

Научная статья

УДК 678.072: 678.078

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-63-76

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

А.И. Ткачук¹, Е.В. Куршев¹, С.Л. Лонский¹, А.С. Любимова¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Рассмотрено влияние введения многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в модельную эпоксидную систему, а также характер их распределения в объеме полимерной композиции. Исследованы реологические характеристики, температуры стеклования, физико-механические свойства и микроструктуры отвержденных образцов исходной композиции и образцов, в которых МУНТ вводили с использованием ультразвукового диспергатора и трехвалкового смесителя в состав инжекционного связующего ВСЭ-30 и связующего ВСЭ-22, перерабатываемого по препреговой технологии.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, наномодификация, многостенные углеродные нанотрубки, ультразвуковое диспергирование, электронная микроскопия, реология

Для цитирования: Ткачук А.И., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Любимова А.С. Модификация эпоксидных связующих многостенными углеродными нанотрубками // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-63-76.

Scientific article

MODIFICATION OF EPOXY BINDERES WITH MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES

A.I. Tkachuk¹, E.V. Kurshev¹, S.L. Lonskii¹, A.S. Lyubimova¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Influence of way of introduction of multiwall carbon nanotubes (MUNT) in model epoxy system nature of their distribution in the volume of polymeric composition is investigated. Rheological characteristics, glass transition temperatures and physicomachanical properties, and also microstructures of otverzhdenny samples of initial composition and samples are investigated, in which MUNT were entered with use of ultrasonic dispergator and the three-roll mixer into structure injection binding VSE-30 and binding VSE-22 overworked on prepregovy technology.

Keywords: epoxy binder, nanomodification, multi-walled carbon nanotubes, ultrasonic dispersion, electron microscopy, rheology

For citation: Tkachuk A.I., Kurshev E.V., Lonskii S.L., Lyubimova A.S. Modification of epoxy binderes with multi-walled carbon nanotubes. *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-63-76.

Введение

Одним из приоритетных направлений современной науки и передовых отраслей промышленности является создание полимерных композиционных материалов (ПКМ) нового поколения с использованием перспективных материалов (связующих, наполнителей

и др.) [1–3]. Современные композиты требуют высококачественных связующих, обеспечивающих самые высокие характеристики при снижении затрат на производство изделия и соблюдении требований экологических стандартов и принципов «зеленой химии» [4–6].

В настоящее время традиционная органическая химия углеродсодержащих соединений уже не позволяет получать материалы, отвечающие требованиям современного материаловедения. Актуальным в сфере производства полимеров является способ физико-химической модификации полимерной матрицы нанонаполнителями [7, 8]. Данный вид модификации является достаточно перспективным направлением для развития отрасли полимерных материалов, так как способствует реализации идеи управления их свойствами на уровне атомов и молекул, что, несомненно, должно отразиться на значительном изменении характеристик получаемых ПКМ и послужит толчком к созданию нового оборудования, механизмов и технологий высочайшего уровня [9, 10].

Современные технологии испытывают потребность в перспективных материалах с повышенными эксплуатационными характеристиками в течение длительного времени. Применение наномодификаторов, в том числе углеродных, позволяет не только варьировать специальные физические свойства ПКМ (такие как электропроводность и теплопроводность), но и повышать деформационные характеристики полимерной матрицы [11–13].

В настоящее время число публикаций, посвященных получению и исследованию ПКМ, структурированных углеродными наномодификаторами, в частности углеродными нанотрубками (УНТ), довольно велико [14–16]. Проводимые работы отличаются друг от друга тем, что используются разный состав связующего, различные способы получения материалов и количество вводимых в систему УНТ, а также методы исследования. Результаты исследования показывают, что введение нанотрубок в количестве от 0,001 до 4,0 % (по массе) может повысить модуль упругости материала до 30 %, а теплостойкость – на 20 °С.

Основными задачами при модификации связующего углеродными наночастицами являются равномерность их диспергирования и стабилизирование в объеме полимерной системы.

Равномерное распределение наночастиц в эпоксидной смоле возможно путем их предварительного диспергирования в растворителе с применением ультразвуковых колебаний, последующего смешения полученной дисперсии со смолой и удаления растворителя из образованной смеси. Однако такой способ не соответствует передовым технологиям создания современных безрастворных связующих, поскольку традиционное присутствие в связующих предыдущих поколений легколетучих и токсичных растворителей имеет значительный негативный эффект как при производстве полимерных композиций, так и при их переработке в ПКМ (повышенная пожароопасность, невозможность регулирования постоянного наноса связующего, большая вероятность образования пористых материалов, значительные энергозатраты при удалении растворителя, загрязнение окружающей среды токсичными растворителями и др.). В последнее время все активнее применяют расплавы, являющиеся экологически чистыми по сравнению с растворными связующими.

Получение полимерных композиций расплавного типа с нанодобавками, заключающееся во введении наномодификаторов (непосредственно при изготовлении композиции) в расплав, является довольно сложной задачей ввиду невозможности равномерного распределения их небольшого количества по всему объему полимерной системы [17].

Использование при разработке наноструктурированных ПКМ премиксов на основе различных углеродных наномодификаций [18], в том числе функционализированных

УНТ, позволит избежать вопросов, касающихся равномерности распределения и стабилизации наномодификаторов во всем объеме полимерной системы. Так, в компании Nanocyl (США) [19–22] препреги марки Pregcyl, обладающие повышенной трещиностойкостью, изготавливают с добавками премикусов на основе эпоксидных смол и УНТ. Эпоксидные премикусы марки Hybtonite компании AmroyEurope [23] применяют в судостроении и при изготовлении спортивного инвентаря. В России промышленным выпуском наноуглеродного материала занимаются ООО «OCSiAl» (г. Новосибирск), ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов) и компания Dealtom (г. Москва) [24, 25], при этом мастербатчи на основе эпоксидной смолы и одностенных УНТ производит только ООО «OCSiAl».

