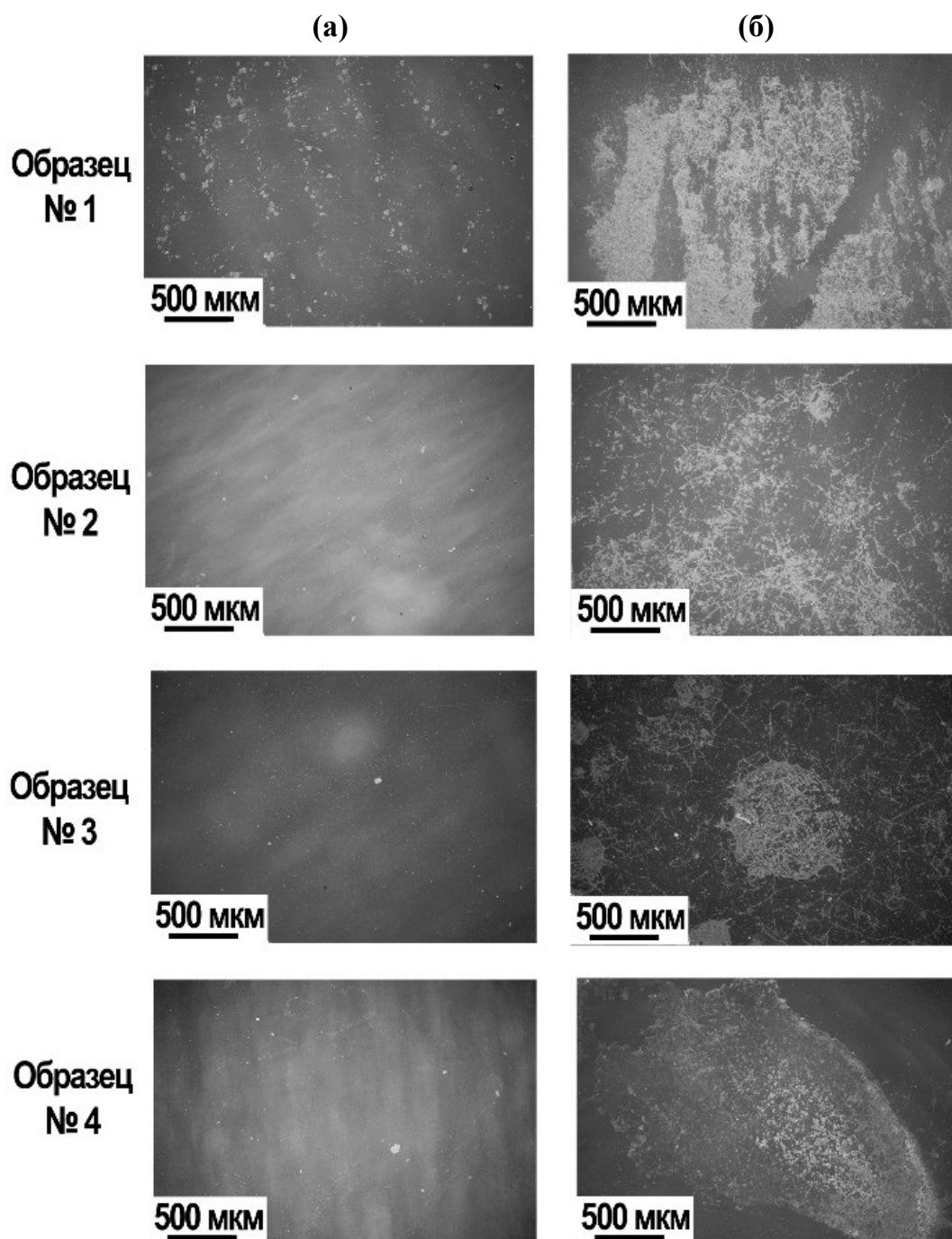


Рис.3. Микроструктура поверхности отвержденных эпоксидных смол до (а) и после (б) микробиологических испытаний, $\times 50$.

