



DOI: 10.31643/2020/6445.02

УДК 621.039.419

МРНТИ 55.09.43

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

# Влияние каучука на механические свойства эпоксидной смолы и углепластика (Обзор)

Мейірбеков М. Н., Исмаилов М. Б.

Received: 26 December 2019 / Peer reviewed: 13 January 2020 / Accepted: 22 January 2020

**Аннотация** В работе представлены литературные данные по влиянию эластомеров-каучуков на прочностные свойства эпоксидной смолы (ЭС) и углепластика. Введение 10% каучуков в ЭС ЭД-20 приводит к повышению прочности при сжатии на 50%, прочности при растяжении на 51%, ударной вязкости на 133% и относительное удлинение на 128%. Оптимальное содержание каучука с карбоксильными группами для смеси OLDEN составило 10-12,5%, при этом увеличение прочности на сжатии составило 48%, ударной вязкости - 73% и относительного удлинения - 187%. Для смолы DER 331 исследование проводилось с двумя отвердителями Piperidine и ДЭТА. Лучшие результаты для отвердителя Piperidine получены на каучуке с гидроксильными группами, при его оптимальном содержании 2,5 %, ударная вязкость возросла на 170%. Для отвердителя ДЭТА лучшие результаты получены на каучуке с карбоксильными группами при его оптимальном содержании 10%, повышение ударной вязкости составил 66%. При модификации углепластика каучуками приводит к существенному увеличению предела текучести при растяжении на 42%, модуля упругости при изгибе на 63%, и при незначительной потере ударной вязкости.

**Ключевые слова:** эластомеры, модификация, каучуки, эпоксидная смола, углепластик, упрочнение, ударная вязкость

## Информация об авторах:

**Мейірбеков М.Н.** – Ph.D. студент, научный сотрудник в АО «Национальном центре космических исследований и технологий», Алматы, Казахстан. ORCID ID: 0000-0003-0434-9114. E-mail: muhammed\_91@mail.ru

**Исмаилов М.Б.** – Д.т.н., профессор, директор Департамента космического материаловедения и приборостроения в АО «Национальном центре космических исследований и технологий», Алматы, Казахстан. E-mail m.ismailov@spacers.kz

## Введение

Для производства корпусов и силовых элементов, а также отдельных комплектующих космической техники предъявляется повышенный комплекс требований, которые должны одновременно сочетать в себе высокие прочности и жесткости, хорошую стойкость к

динамическим нагрузкам, малую массу, и обеспечивать повышенную надежность конструкции. Такими материалами, наиболее полно отвечающим данным требованиям являются – углепластики. В таблице 1 представлены сравнительные характеристики специальных конструкционных материалов аэрокосмического назначения [1].

**Таблица 1** Прочностные характеристики конструкционных материалов

Материал	Плотность /см <sup>3</sup>	Пре-дел проч-ности МПа	Мо-дуль упру-гости, ГПа	Удар-ная вяз-кость кДж/м <sup>2</sup>	Отно-ситель-ное удлине-ние, %

Сплав алюминия	2,7	500	70	400	15
Сплав магния	1,8	380	45	120	18
Углепластик*	1,5	700-1500	130-140	50	1,1

Примечание: \*Максимальные значения

Как видно из таблицы 1, углепластики имеют более высокие показатели прочности, однако, ударная вязкость и относительное удлинение остаются слабыми, что снижает его конкурентоспособность по отношению к металлическим сплавам. Задача повышения ударной вязкости углепластика очень актуальна.

Известно [2], что углепластик, будучи композитом, состоит из двух составляющих: матрицы из эпоксидной смолы (ЭС) и арматуры из углеродных нитей. Известно также, что слабым звеном углепластика является ЭС, имеющая по отношению к углеродным нитям более низкие показатели упругости и прочности. По этой причине механические свойства углепластика наиболее эффективно повышаются упрочнением матрицы и повышением адгезии матрицы к арматуре.

Модификация ЭС осуществляется в первую очередь введением различных добавок таких как, пластификаторы [3,4], термопласты [5,6], наночастицы [7-9] и эластомеры [10-16].

К эластомерам относятся полимеры трех классов: каучуки, резина, термопласты. Каучуки – это класс терморезистивных полимеров с высокими эластичными свойствами. Каучук, под воздействием даже малых усилий, дает обратимую деформацию растяжения до 1000%, а у обычных твердых тел эта величина обычно не превышает 1%. Различают два вида каучуков натуральные (природные) и синтетические каучуки. В качестве модификаторов ЭС и углепластика наиболее часто используются каучуки. Настоящая работа посвящена анализу литературных данных относительно возможностей повышения ударной вязкости и прочности ЭС и углепластика путем модификации их эластомерами на примере каучука.

### Влияние каучука на механические свойства ЭС

При разработке связующих для композиционных материалов в качестве основного компонента широко используется эпоксидиановая смола марки ЭД-20, которая

отверждается при комнатной температуре, динамическая вязкость при 25<sup>0</sup>С составляет 13-20 Па·с. ЭС ЭД-20 широко распространена в странах СНГ, используется в электротехнической и радиоэлектронной промышленности, приборостроении, авиационном и судостроении, в строительстве, для бытовых нужд.

В работе [11] исследовано влияние олигомерных каучуков с реакционноспособными группами: карбоксильными (марки СКН-10КТР); гидроксильными (марки СКД-ГТР, СКН-14ГТР); эпоксидными (марки СКД-0-Э); ацилгидразонными (марки СКИ-ГЗ), способными взаимодействовать с ЭС ЭД-20 отвердителем аминного типа ПЭПА. В таблице 2 представлены результаты исследования при 10% содержании каучука, которые увеличивает прочность на растяжение ( $\sigma_r$ ), сжатие ( $\sigma_{сж}$ ) и изгиб ( $\sigma_{изг}$ ), ударную вязкость (А) и степень деформации при разрушении ( $\epsilon$ ).

