

Научная статья

УДК 691.175.5/8:678

<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-499-509>

CC BY 4.0

Влияние концентрации наномодификаторов и влагосодержания образцов на изменение свойств эпоксидных полимеров

Дмитрий Рудольфович Низин* , Татьяна Анатольевна Низина , Илья Петрович Спирин , Игорь Александрович Чибулаев , Николай Андреевич Пивкин 

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия

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

АННОТАЦИЯ

Введение. Наномодификация представляет собой один из наиболее эффективных способов повышения эксплуатационных свойств композиционных материалов, в том числе на полимерной основе. В качестве нанообъектов исследуется достаточно широкий спектр материалов от природных до искусственно созданных. При этом наибольший интерес с точки зрения комплексного повышения эксплуатационных характеристик материалов представляют углеродные наноструктуры (фуллерены, графен, углеродные нанотрубки). Использование углеродных нанотрубок для модификации строительных материалов различного функционального назначения даже в малой (менее 1% по массе) и ультрамалой (менее 0,1% по массе) концентрации позволяет достичь существенного улучшения целого ряда показателей. При этом существуют технологические трудности, связанные с необходимостью гомогенизации смесей, требующей применения ультразвуковой обработки и других приемов. Новый подход к применению наномодификаторов, в том числе однослойных графеновых нанотрубок, появился после запуска в 2020 году компанией OCSiAl новой установки по их синтезу, а также введения их в состав полимерных смесей в виде мастербатчей, представляющих собой концентраты нанотрубок. **Методы и материалы.** В данном исследовании использовался мастербатч на основе одностенных углеродных нанотрубок TUBALL MATRIX M201 производства ООО «ОКСИИАЛ.ру». Полимеры изготавливались на основе низковязкой эпоксидной смолы Этал-247 и двух отвердителей производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ» – Этал-45М и Этал-1472. Испытания на растяжение проводились с помощью разрывной машины серии AGS-X с программным обеспечением TRAPEZIUM X при температуре 23 ± 2 °C и относительной влажности воздуха $50 \pm 5\%$ на образцах-восьмерках (ГОСТ 11262-2017). Прочностные и деформативные характеристики полимеров определяли в трех различных влажностных состояниях – равновесно-влажностном, высушенном и влагонасыщенном. **Результаты и обсуждение.** Выявлено изменение пределов прочности и относительных удлинений при растяжении и разрыве, модуля упругости при растяжении в зависимости от концентрации ОГНТ и влажностного состояния исследуемых полимеров (серии «без кондиционирования», «влагонасыщенные», «высушенные»). Разработаны математические модели, позволяющие оценить влияние наномодификатора и влагосодержания на изменение свойств исследуемых полимеров. Выявлены оптимальные концентрации вводимого наномодификатора для повышения упруго-прочностных характеристик эпоксидных полимеров. **Заключение.** Выявлена перспективность использования мастербатчей на основе одностенных углеродных нанотрубок TUBALL MATRIX M201 для улучшения свойств эпоксидных полимеров.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: полимерные материалы, эпоксидные смолы, отвердители, наномодификаторы, мастербатчи, углеродные нанотрубки, прочность при растяжении, относительное удлинение, модуль упругости, влагосодержание.

БЛАГОДАРНОСТИ: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-00298, <https://rscf.ru/project/24-79-00298/>.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Низин Д.Р., Низина Т.А., Спирин И.П., Чибулаев И.А., Пивкин Н.А. Влияние концентрации наномодификаторов и влагосодержания образцов на изменение свойств эпоксидных полимеров // Нанотехнологии в строительстве. 2024. Т. 16, № 6. С. 499–509. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-6-499-509>. – EDN: QGYFFZ.

ВВЕДЕНИЕ

Наномодификация представляет собой один из наиболее эффективных способов повышения эксплуатационных свойств композиционных материалов, в том числе на полимерной основе [1–9]. В качестве нанообъектов исследуется достаточно широкий спектр материалов от природных до искусственно созданных. При этом в последнее время наибольшее внимание направлено на изучение фуллеренов, графена и углеродных нанотрубок (УНТ), выступающих в качестве как самостоятельных объектов исследования, так и перспективных модификаторов других материалов.

Благодаря высокой удельной поверхности наноразмерные частицы оказывают значительное влияние на формирование структуры материала, воздействуя на весь комплекс технологических и эксплуатационных характеристик [9–10]. Установлено [2, 3, 5], что присутствие УНТ существенно влияет и на кинетику протекания химических реакций, сдвигая максимум тепловыделения в сторону более низких температур; величина интегрального теплового эффекта также, как правило, снижается [9]. Также в большинстве случаев для использования УНТ необходимо дополнительное ультразвуковое воздействие, оказывающее существенное влияние на кинетику отверждения, термические и физико-механические характеристики полимерных материалов [9, 11] и требующее особого внимания к его интенсивности, длительности и другим параметрам, что особенно важно при промышленном производстве. При этом в большинстве научных исследований приводятся однозначные выводы о целесообразности активного внедрения УНТ для повышения физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов (ПКМ) с целью придания им необходимых функциональных свойств.

Высоким потенциалом также обладает использование наноразмерных частиц для модификации полимеров строительного назначения [12–19]. Это обусловлено возможностью достижения существенного повышения эксплуатационных свойств ПКМ при малых (0,1–1%) и ультрамалых (менее 0,1%) концентрациях наночастиц, что также свидетельствует об экономической целесообразности данного способа модификации. Наибольшее распространение в строительной отрасли получили поливинилхлорид, используемый при производстве широкого перечня погонажных изделий, кровельных материалов и т.д., а также композиты на основе эпоксидных полимеров, применяемые в качестве защитно-декоративных покрытий и при изготовлении высокопрочных армированных пластиков конструкционного назначения [12, 20–23].

Введение в состав полимерных связующих оптимальных концентраций как однослойных, так и многослойных нанотрубок приводит к существенному улучшению эксплуатационных показателей [8, 12, 14–16, 19, 24, 25]. В ряде работ [6, 12] отмечается противоречивость экспериментальных данных, полученных при модификации эпоксидных смол УНТ, как по скорости отверждения, так и по механическим свойствам. Главными условиями эффективной модификации полимерных связующих УНТ, выделяемыми практически во всех работах, являются [26, 27]:

- равномерное распределение УНТ по объему матрицы;
- обеспечение высокой адгезии поверхности УНТ к полимерной матрице;
- ориентация УНТ в направлении действия нагрузки.

