

Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К.И.Сатпаева

УДК 621.757 (043)

На правах рукописи

ЕРМАХАНОВА АЗИРА МУРАТОВНА

**Исследование эффективных путей упрочнения углепластика путем
модификации углеродными наночастицами**

6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
д.техн.н., профессор, Исмаилов М.Б.,
АО «НЦКИТ», Республика Казахстан

к.техн.н., Нелюб В.А.,
МГТУ имени Н.Э.Баумана,
Российская Федерация

Республика Казахстан
Алматы, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
1 ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ВЛИЯНИЮ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И УГЛЕПЛАСТИКА	10
1.1 Углепластик, как конструкционный материал	10
1.2 Основные компоненты и технология изготовления углепластика	12
1.3 Методы получения изделий из углепластика	17
1.4 Влияние углеродных наночастиц на прочностные свойства эпоксидной смолы и углепластика	20
1.4.1 Углеродные наночастицы	20
1.4.2 Экспериментальные данные по влиянию углеродных наночастиц на прочностные свойства эпоксидной смолы и углепластика	22
1.4.3 Функционализация углеродных нанотрубок	29
1.4.4 Метод введения и распределения наночастиц в связующем	31
Выводы по разделу 1	32
2 МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	34
2.1 Объекты исследования	34
2.1.1 Эпоксидная смола	34
2.1.2 Армирующий углеродный наполнитель	34
2.1.3 Углеродные нанотрубки	35
2.1.4 Расходные материалы для технологии вакуумной инфузии	37
2.1.5 Оборудования для изготовления образцов эпоксидной смолы и углепластика	38
2.2 Метод изготовления образцов	39
2.3 Методики исследования образцов	45
2.3.1 Определение динамической вязкости по Брукфильду	45
2.3.2 Исследование свойств эпоксидной смолы методом динамического механического анализа	45
2.3.3 Электронно-микроскопическое исследование	47
2.3.4 Испытание на сжатие и статический изгиб	47
Выводы по разделу 2	49
3 ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ И ПРОЧНОСТЬ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ	51
3.1 Исследование реологических свойств и времени гелеобразования нанодисперсий на основе эпоксидной смолы	51

3.2 Влияние скорости деформации на прочность эпоксидной смолы	55
3.3 Влияние углеродных наночастиц на прочность эпоксидной смолы	57
Выводы по разделу 3	61
4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕПЛАСТИКА	63
4.1 Влияние скорости деформации на прочность углепластика	63
4.2 Влияние модифицированных углеродных наночастиц на прочностные характеристики углепластика	64
Выводы по разделу 4	69
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	70
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	73
ПРИЛОЖЕНИЕ А – Список публикаций по теме исследования	83
ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Патент на полезную модель	84
ПРИЛОЖЕНИЕ В – Приборы	86
ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Временные зависимости параметров динамическо-механического анализа на примере эпоксидной смолы	89
ПРИЛОЖЕНИЕ Д – Ориентировочный экономический расчет	91

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.417-81 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

ГОСТ 7.12-93 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 2.105-95 Единая система конструкторской документации. Общие требования к текстовым документам.

ГОСТ 7.32-2001 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 25271-93 – Пластмассы. Смолы жидкие, эмульсии или дисперсии. Определение кажущейся вязкости по Брукфильду

ГОСТ 22349-77 – Смолы отверждающиеся литьевые. Изготовление образцов для испытаний.

ASTM D6641-14 – Standard Test Method for Determining the Compressive Properties of Polymer Matrix Composites Laminates Using a Combined Loading Compression (CLC) Test Fixture, ASTM D 6641 / D 6641 M – 09

ГОСТ 4648-2014 – Пластмассы. Испытание на статический изгиб.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- АО «ИМиО» – АО «Институт металлургии и обогащения»;
АО «НЦКИТ»– АО «Национальный центр космических исследований и технологий»;
ДМА – динамический механический анализ;
КазНУ имени аль-Фараби – Казахский национальный университет имени аль-Фараби;
МГТУ имени Н.Э.Баумана – Московский государственный технический университет имени имени Н.Э.Баумана
МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки;
ОУНТ – однослойные углеродные нанотрубки;
ПАВ – поверхностно-активное вещество;
ПКМ – полимерный композиционный материал;
УНТ – углеродные нанотрубки;
УНЧ – углеродные наночастицы;
ЭС – эпоксидная смола;
 K_{σ} – коэффициент чувствительности предела прочности на растяжение или сжатие;
 K_E –коэффициент чувствительности модуля упругости на растяжение или сжатие;
 σ_b – предел прочности на сжатие, МПа;
 σ_p – предел прочности на растяжение, МПа;
 $\sigma_{п}$ – предел прочности на сжатие псевдоупругой зоны, МПа;
 σ_t – предел прочности на сжатие зоны текучести, МПа;
 ε – деформация, %;
 $\varepsilon_{п}$ – деформация псевдоупругой зоны, %;
 ε_t – деформация зоны текучести, %;
 η – вязкость, сНПз;
 ρ – плотность, кг/м³;
E – модуль упругости, ГПа;
 $E_{п}$ – модуль упругости псевдоупругой зоны, ГПа;
 $E_{эф}$ – эффективный модуль упругости, ГПа

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы. Одной из актуальных задач современного материаловедения является получение полимерных композиционных материалов (ПКМ) с повышенными механическими свойствами. Среди ПКМ углепластик превосходит практически все широко используемые конструкционные полимерные и металлические материалы, благодаря сочетанию таких свойств, как износостойкость, высокая удельная прочность, жесткость, усталостная прочность при статических и динамических нагрузках [1]. Улучшение физико-механических характеристик углепластика может быть достигнуто приемами модификации эпоксидной смолы (ЭС) или углеродной арматуры. Одним из методов модификации ЭС является введение в ее состав различных химических соединений. Одним из таких методов модификации ЭС является введение в ее состав углеродных наночастиц (УНЧ): углеродных нанотрубок (УНТ), фуллеренов, астраленов, графенов [2]. Согласно литературным данным, при введении в состав различных ЭС одинакового количества 0,3 % УНЧ приводит к повышению прочности на сжатие на 3-58 %[3,4], в случае углепластика при вводе 1 % УНЧ – на 33-84 % [5,6]. Такой разброс не совсем ясен из-за неучтенных неопределенностей в процессе технологии модификации ЭС и углепластика:

- происхождения УНЧ;
- способа модификации УНЧ и его диспергирования в ЭС;
- скорости деформации при разрушении.

Между тем, в настоящее время в области упрочнения ПКМ начинает развиваться направление работ по химической активации поверхности УНЧ путем их дополнительной обработки различными химическими реагентами, называемой функционализацией. В литературных источниках имеются данные о том, что модификация УНЧ позволяет дополнительно увеличить прочность на сжатие ЭС до 34 %. Однако, влияние модификации УНЧ на процесс упрочнения как ЭС, так и углепластика, исследовано фрагментарно, данные различных авторов разнятся.

Кроме того, от особенностей процесса полимеризации ЭС с введением УНЧ зависят свойства связующего, прежде всего, вязкость и время жизнеспособности (время гелеобразования), которые лимитируют технологический процесс получения изделий из углепластика. Положительная роль УНЧ в технологии углепластика может быть сведена на нет, если УНЧ делает жидкую ЭС с отвердителем вязкой и сокращает время жизнеспособности (время гелеобразования). Ввиду этого обстоятельства выяснение влияния УНЧ различной модификации на процесс гелеобразования ЭС чрезвычайно важно.

Прочностные характеристики ЭС и углепластика обычно приводятся без упоминания скорости деформации. Это обстоятельство является одной из

причин нестыковок экспериментальных данных различных работ между собой. Существует общая закономерность, что прочность полимерных материалов зависит от скорости деформации, этот эффект должен проявляться и в случае ЭС и углепластика. Однако, в открытой литературе зависимость прочностных характеристик ЭС и углепластика от типа нагружения освящена слабо. Очевидно, этот эффект требует системных исследований.

Задача повышения прочности углепластика и грамотного использования его сильных сторон требует, как знания зависимости прочности от скорости деформации, так и возможности упрочняющей модификации ЭС введением УНЧ различных модификаций (функционализации). Исследованию этих вопросов посвящена настоящая работа.

Основание и исходные данные для разработки темы. В связи с нуждами страны в высокопрочном углепластике, основные положения диссертации разрабатывались в рамках государственных научных программ, финансируемых из государственного бюджета: «Разработать отечественную технологию производства высокопрочных углепластиков и изделий из них с граничными характеристиками» по программе «Грантовое финансирование научных исследований» (ГФ0093/ГФ4) на 2015-2017 гг., «Разработать отечественную технологию получения высоко модульного и высокопрочного изделия из углепластика аэрокосмического назначения» – Республиканская бюджетная программа 076 «Прикладные научные исследования в области космической деятельности, транспорта и коммуникации».

В качестве исходных данных были выбраны – ЭС «Этал Инжект-Т», УНЧ – углеродные нанотрубки «Таунит-М», равнопрочная углеродная ткань «Sigratex KDK 2043», метод изготовления углепластика – вакуумная инфузия.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки. Высокопрочные углепластики используются при производстве аэрокосмической и оборонной техники, ввиду этого их технология производства строго засекречена Международными соглашениями экспортного контроля двойных, ракетных и ядерных технологий. Согласно проведенному литературному и патентному анализу открытых работ, тематика настоящей диссертации обладает новизной. Одновременно, это первая экспериментальная работа по углепластику в Казахстане.

Патентные исследования и выводы из них. Патентный поиск выявил 2 прямых источника, что указывает на закрытость тематики, результаты патента изложены в 1 разделе настоящей диссертационной работы в виде аналитического обзора литературы.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации. Экспериментальные исследования проводились с использованием приборов, прошедшие государственную поверку в период эксплуатации, обеспечивающие соответствующий исследовательским и инженерным целям класс точности и соответствующие «Закону об обеспечении единства измерений». В графических зависимостях использованы единицы измерений,

соответствующие метрологическим правилам и нормам Международной системы единиц СИ. Экспериментальные исследования проведены на метрологически сертифицированном оборудовании КазНУ имени аль-Фараби (Аттестат аккредитации №KZ-И.02.1371 от 14 марта 2013 г. (действителен до 14 марта 2018 г.), АО «ИМиО» (Аттестат аккредитации №KZ-И.02.1138 от 23 февраля 2016 г. (действителен до 23 февраля 2021 г.), МГТУ имени Н.Э.Баумана.

Актуальность темы. В настоящее время в Казахстане активно развивается отечественная космическая отрасль. Для производства корпусов, силовых элементов космических аппаратов, планеров беспилотных летательных аппаратов, корпусов сверхлегких ракет-носителей космического и геофизического назначения нужны высокопрочные углепластики.

Актуальность настоящей работы подтверждается востребованностью данной тематики государственными программами различного уровня, финансируемыми из государственного бюджета.

Новизна темы заключается в выявлении эффективности метода модификации ЭС и углепластика углеродными наночастицами. В диссертационной работе впервые на системном уровне изучается влияние углеродных наночастиц различной модификации на процесс отверждения ЭС, характер деформации при нагрузке ЭС и углепластика. Исследование этих параметров позволяет создать новую эффективную технологию получения высокопрочного углепластика с высокими эксплуатационными и технологическими свойствами.

Связь работы с государственными программами и научно-исследовательскими работами. Настоящая научно-исследовательская работа связана с мероприятиями Государственной Программы «Развитие космической деятельности в Республике Казахстан на 2009-2020 годы» и Республиканской бюджетной программой 008 «Прикладные научные исследования в области космической деятельности» на 2015-2017 гг.

Связь работы с государственными программами и научно-исследовательскими работами. Настоящая научно-исследовательская работа связана с мероприятиями Государственной Программы «Развитие космической деятельности в Республике Казахстан на 2009-2020 годы» и Республиканской бюджетной программой 008 «Прикладные научные исследования в области космической деятельности» на 2015-2017 гг.

Целью диссертационной работы является повышение прочности углепластика на основе исследований влияния модифицированных углеродных наночастиц на свойства композиционного материала.

Объектом исследования являются образцы ЭС марки «Этал Инжект-Т» и углепластиков, модифицированные УНЧ.

Предметом исследования является способ получения высокопрочного углепластика, модифицированного УНЧ.

Задачи исследования. К числу основных задач исследований относятся:

1. Анализ углеродных наночастиц, применяемых при упрочнении углепластика и выбор оптимальных материалов и методы его обработки.

2. Проведение экспериментальных работ по влиянию углеродных нанотрубок разной модификации на процесс отверждения ЭС.

3. Исследование влияния скорости деформации на прочность при сжатии ЭС. Определение зависимости напряженно-деформированного состояния ЭС от модифицированного УНЧ.

4. Исследование влияния скорости деформации на прочность при сжатии углепластика, модифицированного УНЧ.

Методологическая база исследований. К числу основных методов исследования и анализа, применяемых при выполнении диссертационной работы, относятся:

- структурный анализ изготовленных образцов ЭС и углепластика на макро и микроуровне с использованием оптического (Leica 6000M, КазНУ имени аль-Фараби) и электронного сканирующего микроскопа (Phenom ProX, МГТУ имени Н.Э.Баумана)

- исследования реологических свойств изготовленных связующих с использованием ротационного вискозиметра (CAP 2000+ Brookfield, МГТУ имени Н.Э.Баумана);

- исследование времени гелеобразования с помощью динамического механического анализатора (DMA 242 E Artemis, МГТУ имени Н.Э.Баумана);

- механические испытания изготовленных образцов ЭС и углепластика на разрывной машине модели (Shimadzu AG-100 kNx, АО «ИМиО», Zwick Roell Z 050, МГТУ имени Н.Э.Баумана).

Положения, выносимые на защиту:

- влияние вида модификации углеродных наночастиц на процесс отверждения эпоксидной смолы;

- закономерности формирования напряженно-деформированного состояния эпоксидной смолы и углепластика в зависимости от типа нагружения;

- зависимости прочностных показателей эпоксидной смолы и углепластика от содержания и вида модификации углеродных наночастиц.

1 ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ВЛИЯНИЮ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И УГЛЕПЛАСТИКА

1.1 Углепластик, как конструкционный материал

Известно, что изделия из полимерных композиционных материалов (далее – ПКМ) широко используются в авиационной, космической и оборонной промышленности. Применение ПКМ в конструкциях летательных, космических аппаратов позволяет уменьшить их массу, увеличить массу полезного груза, скорость и дальность полета. К ПКМ, применяемым в аэрокосмической технике, предъявляется повышенный комплекс требований. Они должны одновременно сочетать:

- высокую прочность и жесткость;
- стойкость к динамическим нагрузкам;
- обладать высокими значениями длительной прочности;
- обеспечивать значительную надежность конструкции.

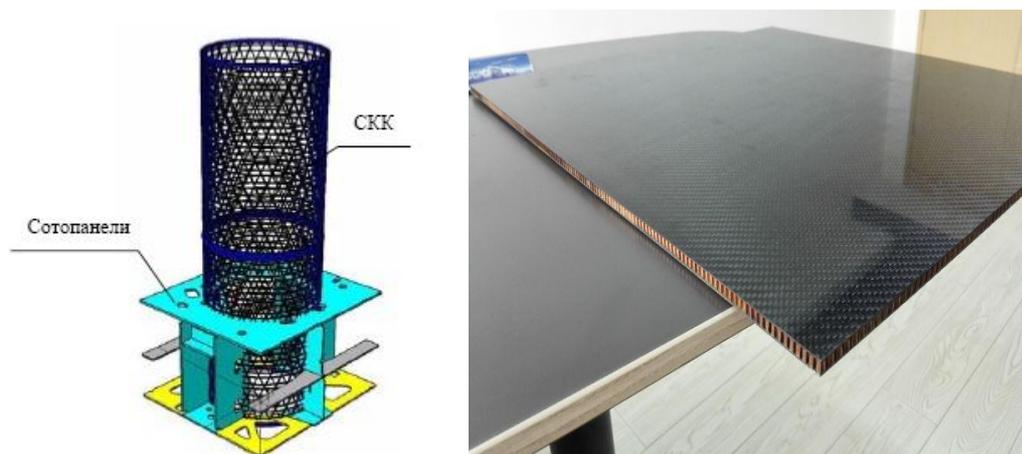
Таким материалом, отвечающими вышеописанным требованиям, считаются углепластики. В таблице 1 представлены сравнительные характеристики металлических и ПКМ конструкционного назначения, где σ_p – прочность на растяжение, E – модуль Юнга, ρ – плотность [7].

Таблица 1 – Свойства материалов конструкционного назначения [7]

Материал	ρ , кг/м ³	σ_p , МПа	E , ГПа	$\sigma_p/\rho \times 10^{-2}$, м ² /с	$E/\rho \times 10^{-4}$, м ² /с
Углепластик	1450–1600	780–1800	120–130	5,3–11,2	9–20
Стеклопластик	2120	1920	69	9,1	3,2
Высокопрочная сталь	7800	1400	210	1,8	2,7
Алюминиевый сплав	2700	500	75	1,8	2,7
Титановый сплав	4400	1000	110	2,8	2,5

Из таблицы 1 видно, что по прочностным свойствам углепластик намного превосходит металлические сплавы.

Углепластик находит широкое применение в различных отраслях, начиная от ракетно-космической техники, судостроения, автомобилестроения до бытовой техники, беспилотных летательных аппаратов, спортивных инвентарей и т.д. В качестве примера на рисунке 1 приведены образцы конструкций космического аппарата из углепластика в космической отрасли. Между тем, создание углепластиковых образцов необходимы для производства отечественных комплектующих космических аппаратов в ТОО СП «Фалам» (г. Астана).



а

б



в

а – скелет платформы; б – сотопанель; в – скелет солнечной батареи

Рисунок 1 – Углепластиковые элементы космических аппаратов

Доля использования углепластика в конструкции планера пассажирских самолетов Boeing 787 Dreamliner (США) – 50 %, Airbus A380 (Европа) – 30 %, Airbus A350 (Европа) – 50 % по массе соответственно. Углепластик в конструкции изделий авиационной техники обеспечивает [8]:

- снижение массы самолета на 15-20%;
- экономия топлива на 20%;
- уменьшение эксплуатационных расходов и расходов на техническое обслуживание из-за большей стойкости к коррозии и преимуществ по усталостной устойчивости;

Другой областью применения углепластика являются легкие ракеты (микроракеты). Основные конструктивные элементы жидкостной ракеты Electron (Rocket Lab, США) и твердотопливной ракеты SS-520-5 (Япония)

выполнены из углепластика. Благодаря малому весу таких ракет, позволяет вывести полезную нагрузку массой до 150 кг на солнечно-синхронную орбиту высотой 500 км или до 250 кг на низкую околоземную орбиту [9]. Преимущества применения углепластиков состоит в том, что они позволяют уменьшить вес конструкции на 15-45%, повысить стойкость к коррозии и различным деформациям, позволяют создать изделия высокой сложности [10].

1.2 Основные компоненты и технология изготовления углепластика

Углепластик представляет собой полимерную основу в виде матрицы из эпоксидной смолы (ЭС), содержащую тонкие армирующие высокопрочные углеродные волокна (УВ).

Углеродное волокно (УВ) представляет собой химически чистый материал, состоящий на 99,9% из углеродных нитей диаметром 6-10 мкм [11]. Оно является уникальным материалом, совмещающим в себе крайне высокие величины прочности на разрыв ($\sigma \approx 5-6$ ГПа) [12] и модуля упругости ($E \approx 400-550$ ГПа) [12], и в то же время обладающим низкой плотностью ($\rho \approx 1.6-1.9$ г/см³) и химической инертностью.

Причиной как высокого модуля упругости, так и высокой предельной прочности на разрыв УВ является чрезвычайно высокая энергия взаимодействия атомов углерода в плоскости атомных слоев сравнимая с алмазной: около 7,8 эВ/атом [12].

Углеродные волокна обладают рядом уникальных свойств (прочность, теплостойкость), что выделяет их среди других армирующих волокон. Сравнительная характеристика различных типов волокон представлена в таблице 2 [13].

Таблица 2 – Сравнительные характеристики армирующих волокон [13]

Показатель	Тип волокон			
	Базальтовое волокно	Стекло-волокно	Арамидное волокно	Углеродное волокно
Прочность на растяжение, ГПа	2,5-3,0	3,1-4,3	2,9-3,4	3,5-7,0
Модуль упругости, ГПа	84-87	87-90	70-140	230-900
Относительное удлинение при разрыве, %	3,1	5,3	2,8-3,6	1,5-2,0
Диаметр волокна, мкм	6-21	6-21	6-15	5-15
Температура применения, °С	-260 +600	-50 +300	-50 +290	-50 +700
Стоимость, \$/кг	2,5-3,0	2,5-3,5	25	15-500

Из таблицы 2 видно, по удельным прочностным свойствам УВ намного превосходят другие типы волокон.

Разрабатывается два типа углеродного волокна – высокопрочное и высокомодульное [14, 15]. Высокомодульное волокно получают, подвергая высокопрочное волокно графитации. При этом возрастает модуль упругости, но уменьшается прочность. Термические свойства УВ существенно зависят от характера окружающей атмосферы [16-19].

На воздухе УВ окисляются при повышенных температурах. Поэтому температура их длительной эксплуатации не превышает 300-400°C. В инертной среде температура длительной эксплуатации волокон составляет 400-600°C. В условиях кратковременного нагрева в инертной или восстановительной среде они выдерживают температуру 1500-2000°C и даже до 2500-3000°C.

Требования к физико-механическим свойствам углеродного волокна и связующих определяются условиями эксплуатации изделий из композитов. Весьма важны и их технологические свойства, от которых зависит возможность производства композиционного материала. Так, например, углеродные волокна и углеродные ткани являются химически инертными, а их взаимодействие с матрицей углепластика происходит только благодаря физическому взаимодействию. Модификация поверхности волокна может осуществляться различными способами, например, такими как: кислотное оксидирование, плазменная обработка, обработка редкоземельными элементами, гамма лучами и др. Для увеличения адгезии УВ к полимерной матрице их поверхность подвергают окислительному травлению. На механические свойства армированного волокном полимера оказывают существенное влияние межфазные характеристики между армирующим волокном и полимерной матрицей, особенно для углеродных волокон. Для улучшения механических свойств композиционного материала необходимо оптимизировать взаимодействие между волокном и матрицей с помощью определенных методов модификации армирующих волокон [20,21].

На свойства полученных композиционных материалов также существенное влияние оказывает полимерная матрица. [22].

Матрица обеспечивает монолитность композита, фиксирует форму изделия и взаимное расположение армирующих волокон, а также распределяет действующие внешние напряжения по объему композита [23]. Эпоксидные смолы – это широкий класс органических соединений, содержащих в молекуле не менее двух эпоксидных групп, расположенных на концах или вдоль основной цепи молекулы или глицидиловых групп и способных после введения в них сшивающих агентов превращаться в полимеры пространственно-сетчатого строения [24]. В качестве матриц используют эпоксидные, фенолформальдегидные смолы, полиамиды [25]. В таблице 3 приведены сравнительные характеристики широко используемых полимерных связующих [13].

Таблица 3 – Сравнительные характеристики различных видов смол для композиционных материалов [13].

Свойства	Смолы				
	Полиэфирные	Фенол-формальдегидные	Полиимидные	Кремний-органические	Эпоксидные
1	2	3	4	5	6
Плотность, г/см ³	1,1-1,46	1,2-1,36	1,2-1,45	1,15-1,36	1,1-1,4
Модуль упругости при растяжении, ГПа	1,5-4,5	1,4-6,8	3,2-5,5	1,5-3,7	1,9-5,0
Прочность при растяжении, МПа	23,5-68,4	22,5-78,3	90-95	6,8-34,2	27,4-140
Относительное удлинение при разрыве, %	0,5-0,6	0,4-0,3	1,0-4,0	0,3-1,5	1,2-10,0
Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	2,0-10,7	2,0-11,3	4,0-12,0	2,3-5,4	2,9-24,5
Температурный коэф. лин.расширения $\times 10^6, K^{-1}$	60-90	60-80	50-58	20-40	48-80
Теплостойкость по Мартенсу, °С	60-80	140-180	250-370	250-280	140-150

Как видно из таблицы 3, эпоксидная смола имеет высокую прочность по сравнению с другими видами ЭС. Благодаря ее относительной пластичности и высокой адгезии к арматуре, прилагаемые к композиту напряжения распределяются по всему объему материала и воспринимаются высокопрочными волокнами.

Полимерная матрица, прежде всего, придает материалу структурную целостность. На конечные характеристики композита сильное влияние оказывают химическая структура полимера, его макроскопические свойства и условия отверждения. Также существенное влияние оказывают характеристики границы раздела волокно – матрица (адгезионная составляющая). Для передачи нагрузки от матрицы к волокну адгезия должна быть достаточно большой. Но в то же время не должна быть излишне большой (касается жестких матриц), так как в противном случае волокна не отслаиваются от матрицы, снижается энергия разрушения, и композит оказывается хрупким [11, 26, 27].

Поэтому при создании композитов необходимо учитывать все физико-механические и технологические свойства связующего, а также все виды взаимодействия между различными составляющими композита, которые могут изменить характеристики материала в целом.

Материалы на основе ЭС обладают уникальным комплексом технологических и эксплуатационных свойств [28-32].

Их основными достоинствами являются:

- высокая адгезия ко многим материалам;
- отсутствие выделения побочных веществ при отверждении;
- способность отверждаться в широком диапазоне температур;
- малая усадка в процессе отверждения;
- хорошие физико-механические и электроизоляционные свойства;
- химическая стойкость;
- малая ползучесть под нагрузкой;

Основные технологические свойства эпоксидных композитов, которые обеспечивают их эксплуатационную пригодность зависят от состава и технологии переработки. Высокий уровень свойств эпоксидных композитов обусловлен следующими технологическими факторами [32, 33]:

- вязкость (может достигаться путем нагревания или введением в ЭС разбавителей, пластификаторов);
- жизнеспособность (повышение времени жизнеспособности обеспечивается выбором типа и количества отвердителя, а также нагреванием)
- экзотермичность (возможно путем теплоотвода, изменения объема отливки и выбором соответствующего отвердителя).

В таблице 4 приведены основные характеристики различных марок отвержденных ЭС.

Таблица 4 – Характеристики различных марок отвержденных эпоксидных смол

№	Марка	σ при сжатии, МПа	E при растяж., МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Вязкость, 25°С, сПз	Условия отверж- дения	Источ- ник
1	2	3	4	5	6	7	8
1	ЭД-20	113	2040	5-25	13-25	при темп- ре не ниже 20°С	[34]
2	ЭД-22	110- 115	3400	20	8-12	ЭС 5-30% отверд., при темп. Не ниже 20°С	[34]

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7	8
3	SP 115	140-160	3700	-	57	12 ч. при 20-25° С	[35]
4	HT 2	-	3000		±33	24 ч. при 23° С	[36]
5	EC 157	-	-	-	20	24 ч. при 25 °С	[37]
6	LR 285 Aero	120-140	3000-3300	45-55	50-100	4ч.при 23°С + 15 ч. при 60° С	[38]
7	CR 122	120	2800	52	85	12 ч. при 120° С	[39]
8	Araldite LY5052	81	2900	3,5	до 150	24 ч при 23°С + 4 ч при 100 °С	[40]
9	Этал Инжект-Т	125	-	-	при 45°С – 160; при 70°С – 0,1	4 часа при 150°С + 1 час при 180°С	[41] экспер. данные диссер.

