

УДК 678.643.42.5:667.6:620.18

Е.В. Шинкарёва, П.И. Статкевич, В.Д. Кошевар, С.Н. Леонович

## КЛЕЕВЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

В работе исследована возможность использования водной эмульсии эпоксидной смолы марки ЭД-20 в качестве связующего для получения клея холодного отверждения, изучено влияние различных отвердителей, а также наночастиц алмаза и тетрабутоксисилана на изменение параметров характеристик физико-механических свойств клеевых композиций. Установлено, что совместное присутствие в составе клея алкоксисилана и наночастиц алмаза способствует получению клеевой композиции с улучшенными физико-механическими свойствами. Установлены оптимальные временные режимы отверждения эпоксидных композиций. Разработанный клей холодного отверждения по некоторым механическим характеристикам превосходит известный эпоксидный клей Sikadur-30. Клей может быть рекомендован в системе с углетканью марки «Урал-ЛЮ» для ремонта конструкций, в том числе и мостовых, с целью сохранения функциональной пригодности и увеличения несущей способности.

**Ключевые слова:** клей, эмульсия, смола, отвердитель, наночастица, углеткань.

**Введение.** Ремонт конструкций и восстановление их несущей способности является сложной и многогранной задачей, которая актуальна для сооружений различного типа и назначения. К числу основных причин, вызывающих необходимость усиления существующих конструкций, в том числе мостовых, с целью их сохранения, а иногда и увеличения несущей способности, относятся: неудовлетворительное общее техническое состояние объектов, характеризующихся низкой прочностью; увеличение уровня действующих или перспективных нагрузок по сравнению с нагрузками, заложенными в проекте; изменения функции конструкции или ее элементов, т.е. повышение требования по грузоподъемности перекрытий в результате изменения предназначения помещений; перестраивание и модернизация существующих зданий. Для мостовых конструкций существуют одновременно две основные причины, в связи с которыми появляется необходимость в их усилении: неудовлетворительное техническое состояние объекта и увеличение уровня различного вида нагрузок, действующих на данный объект и превышающих нормы грузоподъемности.

Стандартные решения усиления конструкций, основанные на установке внешней (предварительно напряженной) арматуры, увеличении поперечного сечения бетона (с дополнительной арматурой или без нее) либо на монтаже внешних предварительно напряженных и ненапряженных стальных пластин, не всегда способны обеспечить требуемые результаты, а в некоторых случаях в силу целого ряда причин эти методы

---

*Шинкарёва Елена Владимировна*, канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории химии лакокрасочных и вяжущих материалов Института общей и неорганической химии НАН Беларуси (Минск).

**Адрес для корреспонденции:** ул. Сурганова, 9/1, 220072, г. Минск, Беларусь; e-mail: schinkarova@igic.bas-net.by

*Статкевич Павел Иванович*, мл. науч. сотрудник каф. технологии строительного производства БНТУ (Минск).

**Адрес для корреспонденции:** пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь; e-mail: sleonovich@mail.ru

*Кошевар Василий Дмитриевич*, д-р хим. наук, доц., зав. лабораторией химии лакокрасочных и вяжущих материалов Института общей и неорганической химии НАН Беларуси (Минск).

**Адрес для корреспонденции:** ул. Сурганова, 9/1, 220072, г. Минск, Беларусь; e-mail: koshevar@igic.bas-net.by

*Леонович Сергей Николаевич*, д-р хим. наук, зав. каф. технологии строительного производства БНТУ (Минск).

**Адрес для корреспонденции:** пр. Независимости, 65, 220013, г. Минск, Беларусь; e-mail: sleonovich@mail.ru

не могут быть применены.

Достаточно распространен в практике метод внешнего армирования при ремонте и усилении строительных конструкций с помощью композиционных материалов на основе специальных стекло-, арамидных и углеродных волокон. Следует отметить, что арамидные волокна имеют недостаточную прочность на сжатие, а стеклянные – относительно низкий модуль упругости, что ограничивает их применение. Углеродные волокна, обладая повышенными параметрами физико-механических характеристик (высокой прочностью на растяжение и сжатие, модулем упругости, близким к стали) в последнее время нашли успешное применение в Европе для усиления различных конструкций в виде композитных лент Sika CarboDur и панелей Sika Wrap, для прикрепления которых используют не содержащий растворителей двухкомпонентный эпоксидный клей Sikadur-30 [1]. В Республике Беларусь и странах СНГ система композитных материалов Sika CarboDur и Sika Wrap с использованием клея Sikadur-30 применяется сравнительно недавно и весьма не повсеместно.

В свете концепции импортозамещения особую актуальность в Республике Беларусь приобретают работы по созданию водных двухкомпонентных эпоксидных клеев холодного отверждения на основе отечественных пленкообразователей. Ранее проведенные исследования показали, что в качестве пленкообразователей могут выступать пожаро- и взрывобезопасные водные эмульсии (ВЭ) эпоксидных смол (ЭС), являющиеся в мировой практике новым поколением водно-дисперсионных систем [2]. Для повышения качества данных систем в их состав вводят модификаторы, позволяющие направленно изменять структуру эпоксидных полимеров, которая в значительной степени определяет их прочностные характеристики. Из модификаторов наиболее распространены алкоксисиланы [3], эластомеры [4, с. 32–34], каучуки [5]. Известно, что повышение упруго-прочностных характеристик полимеров могут быть достигнуты за счет введения в их состав определенных количеств частиц наноуглеродных материалов (фуллеренов, нанотрубок) [6; 7]. К классу наноуглеродных материалов принадлежат также наноалмазы, которые благодаря своим уникальным свойствам становятся все более популярными и привлекают внимание исследователей во всем мире как универсальный многофункциональный наноматериал, который может быть использован в различных технологиях благодаря их уникальным физико-химическим свойствам: наноразмерности, химической стабильности и инертности ядра, сферической форме частиц, высокой адсорбционной способности, высокой плотности поверхностных функциональных групп.