При этом многими исследователями отмечается, что наряду с армирующим действием введение углеродных нанотрубок позволяет влиять на процесс отверждения и формирования структуры полимерной матрицы. В условиях, недостаточных для полного отверждения полимерной матрицы (недостаток отвердителя, низкая температура), наличие в системе исходных или функционализированных УНТ позволяет достичь более высокой степени отверждения, а следовательно, получить более совершенную сетчатую структуру, чем для немодифицированного состава и, как следствие, более высокие эксплуатационные показатели (модуль упругости, деформацию при разрыве, температуру стеклования и др.) [27].

Несмотря на активный интерес к углеродным нанотрубкам со стороны производителей ПКМ, на сегодняшний день существует множество вопросов, препятствующих их повсеместному промышленному использованию. В первую очередь, это связано со сложностью внедрения в производственный процесс технологий, обеспечивающих диспергирование и равномерное распределение УНТ в объеме полимерной матрицы [28]. Известно [10, 29], что при использовании наномодификаторов различных видов для наполнения полимерных материалов происходит агрегация наночастиц. При этом УНТ и другие нановолокна, как правило, поступают в виде перепутанных «пучков», что делает их диспергирование традиционными способами крайне затруднительным [30, 31].

До недавнего времени наиболее широкое применение в строительной отрасли связывали с использованием многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), что обуславливалось значительно меньшей себестоимостью их производства по сравнению с однослойными. Запуск в 2020 году компанией OCSiAl новой установки по синтезу однослойных графеновых нанотрубок (ОГНТ) высокого качества мощностью

50 тонн в год [32] может уже в ближайшие годы изменить приоритеты при выборе между МУНТ и ОГНТ в качестве модифицирующей добавки, в т.ч. в реальной практике строительства. Графеновые нанотрубки компании OCSiAL выпускаются в виде концентрированных суспензий (т.н. мастербатчей), что также позволяет существенно упростить их введение в состав композиционных материалов, с учетом необходимой диспергации и без существенного изменения существующих технологических линий. На сегодняшний день в научной литературе представлено крайне мало исследований полимерных материалов, в т.ч. на основе эпоксидных связующих, модифицированных ОГНТ в составе мастербатчей производства OCSiAL [33–35]. Согласно результатам, представленным в работах [34, 36], данный вид нанотрубок выступает в качестве ускорителя процесса отверждения полимеров на основе эпоксидно-диановой смолы DER-330 и отвердителя DEN-24. Однако при этом наблюдается существенное повышение динамической вязкости во всем диапазоне измеряемых температур при содержании ОГНТ свыше 0,055% по массе, что объясняется авторами как следствие образования на поверхности нанотрубок ориентированных слоёв макромолекул полимера, а также их большим аспектным соотношением.

В августе 2020 года проектной компанией «ОксиЛаб» (Ленинградская область, г. Гатчина) начаты продажи мастербатча Carbix Epoxy, предназначенного для эпоксидных наливных покрытий пола [37], что открывает дополнительные возможности для использования ОГНТ в составах полимерных покрытий. Очевидно, что исследования и разработки наномодифицированных мастербатчами полимерных составов в ближайшие годы будут продолжаться достаточно высокими темпами, что потребует интенсификации исследований по оценке их свойств, а также долговечности и стойкости разрабатываемых на их основе композитов к действию различных эксплуатационных факторов.

Известно, что полимеры обладают высокой чувствительностью к влиянию концентраций влаги в их структуре [38–44]. Сорбируемая полимерными композитами влага активирует процессы структурной релаксации, оказывает частично обратимое пластифицирующее воздействие, а также участвует в реакциях гидролиза и доотверждения [45]. В данной работе была поставлена задача исследования влияния влагосодержания наномодифицированных полимеров, в том числе в их предельных равновесно-влажностных состояниях (высушенном и влагонасыщенном), что крайне важно для понимания работы разрабатываемых полимеров в натуральных климатических условиях, в том числе с учетом выявления обратимого и необратимого изменения свойств.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве объектов исследования выступали образцы полимерных материалов на основе эпоксидной смолы Этал-247 и двух отвердителей производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ» – Этал-45М и Этал-1472. Эпоксидная смола Этал-247 (ТУ 2257-247-18826195-07) представляет собой низковязкую модифицированную смолу с вязкостью по Брукфилду при 25 °С 650÷750 СПз. Массовая доля эпоксидных групп для Этал-247 составляет не менее 21,4÷22,8%. Этал-1472 представляет собой отвердитель аминного типа; Этал-45М – смесь ароматических и алифатических ди- или полиаминов, модифицированную салициловой кислотой.

Полимерные смеси модифицировались концентратом на основе одностенных углеродных нанотрубок TUBALL MATRIX M201 (ТУ 20.59.59-006-72254670-2018) производства ООО «ОКСИИАЛ.ру», представляющим собой смесь 2,3-эпоксипропилнеодеканоата и углеродных трубок в соотношении 90:10% по массе. Концентрация вводимого мастербатча составляла 0,05; 0,1; 0,3 и 0,5% от массы полимерного связующего. При перемешивании использовалась верхнеприводная мешалка SH-II-6С с диспергирующей насадкой в виде фрезы; скорость перемешивания – 2500 оборотов в минуту; длительность перемешивания – 20 минут.

Для определения упруго-прочностных показателей исследуемых полимеров изготавливались образцы-восьмерки по требованиям ГОСТ 11262-2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение» (тип 2). Испытания образцов на растяжение проводились с помощью разрывной машины серии AGS-X с программным обеспечением TRAPEZIUM X при температуре 23±2 °С и относительной влажности воздуха 50±5%. Прочностные и деформативные характеристики полимеров определяли в трех различных влажностных состояниях: равновесно-влажностном, высушенном и влагонасыщенном. Сушка образцов осуществлялась при температуре 60±2 °С, увлажнение – в эксикаторах над водой при температуре 23±2 °С в соответствии с ГОСТ Р 56762-2015 «Композиты полимерные. Метод определения влагопоглощения и равновесного состояния». Параллельно для каждой серии образцов испытывалось не менее 10 образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые изменения предела прочности и модуля упругости наномодифицированных эпоксидных полимеров в зависимости от ОГНТ и влажностного состояния серий образцов приведены на рис. 1 и 2. Для удобства визуального представления графики

