

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Сибирский государственный университет науки и технологий  
имени академика М.Ф. Решетнева»

*На правах рукописи*



Обверткин Иван Владимирович

**МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ УГЛЕРОДНЫМИ  
НАНОЧАСТИЦАМИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ФОРМОСТАБИЛЬНОСТИ  
ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и  
композитов

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук  
Власов Антон Юрьевич

Красноярск - 2023

## Оглавление

Список используемых сокращений .....	5
Введение .....	6
1 Литературный обзор .....	13
1.1 Формостабильность полимерных композиционных материалов .....	13
1.2 Использование материалов с отрицательным КЛТР в качестве компенсаторов высокого термического расширения полимерной матрицы. ....	14
1.3 Материалы с отрицательным тепловым расширением .....	18
1.4 Гибридные полимерные композиционные материалы .....	21
1.5 Полимерные матрицы .....	25
1.6 Армирующие материалы .....	26
1.7 Модификация эпоксидных смол нанотрубками .....	28
1.8 Способы диспергирования наномодификаторов .....	29
1.8.1 Ультразвуковое диспергирование .....	30
1.8.2 Высокоскоростное диспергирование .....	31
1.8.3 Каландрирование .....	32
1.8.4 Функционализация наномодификаторов .....	32
1.8.4.1 Модификация углеродных нанотрубок .....	32
1.8.5 Ковалентная функционализация нанотрубок .....	33
1.8.6 Нековалентная функционализация нанотрубок .....	34
1.9 Влияние модификации полимерной матрицы на кинетику отверждения эпоксидного связующего .....	35
1.9.1 Отверждение эпоксидных связующих в присутствии углеродных нанотрубок .....	36

1.10	Влияние модификации связующего на величину химической усадки в процессе отверждения .....	39
1.10.1	Методы изучения химической усадки.....	40
1.11	Оценка влияния модификации полимерной матрицы на вязко-упругие характеристики полимерного композиционного материала .....	41
1.12	Оценка влияния модификации полимерной матрицы на величину остаточных напряжений в многослойных композиционных материалах.....	42
1.13	Влияние дезориентации углов на свойства композиционного материала	44
2	Экспериментальная часть .....	47
2.1	Материалы.....	47
2.1.1	Модификаторы с отрицательным КЛТР .....	47
2.2	Методы исследования .....	50
2.2.1	Методы анализа функциональных групп и диагностики поверхности углеродных наноматериалов.....	52
2.2.1.1	ИК-Фурье-спектроскопия .....	52
2.2.1.2	Просвечивающая электронная микроскопия.....	52
2.2.1.3	Сканирующая электронная микроскопия .....	53
2.2.1.4	Исследование реологического поведения дисперсии.....	54
2.2.1.5	Исследование объемной усадки эпоксидной системы .....	54
2.2.1.6	Исследование термомеханических характеристик наноструктурированных композиционных материалов.....	56
2.2.1.7	Метод определения содержания армирующего наполнителя .....	57
2.2.1.8	Динамический механический анализ .....	58
2.2.1.9	Измерение геометрии образцов .....	58
2.2.1.10	Дифференциально-сканирующая калориметрия .....	59

3	Полученные результаты.....	60
3.1	Модификация полимерной матрицы, исследование реологии дисперсии	60
3.1.1	Функционализация углеродных нанотрубок .....	60
3.1.2	Реология модифицированной полимерной матрицы.....	64
3.2	Кинетика отверждения модифицированной эпоксидного связующего ...	68
3.3	Химическая усадка модифицированной полимерной матрицы .....	81
3.4	Микроструктура наноструктурированного композиционного материала	86
3.5	Определение степени армированности композиционного материала.....	88
3.6	Термомеханическое поведение наноструктурированной полимерной матрицы .....	89
3.6.1	Вязкоупругое поведение полимерного композиционного материала .....	89
3.6.2	Оценка влияния модификации полимера на его свойства .....	96
3.7	Исследование композиционного материала .....	100
3.8	Стабильность размеров и технологическая стабильность гибридного полимерного композиционного материала .....	102
	Заключение .....	112
	Список литературы .....	115
	ПРИЛОЖЕНИЕ .....	131