Из приведенной таблицы 4 видно, что эпоксидные смолы (п.1-6) относятся к типу «холодного отверждения», они обладают высокой вязкостью, при комнатной температуре, что затрудняет пропитку УВ по сравнению с ЭС «горячего отверждения» (п.7-9). Среди ЭС «горячего отверждения», Этал Инжект-Т обладает более высокой температурой отверждения и прочностью. «Этал Инжект-Т» после смешивания с отвердителем при умеренном нагревании остается в жидком состоянии, что позволяет снять временные ограничения на операции формовки. Экспериментальные данные данной диссертации будут выполнены на ЭС «Этал Инжект-Т».

Эпоксидные полимеры, в свою очередь, обладают недостаточной прочностью при растяжении, но придают монолитность композиционному материалу и оказывают помощь в переносе нагрузки на волокнистый наполнитель. В результате углепластик на их основе имеют высокую

прочность.

Получить высокопрочный углепластик возможно не только путем модификации УВ, но и изменяя свойства полимерной матрицы. Это осуществимо путем введения в композицию в качестве наполнителей наночастиц, поскольку показано, что их присутствие может существенно влиять на свойства получаемых материалов. Одним из первых приемов упрочнения как ЭС, так и углепластика является их модификация путем введения углеродных наночастиц: углеродных нанотрубок (УНТ), фуллеренов, астраленов, графенов. [42]. За счет высокой удельной поверхности повышение механических свойств композитов достигается уже при малых концентрациях [43]. В связи с этим объясняется интерес введения УНТ в эпоксидные смолы, с разработкой вариантов функционализации их поверхности, с поисками условий модификации, обеспечивающих направленное изменение свойств матрицы. Функционализация позволяет разделить УНТ, что способствует более равномерному распределению трубок в водных или органических растворах.

Такая поверхностная обработка может изменить поверхность волокна, увеличивая площадь контакта с матрицей. Увеличение кислородсодержащих функциональных групп на поверхности может обеспечить некоторое химическое взаимодействие между волокнами и матрицей полимера [20, 44].

Таким образом, углепластик является стратегически важным конструкционным материалом для производства современной аэрокосмической и оборонной техники. Во всем мире проводятся работы по повышению механических характеристик этого материала. Прочностные характеристики ЭС и углепластика обычно приводятся без упоминания скорости деформации. Это обстоятельство является одной из причин нестыковок экспериментальных данных различных работ между собой. Существует общая закономерность, что прочность полимерных материалов зависит от скорости деформации, этот эффект должен проявляться и в случае ЭС и углепластика. Однако, в открытой литературе зависимость прочностных характеристик ЭС и углепластика от типа нагружения освещена слабо. Очевидно, этот эффект требует системных исследований.

1.3 Методы получения изделий из углепластика

Технология изготовления углепластика. На сегодняшний день существует несколько методов формования композиционных материалов, которые можно условно разделить на «открытые», т.е. проводимые на воздухе, а также «закрытые» - с использованием повышенного давления или вакуума. Основными являются препреговая технология (препреги), литьевое формование полимера (далее – RTM) и вакуумная инфузия.

Получение композиционных материалов открытым формованием. Методы открытого формования (ручная пропитка) позволяют максимально быстро получать готовый продукт ввиду простоты процесса и его невысокой стоимости.

Ручная пропитка. Ручная пропитка является наиболее простым видом формования, находящая применение в производстве деталей небольшого объема (рисунок 2).

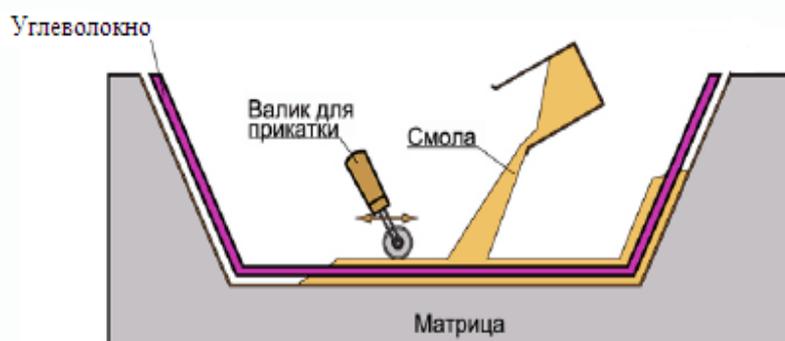


Рисунок 2 – Схема изготовления углепластиков методом ручного формования [45]

Этот метод формования, основан на использовании заранее подготовленных матов или тканей. Им достигается высокая равномерность распределения материала, что делает его достаточно прочным. В методе имеется возможность контроля технологических показателей качества изделия. После отверждения углепластика, готовое изделие извлекается из формы и подвергается механической обработке: обрезке излишка углепластика или отвержденной эпоксидной смолы по краям изделия; высверливанию отверстий в соответствии с требованиями технологического процесса и т. д. [45].

Достоинствами данного метода является возможность получения деталей различной формы без дополнительного нагрева, минимальная стоимость оснастки, а также простота и скорость процесса, что наилучшим образом подходит для получения прототипов деталей. Однако, к недостаткам относятся необходимость дополнительной обработки получаемых материалов, невысокие прочностные характеристики, ограничения на применяемые связующие, а также повышенные затраты на ручной труд.

Получение композиционных материалов методом препреговой технологии. Препреги – это композиционные материалы-полуфабрикаты, получаемые путем пропитки армирующей волокнистой основы равномерно распределенными полимерными связующими. Препреговая технология позволяет получить монолитные изделия сложной формы при минимальной инструментальной обработке. Достоинствами данного метода является возможность получения материалов с относительно высокими прочностными характеристиками при отсутствии необходимости дополнительной обработки. Однако к недостаткам относятся малые сроки жизни продуктов, ограничения, накладываемые на используемые связующие ввиду необходимости дальнейшего формования материала, а также высокая стоимость аппаратуры.

Получение композиционных материалов закрытым формованием. Методы закрытого формования идеально подходят для эффективного производства качественных деталей среднего и большого объема при относительно невысоких потерях и вредных отходах.

Получение композиционных материалов методом RTM. Литьевое формование полимера – это процесс переноса смолы с использованием изогнутой пресс-формы для компрессии обратной стороны композита (рисунок 3).

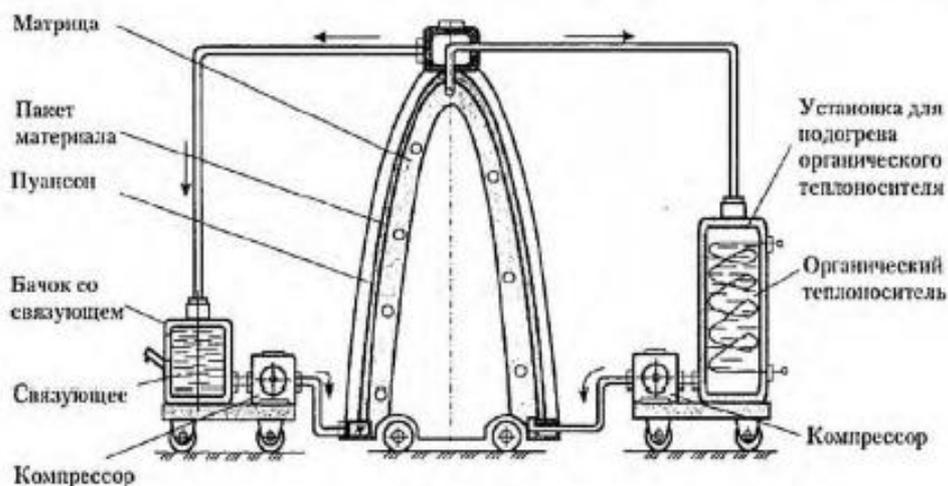


Рисунок 3 – Схема работы метода RTM

Этот метод позволяет получать композиционный материал с высоким соотношением волокно-смола, а также повышенными прочностными характеристиками с сохранением малого веса. Для получения композита армирующая ткань выкладывается на литейную форму, которая закрывается и зажимается. Смола с низкой вязкостью вместе с отвердителем подается под давлением через инжектор, вытесняя воздух и полностью заполняя форму. При использовании данного метода для производства средних объемов, достоинствами данного метода являются высокие прочностные характеристики получаемых материалов, отсутствие необходимости обработки обеих поверхностей, а также повышенные темпы производственных циклов. Недостатками являются сложность технологического процесса, требование низкой вязкости связующего, повышенная опасность работы при высоких давлениях, а также высокая стоимость оснастки.

Вакуумная инфузия. Вакуумная инфузия позволяет получать из углепластика габаритные изделия, и, в целом, с наилучшими прочностными характеристиками по сравнению с другими методами получения композиционных материалов [46].

Для инфузии пригодны связующие только с низкими значениями вязкости и достаточно долгим временем жизни в условиях процесса. Процесс

вакуумной инфузии заключается в сборке вакуумного пакета (рисунок 4), и дальнейшей пропитке армирующей ткани связующим под вакуумом.

Вакуумная инфузия в настоящее время является наиболее перспективной технологией получения композитов. Высокое содержание армирующего материала, низкая пористость, а также отсутствие необходимости в дорогостоящих автоклавах или прессах и инъекционных системах – все это, безусловно, достоинства метода, однако основным недостатком данного метода является ограничение вязкости используемого связующего [47].

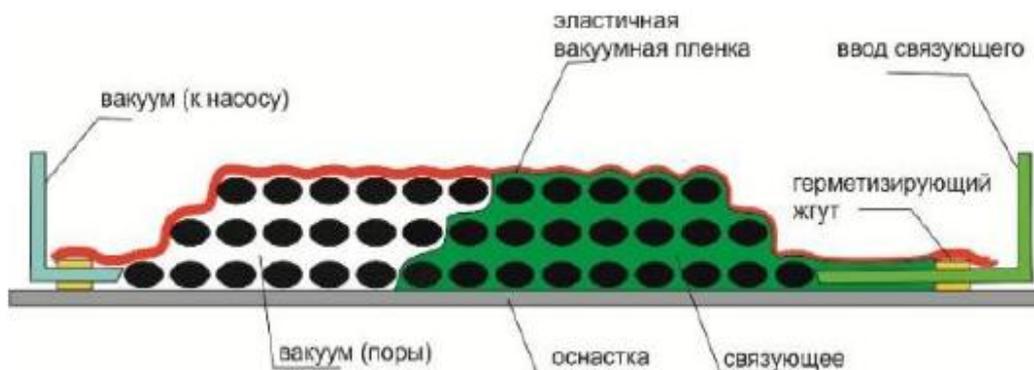


Рисунок 4 – Схематичное изображение пакета для вакуумной инфузии [47]

При изготовлении стеклопластиков этим методом достигаются:

- максимальное процентное содержание стекловолокна, минимальное количество пустот;
- расчетные значения физико-механических характеристик стеклопластика из-за твердого начального состояния полимера и высоких температур отверждения;
- относительно низкая стоимость процесса изготовления деталей из стеклопластика;
- минимальное количество вредных выбросов в окружающую среду.

К основным недостаткам можно отнести следующие:

- ограниченная номенклатура создаваемых изделий;
- сложное оборудование и оснастка;
- повышенные требования к оборудованию и инструменту, связанные с температуростойкостью.

1.4 Влияние углеродных наночастиц на прочностные свойства эпоксидной смолы и углепластика

1.4.1 Углеродные наночастицы

Одним из первых приемов упрочнения как ЭС, так и углепластика является их модификация путем введения углеродных наночастиц: углеродных нанотрубок (УНТ), фуллеренов, астраленов, графенов. Модификация углеродными наночастицами ЭС сохраняет деформационные характеристики за

счет взаимодействия макромолекул с поверхностью наполнителя [42 с. 63-67, 48]. В 1991 году японский учёный Ииджима получил углеродные нанотрубки. Для нанотрубок характерен диаметр от одного до нескольких десятков нанометров и длина до нескольких микрометров. Нанотрубки могут быть как однослойными (ОУНТ), так и многослойными (МУНТ), вложенными одна в другую, как показано на рисунке 5 [49].

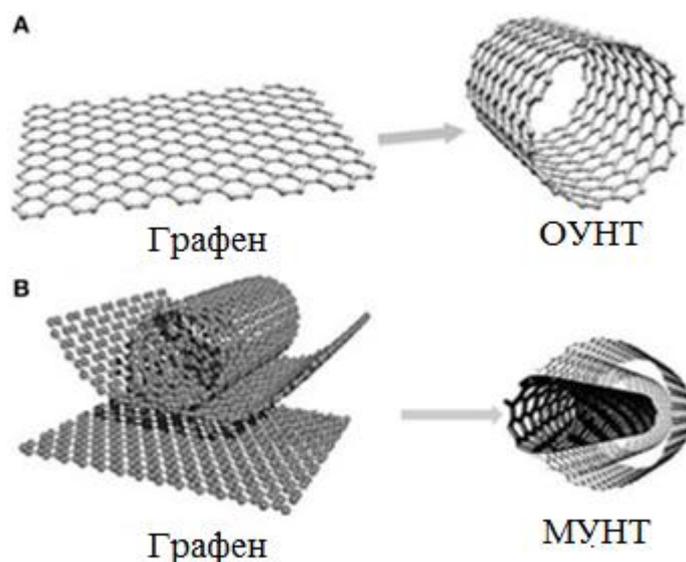


Рисунок 5 – Формирование структуры УНТ: а) ОУНТ, б) МУНТ

Другим достижением нанотехнологии стало открытие фуллерена, который является еще одним аллотропным видоизменением углерода. Впервые фуллерены C_{60} и C_{70} были синтезированы в 1985 г. Х.Крото и Р.Смолли из графита под действием мощного лазерного пучка [50]. Получить C_{60} -фуллерен в количествах достаточных для исследований удалось в 1990 г. Д. Хаффману и В. Кретчмеру, которые провели испарение графита с помощью электрической дуги в атмосфере гелия [51]. Молекулы фуллеренов могут содержать от 20 до 540 углеродных атомов, расположенных на вершине поверхности многогранника, представляющий собой усеченный икосаэдр, как показано на рисунке 5. Каждый атом углерода в молекуле C_{60} находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника и принципиально неотличим от других атомов углерода. Атомы углерода, образующие сферу, связаны между собой сильной ковалентной связью. Толщина сферической оболочки 0,1 нм, радиус молекулы C_{60} 0,357 нм. Длина связи С-С в пятиугольнике – 0,143 нм, в шестиугольнике – 0,139 нм (рисунок 6).

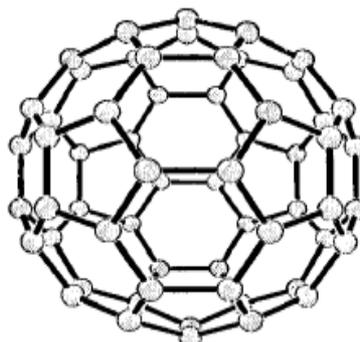


Рисунок 6 – Структура фуллерена C₆₀

К фуллероидным соединениям также относятся астралены, представляющие собой полиэдральные структуры из атомов углерода размером 80-150 нм. Многогранники состоят из крупных бездефектных плоских графитовых поверхностей укладкой 20-50 графеновых листов, соединенными дефектными краевыми областями пентагонной структуры. Астралены получают как побочный продукт производства фуллеренов путем термического распыления графитового анода в плазме дугового разряда, горящей в атмосфере инертного газа [52].

Графен является двумерной формой углерода и представляет собой углеродную пленку толщиной в один атом, кристаллическая решетка которого имеет форму сетки из шестиугольников. Один из существующих в настоящее время способов получения графена основан на механическом отщеплении или отшелушивании слоёв графита от высокоориентированного пиролитического графита [53].

1.4.2 Экспериментальные данные по влиянию углеродных наночастиц на прочностные свойства эпоксидной смолы и углепластика

Авторами [42, 54 с.582-587] проведен литературный обзор по влиянию углеродных наночастиц на прочностные свойства эпоксидной смолы и углепластика. В таблице 5 приведены экспериментальные результаты работ с УНЧ: УНТ, фуллеренами, астраленами, графенами. Для характеристики степени влияния УНЧ на прочность ЭС введены коэффициенты чувствительности:

- предела прочности на растяжение или сжатие к УНЧ:

$$K = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0\Delta n} 100\% \quad (1)$$

- модуля упругости на растяжение или сжатие к УНЧ:

$$K = \frac{\Delta E}{E_0\Delta n} 100\% \quad (2)$$

где $\Delta\sigma = \sigma_{\max} - \sigma_0$, где σ_0 – начальное значение предела прочности, σ_{\max} – максимум предела прочности; $\Delta E = E_{\max} - E_0$, где E_0 – начальный модуль упругости, E_{\max} – максимальный модуль упругости.

$\Delta n = n_{\max} - n_0$, где n_0 – начальное содержание УНЧ, n_{\max} – содержание УНЧ при максимуме предела прочности или модуля упругости;

Параметры УНТ: D – внутренний диаметр, d – внешний диаметр, l – длина.

Физический смысл введенных коэффициентов K_σ и K_E означает процентное изменение параметров прочности σ и E при условном вводе в ЭС или углепластик 1% по массе УНЧ. Эти коэффициенты позволяют проводить сравнительный анализ различных экспериментальных данных.

Таблица 5 – Влияние на ЭС немодифицированных УНЧ

№	УНЧ	Эпоксидная смола /отвердитель	% ввода	σ , МПа		E, ГПа		K σ или K E , %	Примечание	Источник
				сж.	раст.	сж.	раст.			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Углеродные нанотрубки									
1.1	1 слой-ный	(ДГБЭА (L137i/ H137i	0		63,8		2,6	18 26*	D < 2 нм, 1 - несколько мкм	[55]
0,05				65,8		2,6				
0,1				66,3		2,6				
0,3				67,2		2,8				
1.1.1	1	Epon 862/ Epon W	0		83,0		2,0	-3 5*	D - 1-1,4 нм, l = 0,1-1 мкм	[56]
1				79,8		2,1				
0,1				-		2,7				
0,5				-		2,7				
1.2	Многослойные									
1.2.1	1	DER-330/ ПЭПА	0	55		2,0	600 70*	D -10-30 нм, 1 - 1-4 мкм	[3]	
0,05			70		2,2					
0,1			88		2,4					
0,3			87,5		2,6					
0,5			72		2,7					

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1.2. 2		ЭД- 20/изо- МТГФА	0	130				230			[4]
			0,05	145							
			0,1	138							
			0,2	135							
			0,3	134							
			0,4	132							
			0,5	129							
1.2. 3		Ерон 862)/ Еpikeure W	0				1,9	39*	1- 1-1,5 мкм	[57]	
			0,1				1,6				
			1,0				2,4				
			2,0				3,4				
1.2. 4		Бисфено л А/арома т. отверди- тель	0				1,3	153 *		[58]	
			0,5				1,7		1- 50 мкм		
			0,5				2,3		1-10 мкм		
			0,5				2,1		1 - 1 мкм		
			0				1,3	100 *			
			1				2,3		1- 50 мкм		
			1				2,6		1-10 мкм		
			1				2,4		1 - 1 мкм		
			0				1,3	29*			
			4				2,6		1- 50 мкм		
			4				2,8		1-10 мкм		
			4				2,8		1 - 1 мкм		
			2	Фуллерены							
2.1.		Аралдай т /DEN24	0	110		4,9	424 168 *	C ₆₀ , чистота 99,9%	[59]		
			0,02	118		5,1					
			0,04	122		5,2					
			0,06	138		5,4					
			0,08	145		5,7					
			0,10	163		5,8					
			0,12	166		5,9					
2.2			0		85		2,8	1,2	[60]		
			1		86		3,1				
2.2			2		87		3,0	11*	C ₆₀ , D - 0,75 нм		
			3		87		2,9				
3	Астралены										
3.1		D.E.N. 431/ ДАДФС	0		52,6			783 2	D - 40-60 нм	[61]	

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
			0,00 5		73,2					
			0,01		49,8					
			0,05		46,9					
3.2		ЭД-20/ ПЭПА, АФ-2	0	105				666		[62]
			0,01	115						
			0,02	119						
			0,03	118						
4	Графены									
4.1		DER- 330/ ПЭПА	0	55		2		909 283 *	От 1-10 слоев 1 - от 1 до 2 мкм	[3]
			0,05	82		2,7				
			0,1	105		3,5				
			0,3	104		3,7				
			0,5	103		3,6				
4.2		ЕРО-622	0		54,9		80	Толщина 5- 25 нм	[63]	
			0,25		66,0					
			0,5		61,1 1					
			1,0		55,6					
			1,5		51,8					
* по модулю упругости										

Данные таблицы 5 показывают следующие закономерности. Введение в ЭС УНЧ приводит к росту предела прочности и модуля упругости. Зависимость предела прочности и модуля упругости ЭС от процента введенного УНЧ состоит из участков роста, максимума и спада. Четкого объяснения этого факта в литературе пока нет.

Наибольшее количество работ посвящено УНТ, видимо потому, что среди УНЧ этот материал является наиболее доступным. Остановимся на этих частицах. Коэффициент упрочнения K_{σ} оказался существенно большим в экспериментах на сжатие 600 % и 230 % (п.п.1.2.1 и 1.2.2) многослойных УНТ по сравнению с экспериментальными данными на растяжение от -3 % до 153 % (п.п. 1.1, 1.1.1, 1.2.3, 1.2.4). Это различие говорит о том, что ЭС является материалом, наиболее эффективно работающим на сжатие. Обратим внимание на следующие экспериментальные данные по п.1.2.1 и 1.2.2: в первом случае начальная прочность ЭС марки DER-330/ ПЭПА равна 55 МПа, при этом коэффициент чувствительности K_{σ} имеет значение 600 %, во втором случае марки ЭД-20/изо-МТГФА начальная прочность равна 130 МПа и $K_{\sigma}=230$ %. Смола ЭД-20 с отвердителем изо-МТГФА отличается своей вязкостью. Смола

DER-330 с отвердителем ПЭПА, наоборот, имеет умеренную прочность, высокую текучесть и способность смачивать. Таким образом, можно сделать вывод: чем выше текучесть смол, тем выше эффект ее упрочнения от УНТ.

Интересны экспериментальные данные по влиянию длины нанотрубок на эффект упрочнения ЭС (п.1.2.4), результаты приведены на рисунке 7. Из этих данных следует, что длина нанотрубок практически не влияет на эффект упрочнения.

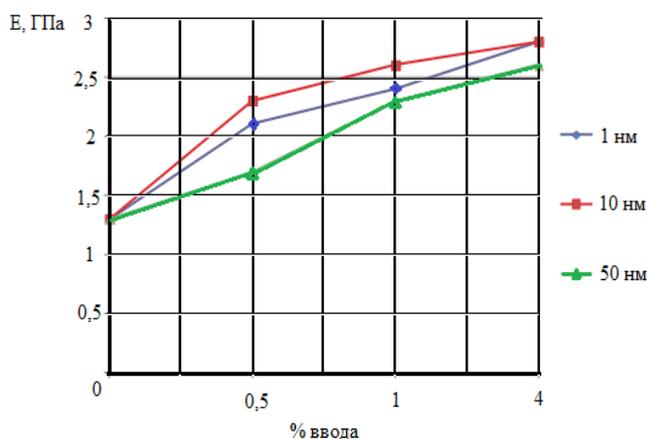


Рисунок 7 – Влияние длины УНТ на модуль упругости [36]

На случай фуллеренов (п.2) закономерности, полученные для УНЧ, в целом повторяются. Наибольшее значение коэффициента $K_{\sigma}=424\%$ получено в экспериментах на сжатие, на растяжение $K_{\sigma}=1,2$. Перейдем к рассмотрению экспериментальных данных с астраленами. Можно предположить, что anomalно высокое значение $K_{\sigma}=7832\%$ для экспериментов по растяжению образцов (п.3.1.) является результатом ошибки экспериментов для случая содержания УНЧ $0,005\%$, где получена прочность $73,2$ МПа. Если исключить эту экспериментальную точку, то величины упрочнения укладываются в закономерности, полученные для УНТ и фуллеренов: для экспериментов по сжатию образцов $K_{\sigma}=600\%$. Для случая с графенами эксперименты на сжатие дали $K_{\sigma}=909\%$, на растяжение $K_{\sigma}=80\%$.

В целом, пределы изменения коэффициентов чувствительности ЭС к УНЧ получились следующими: для УНТ – $K_{\sigma}=18-600\%$, $K_E=5-153\%$; фуллеренов – $K_{\sigma}=1,2-424\%$, $K_E=168\%$; астраленов – $K_{\sigma}=666\%$; графенов – $K_{\sigma}=80-909\%$. Максимальные значения прочностных характеристик ЭС достигается при введении $0,05-0,3\%$ УНЧ. Приведенные данные говорят о необходимости введения нового контрольного параметра процесса диспергирования УНЧ в полимере – коэффициента диспергирования. Этот вопрос требует отдельного рассмотрения.

В практике при создании высокопрочных ЭС и углепластика представляют интерес верхние значения коэффициентов чувствительности K_{σ} и K_E , поскольку они отражают достижимость технологии упрочнения материала данным методом. Таким образом, упрочняющие возможности ЭС различными

типами УНЧ получились следующими: для УНТ – $K_{\sigma} = 600 \%$, $K_E = 153 \%$; фуллеренов – $K_{\sigma} = 424 \%$, $K_E = 168 \%$; астраленов – $K_{\sigma} = 666 \%$; графенов – $K_{\sigma} = 909 \%$. Можно констатировать, что эффективность рассмотренных типов УНЧ оказалась одного порядка.

Стоит отметить, что практическое применение фуллеренов, астраленов и графенов сдерживается отсутствием производства в промышленных масштабах. Большие энергозатраты при производстве сказываются на стоимости конечного продукта. Например, в ООО «НеоТекПродакт» (г. Санкт-Петербург) стоимость сажи, содержащей 7 % фуллеренов за 10 г достигает 425 тенге, 1 г фуллеренов C_{60} (чистота 99,9 %) равна 9000 тенге, 1 г фуллеренов C_{70} (чистота 99%) – 31300 тенге [64]. Стоимость углеродных нанотрубок на порядок и более ниже, что делает их возможными для использования в различных промышленных технологиях.