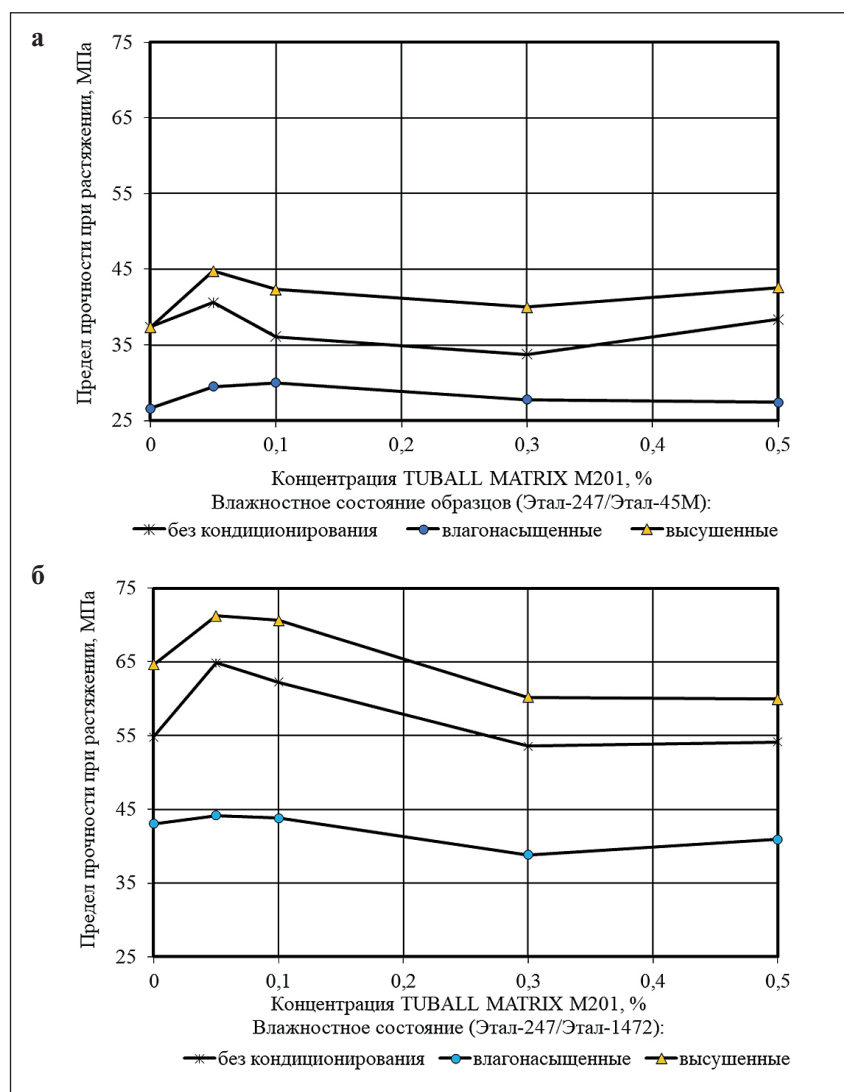


Рис. 1. Изменение предела прочности при растяжении эпоксидных полимеров (а – Этал-247/Этал-45М; б – Этал-247/Этал-1472) в зависимости от концентрации ОГНТ и влажностного состояния серий образцов

построены в одном диапазоне упруго-прочностных показателей. Гистограммы изменения массы образцов в процессе влагонасыщения и сушки представлены на рис. 3. Числовые значения влагосодержания различных серий образцов исследуемых полимеров, а также предела прочности при разрыве и относительных удлинений при растяжении и разрыве приведены в табл. 1.

Установлено (рис. 1, 2; табл. 1), что использование отвердителя Этал-1472 позволяет получать эпоксидные полимеры на основе смолы Этал-247 с комплексом более высоких показателей, чем для Этал-45М. В частности, предел прочности, относительное удлинение и модуль упругости при растяжении для полимера состава Этал-247/Этал-1472 превышает аналогичные показатели для Этал-247/Этал-45М, соответственно, в 1,5, 1,6 и 1,3 раз (серии

«без кондиционирования»). Данный эффект немного повышается (до 1,6÷1,7, 1,7 и 1,4÷1,5 раз) для серий «влажонасыщенные» и «высушенные». При этом предел прочности при разрыве полимера, отверждаемого Этал-1472, в зависимости от влажностного состояния превышает показатель при использовании отвердителя Этал-45М для серий «без кондиционирования», «влажонасыщенные» и «высушенные» на, соответственно, 30, 9 и 15%. Наибольшее повышение относительного удлинения при разрыве наблюдается для влагонасыщенных образцов – 1,2 раза. Для серии «высушенные» данный показатель для полимера Этал-247/Этал-45М превышает относительное удлинение при разрыве полимера Этал-247/Этал-1472 на 15%.

Наномодифицирование полимерных связующих различными (0,05; 0,1; 0,3 и 0,5% по массе)