**Таблица 2** Влияние олигомерных каучуков на свойства ЭС ЭД-20

Марка каучука	$\sigma_r$ , МПа	$\sigma_{сж}$ , МПа	$\sigma_{изг}$ , МПа	А, кДж/м <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %
Без каучука	21,6	142	84	7,2	7,3
СКН-10КТР	32,5	212	160	16,8	16,7
СКИ-ГЗ	29,9	194	145	16,1	14,2
СКД-0-Э	24,0	138	82	10,0	13,2
СКН-14ГТР	28,0	168	120	15,1	13,7
СКД-ГТР	26,9	137	89	10,7	13,4
СКД-КТР	26,1	138	86	10,1	12,7

Из таблицы 2 следует, что введение данных каучуков в эпоксидную смолу во всех случаях повышает их прочностные характеристики. Наиболее эффективным оказался СКН-10КТР, который увеличил прочность на сжатие на 50%, при растяжении на 51% и ударную вязкость - на 133%. По мнению авторов, олигомерные каучуки с функциональными группами способны

реагировать с эпоксидными группами смолы ЭД-20, которые в свою очередь участвуют в образовании пространственной структуры модифицированных эпоксидно-каучуковых композиций, что способствует вкладу энергии вязкого деформирования в общую энергию деформации.

В настоящее время при создании армированных материалов перспективными являются добавка в ЭС эпоксиноволачных олигомеров. В качестве эпоксиноволачного олигомера используются смолы марки DEN 425, DEN 431 и т.д. [12]. По сравнению с эпоксидными олигомерами эпоксиноволачные олигомеры DEN обладают следующими преимуществами:

- динамическая вязкость при 25°C эпоксиноволачных олигомеров DEN составляет 9,5-12,5 Па·с, это ниже на 36% от вязкости ЭС ЭД-20, что способствует высокой пропитке и адгезии к арматуре;

- прочность эпоксиноволачного олигомера превосходит прочность исходного эпоксидианового олигомера на 12%.

Смеси эпоксиноволачного и эпоксидианового олигомеров, при массовом соотношении 1:1, присвоена условная марка OLDEN [13]. При модификации эпоксисодержащей системы OLDEN с низкомолекулярным бутадиеновым каучуком (максимум проходит в районе 10-12,5% от массы смеси) достигнуто увеличение прочности на растяжение на 34% и относительного удлинения на 131%. OLDEN [14].

В работе [15] исследовано влияние полибутадиеновых каучуков СКДСН и СКДН-Н на связующее OLDEN. Каучук СКДСН представляет собой низкомолекулярный продукт полимеризации бутадиена в растворе под влиянием катализатора анионного типа, обеспечивающего содержание винильных звеньев в полимерной цепи. Каучук СКДН-Н представляет собой жидкий продукт полимеризации бутадиена под действием каталитической системы на основе никеля алюминийорганических соединений. Результаты экспериментов приведены в таблице 3.

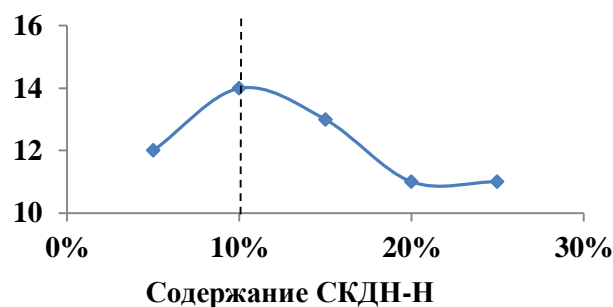
**Таблица 3** Влияние 10% полибутадиеновых каучуков на свойства OLDEN

Состав ЭС	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_{сж}$ , МПа	A, кДж/м <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %
OLDEN (ЭД-20 + DEN 425)	10	49	20	2,7
90% OLDEN + 10% СКДСН	13	65	28	4,0

90% OLDEN + 10% СКДН-Н	14	63	36	5,9
------------------------	----	----	----	-----

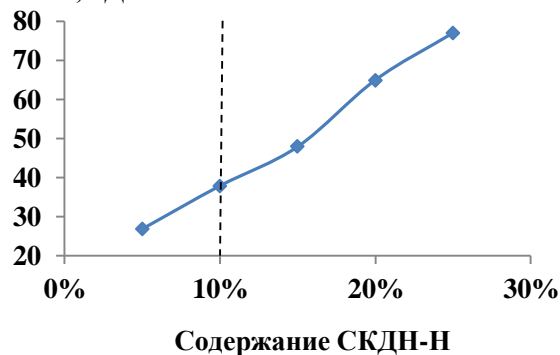
Проведенные исследование показали, что оба каучука приводят к повышению прочности на растяжение (35%) и сжатие (31%), однако СКДН-Н более эффективен для повышения ударной вязкости (на 29%) и относительного удлинения (на 48%). Зависимость характеристик материала от содержания СКДН-Н приведена на рисунке 1, из которого видно, что прочность и предельное удлинение модифицированной смолы достигается при 10% содержании модификатора, а ударная вязкость растет непрерывно.

$\sigma$ , МПа



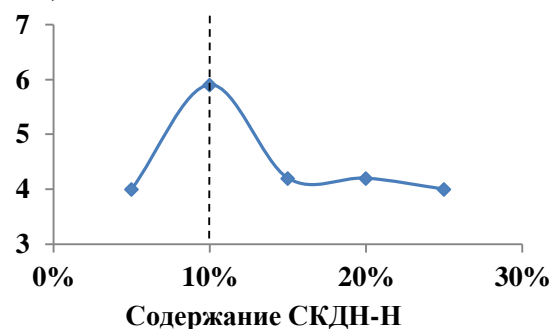
а) прочность при растяжении

A, кДж/м<sup>2</sup>



б) ударная вязкость

$\epsilon$ , %



в) относительное удлинение

**Рисунок 1** Влияние полибутадиенового каучука СКДН-Н на свойства OLDEN

Авторы отмечают, что при добавлении больше 10% каучука в ЭС начинается процесс фазового расслоения в системе, с образованием частиц каучука в массе ЭС. При содержании каучука более 15% относительное удлинение стабилизируется, природа этого явления не совсем понятна.

В работе [16] было исследование влияния каучука СКДСН на прочностные характеристики смеси OLDEN. Данная смесь представляет собой так называемый сетчатый полимер, который обладает большей жесткостью и стабильностью при высоких температурах нежели его компоненты. Результаты экспериментов приведены в таблице 4.

