

Обзорная статья

УДК 678.8

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-180-188>

CC BY 4.0

Применение наноразмерных компонентов в многослойных композиционных материалах

Любовь Александровна Бохоева^{1,3} , Виталий Евдокимович Рогов^{2*} , Елена Баторовна Бочектуева¹ ,
Алдар Батомункуевич Балданов¹ , Максим Сергеевич Шатов¹, Цырен Александрович Батуев¹

¹ Восточно-сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия

² Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия

³ Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

* Автор, ответственный за переписку: e-mail: rogov54v@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Введение. Композиционные материалы для создания деталей и элементов конструкций в строительной индустрии в нашей стране распространены недостаточно. Композитные материалы – это многослойные структуры из армирующих волокон, пропитанные связующим полимерным веществом, которое является одновременно клеем. Прочностные свойства слоистых конструктивных материалов достигаются за счет использования различных армирующих наполнителей и клеящих связующих. Широкое распространение в качестве слоистых материалов получили как тканые материалы из стекловолокна и углеволокна, так и сами волокна. В качестве связующих компонентов применяются различные термореактивные смолы (эпоксидные, фенолоальдегидные, полиэфирные, полиимидные, полиамидоимидные, полиамидные и др.). Среди них широкое распространение получили эпоксидные смолы, обладающие высокой прочностью, смачиваемостью и адгезией к различным материалам. Из слоистых композитных материалов (СКМ) изготавливают полимерную арматуру для армирования бетонных конструкций, различные трубы, каркасы-оболочки, для усиления существующих металлических и железобетонных сооружений, несущие элементы в малонагруженных конструкциях мостов и переходов. Однако они в то же время имеют существенный недостаток – низкую межслойную прочность (склонность к расслаиванию). В результате чего нарушается связь между слоями, что приводит к значительному снижению жесткости и прочности конструкции. Данное явление распространяется на все типы тканей и волокон. Наиболее часто дефекты в виде расслоений образуются при воздействии ударных нагрузок. Для повышения эксплуатационных характеристик таких материалов в настоящее время начали применять различные наполнители – порошки микро- и наноразмеров, вводимые в связующие составы. **Основная часть.** Анализ научной литературы показал, что повысить межслойную прочность в элементах конструкций из СКМ возможно за счет применения нанонаполненных связующих и за счет введения в межслойное пространство слоистых материалов нанодобавок. В статье в реферативной форме проводится обзор изобретений: России, США и др., которые могут быть использованы в строительной индустрии с применением нанодисперсных компонентов. При широком применении представленных материалов (в мостах, пешеходных мостах и мостовых настилах и др.) можно обеспечить значительные эксплуатационные преимущества по сравнению с материалами, традиционно применяемыми в строительной индустрии.

Заключение. Из представленных патентов на изобретения выявлено, что введение от 2 до 5% различных нанокomпонентов для формирования нанокomпозитного материала является новым средством модификации физических свойств полимерных связующих. Показано, что за счет применения наночастиц обеспечивается снижение текучести препрегов, уменьшение времени гелеобразования, повышение остаточной прочности при сжатии и рост удельной энергии разрушения – показателей, характеризующих трещиностойкость композиционных материалов. Вследствие этого повышается вязкость разрушения, выносливость и живучесть. Повышение надежности композиционных материалов позволяет увеличить служебный ресурс изделий и элементов конструкций в строительной индустрии.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: слоистый композитный материал, нанонаполненные связующие, нанокomпозит, нанопорошки, эпоксидная композиция, матрица.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН № 0273-2021-0007, Гранта в форме субсидий РБ № 412 от 21.12.2023, Гранта «Молодые ученые ВСГУТУ 2023».

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Бохоева Л.А., Рогов В.Е., Бочектуева Е.Б., Балданов А.Б., Шатов М.С., Батуев Ц.А. Применение наноразмерных компонентов в многослойных композиционных материалах // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 2. С. 180–188. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-2-180-188>. – EDN: OIXLJE.

© Бохоева Л.А., Рогов В.Е., Бочектуева Е.Б., Балданов А.Б., Шатов М.С., Батуев Ц.А., 2024

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время на мировом рынке наблюдается значительное увеличение объемов рынка слоистых композиционных материалов не только в авиационной и космической отраслях, но и в строительной индустрии. Использование слоистых композиционных материалов (СКМ) в строительстве позволяет уменьшить массу строительных конструкций, повысить стойкость к воздействию неблагоприятных климатических факторов, продлить межремонтные сроки при более высокой прочности, что обеспечивает значительные преимущества над материалами, традиционно применяемыми в строительной индустрии. Основными областями применения СКМ являются стеклопластиковые трубы и другие изделия, получаемые методом намотки и применяемые в тепловых сетях, композитная арматура и элементы мостовых конструкций (пешеходные мосты, переходы, эстакады, несущие элементы и элементы ограждения, настилы), к которым предъявляются высокие требования по надежности и долговечности [1]. Следует отметить, что развитие отечественного рынка СКМ строительного назначения значительно уступает мировому. Например, в Северной Америке и Европе различные мостовые сооружения с применением элементов из СКМ возводятся более 15 лет, и объем строительства таких мостов увеличивается с каждым годом. Меняется и класс мостов – от первых экспериментальных пешеходных мостов к автомобильным мостам длиной до 20 м [2–4]. В зарубежных странах основными областями применения СКМ при строительстве мостов являются композитная арматура, мостовые настилы и пешеходные мосты. Ведутся работы по разработке быстровозводимых мостов с применением элементов несущих конструкций из СКМ [5–6]. По мнению автора работы [3], наиболее перспективными областями широкого применения СКМ в строительной индустрии являются пешеходные мосты и мостовые настилы.