В настоящей работе исследована возможность использования ВЭ ЭС в качестве связующего для получения клея холодного отверждения, изучено влияние различных отвердителей и модификаторов ЭС на изменение физико-механических свойств полученных клеевых композиций, а также показана возможность применения системы из данного клея и улеткани для усиления конструкций из бетона.

**Экспериментальная часть.** Для получения двухкомпонентных эпоксидных клеевых композиций в качестве компонента А была использована 60%-я эмульсия (ТУ ВУ 03535210.007-99) типа «масло в воде» ЭС марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) [8]; Б – водоразбавляемые сшивающие агенты марок Epilink 701, Anguamine 401, Anguamine 721, Anguamine 731 фирмы Air Products (США), Waterpoxy 751 фирмы Cognis (Германия); Telalit 180 фирмы Spolchemie (Чехия).

В эпоксидные композиции в качестве наноуглеродного материала вводили 12%-й водный концентрат ультрадисперсного алмаза марки УДА-ВК, прошедший ультразвуковую обработку (ТУ ВУ 28619110.001-95). Характеристика наноалмаза: размер – сферические частицы с диаметром единичного кристалла 4–10 нм; структура – кубический алмаз; удельная поверхность – 295 м<sup>2</sup>/г; объем пор – 0,84 см<sup>3</sup>/г; функциональные поверхностные группы: CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>R, CH<sub>x</sub>, C-N, C=N, C-O-O, OH, CO; электрокинетический дзета-потенциал водной суспензии –59,44 мВ (рН = 10).

Для модифицирования эпоксидной системы использовали тетрабутоксисилан

(ТБОС) ( $C_4H_9O_4Si$ ), выбор которого в качестве модификатора обусловлен комплексом ценных свойств: низкой токсичностью, незначительной зависимостью вязкости от температуры, стабильностью в условиях длительного хранения, способствующему повышению жизнеспособности эпоксидных систем, замедляющему процесс отверждения ЭС на стадии гелеобразования и повышающему степень сшивки эпоксидной системы [3]. Модификаторы в эпоксидную систему вводили в количестве, мас. %: наноалмаз – 0,02–0,3 (в пересчете на сухое вещество), ТБОС – 20 от массы ЭС.

Отверждение образцов проводили при температуре 20 °С в течение 2–20 сут. Свободные пленки получали по ГОСТ 14243-78. Относительную твердость покрытий определяли с помощью маятникового прибора 2124 ТМЛ по ГОСТ 5233-89. Определение прочности при разрыве пленок осуществляли на приборе Tensometer 2020 Instron, адгезию эпоксидных композиций к подложке – методом отрыва стальных дисков на универсальной разрывной машине FP-100.

Тепловой коэффициент линейного расширения (ТКЛР) измеряли на кварцевом dilatометре ДКВ-4 на образцах в виде стержней диаметром 4 мм и длиной 50 мм. ТКЛР рассчитывали для интервала температуры 20–40 °С. Ошибка измерения ТКЛР –  $\pm 1,6\%$  при надежности 0,95.

Для изучения структуры образцов применяли сканирующий электронный микроскоп Cam Scan (Англия). Термографические исследования проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG при скорости подъема температуры 0,5 °С/мин и навеске 53,3 мг в атмосфере аргона в интервале температур 20–200 °С.

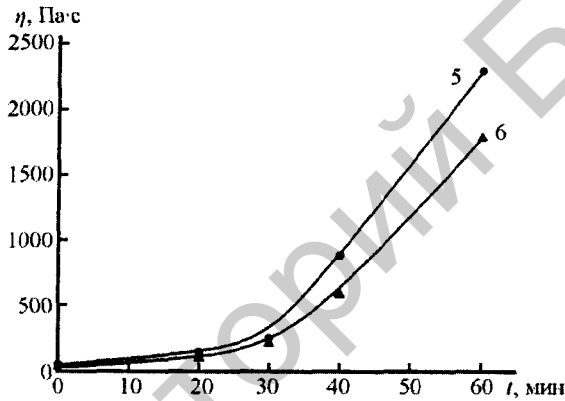
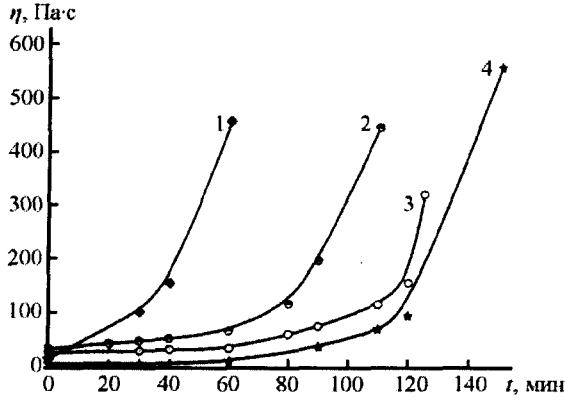
Водопоглощение сформированных пленок определяли по приросту массы образцов, выдержанных в течение различного времени в эксикаторе, в котором поддерживали влажность 99 %.

Структурно-реологические исследования проводили на реометре Physica MCR 101 компании Anton Paar Germany GmbH с программным обеспечением Rheoplus. В качестве измерительной системы была выбрана «пластина–пластина» с зазором 0,05 мм, скорость деформации изменяли в пределах от 1 до 300 с<sup>-1</sup>.