Таблица 4 Физико-механические характеристики ЭС

Композиция	$\sigma_p$ , МПа	$\sigma_{сж}$ , МПа	$\sigma_{изг}$ , МПа	A, кДж/м <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %
OLDEN (ЭД-20 + DEN 431)	10	48	52	54	2,5
OLDEN + СКДСН	28	80	61	89	7,2
Увеличение, %	180	66	17	65	188

Комплексное повышение прочностных свойств рассматриваемой эпоксидной композиции авторы связывают с тем, что каучук не связывается химически с ЭС, а распределяется в виде микро капель коллоидных размеров, образовав гетерогенную структуру, которое приводит к повышению прочностных и энергопоглощающих свойств. Частицы каучука в местах возможной деформации регулируют напряжения, тем самым поглощая разрушающую энергию.

Приведенные результаты показывают:

- при модификации ЭС ЭД-20 каучуками (оптимальное содержание каучуков – 10%) приводит к повышению прочности при сжатии на 50%, прочности при растяжении на 51%, ударной вязкости на 133% и относительное удлинение на 128%;

- оказалось, что смесь OLDEN уступая ЭД-20 по прочности на сжатие в 2,9 раза, превосходит по ударной вязкости в 2,9-7,5 раза;

- оптимальное содержание каучука 10-12,5% на смеси OLDEN привело к увеличению прочности при сжатии на 48%, ударной вязкости на 73% и относительное удлинение на 187%;

Далее рассмотрим работы по модификации эпоксидно-диановой смолы DER 331. Данная ЭС (американского производства Dow Chemical Company) является аналогом эпоксидной смолы ЭД-20. ЭС DER 331 представляет собой стандартную жидкую эпоксидную смолу общего назначения, отверждаемую при комнатной температуре, динамическая вязкость при 25<sup>o</sup>C составляет 11-14 Па·с [17].

В работе [18] рассматривалась модификация ЭС DER 331 жидким натуральным каучуком с гидроксильными группами (HTNR). В качестве отвердителя использована Piperidine [19]. Результаты исследования представлены в рисунке 2.

A, кДж/м<sup>2</sup>

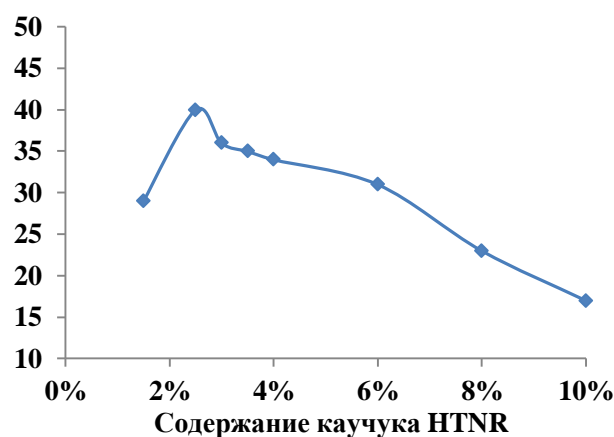
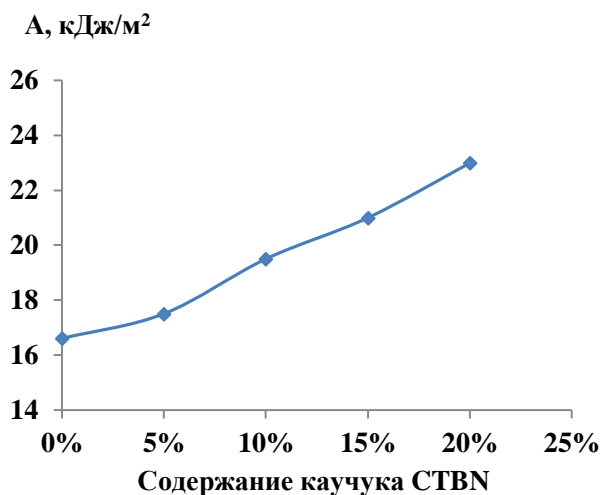


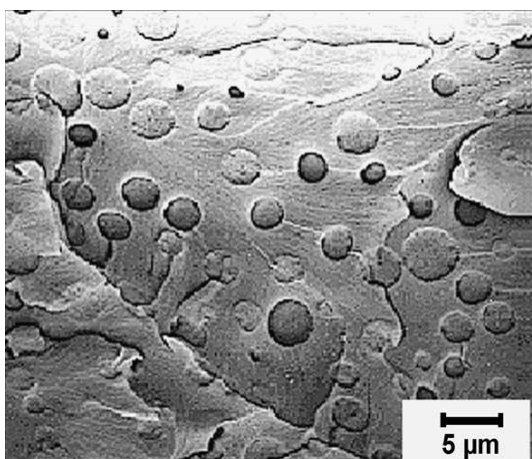
Рисунок 2 Зависимость ударной вязкости ЭС от содержания HTNR каучука

По результатам исследований, выявлено, что введение в состав ЭС 2,5% каучука HTNR приводит к повышению ударной вязкости от 12,5 кДж/м<sup>2</sup> до 40 кДж/м<sup>2</sup> (увеличение на 220%). Авторы объясняют, что не модифицированная ЭС имела одну фазу и поверхность перелома была гладкой, а при модификации каучуками от 2-10 масс. % была замечена двухфазовая морфология. Частицы этих каучуков, образовав дисперсную сферическую фазу равномерно распределяются по всей матрице. Средний диаметр частиц каучуков стабильно увеличивается с концентрации каучуков. Данное увеличение коррелирует с ударной вязкостью ЭС.

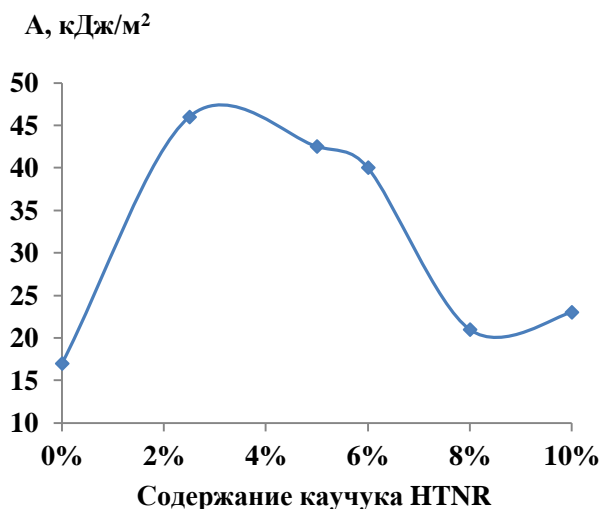
В [20] проводилась исследование ЭС DER 331 на отвердителе Piperidine с использованием двух модификаторов: бутадиенового акрилонитрила с концевыми карбоксильными группами (СТВН) и полибутадиена с концевыми гидроксильными группами (HTPB). Результаты данного исследования представлены в рисунке 3.



