

Е.В. КОРОЛЕВ и др. *Нанокompозиты на основе реактопластов: структурообразование на межфазной границе*

УДК 547.022, 535.375.5

КОРОЛЕВ Евгений Валерьевич, д-р техн. наук, проф., директор научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии», Московский государственный строительный университет; Ярославское ш., 26, Москва, Российская Федерация, 129337, korolev@nocnt.ru;

БАЛАКИРОВ Иван Анатольевич, магистрант, Московский государственный строительный университет; Ярославское ш., 26, Москва, Российская Федерация, 129337, info@nocnt.ru;

СМИРНОВ Владимир Алексеевич, канд. техн. наук, доц., ведущий научный сотрудник научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии», Московский государственный строительный университет; Ярославское ш., 26, Москва, Российская Федерация, 129337, smirnov@nocnt.ru

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ РЕАКТОПЛАСТОВ: СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ

Для композитов с термореактивной матрицей характерны высокие значения показателей эксплуатационных свойств. В то же время, стоимость большинства реактопластов (в особенности – эпоксидных смол) сравнительно высока. По этой причине их применение оправдано лишь в некоторых областях строительства. Одной из таких областей является создание полифункциональных покрытий. Высокая стоимость олигомера диктует необходимость повышения показателей эксплуатационных свойств с целью обеспечения экономической эффективности. К настоящему времени положительно зарекомендовал себя способ повышения показателей свойств, состоящий в создании на границе раздела фаз наноразмерного переходного слоя. Механизм влияния переходного слоя на показатели макроскопических свойств различными исследователями трактуется различно: известны теории адгезионной связи и деформируемого слоя. Положение осложняется многообразием олигомеров, сшивающих агентов и прекурсоров наномодификаторов. В последнее время все большее распространение получают сшивающие агенты, представляющие собой аддукты алифатических аминов и эпоксидных олигомеров. В качестве прекурсоров наномодификаторов могут быть успешно использованы кремнийорганические соединения с силоксановой связью в основной цепи. В настоящей работе была исследована модельная система олигомер – сшивающий агент – прекурсор. Для анализа структурообразования привлекались спектроскопия комбинационного рассеяния и атомно-силовая микроскопия. Показано, что в момент прохождения точки геля модификатор не оказывает существенного влияния на химический состав продуктов отверждения; тем не

менее, введение модификатора снижает регулярность формирующейся трехмерной пространственной сетки. После завершения процесса отверждения нерегулярность пространственной сетки сохраняется. Это свидетельствует о том, что использование кремнийорганических силоксановых прекурсоров способствует созданию на межфазной границе переходного слоя с пониженным модулем упругости. В композиционных материалах образование подобного слоя будет сопровождаться релаксацией напряжений, что, в свою очередь, будет способствовать повышению показателей эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: нанокompозиты, реактопласты, комбинационное рассеяние.

Использование термореактивных полимеров в качестве матричных материалов для композитов открывает возможность получения материалов с уникальными сочетаниями свойств. Для подобных композитов оказывается возможным достижение высокого модуля упругости (армирование непрерывными волокнами, неметаллическая арматура), высоких значений пределов прочности, сравнительно высокой тепло-, термо- и огнестойкости, высокой водо- и морозостойкости, химической стойкости [1, 2].

В полной мере это справедливо и для строительных композитов с эпоксидными матрицами. Резервы оптимизации эксплуатационных показателей таких композитов – предпосылка разработки принципиально новых конструкций для гражданского и промышленного строительства. В то же время, несмотря на то, что эпоксидные смолы являются многотоннажным продуктом химической промышленности, их стоимость сравнительно высока. Уже по этой причине не следует ожидать использования полимербетонов с эпоксидными матрицами в качестве конструкционных материалов; их применение оправдано лишь в некоторых отраслях машиностроения. Основной областью применения эпоксидных композитов в строительстве является создание полифункциональных покрытий для строительных конструкций; высокая стоимость олигомера диктует необходимость повышения показателей эксплуатационных свойств с целью обеспечения экономической эффективности новых материалов.

В процессе становления и развития нанотехнологии строительного материаловедения внимание было акцентировано на практически универсальном способе повышения показателей свойств – наномодификации, состоящей в создании на границе раздела фаз наноразмерного переходного слоя [2, 3]. Подобный способ направленного структурообразования был известен и ранее, однако механизм влияния переходного слоя на показатели макроскопических свойств являлся предметом дискуссий (теории адгезионной связи и деформируемого слоя). Положение осложняется многообразием олигомеров, сшивающих агентов и прекурсоров наномодификаторов.

Раскрытие эпоксидного цикла глицидиловой группы олигомера может происходить под влиянием различных факторов; как следствие, существуют различные механизмы отверждения эпоксидных смол. Наибольший интерес представляет механизм полиприсоединения, который – в отличие от поликонденсации – не сопровождается выделением побочных веществ (в этом отношении он подобен полимеризации). В нормальных условиях по такому механизму эпоксидные олигомеры могут отверждаться алифатическими аминами, что и предопределило значение этих сшивающих агентов. С точки зрения технологии приготовления композиции многие сшивающие агенты (триэтилентриамин, полиэтиленполиамин и др.) не лишены недостатков: требования к точности дозировки обусловлены значительным различием массовых долей олигомера и отвердителя; требования к технологии смешения обусловлены значительной экзотермией реакции (применение требует повышенной культуры производства).