При разработке методов модификации связующего углеродными нанотрубками необходимо, прежде всего, учитывать существующую проблему в обеспечении равномерности диспергирования УНТ по всему объему полимерной системы. Решение данной задачи существенно зависит от концентрации трубок. С повышением содержания УНТ увеличивается негативное влияние их жгутовой структуры (нанотрубки сбиваются в жгуты вследствие ван-дер-ваальсовых сил) – в результате различной ориентации жгутов образуется свободное пространство, заполненное полимерным материалом. Такое неравномерное распределение приводит к ухудшению механических характеристик создаваемых композитов.

Для наиболее полной реализации уникальных свойств нанотрубок при формировании ПКМ требуется их эффективное сопряжение с матрицей материала, что, как правило, невозможно без функционализации УНТ, т. е. «прививания» к ним различных химических функциональных групп. Использование нефункционализированных углеродных наноматериалов связано со специфическими затруднениями [26, 27]. Дело в том, что УНТ склонны образовывать агрегаты, препятствующие их равномерному распределению в матрице и тем самым не позволяющие достигать желаемой эффективности при модификации полимера.

Благодаря высоким механическим характеристикам УНТ, а также широким возможностям функционализации поверхности, обеспечивающей ковалентное взаимодействие с полимерной матрицей, нанотрубки могут способствовать созданию ПКМ с высокими прочностными свойствами. Функционализация наночастиц проводится для улучшения последующего диспергирования модифицирующей добавки в полимерной матрице, а также для формирования ковалентных связей между матрицей и наночастицей. При управляемой химической модификации происходит формирование на поверхности УНТ функциональных групп. Такое химическое «прививание» нанотрубок делает их перспективными наполнителями для модификации полимерных матриц. Наиболее успешным является применение УНТ, функционализированных карбоксильными, аминными и гидроксильными группами. По сравнению с исходными структурами, модифицированные разнообразными функциональными группами углеродные нанотрубки обладают другими физическими и физико-химическими свойствами, появляется возможность плотной сборки трубок в один упорядоченный массив со строго определенными характеристиками.

В данной работе исследовано влияние функционализированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) марки ТАУНИТ-М и способа приготовления эпоксидных премикусов на их основе на вязкость и жизнеспособность, режим отверждения, температуру стеклования, механическую прочность и микроструктуру эпоксидных связующих, перерабатываемых по препреговой (марки ВСЭ-22) и инъекционной технологиям (марки ВСЭ-30) [28], разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Материалы и методы

Объекты исследования

В работе использованы:

- многослойные карбоксилированные углеродные нанотрубки производства ООО «НаноТехЦентр» с 6–8 слоями, внешним диаметром от 8 до 15 нм, длиной >2 мкм и неуглеродными примесями в количестве не более 1 % (по массе);
- эпоксидная смола марки ЭД-20;
- дициандиамид;
- препреговое эпоксидное связующее марки ВСЭ-22;
- инфузионное эпоксидное связующее марки ВСЭ-30.

Методы исследования

Реологические испытания образцов проводили на ротационном вискозиметре Брукфильда (модели САР 2000+ Н и модели САР 2000+ L) в изотермическом режиме: при температурах 25 и 75 °С и скорости сдвига 66,66 с⁻¹.

Для исследования физико-химических свойств использовали дифференциальный сканирующий калориметр марки 201-F1 фирмы Netzsch. Исследования проводили в интервале температур от 20 до 300 °С, в токе азота, со скоростью сканирования 10 °С/мин [29, 30].

Термомеханические свойства отвержденных образцов регистрировали на приборе динамического механического анализа (ДМА) марки ДМА 242С фирмы Netzsch (размер образцов 50×10×4 мм). Исследования проводили в интервале температур от 10 до 130 °С, со скоростью сканирования 10 °С/мин.

Измерение физико-механических характеристик отвержденных образцов осуществляли на машинах Тиратест 2300 (исследование прочности при статическом изгибе при размере образцов 80×10×4 мм по ГОСТ 25.601–80) и Zwick Z 005 (исследование трещиностойкости (вязкости разрушения) при размере образцов 60×12×6 мм по ASTM D5045).

Приклеивание образцов к специальным держателям для сканирующего электронного микроскопа выполняли с помощью токопроводящего клея на основе углерода. Для выявления тонкой структуры материала поверхности образцов подвергали ионно-плазменному травлению в вакуумной установке ионно-плазменного травления марки JFC-1100 компании Jeol.

Микроструктурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе марки TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных электронов при увеличениях от ×2000 до ×20000.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты и обсуждение

Для выбора оптимального метода введения МУНТ в эпоксидные связующие марки ВСЭ-22 и ВСЭ-30 изготовлены модельные композиции «эпоксидная смола ЭД-20–отвердитель дициандиамид», в которых такие нанотрубки в количестве 2,5 % (по массе) диспергировали с использованием трехвалкового смесителя фирмы Exact 80 E и ультразвукового диспергатора марки УЗДН-2Т (УЗ-обработка). По данным научно-технической литературы, обе технологии позволяют получать премиксы с высоким содержанием наноматериала в промышленных масштабах с требуемыми характеристиками. После отверждения модельных композиций методом электронной микроскопии исследованы размер углеродных наноагломератов и характер их распределения в объеме эпоксидной матрицы (рис. 1–3).