Кинетику отверждения изучали по изменению содержания гелефракции (нерастворимой после сшивки фракции) путем экстрагирования растворимой части ацетоном в аппарате Сокслета в течение 24 ч.

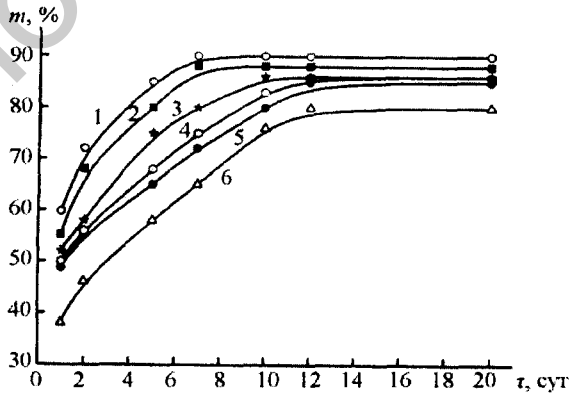
**Результаты и их обсуждение.** На рисунке 1 представлены зависимости вязкости от времени отверждения исследуемых эпоксидных систем. Как видно из рисунка 1, продолжительность использования (жизнеспособность) эпоксидных композиций существенно зависит от состава и может варьироваться от 20 до 100 мин. Максимальный предел рабочих вязкостей опытных композиций достигает ~40–50 Па·с. Следует отметить, что наибольшей «живучестью» обладают композиции на основе сшивающих агентов Epilink 701 и Waterpoxy 751.

Исследования кинетики отверждения показали (рисунок 2, кривые 1–6), что при «холодном» отверждении покрытий можно наблюдать медленный рост содержания гелефракции. Величина нерастворимой фракции после 2 сут отверждения отвердителем Epilink 701 составляет 75 %; Anguamine 401 – 68 %; Anguamine 721 – 58 %; Anguamine 731 – 56 %; Waterpoxy 751 – 55 %; Telalit 180 – 46 % соответственно. Из рисунка 2 видно, что степень отверждения покрытий зависит от типа использованного отвердителя. Так, время полной стабилизации покрытий на основе отвердителей Epilink 701 и Anguamine 401 составляет 7 сут (величина нерастворимой фракции – 90 и 88 % соответственно), в то время как полная стабилизация покрытий на основе отвердителя Anguamine 721 наступает в течение 10 сут (86 %); Anguamine 731, Waterpoxy 751, Telalit 180 – 12 сут (86, 85, 80 % соответственно). Таким образом, присутствие в эпоксидной системе отвердителей Epilink 701 и Anguamine 401 способствует более глубокой степени сшивки связующего.



Пояснения: 1 – Anguamine 401; 2 – Telalit 180; 3 – Epilink 701; 4 – Waterpoxy 751; 5 – Anguamine 731; 6 – Anguamine 721.

**Рисунок 1 – Изменение параметров вязкости  $\eta$  (Па·с) эпоксидных систем во времени  $t$  (мин) после введения различных сшивающих агентов**



Пояснения: отвердители: 1 – Epilink 701; 2 – Anguamine 401; 3 – Anguamine 721; 4 – Anguamine 731; 5 – Waterpoxy 751; 6 – Telalit 180.

**Рисунок 2 – Зависимость содержания  $m$  (%) нерастворимой гель-фракции в покрытиях, отвержденных при 20 °С от времени отверждения  $\tau$  (сут)**

Полученные данные хорошо согласуются с результатами измерения твердости исследуемых покрытий. Твердость покрытий, отвержденных при 20 °С в течение 2 сут отвердителем Telalit 180 низкая (0,08 отн. ед.); Anguamine 401, Anguamine 721, Anguamine 731, Waterpoxy 751, Epilink 701 несколько выше – 0,12–0,15 отн. ед. С увеличением продолжительности отверждения величина твердости покрытий повышается. Наибольшую твердость приобретают покрытия после их отверждения в течение 7 сут на основе Anguamine 401 и Epilink 701 (0,38 отн. ед.); Anguamine 721 – 10 сут (0,35 отн. ед.); Anguamine 731, Waterpoxy 751 и Telalit 180 – 12 сут (0,3–0,29 отн. ед.). При увеличении времени «холодного» отверждения опытных покрытий величина их твердости практически не изменяется.

Следует отметить, что для изучения химических превращений ЭС наиболее пригодна полоса поглощения эпоксидной группы с максимумом при 910 см<sup>-1</sup>. Учитывая, что в процессе отверждения происходит взаимодействие эпоксидной группы смолы с аминной функциональной группой отвердителей, интенсивность поглощения в области 910 см<sup>-1</sup> может служить мерой химической конверсии процесса. В процессе отверждения композиции отвердителем Telalit 180 в течение 12 сут наблюдают полосу поглощения с максимумом при 910 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии эпоксигрупп и неполной сшивке связующего. Увеличение продолжительности сушки образца при комнатной температуре до 20 сут не приводит к исчезновению эпоксигрупп. В результате отверждения образцов отвердителями Anguamine 731, Waterpoxy 751 в течение 12 сут; Anguamine 721 – 10 сут, Anguamine 401 и Epilink 701 – 7 сут наблюдают полную сшивку композиций, о чем свидетельствует отсутствие на ИК-спектрах полос поглощения с максимумом при 910 см<sup>-1</sup>.