Использование триэтилентриамин и других чистых аминов как сшивающих агентов представляет, по всей видимости, исключительно академический интерес; для полиэтиленполиамин как смеси технических аминов, включающей неконтролируемые примеси, характерны как недостатки чистых аминов, так и трудности использования при лабораторных исследованиях. В настоящее время появился целый ряд продуктов, которые позиционируются в качестве замены аминных сшивающих агентов; одним из них является 921-ОП. Состав подобных сшивающих агентов обычно не раскрывается.

В качестве прекурсора для наномодификации эпоксидных композитов часто используют высокомолекулярные кремнийорганические соединения с силоксановой связью в основной цепи. Как правило, та-

кие соединения синтезируют гидролитической соконденсацией хлорсиланов с последующей полимеризацией. В промышленности указанные кремнийорганические олиго- и полимеры используют в виде растворов в ароматических растворителях: толуоле, ксилоле и др. Массовая доля кремнийорганического полимера в растворе составляет от 30 до 50%. В РФ нормативными документами, в частности, регламентированы составы кремнийорганического лака КО-921 (ГОСТ 16508-70; успешно использован при разработке наномодифицированных эпоксидных композитов [2, 4]), КО-85 (ГОСТ 11066-74) и др.

Технология наномодификации состоит в обработке тонкодисперсного наполнителя раствором кремнийорганического соединения, последующей сушке, совмещении компонентов с эпоксидным олигомером и сшивающим агентом и отверждении по оптимальному тепловому режиму. Повышение показателей эксплуатационных свойств наномодифицированных эпоксидных композитов к настоящему времени установлено достоверно. Экспериментальное исследование состава и структуры образующегося наноразмерного граничного слоя встречает ряд объективных трудностей.

Для получения требуемой информации нами был поставлен «модельный» эксперимент, в котором исследовалось влияние макроскопических количеств силоксанового модификатора на свойства системы олигомер-отвердитель. Целесообразность такого исследования определяется базовыми положениями системного анализа: выполнение целостной декомпозиции сложной системы на составляющие [5].

Для приготовления эпоксидных композиций были использованы: диановый эпоксидный олигомер DER-330, отвердитель 921-ОП и кремнийорганический лак КО-85.

Олигомер DER-330 производства Dow Chemical Company (показатели по внутренним документам Dow Chemical определяются в соответствии с ASTM D-1652, ASTM D-1209, ASTM D-445, ASTM D-1726, ASTM E-203, ASTM D-4052; остаточное содержание эпихлоргидрина определяется по внутренней методике DowM 101321) в отношении вязкости является аналогом эпоксидной смолы ЭД-20, в отношении количества эпоксидных групп – аналогом ЭД-22. От указанных смол DER-330 отличается меньшим (на порядок) содержанием активного хлора, практическим отсутствием посторонних включений и малой шириной молекулярно-массового распределения. В отличие от известных али-

фатических аминных отвердителей, 921-ОП применяется в массовом соотношении, близком к 1:1, что упрощает технологию приготовления композиции. Положительными свойствами 921-ОП являются пониженная экзотермия реакции и возможность (при соответствующем выборе олигомера) получения покрытий с улучшенными декоративными свойствами. В качестве прекурсора наномодификатора использован лак КО-85. Приготовление тестовых образцов эпоксидных связующих включало дозировку, гомогенизацию и нанесение тонкого (0,5 мм) слоя на субстрат. Отверждение выполнялось в течение 24 ч в нормальных условиях.

В качестве метода анализа состава была использована спектроскопия комбинационного рассеяния, состоящая в регистрации спектрального состава (смещении в единицах волнового числа и относительной интенсивности смещенных линий в условных единицах – A.U.) рассеянного излучения. Для метода спектроскопии КР характерны пониженные требования в отношении пробоподготовки и количества образца, а также высокая чувствительность к изменению состава органических [6] и неорганических [7, 8] реагентов.

При выполнении экспериментальных исследований был использован микроскоп-спектрометр КР Senterra. Параметры оптического тракта при регистрации эталонных спектров (триэтилентриамин, сшивающий агент 921-ОП, эпоксидный олигомер DER-330) и спектров композиций в момент прохождения точки геля были установлены следующими: длина волны возбуждения 532 нм, мощность излучения 10 мВт, щелевая апертура 50x1000 мкм, накопление – три последовательных измерения длительностью 60 с; при регистрации спектров продуктов отверждения мощность излучения была понижена до 2 мВт. Разрешающая способность в области обратных длин (в зависимости от спектрального окна) находилась в диапазоне от 3,5 до 9 см⁻¹. Спектры регистрировались в области 45...4450 см⁻¹. Дополнительно была исследована морфология поверхности продуктов реакции, для исследования использован учебно-исследовательский сканирующий микроскоп NanoEducator.