Все рассмотренные выше вопросы касались УНЧ не подвергавшихся дополнительной обработке. Между тем, начинает развиваться направление работ по улучшению свойств поверхностей УНЧ путем их дополнительной обработки различными жидкостями, называемой функционализацией. Рассмотрим возможные влияния функционализации УНЧ на прочность ЭС. В работе [65] исследовано влияние функционализированных аминогруппами NH_2 одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) на механические свойства эпоксидной смолы. В ЭС вводилось одинаковое количество 1% исходных и функционализированных УНЧ, прирост предела прочности и модуля упругости на растяжение составил 30%. В работе [66] функционализация аминогруппами двуслойных углеродных нанотрубок и многослойных углеродных нанотрубок при одинаковом вводе 0,5% дала прирост прочности до 10 %. Авторы работ [67] достигли 24 % прироста прочности на растяжение при вводе 0,5% в ЭС функционализированных аминогруппами УНТ. В работе [68] была проведена ковалентная функционализация 1% УНЧ, прирост прочности на растяжение составил 14 %. В работе [69] проводилось сравнительное влияние на прочностные характеристики, функционализированных карбоксильными и гидроксильными группами УНТ. При содержании УНТ в ЭС 0,25%, для карбоксильных групп прирост прочности на растяжение составил 6%, модуля Юнга 3%, для случая гидроксильных групп эти характеристики получились равными 1% и 4%. В работе [70] поверхности многостенных УНТ были функционализированы карбоксильными группами ($COOH$), ввод 1% таких частиц дал прирост прочности на сжатие 24 %. В другой работе [71] было установлено, что нековалентная функционализация 1 % (*poly 4-aminostyrene*) дает прирост прочности на растяжение 34%, модуля Юнга на 40%. Приведенные результаты говорят, о том, что функционализация УНЧ дает прирост коэффициента K_{σ} в пределах 14-48%.

Модификация углепластика углеродными наночастицами. Работ, посвященных модификации углепластика введением УНЧ, оказалось мало.

Литературный поиск выявил несколько работ по рассматриваемой теме, результаты которых приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Влияние УНЧ на прочность углепластика

№	УНЧ % ввода	σ, МПа		Е, ГПа		K _σ или K _Е , %			Исто чник	
		сж.	раст.	сж.	раст.					
1	2	3	4	5	6	7			8	
1	Углеродные нанотрубки									
1.1 Однослойные										
1.1.1	0	488				1			[72]	
	5	501								
	10	539								
1.1.2	0	552			53,8	399	635		[73]	
	0,05	662			70,9					
1.2 Многослойные										
1.2.1	0	370				84			[4]	
	0,2	487								
	0,5	514								
	1	681								
1.2.2	0	506	371	73,2	63,22	7	14	28	25	[74]
	2	650	518	114	104,6					
	3	603	522	112	109,8					
	5	675	499	73,6	66,5					
1.2.3	0	602				33			[5]	
	0,2	593								
	0,5	776								
	1	802								
1.2.4	0				32,1	9			[75]	
	0,5				30,3					
	1				32,9					
	1,5				36,5					
2	Фуллерены									
2.1.1	0	830				37			[6]	
	1	1140								
3	Астралены									
3.1.1	0	573	560		110	14	24	6	[76]	
	3	820	90		130					

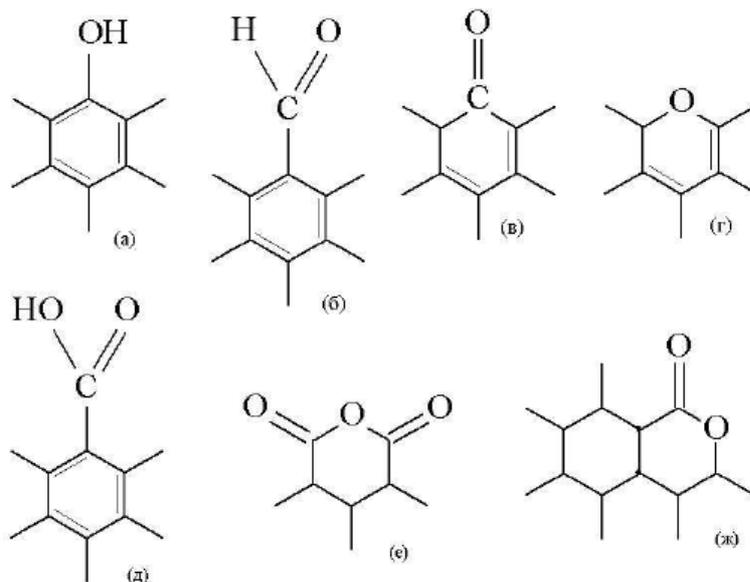
Влияние УНЧ на прочность углепластика сильно опосредованно различными типами арматуры, прочностью сцепления арматуры с матрицей,

особенностями изготовления композита. Данные таблицы 6 показывают, что в целом коэффициент чувствительности углепластика к УНЧ оказался ниже аналогичных характеристик ЭС. Однако, некоторые образцы углепластика (п.1.2.2) имеют значения K_c приближающиеся к уровню этого коэффициента в углепластиках. Этот результат носит принципиальный характер, т.к. он определяет уровень потенциальной достижимости результата. В литературе не удалось найти работ, посвященных исследованию влияния функционализации УНЧ на прочностные характеристики углепластика. Тем не менее, следует ожидать, что функционализация УНЧ для углепластика может дать эффект сравнимый с ЭС.

1.4.3 Функционализация углеродных нанотрубок

УНЧ имеют высокую поверхностную энергию, что создает проблемы по их диспергированию в эпоксидной смоле. С одной стороны УНЧ реагируют с эпоксидной смолой с выделением тепла, с другой – частицы образуют прочные агрегаты (агломераты) размерами в сотни мкм, что препятствует образованию их стойких дисперсий в воде и в органических средах, включая полимеры. Уменьшение или снятие поверхностной энергии УНЧ возможно путем ковалентного присоединения функциональных групп или нековалентного удерживания химических соединений поверхностью частиц: окислением, обработкой кислотами и другими жидкостями. Разрушение агрегаций УНЧ в жидкости и их диспергирование осуществляется ультразвуковой обработкой. Наиболее эффективным методом модификации является функционализация [77]. Степень функционализации может быть выражена отношением углеродных атомов, связанных с функциональными группами, к общему числу атомов углерода в функционализированных УНТ. Окисление УНЧ является самым распространенным способом модификации. В качестве окисляющих реагентов чаще всего используют кислородсодержащие кислоты и смеси на их основе: HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ с соотношением масс 3:1, HClO_4 , H_2SO_4 , $\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, соединения, содержащие аминогруппы. Обработка кислотами обычно представляет собой многочасовой (до 24 часов) процесс, осуществляемый при кипячении реакционной массы. После такой функционализации на поверхности частиц идентифицируются гидроксильные, лактонные и карбоксильные или аминные группы, как показано на рисунке 8 [78].

Эффективными могут быть окислительные системы, содержащие в качестве главного компонента соляную кислоту, перекись водорода, перманганат калия, персульфаты, гипохлориты и др. Длительная обработка УНЧ реактивом Фентона (смесью перекиси водорода и сульфата железа (II)) формирует на поверхности гидроксильные группы. Возможно окисление УНЧ плазмой при атмосферном давлении, воздействием углекислого газа, водяного пара, кислорода воздуха, озона, паров азотной кислоты [78].



а – гидроксильная, б – альдегидная, в – кетонная; г – эфирная, д – карбоксильная, е – ангидридная, ж – лактонная

Рисунок 8 – Функциональные группы, образующиеся на поверхности углеродных нанотрубок [78]

Как правило, в процессе функционализации могут применяться как одиночные кислоты, так и их смеси. Чаще всего применяют смесь серной (98%-ной) и азотной (65%-ной) кислот в соотношении 3:1.

Иногда предварительно обработанные кислотами углеродные нанотрубки доокисляют воздухом. Из большинства работ следует, что при данном методе функционализации на поверхности УНТ формируется небольшое количество гидроксильных и карбонильных групп, практически всегда отмечается эффективное удаление остаточной аморфной фазы и открытие концов. О предпочтительности окисления кислородом воздуха в качестве процедуры, обеспечивающей очистку УНТ сообщается в литературе [79].

Химическое обозначение модифицированного УНТ в азотной кислоте записывается в виде:

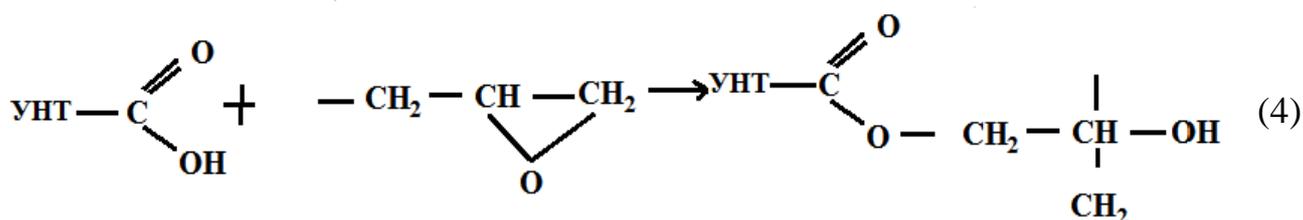


Адгезия на границе раздела углеродное волокно-полимерная матрица определяется следующими факторами:

1) химическими связями между поверхностью углеродных волокон и полимерной матрицей;

2) физическими связями обусловленными силами Ван-дер-Ваальса, которые менее прочны чем химические связи.

Химическое взаимодействие модифицированного УНТ с эпоксидной смолой без отвердителя может быть записано в следующем виде [80, 81]



Согласно приведенной химической реакции, получение углепластика, модифицированного УНТ состоит из трех стадий:

- 1) активация УНТ путем привития на поверхности COOH группы;
- 2) вторичная активация УНТ (образование новых функциональных групп на поверхности) с эпоксигруппой без отвердителя;
- 3) взаимодействие с эпоксигруппой УНТ и образование сшитого полимера при добавлении отвердителя в эпоксидную смолу.

1.4.4 Метод введения и распределения углеродных наночастиц в связующем

УНЧ, вводимые в жидкость, образуют прочные агрегаты размерами в сотни мкм. В таком виде их упрочняющая роль в полимере будет выражена слабо. Ввиду этого, агрегаты, вводимые в ЭС, необходимо разрушить и диспергировать до уровня исходных наночастиц. Чем тщательней проводится процесс диспергирования УНЧ тем выше получается эффект упрочнения ЭС. В работах [82-84] использовался метод диспергирования УНЧ в эпоксидную матрицу, состоящий из следующих операций:

1. УНЧ вносится в сосуд с этанолом и диспергируется погружаемой ультразвуковой обработкой. Этанол является источником гидроксильных групп дающих эффект функционализации, а ультразвук разрушает агрегаты УНЧ;

2. В полученный гель заливается эпоксидная смола и перемешивается с помощью ультразвука в пределах 1-2 ч;

3. Из раствора эпоксидной смолы выпаривается этанол в вакуумной печи в течение 6-48 часов при 80°C. В эпоксидной смоле остаются функционализированные, диспергированные УНЧ;

4. В эпоксидную смолу добавляется высокотемпературный отвердитель и перемешивание осуществляется до равномерного распределения в магнитной или механической мешалке при 2000 об/мин или ультразвуком в течение 15-60 мин.;

5. Отверждение эпоксидного композита проводится в вакуумной печи при комнатной температуре при 140°C в течение 8 часов или в течение 7 дней.

В работе [85] диспергирование УНЧ осуществлялось по описанной выше схеме, но вместо этанола использован метанол. В работах [86, 87-89] вместо этанола использовался ацетон или ацетон совместно с поверхностно-активным веществом (ПАВ). В качестве ПАВ использовали в нонилфенолэтоксилат, полиоксителен 8 лаурил, додецилсульфат натрия [87-89]. В работах [86, 90, 91] УНЧ перед диспергированием предварительно модифицировались обработкой HNO_3 и H_2SO_4 . В работах [92, 93] значительное улучшение в дисперсии УНЧ достигалось с помощью их предварительной функционализации кислотой и последующего фторирования.

В патенте [94] производят диспергирование наночастиц «Таунит» в эпоксидной смоле, ЭД-20 с применением нескольких коротких импульсов ультразвуковых колебаний общей длительностью, не превышающей 100 секунд, охлаждают смесь после воздействия каждого импульса ультразвуковых колебаний до комнатной температуры. В патенте [95] включающий введение в основу фурфуролацетонной смолы наномодификатора – углеродных нанотрубок в количестве 0,001-30 мас.% с последующим ультразвуковым диспергированием перед введением в основу их обезвоживают, а процесс ультразвукового диспергирования ведут при комнатной температуре во временном диапазоне от 5 минут до 12 часов.

Выводы по разделу 1

На основе проведенного литературного обзора можно сделать следующие выводы:

1. Введение УНЧ в ЭС придает прирост прочности от 0 до 90%, при этом, в случае фуллеренов при содержании частиц 0,12% упрочняется до 51%, для астраленов до 13,3% (0,02%), УНТ до 61% и графенов до 91 % (0,1%).

2 Наблюдается большой разброс данных, в виду того, в литературе не дается описание: режимов функционализации УНЧ, диспергирования УНЧ в ЭС и скорости нагружения при испытании на прочность отвержденной ЭС. В виду этого требуется проводить исследования влияния УНЧ на ЭС и углепластика с учетом отмеченных факторов.

3 Среди рассмотренных УНЧ, в задачах промышленного применения, рекомендуется использование УНТ в виду его промышленного производства и достаточной эффективности.

4. Для случая углепластика с УНТ результат оказался одного порядка с данными по ЭС, фуллерены, астралены слабо воздействуют на упрочнение углепластика.

5. Для изготовления деталей из углепластика наиболее предпочтительным является ЭС горячего отверждения «Этал Инжект-Т».

Целью диссертационной работы является повышение прочности углепластика на основе исследований влияния модифицированных углеродных наночастиц на свойства композиционного материала.

Для выполнения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Анализ углеродных наночастиц, применяемых при упрочнении углепластика и выбор оптимальных материалов, методы его обработки.

2. Проведение экспериментальных работ по влиянию углеродных нанотрубок разной модификации на процесс отверждения ЭС.

3. Исследование влияния скорости деформации на прочность при сжатии ЭС. Определение зависимости напряженно-деформированного состояния ЭС, модифицированного УНЧ.

4. Исследование влияния скорости деформации на прочность при сжатии углепластика, модифицированного УНЧ.

Исходя из анализа научной литературы, а также в соответствии с общепринятыми методами исследований, в разделе 2 обоснован выбор исходных материалов и оборудования для проведения экспериментальных исследований

2 МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Эпоксидная смола

В качестве связующего для изготовления образцов эпоксидной смолы и углепластика использовался эпоксидный компаунд «Этал Инжект-Т» (АО «ЭНПЦ Эпитал»), состоящий из двух компонентов: А – эпоксидная смола, Б – отвердитель аминного типа. Используемый компаунд предназначен для производства углепластиковых изделий, получаемых методом вакуумной инфузией, намоткой, пропиткой. Физико-механические характеристики ЭС приведены в таблице 7 [41].

Таблица 7 – Физико-механические показатели эпоксидного компаунда «Этал Инжект-Т» [41]

Показатели	
Соотношение смоляная часть : отвердитель (вес. ч.)	100:49,9
Вязкость компаунда по Брукфельду при 45°C	160±50 сПз
Режим отверждения	4 часа при 150°C + 1 час при 180°C.
Рекомендуемая температура компонентов А и Б перед смешением, °С	40-45
Прочность при растяжении, МПа, не менее	100
Прочность при статическом изгибе, МПа, не менее	140

2.1.2 Армирующий углеродный наполнитель

В качестве армирующего материала использовалась равнопрочная углеродная ткань саржевого плетения марки Sigratex KDK 8043/120. Технические характеристики углеродной ткани приведены в таблице 8 [96].

Таблица 8 – Технические характеристики углеродной ткани [96]

Характеристики	
Вид	Углеродная ткань
Вес, г/м ²	240
Толщина, мм	35
Плетение	Твил 2/2

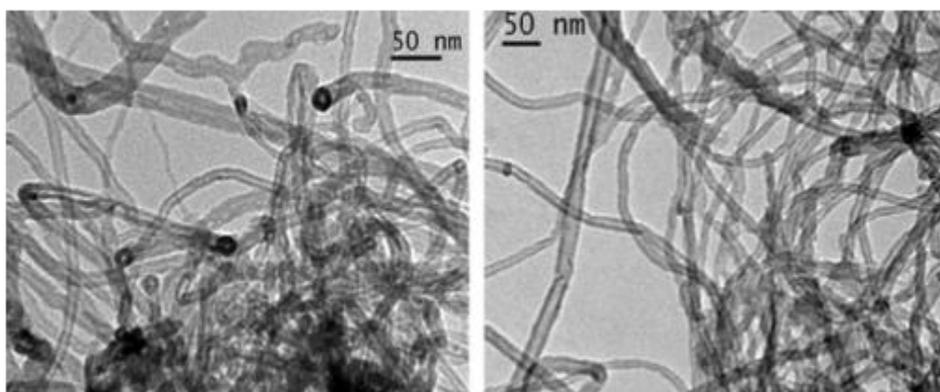
2.1.3 Углеродные нанотрубки

В качестве углеродных наночастиц были выбраны многослойные углеродные нанотрубки марки «Таунит-М» (ООО «Нанотехцентр», г.Тамбов) [97], в том числе функционализированные УНТ, полученные тремя основными методами. Основные характеристики УНТ приведены в таблице 9 [97].

Таблица 9 – Свойства углеродных нанотрубок [97]

Характеристики	
Внешний диаметр, нм	8-15
Внутренний диаметр, нм	4-8
Длина, мкм	2 и более
Удельная поверхность, м ² /г	130 и более
Плотность, г/см ³	0,03-0,05

Изображение углеродных нанотрубок «Таунит-М» до и после функционализации приведено на рисунке 9.



а б
а – исходные, б – функционализированные

Рисунок 9 – Изображение просвечивающего электронного микроскопа углеродных нанотрубок «Таунит-М» [97]

Первый способ осуществляется путем обработки углеродных нанотрубок азотной кислотой, в результате которого их поверхности активируются привитыми карбоксильными группами COOH. Такие углеродные нанотрубки называют карбоксилированными. Вторым видом активации является обработка углеродных нанотрубок смесью кислот H₂SO₄+HNO₃. в результате поверхности углеродных нанотрубок покрываются привитыми карбоксильными COOH,

карбонильными СО и гидроксильными группами ОН [98, 99]. Такие углеродные нанотрубки условно можно назвать карбоксильно-гидроксилированными. Третьим видом функционализированных углеродных нанотрубок являются амидированные. Процесс функционализации заключается во вторичной обработке карбоксилированных углеродных нанотрубок аммиаком, в ходе которого поверхности покрываются NH₂ группами согласно методике в работе [100]. Для удобства введем следующие обозначения для перечисленных видов углеродных нанотрубок: первичные или исходные – УНТ-1, карбоксилированные – УНТ-2, карбоксильно-гидроксилированные – УНТ-3, амидированные – УНТ-4.

УНТ-1, УНТ-2, УНТ-3, УНТ-4, где УНТ-1 синтезированы CVD-методом в реакторе с нагреваемой подложкой из пропан-бутановой смеси на катализаторе Со/Мо/Мg/Al.

Для синтеза карбоксильно-гидроксилированных УНТ-3 проводили процесс функционализации путем окисления в азотной и серной кислотах в лаборатории Космического материаловедения (АО «НЦКИТ» г.Алматы, Казахстан). Исходные УНТ-1 кипятили в круглодонной колбе с обратным холодильником при температуре 110°C в течение 3 часов соотношении 3:1 кислот по методике [101, 102]. После завершения процесса окисления отфильтровывали полученную смесь в воронке Шотта, промывая неоднократно дистиллированной водой до нейтрального рН.

В качестве примера на рисунках 10, 11 представлены изображения сканирующего электронного микроскопа карбоксильно-гидроксилированных УНТ-3 и амидированных УНТ-4 (Quanta 3D 200i, КазНУ имени аль-Фараби), полученные в азотно-серной кислотах и аммиаке.

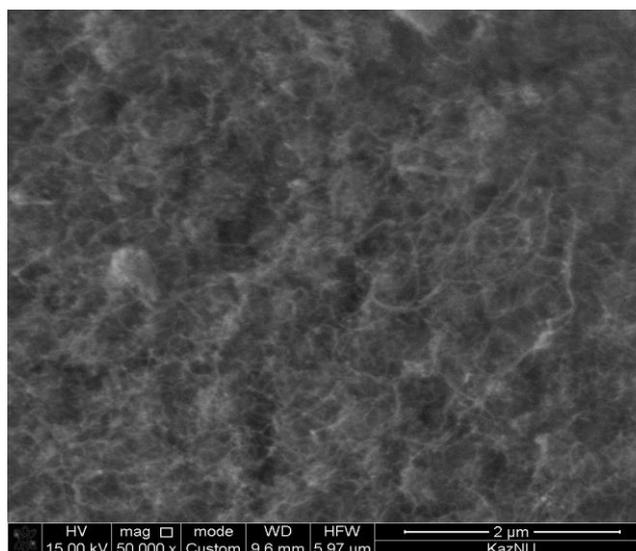


Рисунок 10 – СЭМ-изображение карбоксильно-гидроксилированных УНТ-3

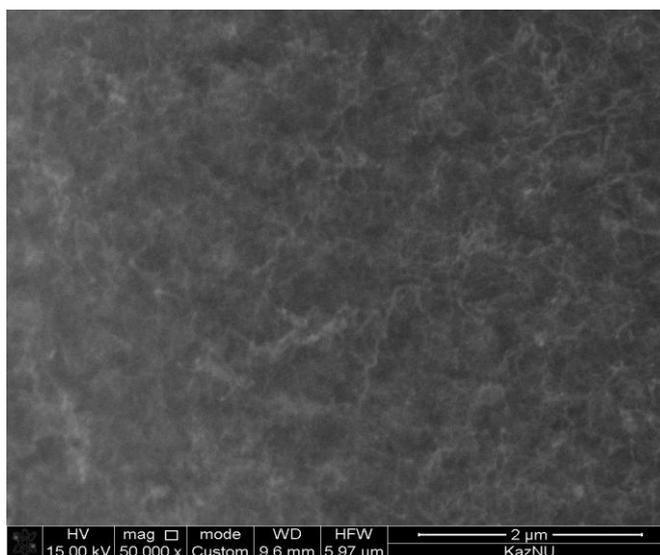


Рисунок 11 – СЭМ-изображение амидированных УНТ-4

Как видно из представленных рисунков 10 и 11, заметных изменений морфологии карбоксильно-гидроксилированных УНТ-3 и амидированных УНТ-4 по сравнению с исходными материалами нет. Отсюда следует, что выраженной деструкции УНТ при окислении в данных системах не наблюдается.

2.1.4 Расходные материалы для технологии вакуумной инфузии

При изготовлении вакуумного мешка методом вакуумной инфузии для углепластика использовались следующие материалы:

Вакуумная трубка. С помощью вакуумной трубки создается давление и обеспечивается откачка воздуха под вакуумной пленкой в результате, которого происходит процесс пропитывания. Трубка изготовлена из полиэтилена. Ее диаметр может изменяться от 8 до 16 мм. Выбор диаметра трубки зависит от габаритов формуемой детали.

Жертвенная ткань. Жертвенная ткань является разделительным слоем выложенным на поверхность оснастки пакета, т.е. таким образом, позволяет разделить между собой формуемый пакет и вакуумный мешок со всеми вспомогательными материалами. В качестве материалов жертвенной ткани используется полиэтилен марки CCVM-PE90-180.

Герметизирующие жгуты. Герметизирующие жгуты используются для изготовления вакуумного мешка и для крепления вакуумной трубки. В данной работе используются жгуты марки CCVM-KONTUR-15M-120С.

Пленка для изготовления вакуумных мешков. С помощью вакуумной пленки на поверхности, выложенной на ней тканью изготавливают пакет, который служит вакуумным мешком и обеспечит подачу связующего. Выбор вакуумной пленки во многом зависит от температуры отверждения используемого связующего. Правильный выбор необходимого размера пленки

для изготовления вакуумного мешка является важным фактором. Слишком маленький вакуумный мешок может привести к натяжению вакуумной плёнки, что может стать причиной разрыва плёнки в процессе отверждения связующего. Слишком большой вакуумный мешок потребует большего расхода всех остальных вспомогательных материалов, что приведет к увеличению стоимости получаемого изделия. Пленка сразу же после выкладки (до соединения с вакуумным насосом) должна лежать свободно и облегать без натяжения каждый сантиметр поверхности оснастки.

2.1.5 Оборудования для изготовления образцов эпоксидной смолы и углепластика

Диспергирование агломератов УНТ проводилось в ЭС при помощи ультразвуковой ванны «СТ-400А» (Приложение В, рисунок В.1). Технические характеристики которого представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Технические характеристики ультразвуковой ванны СТ-400А

Технические характеристики	
Рабочее напряжение	220 В
Потребляемая мощность	35 Вт
Частота ультразвука	35~65 кГц
Габариты ванны	165x90x40 мм
Габариты устройства	210x105x115 мм
Вес	1 кг

Для вакуумирования сформованных углепластиковых изделий использовали вакуумный насос Infusion Vacmobiles 20/2, описание которого приведен в таблице 11.

Таблица 11 – Технические характеристики вакуумного насоса Infusion Vacmobiles 20/2

Показатели	Значения
Производительность	18 м ³ /ч
Частота	50 Гц
Максимальный вакуум	99%, 100,3 кПа
Вакуумный уровень	10 мбар (от 50 до 90% вакуума)
Электропотребление	230 В, 50 Гц

Процесс отверждения эпоксидной смолы и углепластика осуществлялся путем ступенчатого нагревания до получения отвержденного композиционного материала в сушильном шкафу SNOL 24/200 (Приложение В, рисунок В.2). Основные характеристики приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Технические характеристики сушильного шкафа SNOL 24/200

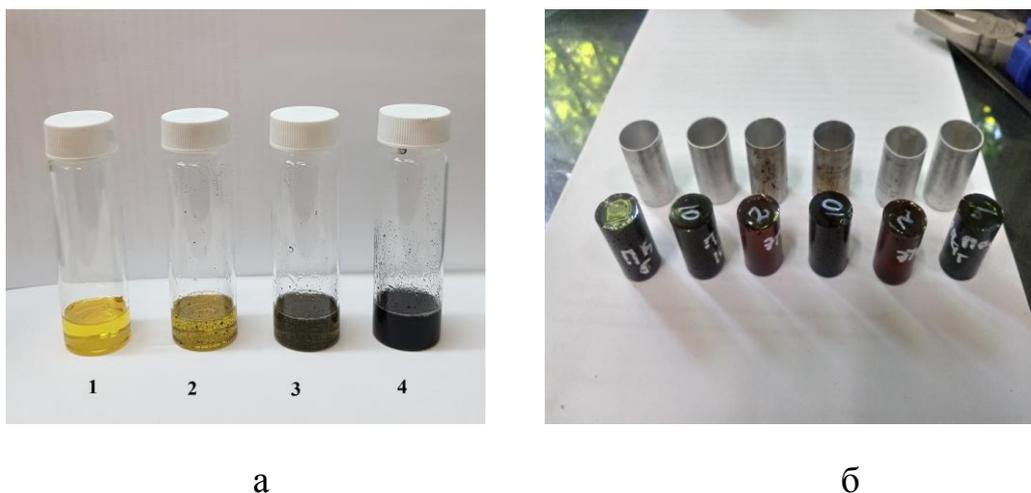
Максимальная температура	200 °С
Объем	24 л
Габариты камеры	300x380x200 мм
Циркуляция	естественная
Материал камеры	черная сталь
Терморегулятор	цифровой
Мощность макс.	1,0 кВт
Питание	220/50 В/Гц
Габариты	400x515x410 мм
Масса	17 кг

2.2 Метод изготовления образцов

Однородность микроструктуры имеет первостепенное значение для свойств углепластика. Тенденция углеродных наночастиц образовывать «агломераты» является серьезной технологической проблемой, которая препятствует их эффективному использованию в ПКМ. Неконтролируемая агломерация УНЧ из-за сил Ван-дер-Ваальса может привести к возникновению микроструктурных неоднородностей, которые приводят к ухудшению технологических свойств. Эффективные средства дезагломерации и диспергирования необходимы для преодоления связующих сил после смачивания УНЧ. Ультразвук является одним из эффективных методов диспергирования и дезагломерации. В работе всего было изготовлено 4 партии материалов из ЭС и углепластика, отличающихся содержанием УНТ и видом функционализации. Содержание изготовленных экспериментальных образцов приведен в таблице 13.