Для углеволоконного усиления бетона использовали однонаправленную углеткань марки «Урал-ЛО» производства СПО «Химволокно». Поверхность образцов, на которую наклеивали ткань, подвергали шлифованию для удаления загрязнений и слабых ее фрагментов. Ткань нарезали на куски необходимой длины. Эпоксидный клей наносили на требуемое место образца, прикладывали ткань и прикатывали роликом, под давлением которого излишек клея выдавливался с обеих сторон ткани. Излишки клея распределяли по поверхности ткани, к которой этим же клеем приклеивали стальные диски для проведения испытаний на отрыв.

Данные по прочности сцепления эпоксидных композиций с бетоном и бетоном с углетканью приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики прочности сцепления эпоксидных композиций при толщине 2 мм и времени их отверждения 15 сут

Наименование отвердителя	Материал-основа	Вид разрушения	Прочность сцепления, МПа
Epilink 701	бетон	по бетону	2,97
Anguamine 401	бетон	по бетону	3,02
Anguamine 731	бетон	по клеевому шву	1,21
Anguamine 721	бетон	по клеевому шву	1,42
Waterpoxy 751	бетон	по клеевому шву	1,31
Telalit 180	бетон	по клеевому шву	0,80
Epilink 701	углеткань + бетон	по бетону	3,24
Anguamine 401	углеткань + бетон	по бетону	3,31
Anguamine 731	углеткань + бетон	по клеевому шву	1,46
Anguamine 721	углеткань + бетон	по клеевому шву	1,57
Waterpoxy 751	углеткань + бетон	по клеевому шву	1,51
Telalit 180	углеткань + бетон	по клеевому шву	1,15

Из данных таблицы 1 следует, что присутствие углеткани не ухудшает прочность сцепления с бетоном эпоксидного клея, но, однако, сильно и не повышает ее. Данный факт может быть, вероятно, объяснен тем, что на поверхности и в объеме волокон всегда присутствуют различные соединения, представляющие собой низкомолекулярные фракции волокнообразующего материала, текстильные замасливатели, остатки растворителя и другие технологические примеси, а также различные загрязнения, поглощаемые волокном во время изготовления, хранения и переработки [9]. Присутствие таких примесей практически неизбежно и избавиться от них без изменения свойств волокна очень трудно. В процессе отверждения клевого шва эти соединения могут частично переходить в эпоксидную систему, вступать с ней в химическое взаимодействие, затрагивающее не только поверхность волокна, но и аморфные и дефектные области в его объеме и, как результат, изменять свойства эпоксидного материала и оказывать влияние на адгезию эпоксидных композиций к волокнам. В зависимости от природы волокна и состава связующего можно ожидать протекание различных процессов, специфичных для каждой конкретной системы.

Для проведения дальнейших исследований был выбран сшивающий агент Epilink 701, поскольку клеевые композиции на его основе отличаются наибольшей жизнеспособностью, его присутствие способствует более глубокой степени сшивки материалов, которые обладают достаточно высокими физико-механическими свойствами.

Введение ультрадисперсного алмаза в состав эпоксидных композиций приводит к некоторому ускорению процесса их отверждения. Максимальное содержание гелефракции при содержании наночастиц 0,02–0,3 мас. % достигается в течение 5–6 сут (92–94 %) и остается неизменным при дальнейшем увеличении продолжительности сушки вплоть до 20 сут.

Структурно-реологические исследования эпоксидных клеевых композиций с отвердителем Epilink 701 показали, что увеличение значений относительной максимальной вязкости ( $\eta_{\text{отн. макс}}$ ) во временном диапазоне 0–140 мин идет значительно медленнее у систем без добавок наноалмаза. Более быстрое нарастание вязкости характерно для композиций с добавками УДА-ВК.

Введение наночастиц алмаза повышает твердость покрытий по сравнению с немодифицированной системой, которая наибольшую твердость приобретает после 7 сут отверждения (0,38 отн. ед.). Покрытия с добавками наноалмаза наибольшую твердость приобретают после их отверждения в течение более короткого времени – 5–6 сут (таблица 2).

Таблица 2 – Свойства материалов на основе ВЭЭС, модифицированной УДА-ВК

Содержание ультрадисперсного алмаза, мас. %	Время отверждения пленок при 20 °С, сут	Твердость, отн. ед.
0	7	0,38
0,02	6	0,41
0,05	6	0,58
0,1	5	0,65
0,2	5	0,51
0,3	5	0,39

Как видно из таблицы 2, при концентрации наночастиц алмаза 0,1 мас. % достигается максимальный показатель твердости эпоксидных покрытий.

В дальнейшем для проведения сравнительного исследования время сушки образцов составляло 7 сут. Проведенные экспериментальные исследования показали, что введение

в состав клеевой композиции частиц наноалмаза способствует увеличению предела прочности при разрыве пленок ( $\sigma_{\text{разрыв}}$ ) и адгезии опытных композиций к бетону (таблица 3).

Таблица 3 – Свойства материалов на основе ВЭ ЭС (толщина клеевого шва 2 мм)

Свойства	Без модификатора	Содержание ультрадисперсного алмаза, мас. %				
		0,02	0,05	0,1	0,2	0,3
Прочность при разрыве пленок $\sigma_{\text{разрыв}}$ , МПа	1,64	2,1	5,7	12,9	9,7	8,5
Прочность сцепления, МПа	2,97	3,15	4,15	5,68	5,15	4,56

Как следует из таблицы 3, зависимость прочности при разрыве пленок от содержания наночастиц алмаза имеет экстремальный характер (максимальное повышение предела прочности при разрыве наблюдают при введении 0,1 мас. % частиц УДА-ВК). Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц до 0,2–0,3% приводит к некоторому снижению прочности пленок при разрыве, однако значение  $\sigma_{\text{разрыв}}$  модифицированного полимера остается более высоким, чем исходного.