## Список используемых сокращений

CLT – classical laminated theory (классическая теория ламинирования);

CVD – chemical vapor deposition (химическое осаждение из паровой фазы);

MAE – Mean Absolute Error (средняя абсолютная ошибка);

sMAE – Scaled Mean Absolute Error (средняя абсолютная ошибка, масштабированная относительно среднего значения);

ТЕМ – transmission electron microscopy (просвечивающая электронная микроскопия);

VARTM – vacuum assisted resin transfer molding (вакуумный инфузионный метод);

ДСК – дифференциально сканирующая калориметрия;

ИК – инфракрасный;

КЛТР – коэффициент линейного термического расширения;

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки;

ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки;

ПАВ – поверхностно активное вещество;

ПКМ – полимерный композиционный материал;

СКО – среднее квадратичное отклонение;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

УНВ – углеродные нановолокна;

УНТ – углеродные нанотрубки.

## Введение

**Актуальность темы исследования.** При изготовлении формо- и размеростабильных изделий таких, как, высокоточные параболические рефлекторы, возникают проблемы снижения эксплуатационных характеристик изделия. Основными причинами таких проблем являются недостаточно контролируемые параметры технологического процесса: равномерность температурных полей, углы дезориентации при выкладке армирующего материала, возникающие в процессе формования и термообработки температурные и усадочные остаточные напряжения. Такая выраженная зависимость свойств полимерного композиционного материала (ПКМ) от параметров технологического процесса, вызывает необходимость разработки способов снижения негативных факторов с целью обеспечения заданных параметров.

В данной работе предложена направленная модификация полимерной матрицы как способ регулирования возникающих остаточных напряжений и нивелирования влияния отклонения технологических параметров. Актуальность темы обусловлена тем, что для дальнейшего развития технологии создания изделий с необходимым уровнем технических характеристик из полимерных композиционных волокнистых материалов необходимо всестороннее исследование закономерностей взаимного влияния свойств компонентов материала на структуру наноструктурированного композиционного материала и его свойства. Исследование нацелено на выявление влияния модификации нанокompозита на его формо- и размеростабильность посредством изменения термомеханических свойств полимерной матрицы, а также на величину химической усадки и процесс отверждения. Изучено влияние модификации полимерной матрицы на технологическую устойчивость композиционного материала. Предложена методика определения кинетических параметров модели отверждения полимерной матрицы в условиях сложнопрофильного

температурного режима. Данное исследование представляет особый интерес в аэрокосмической области, в частности, при создании высокоточных параболических рефлекторов, и может способствовать созданию изделий с высокими эксплуатационными характеристиками.

### **Степень разработанности темы исследования**

Влияние модификации полимерной матрицы углеродными наночастицами на величину остаточных напряжений и, как следствие, на формостабильность конструкций из ПКМ изучалось в работах М. Shokrieh, К.Т. Hsiao, Л.Н. Рабинского и др. В работах М. Shokrieh, Ghasemi было показано, что добавление углеродных наночастиц, таких, как многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) и углеродные нановолокна, способно снизить уровень остаточных напряжений в ПКМ. К.Т. Hsiao в своей работе продемонстрировал, что модификация полимерной матрицы позволяет снизить деформацию детали, изготовленной из ПКМ.

В вопросе влияния дезориентации углеродных волокон на характеристики изделий из полимерного композиционного материала одной из первых значимых работ является статья С. Мартина Хинкли, показавшего существенное влияние ошибок ориентации армирующих волокон на свойства композиционного материала. Также в работе, J. Steeves и S. Pellegrino в Калифорнийском Технологическом институте исследовались факторы, влияющие на коробление тонкослойных композитных ламинатов.

