

УДК 620.3  
МРНТИ 81.09.03  
<https://doi.org/10.31643/2018/6445.36>

Комплексное использование  
минерального сырья. № 4.2018.  
ISSN 2616-6445 (Online), ISSN 2224-5243 (Print)

А. М. ЕРМАХАНОВА<sup>1,2\*</sup>, М. Б. ИСМАИЛОВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Национальный центр космических исследований и технологий, г.Алматы, Казахстан

\*e-mail: [a.yermakhanova@mail.ru](mailto:a.yermakhanova@mail.ru)

<sup>2</sup>Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева, Алматы, Казахстан

## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ И ПРОЧНОСТЬ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

Received: 5 June 2018 / Peer reviewed: 5 September 2018 / Accepted: 8 October 2018

**Резюме.** В работе исследовано влияние углеродных нанотрубок «Таунит-М» различной модификации (карбоксилированные, карбоксильно-гидроксилированные, амидированные) на вязкость жидкого состояния, гелеобразование, прочность отвержденной эпоксидной смолы «Этал Инжект-Т». Показано, что введение углеродных нанотрубок в эпоксидную смолу при 25 °С увеличивает вязкость на 4-55 %, при 50 °С увеличивает на 5-52 %, при 70 °С - на 6 %. Наиболее выраженное влияние на вязкость эпоксидной смолы получено для амидированных углеродных нанотрубок. Время гелеобразования при 150 °С эпоксидной смолы составило 6,3 минут, при введении углеродных нанотрубок увеличилось до 11,3-13 минут. Увеличение жизнеспособности очень важно для технологии использования эпоксидной смолы. Изучен процесс гелеобразования эпоксидной смолы в течение первых трех минут. Динамический модуль упругости геля эпоксидной смолы во всех случаях экспоненциально растет во времени. Модуль потерь энергии геля эпоксидной смолы без углеродных нанотрубок монотонно растет с течением времени от 0 до 0,05 МПа, с введением углеродных нанотрубок в эпоксидную смолу модуль потерь возрастает в течение первых 1-2 минуты от начала времени гелеобразования до величин 0,14-0,38 МПа (в зависимости от модификации углеродных нанотрубок), далее резко падает. Это означает, что углеродные нанотрубки после времени гелеобразования существенно ускоряют процесс отверждения эпоксидной смолы. Прочность отвержденной эпоксидной смолы составило 172 МПа, введение углеродных нанотрубок увеличило прочность до 210 МПа. Таким образом, введение углеродных нанотрубок в эпоксидную смолу несколько увеличивает ее вязкость в жидком состоянии, существенно продлевает время гелеобразования, ускоряет твердение с момента гелеобразования, повышает прочность отвержденной эпоксидной смолы.

**Ключевые слова:** эпоксидная смола, углеродные нанотрубки, вязкость, гелеобразование, прочность

**Введение.** Композиционные материалы, как стекло-углепластики на основе эпоксидных смол широко применяются в различных отраслях промышленности, в авиации, ракетостроении, благодаря высоким физико-механическим характеристикам. В композиционных материалах эпоксидная смола (ЭС) играет роль матрицы для которой прочность является важной характеристикой. Для повышения прочности ЭС используют приемы модификации путем введения различных добавок. Одной из таких добавок являются углеродные нанотрубки [1-3]. Углеродные нанотрубки (УНТ) могут вводиться как исходные, так и функционализированные, получаемые путем дополнительной их обработки с целью активации. Существует три основных метода функционализации УНТ, подразумевающих химическую прививку к поверхности нанотрубок функциональных групп [4]. Первый способ осуществляется путем

обработки УНТ азотной кислотой, в результате которого их поверхности активируются привитыми карбоксильными группами COOH. Такие УНТ называют карбоксилированными. Вторым видом активации является обработка УНТ смесью кислот  $H_2SO_4+HNO_3$ , в результате которого поверхности углеродных нанотрубок покрываются привитыми карбоксильными группами OH [5, 6]. Такие УНТ условно можно назвать карбоксильно-гидроксилированными. Третьим видом функционализированных УНТ являются амидированные. Процесс их функционализации заключается во вторичной обработке карбоксилированных УНТ аммиаком, в ходе которого поверхности покрываются  $NH_2$  группами [7]. Для удобства введем следующие обозначения для перечисленных видов углеродных нанотрубок: первичные – УНТ-1, карбоксилированные – УНТ-2, карбоксильно-

гидроксилированные – УНТ-3, амидированные – УНТ-4. Исследования показали, что введение УНТ увеличивают скорость отверждения и прочность как ЭС так и углепластика [1, 8]. В технологии применения ЭС и углепластика, важное место занимает стадия отверждения матрицы, однако, этот процесс изучен недостаточно.

Процесс отверждения ЭС после смешения с отвердителем проходит три стадии: жидкое, гелеобразное, твердое состояния (рисунок 1).

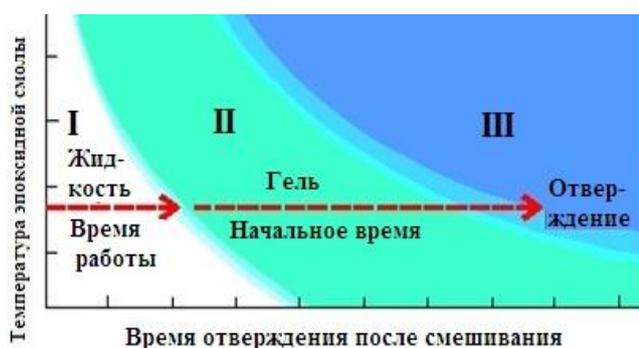


Рисунок 1 – Стадии отверждения ЭС [9]

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, по данному вопросу в литературе содержится мало информации.