Изготовление образцов эпоксидной смолы. Образцы с УНТ вводили в компонент А компаунда при температуре 40°С и диспергировали с помощью ультразвукового смесителя СТ-400А при рабочей частоте 65 кГц в течение 1 часа, затем добавляли компонент Б компаунда и механически перемешивали до гомогенного состояния. После которого полученная смесь ЭС с УНТ или без них, заливался и отверждался в цилиндрические формы диаметром 30 мм и высотой 38 мм (рисунок 12). Процесс отверждения проводили в режиме

термической обработки в течение 5 ч. и поэтапным увеличением температуры: 1 ч – 100°C, 3 ч – 150°C, 1 ч – 180°C.



а – ЭС с различным содержанием УНТ (1 – 0%, 2 – 0,05%, 3 – 0,1%, 4 – 0,15%), б – отвержденные образцы ЭС

Рисунок 12 – Изготовленные партии образцов ЭС с содержанием УНТ

Получены изображения образцов ЭС с карбоксильно-гидроксилированными УНТ-3 и амидированными УНТ-4 с помощью оптического микроскопа (Leica DM 6000M, КазНУ имени аль-Фараби). На рисунках 13 и 14 показаны их микроснимки до и после диспергирования при содержании 0,15% УНТ.

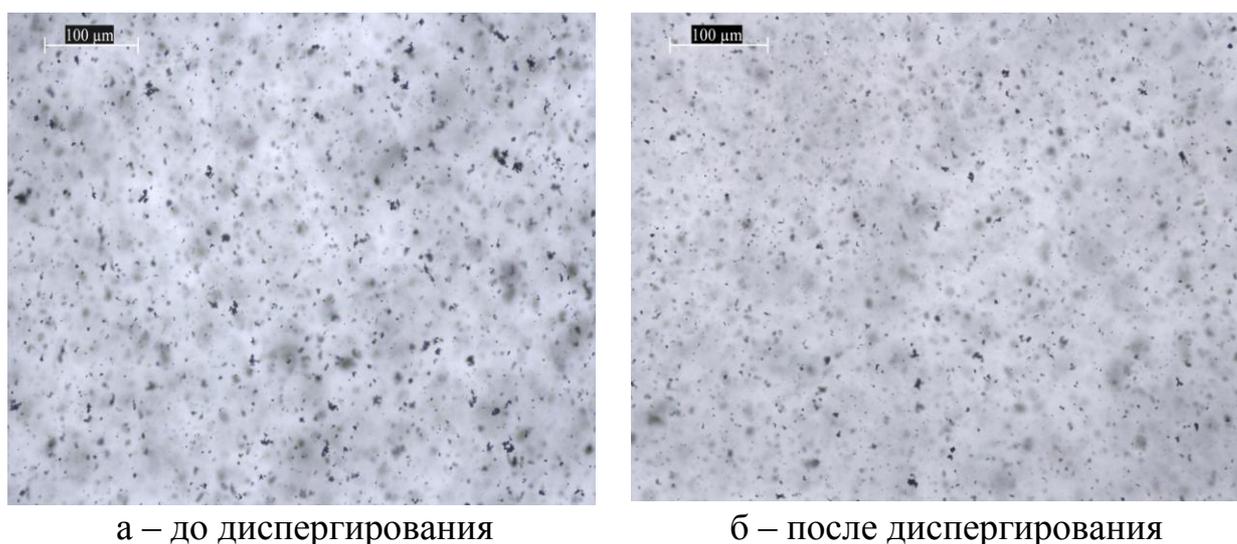
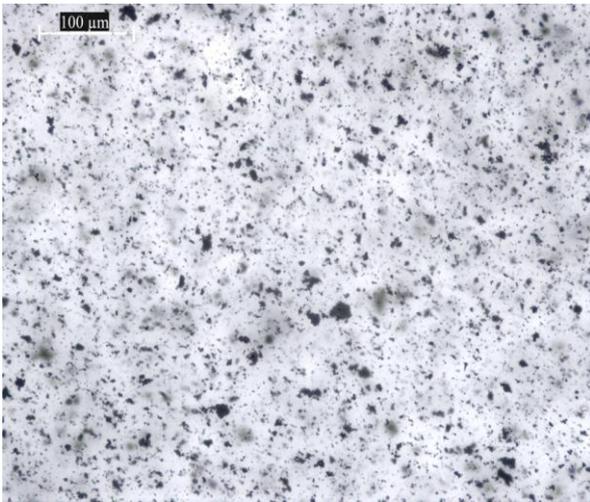
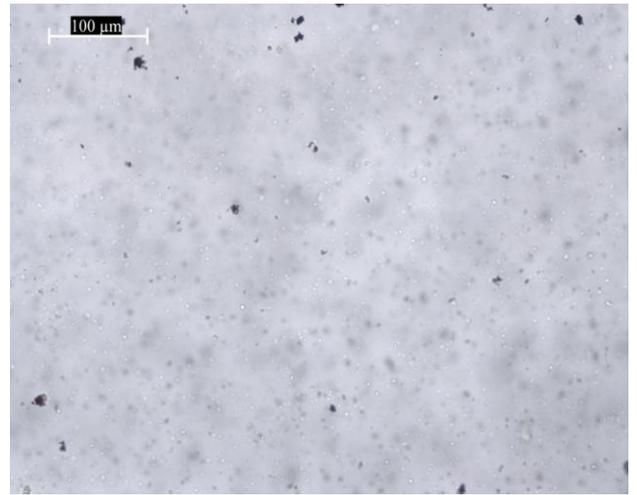


Рисунок 13 – Оптические изображения образцов ЭС с содержанием 0,15% УНТ-3



а – до диспергирования



б – после диспергирования

Рисунок 14 – Оптические изображения образцов ЭС с содержанием 0,15% амидированных УНТ-4

Сравнение микрофотографий из рисунков 13 и 14 показывает, что введение карбоксильно-гидроксилированных УНТ-3 в ЭС Этал Инжект-Т приводит к не полному диспергированию по сравнению с амидированными УНТ-4 (в объеме ЭС имеются не расщепленные частицы). Этот факт показывает плохую растворимость частиц в объеме ЭС, что в дальнейшем сказывалось на ухудшении механических свойств.

Изготовление образцов углепластика. Изготовление образцов углепластика проводилось путем вакуумного формования [103]. Эксперимент проводится на столе с покрытием из закаленного стекла. В подготовительной части на стекло наносится разделительный спирт, выкладывается спиральная трубка, служащая для распределения давления по периметру, а также укладывается герметизирующий жгут (рисунок 15).

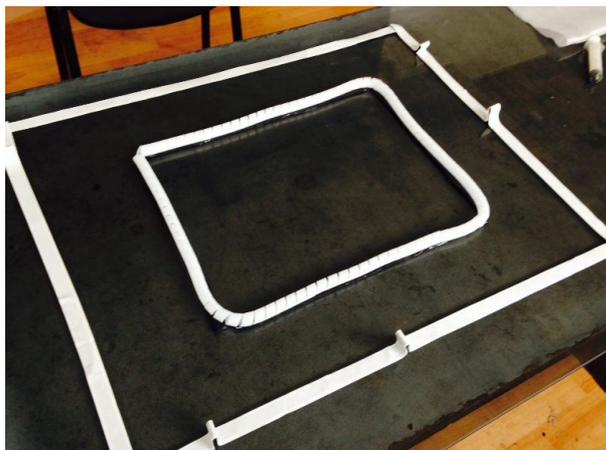


Рисунок 15 – Подготовка стола

Далее проводится ручная выкладка из 17 слоев углеткани с послойным нанесением эпоксидной смолы в соотношении 100:49,9 объемом 50 гр. с помощью валика (рисунок 16). На выложенную ткань укладывается жертвенная ткань, которая во время пропитки позволяет проходить смоле и воздуху, но в то же время отделяется от изделия после его отверждения.

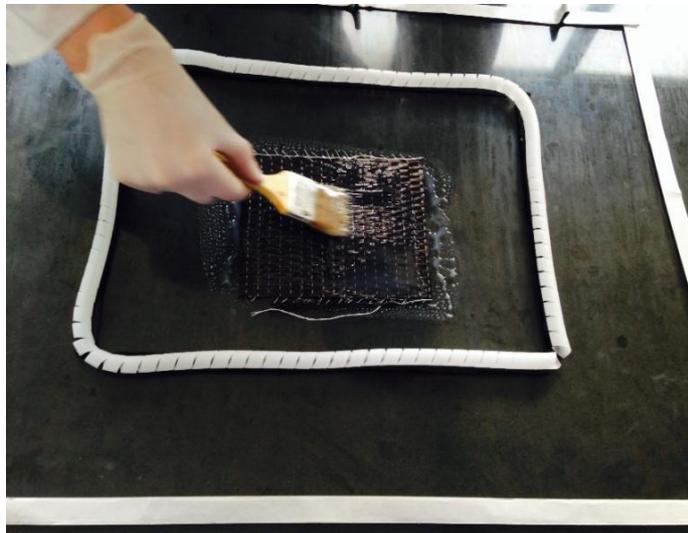


Рисунок 16 – Послойная выкладка углеткани с нанесением смолы

Следующим слоем выкладывается проводящая сетка, равномерно распределяющая давление по поверхности и впитывающая излишки эпоксидной смолы (рисунок 17).



Рисунок 17 – Выкладка жертвенной ткани и распределительной сетки

Далее укладывается вакуумная пленка, герметизируются, подключается трубка для откачки воздуха. Происходит вакуумирование, при котором выводится воздух из тела изделия, происходит распределение смолы,

уплотняется композит. На рисунке 18 приведена система после вакуумирования в процессе изготовления углепластика.

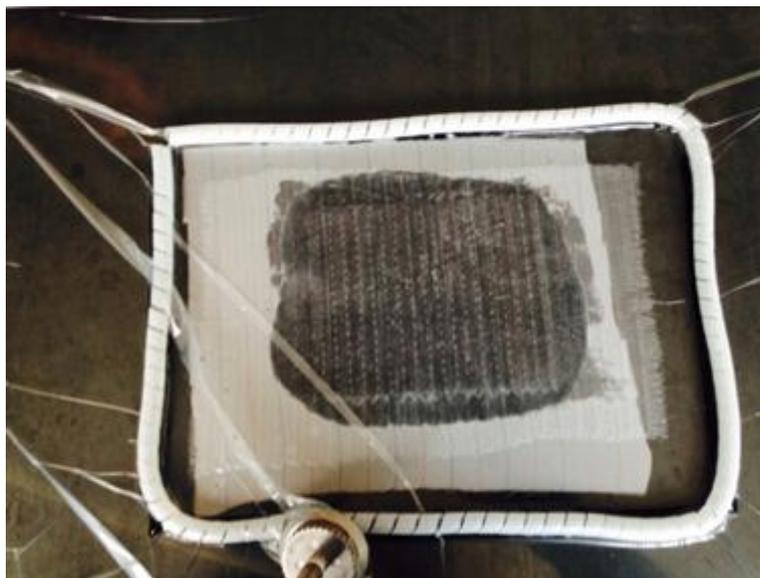


Рисунок 18 – Система после вакуумирования

Для вакуумной инфузии различия от предыдущего метода заключаются в том, что выкладывается сухая углеткань, и помимо вакуумной трубки к пакету подсоединяется трубка подачи смолы. Трубка подачи смолы опускается в емкость с эпоксидной смолой и пережимается посередине зажимным устройством. После проверки пакета на герметичность и предварительной откачки воздуха зажим убирается и под действием разницы атмосферного давления и давления, создаваемого в пакете, смола начинает пропитывать слои углеткани. После полной пропитки трубка перекрывается, но вакуум поддерживается вплоть до полного отверждения.

Изготовленные партии для механических испытаний образцов углепластиков, модифицированные УНТ показано на рисунке 19.



Рисунок 19 – Образцы углепластика

Таблица 13 – Химический состав экспериментальных образцов ЭС (№ 1-14) и углепластика (№ 15-27)

Химический состав, %											
Образец №	ЭС	УНТ-1	УНТ-2	УНТ-3	УНТ-4	Образец №	Углепластик	УНТ-1	УНТ-2	УНТ-3	УНТ-4
1	100	-		-	-	15	100	-		-	-
2	99,95	0,05				16	99,95	0,05			
3	99,90	0,1				17	99,90	0,1			
4	99,85	0,15				18	99,85	0,15			
5	99,95		0,05			19	99,95		0,05		
6	99,90		0,1			20	99,90		0,1		
7	99,85		0,15			21	99,85		0,15		
8	99,80		0,20			22	99,95			0,05	
9	99,95			0,05		23	99,90			0,1	
10	99,90			0,1		24	99,85			0,15	
11	99,85			0,15		25	99,95				0,05
12	99,95				0,05	26	99,90				0,1
13	99,90				0,1	27	99,85				0,15
14	99,85				0,15						

Наглядный пример поэтапного процесса изготовления ЭС с содержанием УНТ показан на рисунке 20.



Рисунок 20 – Технологический процесс изготовления образцов ЭС с УНТ

2.3 Методики исследования образцов

2.3.1 Определение динамической вязкости по Брукфильду (ГОСТ 25271-93)

Для определения вязкости ЭС с УНТ использовали метод ротационной вискозиметрии. Принцип действия прибора основан на измерении необходимого крутящего момента, который необходимо приложить к погруженному в исследуемую среду шпинделю прибора для поддержания его постоянной скорости вращения. Шпиндель представляет собой вал с соосно установленным на него диском, который погружается до определенного уровня. Динамическая вязкость, полученную по данному методу, измеряют либо в Па·с (система СИ) или пуаз (система СГС), при этом существует следующая система пересчета: $1 \text{ Па}\cdot\text{с} = 10 \text{ пуаз}$. Следовательно, $1 \text{ мПа}\cdot\text{с} = 1 \text{ сПз}$. Скорость вращения шпинделя и его номер (размер) выбирают исходя из соображений достижения максимального крутящего момента, находящегося между 50 % и 100 % от максимально возможно достижимого прибором. Но при этом в процессе измерения необходимо следить за тем, чтобы характер движения жидкости являлся ламинарным (в случае турбулентного характера возможно занижение показаний прибора над фактическими) за счет газонасыщения смеси [104].

Вискозиметрические испытания включали в себя сравнительные исследования вязкости ЭС: а) без отвердителя; б) с отвердителем; в) с отвердителем и УНТ. Реологические характеристики ЭС определяли на ротационном вискозиметре типа «конус-плита» Brookfield CAP 200+ (приложении В, рисунок В.3) при скорости сдвига шпинделя 250 с^{-1} в диапазоне температур от 25°C до 70°C согласно ГОСТ 25271-93.

2.3.2 Исследование свойств эпоксидной смолы методом динамического механического анализа

Для определения времени гелеобразования связующего использовался динамический механический анализатор марки DMA 242 Artemis Netzsch (Приложение В, рисунок В.4) в режиме сжатия. Принципиальная установка, которого представлена на рисунке 21 [105 с.107, 106].

Принцип измерения заключался в следующем: жидкое связующее заливали в погружную ванну, далее в эту емкость помещали индентор диаметром 8 мм на $1/3$ его высоты. К индентору, который был закреплен на жесткой подвеске длиной 10 мм, прикладывалась нагрузка 12Н, с частотой 1 Гц при температуре 150°C . Масса навески образца составила 5-10 мг. Испытания прекращали через 10 мин после прохождения точки перегиба.

Метод динамического механического анализа (ДМА) подразумевает нагружение образца по синусоидальному закону. В случае одноосного нагружения образца гармонической деформации (ϵ) напряжение (σ) оказывается сдвинутым на угол сдвига фазы (ϕ_E) [105].

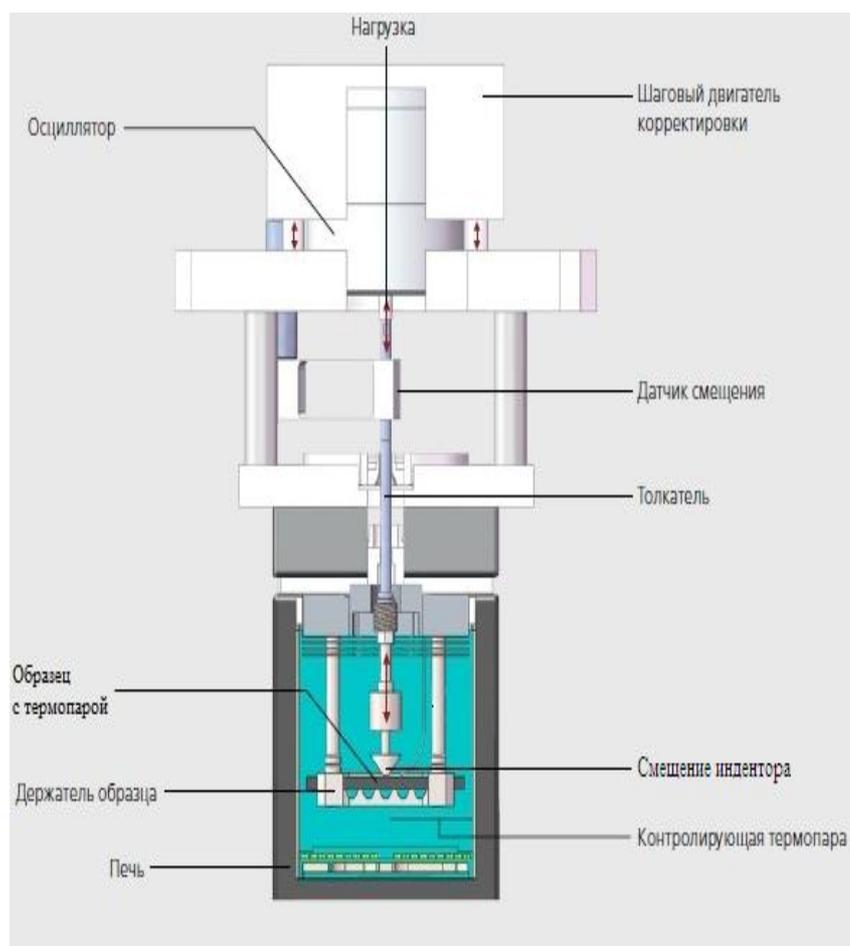


Рисунок 21 – Принципиальная установка DMA 242 Artemis Netzh [105 с. 107 106]

В идеально упругом материале величина напряжения пропорциональна деформации, и угол сдвига фазы между напряжением и деформацией φ_E равен 0° . В жидкости напряжение σ пропорционально скорости деформации и отстает по фазе от деформации на угол 90° согласно рисунку 22 [105].

В результате полученных данных можно определить механические характеристики материала E' , E'' , $\tan \delta$ под действием динамической нагрузки (определенной силы при определенной частоте) и при контролируемой температуре.

Модуль упругости E' относится к жесткости материала, модуль потерь E'' определяет вязкостные характеристики, диссипацию энергии, рассеиваемую в течение одного цикла нагружения. Он представляет собой, например, энергию, утраченную в виде тепла, и является мерой колебательной энергии, которая была преобразована во время вибрации, и которая не может быть восстановлена. Тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ представляет собой отношение модуля потерь к модулю упругости, выражается как безразмерное число. Это мера потери энергии и представляет собой механическое

демпфирование или внутреннее трение в вязкоупругой системе (рисунок 22) [106, 107].

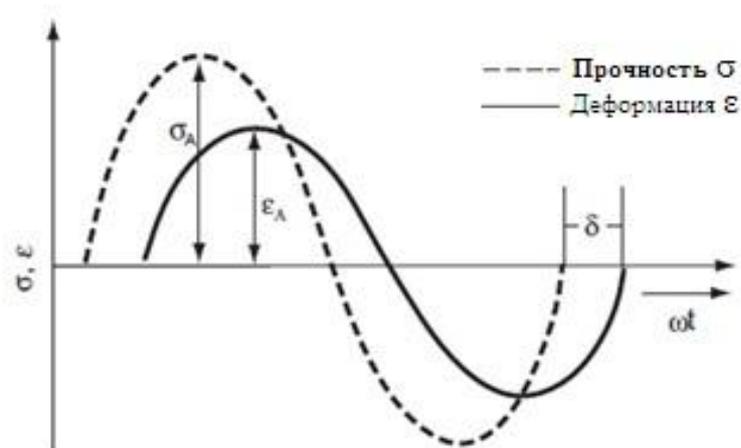


Рисунок 22 – Метод измерения ДМА [106]

2.3.3 Электронно-микроскопическое исследование

Структурные исследования образцов углепластиков проводились на сканирующем электронном микроскопе Phenom Pro X (Приложение В, рисунок В.5), позволяющий получать изображения до $\times 130\,000$ и разрешением до 10 нм. Также он позволяет определять химические элементы в точке, по линии и по площади в реальном времени при ускоряющем напряжении 5, 10, 15 кВ. Обработку снимков осуществляли в программном пакете автоматизированных решений ProSuite.

Технические особенности электронных микроскопов Phenom ProX:

- Система ЭДС интегрирована в модуль получения изображений;
- возможность определения элементного состава в точке, по линии и по площади в реальном времени;
- высокочувствительный детектор обратно рассеянных электронов (композиционный и топографический режимы);
- цветная оптическая цифровая навигационная камера;
- управление посредством сенсорного экрана и/или специальной поворотной-нажимной кнопки.

2.3.4 Испытание на сжатие (ГОСТ 22349-77 и ASTM D6641-14) и статический изгиб (ГОСТ 25.604-82)

Образцы отвержденной эпоксидной смолы испытывались на сжатие на электромеханической испытательной машине Shimadzu AG-100 kN \times (АО «ИМиО», г. Алматы) до достижения максимального усилия 100 кН при скоростях деформации: 1 мм/мин, 2 мм/мин, 5 мм/мин, 20 мм/мин. Размеры образцов ЭС: диаметр – 30 мм, высота – 38 мм. Измерение механической прочности пластин углепластика с содержанием УНТ проводилась на сжатие с использованием оснастки на рисунке 23 а согласно ГОСТ 22349-77 и ASTM

D6641-14 и на трехточечный изгиб – на оснастке 23 б согласно ГОСТ 25.604-82 соответственно при скорости деформации 10 мм/мин на механической испытательной машине Zwick/Roell Z050 (Приложение В, рисунок В.6), а также с разной скоростью деформации: 1 мм/мин, 5 мм/мин, 10 мм/мин, 20 мм/мин, 30 мм/мин [108 с.140]. Размеры образцов углепластиковых пластин – 65x4x11 мм.

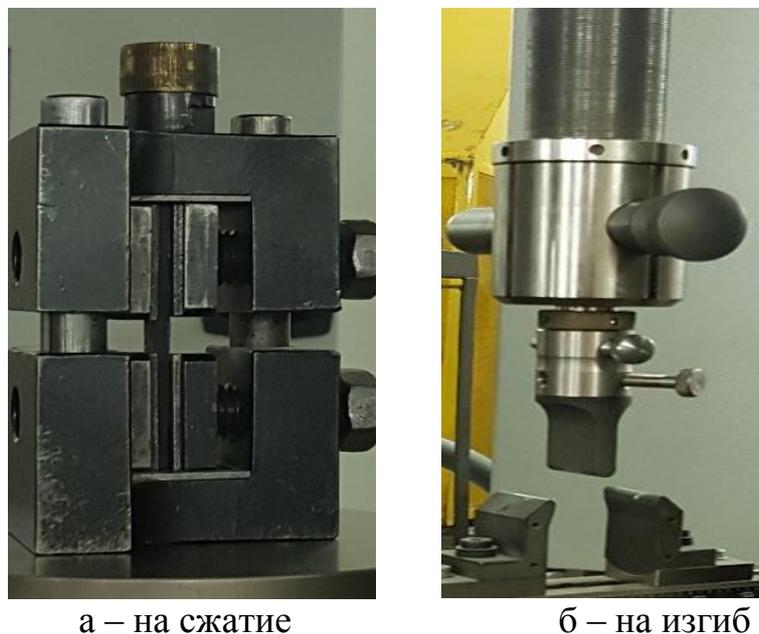


Рисунок 23 – Оснастка для испытания углепластиковых пластин на прочность при сжатии и трехточечный изгиб

Высоту, ширину, толщину или диаметр образца измеряют с погрешностью не более чем $\pm 0,01$ мм не менее чем в трех местах. По минимальным значениям вычисляют поперечное сечение образца. При отверждении образца в форме в углах возможно образование пустот и раковин ввиду насыщенности связующего воздухом и летучими агентами. Наличие данных дефектов снижает прочность образцов и дает право провести отбраковку данных образцов. При изготовлении образца в виде цилиндра после отверждения в форме достаточно механически обработать только его торцы [109].

Процедура испытаний образцов ЭС включает следующие операции:

1. Геометрические размеры каждого образца измеряли микрометром с точностью 0,5 мм.
2. Образец помещали в оснастку по ASTM D 6641.
3. Устанавливали скорость испытания 1, 5, 20 мм/мин.
4. Для испытуемого образца записывали кривую нагрузка-перемещение.
5. Проводили расчет характеристик предела прочности σ . Предел прочности при сжатии σ , МПа определяли по формуле:

$$\sigma = \frac{F_M^c}{h \cdot b}, \quad (5)$$

где F_M^c – наибольшая нагрузка, предшествующая разрушению образца, кг и h – площадь поперечного сечения образца, мм².

6. Для каждой партии испытаний вычисляли среднее арифметическое всех полученных значений и записывали, как «среднее значение» для предела прочности.

Практически аналогичным способом осуществлялось испытание образцов на сжатие углепластиков. Толщину и ширину каждого образцов углепластиков измеряли с помощью штангенциркуля с погрешностью ($\pm 0,5$) мм. Каждый образец последовательно заправлялся в оснастку, испытание осуществлялась по методике, изложенной в стандарте ASTM D 6641 [110].

