

УДК 691.175

В.Г. ХОЗИН, д-р техн. наук, И.А. СТАРОВОЙТОВА, Н.В. МАЙСУРАДЗЕ, кандидаты техн. наук, Е.С. ЗЫКОВА, Р.А. ХАЛИКОВА, инженеры, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, А.А. КОРЖЕНКО, канд. техн. наук, Исследовательский центр корпорации «Аркема» (г. Лак, Франция); В.В. ТРИНЕЕВА, канд. техн. наук, Институт механики Уральского отделения Российской академии наук (г. Ижевск); Г.И. ЯКОВЛЕВ, д-р техн. наук, Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова

V.G. KHOZIN, Doctor of Technical Science, I.A. STAROVOITOVA, N.V. MAISURADZE, Candidates of Technical Sciences, E.S. ZYKOVA, R.A. KHALIKOVA, engineers, Kazan State university of architecture and construction; A.A. KORZHENKO, Candidate of Technical Sciences, Research Center of ARKEMA (France); V.V. TRINEEVA, Candidate of Technical Sciences, Institute of Mathematics and Mechanics of Ural Division of RAS (Izhevsk); G.I. YAKOVLEV, Doctor of Technical Sciences, Izhevsk State Technical University named after M.T. Kalashnikov

## **Наномодифицирование полимерных связующих для конструкционных композитов**

### **Nanomodification of polymer binders for constructional composites**

Композиционные материалы (КМ) и особенно полимерные композиты (ПКМ) занимают лидирующие позиции в современном материаловедении и в технике. Эта их роль сохранится надолго в будущем [1]. Как известно, конструкционные материалы, чья механическая прочность, жесткость и долговечность являются определяющими факторами, состоят из двух и более фаз, объединенных в монолит по границам их раздела, взаимодействие по которым приводит к появлению новых свойств, отличных от свойств каждого (и их суммы) при сохранении ими индивидуальности. По сути, это эффект синергизма, отклонение от аддитивности.

В случае ПКМ высокий эффект синергизма обусловлен кроме адгезии образованием градиентных граничных слоев полимерного связующего с измененной структурой и свойствами, более протяженными, чем в низкомолекулярных веществах. Естественно, что удельный объем граничных слоев возрастает с увеличением поверхности раздела фаз.

Известно [2], что самые высокопрочные композиты – волокнистые, состоящие из направленно-ориентированных стеклянных, базальтовых, угольных, арамидных волокон, объединенных в монолит полимерным связующим, находящимся в период формирования композита и изделий из него в вязкотекучем состоянии, переходящем затем в твердое, точнее в упруговязкое, состояние. Чаще всего в качестве связующего применяются эпоксидные композиты – самые прочные, с непревзойденной адгезией, достаточно технологичные. Примером сложного объемного изделия из эпоксидного полимерного композита является известная советская ракета «Тополь», а примером материала строительного назначения – базальто- и стеклопластиковая стержневая арматура, а также более дорогая и редкая углепластиковая. И если жизнь ракеты скоротечна, то долговечность полимеркомпозитной арматуры в постоянно нагруженных несущих строительных конструкциях должна быть не менее ста лет.

Constructional composites (CC) and, in particular, polymer composites (PC) are becoming an essential part of modern material science and technology. This key role in modern science and technology will remain in times to come [1]. It is known that the constructional materials, which mechanical strength, hardness and durability are being the main properties in view of their deployment, are composed of two or more chemically and physically different phases separated by a distinct interface. The interactions of components within the interface surfaces cause the appearance of novel properties that differ from those of each component, or their sum, with preserving their identity. In fact, this deviation from additivity can be considered as a synergism effect.

The high synergism effect observed in PC systems is specified, except the adhesion, by formation of gradient boundary layers of polymer binders with altered structure and properties, that are more extended compared with the composites formed by low molecular components. Of course, the specific volume of boundary layers increases with increasing interface surface.

It is known [2] that the most high-performance composites are fibrous materials consisted of oriented glass, basaltic, carbon, aramid fibers combined into monolith by polymer binder. In the process of formation of composite, polymer binder is in plastic state, then it goes into a solid, notably, into a viscoelastic state. Most often epoxy polymers are used as binders since they are most durable and producible; they display the superior adhesive properties. The well-known Soviet missile “Topol” is an example of a complex 3D product of epoxy polymer composite. The reinforcement made from basalt- and glass-reinforced plastic as well as that made from a more expensive carbon plastic is an example of application of composite materials in construction.

If the operational phase of missile is rather short, the durability of polymer composite reinforcement used in the constantly loaded building structures must be no less than 100 years.

An increase of production and consumption of polymer composite reinforcement (PCR) observed during recent 5–7 years is caused by the following factors:

В России в последние 5–7 лет наблюдается рост объемов производства и потребления полимеркомпозитной арматуры (ПКА), который обусловлен следующими факторами:

- простотой и эффективностью технологии ее изготовления методом пултрузии или нидлтрязии; чрезвычайно малой энерго- и металлоемкостью оборудования и компактностью технологических линий в сочетании с их высокой производительностью;
- техническими преимуществами ПКА перед стальной арматурой: полимеркомпозитная арматура обладает в 2–3 раза большей механической прочностью, в 4 раза меньшей плотностью, высокой коррозионной стойкостью, диэлектрическими свойствами, малой теплопроводностью (в 100 раз меньше, чем у стали). Однако связующее передает композиту присущие всем органическим полимерам конструкционные недостатки: низкие теплостойкость (до 120–150°C) и модуль упругости (на порядок ниже, чем у стали); ползучесть при длительной статической нагрузке, низкую длительную прочность. Эти специфические свойства арматуры на полимерных связующих резко уменьшают объем и широту применения ПКА в несущих строительных конструкциях из цементного бетона – главного конструкционного строительного материала.