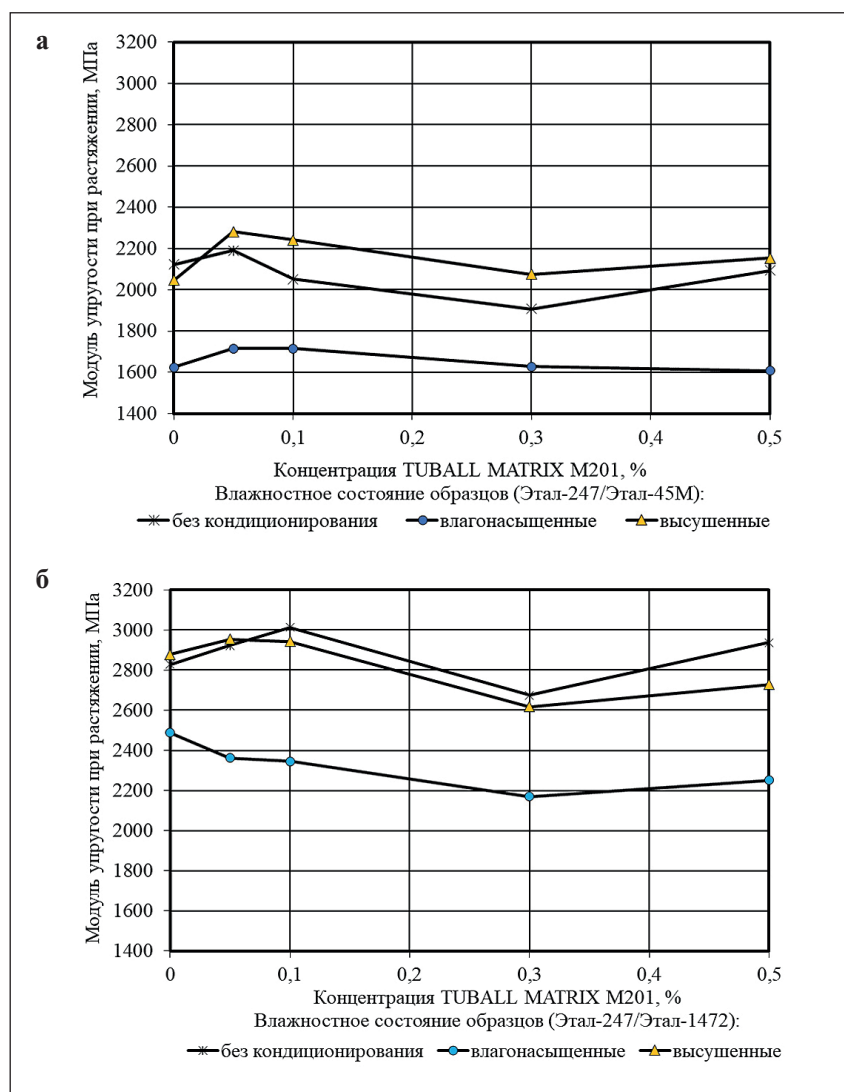


Рис. 2. Изменение модуля упругости при растяжении эпоксидных полимеров (а – Этал-247/Этал-45М; б – Этал-247/Этал-1472) в зависимости от концентрации ОГНТ и влажностного состояния серий образцов

концентрациями мастербатча TUBALL MATRIX M201 позволяет повысить (рис. 1) предел прочности при растяжении контрольных составов (серия «без кондиционирования») на 9% (Этал-247/Этал-45М) и 18% (Этал-247/Этал-1472), причем наибольшие уровни повышения прочных показателей достигнуты при минимальном уровне вводимых ОГНТ – 0,05% по массе. Удаление из структуры полимерных образцов свободной влаги для всех исследуемых полимеров приводит к повышению прочностных показателей для всех наномодифицированных составов, влагонасыщение – к снижению. В целом, отношение пределов прочности при растяжении в граничных состояниях («высушенные» к «влажонасыщенные») варьируется от 1,4 до 1,6 раз для полимера Этал-247/Этал-45М; от 1,5 до 1,6 раз для Этал-247/Этал-1472. Уровни разброса предела прочности при разрыве

в зависимости от влажностного состояния также варьируются в тех же интервалах. Разброс модуля упругости при растяжении для граничных влажностных состояний достигает, соответственно, 26÷34 и 16÷25% для составов, отверждаемых Этал-45М и Этал-1472.

Учитывая определенное варьирование как исходного (серия «без кондиционирования») влажностного состояния полимеров (см. табл. 1), так и изменение влагосодержания в процессе влагонасыщения и сушки до постоянной массы (рис. 3), была проведена математическая обработка результатов с целью получения полиномиальных зависимостей, позволяющих описать изменение свойств полимеров в зависимости от концентрации нанодобавки и влажностного состояния серий образцов. Для этого для каждого состава был синтезирован план

Таблица 1

Изменение упруго-прочностных показателей наномодифицированных эпоксидных полимеров в зависимости от концентрации ОГНТ и влажностного состояния серий образцов*

Исследуемый показатель	Концентрация ОГНТ, % по массе				
	0	0,05	0,1	0,3	0,5
серии «без кондиционирования»					
Предел прочности при разрыве, МПа	$\frac{32,9}{53,1}$	$\frac{38,0}{64,3}$	$\frac{33,1}{60,5}$	$\frac{31,0}{53,6}$	$\frac{37,2}{52,9}$
Относительное удлинение при растяжении, %	$\frac{3,30}{4,28}$	$\frac{4,32}{5,43}$	$\frac{3,51}{4,59}$	$\frac{3,98}{3,99}$	$\frac{3,94}{3,85}$
Относительное удлинение при разрыве, %	$\frac{5,08}{5,50}$	$\frac{6,27}{5,96}$	$\frac{6,62}{5,42}$	$\frac{5,74}{3,99}$	$\frac{5,10}{4,09}$
Влагосодержание, % по массе	$\frac{0,786}{0,684}$	$\frac{0,207}{0,289}$	$\frac{0,495}{0,351}$	$\frac{0,442}{0,382}$	$\frac{0,258}{0,369}$
серии «влагонасыщенные»					
Предел прочности при разрыве, МПа	$\frac{23,1}{38,9}$	$\frac{28,3}{43,1}$	$\frac{29,6}{43,4}$	$\frac{27,2}{38,8}$	$\frac{27,1}{40,9}$
Относительное удлинение при растяжении, %	$\frac{2,96}{3,23}$	$\frac{3,61}{4,39}$	$\frac{3,48}{4,37}$	$\frac{3,71}{3,94}$	$\frac{3,57}{4,06}$
Относительное удлинение при разрыве, %	$\frac{5,69}{6,84}$	$\frac{5,23}{6,17}$	$\frac{4,14}{5,12}$	$\frac{4,64}{3,95}$	$\frac{4,44}{4,10}$
Влагосодержание, % по массе	$\frac{2,723}{2,242}$	$\frac{2,396}{3,110}$	$\frac{2,166}{3,139}$	$\frac{2,276}{3,316}$	$\frac{2,397}{3,107}$
серии «высушенное»					
Предел прочности при разрыве, МПа	$\frac{36,9}{63,5}$	$\frac{44,6}{71,1}$	$\frac{42,3}{70,5}$	$\frac{40,0}{60,2}$	$\frac{42,6}{59,9}$
Относительное удлинение при растяжении, %	$\frac{4,16}{4,80}$	$\frac{4,83}{6,40}$	$\frac{4,32}{5,61}$	$\frac{4,63}{4,84}$	$\frac{5,06}{4,23}$
Относительное удлинение при разрыве, %	$\frac{6,33}{5,48}$	$\frac{5,40}{6,59}$	$\frac{4,32}{5,71}$	$\frac{4,72}{4,84}$	$\frac{5,61}{4,23}$
Влагосодержание, % по массе	$\frac{\sim 0}{\sim 0}$	$\frac{\sim 0}{\sim 0}$	$\frac{\sim 0}{\sim 0}$	$\frac{\sim 0}{\sim 0}$	$\frac{\sim 0}{\sim 0}$

* в числителе значения для полимера Этал-247/Этал-45М, в знаменателе – для полимера Этал-247/Этал-1472

и рассчитаны уровни варьирования (табл. 2). Отличия в числовых значениях влагосодержания (x_2) объясняются различными уровнями достигнутого влагосодержания исследуемых полимеров серий «влагонасыщенные».

Для повышения уровня достоверности математических моделей был использован полином третьей степени:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{11} \cdot x_1^2 + b_{22} \cdot x_2^2 + b_{1122} \cdot x_1^2 \cdot x_2^2 + b_{111} \cdot x_1^3 + b_{222} \cdot x_2^3, \quad (1)$$

где x_1 – концентрация ОГНТ, код. знач.; x_2 – уровень влагосодержания, код. знач.