Водопоглощение пленок при продолжительности их испытаний до 200 ч в присутствии наноалмазов составляет 2–2,5 %, без модификаторов – 3,6 %.

Рассмотренный характер модифицирования эпоксидного полимера наночастицами алмаза, вероятно, можно объяснить следующим образом [9]. Модифицирующий эффект наночастиц имеет электрическую природу. Можно предположить, что наночастицы, несущие определенный заряд, распределяясь в объеме полимерной матрицы, вызывают процессы молекулярного упорядочения в аморфной фазе полимера вследствие ориентационного и адсорбционного взаимодействия между микромолекулами полимера с наночастицами наполнителя. Образующиеся локальные упорядоченные микроструктуры играют роль физических узлов сшивки молекул полимера, что вызывает упрочнение его аморфной фазы, определяющей физико-механические характеристики полимерной матрицы. Наличие порогового содержания наночастиц алмаза (0,1 мас. %), до превышения которого увеличение содержания наночастиц приводит к улучшению прочности полимера, объясняется, вероятно, увеличением числа физических узлов сшивки макромолекул полимера. Дальнейшее увеличение содержания наночастиц алмаза в эпоксидной матрице более 0,1 мас. % приводит к некоторому снижению пределов прочности, что можно объяснить возможным блокированием наночастицами эпоксигрупп, а также развитием взаимодействия наночастиц друг с другом и их агломерирования. Образующиеся агломераты наночастиц препятствуют вязкопластическому течению полимерного материала под действием сдвигового напряжения, при этом предел прочности композита в данном случае определяют степенью взаимодействия между наночастицами в таких агломератах.

Таким образом, для проведения дальнейших исследований была выбрана концентрация наночастиц алмаза 0,1 мас. %, при которой достигается наиболее значительное повышение параметров физико-механических характеристик эпоксидного полимера.

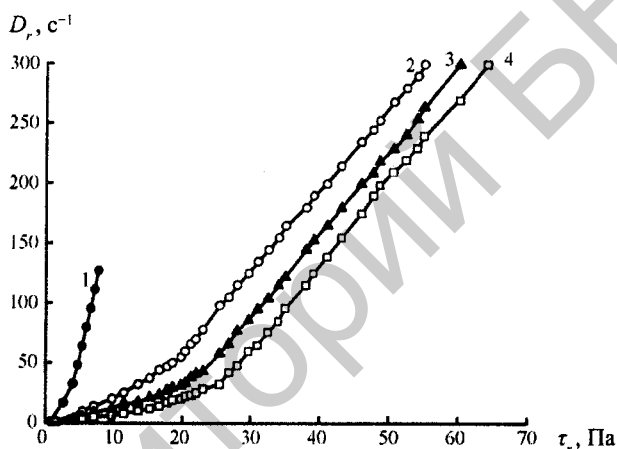
Ранее было установлено, что при оптимальном содержании в эпоксидной системе ТБОС (20 мас. %), наблюдают максимальное повышение значений физико-химических характеристик эпоксидных систем по сравнению с немодифицированным материалом: прочности при разрыве пленок – в 3,9 раза, твердости – в 1,5 раза, прочности сцепления с бетоном – в 1,7 раза [3].

Структурно-реологические исследования эпоксидных клеевых композиций, содержащих 20 мас. % ТБОС и 0,1 мас. % наночастиц алмаза в присутствии отвердителя EpiLink 701, показали, что увеличение значений вязкости во временном диапазоне 0–140 мин идет несколько медленнее, чем у немодифицированной системы, но в то же

время быстрее по сравнению с системой модифицированной ТБОС. Следует отметить, что время жизнеспособности системы без модификаторов составляет ~60 мин, в присутствии 20 мас. % ТБОС – 80–90 мин. Введение в немодифицированную систему наночастиц алмаза несколько сокращает время ее жизнеспособности до ~30–50 мин, при совместном же присутствии 20 мас. % ТБОС и 0,1 мас. % наноалмаза время «живучести» композиций составляет ~70 мин.

Величина нерастворимой фракции после 9–20 сут отверждения образца при 20 °С и присутствии 20 мас. % ТБОС и 0,1 мас. % наноалмаза составляет 94 %.

В таблице 4 приведены параметры характеристик реологических свойств исследуемых эпоксидных эмульсий, определенных из реологических кривых течения (рисунок 3). В частности, наблюдается наличие условного динамического (бингамовского) предела текучести  $P_{k2}$ , указывающего на коагуляционное структурообразование в системе и критическое напряжение сдвига  $P_m$ , показывающее границу предельного разрушения структуры. Исследованные системы можно отнести к квазипластичным жидкостям невысокой прочности, о чем свидетельствует отсутствие статических пределов текучести (пределов сдвига  $P_{k1}$ ).



Пояснения: 1 – исходная без добавок модификаторов; 2, 4 – с добавками наноалмаза; 3, 4 – с добавками ТБОС. Концентрация модификатора, мас. %: наночастиц алмаза – 0,1; ТБОС – 20.

Рисунок 3 – Реологические кривые эпоксидных эмульсий при 20 °С

Таблица 4 – Параметры структурно-реологических характеристик эпоксидных композиций

Параметры	Эмульсия на основе ЭС без модификатора	Наименование и концентрация (мас. %) модификатора ЭС, содержащейся в эмульсиях			
		УДА-ВК	ТБОС	ТБОС	УДА-ВК
		0,1	20	20	0,1
$P_{k2}$ , Па	3,1	13,2	11,68	15,2	
$P_m$ , Па	7,7	60,0	54,9	64,0	

Из данных таблицы 4 следует, что введение модификаторов в эпоксидные эмульсии повышает прочность их структуры по сравнению с эмульсией ЭС без добавок модификаторов, о чем свидетельствует увеличение значений  $P_{k2}$  и  $P_m$ .