Есть два пути устранения, компенсации или ослабления недостатков полимерных связующих:

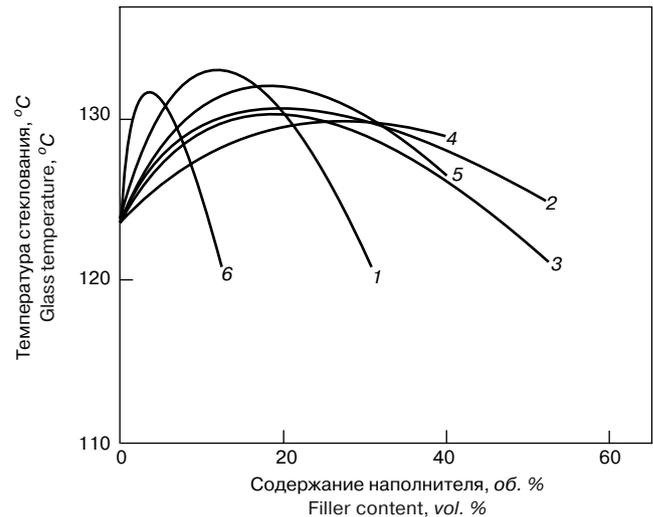
- модификация эпоксидных связующих (основного вида в композитной арматуре) физическими и физико-химическими методами с целью их усиления [3];
- разработка новых типов связующих – гибридных органо-неорганических, также модифицированных физико-химическими методами. Перспективность гибридных связующих на основе полиизоцианата и полисиликата натрия обусловлена их относительно высокой теплостойкостью (не менее 240–250°C).

В качестве основного метода физико-химической модификации обоих типов связующих авторами выбрано введение в них твердых углеродных и металл-углеродных частиц наноразмерного уровня (менее 100 нм).

Предпосылками для наномодификации эпоксидных связующих явились закономерности и механизм их усиления тонкодисперсными минеральными наполнителями, установленные одним из авторов этой статьи много лет назад [3, 4]: при определенном объемном содержании (для каждого наполнителя разным) они до 20–30% увеличивают теплостойкость, прочность, модуль упругости эпоксидного полимера (рис. 1, 2).

При этом концентрационное положение максимумов эффектов усиления зависит от дисперсности наполнителя и снижается с уменьшением размера частиц, когда вся полимерная матрица переходит в состояние граничных слоев с большей плотностью молекулярной упаковки, меньшей молекулярной подвижностью, чем в исходном ненаполненном полимере. Аналогичные закономерности наполнения проявляются и в других сетчатых, а также с различными вариациями в линейных полимерах [5].

По мнению авторов, модифицирование эпоксидных и других полимерных связующих наноразмерными твердыми частицами основано на том же межфазном взаимодействии с образованием граничных слоев с проявлением тех же закономерностей. Эффект усиления на единицу поверхности раздела фаз должен зависеть только от химической природы твердого наполнителя. Наночастицы имеют огромную удельную поверхность – сотни квадратных метров на грамм, и потому максимальный эффект усиления должен наблюдаться при очень малых концентрациях их в полимере. Кроме образования межфазных граничных слоев эффект усиления наночастицами может быть обусловлен и возможностью заполнения ими молекулярного свободного



**Рис. 1.** Зависимость температуры стеклования ( $T_c$ ) эпоксидного полимера от содержания наполнителей [3]: 1 – битумсодержащая порода; 2 – каолин; 3 – силикагель; 4 – графит; 5 –  $TiO_2$ ; 6 – аэросил

**Fig. 1.** Dependence of glass temperature ( $T_c$ ) of epoxy polymer on filler content [3]: 1 – bitumen containing rock; 2 – kaolin; 3 – silica gel; 4 – graphite; 5 –  $TiO_2$ ; 6 – aerosil

- the production technology based on the pultrusion or needlertusion methods is easy and efficient; the extremely low power and metal consumption of equipment, as well as the compactness of operation lines are combined with their high performance;
- technical advantages of PCR over the steel reinforcement: PCR has mechanical hardness that exceeds that of steel reinforcement in 2–3 times, PCR density is less in 4 times, it possesses a high corrosive resistance, dielectric behaviors, low thermal conductivity (in 100 times less than in steel).

At the same time the binder transfers the composite all constructional disadvantages intrinsic to organic polymers: low thermal resistance (up to 120–150°C) and modulus of elasticity (over an order less than in steel); creep at long term static loading. These specific features of reinforcement based on polymer binders reduce the volume and scope of PCR application in cement concrete load-bearing elements that are being the main construction material.

There are two ways of overcoming or reducing the shortcoming of polymer binders:

- a modification of epoxy binders (the main type of binders used in composite reinforcements) by physical and physicochemical techniques with the purpose of their enhancement [3];
- a development of new types of binders as hybrid organic-inorganic binders, as well as the binders modified by physicochemical methods. The prospects of the hybrid binders based on polyisocyanate and polysilicate sodium are determined by their relative high thermal resistance (no less than 240–250°C).