Испытание на статический изгиб (ГОСТ 4648-2014). Метод заключается в том, что образец для испытаний, расположенный на двух опорах нагружают в середине между опорами. Образцы должны иметь ровную поверхность, без вздутий, сколов, трещин, расслоений и других дефектов. Отклонение образцов от номинальных размеров по ширине и толщине образца не должно превышать 0,05 мм. Испытания проводят при температуре (23 ± 2)°С и относительной влажности (50 ± 5) %. Расстояние между опорами должно находиться в диапазоне от 15 до 17 толщин образца [111].

Схематичное изображение испытания показано на рисунке 24 и 25.

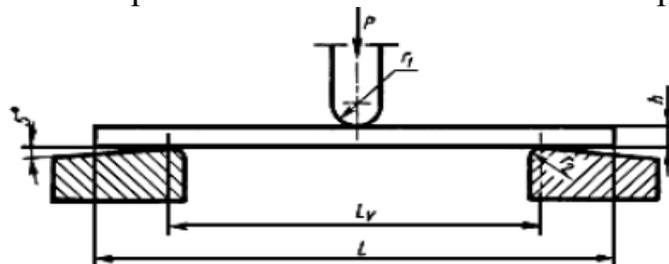


Рисунок 24 – Испытание на статический изгиб

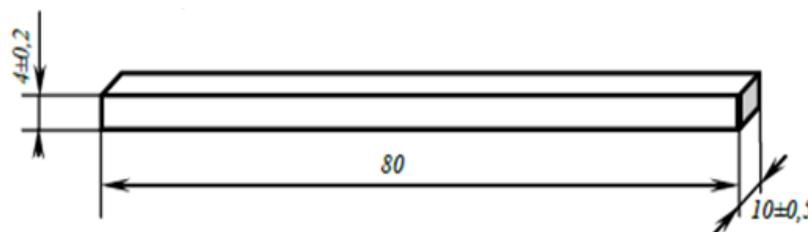


Рисунок 25 – Образец для испытания

Выводы по разделу 2

Таким образом, для достижения цели диссертационной работы произведен выбор методов исследований и анализ получения углепластика с повышенными прочностными характеристиками, модифицированного УНТ:

- выбраны необходимые для работы материалы и оборудования;
- отработана методика по проведению функционализации УНТ;
- выбраны методы определения реологических и вязкоупругих свойств ЭС;
- выбран метод изготовления углепластика;
- выбрана методика проведения механических испытаний ЭС и углепластика на сжатие и изгиб.

В качестве модифицируемого материала используется эпоксидный компаунд «горячего отверждения» Этал Инжект-Т, который характеризуется высокими прочностными свойствами и обладает низкой вязкостью, что преимущественно важно для технологии изготовления углепластика. В качестве углеродных наночастиц были выбраны многослойные углеродные нанотрубки марки «Таунит-М» (ООО «Нанотехцентр», г. Тамбов) различной модификации.

Описанные в данной главе методы исследований реологических, динамически-механических, механических свойств изучаемых материалов позволяет полностью выполнить поставленные в диссертационной работе задачи и обеспечить надежную достоверность полученных результатов.

3 ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ И ПРОЧНОСТЬ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

3.1 Исследование реологических свойств и времени гелеобразования нанодисперсий на основе эпоксидной смолы

Процесс отверждения эпоксидной смолы после смешения с отвердителем проходит три стадии: жидкое, гелеобразное, твердое состояния (рисунок 26) [105 с. 106].

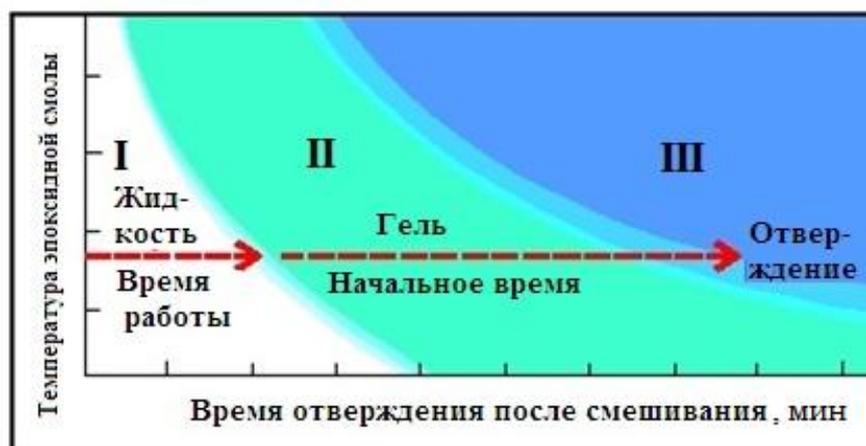


Рисунок 26 – Стадии отверждения ЭС [105 с.106, 112]

На первой стадии отверждения вязкость жидкой ЭС остается низкой. Интервал, когда ЭС остается в жидком состоянии называют временем гелеобразования или рабочим временем. Все планируемые работы с ЭС должны проводиться, пока не истекло время гелеобразования. Для многих случаев, время гелеобразования желательно продлить, чтобы успеть завершить все технологические операции формовки, однако, в ряде работ посвященных данному вопросу содержится мало информации.

Вязкость (η) характеризует способность связующего сопротивляться напряжению сдвига, что определяет выбор технологии формования. Требования к вязкости зависят от природы и текстильной формы наполнителя, способа и условий формования изделия, температуры T , давления P , времени t , скорости сдвига γ , а также технологических возможностей используемого оборудования

$$\eta = f(T, P, t, \gamma) \quad (6)$$

Для описания вязкости высоковязких систем характеристики кинематической вязкости не используются, поскольку их сложно или даже не возможно определить. Вязкость таких жидкостей характеризуют показателем «динамическая вязкость», которая обозначается символом η и входит в закон

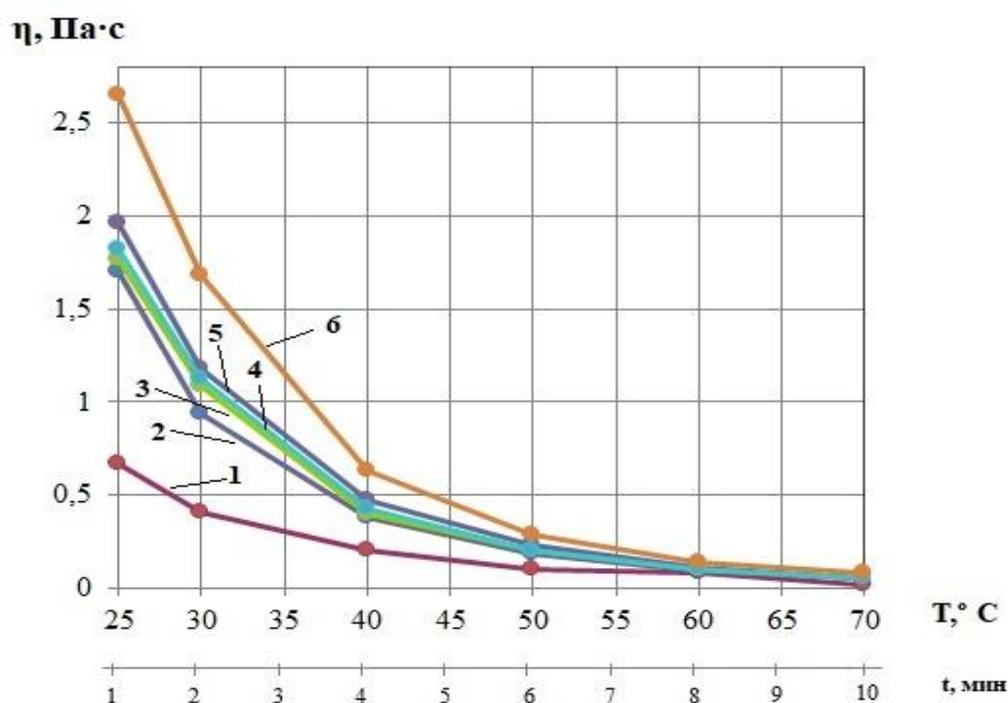
Ньютона, описывающий течение идеальной (ньютоновской) жидкости:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}^* \quad (7)$$

где $\dot{\gamma}^*$ – скорость сдвига [с^{-1}], η – динамическая вязкость [$\text{Па} \cdot \text{с}$]; τ – напряжение сдвига [Па] (старое обозначение динамической вязкости – «сантипуаз», $\text{сПз} = 1 \text{ МПа} \cdot \text{с}$).

Структурная теория гелеобразования основана на том, что физические характеристики среды и уровень межмолекулярных взаимодействий определяют формирование трехмерной структуры. Пространственная сетка, возникающая в области гелеобразования, отличается неравномерностью расстояний между узлами сшивки. При этом вначале происходит сшивание агрегатов разветвленных макромолекул и только на более глубоких стадиях процесса гелеобразования они образуют сплошную пространственную сетку в результате связывания друг с другом проходными цепями.

На рисунке 27 представлены зависимости вязкости от времени отверждения исследуемых эпоксидных систем [105 с.108-111].

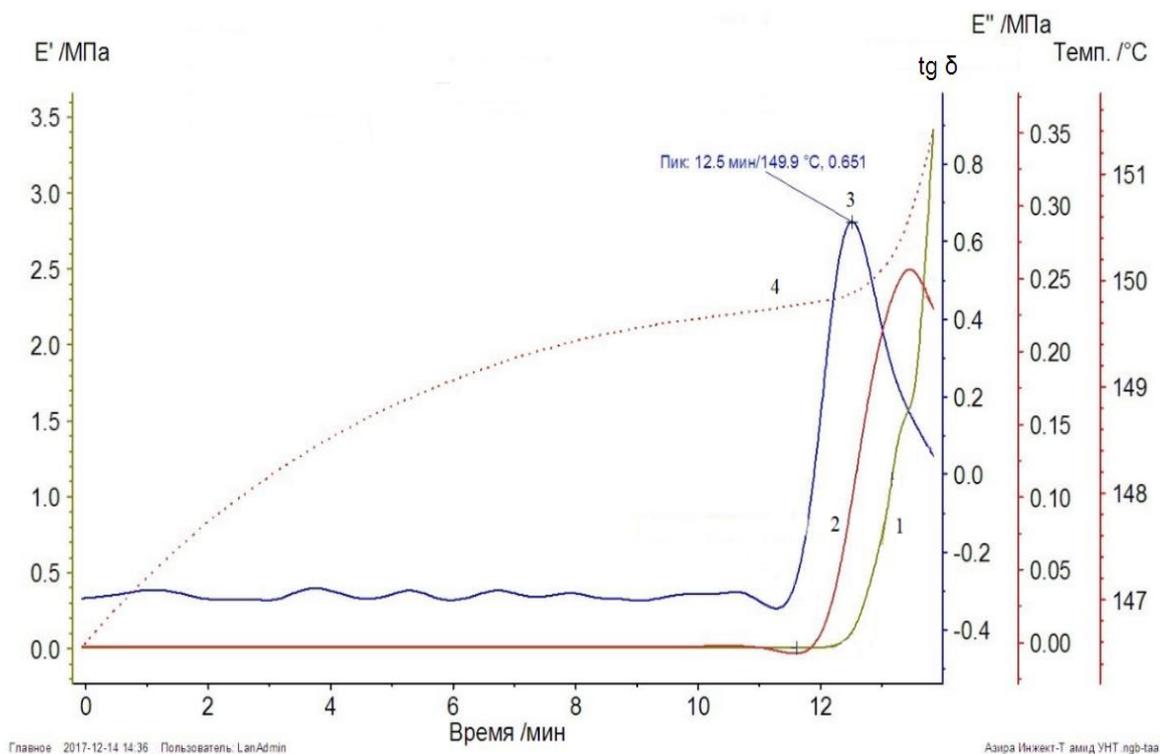


1 – ЭС, 2 – ЭС +отвердитель, 3 – исходные УНТ-1, 4 – карбоксилированные УНТ-2, 5 – карбоксильно-гидроксилированные УНТ-3, 6 – амидированные УНТ-4 [105 с. 108]

Рисунок 27 – Изменение параметров вязкости ЭС во времени и температуре в зависимости от модифицированного УНТ в количестве 0,15%

Как видно из рисунка 27, продолжительность использования эпоксидных композиций зависит от состава. При введении в эпоксидные композиции отвердитель и УНТ в количестве 0,15%, характер течения связующего не меняется, однако, влияет на начальную вязкость ЭС. При комнатной температуре введение углеродных нанотрубок в эпоксидную смолу увеличивает вязкость на 4-55%, при 50°С увеличивает на 5-52%, при 70°С – на 6% [105 с. 108].

Результаты временных зависимостей динамического модуля упругости E' , модуля потерь E'' и тангенса механических потерь $\text{tg}\delta$ образца эпоксидной смолы при содержании 0,15%УНТ-1-3 (приложение Г, рисунки Г.1-4), с амидированными УНТ-4 приведен на рисунке 28 [105 с.108].



1 – динамического E' (модуль упругости), 2 – E'' (модуль потерь), 3 – $\text{tg}\delta$ (тангенс угла механических потерь) ЭС с УНТ-4, 4 – температура образца

Рисунок 28 – Временные зависимости параметров ДМА на примере ЭС с амидированными УНТ-4 [105 с.108]

Из рисунка 28 следует, что при заданной температуре переход связующего из жидкого в гелеобразное состояние сопровождается максимумом пика $\text{tg}\delta$. На рисунке 29 представлена зависимость модуля упругости E' от модифицированных углеродных нанотрубок.

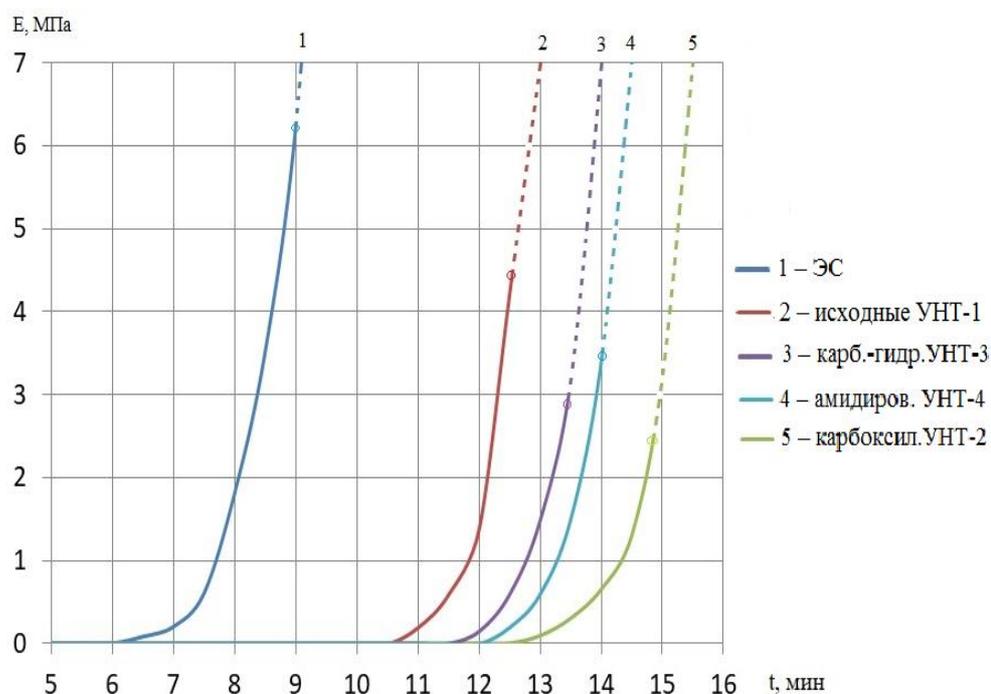


Рисунок 29 – Зависимость модуля упругости E' ЭС от модифицированного УНТ [105 с. 109]

Из рисунка 29 видно, что динамический модуль упругости E' при заданной температуре 150°C для эпоксидной смолы не достигает максимального значения из-за неполного отверждения связующего. Введение 0,15% УНТ-1-4 в эпоксидную смолу показывает, что значение E' экспоненциально растет во времени гелеобразования.

Влияние УНТ на время гелеобразования эпоксидной смолы представлено в таблице 14.

Таблица 14 – Влияние УНТ на время гелеобразования эпоксидной смолы

Состав	Время гелеобразования, мин
ЭС	6,3
УНТ-1 (исходные)	11,3
УНТ-2 (карбоксилированные)	13,0
УНТ-3 (карбоксильно-гидроксилированные)	11,6
УНТ-4 (амидированные)	12,5

Данные таблицы 14 показывают, что время гелеобразования увеличивается с содержанием УНТ практически в 2 раза по сравнению с исходной ЭС, максимальное время гелеобразования характерно для ЭС с карбоксилированными УНТ-2. Следовательно, пропитка изделия при изготовлении, например, углепластика может производиться более продолжительно. Температурно-временной режим для ЭС «Этал Инжект-Т» с содержанием УНТ варьируется от 60°C до 150°C.

Еще одним интересным эффектом является зависимость модуля потерь энергии E'' геля эпоксидной смолы от модифицированного УНТ, представленный на рисунке 30 [105 с.109].

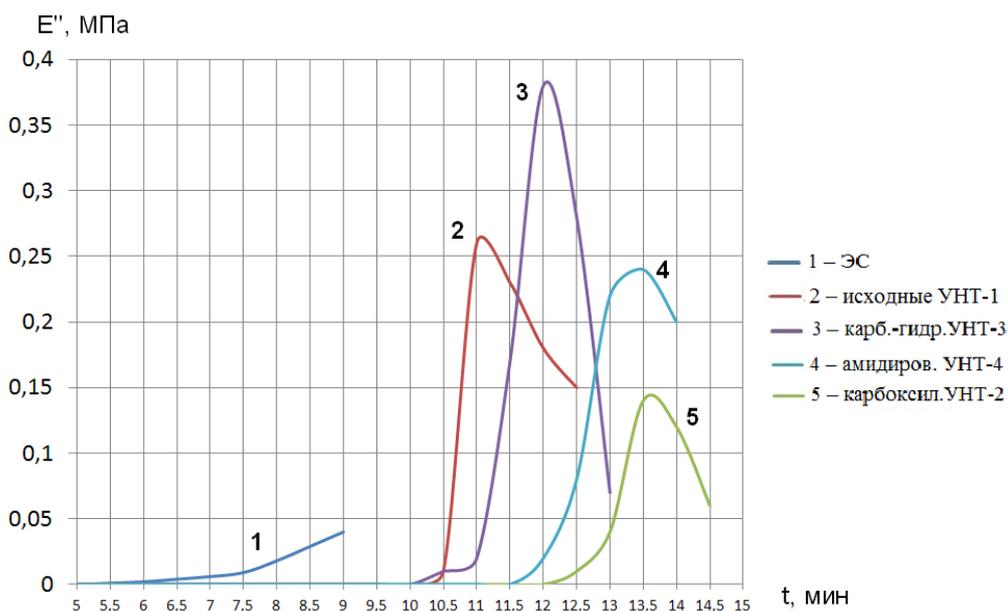


Рисунок 30 – Зависимость модуля потерь E'' от модифицированного УНТ [105 с.109]

Из рисунка 30 видно, что падение кривой для случаев ЭС с УНТ-1-4 позволяет установить процесс формирования упругой фазы, т.е. начало отверждения после гелеобразования. Это означает, что в наполненном полимере происходит дополнительное рассеяние механической энергии, источником которого может быть, например, трение между частицами наполнителя или между наполнителем и полимером. В работах [106,113] подтверждается, что введение УНТ приводит к ускорению реакции отверждения и увеличивает механические характеристики ЭС.

3.2 Влияние скорости деформации на прочность эпоксидной смолы

На рисунке 31 представлены характерные диаграммы напряжение-деформация эпоксидной смолы и углепластика. Как видно из этого рисунка, кривая для эпоксидной смолы имеет сложный характер на котором принято выделять зону квазиупругой (почти упругой, где имеются небольшая

пластическая составляющая) деформации (I) завершаемой пределом текучести σ_T , далее следует ниспадающий и горизонтальный участок (II) зоны пластической деформации, которая плавно переходит к восходящему участку зоны упрочнения (III) вплоть до предела прочности σ_n с разрушением образца [114, 115, 116 с. 106-111].

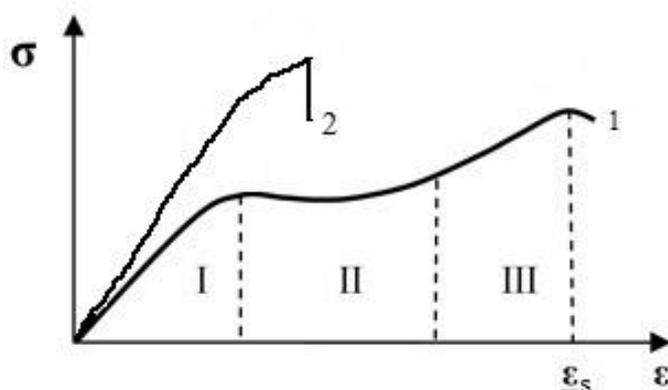
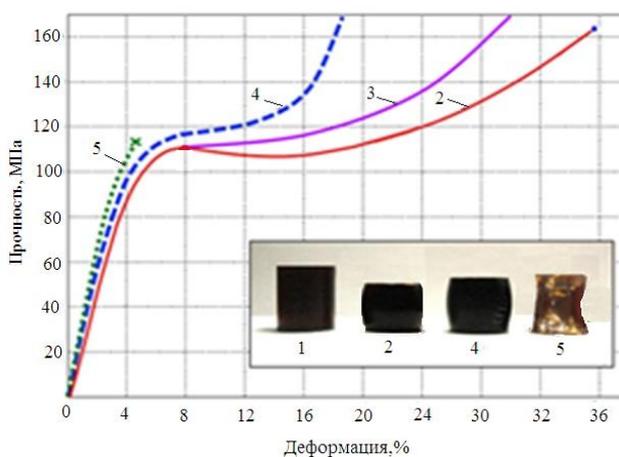


Рисунок 31 – Типичные зависимости напряженно-деформированного состояния эпоксидной смолы (1) и углепластика (2) при одноосном сжатии [116 с. 106]

Характер кривой для углепластика говорит о близкой к упругой деформации углепластика вплоть до его разрушения по механизму разрыва адгезионной связи эпоксидной смолы к углеродным волокнам и образования трещин [117].

Влияние скорости деформации на кривую напряжение-деформация ЭС приведено на рисунке 32.



1 – исходный образец; образцы после деформации при скоростях: эпоксидной смолы; 2 – 1 мм/мин; 3 – 2 мм/мин; 4 – 5 мм/мин; 5 – 20 мм/мин

Рисунок 32 – Изменение кривой напряжение-деформация ЭС при различных скоростях деформации [116 с. 108]

Из рисунка 32 видно, что с увеличением скорости от 1-20 мм/мин, зона упругих деформаций меняется слабо.

При скоростях деформации ЭС:

- 1 мм/мин: $\sigma_T = 110$ МПа, $\epsilon_T = 5,1\%$, $E = 2,1$ ГПа;

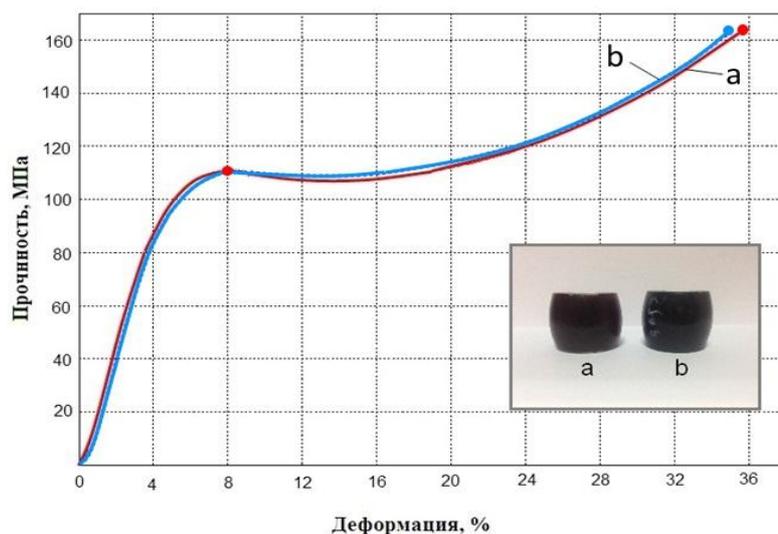
- 20 мм/мин: $\sigma_T = 111$ МПа, $\epsilon_T = 5\%$, $E = 2,2$ ГПа.

В среднем получается $\sigma_T = 110,5$ МПа, $\epsilon_T = 5,05\%$, $E = 2,15$ ГПа. Однако, скорость деформации влияет на две последующие зоны.

Приведенные выше данные говорят об устойчивости упругой зоны деформации ЭС, в виду этого объективной характеристикой ЭС, как конструкционного материала следует принять зону упругой деформации. Практическое применение ЭС целесообразно проводить в пределах упругой деформации $\sigma_T \leq 110,5$ МПа, $\epsilon_T \leq 5,05\%$, $E = 2,15$ ГПа, за пределами граничных характеристик деформация необратима и обусловлена пластическими составляющими, что возможно неблагоприятно для некоторых случаев применения ЭС, этот вопрос требует дополнительного изучения.

3.3 Влияние углеродных наночастиц на прочность эпоксидной смолы

Проведены механические испытания ЭС с первичными УНТ-1 (образцы №1, 2) и карбоксилированными УНТ-2 (образцы № 5, 8) при скорости деформации 1 мм/мин, результаты приведены на рисунках 33 и 34, химический состав которых приведен в таблице 13 [105 с.106, 108 с.140,116,118].

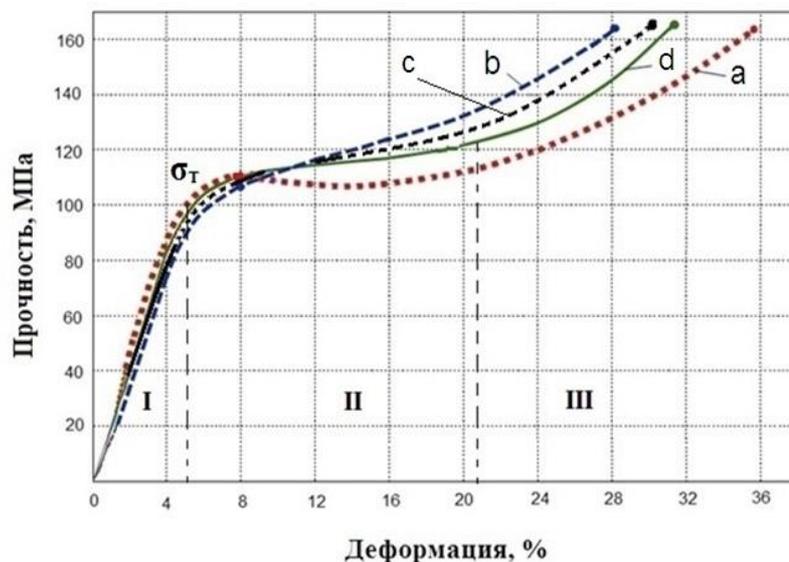


a – ЭС; b – ЭС + 0,15 % УНТ-1 (первичные)

Рисунок 33 – Влияние первичных УНТ-1 на напряженно-деформированное состояние ЭС [116 с.108, 108 с.141]

Ход кривых напряжение-деформация на рисунке 33 показывает, что на всех участках деформаций влияние первичных УНТ-1 на прочностные свойства образцов слабо выражены.