Полученные наблюдения можно объяснить влиянием на грибостойкость полимерных матриц частоты их сшивки, которая напрямую зависит от величины эпоксидного числа исходной смолы. Следует отметить при этом, что степень повреждения исследуемых полимерных матриц от степени их отверждения не зависела.

Для оценки деструктирующего воздействия микробиологических испытаний на отвержденные эпоксидные матрицы были выполнены исследования их физико-механические и термические свойства. По изменению таких характеристик полимерной матрицы, как изгибающее напряжение при разрушении и температура стеклования (T_g), возможно судить о степени нарушения густосетчатой структуры полимеров. При этом интерес представляет сопоставление свойств образцов, минимально различающихся по химической структуре.

Величина изгибающего напряжения при разрушении зависит от молекулярной структуры полимера, поэтому результаты испытаний на статический изгиб позволят сделать вывод о возможном влиянии жизнедеятельности плесневых грибов в совокупности с влажностью питательной среды на отвержденные образцы относительно структурного строения их исходных смол через сравнение соответствующих пар образцов.

При сравнении образцов №1 и №2 (табл.4) видно, что при близких исходных значениях изгибающего напряжения более значимое уменьшение данной величины наблюдается у отвержденной композиции на основе смолы ЭД-8. Известно, что от плотности и частоты сшивки эпоксидных полимеров зависят прочность, теплостойкость полимерных матриц, а также можно заключить и устойчивость к агрессивным средам [27]. Поскольку при проведении микробиологических испытаний материалы находятся под воздействием повышенной влажности и агрессивных метаболитов (веществ, выделяемых плесневыми грибами), следовательно, наиболее подвержены биодеструкции сетчатые полимеры с меньшей частотой сшивки. Частота сшивки напрямую зависит от количества глицидиловых групп в исходной смоле (табл.1), это, вероятно, и является причиной низкой стойкости образца на основе ЭД-8 к воздействию микромицетов-деструкторов, сохранение значения изгибающего напряжения которого составило всего 49 %.

Таблица 4.

Прочность при статическом изгибе отвержденных образцов эпоксидных полимерных матриц до и после испытаний на грибостойкость в течение трех месяцев.

Образец №	1	2	3	4
Изгибающее напряжение при разрушении, $\sigma_{\text{в}}^0$, МПа	99	100	110	109
Изгибающее напряжение при разрушении после воздействия плесневых грибов, $\sigma_{\text{в}}^1$, МПа	72	49	80	64
Сохранение изгибающего напряжения при разрушении $\Delta\sigma_{\text{в}}$, %	73	49	73	59

Данный вывод подтверждается и при сопоставлении величины изгибающего напряжения образцов отвержденных полимерных матриц на основе смол ЭМДА

и ЭХД. Сохранение изгибающего напряжения при разрушении после микробиологических испытаний в случае образца на основе ЭХД составило всего 59%, несмотря на тот факт, образец №4 на основе ЭХД является более отвержденным (степень отверждения 98%), по сравнению с образцом на основе ЭМДА (степень отверждения 91%).

Исходя из полученных результатов, достаточно сложно сделать однозначный вывод о влиянии присутствия ковалентно связанных атомов хлора в структуре полимерной матрицы эпоксидных смол на стойкость к микробиологическим испытаниям. Стоит учитывать также возможное влияние на физико-механические свойства полимерных матриц пластифицирующего действия влаги суспензии грибов, нанесенной на образцы для проведения микробиологических испытаний [28].

Для подтверждения представленных выше выводов методом ДСК (табл.5) была определена T_g эпоксидных полимеров, определяющая верхний температурный предел надежной эксплуатации изделий [26,29].

Таблица 5.
Температура стеклования отвержденных образцов эпоксидных полимерных матриц до и после микробиологических испытаний.