Эпоксинаноконкомпозиты в разрезе влияния углеродных нанотрубок (УНТ) на механизм отверждения эпоксидных олигомеров и придание полимерным материалам новых функциональных свойств изучались в работах С.В. Кондрашева. Им был предложен фронтальный механизм отверждения эпоксидных матриц в присутствии функционализированных УНТ, объясняющий изменения кинетики реакции отверждения и свойств эпоксидной матрицы.

Однако на данный момент текущих исследований недостаточно для оценки влияния модификации полимерной матрицы углеродными нанотрубками на формо-размеростабильность изделий. Необходима более последовательная

оценка влияния компенсации температурного расширения полимерной матрицы углеродными нанотрубками на увеличение формостабильности изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов в условиях дезориентации армирующих волокон. Кроме того, необходимо оценить влияние модификации на технологические свойства эпоксидного связующего, оценить влияние модификации на процесс отверждения и величину химической усадки, установить влияние модификации на вязкоупругие характеристики композиционного материала.

**Цели и задачи исследования.** Целью работы является установление общих закономерностей влияния модификации эпоксидного связующего углеродными нанотрубками на формо- и размеростабильность изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов, устойчивых к дезориентации армирующих волокон.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование влияния модификации эпоксидной матрицы УНТ на формостабильность изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов с учетом дезориентации армирующих волокон;
2. Исследование реологических свойств модифицированной УНТ эпоксидной матрицы;
3. Исследование влияния модификации УНТ на величину коэффициента линейного температурного расширения полимерной матрицы и волокнистых композиционных материалов на ее основе;
4. Исследование влияния модификации эпоксидного связующего на величину ее объемной химической усадки после точки гелеобразования;
5. Исследование влияния модификации эпоксидного связующего на кинетику отверждения;
6. Разработка методики определения кинетических параметров модели отверждения эпоксидного связующего в условиях сложнопрофильного температурного режима;



7. Исследования влияния УНТ на вязкоупругие свойства полимерных композиционных материалов.

**Методология и методы исследования.** В ходе проведения исследований использовались современные методы: инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием, просвечивающая электронная и сканирующая микроскопия, реологические исследования при помощи ротационного реометра, дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрия, термомеханический анализ, динамический механический анализ, геометрические параметры образцов определены оптическим бесконтактным методом контроля.

### **Степень достоверности результатов**

Достоверность результатов обеспечивается комплексным подходом к решению поставленных задач, использованием апробированных методов и методик исследования, применением статических методов обработки данных, анализом литературы и согласованием полученных результатов с данными других авторов.

### **Научная новизна работы заключается в следующем:**

- Разработана методика оценки влияния направленной модификации полимерной матрицы на формостабильность изделий из ПКМ, заключающаяся в возможности оценки увеличения точности геометрических параметров образцов нанокomпозиционного материала, снижение эксплуатационных свойств которого вызвано дезориентацией армирующих волокон. Использование данной методики позволяет оценить эффективность модификации непосредственно на целевой показатель и определить наиболее эффективные концентрации модификатора;
- Установлено, что модификация полимерной матрицы углеродными нанотрубками снижает влияние дезориентации армирующих волокон на формостабильность изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов за счет компенсации температурного расширения;
- Разработана методика поиска параметров модели кинетики отверждения эпоксидного связующего, позволяющая снизить величину ошибки

при моделировании процесса отверждения в диапазоне температур более чем в 3 раза, которая заключается в использовании методов многокритериальной оптимизации при поиске параметров;

### **Теоретическая и практическая значимость**

Разработанные способы снижения коробления изделий из композиционных материалов использованы при реализации комплексного проекта в рамках 218 постановления правительства РФ «Организация импортозамещающего производства крупногабаритных трансформируемых рефлекторов наземных и космических антенн из интеллектуальных полимерных композиционных материалов на основе безавтоклавных технологий», выполняемому в рамках соглашения о предоставлении и использовании субсидии от 01 декабря 2015 года № 02. G25.31.0147.

