

Введение Среди огромного разнообразия полимерных материалов, применяемых в строительстве, значительную группу составляют материалы на основе эпоксидных полимеров. Благодаря уникальному комплексу свойств (высокая прочность при сжатии, высокая прочность на истирание, химстойкость, низкое водопоглощение, хорошая адгезия к металлам и др.), эпоксидные смолы нашли применение при производстве широкого спектра композиционных материалов (армированных пластиков, полимербетонов, клеев, защитных покрытий и др.). К недостаткам эпоксидных матриц и композиционных материалов на их основе можно отнести низкую теплостойкость, трещиностойкость, невысокую эластичность и ударную вязкость. В последние десятилетия для получения требуемых характеристик эпоксидных конструкционных материалов учёные интенсивно используют введение наномодификаторов различной природы - углеродных нанотрубок, фуллеренов, астраленов, угледисперсных алмазных порошков, наноалмазов, глины, аэросила, шунгита, металлсодержащих нанокompозитов и др. [1-6].

Экспериментальная часть [1] Для модифицирования эпоксидных связующих для полимеркомпозитной арматуры (ПКА) мы использовали следующие виды наномодифицирующих добавок: 1. Тонкодисперсные суспензии (ТДС) металлуглеродного нанокompозита в отвердителе эпоксидной смолы - изо-МТГФА (производитель - ООО «ИЭМЗ Купол»). 2. Твердый концентрат многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) фирмы «Arkema» (Франция) в эпоксидном мономере DGEBA (Graphistrength C S1-25). 3. Алюмозоль - коллоидный раствор оксида алюминия производства ОАО «КазХимНИИ» (г. Казань) с pH=4,7 и плотностью 1,013 г/см³ (размер частиц - 3,5-4 нм); 4. Кремнезоль - коллоидный раствор оксида кремния производства ОАО «КазХимНИИ» (г. Казань) с pH=9,9-10,0 и плотностью 1,128 г/см³ (диаметр частиц 8 нм).

В случае использования металл/углеродного нанокompозита, тонкодисперсная суспензия в изо-МТГФА готовилась на производстве ООО «ИЭМЗ Купол» при помощи ультразвуковой обработки (УЗО) в течение 10 минут. Для эксперимента было выбрано две суспензии с концентрацией наночастиц 0,056% и 1,125%. В случае использования модификатора фирмы «Arkema», содержащего УНТ, под торговой маркой C S1-25 были использованы две технологии введения - в эпоксидную смолу и в отвердитель изо-МТГФА. Для равномерного распределения твердого концентрата УНТ в эпоксидной смоле (ЭС) использовалось механическое смещение на лопастной мешалке со скоростью 1500 об/мин в течение 6 часов. При введении УНТ в изо-МТГФА использовали УЗО и механическое смешение. УЗО проводилась в течение 30 минут. Сначала готовили суспензию, содержащую 1% УНТ в изо-МТГФА. Из полученной 1% суспензии готовили 0,5% и ее разбавляли до необходимой концентрации. Для сравнения также была использована технология, включающая только механическое смешение. Эпоксидное связующее, включающее ЭД-20, изо-МТГФА, ускоритель отверждения, модификатор,

отверждали при температуре $t=150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3,5 часов. Для равномерного распределения коллоидных растворов оксида алюминия и оксида кремния в эпоксидном связующем добавки вводили в совместимый с данным классом нанодобавок ускоритель отверждения, после чего добавляли остальные компоненты связующего и смесь перемешивали на лопастной мешалке со скоростью 1500 об/мин в течение 5 мин. Для полученных систем был оптимизирован технологический режим отверждения, который включает в себя следующие стадии: подъём температуры до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержка в течение 1,5 часов, далее - подъём температуры до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержка в течение 2 часов, затем - постепенное охлаждение до комнатной температуры. Для всех образцов определялась прочность при сжатии в соответствии с ГОСТ 4651-82. Испытания проводились при комнатной температуре на разрывной машине Р-5. Результаты и их обсуждение

Результаты механических испытаний образцов наномодифицированных эпоксидных связующих приведены в таблицах 1-4 и на рис. 1,2. В табл. 1,2 приведена прочность при сжатии эпоксидных композитов, модифицированных металл/углеродными нанокompозитами. Из представленных в табл. 1 данных следует, что в случае использования 0,056 %-ной суспензии максимальный прирост прочности на сжатие (с 127,9 МПа до 155,3 МПа) получен для связующих, содержащих 0,002% наномодификатора от массы отвердителя.

Таблица 1 - Прочность при сжатии эпоксидных композитов, модифицированных металл/углеродными нанокompозитами (концентрация - 0,056 %) № образца

| Прочность при сжатии, ср, МПа | Содержание нанокompозита от массы отвердителя, % |
|-------------------------------|--|
| 1 | 127,9 |
| 2 | 148,7 |
| 3 | 155,3 |
| 4 | 139,1 |
| 5 | 134,2 |
| 6 | 134,3 |
| 7 | 130,5 |
| 8 | 128,5 |

В табл. 2 представлена прочность при сжатии эпоксидных композитов, модифицированных металл/углеродными нанокompозитами (концентрация суспензии - 1,125%). Из представленных данных видно, что введение более концентрированной суспензии металл/углеродного нанокompозита в состав связующего практически не оказывает влияния на прочностные характеристики материала. На рис. 1 приведена зависимость прочности при сжатии образцов эпоксидных композитов, модифицированных УНТ (УНТ вводились в эпоксидную смолу). Из графика видно, что максимальная прочность при сжатии (145 МПа) наблюдается для образцов, содержащих 0,003 и 0,007 % УНТ.