Время гелеобразования определяется методом динамического механического анализа [10]. На второй стадии ЭС быстро густеет превращаясь в гель, путем образования трехмерной сетки сшивки макромолекул [11]. В конце этой зоны достигается 70-80 % от конечной прочности ЭС. Например, компаунд «Этал Инжект-Т» отверждается по первому и второму стадиям в режиме: 150 °С – 3 часа, 180 °С – 1 час. Завершающая стадия отверждения в третьей зоне обычно проходит при комнатной температуре от нескольких дней до нескольких недель.

Первая стадия характеризуется вязкостью и временем гелеобразования жидкой ЭС, вторая стадия характеризуется изменением вязкоупругих характеристик (модуль упругости  $E'$ , модуль потерь  $E''$ , тангенс угла механических

потерь  $\delta$  [12]), третья стадия характеризуется прочностными характеристиками.

**Целью** настоящей работы является исследование влияния УНТ на основные характеристики процесса отверждения и прочность ЭС.

**Экспериментальная часть и методика исследования.** Для изготовления образцов ЭС использовался эпоксидный компаунд Этал Инжект-Т, состоящий из компонентов: А – эпоксидная смола, Б – отвердитель в массовом соотношении 100:49,9 [13]. В качестве модифицирующих добавок использовались УНТ: первичные – УНТ-1, карбоксилированные – УНТ-2, карбоксильно-гидроксилированные – УНТ-3, амидированные – УНТ-4 в количестве 0,15 % от массы ЭС. УНТ-1 (производитель ООО «НаноТехЦентр») синтезированы CVD-методом в реакторе с нагреваемой подложкой из пропан-бутановой смеси на катализаторе Co/Mo/Mg/Al. Нанотрубки состоят из 6-10 цилиндрических графеновых слоев [14].

Образцы с УНТ-1-4 вводили в компонент А при температуре 40 °С и диспергировали с целью разрушения агломератов УНТ в ЭС с помощью ультразвукового смесителя СТ-400 А при рабочей частоте 65 кГц в течение 1 часа, затем добавляли компонент Б компаунда и механически перемешивали до гомогенного состояния. Для получения образцов отвержденной ЭС, жидкий компаунд с углеродными нанотрубками или без них, заливался и отверждался в цилиндрической форме диаметром 30 мм и высотой 38 мм. Процесс отверждения проводили в режиме термической обработки в течение 5 ч. и интервале температур: 1 ч – 100 °С, 3 ч – 150 °С, 1 ч – 180 °С, в условиях ступенчатого повышения температуры.

В таблице 1 приведены содержание и тип 7 экспериментальных образцов эпоксидной смолы.

Таблица 1 – Содержание и тип УНТ в экспериментальных образцах ЭС

Образец №	Химический состав, %				
	ЭС	УНТ-1	УНТ-2	УНТ-3	УНТ-4
1	100	-	-	-	-
2	99,85	0,15	-	-	-
3	99,95	-	0,05	-	-
4	99,85	-	0,15	-	-
5	99,80	-	0,2	-	-
6	99,85	-	-	0,15	-
7	99,85	-	-	-	0,15

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+ при скорости сдвига шпинделя  $250 \text{ с}^{-1}$  в диапазоне температур от  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  согласно ГОСТ 25271-93 [15]. В ротационных вискозиметрах используется метод измерения, основанный на том, что величина вязкости прямо пропорциональна вращающему моменту, необходимое для обеспечения равномерного вращательного момента.

Для определения времени гелеобразования связующего использовался динамический механический анализатор марки DMA 242 Artemis Netzh в режиме сжатия. Принципиальная установка которого представлена на рисунке 2.

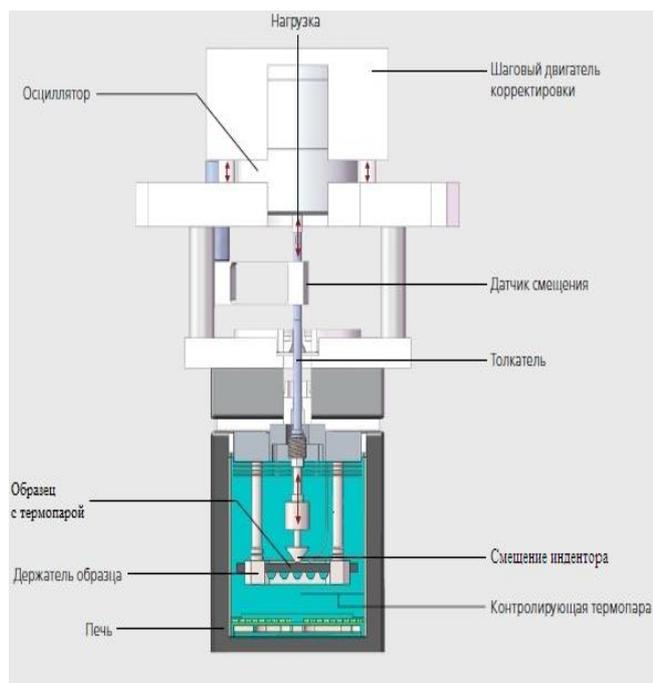


Рисунок 2 – Принципиальная установка DMA 242 Artemis Netzh [10]

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 12 Н, с частотой 1 Гц при температуре  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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 ( $\epsilon$ ) напряжение ( $\sigma$ ) оказывается сдвинутым на угол сдвига фазы ( $\phi_E$ ). В идеально упругом материале величина напряжения пропорциональна деформации, и угол сдвига фазы между напряжением и деформацией  $\phi_E$  равен  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . В жидкости напряжение  $\sigma$  пропорционально скорости деформации и отстает по фазе от деформации на угол  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  согласно рисунку 3 [10].