Отметим, что в нашей стране проявляется большой интерес к снижению массогабаритных характеристик конструкций тяжелых механизированных мостов, танковых мостуокладчиков, мостовых механизированных комплексов, понтонных парков за счет использования многослойных композиционных материалов. Действующие предприятия ООО НПП «АпАТЭК», Группа компаний «Рускомполит», ООО «Опора» запроектировали и построили более 4 десятков мостовых конструкций, которые успешно эксплуатируются в ряде объектов в Москве, в Сочи и других городах РФ [7–8]. К сожалению, таких предприятий в нашей стране недостаточно, хотя перспективы для дальнейшего применения таких материалов в мостовых конструкциях имеются. В России разра-

ботаны национальные стандарты, регламентирующие применение композитов в несущих конструкциях пешеходных мостовых сооружений [9–12]. Данные стандарты и рекомендации позволяют широко использовать современные композиционные материалы в различных мостовых сооружениях.

Известно [13–16], что повысить прочностные показатели композитных материалов в строительных конструкциях, их жесткостные характеристики возможно за счет введения в их состав нанодисперсных компонентов, что позволит значительно улучшить эксплуатационные характеристики сооружений.

Анализ научной литературы показал, что межслойная прочность в элементах конструкций из композитных материалов повышается за счет использования нанонаполненных связующих и за счет введения в межслойное пространство слоистых материалов нанодобавок. Добавку (наночастицы с диаметрами от 1 до 100 нм) часто вводят для улучшения одного или нескольких свойств полимерного связующего. Полимерные нанокompозитные связующие формируют путем смешивания наполнителей, представляющих собой наноразмерные частицы, и терморезактивных или термопластических полимеров. Свойства полимерных нанокompозитных клеев выгодно отличаются от свойств обычных связующих. При использовании таких матриц изменяются эксплуатационные характеристики СКМ: повышенная прочность и жесткость, деформационная теплостойкость, устойчивость к ультрафиолетовому излучению, барьерные характеристики мембран и покрытий, а также тепловая и электрическая проводимость.

Цель настоящего исследования – провести обзор патентов на изобретения по материалам и перспективным технологиям, позволяющим улучшить прочностные и эксплуатационные характеристики СКМ для строительных сооружений за счет использования наночастиц.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

НАНОНАПОЛНЕННЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ

Препрег и изделие, выполненное из него [17]

Способ изготовления наномодифицированного связующего заключается в следующем: Фуллерен C_{60} (0,01 мас.ч.), углеродные нанотрубки НТА (0,1 мас.ч.), фуллероидный многослойный наномодификатор НТС – Астрален (0,5 мас.ч.) и аминпроизводное фуллерена C_{60} (0,02 мас.ч.) диспергируют в органическом растворителе и полученную суспензию подвергают ультразвуковой обработке (частота – 35 кГц, время – 30 минут). Полученную суспензию углеродных наночастиц вводят

в 100 мас.ч. эпоксиаминной смолы ЭХД (N,N,N',N'-тетраглицидилдиамино-3,3'-дихлордифенилметан) и добавляют 44 мас.ч. отвердителя – 4,4'-диаминодифенилсульфона – перемешивают и таким путем получают полимерное связующее. Введение в полимерное связующее аминопроизводных фуллеренов совместно с другими наночастицами позволяет мобилизовать их потенциал на целевое взаимодействие с объектами модифицирования: границей «дисперсная фаза-дисперсионная среда» в надмолекулярной структуре полимерной матрицы и границей раздела «армирующее волокно-полимерная матрица». Именно эти межфазные границы ответственны за механические свойства полимеров, полимерных композиционных материалов и, соответственно, за выносливость и живучесть изготовленных из них изделий.

Предложенное техническое решение обеспечивает снижение текучести препрегов на 10–40%, уменьшение времени гелеобразования в 5–10 раз, повышение на 10–15% остаточной прочности при сжатии и рост на 40–50% удельной энергии разрушения – показателей, характеризующих трещиностойкость композиционных материалов. Вследствие этого повышается их вязкость разрушения, выносливость и живучесть. Повышение надежности композиционных материалов позволяет увеличить служебный ресурс изделий и элементов конструкций.

Способ получения наномодифицированного связующего, связующее и препрег на его основе [18]

Наномодифицированное связующее получают следующим образом. Готовят концентрат диспергированием частиц наномодификатора в конденсационной смоле с вязкостью более 600 сП путем ультразвукового воздействия с мощностью излучения от 1 до 5 кВт и амплитудой от 20 до 80 мкм. Далее вводят полученный концентрат в связующее на основе конденсационной смолы. Для интенсификации процесса диспергирования применяют ультразвуковое воздействие, которое способствует эффективному разрушению агрегатов частиц, однако для стабилизации необходимо присутствие смолы, имеющей функциональные группы и обладающей вязкостью более 600 сП для препятствования последующему агрегированию. Регулирование параметров ультразвукового воздействия, таких, как амплитуда от 20 до 80 мкм и мощность излучения от 1 до 5 кВт, позволяет подобрать оптимальные режимы для каждого типа смолы.