Образец №	1	2	3	4
T_g исходных образцов, °С	175	127	213	210
T_g образцов после микробиологических испытаний, °С	166	110	187	177

Видно, что наиболее теплостойкими из исследуемых являются полимерные матрицы на основе ЭМДА и ЭХД, что объясняется наличием в их структуре большего числа эпоксидных групп в ряду исследуемых смол и, как следствие, образованием более часто сшитой полимерной сетки. При этом зависимости сохранения T_g после микробиологических испытаний от степени отверждения в случае данных двух полимеров не наблюдается. Так, несмотря на степень отверждения, равную 91%, более теплостойким по результатам испытаний оказался полимер на основе ЭМДА. При сравнении полимеров на основе эпоксидно-диановых смол наиболее теплостойким оказался образец на основе смолы ЭД-22, при этом уменьшение T_g которого после микробиологических испытаний составило всего 5% от исходного значения.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что ключевым фактором для сохранения теплостойкости эпоксидных полимеров при воздействии плесневых грибов является частота сшивки их полимерной структуры, которая в свою очередь напрямую зависит от эпоксидного числа исходной смолы. Уменьшение T_g образцов после микробиологических испытаний объясняется как уменьшением степени сшивания сетчатой структуры эпоксидной матрицы за счет комплексного воздействия метаболитов плесневых грибов – биологической деструкции, так и межструктурной пластификацией полимерной матрицы в результате воздействия влаги [30,31]. Сохранение величины T_g более 80% после микробиологических испытаний говорит о высокой стойкости к биодеструкции всех исследуемых эпоксидных полимеров.

ВЫВОДЫ

При сравнении полимеров, полученных отверждением эпоксидных смол на основе бисфенола А (смолы марок ЭД-8 и ЭД-22) и тетраглицидилового эфира диаминодифенилметана (смолы марок ЭХД и ЭМДА), подвергшихся воздействию микромицетов в течение трех месяцев, наблюдалось ухудшение их свойств, причем степень деградации полимерных матриц зависела от структуры исходных эпоксидов. Показано, что ни один из полученных полимеров не обладает фунгицидными свойствами. Методом световой микроскопии было обнаружено растрескивание поверхности образцов всех эпоксидных матриц. Сохранение прочности при статическом изгибе после микробиологических испытаний образцов полимеров на основе смол ЭД-20 и ЭМДА составило 70%, в то время как для полимеров на основе ЭД-8 и ЭХД наблюдалось существенное уменьшение данной величины. При этом теплостойкость всех полимеров остается на высоком уровне – сохранение температуры стеклования образцов составило не менее 80%, что позволяет говорить о незначительной пластификации полимерных матриц в результате жизнедеятельности микромицетов. Несмотря на наименьшую степень отверждения в ряду исследуемых образцов, наиболее теплостойким по результатам испытаний оказался полимер смолы ЭМДА. Полученные результаты позволили сделать вывод, что ключевым фактором для сохранения теплостойкости и прочности при статическом изгибе рассматриваемых эпоксидных полимеров при воздействии плесневых грибов является частота сшивки их полимерной структуры, которая в свою очередь напрямую зависит от эпоксидного числа исходной смолы. Уменьшение температуры стеклования образцов после микробиологических испытаний объясняется как уменьшением степени сшивания сетчатой структуры эпоксидной матрицы за счет комплексного воздействия метаболитов плесневых грибов – биологической деструкции, так и межструктурной пластификацией полимерной матрицы в результате воздействия влаги.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают особую благодарность к.х.н. Хаскову Максиму Александровичу, Куршеву Евгению Васильевичу и Лонскому Станиславу Леонардовичу за оказанную помощь при проведении данных исследований и написании настоящей статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Раскутин А.Е. *Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии.* – 2017. – №5. – С.344-348.
2. Павлюк Б.Ф. *Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии.* – 2017. – №5. – С.388-392.
3. Раскутин А.Е. *Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии.* – 2017. – №5. – С.349-367.
4. Дасковский М.И., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. *Систематизация базисных факторов, препятствующих внедрению полимерных композиционных*