Сравнительный анализ спектров КР триэтилентриамин, эпоксидного олигомера DER-330 и сшивающего агента 921-ОП (рис. 1) свидетельствует, что он, по всей видимости, представляет собой эпоксиаминный аддукт. На это указывает совпадение хорошо идентифицируемых

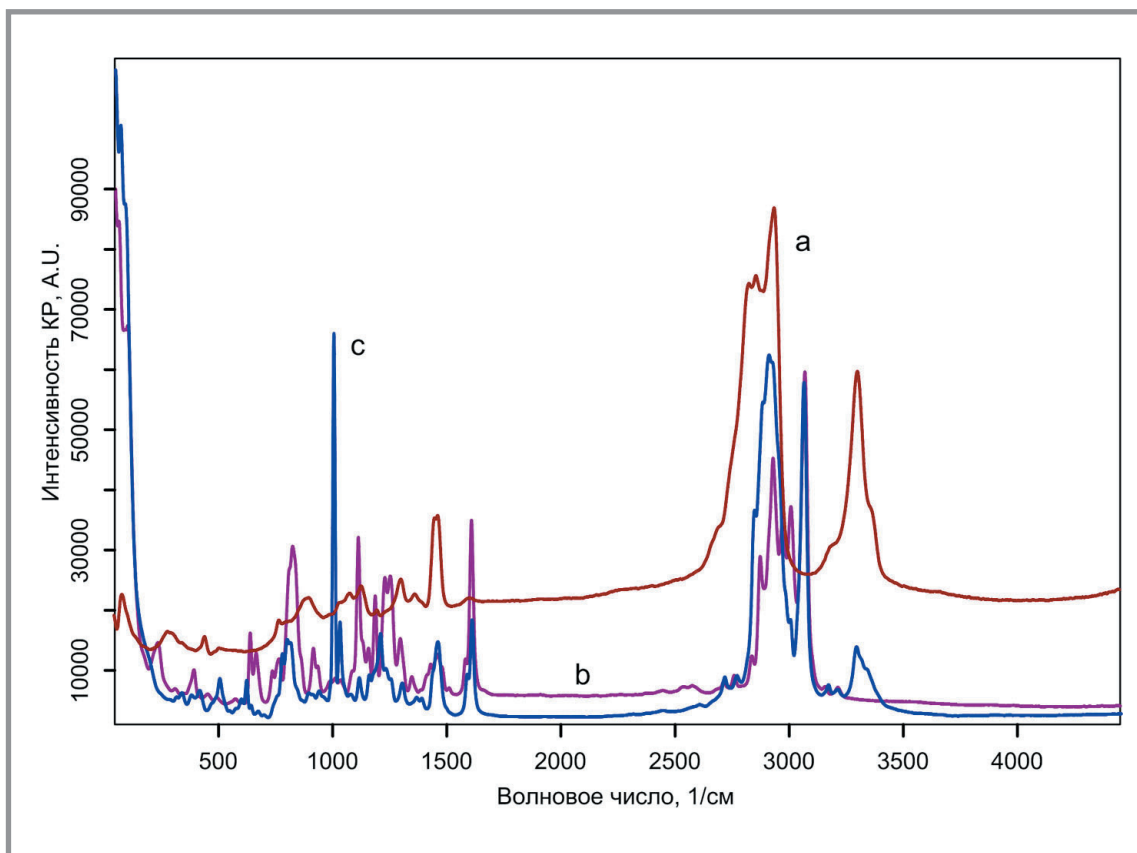


Рис. 1. Спектры КР триэтилентриамин (а), эпоксидного олигомера DER-330 (б) и сшивающего агента 921-ОП (с)

максимумов на частотах 1460, 1550, 2900, 3060 и 3290 см^{-1} (максимум 1000 см^{-1} может свидетельствовать о добавках ароматического ряда, входящих в состав 921-ОП).

Исследование модельных систем было выполнено в соответствии с планом состав-свойство для тернарных систем. Очевидно, что и в процессе приготовления эпоксидной композиции, включающей наномодифицированный тонкодисперсный наполнитель, и в ходе отверждения наномодификатор частично мигрирует в массив матрицы. Исследование влияния массовой доли олигомера на структурообразование композиции при различных концентрациях наномодификатора также представляется целесообразным.

По указанным причинам в качестве варьируемых факторов были выбраны:

- отношение массы сшивающего агента к массе олигомера:

$$\alpha = \frac{m_h}{m_r}; \quad (1)$$

– отношение массы модификатора к массе эпоксидного вяжущего:

$$\beta = \frac{m_m}{m_r + m_h}. \quad (2)$$

В соотношениях (1) и (2) m_h , m_r и m_m – массы сшивающего агента, эпоксидного олигомера и модификатора (кремнийорганической смолы без учета массы растворителя).

Система уравнений

$$\begin{cases} \alpha = \frac{m_h}{m_r} \\ \beta = \frac{m_m}{m_r + m_h} \\ m_h + m_r + m_m = M \end{cases}, \quad (3)$$

где M – масса замеса, может быть разрешена относительно иско-
мых масс:

$$\begin{cases} m_r = \frac{M}{(1 + \alpha)(1 + \beta)} \\ m_h = \frac{\alpha M}{(1 + \alpha)(1 + \beta)} \\ m_m = \frac{\beta M}{1 + \beta} \end{cases}. \quad (4)$$

Основные уровни и интервалы варьирования выбраны равными: $\alpha_0 = 0,6$, $\Delta\alpha = 0,2$, $\beta_0 = 0,3$, $\Delta\beta = 0,3$. Указанные значения использованы для нахождения рецептур в точках «1»...«7» (рис. 2). Вершинам концентрационного треугольника соответствуют составы, отвечающие границам размахов варьирования (базовые составы). Сторона «3»–«2» соответствует максимальной концентрации сшивающего агента, сторона «1»–«3» – максимальной концентрации модификатора.