In this work, an insertion of solid carbon and metal-carbon nanoparticles (with the sizes less than 100 nm) into the binders has been applied as a main method of physicochemical modification.

The background of the nano-modification of epoxy binders is in regularities and mechanism of their enhancement by fine mineral fillers that were found many years ago by one of the authors [3, 4]: at a certain volume fraction (dependent on the filler) these filler particles increase thermal resistance, hardness, modulus of elasticity of epoxy polymer over 20–30% (Fig. 1, 2).

It should be noted that a concentration corresponding to maximal effect of enhancement depends on the filler dispersity and reduces with decreasing particle sizes, when the entire polymer matrix transfers into the state of interface boundaries

объема и неплотностей молекулярной упаковки, поскольку их размеры соизмеримы. Это пока гипотеза, требующая экспериментального подтверждения.

В последнее десятилетие для модификации эпоксидных конструкционных материалов опробованы наночастицы различной природы: углеродные нанотрубки, фуллерены, астралены, ультрадисперсные алмазные порошки, наноалмазы, монтмориллонит, аэросил, шунгит, металлосодержащие нанокомпозиты и др. [6].

Особенностью технологии наномодифицирования является сложность равномерного распределения сверхмалых доз ультрадисперсных частиц в объеме полимера. Для этого готовят их концентраты путем диспергирования наночастиц в жидких компонентах связующего, чаще всего с помощью ультразвуковой (УЗВ) обработки.

Например, И.В. Малков и др. вводили многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) в эпоксидное связующее (смола ЭД-22 + отвердитель ДАДФС), обрабатывая систему в скоростном смесителе час, а затем 40 мин в УЗВ ванне. Оптимальная концентрация МУНТ – 0,05% увеличивает степень отверждения, тепловой эффект полимеризации, температуру стеклования и динамический модуль упругости; прочность возрастает на 20%, ударная вязкость – на 30%.

В отвердитель эпоксидного олигомера – изо-МТГФА вводили алмазографит и наноалмазы. При 0,2–0,3% первого и 0,1–0,2% второго достигали увеличения прочности при сжатии на 18–22%, при изгибе – на 13%, ударной прочности – на 26–32%, теплостойкости – на 10%, жесткости – на 20–30%. Но прочность при растяжении снизилась на 20%.

При модификации эпоксидных клеев горячего отверждения медь- и никельуглеродными нанокомпозитами (0,0001–0,0003%) адгезионная прочность возросла на 50–70% [6].

Некоторые исследователи [7] считают, что главными условиями эффективной модификации полимерных композитов УНТ являются:

- равномерное распределение УНТ по объему матрицы;
- обеспечение высокой адгезии полимерной матрицы к поверхности УНТ;
- ориентация УНТ в направлении действия нагрузки, хотя это условие желательное, но практически трудно выполнимое.

А.Д. Помогайло с соавторами [8] установили, что введение наночастиц металлов в полимеры увеличивает их термо- и теплостойкость.

Для модификации обоих связующих в ПКА авторы использовали концентраты углеродных и металл-углеродных наночастиц в воде и органических носителях – компонентах связующих, а именно:

1. Тонкодисперсные суспензии металл-углеродного нанокомпозита (МС 1, 2, 3, 4) в отвердителе эпоксидной смолы изо-МТГФА (производство ООО «ИЭМЗ Купол»).

2. Твердые концентраты многослойных углеродных нанотрубок фирмы Arkema (Франция) в различных средах-носителях с торговыми марками:

- Graphistrength C W2-45 – концентрат УНТ в водной среде (содержание диспергированных многослойных УНТ 45%) – для модификации гибридных связующих на основе полиизоцианата и полисиликата натрия;
- Graphistrength C S1-25 – концентрат УНТ в органической среде, содержащей мономер DGEBA, бисфенол А (содержание диспергированных многослойных УНТ 25%) – для модификации эпоксидных и гибридных связующих.

Эпоксидное связующее (ЭД-20+изо-МТГФА)+модификатор) отверждали в течение 6 ч при температуре 130, 150, 170°C. Глубину отверждения оценивали по массовой доле золь-фракции путем экстрагирования порошкообразных образцов ацетоном.

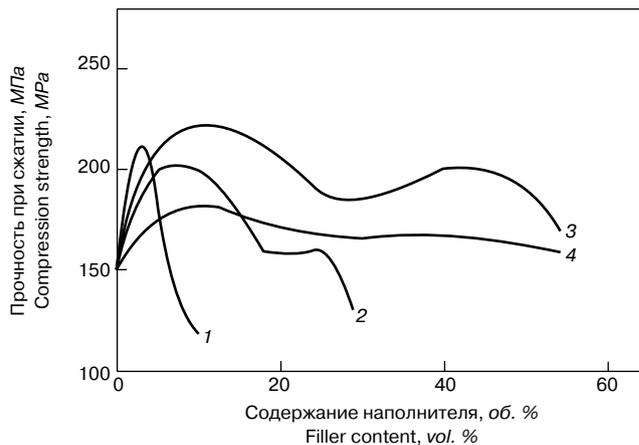


Рис. 2. Зависимость прочности при сжатии ( $\sigma_c$ ) эпоксидных связующих от содержания наполнителей [3]: 1 – аэросил; 2 – белая сажа; 3 – маршалит; 4 – молотый кварцевый песок

Fig. 2. Dependence of compression strength ( $\sigma_c$ ) of epoxy binders on filler content [3]: 1 – aerosol; 2 – white black; 3 – rock flour; 4 – powdered quartz sand

with high density of molecular packing, and with molecular mobility less than in initial unfilled polymer. Similar regularities of filling manifest in the other network polymers as well as in linear polymers with different variations [5].