В АО «Информационные спутниковые системы» имени академика М.Ф. Решетнева» практические результаты, приведенные в настоящей диссертации, были использованы для доработки технологической документации на процесс изделий из полимерных композиционных материалов (АКТ об использовании результатов диссертационной работы Обверткина Ивана Владимировича в производственном процессе АО «Информационные спутниковые системы» имени академика М.Ф. Решетнева»).

### **Положения, выносимые на защиту:**

- Методология оценки влияния направленной модификации эпоксидного связующего углеродными нанотрубками на формостабильность изделий из ПКМ;
- Результаты комплексных исследований влияния направленной модификации полимерной матрицы на формо- размеростабильность изделий из полимерных композиционных материалов с учетом дезориентации армирующих волокон;

- Результаты исследования влияния модификации углеродными нанотрубками на реологические и термомеханические свойства полимерной матрицы;
- Результаты исследования влияния направленной модификации на кинетику отверждения эпоксидной матрицы;
- Методология подбора параметров моделей кинетики отверждения эпоксидных связующих при помощи многокритериальной оптимизации для отверждения в широком диапазоне температур.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы доложены на конференциях: XVII, XVIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2021, 2022); XXV Международной научно-практической конференции «Решетневские чтения», посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева (Красноярск, 2021), XXIV Международной молодежной научной конференции «Туполевские чтения» (Казань, 2019).

**Работа выполнена** в лаборатории «Интеллектуальные материалы и структуры» в рамках государственного задания Минобрнауки России, проект «Разработка многофункциональных интеллектуальных материалов и структур на основе модифицированных полимерных композиционных материалов, способных функционировать в экстремальных условиях». (Номер темы FEFE-2020-0015).

### **Публикации**

Материалы диссертационной работы изложены в 13 научных публикациях, в том числе 5 статьях в рецензируемых отечественных научных журналах и изданиях, входящих в перечень ВАК, рекомендуемых для размещения материалов диссертаций, из них 3 статьи, входящие в реферативную базу данных Web of Science, 1 патент Российской Федерации, 7 докладов Международных конференций.

**Соответствие паспорту специальности.** Выполненная диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.11 «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов», а именно по пп. 2, 4, 6 направления исследования.

**Личный вклад автора** состоит в выборе направления научных исследований, постановке задач и разработке методов их решения, проведением экспериментальных и теоретических исследований наноструктурированных полимерных композиционных материалов, обобщении полученных закономерностей и формулировке основных положений диссертационной работы.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа изложена на 131 странице машинописного текста и содержит 20 таблиц и 36 рисунков. Библиографический список насчитывает 141 работу. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы.

## 1 Литературный обзор

### 1.1 Формостабильность полимерных композиционных материалов

Размеростабильные и формостабильные материалы и структура необходимы для множества областей науки и техники, особенно для космической промышленности, для таких изделий, как системы связи и телескопы. Наиболее перспективными являются композиционные материалы на основе углеродных волокон и полимерной матрицы [1,2, 3]. Свойства углеродного волокна, такие, как отрицательный продольный коэффициент линейного термического расширения и высокая удельная прочность, а также анизотропия свойств, позволяют, изменяя структуру материала, создавать формостабильные конструкционные материалы с заданными массовыми, жесткостными и геометрическими параметрами. Наиболее важным направлением по разработке формостабильных композиционных материалов является создание гибридных материалов. Синергия между модификатором, полимерной матрицей и армирующим материалом приводит к созданию нового уникального композиционного материала. Гибридизация волокнистого композиционного материала с помощью модификации полимерной матрицы формирует гибридную композитную систему с уникальной трехмерной сетевой структурой, элементы которой обладают геометрическими характеристиками, различающимися на несколько порядков величины.