Е.В. КОРОЛЕВ и др. Нанокompозиты на основе реактопластов: структурообразование на межфазной границе

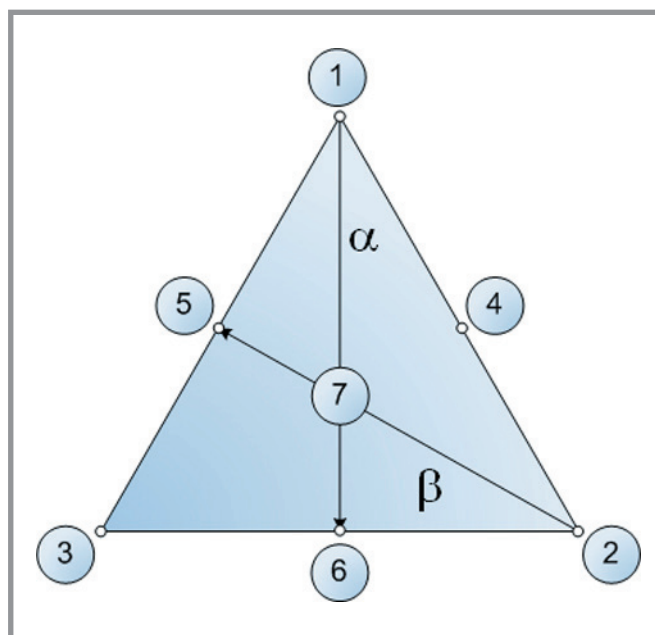


Рис. 2. План модельного экспериментального исследования структурообразования граничного слоя

Спектры КР регистрировались дважды: в момент прохождения точки геля (рис. 3) и по окончании процесса отверждения (рис. 4).

Сравнение рис. 1 и 3 свидетельствует, что в момент прохождения точки геля модификатор не оказывает существенного влияния на химический состав продуктов отверждения. На спектрах КР базовых составов и центральной точки прослеживаются те же максимумы, что и на эталонных спектрах олигомера и сшивающего агента. В то же время, относительная интенсивность максимумов (по отношению к «фону», обусловленному развитием нерегулярной трехмерной пространственной сетки) начинает снижаться. Это снижение минимально для состава «2», изготовленного без использования модификатора.

По завершению процесса отверждения характер спектров КР меняется весьма существенно. Для состава «1», включающего наибольшие количества олигомера и модификатора, линии, соответствующие регулярной пространственной сетке сшитого реактопласта, не прослеживаются. Практически аналогичный характер спектра имеет место и для других составов, включающих значительное количество модификатора. Нерегулярность пространственной сетки при прочих равных условиях соответствует низкомодульному материалу; таким образом,

Е.В. КОРОЛЕВ и др. Нанокompозиты на основе реактопластов: структурообразование на межфазной границе

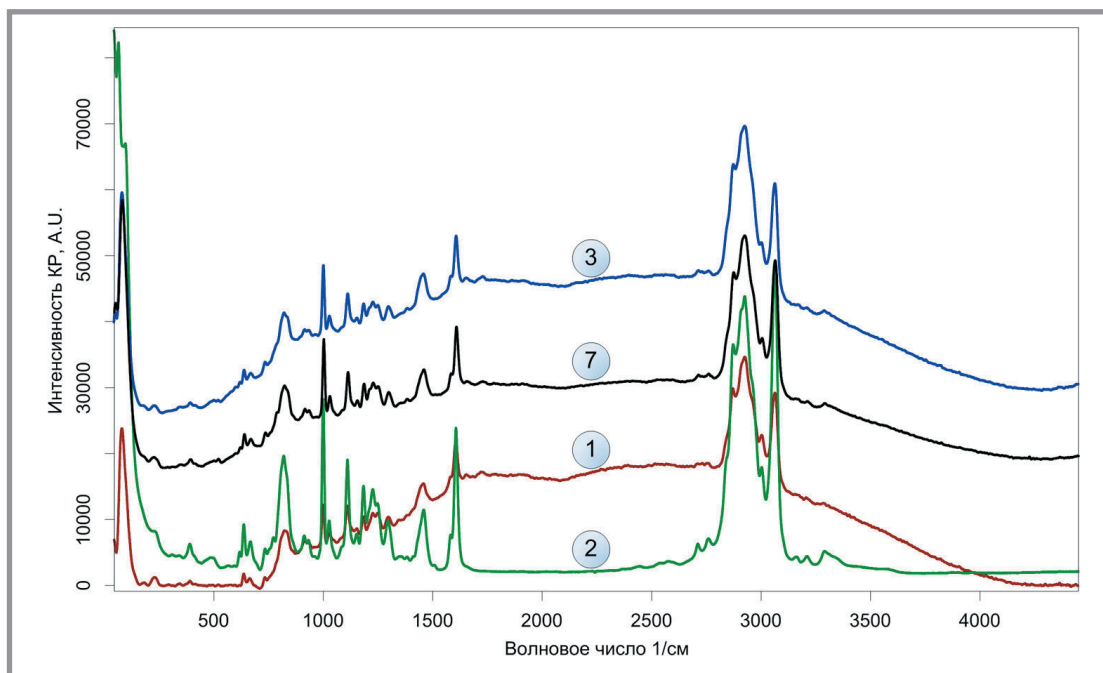


Рис. 3. Комбинационные отклики базовых составов и центральной точки в момент прохождения точки геля