By our opinion, the modification of epoxy and other polymer binders by solid nanoparticles is based on the same interface interactions with formation of boundary layers with the same regularities. The enhancing effect per unite of interface surface must depend only on chemical nature of solid filler. Nanoparticles have large specific surface of about several hundreds of square meters per gram, since the maximal enhancing effect must be observed at very low concentrations of these particles in polymer. Besides the formation of interface boundary layers, the effect of enhancing by nanoparticles can be caused by possible free volume filling by nanoparticles as their sizes are comparable. This is only suggestion which demands experimental conformation.

In recent decades, nanoparticles of different kinds have been used for modification of epoxy construction materials: carbon nanotubes, fullerenes, astralenes, ultra-fine diamond powder, montmorillonite, aerosol, schungite, metal-containing nanocomposite and etc. [6].

The main problem of nanomodification technology lies in requirement of homogeneous distribution of very low portions of ultra-fine particles over polymer volume. One of the ways to solve this problem is to make their concentrates by dispersing nanoparticles in fluid components of binder applying an ultrasonic treatment (UST).

For example, Malkov with coworkers introduced multi-layer carbon nanotubes (MLCNT) into epoxy binder (epoxy resin ED-20 + DDS curing agent) by means of a speed mixer during an hour, and then it was kept for 40 minutes in an ultrasonic bath. The optimal concentration of MLCNT of 0.05% occurred to be enough for increasing the degree of curing, glass temperature and dynamic elasticity modulus, enhancing the thermal effect of polymerization; the hardness increased over 20% and the impact strength – 30%.

Diamond and diamond-graphite nanoparticles have been introduced into the curing agent of epoxy oligomers – iso-MTHPA. At introducing 0.2–0.3% of diamond and 0.1–0.2% of diamond-graphite nanoparticles, the compression resistance increased over 18–22%, bending resistance – 13%, impact resistance – 26–32%, thermal resistance – 10%, hardness – 20–30%. At the same time the tensile strength reduced over 20%.

Modification of the hot curing epoxy resin adhesives by copper- and nickel- carbon nanocomposites (0,0001–

**Таблица 1  
Table 1**

Температура отверждения, °C Curing temperature, °C	Содержание МС, мас. % от отвердителя CC content, mass. % per curing agent				
	0	0,001 (MC2) (CC2)	0,011 (MC1) (CC1)	0,001 (MC4) (CC4)	0,011 (MC3) (CC3)
130	7	7,2	6,8	7	6,9
150	2	1,8	1,2	2,1	2
170	3,5	3	3,5	3,6	3,1

Содержание экстрагируемых веществ (%) в эпоксидном связующем, модифицированном медь-углеродными нанокompозитами (МС), приведено в табл. 1.

Как видно из табл. 1, медь-углеродные нанокompозиты не влияют на глубину отверждения сетчатого эпоксидного полимера, но она в значительной мере зависит от температуры изотермического прогрева. Максимум степени отверждения достигается при 150°C (наименьшее значение золь-фракции около 2%), минимум при 130°C (количество экстрагируемых около 7%) (увеличение золь-фракции при 170°C прогрева связано с возможной термической деструкцией полимера).

Наибольшие показатели прочности наблюдаются в условиях термообработки при 130°C. Прочность при сжатии (МПа), адгезия к стали (МПа) и теплостойкость (°C) эпоксидных связующих, модифицированных медь-углеродными нанокompозитами, приведены в табл. 2. Все нанокompозиты увеличивают прочностные показатели исходного связующего (адгезию к стали на 18–25% – с 8,5 до 10–10,6 МПа), прочность при сжатии на 7–16%.

Одним из важнейших показателей ПКА является теплостойкость, определяемая температурой стеклования полимерного связующего. Наномодификаторы увеличивают существенно этот показатель: теплостойкость по Вика у контрольного (немодифицированного полимера) составляет 140°C, а у содержащего 0,001% МС2 равна 180°C (прирост на 28%).

Таким образом, техническая эффективность модифицирования эпоксидного связующего металл-углеродными нанокompозитами налицо.

В табл. 3 приведены данные по количеству экстрагируемых в эпоксидных связующих, модифицированных УНТ (Masterbatch C S1-25). Наиболее полное отверждение всех составов наблюдается также при температуре 150°C. Введение УНТ не оказывает влияния на степень отверждения эпоксидного полимера.

0,0003%) led to the increase of adhesive strength over 50–70% [6].

Some investigators [7] proposed that the main conditions of high performance modification of polymer composites by carbon nanotubes (CNT) are the following:

- homogeneous distribution of CNT over the matrix;
- high adhesion of polymer matrix to CNT surface;
- orientation of CNT in direction of load action (although this condition is desirable, but awkward in practice).

Pomogailo with coworkers [8] established that the insertion of metal nanoparticles into polymers increased their thermal stability and heat resistance.