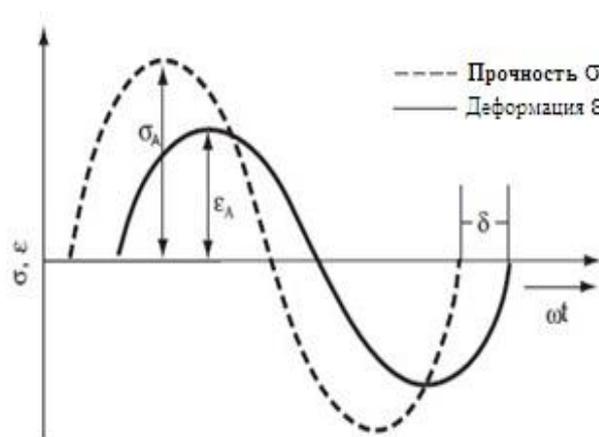


Рисунок 3 – Метод измерения динамического механического анализа [10]

В результате полученных данных можно определить механические характеристики материала  $E'$ ,  $E''$ ,  $\text{tg } \delta$  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  $\text{tg } \delta$  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 [16].

**Результаты и их обсуждение.** На рисунке 4 представлены зависимости вязкости от времени отверждения исследуемых эпоксидных систем.

Как видно из этого рисунка, продолжительность использования эпоксидных композиций зависит от состава. При введении в эпоксидные композиции отвердителя и УНТ, с увеличением температуры отверждения начальная вязкость снижается. При комнатной температуре введение

УНТ в ЭС увеличивает вязкость на 4-55 %, при 50 °С увеличивает на 5-52 %, при 70 °С - на 6 %.

Результаты временных зависимостей динамического  $E'$ ,  $E''$ ,  $\text{tg } \delta$  образца ЭС с УНТ-4 приведен на рисунке 5.

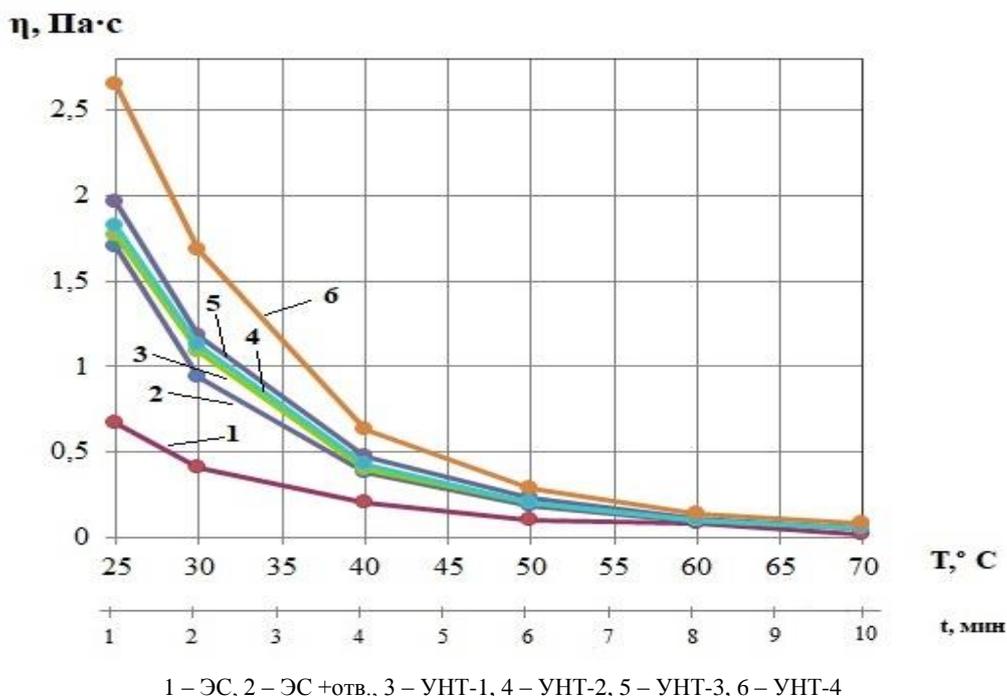


Рисунок 4 – Изменение параметров вязкости ЭС во времени и температуре в зависимости от модифицированного УНТ.

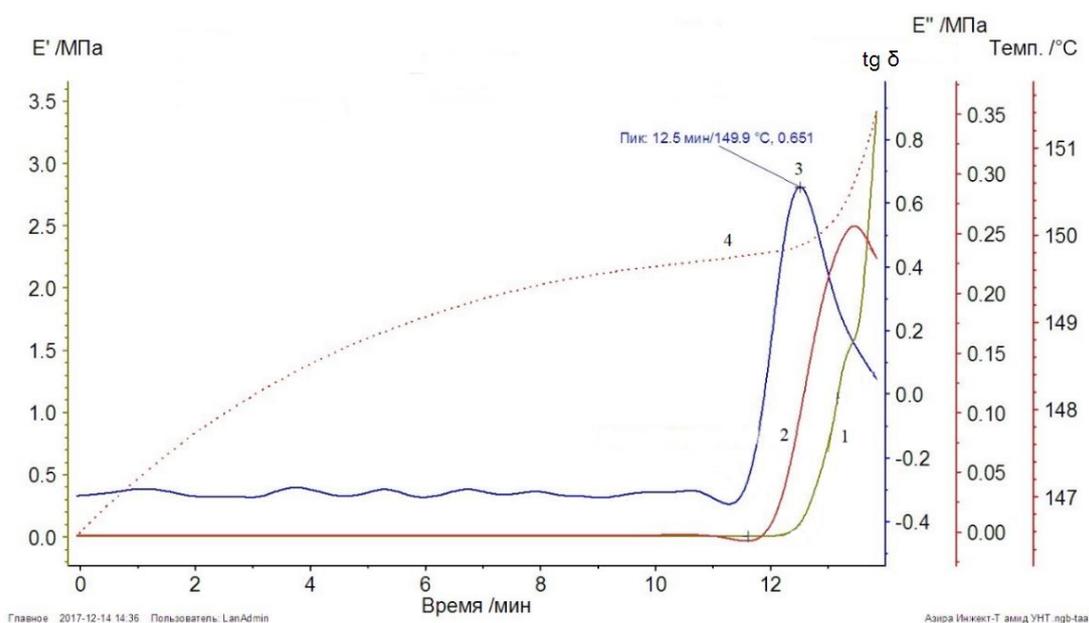


Рисунок 5 – Временные зависимости параметров ДМА на примере ЭС с УНТ-4:

Из рисунка 5 следует, что при заданной температуре переход связующего из жидкого в гелеобразное состояние сопровождается максимумом пика  $\text{tg } \delta$ . Увеличение модуля упругости через 11,8 минут (время начала) является результатом реакции отверждения. Это связано с пиком на кривой  $\text{tg } \delta$  при 12,5 минуте. Дальнейшее увеличение значения модуля упругости приблизительно показывает, что отверждение не завершилось.

На рисунке 6 представлена зависимость модуля упругости  $E'$  от модифицированного УНТ.

Из рисунка 6 видно, что динамический модуль упругости  $E'$  при заданной температуре 150 °С для ЭС не достигает максимального значения из-за неполного отверждения связующего. Введение 0,15 % УНТ-1-4 в ЭС показывает, что значение  $E'$  экспоненциально растет во времени гелеобразования.

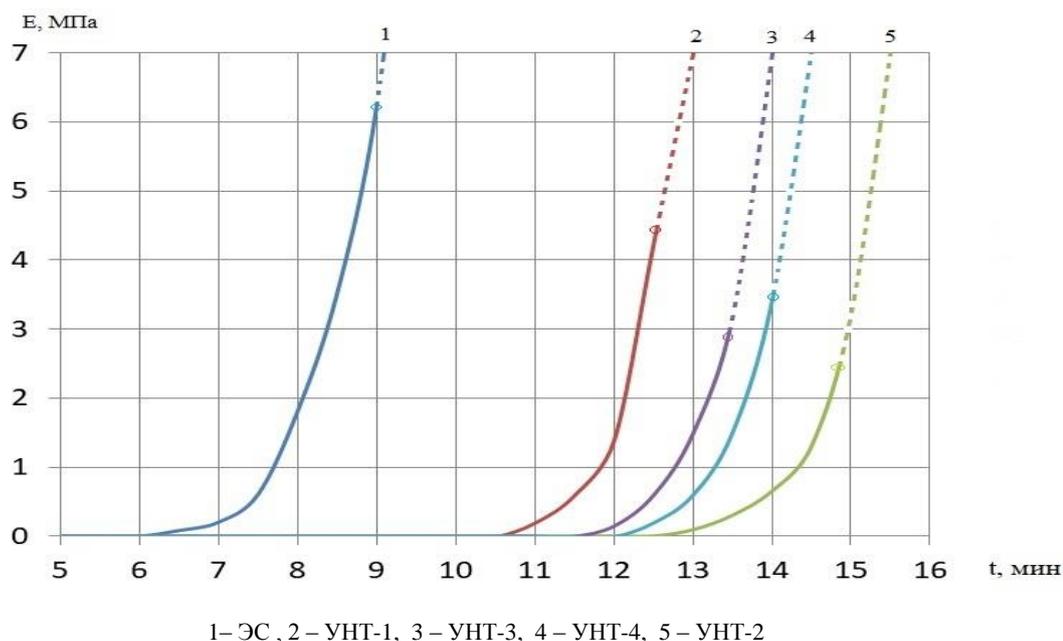


Рисунок 6 – Изменение модуля упругости  $E'$  во времени для эпоксидной смолы и композитов с включением УНТ при температуре 150 °С:

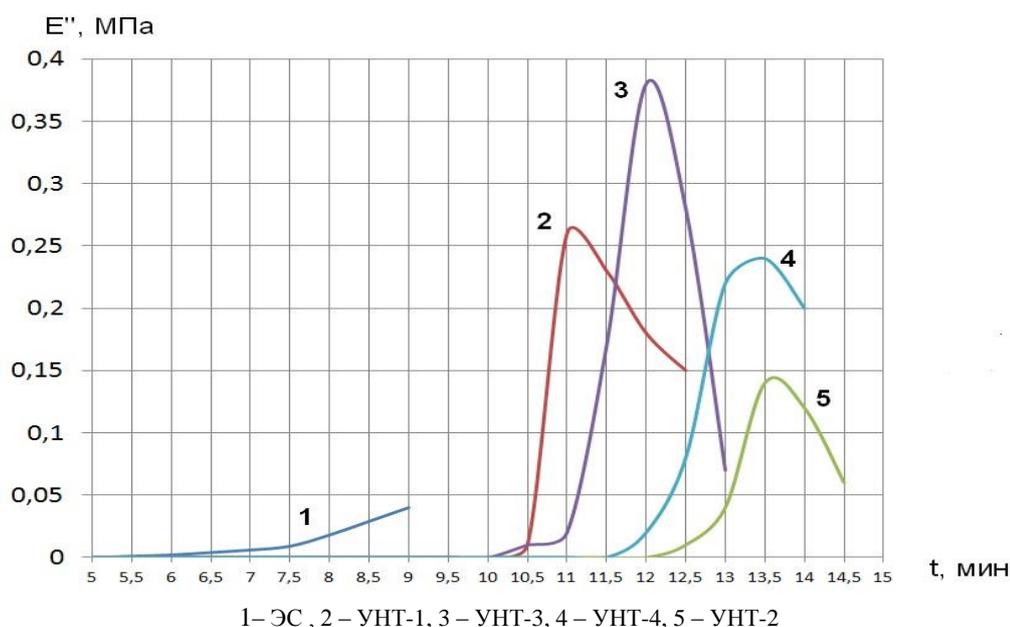


Рисунок 7 – Изменение модуля потерь  $E''$  во времени для эпоксидной смолы и композитов с включением УНТ при температуре 150 °С:

Влияние УНТ на время гелеобразования ЭС представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние УНТ на время гелеобразования ЭС

Состав	Время гелеобразования, мин
ЭС	6,3
УНТ-1	11,3
УНТ-2	13,0
УНТ-3	11,6
УНТ-4	12,5

Данные таблицы 2 показывают, что время гелеобразования увеличивается с введением УНТ практически в 2 раза по сравнению с исходной ЭС, максимальное время гелеобразования характерно для ЭС с 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 °С до 150 °С.

Еще одним интересным эффектом является изменение модуля потерь энергии  $E''$  во времени геля ЭС при введении модифицированных УНТ, представленный на рисунке 7.

Из рисунка 7 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 [17,3] подтверждается, что введение УНТ приводит к ускорению реакции отверждения и увеличивает механические характеристики ЭС.

На основании полученных результатов проведены механические испытания ЭС с УНТ-1 и УНТ-2 при скорости деформации 1 мм/мин, результаты приведены на рисунках 8 и 9, химический состав композитов приведен в таблице 1.

Ход кривых  $\sigma - \epsilon$  на рисунке 8 показывает, что на всех участках деформаций влияние УНТ-1 на прочностные свойства образцов слабо выражены.

Влияние модифицированных углеродных нанотрубок на примере УНТ-2 на напряженно-деформированное состояние ЭС с различным их содержанием приведены на рисунке 9.

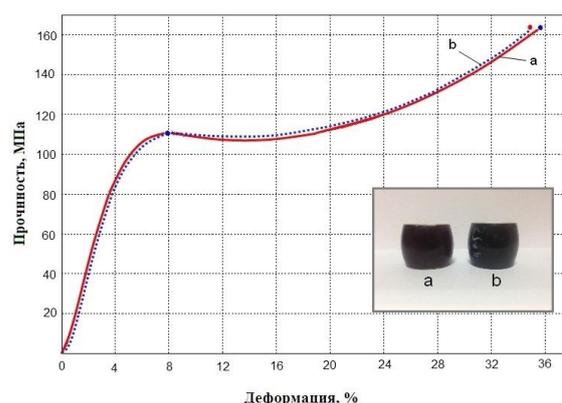
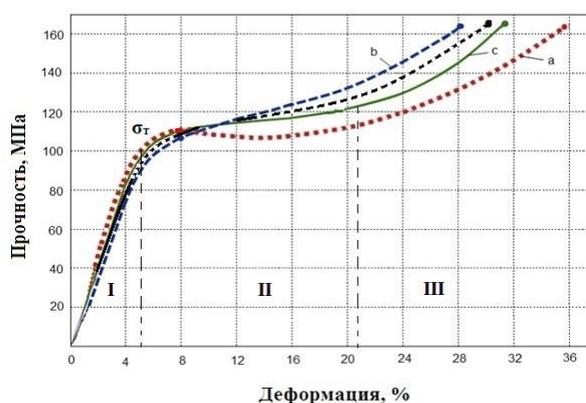


Рисунок 8 – Изменение напряженно-деформированного состояния эпоксидной смолы и композита с содержанием 0,15 % УНТ: а – ЭС, б – УНТ-1 (первичные)



а – образец №1, б – образец №3; с – образец №4; д – образец №5

Рисунок 9 – Изменение напряженно-деформированного состояния эпоксидной смолы и композитов с различным содержанием УНТ-2 (карбоксилированные).

Из рисунка 9 видно, что реальное их влияние проявляется в зонах пластической I и упруго-пластической III деформации. Видно, что УНТ-2 снижают пластические зоны деформации II. Принято считать, что введение функционализированных углеродных нанотрубок в эпоксидную смолу приводит к дополнительной сшивке молекулярных цепей полимера [18,19], тогда становятся объяснимыми 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 рисунка 9 показывают, что при превышении оптимального содержания в ЭС модификатора УНТ-2, его упрочняющее влияние резко падает. О том, что данный эффект является устойчивым иллюстрируют литературные данные, приведенные в работах [20, 21]. 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. Однако, эта версия не объясняет почему малое количество балласта, в нашем случае 0,2 %, приводит к значительному падению эффективности модификации. На наш взгляд, этот эффект требует дальнейшего изучения.

В таблице 3 приведены данные по прочности на сжатие ЭС, модифицированных 0,15 % УНТ-1-4.

Таблица 3 – Зависимость прочности при сжатии ЭС и композитов с 0,15 % УНТ

№	Образец	$\sigma_{сж}$ , МПа
1	ЭС	172
2	УНТ-1	170
3	УНТ-2	181
4	УНТ-3	194
5	УНТ-4	210

Из представленных в таблице 3 данных следует, что максимальный прирост прочности (с 172 МПа до 210 МПа) получен для связующего с УНТ-4.

**Выводы.** Изучено влияние исходных, а также модифицированных (карбоксилированных, карбоксихо-гидроксилированных, амидированных) УНТ на процесс отверждения ЭС. Вязкость эпоксидного компаунда с повышением температуры от 25 °С до 70 °С 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 °С увеличивает на 5-52 %, при 70 °С - 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 °С время гелеобразования ЭС составляет 6,3 минуты. При добавлении 0,15 % исходных УНТ в ЭС увеличивается время гелеобразования на 79 %, карбоксилированных УНТ на 106 %, карбоксихо-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.