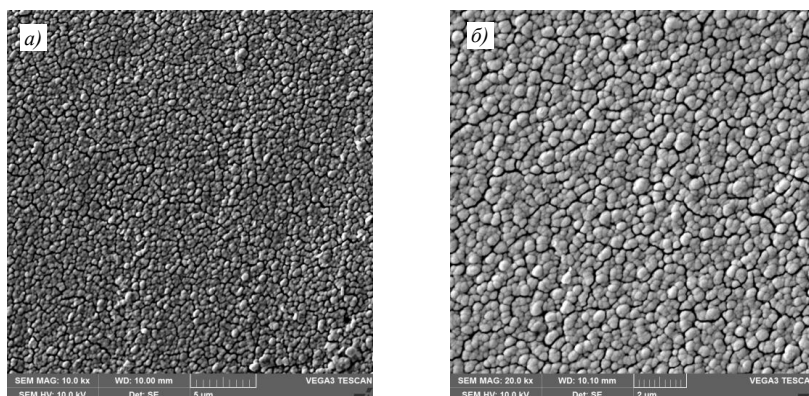


Рис. 1. Микроструктура ($a - \times 10000$; $б - \times 20000$) низкотемпературного скотла отвержденного экспериментального образца модельной композиции «чистая смола-отвердитель»

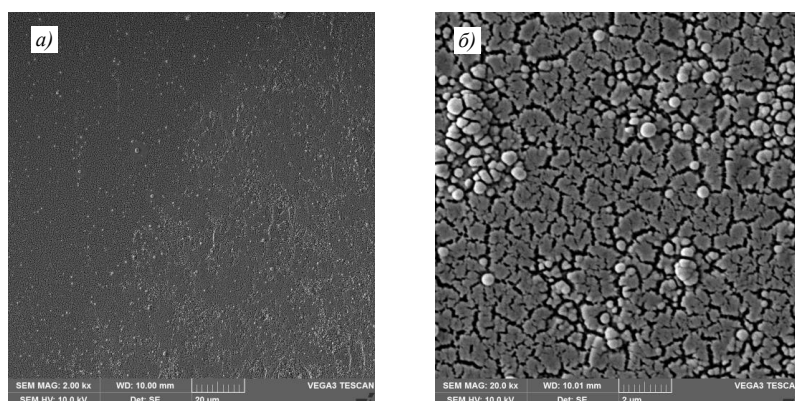


Рис. 2. Микроструктура ($a - \times 2000$; $б - \times 20000$) низкотемпературного скотла отвержденного экспериментального образца модельной композиции с диспергированными с помощью трехвалкового смесителя многостенными углеродными нанотрубками в количестве 2,5 % (по массе)

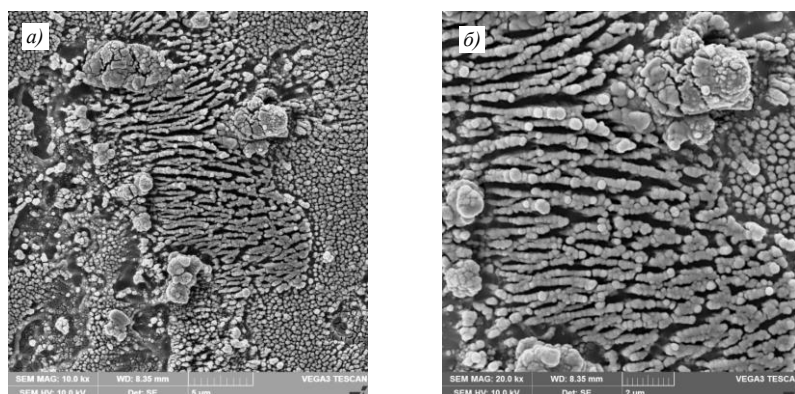


Рис. 3. Микроструктура ($a - \times 10000$; $б - \times 20000$) низкотемпературного скотла отвержденного экспериментального образца модельной композиции с диспергированными с помощью ультразвукового диспергатора многостенными углеродными нанотрубками в количестве 2,5 % (по массе)

Видно, что топологическая структура отвержденной исходной эпоксидной матрицы и отвержденного образца, в котором МУНТ вводили с применением трехвалкового смесителя, имеют схожий характер. Использование санирования для введения нанотрубок в эпоксидную композицию приводит к появлению зон с повышенным содержанием наноматериала. Таким образом, для диспергирования сухих МУНТ в эпоксидные компаунды наиболее перспективным способом является применение трехвалкового смесителя.

Анализ научно-технической литературы показывает, что положительный эффект от введения УНТ в эпоксидные композиции достигается при их концентрации ~0,1 % (по массе) и менее. В работе изготовлены образцы наномодифицированного препрегового связующего марки ВСЭ-22 с применением МУНТ. Углеродные нанотрубки вводили в связующее в виде премикса на основе эпоксидиановой смолы марки ЭД-20 и МУНТ в количестве 2,5 % (по массе). Премиксы получены при диспергировании на трехвалковом смесителе и ультразвуковом диспергаторе углеродного наноматериала. На последней стадии синтеза связующего ВСЭ-22 они введены в количестве 0,05 % (по массе) [31].

Однако в композиции, полученной на основе премикса, изготовленного с использованием МУНТ, введенных с помощью ультразвукового диспергатора, при просмотре через предметное стекло наблюдали черные вкрапления. Это свидетельствует об агломерации нанотрубок в неотвержденной композиции, т. е. применение ультразвука нецелесообразно при диспергировании УНТ в смоляной компонент. Несмотря на данный фактор, изучение свойств полученной композиции было продолжено.