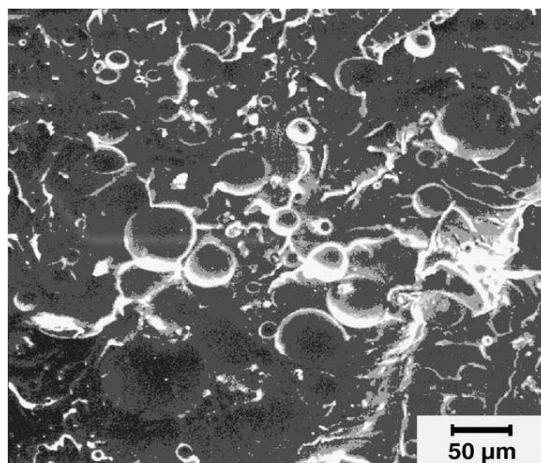
а) зависимость ударной вязкости от содержания каучука CTBN



б) поверхность разрушения ЭС, модифицированных CTBN каучуком



в) зависимость ударной вязкости от содержания каучука NTPB



г) поверхность разрушения ЭС, модифицированного NTPB каучуком

**Рисунок 3** Влияние каучуков CTBN и NTPB на ударную вязкость ЭС, морфология поверхности

Определено, что при модификации ЭС 20 масс. % содержания каучука CTBN ударная вязкость увеличилась с 17 кДж/м<sup>2</sup> до 23 кДж/м<sup>2</sup> (то есть увеличение на 35%), а для смолы с 2,5% содержанием каучука NTPB ударная вязкость возросла с 17 кДж/м<sup>2</sup> до 46 кДж/м<sup>2</sup> (увеличение на 170%). Микрофотографии ЭС модифицированного CTBN показали размеры частиц 1 и 4 мкм, ЭС модифицированного NTPB – от 10 до 50 мкм. Эти данные показывают преимущество мелкодисперсных фаз каучука.

В работе [21] с применением каучуков NTPB и CPBER (сополимер NTPB) проведена модификация эпоксидной смолы DER 331. Эпоксидная смола DER-331. В качестве отвердителя использована DETA. Зависимость ударной вязкости, прочности на изгиб ( $\sigma_{изг}$ ), предела текучести при растяжении ( $\sigma_T$ ), модуля упругости при изгибе ( $E_{изг}$ ) от содержания каучука представлены в таблице 5.

**Таблица 5** Механические характеристики эпоксидно-каучуковых образцов.

DER 331, %	НТ РВ, %	СР ВЕР, %	A, кДж/м <sup>2</sup>	E <sub>изг</sub> , ГПа	$\sigma_T$ , МПа
100	0	0	9,7	2,5	54,3
95	5	0	11,4	2,3	50,2
90	10	0	14,2	1,9	50,4
85	15	0	11,2	1,8	46,4
95	0	5	11,5	2,3	90,4
90	0	10	16,1	2,3	84,1
85	0	15	13,7	2,1	63,5

Из таблицы 5 видно, что с увеличением содержания модификатора НТРВ наблюдается слабое падение значений  $E_{изг}$  и  $\sigma_T$ . Ударная вязкость проходит через максимум при содержании 10% (увеличение на 46%), а затем идет спад. Аналогичное явление с модификатором СРВЕР, где значения  $E_{изг}$  и  $\sigma_T$  имеют незначительное падение, а ударная вязкость при содержании 10% проходит через максимум (увеличение на 66%) и далее замечается падение. Микрофотографии срезов, модифицированных ЭС показали, что у модификатора СРВЕР размер мелкодисперсных частиц значительно меньше, чем у модификатора НТРВ. Таким образом, большая эффективность модификатора СРВЕР обусловлена его большей дисперсностью в структуре ЭС.

На основе приведенных данных по модификации эпоксидных смол можно сделать следующие выводы:

- каучук во всех рассмотренных случаях увеличивает ударную вязкость углепластика. Для смол ЭД-20, OLDEN, DER-331 на отвердителях аминного типа (ПЭПА, ДЭТА) лучшие результаты получены при содержании модификатора каучук - 10%. При этом ударная вязкость ЭС возрастает на 29-133%, прочность – на 33-180%. Для смолы DER-331 на отвердителе Piperidine оптимальное содержание каучука составляет 2,5- 4%, при этом, ударная вязкость ЭС возросла до 270% при слабом росте прочности;

- в рассмотренных случаях исследования выполнены на эпоксидных смолах ЭД-20, OLDEN, DER 331 «холодного» отверждения (отверждение при комнатной температуре);

- для ЭС ЭД-20 и OLDEN структура материала после твердения гомогенна при содержании каучука до 10%, при содержании каучука свыше этого количества в структуре материала появляются дисперсные частицы каучука. Это обстоятельство указывает на то, что ЭС и каучук образуют химические связи со стехиометрическим соотношением вблизи 10% содержания каучука. Оказалось, что более высокая дисперсность каучука предпочтительней для характеристик материала.

### Влияние эластомеров на механические свойства углепластика

Как было указано ранее, углепластик состоит из эпоксидной смолы (матрица) и углеродной ткани. Прочность смолы в целом уступает прочности углеродной арматуры (ткани, ровинга), ввиду этого, чем прочнее эпоксидная

составляющая композита, тем прочнее материал в целом. Полученные закономерности упрочнения ЭС с содержанием эластомеров качественно переносимы на углепластик. Работ, посвященных углепластикам на основе модифицированных каучуком ЭС оказалось мало. Литературный поиск выявил несколько работ по рассматриваемой теме, результаты которых представлены ниже.