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.

*Авторы выражают благодарность д.х.н. Дьячковой Т.П. (ТГТУ) за предоставление образцов УНТ, профессору Мальшиевой Г.В. (МГТУ имени Н.Э. Баумана) за содействие в проведении экспериментов.*

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ismailov M.B., Yermakhanova A.M.. Carbon nanoparticles influence on mechanical properties of epoxide resin and carbon composite. Review. // Complex use of mineral resources – 2016. – V. 4. – P. 63-73.
- 2 Богатов В.А., Кондрашов С.В., Мансурова И.А., Минаков В.Т., Аношкин И.В. О механизме усиления эпоксидных смол углеродными нанотрубками. // ВИАМ / 2011-205915 – Все Материалы. Энциклопедический словарь. 2012 – №4.
- 3 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://www.rusnor.org/nanoworld/pro/6637.htm>.
- 4 Дьячкова Т.П. Физико-химические основы функционализации и модифицирования углеродных наноматериалов: Дис...канд.техн.наук: 02.00.04.//

Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники» – Тамбов, 2016. – 412 с.

5 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 – Москва, – 2014. – Т. 7. №1. – С. 34-40.

6 Темирғалиева Т.С., Нажипқызы М., Нурғайын А., Рахметуллина А., Динистанова Б., Мансуров З.А. Синтез многослойных углеродных нанотрубок методом CVD и их функционализации. // Новости национальной академии наук Республики Казахстан – Алматы – 2017 – Т. 2. №422 – С. 44-50.

7 Дьячкова Т.П., Дружинина В.Н. Газофазное амидирование углеродных нанотрубок. Научный обзор. Технические науки – Тамбов – 2015 – №1 – С. 172–182.

8 Кузнецова Л.М., Потапов Л.И., Ягунд Е.М., Яхин Р.Г. Изучение влияния углеродных нанотрубок на конверсию эпоксидных групп в эпоксиаминных композициях. // Известия казанского государственного архитектурно-строительного университета. – Казань – 2015 – №4 – С. 273–279.

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

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

11 Сопотов Р.И. Связующее для композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера, модифицированного смесями термопластов: Дисс.канд.техн.наук // Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева. Москва – 2016 – С. 177.

12 Нелюб В.А., Грашенков Д.В., Коган Д.И., Соколов И.А. Применение прямых методов формования при производстве крупногабаритных деталей из стеклопластиков // Химическая технология – 2013. – Т. 13. №12. – С. 17-23.

13 ТУ 2257-Инжект-18826195-12. [Электрон.ресурс] – URL (дата обращения 15.06.2018): <http://www.epital.ru/infu/t.html>

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

15 ГОСТ-25271-93 [Электрон.ресурс] – URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-25271-93> (дата обращения 15.03.2018).

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

17 Annamaria Visco, Luigi Calabrese Milone. Cure Rate and Mechanical Properties of a DGEBF Epoxy Resin

Modified with Carbon Nanotube // Journal of reinforced plastics and composites – 2009. – V. 28. №8. – P. 937-949.

18 Ewelina Ciecierska, Anna Boczkowska, Krzysztof Jan Kurzydowski, Iosif Daniel Rosca, Suong Van Hoa. // The effect of carbon nanotubes on epoxy matrix nanocomposites.// Journal of thermal analysis and calorimetry – 2013. –V. 111. – №2. – P. 1019-1024. DOI 10.1007/s10973-012-2506-0.

19 Ткачев А.Г. Харитонов А.П., Максимкин А.В., Чуков Д.И., Чердинцев В.В. Упрочнение эпоксидных материалов фторированными углеродными нанотрубками // Современные проблемы науки и образования. – Пенза – 2014 – № 2. С. 72-78.

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

21 Николаева А.В. Получение и исследование водных суспензий графеновых частиц в присутствии поверхностно-активных веществ: Дис...канд.техн.наук: 05.07.11. // Научно-исследовательский институт «НИИГрафит» - Москва. – 2015. – 140 с.

## REFERENCES

1 Ismailov M.B., Yermakhanova A.M. Carbon nanoparticles influence on mechanical properties of epoxide resin and carbon composite. Review *Complex use of mineral resources*. Almaty. **2016**. 4. 63–73. (in Eng).

2 Bogatov V.A., Kondrashov S.V., Mansurova I.A., Minakov V.T., Anoshkin I.V. *O mekhanizme usileniya epoksidnykh smol uglerodnymi nanotrubkami* ( About the mechanism of strengthening epoxy resins with carbon nanotubes). VIAM/2011-205915 – *Vse materialy. Enciklopedicheskii slovar' = All materials. Encyclopedic Dictionary*. **2012**. 4. (in Russ.).

3 Ponomarev A.N., Nizina T.A., Kislyakov P.A., Kozeev A.A. *Rezultaty issledovaniya epoksidnykh kompozitsii, modifitsirovannykh rastvorimymi adduktami nanolkasterov ugleroda*. (The results of the study of epoxy compositions modified with carbon nanoclusters adducts). [Electron.resource]. – URL: <http://www.rusnor.org/nanoworld/pro/6637.htm> (in Russ.).

4 D'yachkova T.P. *Fiziko-himicheskie osnovy funktsionalizatsii i modifitsirovaniya uglerodnykh nanomaterialov: Dis. ...doktora tekhn.nauk: 02.00.04* (Physico-chemical foundations of functionalization and modifying carbon nanomaterials: Thesis for Cand. of Tech.Science). *Natsionalnyi issledovatel'skij universitet «Moskovskij institut elektronnoj tekhniki» = National Research University "Moscow Institute of Electronic Technology*. Tambov. **2016**. 412. (in Russ.).