Трехмерные поверхности, позволяющие наглядно проследить влияние различных уровней влагосодержания полимеров на эффективность их наномодификации, представлены на рис. 4–6. Выявлено, что максимальные уровни предела прочности и модуля упругости при растяжении, а также предела прочности при разрыве для полимера Этал-247/Этал-1472 достигаются для концентраций ОГНТ 0,05÷0,1% по массе.

Дальнейшее повышение расхода наномодификатора до 0,3% приводит к снижению вышеуказанных прочностных показателей, что свидетельствует об отсутствии целесообразности введения ОГНТ выше 0,1% от массы связующего. Подобная картина, хотя

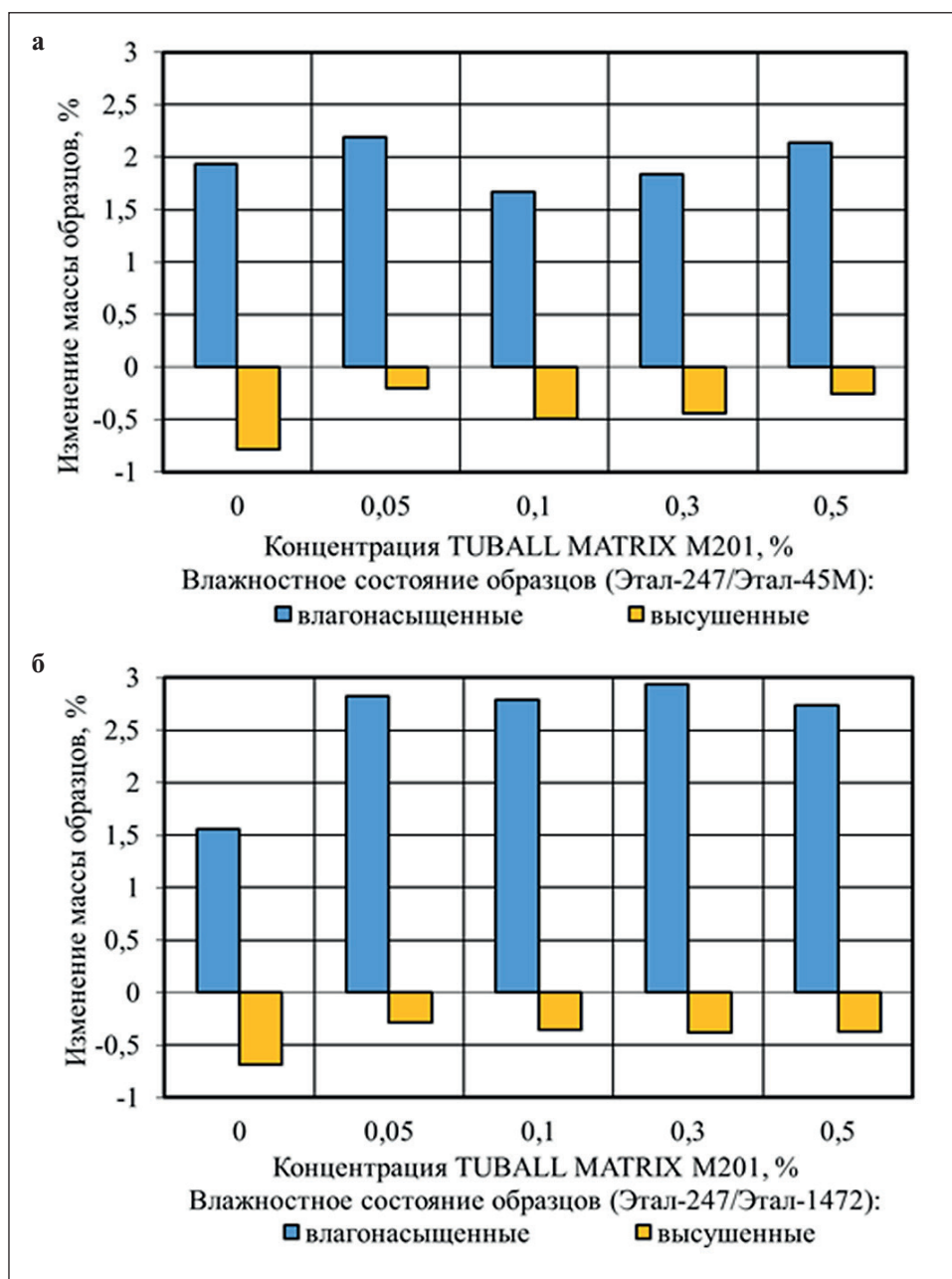


Рис. 3. Изменение средней массы серий образцов наномодифицированных полимеров при их влагонасыщении и сушке до постоянной массы (по ГОСТ 56762): а – Этал-247/Этал-45М; б – Этал-247/Этал-1472

Таблица 2

Уровни варьирования исследуемых факторов*

Исследуемый полимер	Варьируемые факторы		Уровни варьирования		
			-1	0	+1
Этал-247/Этал-45М	x_1	Концентрация ОГНТ, % по массе	0	0,25	0,5
	x_2	Уровень влагосодержания, %	0	1,35	1,35
Этал-247/Этал-1472	x_1	Концентрация ОГНТ, % по массе	0	0,25	0,5
	x_2	Уровень влагосодержания, %	0	1,65	1,65