В работе [16] исследовано влияние каучука СКДСН (12,5%) на прочностные свойства углепластика. Также, в работе рассматривались получения углепластика тремя методами: прессованием, вакуумной инфузией и прессованием. В углепластике использовалась углеродная ткань УТ-900-3 и эпоксидной смеси OLDEN. Также, в работе рассматривались получения углепластика тремя методами: прессованием, пропитки ткани вакуумной инфузией и прессованием, и вакуумной инфузией. Результаты исследования прочностных характеристик углепластика представлены в рисунке 4.

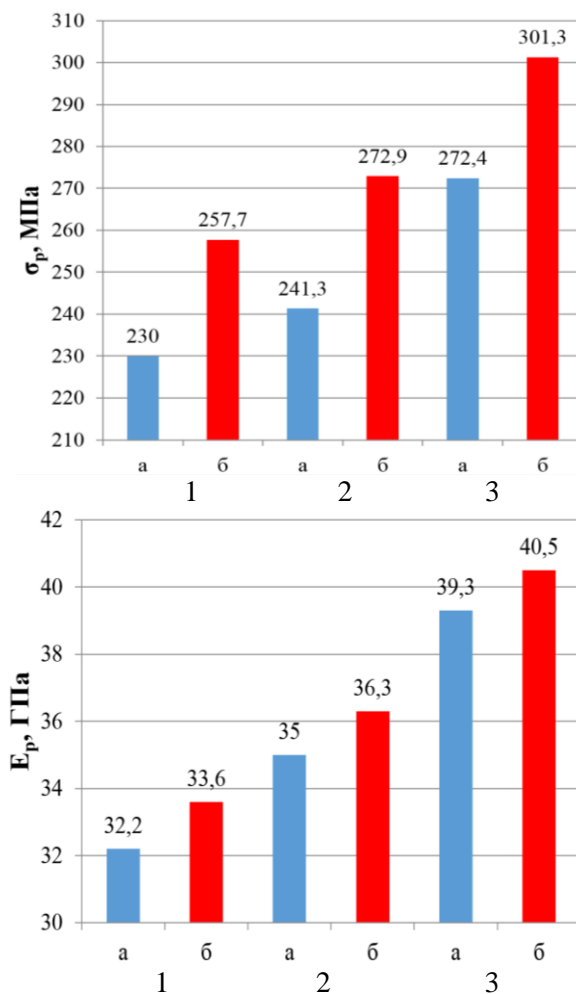


Рисунок 4 Влияние технологического метода получения и модификатора на характеристики смеси OLDEN

- 1 – метод прессования; 2 – метод пропитки ткани вакуумной инфузией и прессование; 3 – метод вакуумной инфузии  
а – без модификатора; б – с модификатором

Как видно из рисунка 4, на значения  $\sigma_p$  и  $E_p$  образцов углепластика оказывает влияние состав связующего: данные показали при использовании связующего, модифицированного 12,5%-СКДСН. Вероятно, низкая плотность нитей в ткани нити УТ 900-3 приводит к тому, что проникновение связующего в межволоконное пространство армирующего наполнителя облегчается и его роль в обеспечении прочности углепластика возрастает: прочность при разрыве углепластика, полученного инфузией при использовании связующего, модифицированного СКДСН, увеличивается более чем на 15% при сохранении значений модуля упругости на прежнем уровне. Сравнительный анализ свойств образцов, полученных по различным технологиям, показал, что наибольшей прочностью при растяжении (эластичностью) обладают углепластики, полученные методом горячей инфузии. В методе горячей инфузии нагретая ЭС имеет наименьшую вязкость, что обеспечивают лучшую пропитку углеродных волокон.

Авторами [21] проведена работа по исследованию каучуков НТРВ и СРВЕР на прочностные свойства углепластика. В качестве армирующего волокна использованы углеродные ткани марки AS2C и эпоксидная смола DER 331 на отвердителе ДЕТА. Результаты экспериментов приведены в таблице 6.

**Таблица 6** Прочностные свойства углепластика с модифицированной ЭС

DER 331, %	НТ РВ, %	СРВ ЕР, %	A, кДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_t$ , МПа	$E_{изг}$ , ГПа	$\epsilon$ , %
100	0	0	20	300	9,5	3,15
90	10	0	19	203	7,5	2,80
80	20	0	32	-	-	-
70	30	0	28	-	-	-
90	0	10	17	425	15,5	2,85
80	0	20	39	-	-	-

Рассмотрим влияние каучука НТРВ на характеристики углепластика. При содержании в пределах до 10% сохраняется ударная вязкость, снижается на 14% предел текучести, идет

падение на 27% модуль упругости и также относительное удлинение снижается на 13%. В диапазоне содержание каучука 20-30%, ударная вязкость держится на уровне 30 кДж/м<sup>2</sup>, что означает возрастание на 50%. Для случая содержание модификатора СРВЕР-10% в углепластике имеет место повышение предела текучести на 42%, модуля упругости на 63%, и незначительной снижении ударной вязкости. При увеличении содержание каучука до 20% ударная вязкость повышается на 95%. Данные таблицы показывает каучук СРВЕР предпочтителен в качестве модификатор.

В работе [22] исследовано влияние модифицированного 5-15% каучука марки СКН-30-КТР эпоксидной смолы ЭДТ-10п [23] на физико-механические свойства углепластика с повышенной на 25-30% трещиностойкостью (трещиностойкость и ударная вязкость материала коррелируют) при сравнительно небольшом уменьшении большинства прочностных свойств материала. Рекомендовано оптимальное содержание модификатора в ЭС 5-15%.

Приведенные результаты показывают, что каучук в качестве модификатора ЭС по-разному влияет на прочностные характеристики углепластика. Так, например, для смеси OLDEN 12,5% каучука может повысить предел прочности углепластика на 13,1%, модуль упругости на 4%. Углепластик на ЭС DER 331, модифицированной 10% каучука НТРВ, имеет снижение ударной вязкости на 5,3 %, предела текучести – на 48%, модуля упругости- на 27%, относительного удлинения – на 12,5%. Для углепластика с ЭС модифицированной 10% каучука СРВЕР – ударная вязкость упала на 18%, относительное удлинение –на 10,5%, сильно возросли предел текучести – на 42% и модуль упругости – на 63%. Оптимальным содержанием модификатора в ЭС (с позиции повышения ударной вязкости) можно оценить величиной 20%. При этом, модификатор НТРВ повышает ударную вязкость на 60%, модификатор СРВЕР – на 95%. Для смолы ЭДТ-10п уже 5-10% каучука дают углепластику значительную прибавку ударной вязкости.