Влияние модифицированных углеродных нанотрубок на примере карбоксилированных УНТ-2 с различным содержанием приведены на рисунке 34 и таблице 15.



a – ЭС; b – ЭС+0,05% УНТ-2; c – ЭС+0,15% УНТ-2; d – ЭС+0,2% УНТ-2

Рисунок 34 – Изменение кривой напряжение-деформация ЭС и композитов с различным содержанием карбоксилированных УНТ-2

Из рисунка 34 видно, что реальное их влияние проявляется в зонах пластической и упруго-пластической деформации. Видно, что карбоксилированные УНТ-2 снижают пластические деформации. Принято считать, что введение функционализированных углеродных нанотрубок в эпоксидную смолу приводит к дополнительной сшивке молекулярных цепей [43,113], тогда становится объяснимым полученные закономерности. Теория говорит, что в зоне упругих деформаций нет скольжения молекулярных цепей друг относительно друга и сшивка их с введением углеродных нанотрубок не должна приводить к упрочнению материала. В зонах пластической и упруго-пластической деформации дополнительная сшивка цепей будет тормозить взаимное скольжение молекулярных цепей, что приводит к упрочнению материала.

Еще одним интересным эффектом является существование критического содержания УНТ-2 дающего максимальное упрочнение эпоксидной смолы. Данные таблицы 15 показывают, что при превышении оптимального ввода в эпоксидной смоле модификатора УНТ-2, его упрочняющее влияние резко падает.

Таблица 15 – Рост прочности экспериментальных образцов ЭС от содержания карбоксилированных УНТ-2

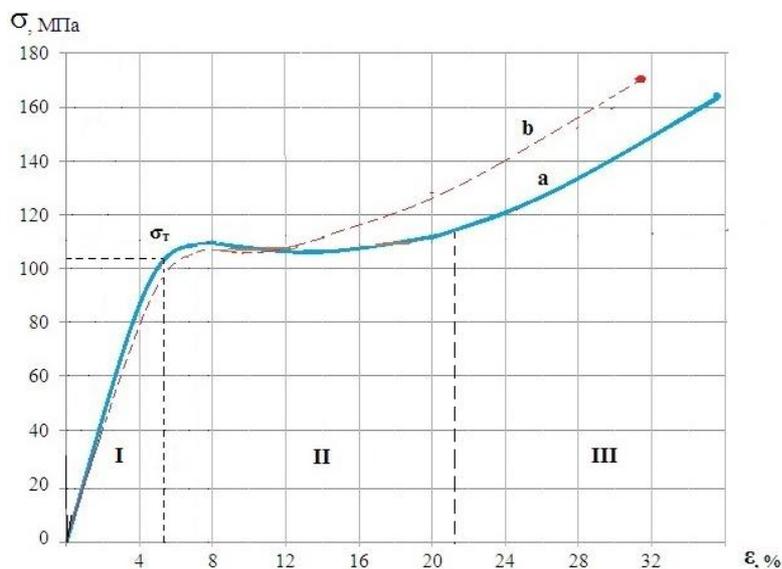
Степень деформации образца, %	Рост прочности ЭС относительно исходного образца, %	
	0,05% УНТ-2	0,2% УНТ-2
12	9	4
16	13	8
20	17	9
24	21	8
28	25	12

О том, что данный эффект является устойчивым иллюстрируют литературные данные, приведенные в работах [4,113]. При объяснении данного эффекта возникает версия, что введение углеродных нанотрубок в эпоксидную смолу упрочняет материал до тех пор, пока углеродные нанотрубки не перекроют готовые к сшивке активные центры на молекулярных цепях, а излишки углеродных нанотрубок сверх критического содержания будут простым балластом. Зависимость прочности при сжатии ЭС и композитов с 0,15% УНТ приведено в таблице 16.

Таблица 16 – Зависимость прочности при сжатии ЭС и композитов с 0,15% УНТ

Образец	$\sigma_{сж}$, МПа
ЭС	172
УНТ-1 (исходные)	170
УНТ-2 (карбоксилированные)	181
УНТ-3 (карбоксильно-гидроксилированные)	194
УНТ-4 (амидированные)	210

Из представленных в таблице 16 данных следует, что максимальный прирост прочности (с 172 МПа до 210 МПа) получен для связующего с УНТ-4. Результаты механических испытаний ЭС и углепластика приведены на рисунке 35-37 и в таблицах 17-18. На рисунке 35 видно, что для кривой (а) исходного образца эпоксидной смолы наблюдаются три ранее описанные характерные зоны: упругая, пластическая, упруго-пластическая.



а – исходный образец ЭС; б – Образец ЭС с амидированными УНТ-4

Рисунок 35 – Кривая напряжение-деформация эпоксидной смолы с амидированными УНТ-4

Наибольшее отличие получено на ЭС модифицированной 0,15% УНТ-4 кривая (b). Кривые для образцов для остальных случаев находятся в промежутке. Результаты упруго-прочностных свойств образцов ЭС представлены в таблице 17 [119 с.182].

Таблица 17 – Упруго-прочностные свойства ЭС (скорость деформации 1 мм/мин)

Образец №	Содержание, %	ε, %	σ _т , МПа	Е _т , ГПа
1	2	3	4	5
ЭС	-	5,1	110	2,1
ЭС+УНТ-1 (исходные)	0,05	5,1	109	-
	0,1	5,1	109	-
	0,15	5,1	108	-

Продолжение таблицы 17

1	2	3	4	5
ЭС+УНТ-2 (карбоксилированные)	0,05	5,0	110	2,2
	0,1	5,1	112	2,2
	0,15	5,1	112	2,2
ЭС+УНТ-3 (карбоксильно- гидроксилированные)	0,05	5,0	111	2,2
	0,1	5,0	111	2,2
	0,15	5,0	112	2,4
ЭС+УНТ-4 (амидированные)	0,05	5,0	110	2,2
	0,1	5,0	111	2,2
	0,15	5,0	112	2,4

На основании данных рисунка 35 и таблицы 17, можно сделать следующие заключения: 1) зона упругой деформации I практически не затронута влиянием УНТ, эта зона обратимой деформации, которая характеризуется параметрами $\sigma_T=111$ МПа, $\varepsilon=5,1\%$, $E_T=1,84$ ГПа; 2) влияние УНТ в зоне II заключается в сокращении зоны пластической деформации, при этом кривая зоны III сдвигается влево. Наклон обеих кривых №1 и №14 практически сохраняется [118 с.58].

Выводы по разделу 3

Изучено влияние исходных, а также модифицированных (карбоксилированных, карбоксильно-гидроксилированных, амидированных) УНТ на процесс отверждения ЭС. Вязкость эпоксидного компаунда с повышением температуры от 25°C до 70°C закономерно падает с 1,7 Па·с до 0,05 Па·с. При комнатной температуре введение УНТ в ЭС увеличивает вязкость на 4-55%, при 50°C увеличивает на 5-52%, при 70°C – на 6%. Наиболее выраженное влияние на вязкость ЭС получено для амидированных УНТ. Обнаружен эффект увеличения времени гелеобразования с введением УНТ в ЭС, что важно для технологий. Так, при 150°C время гелеобразования ЭС составляет 6,3 минуты. При добавлении 0,15% исходных УНТ в ЭС увеличивается время гелеобразования на 79%, карбоксилированных УНТ на 106%, карбоксильно-гидроксилированных УНТ на 84%, амидированных УНТ на 98%.

Изучен процесс гелеобразования в течение первых трех минут. Динамический модуль упругости геля ЭС во всех случаях экспоненциально растет во времени. Модуль потерь энергии геля ЭС монотонно растет по

времени от 0 до 0,05 МПа, для случаев введения УНТ в ЭС модуль потерь возрастает в течение первых 1-2 минуты от начала времени гелеобразования до величин 0,14-0,38 МПа (в зависимости от модификации УНТ), далее резко падает. Это означает, что УНТ после времени гелеобразования существенно ускоряют процесс отверждения ЭС.

При малых скоростях деформации на сжатие до 20 мм/мин в ЭС имеет три зоны напряженно-деформированного состояния: упругая, пластическая, упруго-пластическая. Образцы ЭС деформируются не разрушаясь. Модификация ЭС функционализированными УНТ практически не влияет на упругую зону, но упрочняет пластическую и упруго-пластическую зоны. При скоростях деформации ≥ 20 мм/мин образцы разрушаются как хрупкое тело в конце упругой зоны. Во всех случаях упругая зона ЭС остается устойчиво постоянной, ее конец характеризуется параметрами: $\sigma_T = 111$ МПа, $\epsilon_T = 5\%$, $E = 2,2$ ГПа.

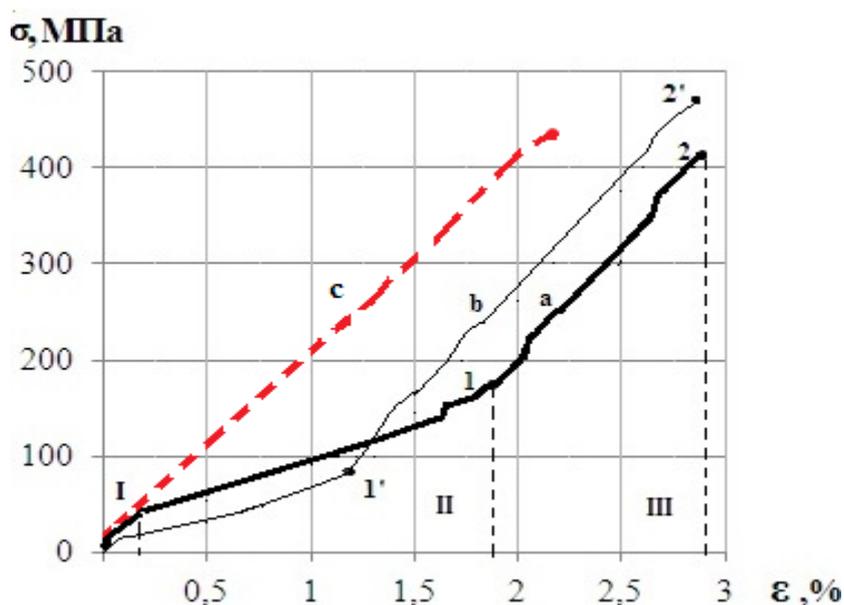
Введение в ЭС первичных УНТ не дали упрочнения, модифицированные увеличивают прочность на 5-22%. Наибольший упрочняющий эффект получен для амидированных УНТ. По комплексу положительных свойств, увеличение времени гелеобразования и прочности отвержденной ЭС, амидированные УНТ показали лучшие результаты.

В результате выполненных работ, определены оптимальные условия по отверждению и упрочнению ЭС углеродными нанотрубками. В разделе 4 представлены сравнительные результаты по влиянию модифицированных углеродных наночастиц на механические характеристики углепластика.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕПЛАСТИКА

4.1 Влияние скорости деформации на прочность углепластика

На рисунке 36 приведены экспериментальные кривые напряженно-деформированного состояния образцов углепластика базового и модифицированного 0,15% УНТ-4 при разных скоростях деформации [119 с.182-184]. В таблице 18 приведенные экспериментальные данные и результаты расчета прочностных и упругих характеристик образцов углепластика в зависимости от УНТ и скорости деформации.



скорость деформации 1 мм/мин: а – базовый; б – базовый+0,15% амидированные УНТ-4; скорость деформации 20 мм/мин: с – базовый

Рисунок 36 – Кривая напряжение-деформация углепластика

На кривой углепластика без добавок УНТ (а) четко видны три зоны, эти зоны не повторяют зоны деформации ЭС, однако, являются их отражением. Зона I углепластика слабо выражена, наклон в зоне II меньше, чем в зоне III, что говорит о том, что в зоне II имеет место пластическая составляющая, но она не в такой мере выражена как в случае ЭС. Зону I можно назвать упругой деформацией, зону II - упруго-пластической, зону III – псевдоупругой.

Наибольшее отличие между кривыми напряженно-деформированного состояния образцов базового и модифицированного 0,15% УНТ-4, для остальных образцов углепластика с различным содержанием УНТ-1-4 носят промежуточный характер. Кривая деформации углепластика с УНТ-4 на рисунке 36 б отличается от кривой углепластика без добавок УНТ (рисунок 36

а) тем, что сокращена упруго-пластическая зона II, путем перемещения зоны III влево. В отношении упругих свойств углепластика, характеризующихся модулем упругости E , строго говоря, применимо только к зоне III. Одновременно с E целесообразно ввести так называемый эффективный модуль упругости $E_{эф}$, как среднее для всего процесса деформации углепластика.

Рассмотрим влияние скорости деформации углепластика на предел прочности, представленный на рисунке 37.

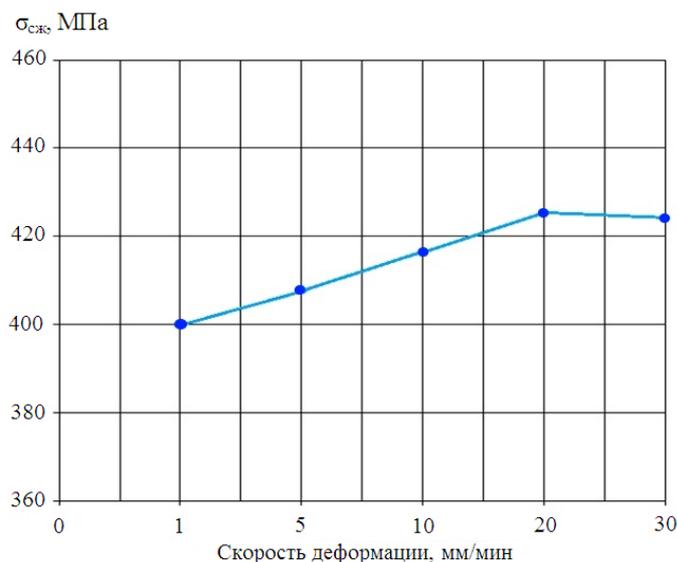


Рисунок 37 – Зависимость прочности углепластика от скорости деформации

Из вышеприведенного рисунка 36 видно, что кривая деформации углепластика при 20 мм/мин (рисунок 36 с) отличается от кривой деформации 1 мм/мин тем, что она состоит только из одной зоны псевдоупругой деформации и характеризуется величиной $E_{эф}$. Данный эффект согласуется с однозонной деформацией ЭС при скорости деформации 20 мм/мин. Модуль эффективности псевдоупругой деформации зоны III $E_{эф}$ составляет 20,6 ГПа при скорости 1 мм/мин, при скорости 20 мм/мин – $E_{эф}=E=19,3$ ГПа.

Из рисунка 37 следует, что увеличение скорости деформации 20 мм/мин приводит к увеличению $\sigma_{п}$ на 7 % с 401 МПа (1 мм/мин) до 425 МПа (20 мм/мин), с дальнейшим увеличением скорости деформации достигнутая величина $\sigma_{п}$ имеет тенденцию сохранения [119 с.182].

4.2 Влияние модифицированных углеродных наночастиц на прочностные характеристики углепластика

На рисунке 38 приведены типичные кривые напряжение-деформация углепластика [119 с.142, 143; 120].

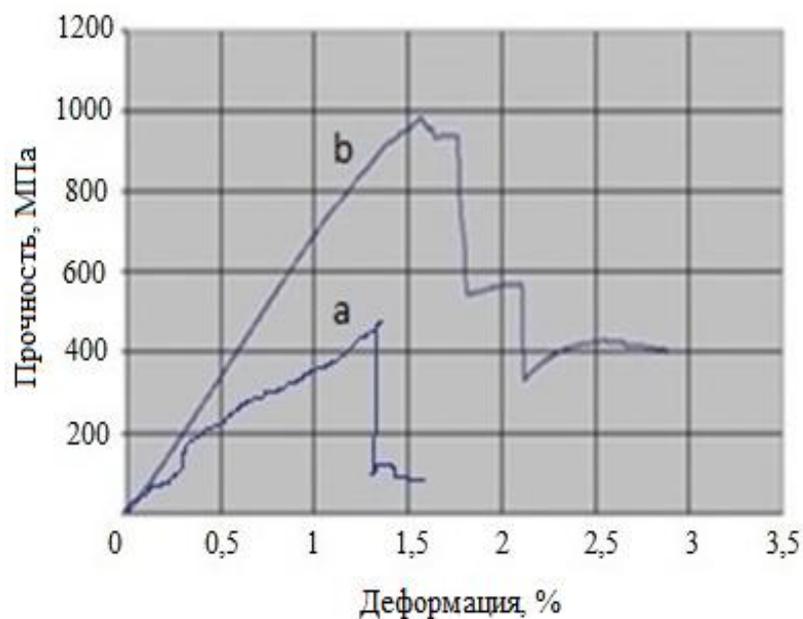
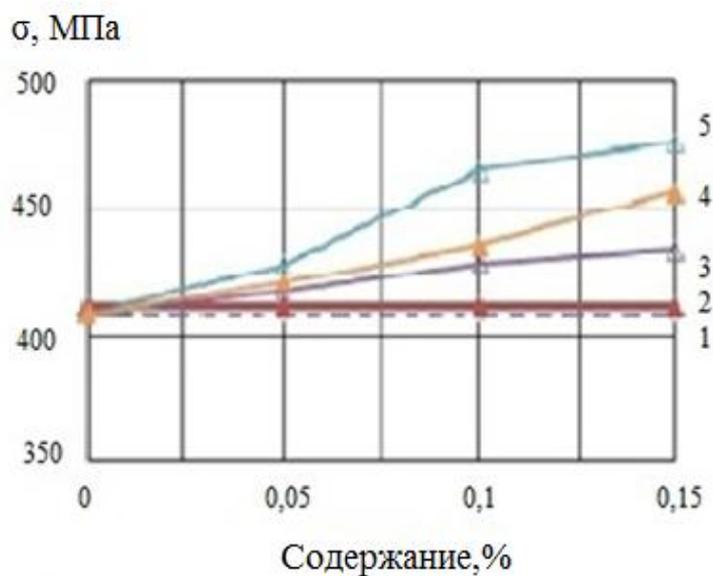


Рисунок 38 – Типичные зависимости напряжение-деформация углепластика при сжатии (а) и изгибе (б) при одноосном сжатии

Из рисунка 38 видно, ход кривых напряженно-деформированного состояния углепластика при сжатии и изгибе качественно похожи, при этом, упругая деформация идет вплоть до разрушения образцов.

На рисунках 39 и 40 представлены зависимости прочности углепластика от содержания углеродных нанотрубок.

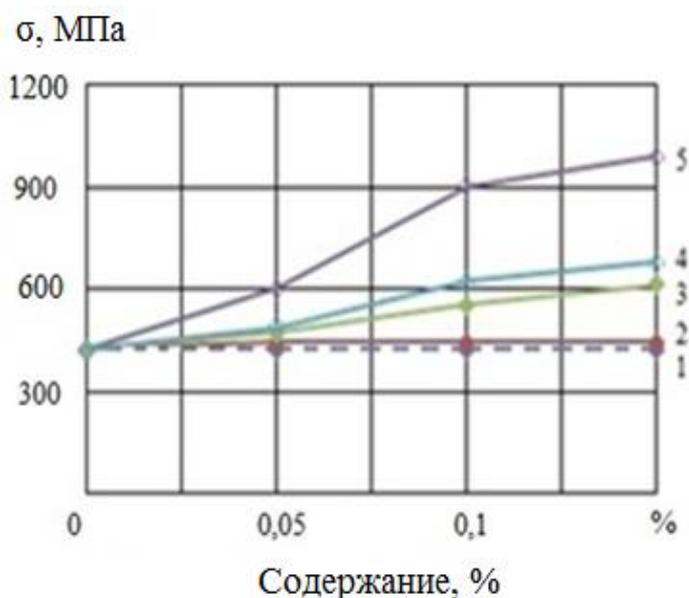


1 – базовый, 2 – первичные УНТ-1, 3 – карбоксилированные УНТ-2, 4 – карбоксильно-гидроксилированные УНТ-3, 5 – амидированные УНТ-4

Рисунок 39 – Зависимость предела прочности при сжатии углепластика от содержания УНТ

Из рисунка 39 видно, что УНТ-1 практически не оказывают влияния на прочность при сжатии, в то время как с увеличением количества ввода функционализированных УНТ-2, УНТ-3 и УНТ-4 достигается постепенное повышение прочности. В случае УНТ-2 и УНТ-3 максимальное упрочнение на сжатие составило 6% и 12 % соответственно, наибольшее значение предела прочности получено 17% при введении УНТ-4.

Результаты по влиянию углеродных нанотрубок на прочность на изгиб углепластика оказались выше по сравнению с данными на сжатие согласно рисунку 40.

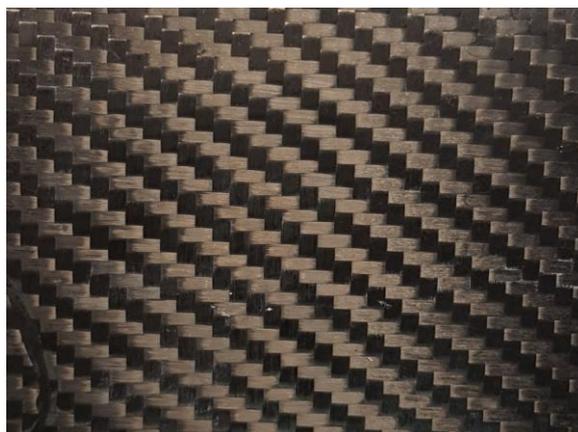


1 – базовый, 2 – первичные УНТ-1, 3 – карбоксилированные УНТ-2, 4 – карбоксильно-гидроксилированные УНТ-3, 5 – амидированные УНТ-4

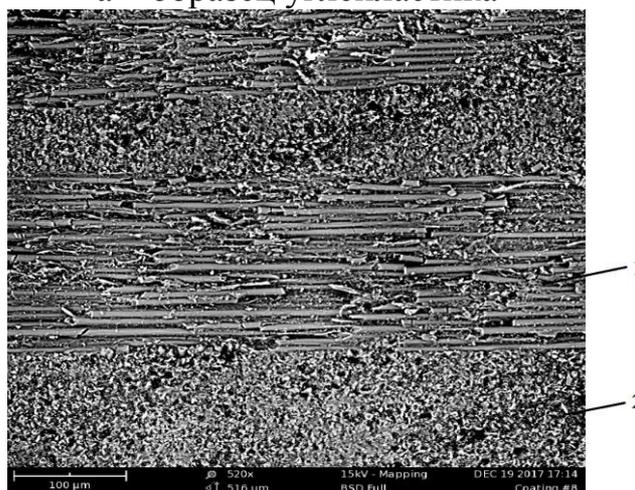
Рисунок 40 – Зависимость предела прочности на изгиб углепластика от содержания УНТ

Степень влияния возрастает с содержанием УНТ-2, УНТ-3, УНТ-4. Упрочнение для карбоксилированных УНТ-2 и карбоксильно-гидроксилированных УНТ-3 составило 44% и 59%, при этом максимальная прочность 132% получена в случае амидированных УНТ-4 при 0,15% [108 с. 142].

Общий вид полученных пластин приведен на рисунке 41а, микроструктура в поперечном сечении на рисунке 41 б. На рисунке 41 б видны продольные и поперечные слои нитей углеродной ткани, а также тонкие слои эпоксидной смолы склеивающие нити. Микроструктура поверхности разрушения углепластика при сжатии показана на рисунке 42.



а – образец углепластика



б – снимок участка боковой поверхности углепластика (х520)
1 – продольные углеродные волокна; 2 – поперечные углеродные волокна

Рисунок 41 – Образец углепластика и его микроструктура

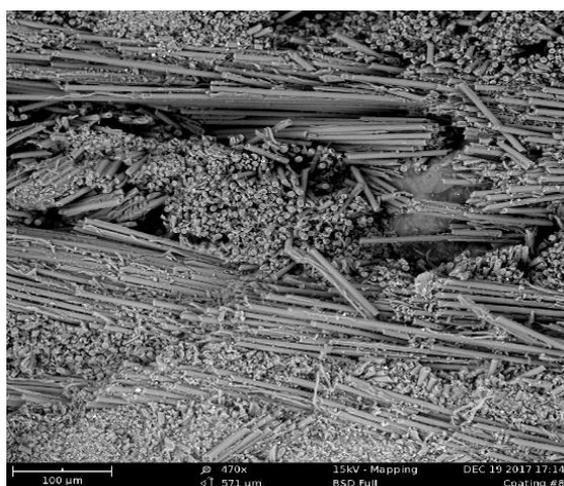


Рисунок 42 – Микроструктура поверхности разрушения углепластика при сжатии

Можно предположить, что механизм упрочнения углепластика функционализированными углеродными нанотрубками заключается в увеличении адгезии углепластиковой матрицы к углеродному волокну посредством влияния привитых к углеродным нанотрубкам функциональных групп. Функциональные группы позволяют обеспечить сшивку УНТ с углеродным волокном.

Результаты упруго-прочностных свойств образцов базового углепластика с содержанием УНТ-1-4 приведены в таблице 18 [119 с.182].

Таблица 18 – Упруго-прочностные свойства углепластика (скорость деформации 1 мм/мин)

Образец №	Содержание, %	$\epsilon_1, \%$	$\sigma_1, \text{МПа}$	$E_1, \text{ГПа}$	$\epsilon_{п}, \%$	$\sigma_{п}, \text{МПа}$	$E_{п}, \text{ГПа}$	$E_{эф}, \text{ГПа}$
Углепластик (УГП)	-	1,8	183	10,3	2,9	410	14,1	20,6
УГП+ УНТ-1 (первичные)	0,05	-	180	-	-	410	-	-
	0,1	-	181	-	-	409	-	-
	0,15	-	181	-	-	409	-	-
УГП+ УНТ-2 (карбоксил.)	0,05	1,2	144	12,0	2,6	417	16,0	19,5
	0,1	1,2	144	12,0	2,6	421	16,1	19,7
УГП+ УНТ-2 (карбоксил.)	0,15	1,2	145	12,1	2,6	426	16,3	20,4
УГП+УНТ-3 (карбоксил.-гидроксил.)	0,05	1,2	144	12,0	2,6	420	16,2	19,7
	0,1	1,2	144	12,0	2,6	429	16,5	20,3
	0,15	1,2	144	12,0	2,7	455	16,8	19,4
УГП+УНТ-4 (амидиров.)	0,15	1,2	144	12,0	2,7	455	16,8	19,4
	0,05	1,2	144	12,0	2,6	425	16,3	20,0
	0,1	1,2	145	12,1	2,8	466	16,6	20,1

Из представленных данных в таблице 18 видно, как и в случае с ЭС, первичные УНТ-1 не оказывают влияния на прочность сжатия углепластика. Эффективность влияния УНТ в качестве упрочняющего модификатора располагаются в возрастающем в ряд УНТ-2, УНТ-3, УНТ-4. Введение модифицированных УНТ дают упрочнение с 6% до 17%, увеличение

модуля упругости E с 13% до 20%, модуль эффективности практически сохраняется – 19,8 ГПа. Наибольший упрочняющий эффект применения УНТ получен на образце углепластика, содержащем 0,15% амидированных УНТ-4 [108 с.142].