Исследование кинетических закономерностей полимеризации связующего ВСЭ-22 и его наномодифицированных аналогов (табл. 1) показало, что их отверждение протекает в одном температурном интервале (160–320 °С) и имеет схожий характер, а тепловые эффекты изменяются в пределах от 331 до 342 Дж/г.

Таблица 1

Характеристики образцов исходного связующего ВСЭ-22 и его наномодифицированного аналога с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) в количестве 0,05 % (по массе), полученные с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Характеристика	Значение характеристики для			
	связующего ВСЭ-22	аналога с МУНТ, диспергированными с помощью		
		УЗ-обработки	трехвалкового смесителя	
Нормированный тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г	331	342	337	
Температурный интервал пика ДСК, °С	T_n	160	157	159
	T_{max}	212	211	212
	T_k	317	309	315

Примечание. T_n и T_k – соответственно начальная и конечная температуры интервала пика ДСК.

Таким образом, по данным ДСК, введение МУНТ в связующее ВСЭ-22 практически не меняет характер отверждения, однако ввиду наличия функциональных групп на поверхности нанотрубок наблюдается незначительное повышение реакционной способности модифицированных композиций, которые, впрочем, находятся в пределах статистической погрешности.

Исследование микроструктуры отвержденных образцов подтвердило, что технология УЗ-обработки (рис. 4, б) не способствует качественному распределению нанотрубок по всему объему полимерной матрицы, а распределение углеродного наноматериала на трехвалковом смесителе (рис. 4, в) позволяет избежать образования крупных частиц в отвержденной матрице. При этом наблюдается структурирование эпоксидной матрицы по сравнению с исходным составом.

Для определения технологических характеристик полученных композиций (табл. 2) исследованы их реологические свойства на вискозиметре Брукфильда при температуре 75 °С, пригодной для переработки связующего в препрег, а также время гелеобразования при температуре 145 °С.

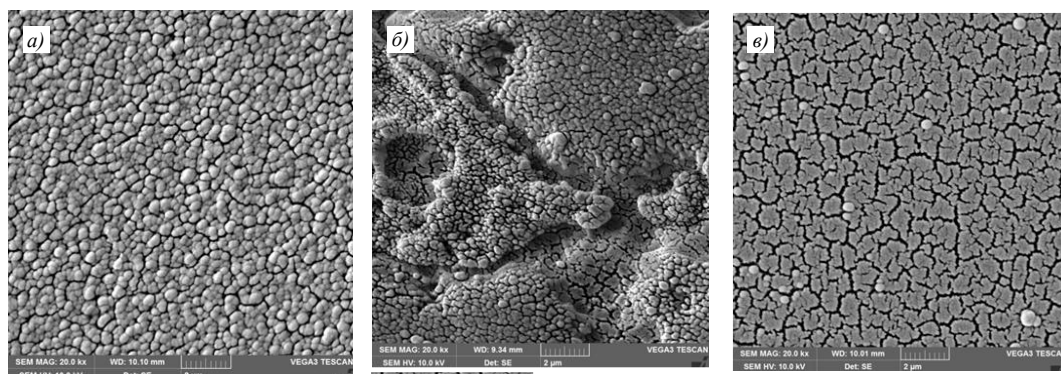


Рис. 4. Микроструктуры ($\times 20000$) образцов отвержденного исходного связующего ВСЭ-22 (а) и его модифицированного аналога с наномодификатором, введенным с использованием УЗ-обработки (б) и трехвалкового смесителя (в)

Таблица 2

Технологические свойства образцов исходного связующего ВСЭ-22 и его наномодифицированного аналога с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) в количестве 0,05 % (по массе)

Связующее		Вязкость, Па·с	Время гелеобразования, мин
		при температуре, °С	
		75	145
ВСЭ-22		37	58
Аналог с МУНТ, диспергированный с помощью	трехвалкового смесителя	41	54
	УЗ-обработки	42	52

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что введение МУНТ в количестве 0,05 % (по массе) приводит к повышению вязкости и уменьшению времени гелеобразования в пределах 10 % от исходных значений.

Для проведения испытаний на теплостойкость и определения физико-механических характеристик модельные композиции исходного и наномодифицированного связующего ВСЭ-22 отверждены при температуре 180 °С в течение 4 ч. Полученные образцы исследованы (табл. 3) на прочность при статическом изгибе ($\sigma_{в.и}$, $E_{и}$) по ГОСТ 4648–2014 и удельную работу расслоения в условиях отрыва ($G_{1с}$) по ГОСТ 56815–2015; определена температура стеклования в сухом ($T_{с, dry}$) и увлажненном ($T_{с, wet}$) состояниях.

Таблица 3

Теплостойкость и физико-механические характеристики образцов исходного связующего ВСЭ-22 и его наномодифицированного аналога с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) в количестве 0,05 % (по массе)

Связующее		$\sigma_{в.и}$, МПа	$E_{и}$, МПа	$G_{1с}$, Дж/м ²	$T_{с, dry}$, °С	$T_{с, wet}$, °С
ВСЭ-22		93	2,9	375	175	159
Аналог с МУНТ, диспергированный с помощью	трехвалкового смесителя	116	3,7	530	184	169
	УЗ-обработки	87	2,8	349	171	162

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что введение МУНТ в связующее ВСЭ-22 в случае использования премикса, изготовленного с предварительной УЗ-обработкой, приводит к снижению не только температуры стеклования, но и прочностных свойств эпоксидной композиции, в то время как применение трехвалкового смесителя для получения концентрата МУНТ позволяет получать композиции с повышенной вязкостью разрушения (до 30 %) и прочностью при статическом изгибе. Кроме того, введение частиц наномодификатора в связующее может приводить к повышению плотности упаковки частиц микродисперсной фазы в микрофазовой структуре отвержденного полимера, что способствует улучшению физико-механических свойств [32–35].

