**Ермаханова Азира,** PhD

Национальный центр космических исследований и технологий

Казахский национальный исследовательский технический

Университет имени К. И. Сатпаева

г. Алматы, Казахстан. E-mail:[*a.yermakhanova@mail.ru*](mailto:a.yermakhanova@mail.ru*)

ORCID ID 0000-0002-2145-5122

**ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СТАДИЙНОСТЬ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ЭПОКСИДНОЙ**

**СМОЛЫ И УГЛЕПЛАСТИКА**

**Azira Yermakhanova**

National Centre for space research and technology JSC

Satbayev University

Almaty, Republic of Kazakhstan

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

ORCID ID 0000-0002-2145-5122

**INFLUENCE OF CARBON NANOTUBES ON STAGE OF STRESS-STRAIN STATE OF EPOXY RESIN AND CARBON FIBER REINFORCED PLASTICS**

***Annotation:*** *The effect of carbon nanotubes on the elastic-strength properties of epoxy resin and carbon plastic was investigated. The epoxy resin in the form of Etal Inject-T compound, Sigratex KDK carbon fabric, Taunit-M carbon nanotubes conditionally named as CNT-1, as well as functionalized (modified) variety of them by grafting to the surface of new chemical groups: carboxylated - CNT-2, carboxyl-hydroxylated - CNT-3, amidated - CNT-4 were used in the work. The injection of CNT - 1 into epoxy resin or carbon fiber reinforced plastic did not produce the hardening. At a strain rate of up to 20 mm/min, the epoxy resin with CNT-2-4 consisting of three zones, practically does not affect the elastic zone, but it strengthens the plastic and elastic-plastic zones. It is established that at the strain rate ≥ 20 mm/min the three-zone structure of the epoxy resin passes into a single-zone deformation with parameters σy = 110.5 MPa, εy = 5.05%, E = 2.15 GPa. Under the same conditions of the rate of deformation of carbon fiber reinforced plastic, zones of elastic, elastic-plastic and pseudoelastic deformation are observed. With an increase in the strain rate of 20 mm/min, the single-zone pseudoelastic deformation is characterized by the parameters σs = 425 MPa, εs= 2.3%, Eef = 19.3 GPa. The injection of carbon nanotubes CNT-2-4 into carbon fiber reinforced plastic increased the compressive strength by CNT-2 - 6% of CNT-3 - 12%, CNT-4 - 17%, modulus of elasticity by 13-20%.*

***Keywords:*** *epoxy resin, carbon nanotubes, strength, strain, modulus of elasticity.*

***Аннотация:*** *Проведены исследования по влиянию углеродных нанотрубок на упруго-прочностные свойства эпоксидной смолы и углепластика. В работе использовались эпоксидная смола в виде компаунда «Этал Инжект-Т», углеродная ткань Sigratex KDK, углеродные нанотрубки «Таунит-М» условно названные - УНТ-1, а также функционализированные (модифицированные) их варианты путем привития к поверхности новых химических групп: карбоксилированные - УНТ-2, карбоксильно-гидроксилированные - УНТ-3, амидированные - УНТ-4. Введение первичных УНТ-1 в эпоксидную смолу и углепластик не дало упрочнения. При скорости деформации на сжатие до 20 мм/мин ЭС c УНТ-2-4, состоящей из трех зон практически не влияет на упругую зону, но упрочняет пластическую и упруго-пластическую зоны. Установлено, что при скоростях деформации ≥ 20 мм/мин трехзонная структура ЭС переходит в однозонную деформацию с параметрами σт= 110,5 МПа, εт=5,05%, Е=2,15 ГПа. При аналогичных режимах скорости деформации углепластика наблюдаются зоны упругой, упруго-пластической и псевдоупругой деформации. С увеличением скорости деформации 20 мм/мин однозонная псевдоупругая деформация характеризуется параметрами σп= 425 МПа, εп=2,3%, Еэф=19,3 ГПа. Введение в углепластик УНТ-2-4 увеличило прочность на сжатие УНТ-2 – 6% УНТ-3 – 12%, УНТ-4 – 17%, модуля упругости на 13-20%.*