В качестве наномодификаторов могут быть использованы наночастицы металлов и сплавов, их оксиды, нанотрубки и нановолокна различной структуры. Наилучший эффект дает использование в качестве наномодификаторов частиц никеля, меди,

алюминия и нанотрубок, однако данный список наномодификаторов не является исчерпывающим. Наномодификаторы являются катализаторами процессов отверждения по функциональным группам смол как аминного, так и ангидридного отверждения, а также образования шивки в фенольных и полиимидных смолах. Поэтому их введение в полимерную матрицу приводит к повышению прочностных показателей и способствует более полному протеканию процессов отверждения.

Изобретение позволяет получить связующее с хорошей редиспергируемостью и стабильностью наночастиц при хранении. Препреги на основе наномодифицированного связующего обладают улучшенным комплексом физико-механических свойств на 15–30% в зависимости от используемой смолы.

Полимерный нанокompозит и способ его получения [19]

Композит содержит эпоксидную смолу, отвердитель и наполнитель – стеклосферы и наномодификатор. Наномодификатор – оксид алюминия и оксид циркония и/или оксид иттрия – готовят, проводя золь-гель синтез, который ведут при обратном соотношении гидроксидов алюминия и циркония и/или иттрия. Нанокompозит получают перемешиванием эпоксидной смолы и наномодификатора, введением отвердителя и постепенным введением стеклосфер. Полимерный состав включает эпоксидную смолу, отвердитель и наполнитель, из расчета на массу смолы, стеклосферы в количестве 1–16,5 мас.% и 1–3 мас.% наномодификатора, который представляет собой оксид алюминия и оксид циркония и/или оксид иттрия. Для равномерного распределения наномодификатора в объеме эпоксидного сферопластика в эпоксидной основе вводят высушенный порошок наномодификатора и тщательно перемешивают. В полученную систему добавляют отвердитель, перемешивают с постепенным введением предварительно высушенных стеклосфер на воздухе до образования визуально однородной массы. Дальнейшее перемешивание продолжают в вакуумном смесителе для удаления пузырьков воздуха, образовавшихся на предыдущих этапах приготовления.

Полимерные композиты, полученные с использованием данного состава, имеют улучшенные термостойкость и химическую стойкость, сопротивление воспламенению, замедление горения.

Композитные материалы, полученные с данным связующим, могут применяться, например, при строительстве мостов, кораблей, изготовлении деталей транспортных средств (например, автомобилей или самолетов), в электронике, в производстве строительных и конструкционных материалов.

Наномодифицированный эпоксидный композит [20]

Наномодифицированный эпоксидный композит, включающий эпоксидную смолу, отвердитель, неорганический наполнитель и наночастицы оксида алюминия или оксида циркония и/или оксида иттрия в качестве наномодификатора, где в качестве наполнителя содержит кварцевую или кремнеземную ткань объемного переплетения, а наномодификатор выполнен в форме сфер, полученных методом испарения-конденсации, при следующем соотношении компонентов, мас.ч.: смола эпоксидная 100, отвердитель 10, наполнитель 60–65, сферические наночастицы Al_2O_3 , или ZrO_2 , и/или Y_2O_3 17–22.

Для изготовления наномодифицированного эпоксидного связующего в качестве основы используется эпоксидная смола типа КДА или КДА-2 по ТУ 2225-661-11131395-2005. Отвешенное количество эпоксидной смолы загружается в смеситель и перемешивается при частоте вращения ротора 750 об/мин. Перемешивание производится до момента достижения температуры смолы, равной 35–40°C. Затем в смеситель небольшими порциями, не более 100 г/мин, вводят нанопорошок оксида алюминия в количестве 20 мас.ч. по отношению к введенному количеству эпоксидной смолы (100 мас.ч.). Для изготовления связующего используются нанопорошки, состоящие из слабоагрегированных сферических частиц со средними размерами 30–50 нм. Такие порошки получают, например, методом электрического взрыва проволоки в смеси газообразных аргона и кислорода. Равномерное перемешивание компонентов смеси при скорости вращения ротора смесителя, равной 750 об/мин, производится в течение 1 часа. После окончания перемешивания полученную смесь сливают в герметичную тару для отгрузки потребителю. Непосредственно перед началом изготовления корпусных деталей в связующее вешивают отвердитель типа ТЭАТ-1 ТУ 6-09-11-2119-93 в количестве 10 мас. частей по отношению к массе эпоксидной смолы, а затем наносят на армирующий наполнитель.

Изобретение предназначено для использования в машиностроительной, строительной, авиационной и космической областях, поскольку обладает повышенными физико-механическими характеристиками и высокой эрозионной стойкостью.