Однако следует учитывать тот факт, что, несмотря на 30%-ное увеличение упруго-прочностных характеристик полимерной композиции, актуальность ее применения в промышленности определяется стоимостью конечного изделия. Высокая стоимость УНТ и дополнительные стадии приготовления премикса и его введения в связующее значительно увеличивают стоимость готовых изделий из ПКМ.

Исследовано также влияние функционализированных МУНТ на свойства двухкомпонентного инфузионного связующего марки ВСЭ-30. С этой целью на трехвалковом смесителе изготовлены премиксы на основе эпоксидиановой смолы марки ЭД-20 и МУНТ в количестве 2,5 % (по массе).

На заключительной стадии совмещения компонентов добавлено расчетное количество премикса, что обеспечивало содержание нанотрубок в связующем в количестве от 0,01 до 0,1 % (по массе).

Для определения технологических характеристик полученных композиций (табл. 4) исследованы их реологические свойства при температуре 25 °С, а также время гелеобразования при температуре 60 °С.

Таблица 4

Технологические свойства образцов исходного связующего ВСЭ-30 и его наномодифицированного аналога с разным содержанием многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ)

Связующее		Вязкость, Па·с	Время достижения вязкости 1,0 Па·с, мин	Время гелеобразования при температуре 60 °С, мин
		при температуре 25 °С		
ВСЭ-30		0,39	90	54
Аналог с МУНТ в количестве, % (по массе)	0,01	0,49	75	47
	0,05	0,72	43	43
	0,1	1,1	–	39

Из данных, представленных в табл. 4, видно, что введение МУНТ в количестве 0,01 % (по массе) приводит к незначительному повышению вязкости и уменьшению времени гелеобразования в пределах до 5 % от исходных значений. Однако увеличение концентрации нанотрубок до 0,05 % (по массе) в системе снижает его технологическую жизнеспособность до 43 мин, дальнейшее повышение количества МУНТ приводит к резкому нарастанию вязкости, что не позволяет перерабатывать данную композицию по инъекционной технологии. Таким образом, последующие работы проводили с использованием МУНТ в количестве 0,01 и 0,05 % (по массе).

Исследование методом ДСК отверждения связующего ВСЭ-30 и его наномодифицированных композиций (табл. 5) показало, что введение МУНТ приводит к увеличению реакционной способности и ухудшению его технологических характеристик.

Таблица 5

Характеристики образцов исходного связующего ВСЭ-30 и его наномодифицированного аналога с разным содержанием многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), полученные с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Характеристика	Значение характеристики для		
	связующего ВСЭ-30	аналога с МУНТ в количестве, % (по массе)	
		0,01	0,05
Нормированный тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г	469	456	432
Температурный интервал пика ДСК, °С	T_n	22	22
	T_{max}	77	71
	T_k	160	151
Примечание. T_n и T_k – соответственно начальная и конечная температуры интервала пика ДСК.			

Для проведения испытаний на теплостойкость и определения физико-механических характеристик композиции исходного и наномодифицированного связующего ВСЭ-30 отверждены при температуре 120 °С в течение 3 ч. Полученные образцы исследованы при температуре 20 °С (табл. 6) на прочность при статическом изгибе по ГОСТ 4648–2014 и на растяжение (δ – относительное удлинение) по ГОСТ Р 56785–2015.

Таблица 6

Теплостойкость и физико-механические характеристики образцов исходного связующего ВСЭ-30 и его наномодифицированного аналога с разным содержанием многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ)

Связующее		$\sigma_{в.из}$, МПа	$E_{из}$, МПа	δ , %	$T_{с, dry}$, °С
ВСЭ-30		145	2,9	2,9	119
Аналог с МУНТ в количестве, % (по массе)	0,01	156	3,2	3,1	118
	0,05	137	2,7	2,6	115

Из данных, представленных в табл. 6, видно, что из наномодифицированных образцов связующего ВСЭ-30 композиция, содержащая 0,01 % (по массе) МУНТ, позволяет повысить до 10 % прочностные характеристики, в то время как увеличение содержания нанотрубок в эпоксидной матрице приводит к снижению механических и теплостойких свойств.

Однако следует учитывать тот факт, что, несмотря на 30 и 10%-ное увеличение упруго-прочностных характеристик наномодифицированных связующих марок ВСЭ-22 и ВСЭ-30 соответственно, актуальность их применения в промышленности определяется стоимостью конечного изделия. Так, использование УНТ приводит к значительному повышению итоговой стоимости изделия из ПКМ как вследствие высокой стоимости наноматериала, так и за счет дополнительных затрат на приготовление премикса и его введение в связующие с наноматериалом. Кроме того, в случае инъекционного связующего ВСЭ-30 при введении нанотрубок наблюдается увеличение его реакционной способности, что снижает жизнеспособность композиции, делая ее менее технологичной.

Таким образом, наномодификация эпоксидных связующих с целью улучшения их характеристик наиболее перспективна только на стадии их разработки и с учетом всех возникающих изменений технологических характеристик и функциональности используемых компонентов.