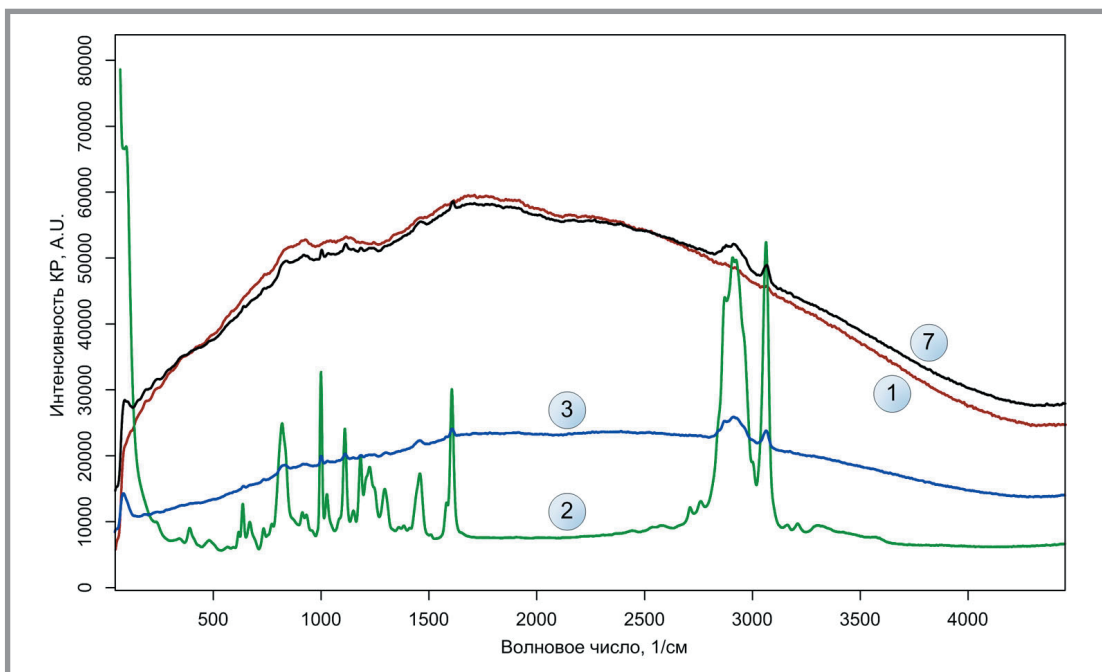


Рис. 4. Комбинационные отклики продуктов отверждения базовых составов и центральной точки

можно сделать заключение, что использование кремнийорганических силоксановых прекурсоров способствует созданию на межфазной границе переходного слоя с пониженным модулем упругости. Это заключение является весьма весомым аргументом в пользу теории деформируемого слоя.

Количественное суждение о регулярности сшивки можно сделать различными способами. В простейшем случае достаточно оценить интегральную интенсивность КР; в силу того, что указанная величина приборно представлена в относительных единицах, целесообразно нормировать ее на отрезок $[0; I_{max}]$, где I_{max} – максимальное значение среди всех семи исследованных составов. Линии равного уровня указанной величины, построенные по экспериментально-статистической модели

$$I = 1,0A + 0,23B - 1,07AB + 0,46AC + 0,74BC + 2,14ABC \quad (5)$$

представлены на рис. 5 (в соотношении (5) A , B и C – доли псевдокомпонента).

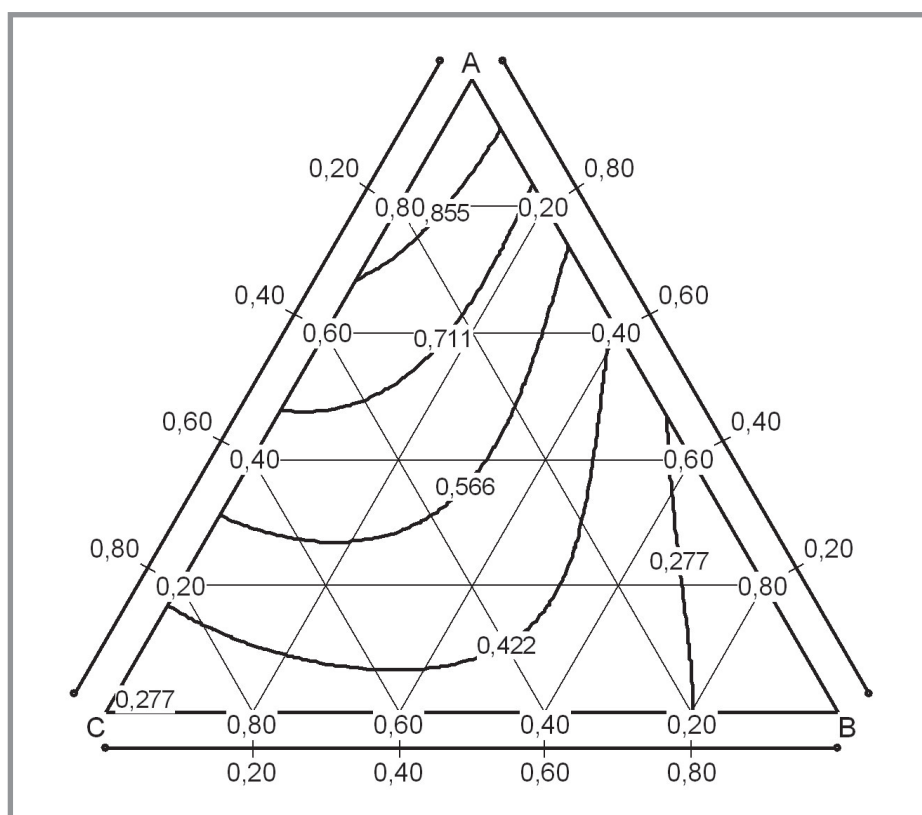


Рис. 5. Относительное интегральное значение интенсивности КР продуктов отверждения

Характер линий равного уровня на рис. 5 подтверждает сделанное выше заключение: наибольшая регулярность пространственной сетки характерна для состава «2» без модификатора. При неизменном количестве модификатора (сторона «3»–«2» на рис. 2) введение избытка сшивающего агента нивелирует эффект от введения силоксанового модификатора.