## Выводы

Данные настоящего анализа показывают, что с помощью каучука можно увеличить ударную вязкость и прочностные характеристики как ЭС, так и углепластика. Для случая углепластика будет необходим экспериментальный подбор типа каучука и отвердителя ЭС. Используемые в работе эпоксидные смолы ЭД-20, DEN 425, DEN 431 и DER 331 относятся к категории «холодного»

отверждения, для которых характерно короткое время жизнеспособности и сравнительно большая вязкость, что препятствует качеству пропитки углеродной арматуры эпоксидной смолой. Для получения высокопрочных углепластиков необходимы эпоксидные смолы с малой вязкостью и длительным временем жизнеспособности. К этой категории относятся ЭС «горячего» отверждения. Одним из представителей ЭС этого класса является ЭС марки – Этал-Инжект-Т [24, 25], которая отверждается при температурах 150-180°C. При этих температурах ЭС, благодаря низкой вязкости (высокой текучести), длительной жизнеспособности обеспечивается хорошее качество пропитки углеволокон, что способствует получению высокопрочного углепластика. К сожалению, литературных данных по влиянию каучука на свойства

углепластика на эпоксидной смоле «горячего» отверждения нами не обнаружено. Экспериментальное исследование на этот случай были бы весьма актуальными для технологии получения конструкционных углепластиков.

### **Благодарность**

*Работа выполнена в рамках целевой программы РБП 008 BR05336383 Аэрокосмического комитета Министерства оборонной и аэрокосмической промышленности Республики Казахстан (АКК МОАП РК) 2018-2020 годы, «Разработка технологии производства ударопрочного углепластика для изделий оборонного и аэрокосмического назначения».*

**Ссылка на данную статью:** Мейірбеков М. Н., Исмаилов М. Б. Влияние каучука на механические свойства эпоксидной смолы и углепластика (Обзор) // Комплексное использование минерального сырья [Complex Use of Mineral Resources]. – 2020. – №1 (312). – С. 11-21. <https://doi.org/10.31643/2020/6445.02>

## **Көмірпластик пен эпоксид шайырының механикалық қасиеттеріне каучуктың әсері (Шолу)**

**Мейірбеков М. Н., Исмаилов М. Б.**

**Түйіндеме.** Бұл жұмыста эластомерлердің-каучуктардың эпоксид шайыры (ЭШ) мен көмірпластиктің беріктік қасиеттеріне әсері туралы мәліметтер келтірілген. ЭШ ЭД-20-ға 10% каучукты енгізу арқылы қысудағы беріктікті 50%, созылу беріктігін 51%, соққы тұтқырлығын 133% және созылуды 128% арттыруға септігін тигізді. OLDEN қоспасы үшін карбоксил топтары бар каучуктың оңтайлы мөлшері 10-12,5%-ы қысу беріктігін – 48%, соққыға тұтқырлығын 73% және созылуды – 187% арттырды. DER 331 шайыры үшін Piperidine және ДЭТА қатайтқыштары арқылы жүргізілді. Жақсы нәтижелер каучуктың гидроксил топтарын 2,5% оңтайлы мөлшерін Piperidine қатайтқышы негізінде шайырға қосуға соққыға тұтқырлығын 170% арттырды. ДЭТА қатайтқышы үшін ең жақсы нәтиже карбоксил топтары бар каучуктың 10% оңтайлы мөлшерінде соққыға тұтқырлығын 66% жоғарлатты. Көмірпластиктерді каучуктармен модификациялағанда созылу күшін 42%, иілу икемділігінің модулін 63% арттыруға және соққыға тұтқырлығын аздап қана жоғалтпа алып келді.

**Түйін сөздер:** эластомерлер, модификация, каучуктер, эпоксид шайыры, көмірпластик, беріктілік, соққы тұтқырлығы.



## The effect of rubber on the mechanical properties of epoxy and carbon fiber (Review)

Meirbekov M. N., Ismailov M. B.

**Abstract.** The paper presents published data on the effect of rubber elastomers on the strength properties of epoxy resin (ES) and carbon fiber. The introduction of 10% rubbers into ES ED-20 leads to an increase in compressive strength by 50%, tensile strength by 51%, impact strength by 133% and elongation by 128%. The optimal content of rubber with carboxyl groups for the OLDEN mixture was 10-12.5%, while the increase in compressive strength was 48%, impact strength - 73% and elongation - 187%. For DER 331 resin, the study was conducted with two hardeners Piperidine and DETA. The best results for Piperidine hardener were obtained on rubber with hydroxyl groups, with its optimal content of 2.5%, impact strength increased by 170%. For the hardener DETA, the best results were obtained on rubber with carboxyl groups at its optimal content of 10%, the increase in impact strength was 66%. When modifying carbon fiber with rubbers, it leads to a significant increase in the yield strength in tension by 42%, the modulus of elasticity in bending by 63%, and with a slight loss of impact strength.

**Key words:** elastomers, modification, rubbers, epoxy resin, carbon fiber reinforced plastic, hardening, impact strength.