Таблица 2 - Прочность при сжатии эпоксидных композитов, модифицированных металл/углеродными нанокompозитами (концентрация - 1,125 %) № образца

| Прочность при сжатии, ср, МПа | Содержание нанокompозита от массы отвердителя, % |
|-------------------------------|--|
| 1 | 127,9 |
| 2 | 130 |
| 3 | 130,7 |
| 4 | 128,2 |
| 5 | 129,6 |
| 6 | 131,7 |
| 7 | 129,8 |
| 8 | 128,6 |
| 9 | 129,4 |
| 10 | 126,7 |
| 11 | 129,1 |
| 12 | 128,5 |
| 13 | 129,1 |
| 14 | 128,9 |
| 15 | 128 |

Рис. 1 - Зависимость прочности при сжатии эпоксидного композита от содержания УНТ

Результаты испытаний на механическую прочность образцов, модифицированных УНТ, (УНТ распределены в изо-МТГФА при помощи механического смешения), показали,

что максимум наблюдается при концентрации УНТ (от массы отвердителя изо-МТГФА) 0,05% равной 145 МПа (рис. 2). Рис. 2 – Зависимость прочности при сжатии эпоксидного композита от содержания УНТ (в массе эпоксидного связующего) Из результатов испытаний образцов, модифицированных УНТ (УНТ распределены в изо-МТГФА при помощи УЗО), видно, что наномодификатор практически не влияет на изменение прочность при сжатии. Таблица 3 - Прочность при сжатии эпоксидных композитов, модифицированных УНТ № образца Прочность при сжатии, $\sigma_{ср}$, МПа Содержание УНТ от массы отвердителя

| | | | | | | | | | | | |
|---|-------|---|---|-------|-----|---|-------|------|---|-------|-------|
| 1 | 127,9 | 0 | 2 | 133,4 | 0,1 | 3 | 132,5 | 0,05 | 4 | 134,7 | 0,025 |
|---|-------|---|---|-------|-----|---|-------|------|---|-------|-------|

Для образцов, модифицированных алюмозолом и кремнезолом данные по прочности при сжатии представлены в табл. 4. Таблица 4 - Прочность при сжатии эпоксидных композитов, модифицированных алюмозолом и кремнезолом № образца Прочность при сжатии, $\sigma_{ср}$, МПа Содержание наночастиц от массы отвердителя, % Кремнезоль

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-------|-----|---|-------|-----|---|-------|-----|---|-------|-----|---|-------|-----|---|-------|---|
| 1 | 127,9 | 0 | 2 | 126,4 | 0,1 | 3 | 127 | 0,5 | 4 | 130 | 1 | 5 | 128,2 | 1,3 | 6 | 128,5 | 2 |
| 1 | 127,9 | 0,1 | 2 | 130 | 0,5 | 3 | 129,2 | 1 | 4 | 129,1 | 1,3 | 5 | 130,7 | 1,5 | 6 | 125 | 2 |

Алюмозоль

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-------|-----|---|-----|-----|---|-------|---|---|-------|-----|---|-------|-----|---|-----|---|
| 1 | 127,9 | 0,1 | 2 | 130 | 0,5 | 3 | 129,2 | 1 | 4 | 129,1 | 1,3 | 5 | 130,7 | 1,5 | 6 | 125 | 2 |
|---|-------|-----|---|-----|-----|---|-------|---|---|-------|-----|---|-------|-----|---|-----|---|

Вывод Механические испытания образцов эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами различной природы, позволили установить экстремальные зависимости прочности при сжатии от содержания модификатора. Наибольший рост механических показателей установлен для следующих типов модификаторов: - металл/углеродными нанокомпозитами - при концентрации 0,002% (при использовании суспензии 0,056%) прочность возросла с 127,9 до 155,3 МПа; - концентрат УНТ (введение в изо-МТГФА при помощи механического смешения) – при содержании 0,05% (от массы отвердителя) прочность возрастала с 127,9 МПа до 145 МПа; - концентрат УНТ (введение в эпоксидную смолу при помощи механического смешения) – при содержании 0,003-0,007% (от массы эпоксидной смолы) прочность возрастала с 127,9 МПа до 145 МПа. В случае модификации УНТ выявлены зависимость изменения механической прочности от технологии приготовления связующего. Наиболее оптимальной технологией (с позиций достижения максимальной прочности) является технология, включающая введение концентрата УНТ в изо-МТГФА и в эпоксидную смолу и механическое смешение всех компонентов. [1] Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.132.21.1680 «Разработка экспериментально-теоретических основ наномодификации эпоксидных и органосиликатных связующих для создания конструкционных армированных пластиков строительного назначения».