Заключения

В работе представлены технологические и термомеханические свойства связующих марок ВСЭ-22 и ВСЭ-30, модифицированных многостенными карбоксилированными углеродными нанотрубками, а также исследованы методики диспергирования МУНТ. Исследование микроструктуры отвержденных модельных композиций «эпоксидная смола–дициандиамида–МУНТ», полученных с использованием трехвалкового смесителя и ультразвукового диспергатора, показало, что санирование сухих МУНТ не обеспечивает равномерного распределения нанотрубок в объеме эпоксидной композиции. В то же время топологическая структура отвержденной исходной эпоксидной матрицы и отвержденного образца, в котором МУНТ вводили с применением трехвалкового смесителя, имеют схожий характер, при этом видимых участков, обогащенных нанотрубками, не наблюдается.

Результаты исследования технологических и эксплуатационных свойств отвержденных образцов исходного и наномодифицированного связующего ВСЭ-22 показали, что введение 0,05 % (по массе) МУНТ с помощью метода вальцевания позволяет повысить вязкость разрушения и прочность при статическом изгибе до 30 % без существенного изменения реологических характеристик. Использование УЗ-обработки для приготовления наноконцентрата не позволяет улучшить механические характеристики эпоксидного связующего.

Наномодификация инфузионного связующего ВСЭ-30 добавками МУНТ в количестве от 0,05 до 0,1 % (по массе) приводит к ухудшению его технологических и механических характеристик. Композиция, содержащая 0,01 % (по массе) нанотрубок, позволяет повысить прочность материала всего лишь до 10 %, однако стоимость МУНТ и трудозатраты на изготовление премикса значительно увеличивают себестоимость такого модифицированного связующего.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Кулагина Г.С., Железина Г.Ф., Лонский С.Л., Куршев Е.В. Исследование микроструктуры однонаправленного органопластика на основе арамидных волокон Русар-НТ и эпоксидно-полисульфонового связующего // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 19–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-19-26.
2. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 24–42.
3. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // *Полимерные материалы и технологии*. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.
4. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. № 1. С. 36–39.
5. Каблов Е.Н., Гуняев Г.М. Наноматериалы – прорыв в материаловедении микромира // 75 лет. *Авиационные материалы*. М.: ВИАМ, 2007. С. 225–232.
6. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
7. Шитов Р.О., Китаева Н.С., Ширякина Ю.М., Куршев Е.В. Исследование влияния модифицирующих добавок различной природы на термоокислительную устойчивость модельного кремнийорганического связующего // *Труды ВИАМ*. 2020. № 6–7 (89). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-19-28.
8. Campbell F.C. *Structural Composite Materials*. ASM International; Materials Park; Ohio, 2010, 500 p.
9. Singh N.P., Gupta V.K., Singh A.P. Graphene and carbon nanotube reinforced epoxy nanocomposites: A review // *Polymer*. 2019. Vol. 180. Art. 121724.

10. Smoleń P., Czujko T., Komorek Z. et al. Mechanical and electrical properties of epoxy composites modified by functionalized multiwalled carbon nanotubes // *Materials*. 2021. Vol. 14. No. 12. P. 3325–3340.
11. Мараховский П.С., Кондрашов С.В., Дьячкова Т.П., Гуревич Я.М., Майорова И.А., Шведкова А.К., Валева Е.О., Юрков Г.Ю. Структурообразование и особенности влагопоглощения эпоксинанокомполитов с углеродными нанотрубками // *Перспективные материалы*. 2015. № 6. С. 48–56.
12. Rajan J.S. Effective use of nano-carbons in controlling the electrical conductivity of epoxy composites // *Composites Science and Technology*. 2021. Vol. 202. Art. 108554.
13. Asthana A., Srivastava V. Analysis of mechanical strength and Young's modulus of ultrasonically functionalised CNT-epoxy composites // *Advances in Materials and Processing Technologies*. 2021. Vol. 7. P. 1–8.
14. Zhang D., Huang Y., Chia L. Effects of carbon nanotube (CNT) geometries on the dispersion characterizations and adhesion properties of CNT reinforced epoxy composites // *Composite Structures*. 2022. Vol. 296. Art. 115942.
15. Jen Y.M., Huang J.C. Synergistic effect on the thermomechanical and electrical properties of epoxy composites with the enhancement of carbon nanotubes and graphene nano platelets // *Materials*. 2019. Vol. 12. No. 2. P. 255–266.
16. Han S., Meng Q., Araby S. et al. Mechanical and electrical properties of graphene and carbon nanotube reinforced epoxy adhesives: Experimental and numerical analysis // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019. Vol. 120. P. 116–126.
17. Wang F.X., Liang W.Y., Wang Z.Q. et al. Preparation and property investigation of multi-walled carbon nanotube (MWCNT)/epoxy composite films as high-performance electric heating (resistive heating) element // *Express Polymer Letters*. 2018. Vol. 12. No. 4. P. 285–295
18. Methods and compositions for increasing productivity in composite manufacturing comprising profile drawing and applications thereof: pat. FI 125348 B; filed 11.05.09; publ. 10.01.11.
19. Catalytic composition for synthesizing carbon nanotubes: pat. US 9731277 B2; filed 08.03.12; publ. 15.08.17.
20. Polymer-based composites comprising carbon nanotubes as a filler, method for producing said composites, and associated uses: pat. US 7968660 B2; filed 10.06.09; publ. 28.06.11.
21. Method for the preparation of a reinforced thermoset polymer composite: pat. US 8613980 B2; filed 17.07.09; publ. 24.12.13.
22. Method of synthesizing a support catalyst for the production of carbon nanotubes: pat. US 7754181 B2; filed 09.12.05; publ. 13.07.10.
23. Hybrid materials and related methods and devices: pat. US 9243146 B2; filed 11.10.05; publ. 26.01.16.
24. Способ ковалентной функционализации углеродных нанотрубок с одновременным ультразвуковым диспергированием для введения в эпоксидные композиции: пат. 2660852 Рос. Федерация; заявл. 14.06.17; опубл. 10.07.18.
25. Способ модифицирования углеродных наноматериалов: пат. 2548083 Рос. Федерация; заявл. 18.06.13; опубл. 10.04.15.
26. Roy S., Petrova R.S., Mitra S. Effect of carbon nanotube (CNT) functionalization in epoxy-CNT composites // *Nanotechnology reviews*. 2018. Vol. 7. No. 6. P. 475–485.
27. Yourdkhani M., Liu W., Baril-Gosselin S. et al. Carbon nanotube-reinforced carbon fibre-epoxy composites manufactured by resin film infusion // *Composites Science and Technology*. 2018. Vol. 166. P. 169–175.
28. Кудрявцева А.Н., Ткачук А.И., Григорьева К.Н., Гуревич Я.М. Использование связующего марки ВСЭ-30, перерабатываемого по инфузионной технологии, для изготовления низко- и средненагруженных деталей конструкционного назначения // *Труды ВИАМ*. 2019. № 1 (73). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-31-39.
29. Антюфеева Н.В., Алексакин В.М., Столянков Ю.В. Определение степени отверждения ПКМ методами термического анализа // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 3 (36). С. 79–83. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-79-83.