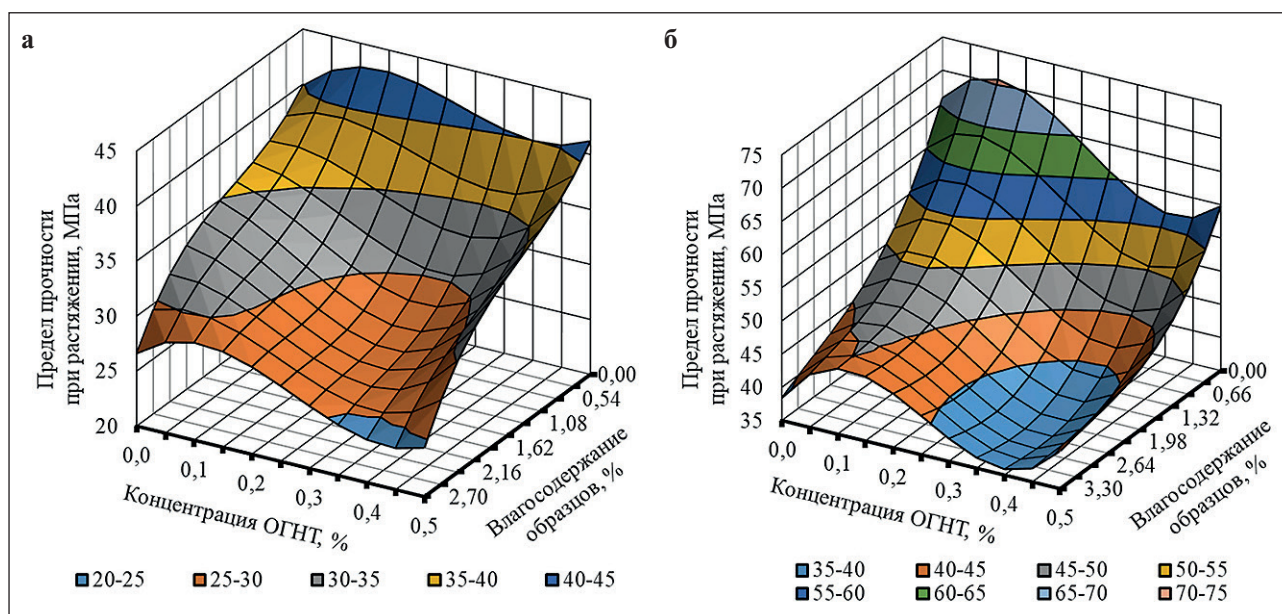


Рис. 4. Трехмерные поверхности, описывающие изменение предела прочности при растяжении эпоксидных полимеров (а – Этал-247/Этал-45М; б – Этал-247/Этал-1472) в зависимости от концентрации ОГНТ и среднего влагосодержания серий образцов

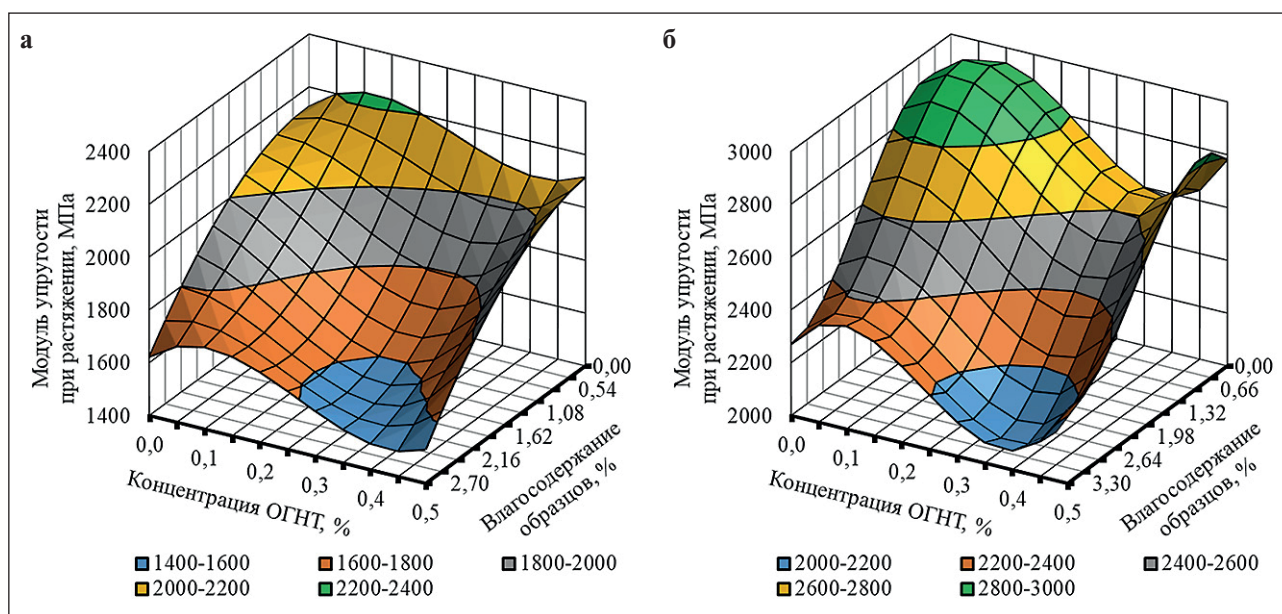


Рис. 5. Трехмерные поверхности, описывающие изменение модуля упругости при растяжении эпоксидных полимеров (а – Этал-247/Этал-45М; б – Этал-247/Этал-1472) в зависимости от концентрации ОГНТ и среднего влагосодержания серий образцов

и менее выраженная, наблюдается для полимера состава Этал-247/Этал-45М.

Для всех видов полученных трехмерных поверхностей видно резкое снижение прочностных показателей с приближением влагосодержания к предельным уровням, достигающим для исследуемых полимеров 1,45÷2,11 раз. Как правило, в условиях ре-

альной эксплуатации полимерные материалы редко находятся длительное время в предельных (влагонасыщенном и высушенном) состояниях. Однако даже формирование «среднего» уровня влагонасыщения, соответствующего для полимеров, отверждаемых Этал-45М (1,35% по массе) и Этал-1472 (1,65%), может приводить к снижению предела прочности при