Информацию о регулярности сшивки несут также значения относительной интенсивности линий на частотах максимумов спектра КР сшивающего агента и эпоксидного олигомера. Линии равного уровня указанных интенсивностей (нормированы на отрезок $[0;1]$), построенные по соответствующим экспериментально-статистическим моделям, приведены на рис. 6 и 7.

Ненулевая относительная интенсивность линий на частотах максимумов спектра КР сшивающего агента свидетельствует об отклонении количества сшивающего агента от стехиометрического в сторону пре-

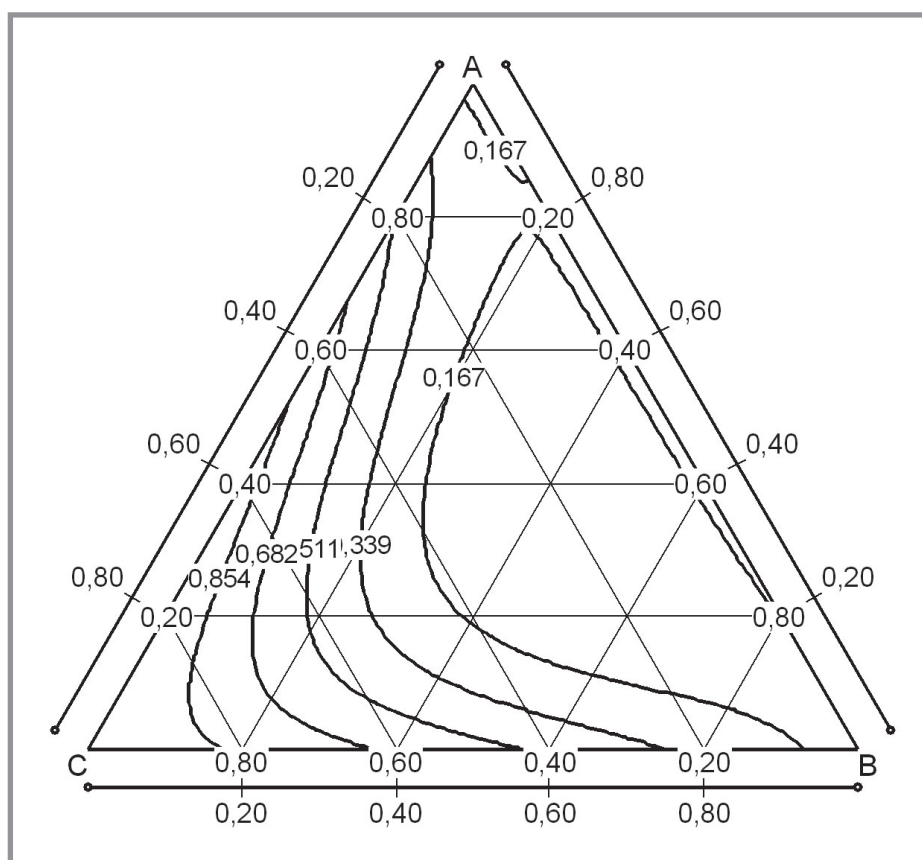


Рис. 6. Линии равного уровня относительной интенсивности линий сшивающего агента

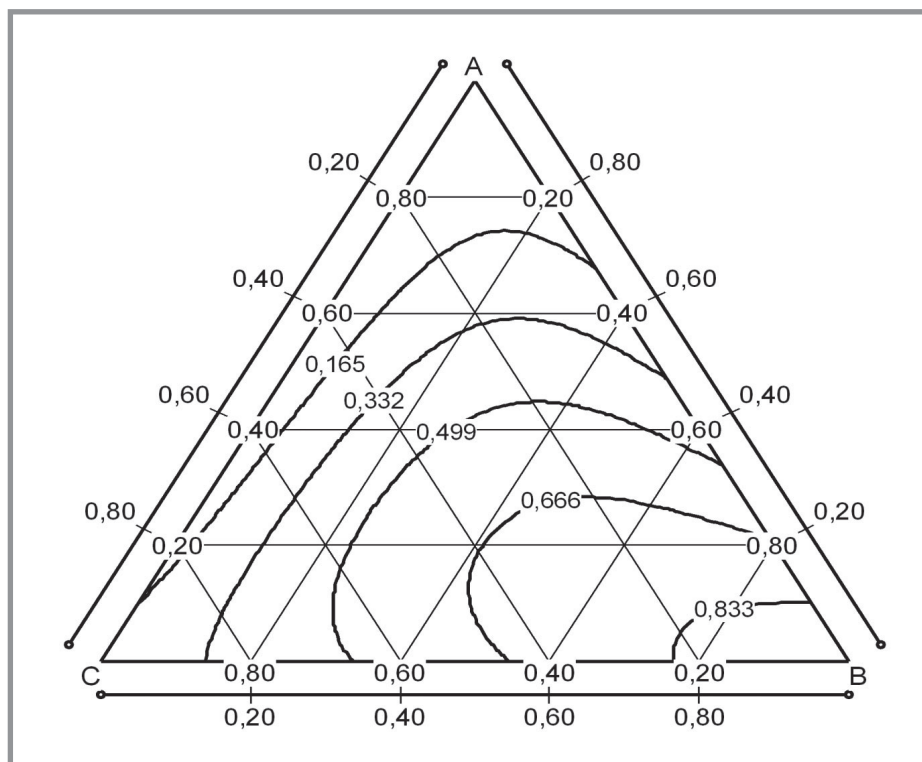


Рис. 7. Линии уровня относительной интенсивности линий эпоксидного олигомера

вышения или же о неполноте процесса отверждения; наихудшим в этом отношении следует признать базовый состав «3», включающий минимальное количество олигомера и максимальное количество силоксанового модификатора.