Выводы по разделу 4

Первичные УНТ-1 не оказывают влияния на прочность углепластика. При введении в углепластик 0,15% функционализированных углеродных нанотрубок возрастание прочности составило:

- а) на сжатие - УНТ-2 - 6%, УНТ-3 - 12%, УНТ-4 – 17%;
- б) на изгиб – УНТ-2 – 44%, УНТ-3 – 59%, УНТ-4 – 132%.

Таким образом, эффективность упрочнения углепластика модифицированными УНТ располагается в порядке возрастания – карбоксилированные, гидроксильно-карбоксилированные, амидированные. Эффект упрочнения углепластика на изгиб оказался в 3-7,6 раза больше, чем на сжатие.

При скоростях деформации углепластика до 20 мм/мин на кривых напряжение-деформация наблюдаются зоны упругой (слабовыражена), упруго-пластической и псевдоупругой деформации, которые являются отражением зон деформации ЭС. При скоростях деформации ≥ 20 мм/мин три зоны объединяются в однозонную псевдоупругой деформации с параметрами: $\sigma = 425$ МПа, $\epsilon_r = 2,3\%$, $E = 19,3$ ГПа. Наибольший эффект упрочнения углепластика наблюдается в образцах, в состав которых введены амидированные УНТ-4. При их содержании 0,15% прочность возросла на 17%. Эффект упрочнения углепластика с увеличением скорости деформации можно связать с постепенным уменьшением пластической составляющей деформации.

Установлено, что критическая скорость деформации углепластика 20 мм/мин совпала с критической скоростью деформации эпоксидной смолы. Очевидно, это совпадение не случайное, этот эффект требует в дальнейшем объяснения.

При использовании эпоксидной смолы и углепластика в качестве конструкционных материалов желательно их нагружать в пределах упругих зон, если нагрузки выходят за пределы упругой зоны, то появляются необратимые пластические деформации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткие выводы по результатам диссертационных исследований

В данной диссертационной работе проведен анализ УНЧ, применяемых при упрочнении углепластика. Исследованы методы модификации эпоксидной смолы «Этал Инжект-Т» углеродными нанотрубками «Таунит-М». Разработаны эффективные методы введения модификаторов в эпоксидную смолу и методы их дисперсии. Определены закономерности влияния скорости деформации на прочность при сжатии ЭС и углепластика, а также установлены зависимости напряженно-деформированного состояния ЭС и углепластика от модифицированного УНЧ. Разработана отечественная базовая конкурентоспособная технология производства высокопрочных углепластиковых образцов.

Получены следующие наиболее важные результаты, отражающие научную новизну и практическую значимость:

1. Исследовано влияние исходных и модифицированных (карбоксилированных, карбоксильно-гидроксилированных, амидированных) углеродных нанотрубок на процесс отверждения эпоксидной смолы «Этал Инжект-Т». Вязкость ЭС с повышением температуры от 25°C до 70°C закономерно падает с 1,7 Па·с до 0,05 Па·с. При комнатной температуре введение УНТ в эпоксидную смолу увеличивает вязкость на 4-55%, при 50°C увеличивает на 5-52%, при 70°C – на 6%. Наиболее выраженное влияние на вязкость ЭС получено для образцов амидированных УНТ-4. Обнаружен эффект увеличения времени гелеобразования с введением УНТ в ЭС, что важно для технологий. Так, при 150°C время гелеобразования ЭС составляет 6,3 минуты. При добавлении 0,15% исходных УНТ-1 в ЭС увеличивается время гелеобразования на 79%, карбоксилированных УНТ-2 на 106%, карбоксильно-гидроксилированных УНТ-3 на 84%, амидированных УНТ-4 на 98%.

2. Исследован процесс гелеобразования ЭС «Этал Инжект-Т» в течение первых трех минут. Динамический модуль упругости геля ЭС во всех случаях экспоненциально растет во времени. Модуль потерь энергии геля ЭС монотонно растет по времени от 0 до 0,05 МПа, в зависимости от модификации ЭС УНТ модуль потерь возрастает в течение первых 1-2 минуты от начала времени гелеобразования до величин 0,14-0,38 МПа, далее резко падает. Это означает, что УНТ после времени гелеобразования существенно ускоряют процесс отверждения ЭС.

3. Установлено, что введение в ЭС «Этал Инжект-Т» первичных УНТ-1 не приводит к ее упрочнению. Введение модифицированных УНТ в количестве от 0,05 до 0,15% увеличивает прочность на 5-22% со 172 МПа до 210 МПа. Наибольший упрочняющий эффект получен для амидированных УНТ-4. По комплексу положительных свойств, увеличение времени гелеобразования и прочности отвержденной ЭС, амидированные УНТ показали лучшие результаты.

4. На кривых напряжение-деформация, полученных при испытании на сжатие полимеризованных образцов ЭС со скоростью < 20 мм/мин, имеется три стадии деформирования: упругая, пластическая, упруго-пластическая. Модификация ЭС функционализированными УНТ практически не влияет на упругую стадию деформации, но способствует повышению напряжений на стадиях пластической и упруго-пластической деформации. При скоростях деформации ≥ 20 мм/мин наблюдается только одна стадия квазиупругой деформации с последующим хрупким разрушением образца. Во всех случаях упругая зона эпоксидной смолы остается устойчиво постоянной, ее конец характеризуется параметрами: $\sigma_r = 111$ МПа, $\varepsilon_r = 5\%$, $E = 2,2$ ГПа.

5. Впервые получены сравнительные результаты о влиянии модифицированных УНТ на механические свойства углепластика. Обнаружено, что первичные УНТ-1 не оказывают влияния на прочность углепластика. При введении 0,15% функционализированных УНТ в эпоксидную смолу при получении углепластика приводит к увеличению его прочности: а) на сжатие - УНТ-2 - 6%, УНТ-3 - 12%, УНТ-4 - 17%, б) на изгиб - УНТ-2 - 44%, УНТ-3 - 59%, УНТ-4 - 132%. Эффект упрочнения углепластика на изгиб оказался в 3-7,6 раза больше, чем на сжатие.

6. При скоростях деформаций углепластика до 20 мм/мин на кривых деформация-напряжение наблюдаются зоны упругой, упруго-пластической и псевдоупругой деформации. При скоростях деформации ≥ 20 мм/мин три зоны объединяются в одну зону псевдоупругой деформации с параметрами: $\sigma = 425$ МПа, $\varepsilon_r = 2,3\%$, $E = 19,3$ ГПа. Наибольший эффект упрочнения углепластика (на 17%) наблюдается в случае введения в их состав амидированных УНТ-4. В диапазоне скорости деформации от 20-30 мм/мин прочность таких углепластиков практически постоянна. Установлено, что критическая скорость деформации углепластика 20 мм/мин совпала с критической скоростью деформации ЭС. При использовании ЭС и углепластика в качестве конструкционных материалов желательно их нагружать в пределах упругих зон, если нагрузки выходят за пределы упругой зоны, то появляются необратимые пластические деформации.

Оценка полноты решений поставленных задач

В результате диссертационной работы выполнены все поставленные задачи:

- аналитический обзор по проблеме влиянию УНЧ на прочность ЭС и углепластика. Произведен выбор наиболее перспективных углеродных наночастиц для задач упрочнения ЭС и углепластика. Выполнена экспериментальная апробация метода функционализации для УНЧ;

- экспериментально выявлено влияние углеродных наночастиц разной модификации на вязкость и процесс отверждения ЭС;

- исследовано влияние скорости деформации на прочность ЭС;

- определена зависимость напряженно-деформированного состояния ЭС от модифицированного УНЧ;

- исследовано влияние скорости деформации на прочность углепластика. Определено влияние модифицированных УНЧ на прочностные характеристики углепластика.

Опубликованные по теме диссертации научные работы отражают основное содержание диссертационной работы и соответствуют предъявляемым к ним требованиям. Список опубликованных научных работ по теме диссертации представлен в Приложении А, на все работы имеются ссылки в тексте диссертации.

Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов

На основании выполненных исследований:

- на механические свойства получаемого углепластика влияет содержание и вид модифицированного УНТ, режим диспергирования и скорость деформации.

- высокопрочный углепластик, модифицированный амидированными УНТ в количестве 0,15% при скорости деформации 20 мм/мин является базовой технологией для создания отечественных изделий из углепластика аэрокосмического назначения.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения

Выполнен ориентировочный технико-экономический расчет эффективности получения высокопрочного углепластика модифицированного углеродными нанотрубками. Общая сумма затрат для изготовления углепластика размером 100x100 см составляет 150277 тг, при сравнении с аналогичными изделиями, в среднем, сумма дохода составляет 39383 тг. Таким образом, ориентировочная технико-экономическая оценка предлагаемой технологии получения углепластика, модифицированного УНЧ показала ее эффективность.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области

Проведенный сравнительный анализ и обзор литературы, а также опубликованные материалы подтверждают, что диссертационная работа в теоретическом и экспериментальном плане соответствует современному научно-техническому уровню. Разработанная технология получения высокопрочного углепластика, модифицированная УНТ выгодно отличается от множества существующих технологий, позволяющих получать образцы с высокими прочностными свойствами. Все полученные результаты имеют корреляцию с литературными сведениями, дополняют известные данные. Приведенные результаты достоверны и представляют научную ценность значимость в получении полимерных композиционных материалов в области материаловедения.

Научный уровень представленной диссертационной работы отражает комплексность данных исследований, что подтверждается Патентом на полезную модель. (Приложение Б).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Белова Н. А. Композитные материалы на основе углеродных волокон // Молодой ученый. – 2015. – №24.1. – С. 5-7.
- 2 Лизунов Д.А. Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксисодержащих олигомеров: дис. ... канд. хим. наук. 05.17.06 – М.: «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»,– 2014. – 241 с.
- 3 Николаева А.В. Получение и исследование водных суспензий графеновых частиц в присутствии поверхностно-активных веществ. Дис. ... канд.техн. наук 05.07.11 Москва: Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИграфит, 2015 – 140 с.
- 4 Хозин В.Г., Зыкова Е.С. Модифицирование эпоксидных связующих наночастицами для полимеркомпозиционной арматуры. // Вестник Казанского технологического университета – Казань, 2013 – Т.16 (18). – 178-181 с.
- 5 Вишняков Л.Р., Петропольский В.С., Морозова В.Н., Гайдукова С.М., Чеботарева Е.А.. Нанокompозиты на полимерной основе // Вестник Инженерной академии науки Украины.– 2013. – №3-4. – С.202-205.
- 6 Епифановский И.С., Пономарев А.Н., Донской А.А., Каширин С.В. Модификация свойств полимерных материалов малыми концентрациями фуллереноидов. ВИАМ/2005-204413.[Электронный ресурс] // <http://viam.ru/public/files/2005/2005-204413.pdf> (дата обращения 12.01.2016).
- 7 Молчанов Б. И., Гудимов М.М. Свойства углепластиков и области их применения. ВИАМ ,1997 – №3-4 – С.10
- 8 Савин С.П. Применение современных полимерных композиционных материалов в конструкции планера самолетов семейства МС021. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2012. – Т. 14, № 4(2) – С. 686-693
- 9 [Электронный ресурс] // <https://aboutspacejournal.net/pn-electron/>(дата обращения (Дата обращения 12.04.2018).
10. Белова Н. А. Композитные материалы на основе углеродных волокон // Молодой ученый. 2015. – №24.1. – С. 5-7.
11. Фитцер Э. Углеродные волокна и углекомпозиты // Мир, Москва – 1988.
- 12 Toray Carbon Fibers [Электронный ресурс]: коммерческая компания, Режим доступа: http://www.toray.com/products/prod_004.html
- 13 Армированные пластики (часть 1): структура и свойства. // Электронный ресурс. <https://plastinfo.ru/information/articles/301>
- 14 Подкопаев, С.А. Структура, свойства и технология получения углеродных волокон: сборник научных статей. – Челябинск: Челябинский государственный университет, 2006. – 217 с.

15 Перепелкин, К.Е. Химические волокна: развитие производства, методы получения, свойства, перспективы. – Санкт-Петербург: РИО СПГУТД, 2008. – 354 с.

16. Перепелкин, К.Е. Углеродные волокна со специфическими физическими и физико-химическими свойствами на основе гидратцеллюлозных и полиакрилонитрильных прекурсоров / К.Е. Перепелкин // Химические волокна. – 2002. – № 4. – С. 32–40.

17. Каданцева, А.И. Углеродные волокна: учебное пособие / А.И. Каданцева, В.А. Тверской. – М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2008. – 55 с.

18 Мелешко, А.И. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты / А.И. Мелешко, С.П. Половников. – М.: Сайнс-Пресс, 2007. – 192 с.

19 Авдеев, В.В. Подходы и методики при разработке технологии получения высокопрочных углеродных волокон на основе ПАН и определении их свойств / В.В. Авдеев. – М.: ИНУМиТ, 2010. – 28 с

20 Ней Зо Лин. Технологические и эксплуатационные свойства наномодифицированного полиэтилена. Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва – 2017

21 Бредихин П.А. Модификация базальтопластиков на основе полиэтилена // Молодой ученый. 2015. №24.1 (104.1). С. 7-8.

22 Урванов С. А. Модифицирование углеродного волокна углеродными наноструктурами. Дисс. ... канд.хим. наук: Троицк, Москва: Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов. – 2016 –142 с.

23 Роботизированные решения по обработке полимерных композитных материалов. [Электронный ресурс] // <http://promrob.com/napravleniya-deyatelnosti/innovatsionny-e-resheniya/robotizirovanny-e-resheniya-po-izgotovleniyu-pkm/> (Дата обращения 18.04.2018).

24 Копытин А.В. Модифицированные эпоксидные композиционные материалы пониженной пожарной опасности: дис. ... канд.техн.наук:05.23.05 – М.: НИУ МГСУ, 2017. –196 с.

25 Белецкий Е.Н., Петров В.М., Безпальчк С.Н. Учет физико-механических характеристик композиционных углепластиков, влияющих на процессы разрушения при реализации технологического процесса механической обработки и экстремальных условиях // Вестник Государственного университета морского и речного флота имени адмирала С.О.Макарова, - 2014. – Т.2. – С.66-72

26 Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г., Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология //Интеллект, Долгопрудный –2010. –352 с.

27 Yakushin V., Belkova L., Sevastyanova I., Deme L., Properties of Rigid Polyurethane Foams Filled with Chopped Glass Fibers //Material Science and Applied Chemistry. – 2012. –v.22. – pp. 1-5.

28 Буй Дык Мань. Разработка композиционных материалов на основе

эпоксиуретановых олигомеров с улучшенными эксплуатационными свойствами. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева. Москва – 2014

29 Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Аркадия пресс Лтд, Тель-Авив, 1995. 370 с.

30 Зайцев Ю. С., Кочергин Ю. С., Пактер М. К., Кучер Р. В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. Киев. Наукова думка, 1990. 198 с.

31 Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 230 с.

32 Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 416 с.

33 Яковлев А. Д., Здор В. Ф., Каплан В. И. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. М.: Химия, 1971. 256 с.

34 ГОСТ 10587-84. Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия // Электронный ресурс <https://chemi.by/katalog-tovarov/smoly-i-otverditeli/smoly-ed-k-kda-i-drugie/smola-ed-22.html>

35 Эпоксидная система SP 115 // Электронный ресурс https://carbon-info.ru/upload/iblock/83c/sp_115_konstruktsionnaya_uf_stoykaya_p19_1.pdf

36 Эпоксидная смола HT2 с отвердителем HT2 // Электронный ресурс <https://carbocarbo.ru/upload/iblock/684/Svyazuyushhee-HT2.pdf>

37 Эпоксидная смола EC 157 + Отвердитель W 152.1 HR// Электронный ресурс https://carbocarbo.ru/shop/epoxy_resin/epoksidnaya_smola_ec_157_769_gr_otverditel_w_152_1_hr_231_gr/

38 Инструкция производителя на смолу LR285 и отвердители LH 285, 286, 287 // Электронный ресурс <http://idronex.ru/manufacture-instructions-lr285-resin-hardeners-lh285-286-287>

39 Biresin CR122. Композитная смола // Электронный ресурс https://toolingandcomposites.bmptech.ru/assets/files/sa_biresin_cr122_ru.pdf

40 Araldite LY 5052 // Электронный ресурс https://samara.fr/pdf/FT/Araldite_FT_LY_5052_Aradur_5052_EN.pdf

41 ТУ 2257-Инжект-18826195-12. [Электронный ресурс] // URL:<http://www.epital.ru/infu/t.html>(Дата обращения 05.02.16)

42 А.М. Yermakhanova, М.В. Ismailov. Carbon nanoparticles influence on mechanical properties of epoxide resin and carbon composite // Review. Complex use of Mineral Resources, -Almaty, - 2016 – №4. – P. 63-73.

43 Красновский А.Н., Казаковская И.А., Кищук П.С. Исследование механических свойств композитной арматуры, армированной углеродными нанотрубками // Вестник МГТУ «Станкин», - 2017. – №2(41) – С. 45-51.

44 Милашус В. М. Исследование релаксационных свойств тканей: дис. ... докт. техн. наук. Каунас, 1974. 327 с.

45 Харинова Ю. Ю. Методика прогнозирования качества изготовления

стеклопластиковых оболочек методом намотки. Дис. ... канд. техн. наук: 05.13.01 – Ижевск: ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова» – 2017. – 191 с.

46 Нелюб В.А., Гращенков Д.В., Коган Д.И., Соколов И.А. Применение прямых методов формования при производстве крупногабаритных деталей из стеклопластиков // Химическая технология., 2012. – Т.13. №12. – С. 735 -739.

47 Коган Д.И., Душин М.И., Борщев А.В., Вешкин Е.А., Абрамов П.А., Макрушин К.В. Свойства конструкционных углепластиков пропиткой под вакуумом. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2012 – Т.14, № 4(2). – С.762-766.

48 Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексахин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами. ВИАМ 2009-205378 – С. 1-18

49 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature – 1991.–V. 354. – P.56-58

50 Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RF. C60 – buckminster fullerene // Nature – 1985 –V. 318. –P.162-163

51 Krätschmer W, Lamb LD, Fostiropoulos K, Huffman DR. Solid C60-a new form of carbon // Nature – 1990 – V. 347. – P.354-348

52 A.I. Shames, E.A.Katz, A.M.Panich, D.Mogilyanski, E.Mogilko, J.Grinblat, V.P.Belousov, I.M. Belousova, A.N.Ponomarev. Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles // Diamond and Related Materials – 2009 – V.18. – P. 505-510.

53 K.S.Novoselov, A. K. Geim, S.V.Morozov, D. Jiang, Y.Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. Electric field effect in automatically thin carbon films // Science – 2004 – V.306, № 5696.–P. 666-669

54 Ермаханова А.М., Исмаилов М.Б. Влияние углеродных наночастиц на механические свойства эпоксидной смолы. Труды международных сатпаевских чтений «Роль и место молодых ученых в реализации новой экономической политики Казахстана», т.2, , Алматы: КазННТУ – 2016, С. 582-587

55 Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Schulte K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites . A comparative study // Composites Science and Technology. – 2005 – V.65. – P.2300-2313

56 Jiang Zhu, Haiqing Peng, Fernando Rodriguez-Macias, John L. Margrave, Valery N. Khabashesku, Ashraf M. Imam, Karen Lozano, and Enrique V. Barrera. Reinforcing Epoxy Polymer Composites Through Covalent Integration of Functionalized Nanotubes // Advanced Functional Material – 2004. – V.14, №7. – P.643-648.

57 Ewelina Ciecierska, Anna Boczkowska, Krzysztof Yan Kurzydowski, Iosif Daniel Rosca, Suong Van Hoa. The effect of carbon nanotubes on epoxy matrix nanocomposites // Journal of Thermal Analyses and Calorimetry– 2013. – V.111, №2. – P.1019-1024

58 J.B. Bai, A. Allaoui. Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites – experimental investigation // Composites part A: Applied Science and Manufacturing – 2003. – V. 34, №8. – P. 689-694

59 D. V. Pikhurov, V.V. Zuev. The effect of fullerene S60 on the mechanical and dielectrical behavior of epoxy resins at low loading // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics –2013.– V. 4, №6. –P. 834-843

60 Zhenyu Jiang ,Hui Zhang , Zhong Zhang, Hideki Murayama , Keiji Okamoto. Improved bonding between PAN-based carbon fibers and fullerene-modified epoxy matrix // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing – 2008. – V.39, №11.–P.1762-1767 (in Eng.).

61 Юдович В.М. Физико-химические свойства и структурные особенности композитных материалов на основе эпоксидной смолы модифицированного углеродными тороидальными наночастицами: автореф. ... канд.хим.наук: 02.00.04. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский Государственный Университет, 2011. – 19 с.

62 Пономарев А. Н., Низина Т. А., Кисляков П. А., Козеев А. А. Результаты исследования эпоксидных композиций, модифицированных растворимыми аддуктами нанокластеров углерода. [Электрон. ресурс]. – URL: <http://rusnor.org/upload/My/nauka/resmod.doc>

63 Ming-Yuan, Shen,Tung-Yu Chang,Tsung-Han Hsieh,Yi-Luen Li,Chin-Lung Chiang, Hsiharng Yang,and Ming-Chuen Yip. Mechanical Properties and Tensile Fatigue of Graphene Nanoplatelets Reinforced Polymer Nanocomposites // Journal of Nanomaterials– 2013. – V. 2013, № 9 – P.1-9

64 Тимеркаев Б.А, Галеев И.Г., Гисматуллин Н.К., Зиганшин Д.И. Плазмохимические нанотехнологиии производства фуллеренов для авиационной промышленности // Материалы IV Международного Казанского инновационного нанотехнологического форума, 2012. – С.495

65 Jiang Zhu, HaiqingPeng, Fernando Rodriguez-Macias, John L. Margrave, Valery N. Khabashesku, Ashraf M. Imam, Karen Lozano, and Enrique V. Barrera. Reinforcing Epoxy Polymer Composites Through Covalent Integration of Functionalized Nanotubes // Advanced Functional Materials– 2014. – V.14. №. 7. – P.643-648.

66 Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Schulte K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study // Composites Science and Technology – 2005. – V. 65, №15-16. – P. 2300-2313.

67 ShirenWang, Richard Liang,Ben Wang,Chuck Zhang. Effective amino-functionalization of carbon nanotubes for reinforcing epoxy polymer composites // Polymer Composite s– 2008. – V.30, №8. – P.1050-1057.

68 Stefanie A.Sydlik, Jae-Hwang Lee, Joseph J. Walish, Edwin L. Thomas, Timothy M. Swaquer. Epoxy functionalized multi-walled carbon nanotubes for improved adhesives // Carbon – 2013. – V.59 – P.109-120.

69 P SubbaRao, K Renji, MR Bhat, D Roy Mahapatra and G NarayanaNaik. Mechanical properties of CNT-Bisphenol E cyanate ester-based CFRP nanocomposite developed through VARTM process // Journal of reinforced plastics and composites. – 2015. – V.34.Is.12. – P.1000-1014.

70 Dongsheng Mao, Zvi Yaniv, Richard Fink, Lauren Johnson. Carbon Nanotube-reinforced Epoxy Nanocomposites for Mechanical Property Improvement // Nanotech. – 2009. – V.3 – P.461-464

71 Jaemin Cha, Sunghwan Jin, Jae Hun Shim, Chong Soo Park, Ho Jin Ryu, Soon Hyung Hong. Functionalization of carbon nanotubes for fabrication of CNT/epoxy nanocomposites // Materials and Design– 2016. – V.95. – P.1-8.

72 Tomohiro Yokozeki, Yutaka Iwahori, Shin Ishiwata, Kiyoshi Enomoto. Mechanical properties of CFRP laminates manufactured from unidirectional prepregs using CSCNT-dispersed epoxy // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing– 2007. – V.38, №10. – P.2121-2130.

73 [Электрон. ресурс]. – URL: <http://ocsial.com/ru/application/nanocomposites/> (дата обращения 12.01.2016).

74 Крючков В.А. Крючков М.В., Выморков Н.В., Портнова Я.М., Пляснуква Л.А., Бушанский С.Н. Наномодифицирование углепластиков гранулированными многослойными углеродными нанотрубками // Композиты и наноструктуры.– 2015. – Т.7, № 3. – С.183-190.

62 Elisa Borowski, Eslam Soliman, Usama F. Kandil, Mahmoud RedaTaha. Interlaminar fracture toughness of CFRP laminates incorporating multi-walled carbon nanotubes // Polymers. – 2015. – V.7. – P.1020-1045.

76 Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Раскутин А.Е., Гуняева А.Г. Конструкционные полимерные угленаноккомпозиты – новое направление материаловедения. // ВИАМ. – 2011. – 205794 – С. 4-14.

77 Рябов С.А. Исследование влияния времени функционализации углеродных нанотрубок на физико-механические свойства полимерных композитов на их основе/ С.А.Рябов, Е.А. Захарычев, Ю.Д. Семчиков//Вестник Нижегородского университета имени Н.И.Лобачевского. – 2013 – №2 – С.71-74

78 Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. – М.: Спектр, 2013. – 152 с.

79 Suri, A. The Superiority of air Oxidation Over Liquid-phase Oxidative Treatment in the Purification of Carbon Nanotubes // Carbon. – 2011. – V. 49. – P. 3031 – 3038.

80 Pittman C. U., JR Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine, Carbon Vol. 35, No. 3, 1997.

81 Pittman c. U., JR Reactivities of amine functions grafted to carbon fiber surfaces by tetraethylenepentamine. Designinginterfacialbonding, CarbonVol. 35, No. 7, 1997.

82 Sandler J., Shaffer MSP, Prasse T., Bauhofer W., Schulte K., Windle AH. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties // *Polymer*. – 1999. – V.40.№21. – P.5967-5971.

83 Cooper C.A., Young R.J., Halsall M. Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of Raman spectroscopy // *Composites part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2001. – V.32. – P.401-411.

84 Lau K.T., Shi S.Q., Zhou L.M., Cheng H.M. Micro-hardness and flexural properties of randomly-oriented carbon nanotube composites // *Journal of Composite Materials*. – 2003. – V.37, №3. – P.365-76.

85 Park J.M., Kim D.S., Lee J.R., Kim TW. Nondestructive damage sensitivity and reinforcing effect of carbon nanotube/epoxy composites using electromechanical technique // *Material Science and Engineering: C*. – 2003. – V.23.№6-8. – P.971-975.