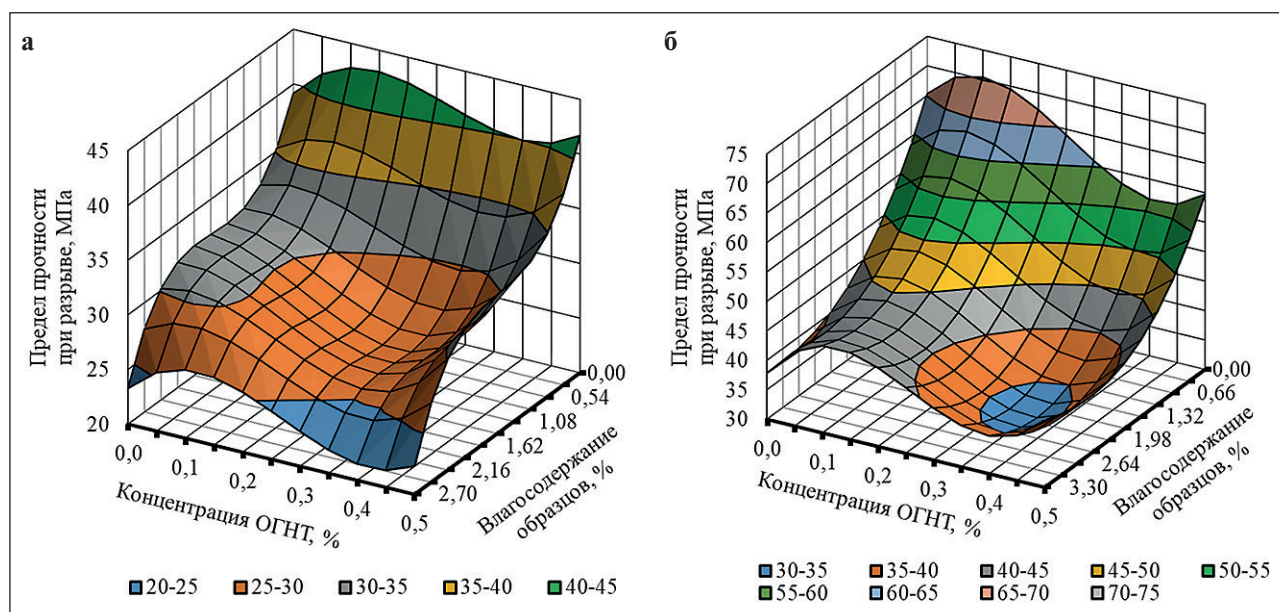


Рис. 6. Трехмерные поверхности, описывающие изменение предела прочности при разрыве эпоксидных полимеров (а – Этал-247/Этал-45М; б – Этал-247/Этал-1472) в зависимости от концентрации ОГНТ и среднего влагосодержания серий образцов

растяжении, соответственно, в $1,14 \div 1,50$ и $1,35 - 1,57$, что необходимо учитывать при проектировании полимерных составов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований выявлено влияние концентрации наномодификатора, представляющего собой мастербатч на основе одностенных углеродных нанотрубок TUBALL MATRIX M201, на изменение упруго-прочностных свойств полимеров, получаемых на основе низковязкой эпоксидной смолы Этал-247. Использование данной смолы совместно с низковязкими отвердителями Этал-45М и Этал-1472 позволяет существенно повысить технологические показатели получаемых полимерных смесей, что важно при разработке составов защитных покрытий строительных изделий и конструкций. Доказана эффективность наномодифицирования эпоксид-

ных полимеров при введении ультрамалых (0,1% по массе и менее) концентраций TUBALL MATRIX M201. Использование в качестве наномодификатора углеродных нанотрубок в виде мастербатчей позволяет обеспечить их равномерное распределение по объему эпоксидного полимера без применения дополнительных технологических приемов, в том числе широко распространенной ультразвуковой обработки, приводящей к интенсификации процесса отверждения и, как следствие, снижению жизнеспособности смесей.

Установлено влияние различных уровней влагосодержания (серии «без кондиционирования», «влагонасыщенные» и «высушенные») на изменение свойств наномодифицированных эпоксидных полимеров. Разработана математическая модель, позволяющая прогнозировать упруго-прочностные характеристики эпоксидных полимеров на основе эпоксидной смолы Этал-247 в зависимости от концентрации ОГНТ и влагосодержания образцов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 10. С. 934–973.
2. Puglia D., Valentini L., Kenny J.M. Analysis of the cure reaction of carbon nanotubes/epoxy resin composites through thermal analysis and raman spectroscopy; J. of Applied Polymer Science. 2003; 88:452–458.
3. Valentini L., Armentano I., Puglia D., Kenny J.M. Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy; Carbon. 2004; 42:323–329.
4. Wu J., Chung D.D.L. Calorimetric study of the effect of carbon fillers on the curing of epoxy; Carbon. 2004; 42:3003–3042.

СТРОИТЕЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

5. Zhou T., Wang X., Wang T. Cure reaction of multi-walled carbon nanotubes/ diglycidyl ether of bisphenol A/2-ethyl-4-methylimidazole (MWCNTs/DGEBA/ EMI-2,4) nanocomposites: effect of carboxylic functionalization of MWCNTs; *Polymer International*. 2009; 58: 445–452.
6. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. Модификация углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием // *Успехи химии*. 2010. Т. 79. № 11. С. 1027–1063.
7. Иржак В.И. Эпоксидные композиционные материалы с углеродными нанотрубками // *Успехи химии*. 2011. № 80(8). С. 821–840.
8. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Попков О.В., Соловьянич Л.В. Перспективные технологии получения функциональных материалов конструкционного назначения на основе нанокompозитов с УНТ (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2016. № 3. Ст. 07.
9. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. № 3. С. 28–46.
10. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А., Михальченко К.А. Влияние размеров наночастиц и их агломератов на физико-механические свойства эпоксинанокompозитов // *Российские нанотехнологии*. 2018. Т. 2018. № 7–8. С. 24–29.
11. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: изд-во ПИК «Дом печати». 2004. 446 с.
12. Хозин В.Г., Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А. Модификация строительных полимеров (поливинилхлорида и эпоксидных) однослойными углеродными нанотрубками // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 55–61.
13. Лесовик В.С., Строкова В.В. О развитии научного направления «Наносистемы в строительном материаловедении» // *Строительные материалы*. 2006. № 9. Наука. № 8. С. 18–20.
14. Фиговский О.Л., Бейлин Д.А., Пономарев А.Н. Успехи применения нанотехнологий в строительных материалах // *Нанотехнологии в строительстве*. 2012. Т. 4. № 3. С. 6–21.
15. Низина Т.А., Кисляков П.А. Оптимизация свойств эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами // *Строительные материалы*. 2009. № 9. С. 78–80.
16. Кисляков П.А., Низина Т.А. Наномодифицированные эпоксидные композиты строительного назначения // *Перспективные материалы*. 2010. № 9. С. 113–116.
17. Хозин В.Г., Старовойтова И.А., Майсурадзе Н.В., Зыкова Е.С., Халикова Р.А., Корженко А.А., Тринеева В.В., Яковлев Г.И. Наномодифицирование полимерных связующих для конструкционных композитов // *Строительные материалы*. 2013. № 2. С. 4–10.
18. Ашрапов А.Х., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К., Хозин В.Г. Исследование поливинилхлоридных композиций с углеродными нанотрубками // *Нанотехнологии в строительстве*. 2011. № 3. С. 13–24.
19. Хозин В.Г., Абдрахманова Л.А., Низамов Р.К. Общая концентрационная закономерность эффектов наномодифицирования строительных материалов // *Строительные материалы*. 2015. № 2. С. 25–33.
20. Низина Т.А. Защитно-декоративные покрытия на основе эпоксидных и акриловых связующих. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2007. 258 с.
21. Селяев В.П. Полимерные покрытия для бетонных и железобетонных конструкций / В.П. Селяев, Ю.М. Баженов, Ю.А. Соколова, В.В. Цыганов, Т.А. Низина. Саранск: Изд-во СВМО, 2010. 224 с.
22. Полимербетоны: монография / В.П. Селяев, Ю.Г. Иващенко, Т.А. Низина. Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2016. 284 с.
23. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р. Климатическая стойкость эпоксидных полимеров в умеренно континентальном климате: монография. Саранск: Изд-во Мордов. Ун-та, 2020. 188 с.
24. Abdrahmanova L.A., Burnashev A.I., Nizamov R.K., Khozin V.G. Nanomodified wood-polymer composites on the basis of polyvinylchloride; The III International Conference NTC-2011 «Nano-technology for eco-friendly and durable construction. Cairo. 2011:23–27.
25. Старовойтова И.А., Хозин В.Г., Корженко А.А., Халикова Р.А., Зыкова Е.С. Структурообразование в органонеорганических связующих, модифицированных концентратами многослойных углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2014. № 1–2. С. 12–20.
26. Du H., Bai J., Cheng Y-M; *J. eXPRESS Polymer Letters*. 2007 ; 1;5:253–273.
27. Богатов В.А., Кондрашов С.В., Мансурова И.А., Минаков В.Т., Аношкин И.В. О механизме усиления эпоксидных смол углеродными нанотрубками // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2012. № 4. С. 7–11.
28. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С. и др. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение // *Пластические массы*. 2016. № 1–2. С. 49–57.
29. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
30. Раков Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. № 1. С. 3–19.
31. Жирикова З.М., Козлов Г.В., Алоев В.З. Прогнозирование степени усиления для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки / *Пластические массы*. 2013. № 7. С. 29–31.
32. Колерова В. Нанотрубки на низком старте. Компания OCSiAl («Оксиал») – крупнейший в мире производитель графеновых одностенных нанотрубок // *Эксперт*. 2020. № 9. – режим доступа: <https://www.rusnano.com/about/press-centre/media/20200225-expert-ocsial-nanotrubki-na-nizkom-starte>.
33. Шадрин Н.В. Исследование влияния углеродных нанотрубок на деформационные свойства бутадие-нитрильной резины методом атомно-силовой микроскопии // *Сборник докладов XXII научно-практической конференции «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии»*. Москва. 2017. С. 95–100.
34. Новиковский Е.А., Ананьева Е.С. Особенности реализации технологического процесса модификации эпоксидных компаундов углеродными нанотрубками и ультрадисперсными частицами // *Ползуновский вестник*. 2016. № 1. С. 102–107.
35. Kychkin A. Research of influence of carbon nano tubes on elastic-strength properties of epoxy resin / A. Kychkin, E. Anan'eva, A. Kychkin, A. Tuisov; *Procedia Structural Integrity : materials of 9th Eurasian Symposium on the Problems of Strength and Resource in low Climatic Temperatures, EURASTRENCOLD-2020. Yakutsk, Russia, September 14–17, 2020*. 2020; 30:59–63. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2020.12.036>. – 0.46