- материалов в России (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2016. – №5. – Ст.06.
5. Каблов Е.Н. *Тенденции и ориентиры инновационного развития России: Сборник информационных материалов. 3-е изд.* – М.: ВИАМ, 2015. – С.530-538.
 6. Kablov E.N. *Materials and chemical technologies for aircraft engineering* // Herald of the Russian Academy of Sciences. – 2012. – Vol.82. – No.3. – Pp.158-167.
 7. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С. *Диагностика начальной стадии климатического старения ПКМ по изменению коэффициента диффузии влаги* // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2014. – №7. – Ст.09.
 8. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенко Д.В. *Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 4. Натурные климатические испытания полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы* // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2016. – №6. – Ст.11.
 9. Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е. *Горение, деструкция и стабилизация полимеров.* – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – С.73-125.
 10. Кривушина А.А., Горяшник Ю.С. *Способы защиты материалов и изделий от микробиологического поражения* // *Авиационные материалы и технологии.* – 2017. – №2. – С.80-86.
 11. Каблов Е.Н. *Тенденции и ориентиры инновационного развития России: Сборник информационных материалов. 3-е изд.* – М.: ВИАМ, 2015. – С. 420-423.
 12. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Яковенко Т.В. *Испытания на микробиологическую стойкость в условиях теплого и влажного климата* // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2013. – №7. – Ст.06.
 13. Токач Ю.Е., Рубанов Ю.К., Василенко М.И., Гончарова Е.Н. *К решению вопроса о создании строительных композиционных материалов с высокой активной защитой от микробиологического воздействия* / Симпозиум 115/18. *Фундаментальные и прикладные аспекты современности.* SWorld: науч. междунар. период. журн. – 2015. <http://www.sworld.com.ua/simpoz4/131.pdf>.
 14. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. *Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов* // *Полимерные материалы и технологии.* – 2016. – Т.2. – №2. – С.37-42.
 15. Давлетшина И.Р., Шайдуллина А.А. *Перспективы рынка эпоксидных композиций* // *Вектор экономики.* – 2018. – №4(22).
 16. Cappitelli F., Principi P., Pedrazzani R., Toniolo L., Sorlini C. *Bacterial and fungal deterioration of the Milan Cathedral marble treated with protective synthetic resins* // *Science of the Total Environment.* – 2007. – Vol.385. – Pp.172-181.
 17. Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Заиков Г.Е., Стоянов О.В. *Биодеструкция и биоповреждения. Кто за это в ответе?* // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2012. – Т.15. – №8. – С.222-233.
 18. Лугаускас А.Ю., Микульскене А.И., Шляужене Д.Ю. *Каталог микромицетов – биодеструкторов полимерных материалов.* – М.: Наука, 1987. – С.14-28.

19. Gu J.-D. *Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances* // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2003. – Vol.52. – Pp.69-91.
20. Pangallo D., Bučková M., Kraková L., Puškárová A., Šaková N., Grivalský T., Chovanová K., Zemánková M. *Biodeterioration of epoxy resin: a microbial survey through culture-independent and culture-dependent approaches* // Environmental Microbiology. – 2015. – Vol.17. – Pp.462-479.
21. McDonnell G., Russell A.D. *Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance* // Clinical Microbiology Reviews. – 1999. – Vol.12. – No.1. – Pp.147-179.
22. Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Панина Н.Н., Ткачук А.И., Терехов И.В. *Использование ароматических аминных отвердителей для создания эпоксидных связующих для ПКМ конструкционного назначения* // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2016. – №6. – Ст.04.
23. Тростянская Е.Б., Михайлин Ю.А., Кулик С.Г., Степанова М.И. *Связующие на основе эпоксидных смол: учебное пособие*. – М.: МАТИ, 1990. – С.5-12.
24. Антюфеева Н.В., Алексахин В.М., Столянков Ю.В. *Современное методическое обеспечение термоаналитических исследований полимерных композитов и препрегов* // Композиты и наноструктуры. – 2014. – Т.6. – №3(23). – С.176-184.
25. Khaskov M.A. *Extension of the time-temperature-transformation diagram taking into account thermal properties of components for optimizing the curing of polymer matrix composites* // Russ. J. Appl. Chem. – 2016. – Vol.89. – No.4. – Pp.622-630.
26. Khaskov M.A. *The using of thermal analysis methods for the construction of isothermal transformation diagrams of thermosets* // Polymer Science, Series B. – 2017. – Vol.59. – Pp.51-61.
27. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. *Сетчатые полимеры – синтез, структура и свойства*. – М.: Наука, 1979. – С.228-235.
28. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р. *Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 1. Исследование влияния сорбированной влаги на эпоксидную матрицу и углепластик на ее основе* // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2015. – №12. – Ст.86.
29. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. *Методы исследования структуры и свойств полимеров*. – Казань: КГТУ, 2002. – С.370-386.
30. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В. *Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ* // Авиационные материалы и технологии. – 2011. – №4. – С.41-45.
31. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. *Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения* // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №5. – С.412-423.