Малая относительная интенсивность линий на частотах максимумов спектра КР эпоксидного олигомера (обусловлены, в основном, процессами в основной цепи) свидетельствует об аморфизации продукта отверждения; средние значения интенсивности характерны для составов «4», «7» и «6». Соответствующие концентрации, близкие к основному уровню $\beta_0 = 0,3$, по всей видимости, реализованы в наноразмерных переходных слоях.

Оптические исследования переходного слоя затруднены по двум причинам: размеры слоя сопоставимы с длиной электромагнитной волны оптического диапазона; доступ к объекту исследования затруднен. Второе обстоятельство не имеет места для исследуемых модельных систем; первое устраняется при использовании атомно-силовой микроскопии (АСМ). АСМ-изображение поверхности образца «7» приведено на рис. 8.

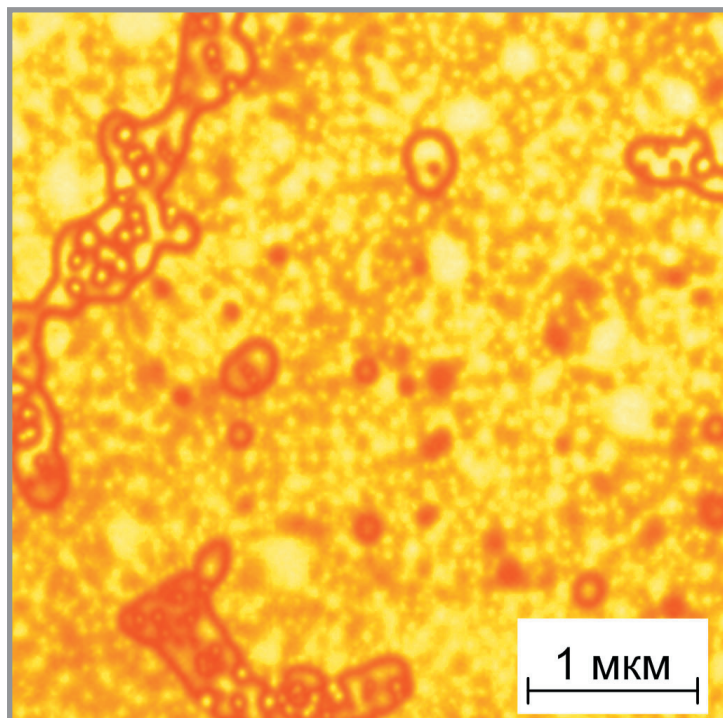


Рис. 8. АСМ-изображение фрагмента поверхности продуктов отверждения, состав «7»

Как следует из рис. 8, введение силоксанов способствует формированию микроглобулярной структуры продуктов отверждения, при этом размеры глобул (светлые области на рис. 8) не превышают 500 нм.

Полученные результаты дают основание рекомендовать такой выбор концентрации растворов прекурсоров полисилоксанов, который – с учетом времени отверждения и диффузионных свойств системы олигомер–отвердитель–полисилоксан – обеспечивал бы в слое толщиной 5...20 нм (толщина слоя не менее, чем на порядок, превосходит характерный размер молекулы олигомера) среднюю концентрацию около 30%. Соответствующий расчетный, «приведенный к поверхности» оптимальный размер слоя при этом составит 2...7 нм.

Библиографический список:

1. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.
2. Смирнов В.А., Королев Е.В. Наномодифицированные эпоксидные композиты // Нанотехнологии в строительстве. 2012. – Т. 4, № 4. – С. 61–69. URL:<http://www.nanobuild.ru> (дата обращения: 31.05.2014).
3. Королев Е.В., Смирнов В.А. Альбакасов А.И. Наномодифицированные композиты с термopластичной матрицей // Нанотехнологии в строительстве. 2012. – Т. 4, № 5. – С. 81–87. URL:<http://www.nanobuild.ru> (дата обращения: 31.05.2014).
4. Патент РФ № 2488563. Наномодифицированный полимерный композит.
5. Баженов Ю.М., Гарькина И.А., Данилов А.М., Королев Е.В. Системный анализ в строительном материаловедении. – Москва: Изд-во МГСУ, 2012. – 432 с.
6. Кришнан К. Спектры комбинационного рассеяния органических соединений // Известия Индийской академии наук. – 1961. – Т. 53, № 3. – С. 151–167. DOI: 10.1007/BF03045765
7. Королев Е.В., Смирнов В.А., Земляков А.Н. Идентификация новообразований, обусловленных щелоче-силикатной реакцией // Вестник МГСУ. – 2013. – № 6. – С. 109–116.
8. Королев Е.В., Еськин С.В., Смирнов В.А. Комбинационная спектроскопия формирования кремнегеля // Нанотехнологии в строительстве. 2013. – Т. 5, № 6. – С. 108–118. <http://www.nanobuild.ru> (дата обращения: 31.05.2014).