Эпоксидная композиция [21]

Эпоксидная композиция содержит эпоксиангидридную смесь и наночастицы оксида алюминия с размерами 5–20 нм при следующем соотношении

компонентов (мас.%): эпоксиангидридная смесь 70,0–99,5, наночастицы оксида алюминия 0,5–30,0. Композицию предварительно обрабатывают ультразвуком при частоте 22 кГц в течение времени, обеспечивающем равномерное распределение наночастиц в объеме композиции. Эпоксиангидридная смесь содержит эпоксидную диановую смолу ЭД-20, ангидридный отвердитель – изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА), пластификатор ЭДОС, ускоритель УП-606/2 при соотношении (мас.ч.) 100:80:5:1,5 соответственно. Наночастицы оксида алюминия обладают высокой поверхностной энергией, что приводит к высокой степени их агломерации. Однако обработка ультразвуком наполненной наночастицами оксида алюминия эпоксиангидридной смеси при определенных условиях обеспечивает равномерное распределение частиц в объеме композиции. Распределение наночастиц оксида алюминия в полимерной матрице обеспечивается с помощью ультразвукового генератора ПЛ – 10–0.1 с частотой 22 кГц, с мощностью 1000 Вт. Наночастицы оксида алюминия обладают специфическим набором кислотно-основных свойств (точка нулевого заряда, константы поверхностного комплексообразования (pK_a), формирующие заряд и потенциал поверхности), обуславливающих их физико-химическую активность, что обеспечивает расширение сферы применения заявленной композиции.

Использование заявляемого изобретения позволит повысить качество изделий за счет улучшенных трибологических, механических свойств и характеристик эпоксидной композиции, которые могут быть использованы в машиностроении, строительстве.

Способ приготовления наносuspензии для изготовления полимерного нанокомпозита [22]

Способ включает приготовление наносuspензии путем введения в реактопластичное связующее углеродных нанотрубок (УНТ) 0,5–10,2 мас. % при ультразвуковом (УЗ) воздействии с интенсивностью в кавитационной зоне в пределах от 15 до 25 кВт/м². Причем диспергирование углеродных нанотрубок в связующем осуществляют с одновременной фоторегистрацией изменений интенсивности окраски наносuspензии. При достижении наносuspензией значений интенсивности окрашивания, соответствующих значениям нормированной степени диспергирования в диапазоне от 0,9 до 0,99, ультразвуковое воздействие прекращают. Установлено, что степень диспергирования наночастиц УНТ при заданной концентрации соответствует интенсивности окраски наносuspензии, изменяющейся по мере проведения процесса диспергирования при

УЗ воздействию. Наилучшие прочностные свойства композит получает, когда частицы равномерно распределены в объеме связующего. В этом случае интенсивность окраски наносuspензии принимает максимальное установившееся значение для конкретного соотношения УНТ и связующего и при дальнейшем воздействии ультразвука не меняется. По мере деагломерирования и равномерного распределения частиц в связующем происходит изменение интенсивности окраски наносuspензии от прозрачного состояния, через постепенное помутнение, до достижения интенсивностью окрашивания установившегося значения. Установившийся уровень интенсивности достигается при определенном времени обработки, при превышении которого уже либо не происходит разрушения остающихся агломератов, либо все наночастицы УНТ распределены равномерно (агломераты в наносuspензии в этом случае отсутствуют). Продолжение процесса УЗ воздействия сверх этого значения бесполезно с точки зрения достижения лучшего диспергирования и вредно с точки зрения сохранности УНТ, которые при длительном УЗ воздействии могут нарушать свою целостность.

Способ позволяет оптимизировать степень диспергирования углеродных нанотрубок в связующем и сократить время изготовления нанокompозитов, обладающих повышенной прочностью за счет равномерного распределения наночастиц в нанокompозите. Такие композиты могут быть использованы в качестве конструкционных материалов в космической, авиационной, строительной и других отраслях промышленности.

Нанокompозитный материал на основе полимерных связующих [23]

Нанокompозитный материал содержит полимерное связующее, наполнитель и фракцию наночастиц. Фракция наночастиц включает многослойные углеродные частицы тороподобной формы размером от 15 до 150 нм, в которых соотношение внешнего диаметра к толщине тела тора находится в пределах (10-3):1. Наполнитель выбирают из группы, включающей в себя стеклянные, углеродные, и органические, и борные волокна. Связующее выбирают из группы, включающей в себя эпоксидиановые смолы, эпоксиноволачные смолы, эпоксифенольные смолы, полиэферы, полиимидазол или полиоксibenзимидазол. Использование фракции наночастиц в составе нанокompозитного материала позволяет достичь эффективного уплотнения и упрочнения вблизи межфазных границ наполнитель/связующее и повысить его среднюю плотность, упругость, жесткость и прочность. Указанные углеродные части-

цы тороподобной формы предпочтительно имеют фуллероидный тип. Межслоевое расстояние в таких частицах равно 0,34–0,36 нм. Целесообразно, чтобы указанные частицы тороподобной формы представляли собой частицы из корки катодного осадка, полученного испарением графитового анода в дуговом процессе и подвергнутого газофазному окислению, которые подвержены действию электрического поля. Оптимально, когда в предложенном нанокompозитном материале фракция наночастиц присутствует в количестве до 25% от массы полимерного связующего. При этом желаемый эффект достигается, уже когда такие частицы присутствуют в количестве 0,02% от массы связующего.

Нанокompозитный материал с улучшенными механическими свойствами может быть использован при изготовлении различных деталей и изделий для машиностроения, строительства и транспорта.