***Ключевые слова:*** *эпоксидная смола, углеродные нанотрубки, прочность, деформация, модуль упругости.*

**Введение**

В настоящее время углепластики (УГП) на основе эпоксидных смол (ЭС), находят широкое применение в различных отраслях промышленности, как авиация, ракетостроение, благодаря высоким физико-механическим характеристикам. На практике, прочность ЭС и УГП характеризуют пределом прочности σп, модулем упругостиЕ, полной деформацией при разрушенииεп [1,2]. В таблице 1 приведены прочностные характеристики составляющих УГП.

*Таблица 1 – Прочностные характеристики составляющих углепластика*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Материал | σ, МПа | Е, ГПа | Источник |
| Углеродные нити (УН) | 3950-5826 | 208-272 | [3] |
| ЭС | 130 | 2-4,5 | [4] |

Как видно из таблицы 1, по прочностным характеристикам, ЭС является слабым звеном УГП. Для повышения механических характеристик УГП необходимо в первую очередь увеличить прочность самой ЭС.

На рисунке 1 представлена микроструктура поверхности излома УГП при сжатии. Видно, что в месте разрушения УН отделились от ЭС. Процесс разрушения УГП под нагрузкой можно описать тремя последовательными процессами: деформация УГП как единого целого, отделение УН от ЭС, одиночные разрывы УН.

|  |  |
| --- | --- |
| Coating #80015  *Рисунок 1 – Микроструктура поверхности разрушения УГП при сжатии* | *Рисунок 2 – Типичные зависимости напряженно-деформированного состояния эпоксидной смолы (1) и углепластика (2) при одноосном сжатии*  **Рис** |

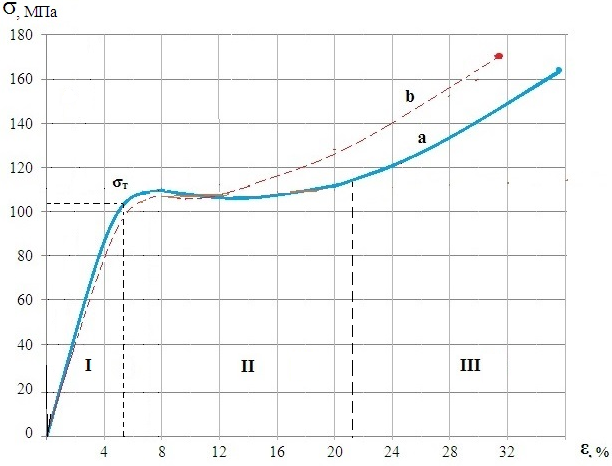
Характерные диаграммы зависимости напряженно-деформированного состояния ЭС и УГП представлены на рисунке 2.

Как видно из этого рисунка, кривая для ЭС имеет сложный характер на котором принято выделять зону упругой деформации (I) завершаемой пределом текучести σт, далее следует ниспадающий и горизонтальный участок (II) зоны пластической деформации, которая плавно переходит к восходящему участку зоны упрочнения (III) вплоть до предела прочности σп  с разрушением образца [5,6]. Теория говорит, что при деформации на сжатие в упругой зоне I работают поперечно-ориентированные участки макромолекул без нарушения их ориентации. Деформации на этом участке обратимы. В зоне II происходит постепенная переориентация макромолекул путем их разворота поперек направления действующей силы. Молекулы после такого смещения не могут вернуться в первоначальное положение. На участке III развернутые макромолекулы придают образцу упругие свойства. Для случая УГП, кривая напряженно-деформированного состояния состоит из одной, близкой к упругой фазе, завершаемой разрушением образца.

***Целью данного исследования*** является изучение влияния УНТ-1-4 на структуру напряженно-деформированного состояния и упругие свойства ЭС и УГП.