36. Новиковский Е.А. Модификация эпоксидных композиций углеродными ультрадисперсными частицами термического и детонационного синтеза. дисс. канд. техн. наук. Барнаул. 2017. 178 с.
37. «ОксиЛаб» начала продажи нового мастербатча для эпоксидных наливных полов. – режим доступа: https://plastinfo.ru/information/news/46061_11.08.2020/.
38. Низин Д.Р., Низина Т.А., Селяев В.П., Климентьева Д.А., Канаева Н.С. Изменение влагосодержания образцов эпоксидных полимеров в условиях натурального климатического старения // Климат-2021: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы. Материалы VI Всероссийской научно-технической конференции. Москва. 2021. С. 41–52.
39. Низина Т.А., Низин Д.Р., Канаева Н.С., Климентьева Д.А., Порватова А.А. Влияние влажностного состояния на кинетику накопления повреждений в структуре образцов эпоксидных полимеров под действием растягивающих напряжений // Эксперт: теория и практика. 2022. № 1. С. 37–45.
40. Старцев В.О., Панин С.В., Старцев О.В. Сорбция и диффузия влаги в полимерных композитных материалах с ударными повреждениями // Механика композитных материалов. 2015. № 6. С. 1081–1094.
41. Maxwell A.S., Broughton W.R., Dean G., Sims G.D. Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials NPL Report DEPC MPR 016. 2005.
42. Низин Д.Р. Моделирование влияния влагосодержания на эксплуатационные свойства эпоксидных полимеров с учетом натурального климатического старения / Д.Р. Низин, Т.А. Низина, В.П. Селяев, И.П. Спиринов // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: VII Всероссийская научно-техн. конф. Москва, 24.11.2023 г. НИЦ «Курчатовский институт». ВИАМ, 2023. С. 171–194.
43. Низин Д.Р. Анализ влияния климатических факторов на изменение физико-механических характеристик полимерных материалов с учетом их влагосодержания / Д.Р. Низин, Т.А. Низина, В.П. Селяев, И.П. Спиринов // Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и тепловые процессы) СЭТМТ-2023: сборник научных трудов восьмой межд. научно-практ. конф., Москва, 2023. С. 275–279.
44. Низин Д.Р., Низина Т.А., Марьянова А.В., Миронов Е.Б. Влагопоглощение 3D-печатных образцов PETG-пластика // Вестник МГСУ. 2023. Т. 18. Вып. 7. С. 1078–1088. <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2023.7>
45. Старцев В.О., Плотников В.И., Антипов Ю.В. Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях // Труды ВИАМ. 2018. № 5. С. 110–118.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Низин Дмитрий Рудольфович – кандидат технических наук, доцент кафедры строительных конструкций, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, nizindi@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8762-5369>

Низина Татьяна Анатольевна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры строительных конструкций, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, nizinata@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2328-6238>

Спиринов Илья Петрович – аспирант кафедры строительных конструкций института архитектуры и строительства, инженер научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, spirinil2000@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0008-5728-8814>

Чибулаев Игорь Александрович – аспирант кафедры строительных конструкций, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, chibulaev98@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-7394-7353>

Пивкин Николай Андреевич – магистрант института архитектуры и строительства, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия, 5927401@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-6804-5654>

ВКЛАД АВТОРОВ

Низин Д.Р. – разработка плана и методологии исследования; литературный обзор; анализ результатов; составление итоговых выводов.

Низина Т.А. – научное консультирование; анализ результатов исследования; составление итоговых выводов.

Спиринов И.П. – изготовление образцов; сбор и систематизация экспериментальных данных; составление отчетов.

Чибулаев И.А. – изготовление образцов; сбор и систематизация экспериментальных данных; составление отчетов.

Пивкин Н.А. – изготовление образцов; сбор и систематизация экспериментальных данных; составление отчетов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 22.10.2024; одобрена после рецензирования 29.11.2024; принята к публикации 03.12.2024.