30. Кондрашов С.В., Мараховский П.С., Майорова И.А., Егоров А.А., Мансурова И.А., Юрков Г.Ю. Влияние режима отверждения на формирование структуры эпоксикомпозитов в присутствии углеродных нанотрубок // *Перспективные материалы*. 2014. № 6. С. 56–63.
31. Соловьянич Л.В., Кондрашов С.В. Перспективность использования углеродных нанотрубок для придания поверхности полимерных материалов функциональных свойств (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2021. № 9 (103). Ст. 02. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 05.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-11-21.
32. Загора А.Г., Кондрашов С.В., Антюфеева Н.В., Пыхтин А.А. Исследование влияния технологических режимов изготовления эпоксинаноконкомпозитов с углеродными нанотрубками на их теплостойкость // *Труды ВИАМ*. 2019. № 1 (73). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-64-73.
33. Эпоксидная композиция для изготовления изделий из ПКМ: пат. 2488612 Рос. Федерация; заявл. 18.04.12; опубл. 27.07.13.
34. Кондрашов С.В., Меркулова Ю.И., Мараховский П.С., Дьячкова Т.П., Шашкеев К.А., Попков О.В., Старцев О.В., Молоков М.В., Куршев Е.В., Юрков Г.Ю. Особенности деградации физико-механических свойств эпоксинаноконкомпозитов с углеродными нанотрубками при тепловлажностном воздействии // *Журнал прикладной химии*. 2017. Т. 90. № 5. С. 657–665.
35. Деев И.С., Железина Г.Ф., Лонский С.Л., Куршев Е.В. Особенности формирования микроструктуры полимерной матрицы в органопластике на основе многокомпонентного эпоксидного связующего // *Труды ВИАМ*. 2019. № 5 (77). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-22-31.

References

1. Kablov E.N., Kulagina G.S., Zhelezina G.F., Lonskii S.L., Kurshev E.V. Microstructure research of the unidirectional organoplastic based on Rusar-NT aramid fibers and epoxy-polysulfone binder. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 19–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-19-26.
2. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Yu. Prospects for the use of carbon-containing nanoparticles in binders for polymer composite materials. *Rossiyskiye nanotekhnologii*, 2013, vol. 8, no. 3–4, pp. 24–42.
3. Kablov E.N., Chursova L.V., Babin A.N., Mukhametov R.R., Panina N.N. Developments of FSUE "VIAM" in the field of melt binders for polymer composite materials. *Polymer Materials and Technologies*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 37–42.
4. Kablov E.N. Composites: today and tomorrow. *Metally Evrazii*, 2015, no. 1, pp. 36–39.
5. Kablov E.N., Gunyaev G.M. Nanomaterials – a breakthrough in materials science of the microcosm. 75 years. *Aviation materials*. Moscow: VIAM, 2007, pp. 225–232.
6. Pavlyuk B.Ph. The main directions in the field of development of polymeric functional materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 5, pp. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-388-392.
7. Shitov R.O., Kitaeva N.S., Shiryakina Yu.M., Kurshev E.V. Research of influence of modifiers of varied nature on the thermo-oxidative stability of a model silicone binder. *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 19, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-19-28.
8. Campbell F.C. *Structural Composite Materials*. Ohio: ASM International, 2010, 500 p.
9. Singh N.P., Gupta V.K., Singh A.P. Graphene and carbon nanotube reinforced epoxy nanocomposites: A review. *Polymer*, 2019, vol. 180, art. 121724.
10. Smoleń P., Czujko T., Komorek Z. et al. Mechanical and electrical properties of epoxy composites modified by functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Materials*, 2021, vol. 14, no. 12, pp. 3325–3340.
11. Marakhovskiy P.S., Kondrashov S.V., Dyachkova T.P., Gurevich Ya.M., Mayorova I.A., Shvedkova A.K., Valevin E.O., Yurkov G.Yu. Structure formation and features of moisture absorption of epoxy nanocomposites with carbon nanotubes. *Perspektivnye materialy*, 2015, no. 6, pp. 48–56.