In this work, to modify both binders of PCR, the authors used the concentrates of carbon and metal-carbon nanoparticles in water and organic solvents – binder components, as following:

1. Fine dispersed suspension of metal-carbon nanocomposite (MC 1, 2, 3, 4) in iso-MTHPA (JSC “IEMZ Kupol”) used as the curing agent of epoxy resin.

2. Solid MLCNT (Arkema, France) in the carrier agents of different trademarks as:

- Graphistrength C W2-45 – CNT concentrate in aqueous medium (loading of dispersed CNT is of 45%) – to modify the hybrid polyisocyanate – sodium polysilicate binders;
- Graphistrength C S1-25 – CNT concentrate in organic medium containing DGEBА monomer, bisphenol A (content of dispersed CNT is of 25%) – to modify epoxy and hybrid binders.

Epoxy binders (ED-20 + iso-MTHPA + modifying agent) were cured for 6 hours at 130, 150, and 170°C. The depth of curing was estimated by mass content of sol-fraction using acetone extraction of powdered samples.

Content of extracted components (%) in the epoxy binder modified by copper-carbon (CC) nanocomposites is given in Table 1.

As Table 1 shows, CC composites have no effect on the depth of curing of network epoxy polymer, but this depth is influenced significantly by temperature of isothermal heating. The maximal degree of curing is achieved at 150°C (the minimal sol-fraction is about 2%), the minimal value – at 130°C (the amount of extracted substances is about 7%). Probably, the increase of sol-fraction at 170°C is caused by thermal destruction of polymer.

The highest toughness indexes are observed at 130°C. The values of compressive strength (МПа), adhesion to steel (МПа) and thermal resistance (°C) of epoxy binders modified by copper-carbon nanocomposites are given in Table 2. All nanocomposites enlarge the strength properties of initial

**Таблица 2  
Table 2**

Температура отверждения, °C Curing temperature, °C	Содержание МС-композитов в отвердителе, мас. % CC nanocomposite content in the curing agent, mass %				
	0	0,001 (MC2) (CC2)	0,011 (MC1) (CC1)	0,001 (MC4) (CC4)	0,011 (MC3) (CC3)
	Прочность при сжатии, МПа				
130	120	131	134	129	130
150	107	118	123	118	125

Вид и содержание МС	Адгезионная прочность, МПа	Теплостойкость по Вика, °C
Контрольный состав	8,5	141
MC1 (CC1) (0,011%)	10,1	163
MC2 (CC2) (0,001%)	10,6	180
MC3 (CC3) (0,011%)	10,4	160
MC4 (CC4) (0,001%)	9,7	155

Таблица 3  
Table 3

Температура отверждения, °C Curing temperature, °C	Количество экстрагируемых веществ, мас. %, при содержании УНТ, % Concentration of extracted components, mass. %, at CNT loading, %									
	0	0,001	0,003	0,005	0,01	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5
130	7	6,9	7,1	7	6,9	7,2	7,5	6,9	7,3	7
150	2	2,1	2	1,85	2	1,6	1,4	1,9	2	1,8
170	3,5	3,6	3,1	3,4	3	3,3	3,5	3,1	3	3,5

При модификации эпоксидных связующих УНТ (в количестве 0,001–0,005 мас. %) адгезионная прочность к стали на сдвиг возрастает на 18–23% (с 8,5 до 10–10,8 МПа).

Зависимость прочности от концентрации носит экстремальный характер (максимум при 0,001% УНТ) (рис. 3).

При этом теплостойкость по Вика составляет 170°C (для контрольного состава – 140°C) при температуре отверждения образцов 150°C.

Таким образом, модифицирование эпоксидных связующих углеродными нанотрубками технически так же эффективно, как и медь-углеродными наноконкомпозитами, тем более что их оптимальная концентрация также чрезвычайно мала (0,001% от массы отвердителя).

В обоих случаях модификации наблюдается экстремальная зависимость свойств эпоксидно-ангидридного полимера от концентрации, как и при наполнении эпоксиаминного полимера молотыми наполнителями. Однако максимум показателей достигается при ультрамалых дозах наноразмерных частиц, что авторами и предполагалось.

При модификации углеродными нанотрубками органо-неорганических связующих на основе полиизоцианата и полисиликата натрия модифицирующие добавки Graphistrength C W2-45 и Graphistrength C S1-25 вводили соответственно в неорганический (полисиликат натрия) и органический (полиизоцианат) компоненты связующего. Компоненты связующих смешивали на лопастной мешалке при скорости 1500–3000 об/мин. Отверждение связующих проводили путем ступенчатой тепловой обработки при 80–100°C.

Исследование технологических характеристик связующих показало, что введение добавок УНТ до 0,3–0,5 мас. % практически не влияет на вязкость систем, приводит к незначительному снижению времени гелеобразования (с 3 до 2–2,5 ч) и сокращению времени тепловой обработки (с 6 до 4–4,5 ч), что свидетельствует об ускорении процессов отверждения связующих в присутствии УНТ. В табл. 4 приведены технологические характеристики наномодифицированных гибридных связующих.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлена гетерофазная структура отвержденных связующих (рис. 4). По данным микрозондового рентгено-спектрального анализа, дисперсионная среда идентифицируется в основном атомами С, N и O, т. е. матрица представлена образующимися в ходе химических реакций полимерами – полиуретаном, полимочевинной и полиизоциануратом, а дисперсная фаза обогащена Si и Na, т. е. является продуктом поликонденсации полисиликата натрия.