REFERENCES

1. Raskutin A.E. *Strategiya razvitiya polimernykh kompozitsionnykh materialov [Development strategy of polymer composite materials]*. Aviatsonnyye materialy i tekhnologii, 2017, No.5, Pp.344-348.

2. Pavluk B.F. *Osnovnye napravleniya v oblasti razrabotki polimernykh funktsional'nykh materialov [The main directions of polymer functional materials development]*. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*, 2017, No.S, Pp.388-392.
3. Raskutin A.E. *Rossijskie polimernye kompozitsionnye materialy novogo pokoleniya, ikh osvoenie i vnedrenie v perspektivnykh razrabatyvaemykh konstruktivnykh [New generation of russian PCM, their development and implementation in promising developed structures]*. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*, 2017, No.S, Pp.349-367.
4. Daskovskii M.I., Doriomedov M.S., Skripachev S.U. *Sistematizatsiya bazisnykh faktorov, prepyatstvuyushhikh vnedreniyu polimernykh kompozitsionnykh materialov v Rossii (obzor) [Systematization of the basic factors hindering the polymer composite materials introduction in Russia (review)]*. *Trudy VIAM, ehlektronnyj nauchno-tekhnicheskij zhurnal*, 2016, Iss.5, No.06.
5. Kablov E.N. *Tendentsii i orientiry innovatsionnogo razvitiya Rossii: Sbornik informatsionnykh materialov. 3-e izdanie [Tendencies and reference points of innovative development of Russia]*. Moskva, VIAM, 2015, Pp.530-538.
6. Kablov E.N. *Materials and chemical technologies for aircraft engineering*. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2012, Vol.82, No.3, Pp.158-167.
7. Panin S.V., Startzev O.V., Krotov A.S. *Diagnostika nachal'noj stadii klimaticheskogo stareniya PKM po izmeneniyu koehffitsienta diffuzii vlagi [Diagnostics of the initial stage of climatic aging of polymer composite materials by changing the moisture diffusion coefficient]*. *Trudy VIAM, ehlektronnyj nauchno-tekhnicheskij zhurnal*, 2014, Iss.7, No.09.
8. Nikolaev E.V., Barbot'ko S.L., Andreeva N.P., Pavlov M.R., Grashhenkov D.V. *Kompleksnoe issledovanie vozdeystviya klimaticheskikh i ehkspluatatsionnykh faktorov na novoe pokolenie ehpkosidnogo svyazuyushhego i polimernykh kompozitsionnykh materialov na ego osnove. Chast' 4. Naturnye klimaticheskie ispytaniya polimernykh kompozitsionnykh materialov na osnove ehpkosidnoj matritsy [A comprehensive study of climatic and operational factors impact at a new generation of epoxy binder and polymer composite materials based on that. Part 4. Full-scale climatic tests of polymer composite materials based on an epoxy matrix]*. *Trudy VIAM, ehlektronnyj nauchno-tekhnicheskij zhurnal*, 2016, Iss.6, No.11.
9. Semenov S.A., Gumargalieva K.Z., Zaikov G.E. *Gorenie, destruktivnaya i stabilizatsiya polimerov [Combustion, destruction and stabilization of polymers]*. Sankt-Peterburg, *Nauchnye osnovy i tekhnologii*, 2008, Pp.73-125.
10. Krivushina A.A., Goryashnik Ju.S. *Sposoby zashchity materialov i izdelij ot mikrobiologicheskogo porazheniya [Methods for protecting materials and products from microbiological damage]*. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii*, 2017, No.2, Pp.80-86.
11. Kablov E.N. *Tendentsii i orientiry innovatsionnogo razvitiya Rossii: Sbornik informatsionnykh materialov. 3-e izdanie [Tendencies and reference points of innovative development of Russia]*. Moskva, VIAM, 2015, Pp.420-423.
12. Polyakova A.V., Krivushina A.A., Goryashnik Ju.S., Yakovenko T.V. *Ispytaniya na mikrobiologicheskuyu stojkost' v usloviyakh teplogo i vlazhnogo klimata [Microbiological resistance tests in warm and humid climates]*. *Trudy VIAM, ehlektronnyj nauchno-tekhnicheskij zhurnal*, 2013, Iss.7, No.06.
13. Tokach Ju.E., Rubanov Ju.K., Vasilenko M.I., Goncharova E.N. *K resheniyu voprosa o sozdaniy stroytel'nykh kompozitsionnykh materialov s vysokoj aktivnoy*