12. Rajan J.S. Effective use of nano-carbons in controlling the electrical conductivity of epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 2021, vol. 202, art. 108554.
13. Asthana A., Srivastava V. Analysis of mechanical strength and Young's modulus of ultrasonically functionalised CNT-epoxy composites. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 2021, vol. 7, pp. 1–8.
14. Zhang D., Huang Y., Chia L. Effects of carbon nanotube (CNT) geometries on the dispersion characterizations and adhesion properties of CNT reinforced epoxy composites. *Composite Structures*, 2022, vol. 296, art. 115942.
15. Jen Y.M., Huang J.C. Synergistic effect on the thermomechanical and electrical properties of epoxy composites with the enhancement of carbon nanotubes and graphene nano platelets. *Materials*, 2019, vol. 12, no. 2, pp. 255–266.
16. Han S., Meng Q., Araby S. et al. Mechanical and electrical properties of graphene and carbon nanotube reinforced epoxy adhesives: Experimental and numerical analysis. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, vol. 120, pp. 116–126.
17. Wang F.X., Liang W.Y., Wang Z.Q. et al. Preparation and property investigation of multi-walled carbon nanotube (MWCNT)/epoxy composite films as high-performance electric heating (resistive heating) element. *Express Polymer Letters*, 2018, vol. 12, no. 4, pp. 285–295.
18. *Methods and compositions for increasing productivity in composite manufacturing comprising profile drawing and applications thereof*: pat. FI 125348 B; filed 11.05.09; publ. 10.01.11.
19. *Catalytic composition for synthesizing carbon nanotubes*: pat. US 9731277 B2; filed 08.03.12; publ. 15.08.17.
20. *Polymer-based composites comprising carbon nanotubes as a filler, method for producing said composites, and associated uses*: pat. US 7968660 B2; filed 10.06.09; publ. 28.06.11.
21. *Method for the preparation of a reinforced thermoset polymer composite*: pat. US 8613980 B2; filed 17.07.09; publ. 24.12.13.
22. *Method of synthesizing a support catalyst for the production of carbon nanotubes*: pat. US 7754181 B2; filed 09.12.05; publ. 13.07.10.
23. *Hybrid materials and related methods and devices*: pat. US 9243146 B2; filed 11.10.05; publ. 26.01.16.
24. *Method for covalent functionalization of carbon nanotubes with simultaneous ultrasonic dispersion for introduction into epoxy compositions*: pat. 2660852 Rus. Federation; filed 14.06.17; publ. 10.07.18.
25. *Method for modifying carbon nanomaterials*: pat. 2548083 Rus. Federation; filed 18.06.13; publ. 10.04.15.
26. Roy S., Petrova R.S., Mitra S. Effect of carbon nanotube (CNT) functionalization in epoxy-CNT composites. *Nanotechnology reviews*, 2018, vol. 7, no. 6, pp. 475–485.
27. Yourdkhani M., Liu W., Baril-Gosselin S. et al. Carbon nanotube-reinforced carbon fibre-epoxy composites manufactured by resin film infusion. *Composites Science and Technology*, 2018, vol. 166, pp. 169–175.
28. Kudryavtseva A.N., Tkachuk A.I., Grigorieva K.N., Gurevich Ya.M. The use of epoxy resin system VSE-30, processed by the infusion technology, for the manufacture of low and medium loaded structural polymer composite materials. *Trudy VIAM*, 2019, no. 1 (73), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 18, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-31-39.
29. Antyufeeva N.V., Aleksashin V.M., Stolyankov Yu.V. Polymer composite curing degree evaluation by thermal analysis test methods. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, № 3 (36), pp. 79–83. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-79-83.
30. Kondrashov S.V., Marakhovsky P.S., Mayorova I.A., Egorov A.A., Mansurova I.A., Yurkov G.Yu. Influence of the curing regime on the formation of the structure of epoxy composites in the presence of carbon nanotubes. *Perspektivnye materialy*, 2014, no. 6, pp. 56–63.
31. Solovyanchik L.V., Kondrashov S.V. The prospects of using carbon nanotubes to impart functional properties to the surface of polymer materials (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 9 (103), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 05, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-11-21.

32. Zagora A.G., Kondrashov S.V., Antyufeeva N.V., Pykhtin A.A. Research of influence of technological modes of production of epoxy nanocomposites with carbon nanotubes on their heat resistance. *Trudy VIAM*, 2019, no. 1 (73), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-64-73.
33. Epoxy composition for the manufacture of products from PCM: pat. 2488612 Rus. Federation; filed 18.04.12; publ. 27.07.13.
34. Kondrashov S.V., Merkulova Yu.I., Marakhovsky P.S., Dyachkova T.P., Shashkeev K.A., Popkov O.V., Startsev O.V., Kurshev E.V., Yurkov G.Yu. Features of the degradation of the physical and mechanical properties of epoxy nanocomposites with carbon nanotubes under heat and moisture exposure. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2017, vol. 90, no. 5, pp. 657–665.
35. Deev I.S., Zhelezina G.F., Lonsky S.L., Kurshev E.V. Features of forming of the microstructure of the polymeric matrix in organoplasty on the basis of the multicomponent epoxy binding. *Trudy VIAM*, 2019, no. 5 (77), paper no. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 10, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.

Информация об авторах

Ткачук Анатолий Иванович, начальник сектора, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Куршев Евгений Васильевич, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Лонский Станислав Леонардович, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Любимова Анастасия Сергеевна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Anatoly I. Tkachuk, Head of Sector, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeny V. Kurshev, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Stanislav L. Lonskii, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anastasia S. Lyubimova, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 05.08.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.10.2022.
The article was submitted 05.08.2022; approved and accepted for publication after reviewing 17.10.2022.