Электронно-микроскопические снимки свидетельствуют о том, что введение в качестве модификатора многослойных УНТ (как в полиизоцианат, так и в полисиликат натрия) способствует формированию более однородной фазовой структуры (рис. 4, б), уменьшению среднего размера частиц дисперсной фазы в два раза (с 4,4 мкм – для немодифицированного связующего до 2,3 мкм – для связующего, модифицированного

binder: adhesion to steel over 18–25%: from 8.5 MPa up to 10–10.6 MPa, the compression strength – over 7–16%.

One of the important indexes of PCR is a thermal resistance defined by glass temperature of polymer binder. Nanomodifiers significantly increase this index: a Vicat softening point of a reference sample (a non-modified polymer) is equal to 140°C, while for the polymer sample containing 0,001% of CC2 it is equal to 180°C (growth over 28%).

Thus, the technical efficiency of modification of epoxy binders by metal-carbon nanocomposites is evident.

Table 3 shows the quantities of extracted components of epoxy binders modified by CNT (Masterbatch C S1-25).

The most complete curing of all compositions was observed at 150°C. Introduction of CNT had no effect on the degree of curing of epoxy polymer.

CNT modification of epoxy binders (CNT loading is 0,001–0,005 mass. %) caused the increase of an adhesion shear strength to steel over 18–23% (from 8.5 MPa up to 10–10.8 MPa).

The concentration dependence of strength occurred to be an extremal function: the maximal value is observed at CNT loading of 0,001% (see Fig. 3).

At the same time, the Vicat softening point is equal to 170°C (for the reference composition it was equal to 140°C) at curing temperature of 150°C.

Thus, CNT modification of epoxy binder occurred to be efficient as well as the modification by copper-carbon nanocomposites, especially, because an optimum CNT loading is also very low (0,001% of mass of curing agent).

In both cases of modification, the extremal concentration dependences of epoxy-anhydride polymer properties were observed, as well as in the case of filling of epoxy-amine poly-

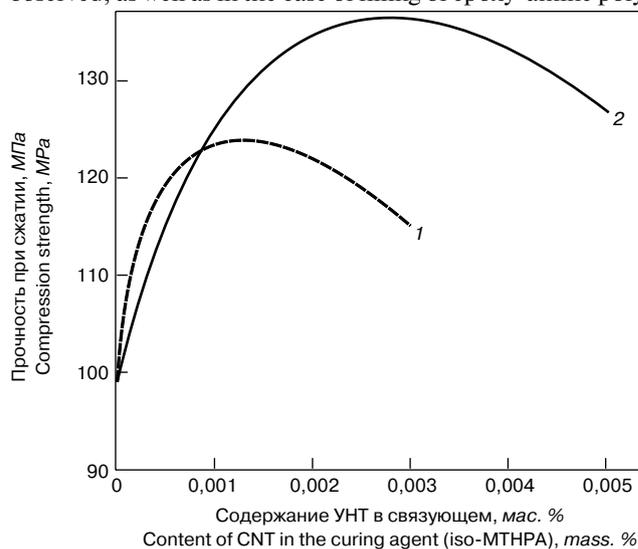


Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии эпоксидного связующего от содержания УНТ в отвердителе (изо-МТГФА): 1 – гибридное связующее, модифицированное добавкой C S1-25; 2 – гибридное связующее, модифицированное добавкой C W2-45

Fig. 3. Dependence of compression strength of epoxy binder on CNT loading in the curing agent (iso-MTHPA): 1 – the hybrid binder modified by additive C S1-25; 2 – the hybrid binder modified by additive C W2-45

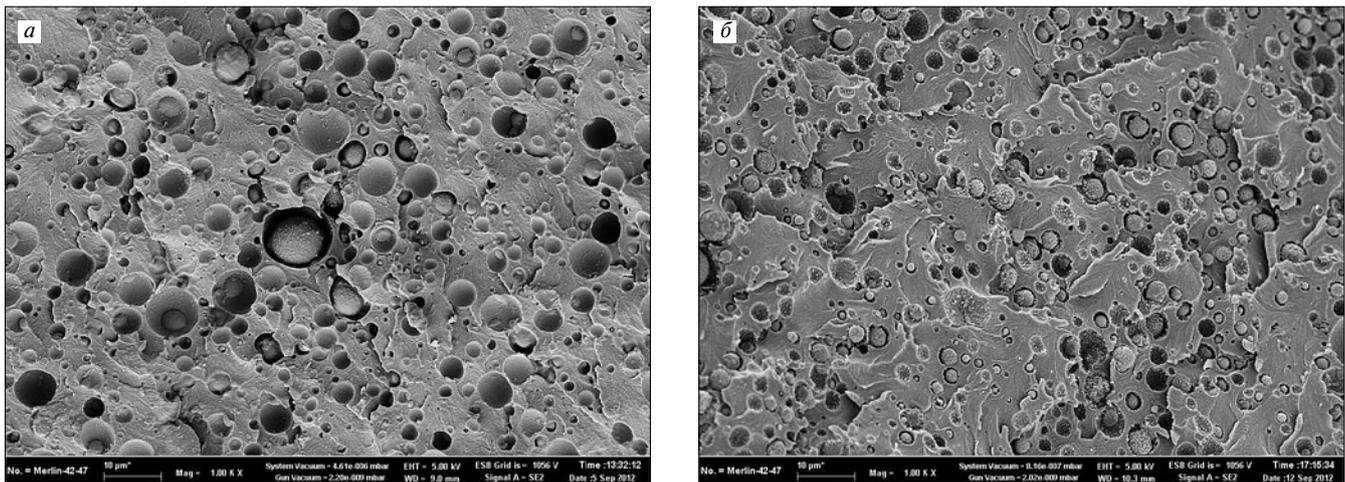


Рис. 4. Микрофотографии отвержденных связующих при увеличении 1000х: а – немодифицированное (исходное) гибридное связующее; б – модифицированное УНТ (содержание УНТ 0,1%)