**Экспериментальная часть и обсуждение результатов**

В качестве ЭС использован эпоксидный компаунд «горячего отверждения» Этал Инжект-Т, состоящий из компонентов: А – эпоксидная смола, Б – отвердитель в массовом соотношении 100:49,9 [13]. Модифицирующими добавками являлись углеродные нанотрубки «Таунит-М» (ООО «Нанотехцентр», г.Тамбов) и их модификации: УНТ-1, УНТ-2, УНТ-3,УНТ-4. УНТ-1 синтезированы CVD-методом в реакторе с нагреваемой подложкой из пропан-бутановой смеси на катализаторе Со/Mo/Mg/Al. Нанотрубки состоят из 6-10 цилиндрических графеновых слоев, внешний диаметр от 8 до 15 нм, внутренний диаметр от 4 до 8 нм [14]. Армирующим компонентом служила углеткань KDK Sigratex [15]. 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-400А 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 УНТ или без них, заливался и отверждался в цилиндрических формах 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. Заготовки всех типов УГП изготавливали в виде пластин методом выкладки из 17 слоев углеткани по методике [16]. Сформованный образец укладывали в вакуумный мешок для последующего вакуумирования, затем помещали в сушильный шкаф, где происходило отверждение при температурных режимах аналогичных для ЭС. Размеры образцов УГП – 65х4х11 мм. Химический состав ЭС и УГП представлен в таблице 2. Измерение механической прочности базовых образцов ЭС и пластин УГП, а также с содержанием УНТ проводилась на сжатие на электромеханической испытательной машине Shimadzu AG-100 kNx и Zwiсk/Roell **Z050** при скорости деформации 1 мм/мин согласно ASTM 6641/D6641 [17].



*Рисунок 3 – Напряженно-деформированное состояние эпоксидной смолы с УНТ-4: a - №1; b – №13*

На рисунке 3 видно, что для кривой (а) образца №1 наблюдаются три ранее описанные характерные зоны: упругая, пластическая, упруго-пластическая. Наибольшее отличие получены на образце №13 (ЭС модифицированная 0,15% УНТ-4) кривая (b). Кривые для образцов №2-12 находятся в промежутке. Результаты упруго-прочностных свойств образцов №1-13 приведены в таблице 3.

**Выводы:** 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: σт= 111 МПа, εт=5%, Е=2,2 ГПа.

При скоростях деформаций УГП до 20 мм/мин наблюдаются зоны упругой (слабовыражена), упруго-пластической и псевдоупругой деформации, которые являются отражением зон деформации ЭС. При скоростях деформации ≥ 20 мм/мин трехзонная структура переходит в однозонную псевдоупругой деформации с параметрами: σ= 425 МПа, εт=2,3%, Е=19,3 ГПа. Наибольший эффект упрочнения УГП дали амидированные УНТ-4, при их содержании 0,15% прочность возросла на 17%.

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

**Литература**

1. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю Перспективы использования углерод содержащих наночастиц в связующих для композиционных материалов. Российские технологии – Москва – 2013 – №8 – С. 28-46

2. Donald R. Paul, Clive B. Bucknall. Polymer Blends: Formulation and performance. 2000 – V.2 – P.1224

3. Литвинов В.Б., Кобец Л.П., Токсанбаев М.С., Деев И.С., Бучнев Л.М. Струкутурно-механические свойства высокопрочных углеродных волокон. Композиты и наноструктуры – Москва – 2011 –№3

4. Типы полимерных матриц. [Электрон.ресурс] – URL: https://studopedia.org/11-17152.html (дата обращения 10.07.2018)

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

6. 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 – Т.44№ 9 – С.1624- 1652.

7. 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. – Т.4. –C.63-73

8. 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 c.

9. 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

10. Темиргалиева Т.С., Нажипкызы М., Нургайын А., Рахметуллина A., Динистанова Б., Мансуров З.А. Синтез многостенных углеродных нанотрубок методом CVD и их функционализации.// Новости национальной академии науки Республики Казахстан – Алматы – 2017-Т.2.№422 – С.44-50