### Литература

- [1] Исмаилов М. Б. Анализ применения конструкционных материалов для космических аппаратов. // Прикладные космические исследования в Казахстане, Алматы, Т. 6, 2010, – С. 237-245.
- [2] [Юдин В.А., Ивлев В.И., Фомин Н.Е., Сигачев А.Ф. Механические испытания углепластика с эпоксидной матрицей. // Materials Physics and Mechanics 30, 2017 – С. 53-60.
- [3] Bakar M., Bialkowska A., Rudecka J., Bachan D. Preparation and Properties Evaluation of an Epoxy Resin Toughened by a Combination of Reactive Polyester and Kaolin // Polymers & Polymer Composites. –2012. – V. 20. –N 7.– P. 629-637.
- [4] Ku H., Cardona F., Rogers D. Vandenbroucke A. Effects of EPON on Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resins [Электрон. ресурс]. (дата обращения 11.08.2019). – URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/8da3/43d97d56c9de4ca5a6a6505cd09ebe217bb4.pdf>
- [5] Мараховский К.М., Осипчик В.С., Водовозов Г.А., Папина С.Н. Модификация эпоксидного связующего с повышенными характеристиками для получения композиционных материалов // Успехи в химии и химической технологии. Том XXX, 2016 – N 10. – С. 56-58.
- [6] Zeyu Sun, Lei Xu, Zhengguo Chen, Yuhao Wang, Rogers Tusiime, Chao Cheng, Shuai Zhou, Yong Liu, Muhuo Yu, Hui Zhang. Enhancing the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin via Blending with Thermoplastic Polysulfone // Polymers. – 2019, 11, 461; <https://doi.org/10.3390/polym11030461>
- [7] Pilawka R., Paszkiewicz S., Roslaniec Z. Epoxy composites with carbon nanotubes // Advances in manufacturing science and technology. – 2012. –V. 36. – N. 3. – P. 67-79.
- [8] Яковлев Е.А., Яковлев Н.А., Ильиных И.А., Бурмистров И.Н., Горшков Н.В. Исследование влияния функционализированных многостенных углеродных нанотрубок на электропроводность и механические характеристики эпоксидных композитов. // Вестник Томского государственного университета. Химия – 2016. –Т. 5. – N. 3 – С. 15-23.
- [9] Yermahanova A.M., Ismailov M.B., Characterization of the epoxy resin and carbon fiber reinforced plastic stress-strain state by modified carbon nanotubes. Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2018. – V.2. –N. 2. –P. 137-145.
- [10] Смола ЭД-20 [Электрон. ресурс]. (дата обращения 10.11.2019). – URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/8da3/43d97d56c9de4ca5a6a6505cd09ebe217bb4.pdf>
- [11] Полоз А.Ю., Эбич Ю.Р., Прокопчик Н.Р., Долинская Р.М., Мозгалев В.В. Олигомерные каучуки с реакционноспособными группами как модификаторы эпоксидных износостойких композиций // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – Т. 1 (105). –С. 72-77.
- [12] Эпоксидные смолы [Электрон. ресурс]. (дата обращения 11.11.2019). – URL: [http://www.neochemical.ru/File/Katalog\\_epoksidnyh\\_smol\\_DOW.pdf](http://www.neochemical.ru/File/Katalog_epoksidnyh_smol_DOW.pdf)
- [13] Лизунов Д.А., Водовозов Г.А., Ивашкина В.Н., Осипчик В.С. Высокопрочные углепластики на основе эпоксидсодержащих олигомеров. // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. XXVIII. –N. 3. –С. 42-44.
- [14] Водовозов Г. А., Осипчик В. С., Мараховский К. М., Папина С. Н., Ключников С. А. Модификация эпоксидсодержащего связующего для создания высокопрочных композитов. // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. –Т. XXIX. –N. 10. –С. 20-22.
- [15] Водовозов Г.А., Мараховский К.М., Костромина Н.В., Осипчик В.С., Аристов В.М., Кравченко Т.П. Разработка эпокси-каучуковых связующих для создания армированных композиционных материалов //

- Пластиковые массы. –2017. – N. 5-6. – С.9-13.
- [16] Мараховский К.М., Осипчик В.С. Водовозов Г.А., Папина С.Н. Модификация эпоксидного связующего с повышенными характеристиками для получения композиционных материалов. // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – Т.XXX. –N. 10. –С. 56-58.
- [17] Эпоксидная смола DER 331 [Электрон. ресурс]. – URL: <http://dafna.com.ua/epoxy/epoksidnaja-smola-der-331.html> (дата обращения 16.11.2019).
- [18] H.L. Pham et al.: Toughening of Bisphenol by Modification with Hydroxyl-terminated Liquid Natural Rubber. // *ASEAN Journal on Science and Technology for Development*. – 2013. – N. 30(1&2). –P. 22-28.
- [19] Отвердители Пипиридин [Электрон. ресурс]. – URL: <https://chem21.info/info/871415/> (дата обращения 21.12.2019).
- [20] Ramos V.D. et al. Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer. // *Polymer Testing*. – 2005. – V. 24. – P. 387–394.
- [21] Gonzalez et al. Composite Materials Based on Modified Epoxy Resin and Carbon Fiber // *J. Braz. Chem. Soc*. – 2006. – V.17. – N. 6. – P. 1117-1123.
- [22] Бологов Д.В. Разработка полимерного композиционного материала с повышенной трещиностойкостью. - Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Москва, Московский авиационный институт, 1999, 139с. [Электрон. ресурс]. – URL:// <http://www.dissercat.com> (дата обращения 03.01.2020).
- [23] Kenzhaliyev B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a (Complex Use of Mineral Resources)*. – 2019. – №3 (310). -Page: 64-75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30>
- [24] Термостойкий эпоксидный компаунд Этал-Инжект-Т [Электрон. ресурс]. – URL: <http://www.epital.ru/infu/t.html> (дата обращения 03.01.2020).
- [25] Карбоз Ж. А., Досаева С. К. Исследование водородопроницаемости мембран, покрытых различными металлическими пленками (обзор) // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2019. – №3 (310). – С. 48-54. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.28>