Наномодифицированное эпоксидное связующее для композиционных материалов [24]

Наномодифицированное эпоксидное связующее для композиционных материалов включает эпоксидную диановую смолу и аминный отвердитель. В качестве отвердителя оно содержит полиамин марки «Арамин-Т», представляющий собой модифицированный ароматический полиамин. Композиционный материал содержит наночастицы силикатного типа, представляющие собой органофильную глину марки «Монамет 1Э1» и наночастицы углеродного типа, представляющие собой карбоксилированные углеродные нанотрубки марки «Таунит-М». При необходимости он содержит пластификатор-флотореагент оксаль Т-92, представляющий собой смесь диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров. Композиционный материал содержит активный разбавитель, представляющий собой продукт конденсации анилина и эпихлоргидрина (эпоксианилиновая смола марки ЭА). Указанные компоненты содержатся в композиционном материале при следующем соотношении их (мас. %): эпоксидиановая смола (4,12–72,44), наночастицы силикатного типа (0,51–1,81), наночастицы углеродного типа (0,02–0,45), пластификатор (0,0–0,56), активный разбавитель (3,78–65,52), ароматический аминный отвердитель (22,69–28,1). В 72,44 мас. % эпоксидиановой смолы марки ЭД-20 всыпают 0,02 мас. % карбоксилированных углеродных нанотрубок марки Таунит-М и диспергируют полученную смесь путем ультразвукового воздействия с помощью погружного излучателя УЗДН-2Т в течение 45 мин при частоте воздействия 22 кГц. Затем в реактор-смеситель объемом 50 литров, снабженный обогревом и механической мешалкой,

загружают полученную дисперсию карбоксилированных углеродных нанотрубок марки Таунит-М в эпоксидиановой смоле марки ЭД-20, добавляют 3,78 мас.% активного разбавителя - эпоксианилиновой смолы марки ЭА – и перемешивают с постепенным подъемом температуры до $(50\pm 5)^\circ\text{C}$ в течение (20 ± 5) мин с момента загрузки. Далее, продолжая перемешивание, производят загрузку малыми дозами 0,26 мас.% наночастиц силикатного типа – органофильную глину марки Монамет 1Э1 – и продолжают перемешивание в течение (85 ± 5) мин при температуре $(50\pm 5)^\circ\text{C}$. Готовая смоляная часть сливается в металлические барабаны или фляги.

Приготовление отвердителя: в емкость, снабженную обогревом и мешалкой, загружают 22,69 мас.% отвердителя марки «Арамин-Т» и при перемешивании разогревают до температуры $(80\pm 5)^\circ\text{C}$. Затем, продолжая перемешивание, производят загрузку малыми дозами 0,25 мас.% наночастиц силикатного типа – органофильную глину марки Монамет 1Э1, 0,56 мас.% Флотореагент оксала Т-92 – и перемешивают до получения однородного состава в течение (90 ± 10) мин при температуре $(80\pm 5)^\circ\text{C}$. Охлажденный до $(50\pm 5)^\circ\text{C}$ продукт сливается в металлические барабаны или фляги.

Приготовление композиции: в реактор, снабженный механической мешалкой, загружают 76,5 мас.% смоляной части и 23,5 мас.% отвердителя, предварительно разогретых до температуры $(50\pm 5)^\circ\text{C}$, и перемешивают в течение (15 ± 5) мин. Отверждение осуществляют при температуре $(160\pm 5)^\circ\text{C}$ в течение (20 ± 2) мин.

Техническим результатом изобретения является снижение длительности отверждения связующего, повышение теплостойкости и прочностных характеристик отвержденных композиций, расширение ассортимента эпоксидных композиций с улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками. Изобретение может быть использовано при производстве стеклопластиковых труб и других изделий, получаемых методом намотки и применяемых в тепловых сетях, системах горячего водоснабжения с сетевой водой, системах водоснабжения, с рабочей температурой до 150°C .

Полимерное связующее, композиционный материал на его основе и способ его изготовления [25]

Полимерное связующее содержит N,N,N',N'-тетраглицидилдиамино-3,3'-дихлордифенилметан (ЭХД) и дополнительно – открытые углеродные нанотрубки и фуллероидный многослойный наномодификатор астрален при следующем соотношении компонентов (мас.ч.):

N,N,N',N'-Тетраглицидилдиамино-3,3'-дихлордифенилметан (ТУ 6-05-1725-75) – 100; 4,4'-Диаминодифенилсульфон (ТУ 6-02-1188-79) – 44;

Фуллерен C_{2n} , где n не менее 30 (ТУ 31968474.1319.001-2000) – 0,01–1,0;

Открытые углеродные нанотрубки (ТУ 31968474.1319.001-2000) – 0,1–1,5;

Фуллероидный многослойный наномодификатор астрален (ТУ 31968474.1319.001-2000) – 0,5–10.

Композиционный материал, выполненный из полимерного связующего и углеволокнутого наполнителя, отличающийся тем, что в качестве полимерного связующего используют предлагаемое полимерное связующее при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Полимерное связующее – 36–42;

Углеволокнустый наполнитель – 58–64.

Композиционный материал, отличающийся тем, что в качестве углеволокнутого наполнителя используют жгуты, ленты, ткани.

Композиционный материал, выполненный из полимерного связующего и органоволокнутого наполнителя, отличающийся тем, что в качестве полимерного связующего используют предлагаемое полимерное связующее при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Полимерное связующее – 47–50;

Органоволокнустый наполнитель – 50–53.

Композиционный материал, отличающийся тем, что в качестве органоволокнутого наполнителя используют ткани.