Введение 20 мас. % ТБОС и 0,1 % наночастиц алмаза в эпоксидную систему улучшает адгезионные свойства клеевого материала к твердым подложкам, например бетону, по сравнению с материалом как без добавок модификаторов, так и в присутствии только ТБОС (таблица 5).

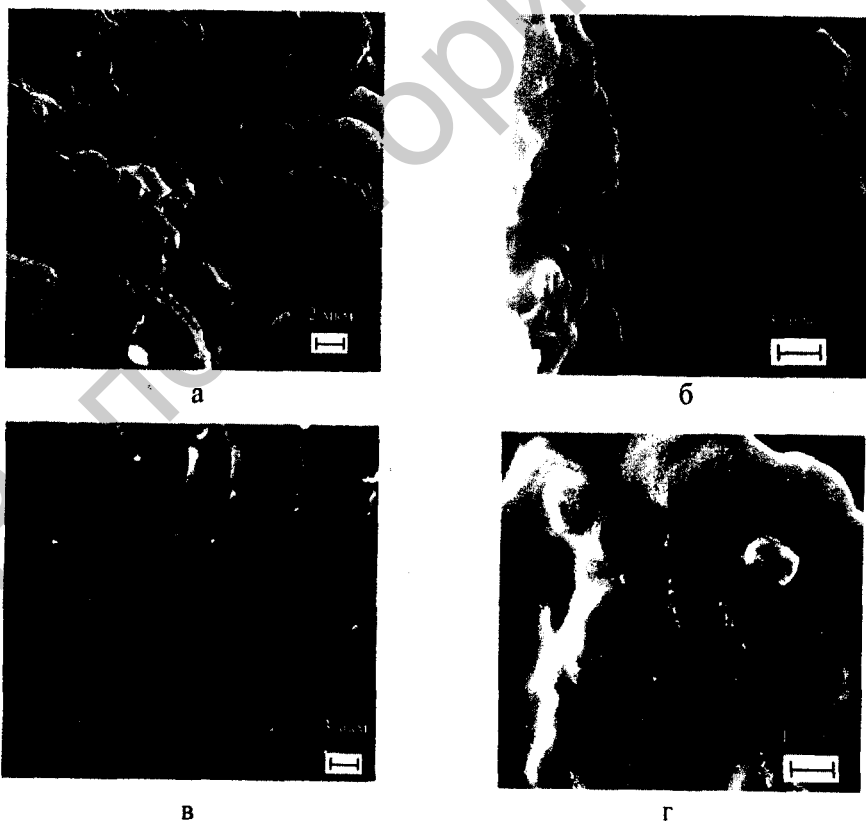


Таблица 5 – Сравнительные характеристики прочности сцепления эпоксидных композиций с бетоном при толщине клеевого шва 2 мм

Свойства	Без модификатора	Наименование и концентрация (мас. %) модификатора ЭС		
		ТБОС	ТБОС	УДА-ВК
		20	20	0,1
Прочность сцепления, МПа	2,97	5,10	5,80	
Примечание – Время сушки образцов с добавкой ТБОС – 15 сут (оптимальное время [3, с. 40–45]), ТБОС и наноалмаза – 9 сут.				

Водопоглощение эпоксидных пленок при совместном присутствии в эпоксидном материале 20 мас. % ТБОС и 0,1 % наночастиц алмаза при продолжительности их испытаний до 200 ч составляет 2,5 %, причем большая способность пленок набирать влагу проявляется в первые 3 сут, а затем их водопоглощение значительно замедляется. Следует отметить, что прочность сцепления клеевых композиций с бетоном после предварительной выдержки образцов в эксикаторе с 99%-й влажностью в течение 200 ч остается на том же уровне.