86 Zhuang G.S., Sui G.X., Sun Z.S., Yang R. Pseudo-reinforcement effect of multiwalled carbon nanotubes in epoxy matrix composites // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – V.102. – P. 3664-72.

87 Gong X., Liu J., Baskaran S., Voise R.D., Young J.S. Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/ polymer composites // *Chemical Materials*. – 2000. – V.12.Is.4 – P. 1049-52.

88 Cui S, Canet R, Derre A, Couzi M, Delhaes P. Characterization of multiwall carbon nanotubes and influence of surfactant in the nanocomposite processing // *Carbon*. – 2003. – V. 41. Is.4. – P.797-809.

89 Fidelus JD, Wiesel E, Gojny FH, Schulte K, Wagner HD. Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites // *Composites part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2005. – V.36. №11. – P. 1555-61.

90 Акатенков Р.В., Алексашин В.М., Аношкин И.В. и др. Влияние малых количеств функционализированных нанотрубок на физико-механические свойства и структуру эпоксидных композитов // *Деформация и разрушение материалов*. – 2011. – № 11. – С.16.

91 Мараховский П.С., Кондрашов С.В., Акатенков Р.В., Алексашин В.М., Аношкин И.В., Мансурова И.А.. О модификации теплостойких эпоксидных связующих углеродными нанотрубками // *Вестник Московского государственного технического университета им.Н.Э.Баумана*. – 2015. – № 2. – С.118-127.

92 Zhu J., Kim J.D., Peng H, Margrave J.L., Khabashesku V.N., Barrera E.V. Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization // *NanoLetters*. – 2003. – V.3.№8. – P. 1107-13.

93 Ткачев А.Г., Харитонов А.П., Симбирцева Г.В., Харитонова Л.Н., Блохин А.Н., Дьячкова Т.П. и др. Упрочнение эпоксидных материалов

фторированными углеродными нанотрубками // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – №2 – С.167-168.

94 2012114992/05.Способ диспергирования наночастиц в эпоксидной смоле./Вермель В. Д., Доценко А. М., Титов С. А, Аниховская Л. И., Кладова Л. С., Ткачев А. Г., Слепов С. К, Мележик А. В. Оpubл.10.12.2013, Бюл. №34 – 2 с.

95 2012148431/05. Способ получения наномодифицированного связующего / Нелюб В. А., Буянов И. А., Бородулин А. С.,Чуднов И. В.,Александров И. А., Муранов А. Н., Полежаев А. В., Бессонов И. В., Кузнецова М. Н. Оpubл.20.07.2014,Бюл. №20 – 6 с.

96 Sigratex KDK 8043/120. [Электронный ресурс] // URL: <http://www.vitrofiber.com/data/archivo/SIGRATEx%20KDK%208043e.pdf>(Дата обращения 17.03.16)

97 Дьячкова Т.П. Физико-химические основы функционализации и модифицирования углеродных наноматериалов: дис. ... док. хим. наук: 02.00.04. –М.: «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», 2016. – 412 с.

98 Никулин С.М. , Ташкинов А.А., Шавшуков В.Е., Рожков В.Е., Чесноков В.В., Паукштис Е.А. Разработка метода введения многослойных углеродных нанотрубок в эпоксидные полимеры для повышения прочности материала. // Композиты и наноструктуры – М: АО «Композитбук»– 2014. – Т. 7. №1 (25) – С.34-40.

99 Темиргалиева Т.С., Нажипкызы М., Нургаин А., Рахметуллин А., Динистановна Б., Мансуров З.А. Синтез многостенных углеродных нанотрубок методом CVD и их функционализация. // Новости Национальной Академии Наук Республики Казахстан. – 2017. – Т. 2. 422. – С.44-50

100 Дьячкова Т.П., Дружинина В.Н. Газофазное амидирование углеродных нанотрубок. Научный обзор. Техническая наука. – Тамбов, - 2015 – №1 – С. 172-182

101 Celina-Maria Damian, Andreea Mădălina Pandeale, Horia Iovu. Ethylenediamine functionalization effect on the thermo-mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced with multiwall carbon nanotubes // U.P.B. Sci. Bull., Series B, 2010 – V. 72, № 3. – P.163-174

102 Luqi Liu, H. Daniel Wagner. Rubbery and glassy epoxy resins reinforced with carbon nanotubes //Composites Science and Technology – 2005. – V.65 – P.1861–1868

103 Разработать отечественную технологию производства высокопрочных углепластиков и изделий из них с граничными характеристиками Отчет о НИР// АО «НЦКИТ»: рук. Исмаилов М.Б. – Алматы, .2016. – 92 с. Инв. № 0216РК00218

104 Новиковский Е.А.. Модификация эпоксидных композиций углеродными ультрадисперсными частицами термического и детонационного синтеза: диссертация ... кандидата Технические наук: 05.17.06 /ФГБОУ ВПО

Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова, 2017, С.123

105 Ермаханова А.М., Исмаилов М.Б. Влияние углеродных нанотрубок на процесс отверждения и прочность эпоксидной смолы // Комплексное использование минерального сырья. – Алматы, - 2018 – №4. – С.105-115

106 Динамический механический анализ. [Электрон.ресурс] – URL: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkty-reshenija/dinamicheskii-mekhanicheskii-termicheskii-analiz/dma-242-e-artemis/> (дата обращения: 15.03.2018)

107 Adhesive application guide. [Электрон.ресурс] – URL: http://www.epotek.com/site/files/brochures/pdfs/adhesive_application_guide.pdf (дата обращения 15.03.2018)

108 А. М. Yermakhanova, М.В. Ismailov. Characterization of the epoxy resin and carbon fiber reinforced plastic stress-strain state by modified carbon nanotubes //, The Institute of Combustion Problems: Eurasian Chemico-Technological Journal – Almaty, 2018 – V.2, №2 – P.137-145

109 ГОСТ 22349-77 – 1981. Смолы отверждающиеся литьевые. Изготовление образцов для испытаний – Введ. 01-01-78. – Москва : Изд-во стандартов, 1981. – 7 с.

110 ASTM D 6641 / D 6641 M – 09. ASTM International – Standard Test Method for Determining the Compressive Properties of Polymer Matrix Composites Laminates Using a Combined Loading Compression (CLC) Test Fixture.

111 ГОСТ 4648 – 2014. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб:.. – Введ. 01-01-2014. – Москва : Стандартинформ, 2014. – 19 с.

112 Химия эпоксидной смолы. [Электрон.ресурс] – URL: <http://epoxy-it.com/ss/epoxy-chemistry/> (дата обращения: 15.03.2018)

113 Степанищев Н.А., Тарасов В.А. Упрочнение полиэфирной матрицы углеродными нанотрубками // Вестник МГТУ имени Н.Э.Баумана. Серия приборостроение. Москва, – 2010 – С. 53-65.

114 Callister, D. William. Material science and engineering: an introduction – 7th edition. – 2007 – P. 975

115 Jonathan N. Coleman, Umar Khan, Werner J. Blau, Yurii K. Gun'ko. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites // Carbon. – 2006. – V.44, № 9 – P.1624- 1652.

116 А.М. Yermakhanova, М.В. Ismailov. About the Mechanism of Stress-strain State of Epoxy Resin by Carbon Nanotubes // The 2017 International Conference on Energy and Development and environmental protection (EDEP 2017), – Guilin, Guangxi, China – 18-20th August 2017 – P.106-111

117 Шилова А.И., Вильдеман В.Е., Лобанов Д.С. Исследование механизмов разрушения композиционных материалов на основе механических испытаний с регистрацией сигналов акустической эмиссией. // Вестник ПНИПУ. – Пермь, 2013 – №4 – С.169-179

118 Ермаханова А.М. Исмаилов М.Б. Влияние углеродных нанотрубок на

стадийность напряженно-деформированного состояния эпоксидной смолы и углепластика. Материалы международной практической Интернет-конференции «Актуальные проблемы науки». Алматы 2018 – Алматы – 2018. – С.54-62

119 Ермаханова А.М. Исмаилов М.Б., Нелюб В.А. Влияние углеродных нанотрубок на упруго-прочностные свойства углепластика // X Международный Симпозиум «Физика и химия углеродных и наноэнергетических материалов», 12-14 сентября 2018. – Алматы – 2018. – С.179-184

120 Патент на полезную модель №2017/0632.2 РК. Способ получения углепластика космического назначения. / Исмаилов М.Б., Мейірбеков М.Н., Магомедов Р.М., Алпысбай И.М., Байсериков Б.М., Ермаханова А.М., Мустафа Л.М // Бюл. – 2018 – № 25

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Список публикаций по теме исследования

1. Ермаханова А.М., Исмаилов М.Б. Влияние углеродных наночастиц на механические свойства эпоксидной смолы. Труды международных сатпаевских чтений «Роль и место молодых ученых в реализации новой экономической политики Казахстана» – Алматы: КазНИТУ 2016, т.2, С. 582-587
2. А.М. Yermakhanova, М.В. Ismailov. Carbon nanoparticles influence on mechanical properties of epoxide resin and carbon composite // Review. Complex use of Mineral Resources, –Almaty, – 2016 – №4. –P. 63-73.
- 3.А.М.Yermakhanova, М.В. Ismailov.About the Mechanism of Stress-strain State of Epoxy Resin by Carbon Nanotubes // The 2017 International Conference on Energy and Development and environmental protection (EDEP 2017),– Guilin, Guangxi, China – 18-20th August 2017 – P.106-111
4. А.М.Yermakhanova, М.В. Ismailov. Characterization of the epoxy resin and carbon fiber reinforced plastic stress-strain state by modified carbon nanotubes //,The Institute of Combustion Problems: Eurasian Chemico-Technological Journal – Almaty, 2018 – V.2,№2 – P.137-145
5. Патент на полезную модель №2017/0632.2 РК. Способ получения углепластика космического назначения. / Исмаилов М.Б., Мейірбеков М.Н., Магомедов Р.М., Алпысбай И.М., Байсериков Б.М., Ермаханова А.М., Мустафа Л.М // Бюл. – 2018 – № 25
6. Ермаханова А.М., Исмаилов М.Б.Влияние углеродных нанотрубок на процесс отверждения и прочность эпоксидной смолы // Комплексное использование минерального сырья. – Алматы, - 2018 – №4. – С.105-115
7. ЕрмахановаА.М. Исмаилов М.Б., Нелюб В.А.Влияние углеродных нанотрубок на упруго-прочностные свойства углепластика // X Международный Симпозиум «Физика и химия углеродных и наноэнергетическихматериалов», 12-14 сентября 2018. – Алматы – 2018. – С.179-184
8. Ермаханова А.М. Исмаилов М.Б. Влияние углеродных нанотрубок на стадийность напряженно-деформированного состояния эпоксидной смолы и углепластика. Материалы международной практической Интернет-конференции «Актуальные проблемы науки». Алматы – 2018. – С.54-62

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Патент на полезную модель



МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

УДОСТОВЕРЕНИЕ АВТОРА

№ 103211

Настоящим удостоверяется, что Ермаханова Азира Муратовна (KZ)

и Исмаилов Марат Базаралыулы (KZ); Мейірбеков Мухаммед Нургазыулы (KZ); Магомедов Расим Магамедович (KZ); Алпысбай Ілияс Мәулетұлы (KZ); Байсериков Бердияр Мейіржанұлы (KZ); Мустафа Лаура Молдакеримовна (KZ)

является(ются) автором(ами) полезной модели

(11) 2952

(54) Способ получения углепластика космического назначения

(73) *Патентообладатель:* Акционерное общество "Национальный центр космических исследований и технологий" (KZ)

(21) 2017/0632.2

(22) 02.10.2017

Вице-министр юстиции
Республики Казахстан

Н. Пан



(19) ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ӘДІЛЕТ МИНИСТРЛІГІ

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ

(11) № 2952

(12) **ПАТЕНТ**

(54) **АТАУЫ:** Ғарыштық мақсатта көмірпластик жасаудың тәсілі

(73) **ПАТЕНТ ИЕЛЕНУШІСІ:** "Ұлттық ғарыштық зерттеулер мен технологиялар орталығы" акционерлік қоғамы (KZ)

(72) **АВТОР (АВТОРЛАР):** Исмаилов Марат Базаралыұлы (KZ); Мейірбеков Мухаммед Нургазыұлы (KZ); Магомедов Расим Магомедович (KZ); Алпысбай Илияс Мәулетұлы (KZ); Байсериков Бердияр Мейіржанұлы (KZ); Ермаханова Азира Муратовна (KZ); Мустафа Лаура Молдакеримовна (KZ)

(21) **Өтінім №** 2017/0632.2

(22) **Өтінім берілген күн:** 02.10.2017

12.06.2018 Қазақстан Республикасы Пайдалы модельдерінің мемлекеттік тізілімінде тіркелді.

Патентті күшінде ұстау ақысы уақытылы төленген жағдайда, патенттің күші Қазақстан Республикасының бүкіл аумағында қолданылады.

Қазақстан Республикасының
Әділет вице-министрі

Н. Пан

Өзгерістер енгізу туралы мәліметтер осы патентке қосымша түрінде жеке парақта келтіріледі

002984

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Приборы



Рисунок В.1 – Ультразвуковая ванна «СТ-400А»



Рисунок В.2 – Сушильный шкаф для термообработки



Рисунок В.3 –Ротационный вискозиметрBrookfield CAP 200+



Рисунок В.4 – Динамический механический анализатор DMAArtemis 242



Рисунок В.5 – Сканирующий электронный микроскоп Phenom ProX



Рисунок В.6 – Электромеханическая испытательная машина Zwick/RoellZ050

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Временные зависимости параметров динамическо-механического анализа на примере ЭС

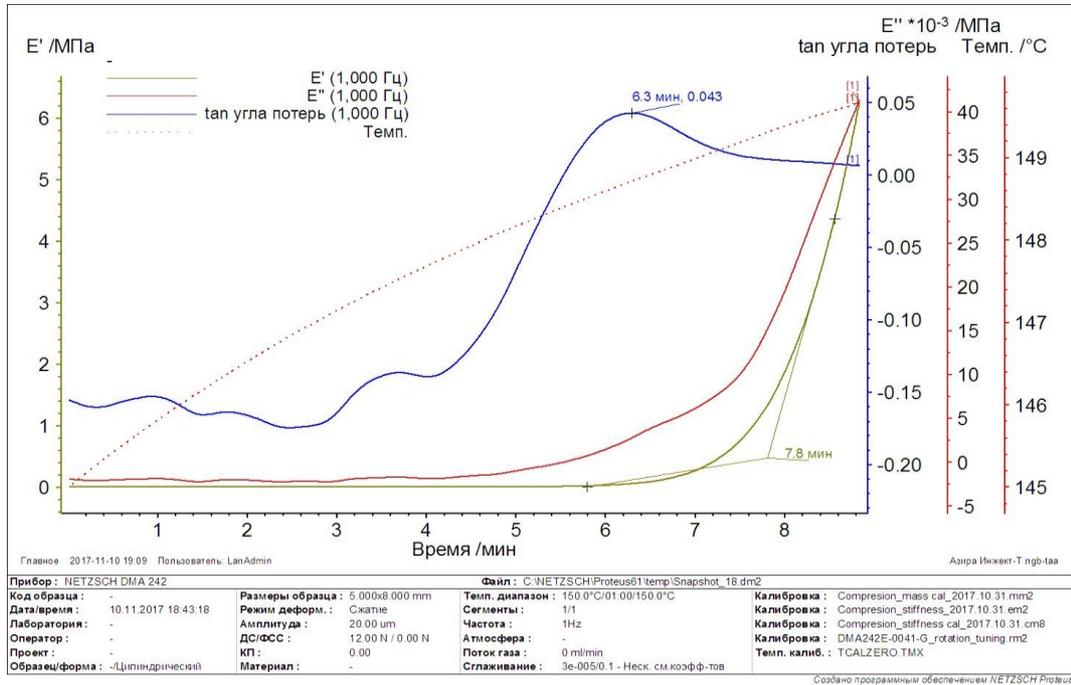


Рисунок Г.1 – Временные зависимости параметров ДМА на примере ЭС

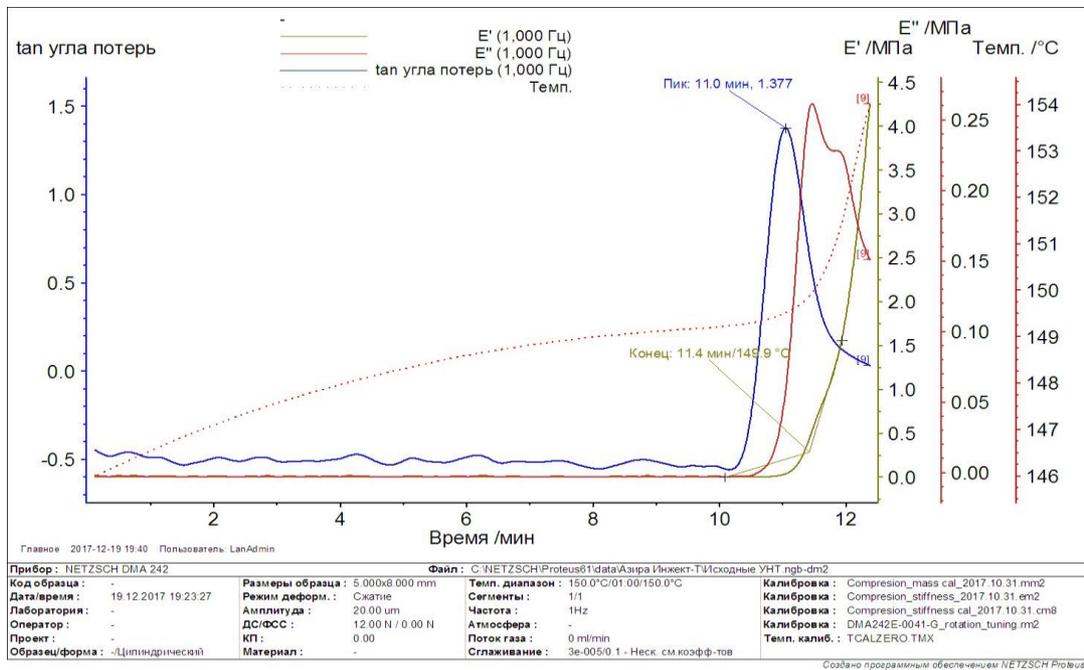


Рисунок Г.2 – Временные зависимости параметров ДМА на примере ЭС с первичными УНТ-1

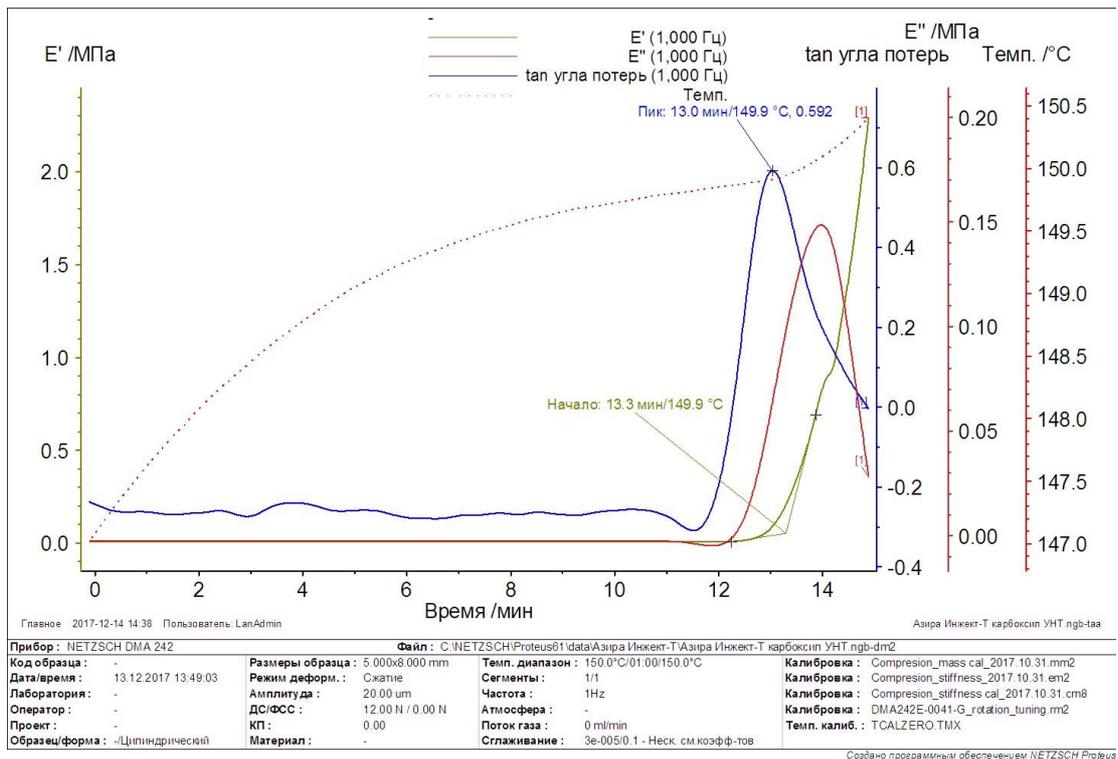


Рисунок Г.3 – Временные зависимости параметров ДМА на примере ЭС с карбоксилированными УНТ-2

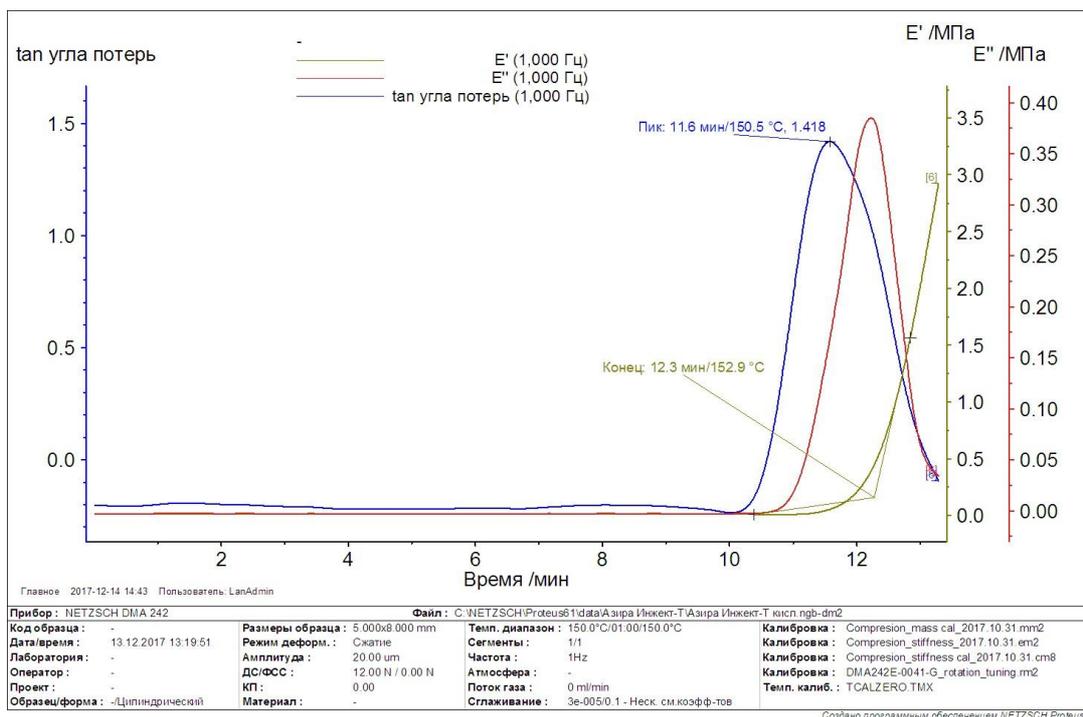


Рисунок Г.4 – Временные зависимости параметров ДМА на примере ЭС с карбоксильно-гидроксилированными УНТ-3

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Ориентировочный экономический расчет

Ориентировочный технико-экономический расчет получения высокопрочного углепластика модифицированного углеродными наночастицами

Затраты на строительство зданий и сооружений не учитывали, т.к. необходимое оборудование может быть размещено в арендуемом помещении.

Прямые материальные затраты определяли по стоимости приобретаемых сырья и материалов, а также затрат на энергоресурсы, заработной платы производственного персонала.

При формировании себестоимости продукции амортизационные отчисления определяли исходя из проектных сроков полезной службы основных средств.

Рекомендации по выбору и конструированию основного и вспомогательного оборудования

Согласно технологии получения углепластика предложено в качестве основного оборудования: ультразвуковая ванна СТ-400А, вакуумный насос INFUSION Vacmobiles 20/2, сушильный шкаф SNOL 24/200.

Примерный расчет затрат на реализацию технологии

Расчет затрат был сделан ориентировочно для углепластика размером 100x100 см, модифицированного амидированными УНТ в количестве 0,15% масс. от ЭС с последующей ультразвуковой термообработкой, в режиме термообработки: 4 ч – 150°C, 1 ч – 180°C. В таблице 19 приведены ориентировочные расходы на реализацию технологии получения высокопрочного углепластика методом вакуумной инфузии, модифицированного УНТ.

Таблица 19 – Расходы при получении высокопрочного углепластика, модифицированного амидированными УНТ.

Статьи затрат	Количество или доля	Цена или тариф за единицу, тенге	Сумма расхода, тенге
1	2	3	4
1. Сырье и материалы			
Эпоксидная смола, кг	0,5	3771	1886
Углеродное волокно, м ²	17	7868	133756
Амидированные УНТ, г	0,75	2240	1680

Продолжение таблицы 19

1	2	3	4
Прочие материалы	-	5000	5000
Электроэнергия, кВт·ч (7 ч)	9	18,32	162,2
Итого:			142484
2. Заработная плата и социальные отчисления			
– заработная плата сотрудников	8 ч	625	5000
– отчисления	20 %		1000
Итого:			6000
3. Амортизационные отчисления на оборудование			
– Ультразвуковая ванна (норма амортизации 10%)	1/247	17703	7,16
– Вакуумный насос (норма амортизации 10%)	1/247	1264500	512
– Сушильный шкаф (норма амортизации 10%)	1/247	260211	105,3
– аренда помещения, 20 м ²	8 ч	146	1168
Итого:			1793
Всего расходов:			150277

К капитальным затратам следует отнести приобретаемую ультразвуковую ванну, вакуумный насос, сушильный шкаф, которые в сумме будут составлять 1542414 тенге.

Для определения ориентировочной прибыли принято во внимание цена за один образец углепластика. В качестве сравнительной стоимости, можно взять аналогичный по параметрам углепластик толщиной 4 мм зарубежного производства (Китай) прочностью при сжатии 120 МПа, без указания способа модификации, цена которого составляет 189660 тг.

Следовательно, общая сумма дохода будет составлять:

$$189660 - 150277 = 39383 \text{ тг.}$$

Таким образом, ориентировочная технико-экономическая оценка предлагаемой технологии получения высокопрочного углепластика прочностью до 480 МПа, модифицированными УНЧ показала ее эффективность.