- zashhitoy ot mikrobiologicheskogo vozdejstviya [Towards a solution to the issue of creating building composite materials with high active protection against microbiological effects].* Simpozium 115/18. Fundamental'nye i prikladnye aspekty sovremennosti. SWorld: nauchnyj mezhdunarodnyj periodicheskij zhurnal, 2015. <http://www.sworld.com.ua/simpoz4/131.pdf>.
14. Kablov E.N., Chursova L.V., Babin A.N., Muhametov R.R., Panina N.N. *Razrabotki FGUP "VIAM" v oblasti rasplavnykh svyazuyushhikh dlya polimernykh kompozitsionnykh materialov [Development of FSUE "VIAM" in the field of melt binders for polymer composite materials].* Polimernye materialy i tekhnologii, 2016, Vol.2, No.2, Pp.37-42.
 15. Davletshina I.R., Shajdullina A.A. *Perspektivy rynka ehpoksidnykh kompozitsij [Epoxy Composites Market Prospects].* Vektor ehkonomiki, 2018, No.4(22).
 16. Cappitelli F., Principi P., Pedrazzani R., Toniolo L., Sorlini C. *Bacterial and fungal deterioration of the Milan Cathedral marble treated with protective synthetic resins.* Science of the Total Environment, 2007, Vol.385, Pp.172-181.
 17. Pehtasheva E.L., Neverov A.N., Zaikov G.E., Stoyanov O.V. *Biodestruktsiya i biopovrezhdeniya. Kto za eto v otvete? [Biodegradation and biodeterioration. Who is responsible for this?].* Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta, 2012, Vol.15, No.8, Pp.222-233.
 18. Lugauskas A.Ju., Mikul'skene A.I., Shlyauzhene D.Ju. *Katalog mikromitsetov – biodestruktorov polimernykh materialov [Catalog of micromycetes – biodegradants of polymeric materials].* Moskva, Nauka, 1987, Pp.14-28.
 19. Gu J.-D. *Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances.* International Biodeterioration & Biodegradation, 2003, Vol.52, Pp.69-91.
 20. Pangallo D., Bučková M., Kraková L., Puškárová A., Šaková N., Grivalský T., Chovanová K., Zemánková M. *Biodeterioration of epoxy resin: a microbial survey through culture-independent and culture-dependent approaches.* Environmental Microbiology, 2015, Vol.17, Pp.462-479.
 21. McDonnell G., Russell A.D. *Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance.* Clinical Microbiology Reviews, 1999, Vol.12, No.1, Pp.147-179.
 22. Chursova L.V., Babin A.N., Panina N.N., Tkachuk A.I., Terehov I.V. *Ispol'zovanie aromatischeskikh aminnykh otverditelej dlya sozdaniya ehpoksidnykh svyazuyushhikh dlya PKM konstruksionnogo naznacheniya [Useing of aromatic amine hardeners for epoxy binders creating of structural purposes PCMs].* Trudy VIAM, ehlektronnyj nauchno-tekhnicheskij zhurnal, 2016, Iss.6, No.04.
 23. Trostyanskaya E.B., Mihajlin Ju.A., Kulik S.G., Stepanova M.I. *Svyazuyushhie na osnove ehpoksidnykh smol: uchebnoe posobie [Binders based on epoxy resins: a tutorial].* Moskva, MATI, 1990, Pp.5-12.
 24. Antjufeeva N.V., Aleksashin V.M., Stolyankov Ju.V. *Sovremennoe metodicheskoe obespechenie termoanaliticheskikh issledovanij polimernykh kompozitov i prepregov [Modern methodological support for thermoanalytical studies of polymer composites and prepregs].* Kompozity i nanostruktury, 2014, Vol.6, No.3(23), Pp.176-184.
 25. Khaskov M.A. *Extension of the time-temperature-transformation diagram taking into account thermal properties of components for optimizing the curing of polymer matrix composites.* Russ. J. Appl. Chem., 2016, Vol.89, No.4, Pp.622-630.