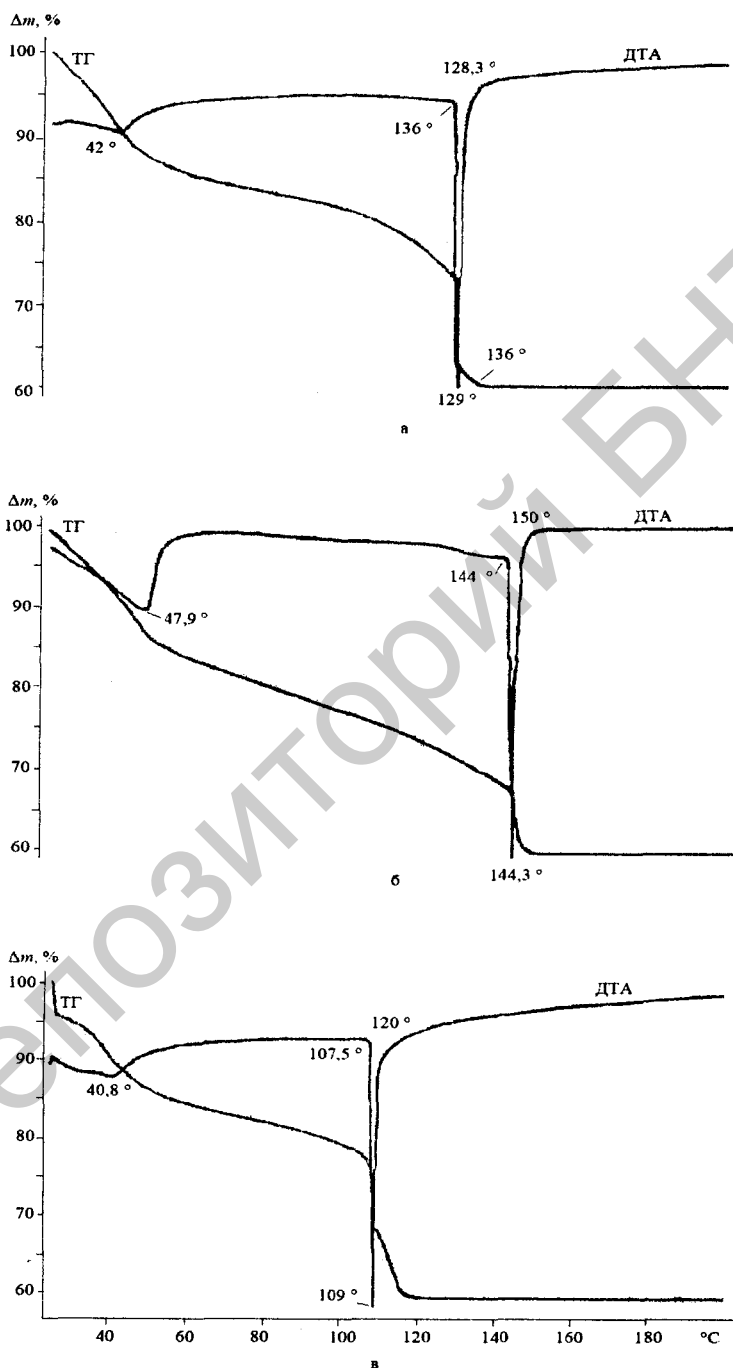
На рисунке 4 представлены микрофотографии опытных эпоксидных пленок. Структура эпоксидного материала без добавок модификаторов не плотная, слоистая (рисунок 4а), введение в эпоксидную систему УДА-ВК или ТБОС вызывает уплотнение структуры пленок (рисунки 4б, в). На стенках кратера, оставшегося от выпавшей капли смолы, видны остатки наночастиц алмаза, оторвавшиеся от ее поверхности. Наиболее плотно сшитой структурой характеризуется образец, содержащий 20 мас. % ТБОС и 0,1 мас. % УДА-ВК (рисунок 4г).



Пояснения: концентрация модификатора, мас. %: наночастиц алмаза – 0,1; ТБОС – 20.

Рисунок 4 – Микрофотографии срезов отвержденных эпоксидных пленок без добавок модификатора (а), с добавками наночастиц алмаза (б, г), ТБОС (в, г)

Процесс отверждения эпоксидных композиций исследовали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) (рисунок 5). На ДТА эпоксидной композиции без добавок модификаторов наблюдали два эндотермических эффекта при температурах 42 и 129 °С, связанных с удалением воды (рисунок 5а). Образец теряет массу вплоть до температуры 136 °С, при этом общие потери массы составляют 39,76 %.



Пояснения: а – исходная без добавок модификаторов; б – с добавками ТБОС; в – с добавками наночастиц алмаза и ТБОС. Концентрация модификатора, мас. %: наночастиц алмаза – 0,1; ТБОС – 20.

**Рисунок 5 – Дериватогаммы отверждения эпоксидных композиций сшивающим агентом Epilink 701**

Отличие дериватограммы эпоксидной композиции с добавкой 20 мас. % ТБОС от ДТА немодифицированной композиции заключается в некотором смещении максимумов тепловых эффектов в зону более высоких температур. Так, эндотермические эффекты наблюдают при температурах 47,9 и 144,3 °С. При нагревании до 150 °С образец теряет 40,2 % своей массы. При дальнейшем нагреве до 200 °С потерь массы не наблюдают.

Максимумы тепловых эффектов эпоксидной композиции с добавкой 20 мас. % ТБОС и 0,1 мас. % наночастиц алмаза смещены в сторону меньших температур по сравнению с ДТА как исходной композиции без добавок модификаторов, так и с добавкой ТБОС: эндотермические эффекты наблюдают при температурах 40,8 и 109 °С. При нагревании до 120 °С образец теряет до 42,07 % своей массы.

Следует отметить, что на кривых ДТА всех образцов фиксируют только эндотермические эффекты, сопровождающиеся изменением масс образцов. Явно выраженных экзоэффектов не обнаружено. Можно предположить, что особенность отверждения эмульгированной в воде эпоксидной смолы в присутствии аддуктового отвердителя заключается в том, что структурообразование полимера в процессе отверждения не сводится к формированию полимерной сетки за счет раскрытия эпоксидных циклов, как это обычно происходит. Вероятно, процесс формирования полимерной сетки протекает параллельно с другим процессом, сопровождающимся поглощением тепла и связанным с перестройкой структуры полимерных комплексов и образованием неплавких и нерастворимых продуктов без тепловыделения [10].

В результате изучения кинетики отверждения при 20 °С эпоксидных композиций установлено, что полное отверждение эпоксидного материала без добавок модификаторов происходит за 7 сут, с добавкой ТБОС – ~15 сут [3, с. 40–45], с добавкой ТБОС и наноалмаза – ~9 сут. Нагрев эпоксидных композиций ускоряет их отверждение (рисунок 5): сшивка исходного материала происходит при 136 °С – за ~4,5 ч, с добавкой ТБОС при 150 °С – за 5 ч, с добавкой ТБОС и наноалмаза при 120 °С – за 4 ч.

Поскольку проведенные исследования показали, что присутствие 20 мас. % ТБОС и 0,1 % УДА-ВК в составе эпоксидного клевого материала значительно повышает его физико-механические свойства, то данный материал был использован в качестве оптимального в процессе углеволоконного усиления конструкций.