Fig. 4. Micrograph of the cured binders, 1000-fold magnification: a – non-modified (initial) hybrid binder; b – CNT modified binder (CNT content is of 0.1%)

0,1 мас. % УНТ) и снижению максимального размера частиц (с 11 до 4,5 мкм).

Зависимости прочности при сжатии гибридных связующих от содержания УНТ носят экстремальный характер (рис. 5). При использовании модификатора С W2-45 (введение в полисиликат натрия) прочность при сжатии возрастает с 98 до 120–125 МПа при 0,1% содержании УНТ. При использовании модификатора С S1-25 (введение в полиизоцианат) прочность при сжатии достигает 136 МПа при 0,25% содержании УНТ.

Теплостойкость гибридных связующих при модификации УНТ возрастает на 15–25°C (с 260–265°C для немодифицированных связующих до 280–290°C при модификации связующих УНТ в количестве 0,05–0,3 мас. %).

Изменение физико-механических и других характеристик гибридных связующих при введении модифицирующих добавок обусловлено армирующим действием наполнителя, а также влиянием УНТ на процессы отверждения и формирования структуры отвержденных композитов.

Таким образом, наномодифицирование двух разных видов связующих полимеркомпозитной арматуры –

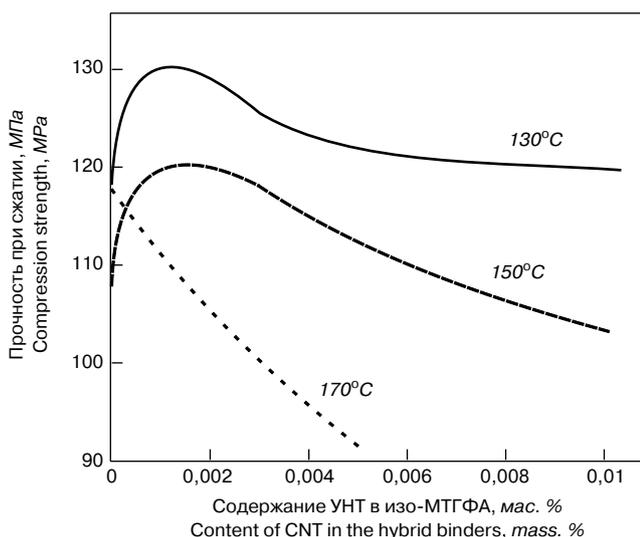


Рис. 5. Зависимость прочности при сжатии гибридного связующего от содержания УНТ

Fig. 5. The dependence of compression strength of the hybrid binders on CNT loading

mer by ground fillers. However, it was found that the highest value of indexes was achieved at ultra-low content of nanoparticles in accordance with the expectations of authors.

In the case of CNT modification of polyisocyanate – sodium polysilicate binders, the modifying additives, Graphistrength C W2-45 and Graphistrength C S1-25, were inserted into non-organic (sodium polysilicate) and organic (polyisocyanate) components, correspondingly. Binder components were blended in a paddle mixer at a speed of 1500–3000 r/min. Binder curing was performed by a stepped thermal treatment at 80–100°C.

Investigation of technological features of binders revealed that insertion of CNT additives in amount of 0.3–0.5 mass. % practically had no effect on viscosity of the systems, but it caused insignificant reduction of gel time (from 3 up to 2–2.5 hours) and noticeable reduction of heat treatment duration (from 6 to 4–4.5 hours). All these effects are the evidences of acceleration of curing processes in binders with CNT. Table 4 gives the technological features of the nano-modified hybrid binders.

Scan electron microscopy found the heterophase structure of cured binders (see Fig. 4). According to the microprobe spectrometry data, the disperse medium is identified by C, N and O atoms (notably, the matrix is formed by the products of chemical reactions – polyurethane, polyurea and polyisocyanurate), while the dispersed phase is enriched by Si and Na species (notably, it is a product of polycondensation of sodium polysilicate).

Electron micrographs evidenced that insertion of multi-layered CNT, as the modifier (both into polyisocyanate and sodium polysilicate), promotes the formation of more homogeneous phase structure (Fig. 4, b): a two-fold decrease of average sizes of particles of dispersed phase (from 4.4 µm for non-modified binder up to 2.3 µm for the binder modified by 0.1 mass. % CNT), and a decrease of maximal particle size (from 11 up to 4.5 µm).

Dependence of compression strength of hybrid binders on CNT loading occurred to be extremal function (Figure 5). Insertion of the C W2-45 modifier into sodium polysilicate led to the compression strength increased from 98 up to 120–125 МПа at 0.1% CNT loading. In the case of insertion of the modifying additive C S1-25 into polyisocyanate, the compressive strength attained the value of 136 МПа at CNT loading equal to 0.25%.