Композиционный материал, выполненный из полимерного связующего и стекловолокнутого наполнителя, отличающийся тем, что в качестве полимерного связующего используют предлагаемое полимерное связующее при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Полимерное связующее – 24–30;

Стекловолокнустый наполнитель – 70–76.

Композиционный материал, отличающийся тем, что в качестве стекловолокнутого наполнителя используют стеклоткани.

Способ получения композиционного материала включает фуллерен C_{2n} , где n не менее 30, открытые углеродные нанотрубки и фуллероидный многослойный наномодификатор астрален в виде суспензии в ацетоне перемешивают путем ультразвукового воздействия, смешивают с N,N,N',N'-тетраглицидилдиамино-3,3'-дихлордифенилметаном, вводят 4,4'-диаминодифенилсульфон, затем полученным полимерным связующим пропитывают угле-, органо- или стекловолокнустый наполнитель, причем поверхность указанного наполнителя предварительно аппретируют раствором фуллерена в растворителе (арома-

тическом углеводороде), затем полученный препрег сушат и осуществляют формование композиционного материала.

Предложенное полимерное связующее, композиционный материал на его основе и способ его изготовления позволят создать перспективные изделия с повышенными прочностными показателями.

Эпоксидная композиция [26]

Эпоксидная композиция для склеивания и ремонта стеклопластиковых конструкций включает эпоксидную диановую смолу, модификатор, наполнитель и аминный отвердитель, при этом в качестве модификатора используют силанмодифицированный полиуретан (СПУ-полимер), в качестве наполнителя – наночастицы силикатного типа, представляющие собой порошок органophilной глины на основе модифицированного монтмориллонита МОНАМЕТ 1Э1, в качестве отвердителя используют ароматический полиамин торговой марки «Арамин» при следующем содержании компонентов в мас.ч.: эпоксидиановая смола 100, СПУ-полимер 5–25, наночастицы силикатного типа 10–50, отвердитель – ароматический полиамин 40–50.

СПУ-полимер сочетает в себе преимущества отверждения по механизму силанов и свойства полиуретановой матрицы, а также использование в композиции органophilной глины МОНАМЕТ 1Э1 и отвердителя – ароматический полиамин торговой марки «Арамин» – позволяет значительно увеличить адгезионную прочность композиции при склейке стеклопластиковых деталей или ремонте стеклопластиковых конструкций, в том числе и во влажных условиях – при нанесении на влажные и мокрые поверхности.

Изобретение относится к полимерным эпоксидным композициям холодного отверждения и может быть использовано для склеивания и ремонта стеклопластиковых строительных конструкций, в том числе и во влажных условиях – при нанесении на влажные и мокрые поверхности.

ВВЕДЕНИЕ В МЕЖСЛОЙНОЕ ПРОСТРАНСТВО КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ РАЗЛИЧНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Граница раздела фаз является наиболее слабым местом слоистого материала, именно здесь начинается разрушение в виде расслоений как при механических нагрузках, так и при других ударных воздействиях. Уменьшить дефекты в виде расслоений возможно при введении в промежуточные слои частиц термопластичных полимеров или нанодобавок.

Композиционные материалы из терморективной смолы, содержащие межслойные повышающие ударопрочность частицы [27]

Полиамиды и сополиамиды в виде порошков являются предпочтительными термопластичными материалами для структурированных термопластичных слоев. Применяют нерастворимые порошки термопласта с размером частиц от 35 до 60 микрон в количестве до 15% по массе. Использование более мелких частиц не эффективно, поскольку частицы в ходе формирования и отверждения мигрируют в волокнистые слои, а более крупные частицы создают проблему в отношении возможного разрушения межслоевой зоны в ходе отверждения изделия вследствие их относительно большого размера. Используются термопластичные частицы из полиамида, имеющие температуру плавления до 170°C, которые наносятся в межслойное пространство. Термообработку пакетов проводят при температуре от 170 до 190°C. Способ позволяет получить композитный материал, содержащий термопластичные частицы, повышающие ударопрочность, и обладающий улучшенными характеристиками сжатия в условиях повышенной температуры и влажности.

Структурированный термопласт в межслойных зонах композиционных материалов [28]

Известен способ, где терморективная смола и волокнистые слои объединяют таким образом, что между слоями находится структурированный термопластичный слой, представляющий собой нетканый материал толщиной от 0,5 до 50 микрон и массой не более 20 г/м². Нетканый материал в виде вуалей изготавливают из гидросплетенных или статистически ориентированных волокон полиамидов, сополиамидов, сложных полиэфиров, сложных сополиэфиров, полиуретанов. Крепление слоя вуали осуществляют сухим однонаправленным слоям путем частичного плавления или размягчения вуалей и одновременного прессования вуалей с однонаправленными волокнами. Полученные конструктивные элементы по данному способу обладают высокой структурной прочностью и сопротивлением повреждениям.