5 Nikulin S.M., Tashkinov A.A., Shavshukov V.E., Rozhkov V.E., Chesnokov V.V., Paukshtis E.A. *Razrabotka metoda vvedeniya mnogoslownykh uglerodnykh nanotrubok v epoksidnye polimery dlya povysheniya prochnosti materiala* (Development of a method for introducing multilayer carbon nanotubes into epoxy polymers to increase the strength of a material).

*Kompozity i nanostruktury=Composites and nanostructures*. Moscow. **2014**. 7.1. 34-40. (in Russ.).

6 Temirgalieva T.S., Nazhipkyzy M., Nurgain A, Rahmetullina A, Dinistanova B., Mansurov Z.A. *Sintez mnogostennykh uglerodnykh nanotrubok metodom CVD i ikh funktsionalizatsiya* (Synthesis of multiwalled carbon nanotubes by CVD and their functionalization). *Novosti natsionalnoy akademii nauki Respubliki Kazahstan=News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*. Almaty. **2017**. 2. 422. 44-50 (in Russ.).

7 D'yachkova T.P., Druzhinina V.N. *Gazofaznoe amidirovanie uglerodnykh nanotrubok* (Gas-phase amidation of carbon nanotubes). *Nauchnyy obzor. Tehnicheskie nauki = Scientific review. Technical science*. Tambov. 2015. 1. 172-182. (in Russ.).

8 Kuznetsova L.M., Potapov L.I., Yagund E.M., Yakhin R.G. *Izuchenie vliyaniya uglerodnykh nanotrubok na konversiyu epoksidnykh grupp v epoksiaminnykh kompozitsiyakh* ( Study of the effect of carbon nanotubes on the conversion of epoxy groups in epoxyamine compositions). *Izvestiya KGASU= The journal of the kazan state architectural-building university*. **2015**. 4. 273-279. (in Russ.).

9 Epoxy chemistry [Electron.resource]. – URL: <http://epoxy-it.com/ss/epoxy-chemistry/> (accessed date 15.03.2018). (in Russ.).

10 Dynamic mechanical analysis [Electron.resource]. – URL: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkty-reshenija/dinamicheskii-mekhanicheskii-termicheskii-analiz/dma-242-e-artemis/> (accessed date 15.03.2018). (in Eng.).

11 Sopotov R.I. *Svyazueshee dlya kompozitsionnykh materialov na osnove epoksidnogo oligomera, modifitsirovannogo smesyami termoplastov* (Binder for composites based on an epoxy oligomer modified with thermoplastics): Diss.kand.tehn.nauk. *Rosisskii himiko-tehnologicheskii universitet im.D.I.Mendeleeva* (Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia) Thesis for Cand. of Tech.Science Moscow. **2016**. 177 (in Russ.).

12 Nelyub V.A., Grashenkov D.V., Kogan D.I., Sokolov I.A. *Primenenie pryamykh metodov formovaniya pri proizvodstve krupnogabaritnykh detalei iz stekloplastikov* (The application of direct molding methods for the production of large-sized parts made of fiberglass). *Khimicheskaya tehnologiya = Chemical Technology*. **2012**.13.12.17-23. (in Russ.).

13 TY 2257-Инжект-18826195-12. [Electron.resource]. – URL: [URL:http://www.epital.ru/infu/t.html](http://www.epital.ru/infu/t.html) (accessed date 15.06.2018). (in Russ.).

14 D'yachkova T.P., Tkachev A.G. *Metody funktsionalizatsii i modifitsirovaniya uglerodnykh nanotrubok* (Methods of modifying and functionalization of carbon nanotube). Moscow: *Spektr = Spektr*. **2013**. 152. (in Russ.).

15 GOST-25271-93 [Electron.resource]. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-25271-93> (accessed date 15.03.2018). (in Russ.).

16 Adhesive application guide. [Electron.resource]. – URL: [http://www.epotek.com/site/files/brochures/pdfs/adhesive\\_application\\_guide.pdf](http://www.epotek.com/site/files/brochures/pdfs/adhesive_application_guide.pdf) /(accessed date 15.03.2018). (in Eng.).

17 Journal of Annamaria Visco, Luigi Calabrese Milone. *Cure Rate and Mechanical Properties of a DGEBF Epoxy Resin Modified with Carbon Nanotube. reinforced plastics and composites*. **2009**. 28.08. 937-949. (in Eng.).

18 Ewelina Ciecierska, Anna Boczkowska, Krzysztof Jan Kurzydowski, Iosif Daniel Rosca, Suong Van Hoa. *The effect of carbon nanotubes on epoxy matrix nanocomposites*. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. **2013**. 111. 2. 1019-1024. DOI 10.1007/s10973-012-2506-0. (in Eng.).

19 Tkachev A.G., Haritonov A.P., Simbirtseva G.V., Haritonova L.N., Blohin A.N., Dyachkova T.P., Druzhinina V.N., Maksimkin A.V., Chukov D.I., Cherdyntsev V.V. *Strengthening of epoxy materials by fluorinated carbon nanotubes*. *Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya=Penza Modern problems of science and education* **2014**. 2. 72-78. (in Russ.).

20 Stepanischev N.A., Tarasov V.A. *Uprochnenie poliepfirnoj matritsy uglerodnymi nanotrubkami*. (Strengthening the polyester matrix with carbon nanotubes). *Vestnik MGTU imeni N.E. Bauman. Seriya Priborostroenie. = Bulletin of MSTU named after N.E. Bauman. Series of instrumentation*. Moscow. **2010**. 53-65. (in Russ.).