Контакты**e-mail: info@nocnt.ru****Уважаемые коллеги!**

При использовании материала данной статьи просим делать библиографическую ссылку на неё:

Королев Е.В., Балакиров И.В., Смирнов В.А. Нанокompозиты на основе реактопластов: структурoобразование на межфазной границе // Нанотехнологии в строительстве. 2014. – Том 6, № 3. – С. 13–28. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/ (дата обращения: ____).

Korolev E.V., Balakirov I.A., Smirnov V.A. Nanocomposites with thermosetting matrix: structure formation at the interphase boundary. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 3, pp. 13–28. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed ____). (In Russian).

УДК 547.022, 535.375.5

KOROLEV Evgenij Valerjevich, Doctor of Engineering, Professor, Director of the Research and Educational Center «Nanomaterials and Nanotechnology», Moscow State University of Civil Engineering; Yaroslavskoye hw., 26, Moscow, Russian Federation, 129337, korolev@nocnt.ru;

BALAKIROV Ivan Anatol'evich, Master Student, Moscow State University of Civil Engineering; Yaroslavskoye hw., 26, Moscow, Russian Federation, 129337, info@nocnt.ru;

SMIRNOV Vladimir Alexeevich, Ph.D. in Engineering, Associate Professor, Leading Research Officer of the Research and Educational Center «Nanomaterials and Nanotechnology», Moscow State University of Civil Engineering; Yaroslavskoye hw., 26, Moscow, Russian Federation, 129337, smirnov@nocnt.ru

NANOCOMPOSITES WITH THERMOSETTING MATRIX: STRUCTURE FORMATION AT THE INTERPHASE BOUNDARY

Composites with thermosetting matrix are often characterized by elevated values of operational properties – flexural and compressive strength, resistance to aggressive environments, etc. At the same time the cost of most thermosets (particularly – epoxy resins) is quite high. Because of this the area of application of polymer composites in construction is limited. One of such application is the creation of multifunctional coatings. The high cost of resin dictates the need to improve the operational properties to ensure economic efficiency. So far, the known way to improve the operational properties is to produce nanoscale interfacial layer between fine filler and matrix in block. This way proved to be effective, but mechanism of the improvement is still uncertain. There are at least two different theories – so-called «adhesion theory» and «theory of deformable layer». The investigation is complicated by the variety of oligomers, hardeners (cross-linking agents) and precursors of nanomodifiers. It is becoming more common lately to use adducts of aliphatic amines and epoxy oligomers as hardeners. As precursors of nanomodifiers the organosilicon compounds with siloxane bond in the main chain can be successfully used. In this paper we present results of investigation of a model system comprised of oligomer, crosslinking agent and precursor. The analysis of structure is carried out by means of Raman spectroscopy and atomic force microscopy. It is shown that at gelation point modifier has no significant effect on the chemical composition of the curing products; nevertheless, the admixture of modifier reduces the regularity of the emerging three-dimensional spatial net of thermoset. After completion of curing process the irregular spatial grid is still present. This indicates that in composites admixture of organosilicon precursors may lead to the formation of transition layer with reduced modulus of elasticity. Such layer, in turn, causes stress relaxation and enhancement of the operational properties.

Key words: nanocomposites, thermosets, Raman scattering.

References:

1. *Khozin V.G.* Strengthening of the epoxy polymers. Kazan: PIC «Publishing House», 2004. 446 p.
2. *Korolev E.V., Smirnov V.A., Albakasov A.I.* Nanomodified composites with thermoplastic matrix. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2012, Vol. 4, № 5, pp. 81–87. URL:<http://www.nanobuild.ru> (accessed: 31.05.2014) (In Russian).
3. *Smirnov V.A., Korolev E.V.* Nanomodified Epoxy Composites. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2012, Vol. 4, № 4, pp. 61–69. URL:http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_4_2012.pdf (accessed 31 Oct 2013). (In Russian)
4. *Korolev E.V., Smirnov V.A., Albakasov A.I.* Nanomodified Composites with Thermoplastic Matrix. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2012, Vol. 4, № 5, pp. 81–87. URL:http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_5_2012.pdf (accessed 31 Oct 2013). (In Russian)
5. RU Pat. 2488563. Nanomodified Polymeric Composite.
6. *Bazhenov Yu.M., Garkina I.A., Danilov A.M., Korolev E.V.* System analysis in Construction Material Science. Moscow: Moscow State University of Civil Engineering. 2012. 432 p.
7. *Krishnan K.* The Raman Spectra of Organic Compounds. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Section A*. 1961, vol. 53, no. 3, pp. 151–167. DOI: 10.1007/BF03045765
8. *Korolev E.V., Smirnov V.A., Zemlyakov A.N.* Identification of the ASR Products. *News of the Moscow State University of Civil Engineering*, 2013, no. 6, pp. 109–116 (In Russian)
9. *Korolev E.V., Es'kin S.V., Smirnov V.A.* Raman spectroscopy during formation of silica gel. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2013, Vol. 5, № 6, pp. 108–118. URL:<http://www.nanobuild.ru> (accessed 31 May 2013). (In Russian)

Contact information

e-mail: info@nocnt.ru

Dear colleagues!

The reference to this paper has the following citation format:

Korolev E.V., Balakirov I.A., Smirnov V.A. Nanocomposites with thermosetting matrix: structure formation at the interphase boundary. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2014, Vol. 6, no. 3, pp. 13–28. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed _____. _____. _____.). (In Russian).