Способ получения слоистого пластика [29]

Для получения слоистого пластика используют пропитку углеродного наполнителя эпоксидным связующим, сборку пакета из препрега и формование, при этом при сборке пакета между слоями препрегов дополнительно размещают термопластичную

полиамидную или полисульфоновую пленку с поверхностной энергией не менее 50 мДж/м² в количестве 1–10 мас.% на 100 мас.% связующего в виде сплошных слоев, полос или сетки. Применение данных пленок в межслойной зоне приводит к существенному увеличению показателей вязкости разрушения и остаточной прочности при сжатии после нормированного удара и позволяет регулировать свойства материала в зависимости от величины наиболее вероятных повреждений от ударных нагрузок с разными энергиями. Использование пленки в виде полос с определенным шагом или сеток с определенным размером ячейки позволяет регулировать максимально разрешенный размер вероятного дефекта или допускаемого эксплуатационного повреждения. Применение термопластичных пленок с поверхностной энергией менее 50 мДж/м² из-за недостаточной смачиваемости поверхности пленки резко снижает межслойную прочность и вязкость разрушения углепластика. Толщина применяемой термопластичной пленки выбирается в зависимости от толщины монослоя углепластика, но предпочтительнее использовать пленки толщиной 40–75 мкм. Использование термопластичной пленки в количестве менее 1 мас.% вызывает технологические трудности при размещении пленки при сборке пакета, а увеличение количества пленки свыше 10 мас.%, в свою очередь, приводит к снижению прочностных характеристик углепластика.

Способ получения слоистого пластика [30]

Изобретение относится к технологии изготовления слоистых композиционных материалов для использования во всех отраслях промышленности и касается способа соединения препрегов. Волокнистый наполнитель (стекло или углеткань) пропитывают эпоксидным связующим и получают препрег, затем

производят раскрой препрега на заготовки требуемого размера и осуществляют сборку пакета из препрега, в процессе которой между слоями препрега размещают дополнительный препрег, на который предварительно наносят аэрозолью с двух сторон наночастицы диоксида кремния и проводят формование. Авторами установлено, что существует оптимальное количество наночастиц, распределенных на поверхности препрега, позволяющее увеличить прочностные свойства слоистых композитов, которое зависит от размера наночастиц, концентрации частиц в аэрозольном пространстве и времени нахождения препрега в аэрозольном пространстве.

Настоящее изобретение позволяет получать слоистые композиционные материалы с повышенными прочностными характеристиками изготавливаемых изделий за счет увеличения межслойной прочности композита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных патентов на изобретения [17–30] выявлено, что введение от 2 до 5% различных нанокomпонентов для формирования нанокomпозитного материала является новым средством модификации физических свойств полимерных связующих. Применение наночастиц в связующем обеспечивает снижение текучести препрегов, уменьшение времени гелеобразования, повышение остаточной прочности при сжатии и рост удельной энергии разрушения – показателей, характеризующих трещиностойкость композиционных материалов. Вследствие этого повышается вязкость разрушения, выносливость и живучесть конструкции в целом на 10–30% в зависимости от используемого патента на изобретение. Повышение надежности композиционных материалов позволяет увеличить служебный ресурс изделий и элементов конструкций в строительной индустрии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Keller T. Material-tailored use of FRP composites in bridge and building construction / In: CIAS international seminar. 2007. Cyprus. P. 319–333.
2. Ushakov A., Klenin Y., Ozerov S. Development of modular arched bridge design // Proceedings of 5th International Engineering and Construction Conference (IECC 5). Irvine, CA, USA. 2008. P. 95–101.
3. Peng Feng, Lieping Ye Behaviors of new generation of FRP bridge deck with outside filament-wound reinforcement / In: Third International Conference on FRP Composites in Civil Engineering (CICE 2006). Miami. 2006. P. 139–142.
4. Кленин Ю.Г., Панков А.В., Сорина Т.С., Ушаков А.Е. Применение композиционных материалов для мостовых конструкций // Внедрение опыта прикладных перспективных технологий в промышленности и на транспорте: сб. статей. Вып. 3. М.: Изд-во ЦАГИ, 2004. С. 5–12.
5. Bannon D.J., Dagher H.J., Lopez-Anido R.A. Behavior of Inflatable Rigidified Composite Arch Bridges / In: Composites Polycon-2009. American Composites Manufacturers Association. Tampa. 2009. P. 1–6.
6. Rapidly-deployable light weight load resisting arch system: pat. 20060174549 A1 US; опубл. 10.08.2006.
7. Ушаков А.Е., Кленин Ю.Г., Сорина Т.Г., Хайретдинов А.Х., Сафонов А.А. Мостовые конструкции из композитов // Композиты и наноструктуры. 2009. № 3. С. 25–37.
8. АпАТЭК — прикладные перспективные технологии. — [Электронный ресурс]. — URL: http://www.apatech.ru/bridge_engineering.html — (Дата обращения 17.02.2024).

ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОИНДУСТРИИ

9. ГОСТ Р 54928-2012 «Пешеходные мосты и путепроводы из полимерных композитов. Технические условия».
10. ГОСТ 33119-2014 «Конструкции полимерные композитные для пешеходных мостов и путепроводов. Технические условия».
11. ГОСТ 33376-2015 «Секции настилов композитные полимерные для пешеходных и автодорожных мостов и путепроводов. Общие технические условия».
12. Отраслевой дорожный методический документ: ОДМ 218.2.058-2019 «Рекомендации по применению композиционных материалов в конструкциях мостовых сооружений и переходных мостов».
13. Брусенцева Т., Зобов К., Филиппов А., Базарова Д., Лхасаранов С., Чермошенцева А., Сызранцев В. Введение нанопорошков и механические свойства материалов на основе эпоксидных смол // Наноиндустрия. 2013. № 3. (41). С. 24–31.
14. Покровский А.М., Чермошенцева А.С. Экспериментальное исследование влияния нанодобавок на свойства композиционных материалов с межслойными дефектами // Вестник Московского авиационного института. 2017. Т. 24. № 3. С. 150–159.
15. Бохоева Л.А., Балданов А.Б., Рогов В.Е., Чермошенцева А.С., Амин Т. Влияние добавления нанопорошков на прочность многослойных композитных материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 8. С. 42–50. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-8-42-50>
16. Chermoshentseva A.S., Pokrovskiy A.M., Bokhoeva L.A., Baldanov A.B., Rogov V.E. Influence of modification by nanodispersed powders on layered composite aerospace hulls and protective shields. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Novosibirsk, 2019. P. 012178.
17. Каблов Е.Н., Гуняев Г.М., Ильченко С.И. и др. Препрег и изделие, выполненное из него // Патент 2278028 РФ МКС С 1. 2006. Бюл. № 17.
18. Яблокова М.Ю., Сербин В.В., Авдеев В.В. Способ получения наномодифицированного связующего, связующее и препрег на его основе // Патент 2415884 РФ МКС С 2. 2011. Бюл. № 10.
19. Конаков В.Г., Николаев Г.И., Сударева Н.Г. и др. Полимерный нанокомпозит и способ его получения // Патент 2414492 РФ МКС С 2. 2011. Бюл. № 8.
20. Абдрахманов Ф.Х., Бекетов И.В., Койтов С.А. и др. Наномодифицированный эпоксидный композит // Патент 2661583 РФ МКС С 1. 2018. Бюл. № 20.
21. Белых А.Г., Васенева И.Н., Ситников П.А. и др. Эпоксидная композиция // Патент 2633905 РФ МКС С 1. 2017. Бюл. № 29.
22. Тарасов В.А., Степанищев Н.А., Степанищев А.Н. и др. Способ приготовления наносuspension для изготовления полимерного нанокомпозита // Патент 2500695 РФ МКС С 1. 2013. Бюл. № 34.
23. Пономарев А.Н., Ольга Меза. Нанокомпозитный материал на основе полимерных связующих // Патент 2437902 РФ МКС С 2. 2011. Бюл. № 36.
24. Косолапов А.Ф., Баль М.Б., Натрусов В.И. Наномодифицированное эпоксидное связующее для композиционных материалов // Патент 2584013 РФ МКС С 1. 2016. Бюл. № 14.
25. Каблов Е.Н., Гуняев Г.М., Ильченко С.И. и др. Полимерное связующее, композиционный материал на его основе и способ его изготовления // Патент 2223988 РФ МКС С 2. 2004 Бюл. № 5.
26. Косолапов А.Ф., Баль М.Б., Селезнев В.А. Эпоксидная композиция // Патент 2618557 РФ МКС С 1. 2017. Бюл. № 13.
27. Аертс Винсент Джей. Джей. Дж., Бонно Марк, Элдер Джудит. Композиционные материалы из термореактивной смолы, содержащие межслойные повышающие ударпрочность частицы // Патент 2641004 РФ МКС С 1. 2018. Бюл. № 2.
28. Мортимер Стивен Структурированный термопласт в межлистовых зонах композиционных материалов // Патент 2602159 РФ МКС С 1. 2016. Бюл. № 31.
29. Каблов Е.Н., Румянцев А.Ф., Раскутин А.Е. Способ получения слоистого пластика // Патент 2271935 РФ МКС С 1. 2006. Бюл. № 7.
30. Рогов В.Е., Бохоева Л.А., Чермошенцева А.С. Способ получения слоистого пластика // Патент 2715188 РФ МКС С 2. 2020. Бюл. № 6.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бохоева Любовь Александровна – доктор технических наук, профессор, зав. кафедры информационных технологий и прикладной механики строительного факультета, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия, bohoeva@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6986-4307>

Рогов Виталий Евдокимович – доктор технических наук, старший научный сотрудник, Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия, rogov54v@mail.ru <https://orcid.org/0000-0002-2249-0827>

Бочектуева Елена Баторовна – кандидат технических наук, доцент, кафедра информационных технологий и прикладной механики строительного факультета, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия, bochektueva.e@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5595-5670>

Балданов Алдар Батомункуевич – старший преподаватель кафедры информационных технологий и прикладной механики строительного факультета, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия, aldarbaldanov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7655-215X>

Шатов Максим Сергеевич – аспирант, кафедра информационных технологий и прикладной механики строительного факультета, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия, maksim.shatov.97@mail.ru,

Батуев Цырен Александрович – старший преподаватель, кафедра технологии машиностроения и основ конструирования машиностроительного факультета, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ, Россия, batuevc@mail.ru

ВКЛАД АВТОРОВ

Бохоева Л.А. – научное руководство; постановка целей и задач исследования, разработка методологии исследования.

Рогов В.Е. – анализ результатов исследования.

Бочектуева Е.Б. – разработка методологии исследования.

Балданов А.Б. – литературный обзор; обсуждение оригинального текста.

Шатов М.С. – сбор и систематизация патентных и экспериментальных данных.

Батуев Ц.А. – сбор и систематизация патентных и экспериментальных данных.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 26.02.2024; одобрена после рецензирования 28.03.2024; принята к публикации 08.04.2024.