После проведения испытаний на всех образцах наблюдали отрыв с частями бетона.

В таблице 6 представлены сравнительные механические характеристики разработанного двухкомпонентного клея, содержащего ТБОС и ультрадисперсные частицы алмаза и импортного промышленного эпоксидного клея Sikadur-30 [11].

Таблица 6 – Механические характеристики клеев

Свойства	Опытный эпоксидный клей	Клей Sikadur-30
Адгезия в системе с углетканью, МПа*	5,95	4
Время жизнеспособности, мин	70	30
ТКЛР в интервале температур 20–40 °С, °С <sup>-1</sup>	$8,8 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-5}$
* – образцы из бетона.		

**Заключение.** Определена оптимальная степень наполнения эпоксидной матрицы наночастицами алмаза – 0,1 мас. %. При введении наночастиц алмаза в эпоксидную клевою композицию происходит комплексный рост параметров деформационно-прочностных и адгезионных характеристик эпоксидного материала.

Присутствие ТБОС в эпоксидном клее способствует повышению его жизнеспособности, увеличению степени сшивки, прочности при разрыве пленок и адгезии.

Совместное присутствие в составе клея ТБОС и наночастиц алмаза способствует

получению клеевой композиции с улучшенными физико-механическими свойствами.

Установлены оптимальные временные режимы отверждения эпоксидных композиций.

Разработанный водный двухкомпонентный клей холодного отверждения по некоторым механическим характеристикам превосходит известный клей Sikadur-30.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Система углеволокнистого усиления несущих конструкций транспортных и промышленно-гражданских сооружений // Технология строительства. – 2004. – № 4 (32). – С. 58–59.
2. Шинкарёва, Е.В. Новое поколение водно-дисперсионных систем – водные эмульсии эпоксидных смол и лакокрасочные материалы на их основе / Е.В. Шинкарёва, В.Д. Кошевар, Н.Л. Будейко // Химическая промышленность. – 2012. – Т. 89. – № 1. – С. 20–30.
3. Шинкарёва, Е.В. Устойчивость эмульсий эпоксидного олигомера, модифицированного тетраалкоксисиланами и свойства композиций на их основе / Е.В. Шинкарёва, В.Д. Кошевар, Н.Л. Будейко // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2012. – № 8. – С. 40–45.
4. Хоанг, Т.В. Влияние добавок эластомера на свойства эпоксидных композиций / Т.В. Хоанг, В.С. Осипчик, С.А. Смотрова // Пластические массы. – 2008. – № 4. – С. 32–34.
5. Турнаева, Е.А. Модификация эпоксидной смолы полисульфидным каучуком в клеевой композиции : сб. науч. трудов ТюмГАСУ / Е. А. Турнаева, Г.А. Зимакова, Э.Н. Хафизова. – Тюмень : Экспресс, 2002. – С. 87–91.
6. Лесовик, В.С. О развитии научного направления «Наносистемы в строительном материаловедении» / В.С. Лесовик, В.В. Строкова // Строительные материалы. – 2006. – № 9. – С. 18–20.
7. Низина, Т.А. Оптимизация свойств эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами / Т.А. Низина, П.А. Кисляков // Строительные материалы. – 2009. – № 9. – С. 78–80.
8. Способ получения эпоксидной эмульсии : пат. 12535 С1 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 08 J 3/02, С 08 L 63/00 / В.Д. Кошевар, Е.В. Шинкарёва, И.П. Кажуро ; заявитель Ин-т общей и неорганической химии НАН Беларуси. – № а 20080921 ; заявл. 04.07.2008 ; опубл. 30.10.2009 // Афіцыйны бюл. / Нац. центр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 5. – С. 83.
9. Хвостов, С.А. Принципы модификации углеродными наночастицами эпоксидных связующих и технология получения композитов на их основе : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.02.01 / С.А. Хвостов ; Алтайский гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова. – Барнаул, 2007. – 20 с.
10. Пашенко, Е.А. Особенности отверждения эпоксидных олигомеров, модифицированных комплексами металлов / Е.А. Пашенко, О.В. Лажевская, А.Н. Черненко // VI Междунар. науч.-техн. Web-конф. «Композиционные материалы», Киев, 20 марта 2012 г. // Киев. политехнич. ин-т. – Режим доступа : [http://composition.xtf.kpi.ua/conf\\_ru\\_2012.doc](http://composition.xtf.kpi.ua/conf_ru_2012.doc). – Дата доступа : 20.07.2012.
11. Углеродные волокна / под ред. С. Симамуры. – М. : Мир, 1987. – 304 с.

Поступила в редакцию 11.04.13.

Possibility of using aqueous emulsion of epoxy resin brand ED-20 as a binder to get glue of cold hardening, influence of various curing agents, as well as diamond nanoparticles and tetrabutylsilane on the physical-mechanical properties of adhesive compositions are investigated in the present work. Authors found that the combined presence of alkoxysilane and diamond helps to obtain the adhesive composition with improved physical and mechanical properties. The optimal time of hardening of epoxy compositions was determined. The developed glue of cold hardening is superior to the famous epoxy glue brand Sikadur-30 in some mechanical characteristics. One of the most important properties developed new epoxy glue is a high adhesion to concrete. The glue can be used in the system with the carbon fabric brand “Ural-LO” for the repair of building concrete structures, including bridges, in order to preserve the functional character and increasing the load-bearing capacity.

**Keywords:** glue, emulsion, resin, hardener, nanoparticle, carbon fabric.