Thermal resistance of the hybrid binders modified by CNT increased over 15–25°C: from 260–265°C – for non-modified binders up to 280–290°C – for binders modified by CNT (0.05–0.3%).

Таблица 4

Table 4

Модифицирующая добавка Modifying additive	Содержание УНТ, мас. % CNT loading mass. %	Время гелеобразования, мин Gel time, min	Время отверждения при ТО, ч Curing time at heat treatment, hours
–	0	180	6
Graphistrength C W2-45	0,05	170	6
	0,1	160	5
	0,3	150	5
	0,5	150	4,5
Graphistrength C S1-25	0,05	160	5,5
	0,1	140	5
	0,3	135	4,5
	0,5	120	4

эпоксидного и гибридного (органо-неорганического) приводит к значительному повышению их основных эксплуатационно-технических свойств: прочности, адгезии, теплостойкости при ультрамалых концентрациях модификаторов – углеродных наночастиц.

При этом закономерности наномодифицирования проявляются в виде экстремальных зависимостей прочности и теплостойкости (без изменения степени отверждения) аналогично изменению свойств при наполнении эпоксидных полимеров тонкодисперсными наполнителями. Это позволяет сделать вывод о едином механизме наномодифицирования и усиления полимеров наполнителями.

Полученные результаты наномодифицирования связующих являются технологической основой усиления полимеркомпозитов добавками наноразмерных углеродных частиц.

**Ключевые слова:** полимеркомпозитная арматура, эпоксидные связующие, гибридные органо-неорганические связующие, наномодифицирование, прочность при сжатии, теплостойкость.

#### Список литературы

1. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004. 448 с.
2. Люблин Дж. Справочник по композиционным материалам, кн. 1. М.: Машиностроение, 1988. 448 с.
3. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Дом печати, 2004. 446 с.
4. Султанаев Р.М., Хозин В.Г., Воскресенский В.А. Влияние кремнеземистых наполнителей на физико-механические свойства эпоксидных полимеров // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1972. 15, № 5, С. 771–773.
5. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наукова думка, 1980. 264 с.
6. Акатенков Р.В., Алексахин В.Н., Аношкин И.В., Богатов В.А., Грачев В.П., Кондрашов С.В., Раков Э.Г. Влияние малых добавок функционализированных многослойных углеродных нанотрубок на кинетику отверждения и свойства эпоксидных композитов // Сб. тезисов. Rusnanotech'09. С. 302–303.
7. Du H., Bai J., Cheng Y-M. // J. eXPRESS Polymer Letters. 2007. V. 1. № 5. Pp. 253–273.
8. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
9. Бобрышев А.Н., Жарин А.А., Бобрышев А.А. Влияние эпоксидного модификатора на полиуретановые полимеры // Строительные материалы. 2005. № 6. С. 67–69.

Variations of physical-mechanical and other properties of the hybrid binders caused by introducing the modifying agents are due both to reinforcing action by filler and the influence of CNT on the curing processes, and formation of structure of cured composites.

Thus, the nano-modification of two different kinds of binders of polymer composite reinforcement: epoxy and hybrid (organic-inorganic) binders, led to a sensible rise of major performance features as strength, adhesion, thermal resistance at ultra-low loading of modifying agent – carbon nanoparticles.

At the same time, the regularities of nano-modification display in the extremal dependences of strength and heat resistance (without variations of degree of curing) similar to the variations of properties due to filling of epoxy polymers by fine dispersed fillers. Thus, the identical mechanism of nano-modification and enhancement of polymers by fillers should be proposed.

The results obtained for the nano-modification of binders can serve as a technological basis of enhancement of polymer composites by carbon nano-additives.

**Keywords:** polymer composite reinforcement, epoxy binders, hybrid organic-inorganic binders, nano-modification, compression strength, thermal resistance.

#### References

1. Matthews F., Rolings R. Composite Materials: Engineering and Science. M.: Technospere, 2004. 448 p.
2. Lubin G. Handbook of composites, Book 1 M.: Mashinostroenie, 1988. 448 p.
3. Khozin V.G. Enhancement of epoxy polymers. Kazan: Dom Pechati, 2004, 446 p.
4. Sultanaev R.M., Khozin V.G., Voskresensky V.A., Influence of silica filler on physics-mechanical properties of epoxy polymers // Izv. Vyzov, Khimiya and khimicheskaya technologya. 1972. V. 15, № 5. Pp. 771–773.
5. Solomko V.P. Filled crystallized polymers., Kiev: Naukova Dumka, 1980, 264 p.
6. Akatenkov R.V., Aleksashin V.N., Anoshkin I.V., Bogatov V.A., Grachev V.P., Kondrashev S.V., Rakov E.G. The influence of small additives of functionalized multilayer carbon nanotube on curing kinetics and properties of epoxy composites // Book of Thesis. Rusnanotech'09. Pp. 302–303.
7. Du H., Bai J., Cheng Y-M. // J. eXPRESS Polymer Letters. 2007. V. 1. № 5. Pp. 253–273.
8. Pomogailo A.D., Rosenberg A.S., Ufland I.E. Metal nanoparticles in polymers, M.: Khimia, 2000, 672 p.
9. Bobrishev A.N., Gharin A.A., Bobrishev A.A. Influence of epoxy modifying agent on polyurethane polymers // 7. (2005) Stroitel'nye Materialy (Construction materials), (6), pp. 67–69.