## References

- [1] Ismailov M. B. Analiz primeneniya konstruksionnykh materialov dlya kosmicheskikh apparatov. Prikladnyye kosmicheskiye issledovaniya v Kazakhstane. Almaty. **2010**. V. 6. P. 237-245. (in Russ.).
- [2] Yudin V.A., Ivlev V.I., Fomin N.E., Sigachev A.F. Mekhanicheskiye ispytaniya ugleplastika s epoksidnoy matritsey. *Materials Physics and Mechanics* 30. **2017**. P. 53-60. (in Russ.).
- [3] Bakar M., Bialkowska A., Rudecka J., Bachan D. Preparation and Properties Evaluation of an Epoxy Resin Toughened by a Combination of Reactive Polyester and Kaolin // *Polymers & Polymer Composites*. **2012**. V. 20. N 7. P. 629-637. (in Eng.).
- [4] Ku H., Cardona F., Rogers D. Vandenbroucke A. Effects of EPON on Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resins [Электрон. ресурс]. (дата обращения 11.08.2019). URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/8da3/43d97d56c9de4ca5a6a6505cd09ebe217bb4.pdf> (in Eng.).
- [5] Marakhovskiy K.M., Osipchik V.S., Vodovozov G.A., Papina S.N. Modifikatsiya epoksidnogo svyazuushchego s povyshennymi kharakteristikami dlya polucheniya kompozitsionnykh materialov. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. Tom XXX. **2016**. N 10. P. 56-58. (in Russ.).
- [6] Zeyu Sun, Lei Xu, Zhengguo Chen, Yuhao Wang, Rogers Tusiime, Chao Cheng, Shuai Zhou, Yong Liu, Muhuo Yu, Hui Zhang. Enhancing the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin via Blending with Thermoplastic Polysulfone. *Polymers*. **2019**. 11. 461. <https://doi.org/10.3390/polym11030461> (in Eng.).
- [7] Pilawka R., Paszkiewicz S., Roslaniec Z. Epoxy composites with carbon nanotubes. *Advances in manufacturing science and technology*. **2012**. V. 36. N. 3. P. 67-79. (in Eng.).
- [8] Yakovlev E.A., Yakovlev N.A., Ilinykh I.A., Burmistrov I.N., Gorshkov N.V. Issledovaniye vliyaniya funktsionalizirovannykh mnogostennykh uglerodnykh nanotrubok na elektroprovodnost i mekhanicheskiye kharakteristiki epoksidnykh kompozitov. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya* **2016**. T. 5. N. 3. С. 15-23. (in Russ.).
- [9] Yermahanova A.M., Ismailov M.B. Characterization of the epoxy resin and carbon fiber reinforced plastic stress-strain state by modified carbon nanotubes. *Eurasian Chemicо-Technological Journal*. **2018**. V.2. N. 2. P. 137-145. (in Eng.).
- [10] Smola ED-20 [Elektron. resurs]. (data obrashcheniya 10.11.2019). – URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/8da3/43d97d56c9de4ca5a6a6505cd09ebe217bb4.pdf> (in Russ.).
- [11] Poloz A.Yu., Ebich Yu.R., Prokopchik N.R., Dolinskaya R.M., Mozgalev V.V. Oligomernyye kauchuki s reaktsionnosposobnymi gruppami kak modifikatory epoksidnykh iznosostoykikh kompozitsiy. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*. **2016**. T. 1 (105). S. 72-77. (in Russ.).

- [12] Epoksidnyye smoly [Elektron. resurs]. (data obrashcheniya 11.11.2019). - URL: [http://www.neochemical.ru/File/Katalog\\_epoksidnyh\\_smol\\_DOW.pdf](http://www.neochemical.ru/File/Katalog_epoksidnyh_smol_DOW.pdf) (in Russ.).
- [13] Lizunov D.A., Vodovozov G.A., Ivashkina V.N., Osipchik V.S. Vysokoprochnyye ugleplastiki na osnove epoksisoderzhashchikh oligomerov. Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. **2014**. T. XXVIII. N. 3. S. 42-44. (in Russ.).
- [14] Vodovozov G. A., Osipchik V. S., Marakhovskiy K. M., Papina S. N., Klyushnikov S. A. Modifikatsiya epoksisoderzhashchego svyazuyushchego dlya sozdaniya vysokoprochnykh kompozitov. Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. **2015**. T. XXIX. N. 10. S. 20-22. (in Russ.).
- [15] Vodovozov G.A., Marakhovskiy K.M., Kostromina N.V., Osipchik V.S., Aristov V.M., Kravchenko T.P. Razrabotka epoksi-kauchukovykh svyazuyushchikh dlya sozdaniya armirovannykh kompozitsionnykh materialov. Plastikovyye massy. **2017**. N. 5-6. S.9-13. (in Russ.).
- [16] Marakhovskiy K.M., Osipchik V.S., Vodovozov G.A., Papina S.N. Modifikatsiya epoksidnogo svyazuyushchego s povyshennymi kharakteristikami dlya polucheniya kompozitsionnykh materialov. Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. **2016**. T.KhKhX. N. 10. S. 56-58. (in Russ.).
- [17] Epoksidnaya smola DER 331 [Elektron. resurs]. URL: <http://dafna.com.ua/epoxy/epoksidnaja-smola-der-331.html> (data obrashcheniya 16.11.2019). (in Russ.).
- [18] H.L. Pham et al.: Toughening of Bisphenol by Modification with Hydroxyl-terminated Liquid Natural Rubber. ASEAN Journal on Science and Technology for Development. **2013**. N. 30(1&2). P. 22-28. (in Eng.).
- [19] Otverditeli Pipiridin [Elektron. resurs]. - URL: <https://chem21.info/info/871415/> (data obrashcheniya 21.12.2019). (in Russ.).
- [20] Ramos V.D. et al. Modification of epoxy resin: a comparison of different types of elastomer. Polymer Testing. **2005**. V. 24. P. 387-394. (in Eng.).
- [21] Gonçalez et al. Composite Materials Based on Modified Epoxy Resin and Carbon Fiber. J. Braz. Chem. Soc. **2006**. V.17. N. 6. P. 1117-1123. (in Eng.).
- [22] Bologov D.V. Razrabotka polimernogo kompozitsionnogo materiala s povyshennoy treshchinostoykost'yu. - Dissertatsiya na soiskaniye uchenoy stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk, Moskva, Moskovskiy aviatsionnyy institut, **1999**, 139s [Elektron. resurs]. - URL: <http://www.dissercat.com> (data obrashcheniya 03.01.2020). (in Russ.).
- [23] Kenzhaliyev B. K. Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex Use of Mineral Resources]. - **2019**. - №3 (310). -Page: 64-75. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.30> (in Eng.).
- [24] Termostoykiy epoksidnyy kompaund Etal-Inzhekt-T [Elektron. resurs]. URL: <http://www.epital.ru/infu/t.html> (data obrashcheniya 03.01.2020). (in Russ.).
- [25] Karboz Zh. A., Dossayeva S. K. Issledovaniye vodorodopronitsayemosti membran, pokrytykh razlichnymi metallicheskimy plenkami (obzor) [Study of hydrogen permeability of membranes coated with various metal films (review)] // Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a [Complex Use of Mineral Resources]. - **2019**. - №3 (310). - C. 48-54. <https://doi.org/10.31643/2019/6445.28> (in Russ.).