26. Khaskov M.A. *The using of thermal analysis methods for the construction of isothermal transformation diagrams of thermosets*. Polymer Science, Series B, 2017, Vol.59, Pp.51-61.
27. Irzhak V.I., Rozenberg B.A., Enikolopyan N.S. *Setchatye polimery – sintez, struktura i svoystva [Network polymers – synthesis, structure and properties]*. Moskva, Nauka, 1979, Pp.228-235.
28. Nikolaev E.V., Barbot'ko S.L., Andreeva N.P., Pavlov M.R. *Kompleksnoe issledovanie vozdeystviya klimaticheskikh i ehkspluatatsionnykh faktorov na novoe pokolenie ehpoksidnogo svyazuyushhego i polimernykh kompozitsionnykh materialov na ego osnove. Chast' 1. Issledovanie vliyaniya sorbirovannoj vlagi na ehpoksidnuyu matritsu i ugleplastik na ee osnove [A comprehensive study of climatic and operational factors impact on a new generation of epoxy binder and polymer composite materials based on it. Part 1. Study of sorbed moisture effect on the epoxy matrix and carbon fiber-reinforced plastic based on that]*. Trudy VIAM, ehlektronnyj nauchno-tekhnicheskij zhurnal, 2015, Iss.12, No.86.
29. Averko-Antonovich I.Ju., Bikmullin R.T. *Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov [Methods for studying the structure and properties of polymers]*. Kazan', KGTU, 2002, Pp.370-386.
30. Kirillov V.N., Efimov V.A., Shvedkova A.K., Nikolaev E.V. *Issledovanie vliyaniya klimaticheskikh faktorov i mekhanicheskogo nagruzheniya na strukturu i mekhanicheskie svoystva PKM [Study of the influence of climatic factors and mechanical loading on the structure and mechanical properties of PCM]*. Aviatsonnye materialy i tekhnologii, 2011, No.4, Pp.41-45.
31. Kirillov V.N., Starcev O.V., Efimov V.A. *Klimaticheskaya stojkost' i povrezhdaemost' polimernykh kompozitsionnykh materialov, problemy i puti resheniya [Climatic resistance and damageability of polymer composite materials, problems and solutions]*. Aviatsonnye materialy i tekhnologii, 2012, No.S, Pp.412-423.

Поступила в редакцию 08 октября 2020 года.

Сведения об авторах:

Афанасьева Евгения Александровна – инж., ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, г. Москва, Россия; e-mail: nebreoma12@gmail.com

Долгова Елена Владимировна – к.х.н., зам. нач. лаб. по науке, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, г. Москва, Россия; e-mail: dolgova_ev@bk.ru

Кривушина Анастасия Александровна – к.б.н., с.н.с., ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, г. Москва, Россия; e-mail: miko-lab@mail.ru

Горяшник Юлия Сергеевна – вед. инж., ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ РФ, г. Москва, Россия; e-mail: miko-lab@mail.ru