21 Nikolaeva A.V. *Poluchenie i issledovanie vodnykh suspenzij grafenovykh chastits v prisutstvii poverkhnostno-aktivnykh veschestv* (Preparation and investigation of aqueous suspensions of graphene particles in the presence of surfactants: Thesis for Cand. of Tech.Science): Dis. ...kand.tekhn.nauk:05.07.11./ *Nauchno-issledovatel'skiy institut «NIIgrafit»=Scientific research institute of construction materials based on graphite “SRIgraphite”*. Moscow. **2015**. 140. (in Russ.).

A. M. ЕРМАХАНОВА <sup>1,2\*</sup>, М. Б. ІСМАІЛІОВ <sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ұлттық ғарыштық зерттеулер мен технологиялар орталығы, Алматы, Қазақстан

\*e-mail: a.yermakhanova@mail.ru

<sup>2</sup>Қ.И.Сәтбаев атындағы қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

## КОМІРТЕКТІ НАНОТҮТІКШЕЛЕРДІҢ ЭПОКСИДТІ ШАЙЫРДЫҢ ҚАТУ ҮДЕРІСІНЕ ЖӘНЕ БЕРІКТІГІНЕ ӘСЕРІ

**Түйіндеме.** Ұсынылып отырған жұмыста әртүрлі модификациялы «Таунит-М» көміртекті нанотүтікшелерінің (карбоксиленген, карбоксиль-гидроксилденген, амидирленген) «Этал Инжект-Т» эпоксидті шайырының сұйық күйіндегі тұтқырлығына, гел күйіне құрылуына және қатқыл беріктілігіне әсері зерттелді. Алғаш рет көміртекті

нанотүтікшелерінің эпоксидті шайырына енгізуі 25 °С кезінде тұтқырлықты 4-55 %, 50 °С кезінде 5-52 %, 70 °С кезінде 6 % ұлғайтатындығы көретілді. Эпоксидті шайырының тұтқырлығына ең айқын әсер амидирленген көміртекті нанотүтікшелер үшін алынды. Эпоксидті шайырының 150 °С кезіндегі гель құрылуының уақыты 6,3 минутты құраса, көміртекті нанотүтікшелерін енгізу барысында ол 11,3-13 минутқа дейін өсті. Өмір сүру уақытын ұлғаю үрдісі - эпоксидті шайыр қодану технологиясында өте маңызды. Эпоксидті шайырдың гель құрылуының бастапқы 3 минуты зерттелді, сонымен қоса, көміртекті нанотүтікшелерісіз эпоксидті шайыр гелінің энергия жоғалту модулі уақыт өте келе 0 ден 0,05 МПа дейін бірқалыпты өседі, көміртекті нанотүтікшелерінің енгізудің арқасында эпоксидті шайыр гелінің энергия жоғалту модулі гель түзілу уақытынан есептегенде бастапқы 1-2 минутта 0,14-0,38 МПа шамасына дейін өседі де, кейін тез басылады (көміртекті нанотүтікшелерінің модификациясына байланысты). Бұл гел құрылудан кейін ЭШ қату үдерісін едәуір үдетенін білдіреді. Қатқыл эпоксидті шайыр беріктілігі 172 МПа құраса, көміртекті нанотүтікшелерінің енгізгеннен соң беріктілігі 210 МПа шамасына дейін ұлғайды. Қорыта айтқанда, эпоксидті шайырға көміртекті нанотүтікшелерінің енгізу сұйық күйде оның тұтқырлығын бірнешеге ұлғайтады, гел құрылудың уақытын едәуір созады, гель құрылу сәтінен бастап қатуды үдетеді, қатқыл эпоксидті шайыр беріктігін өсіреді.

**Түйін сөздер:** эпоксидті шайыр, көміртекті нанотүтікше, тұтқырлық, гель құрылу, беріктілік

*A. M. ERMAKHANOV*<sup>1,2</sup> \*, *M. B. ISMAILOV*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*National Centre for space research and technology, Almaty, Kazakhstan*

<sup>2</sup>*Kazakh National Research Technical University after K. I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan*

## **THE EFFECT OF CARBON NANOTUBES ON THE CURING PROCESS AND THE STRENGTH OF EPOXY RESIN**

**Abstract.** The influence of carbon nanotubes of "Taunit-M" of various modifications (carboxylated, carboxyl-hydroxylated, amidated) on the viscosity of the liquid state, gelation, and the strength of the cured epoxy resin "Inject-T" was investigated. For the first time it was found that the introduction of carbon nanotube in epoxy resin at 25 °С increases the viscosity by 4-55 %, at 50 °С it increases by 5-52 %, at 70 °С - by 6 %. The most discernable effect on the viscosity of epoxy resin is obtained for amidated carbon nanotubes. Gel time at 150 °С epoxy resin was 6.3 minutes, with the introduction of carbon nanotube increased to 11.3-13 minutes. Increasing pot life is very important for the technology of using epoxy resin. The first 3 minutes of gelation of the epoxy resin were studied, while the energy loss modulus of the epoxy resin gel without carbon nanotubes monotonically increases over time from 0 to 0.05 МПа, with the introduction of carbon nanotube into the epoxy resin, the loss modulus increases within the first 1-2 minutes from the start of the gel time to the values of 0.14-0.38 МПа (depending on the modification of carbon nanotube), then falls sharply. This means that after the gel time the carbon nanotubes substantially accelerate the process of solidification of the epoxy resin. The strength of the cured epoxy resin was 172 МПа, the introduction of carbon nanotubes increased the strength to 210 МПа. Thus, the introduction of carbon nanotube in epoxy resin slightly increases its viscosity in the liquid state, substantially prolongs the gelation time, accelerates hardening from the moment of gelling, increases the strength of the cured epoxy resin.

**Key words:** epoxide resin, carbon nanotubes, modification, geltime, strengthening

*Поступила 5.06.2018.*