В работе [4] приведены важнейшие факторы, влияющие на формостабильность конструкций для аэрокосмического применения. Факторами окружающей среды, влияющими на формостабильность, могут являться изменение температуры, влажность, рабочие нагрузки, вибрация при запуске, вакуум, ионизирующее излучение, атомарный кислород, а также старение материала. Одним из основных факторов является изменение температуры. Температурные изменения могут влиять как обратимо в случае теплового расширения, так и необратимо, когда температура окружающей среды превышает

температуру стеклования. Термомеханическое поведение материала описывается коэффициентом термического расширения, однако в широком диапазоне температур тепловое расширение не является линейным, а коэффициент термического расширения – постоянным. Поэтому важно понимать, в каком температурном диапазоне эксплуатируется изделие [5].

Другим эффектом теплового воздействия на композиционный материал является коробление, которое является результатом, как различного теплового расширения компонентов композиционного материала, так и наличия температурного градиента.

## **1.2 Использование материалов с отрицательным КЛТР в качестве компенсаторов высокого термического расширения полимерной матрицы**

Тепловое расширение материала описывает поведение структуры полимерного материала при воздействии изменяющейся температуры среды и характеризуется коэффициентом термического расширения. Полимерные материалы обычно имеют тепловое расширение в диапазоне от  $30\text{-}40 \times 10^{-6}$  до  $100 \times 10^{-6}$ , что намного превышает КЛТР металлов, керамики и углеродных волокон. Таким образом, высокое термическое расширение является одним из факторов, ограничивающим применение полимерных материалов [6]. Терморезистивные материалы, такие, как эпоксидные связующие, обладают трехмерной структурой и высокой степенью сшивки, в стеклообразном состоянии обладает более низким значением КЛТР, чем в резиноподобном. Кроме того, исследования показали, что модификация полимерной терморезистивной матрицы нанонаполнителями направленно изменяет термомеханическое поведение полимера [7,8,9].

Хотя высокие механические свойства, хорошая термическая стабильность, химическая стойкость, технологическая гибкость обеспечивают полимерам широкое использование в различных областях науки и техники, однако в

условиях больших перепадов температур высокое термическое расширение может вызвать возникновение дефектов в структуре материала, таких, как растрескивание или расслоение. Поэтому создание материалов с низким коэффициентом термического расширения или с коэффициентом, согласованным с расширением других материалов, которые используются совместно с полимером, является важной и перспективной задачей [10].

Модификация эпоксидных смол частицами с отрицательным тепловым расширением проводилась рядом авторов. Авторы работы [11] использовали вольфрамат циркония в качестве модификатора эпоксидного связующего и уменьшили КЛТР эпоксидной матрицы на 33 % по сравнению с немодифицированным эпоксидным связующим в области стеклования. В работе [12] использовали фосфат циркония-вольфрама  $Zr_2W_2O_{12}$  с КЛТР от -3 до  $-5 \times 10^{-6}$  для снижения КЛТР полиимида с КЛТР  $45,67 \times 10^{-6}$ . Исследуемый модификатор обладает стабильностью в широком диапазоне температур и низкими диэлектрическими свойствами. Были исследованы композиты на основе полиимида, модифицированные частицами порошка фосфата циркония-вольфрама размерами около 320 нм. Было обнаружено, что при добавлении модификатора коэффициент термического расширения снижался с  $45,67 \times 10^{-6}$  для исходного полиимида до  $30,81 \times 10^{-6}$  при загрузке 40 % масс. (19,6 % объем), что соответствует снижению на 32,5 %.

Авторы работы [13] в качестве компенсатора температурного расширения полимера использовали вольфрамат циркония  $ZrW_2O_8$ , КЛТР которого они определили равным  $-5,08 \times 10^{-6}$  при 20-700 °С. В данной работе при массовой концентрации модификатора, равной 50 %, КЛТР полиимида снижался на 31 % – с  $45 \times 10^{-6}$  для исходного полиимида до  $31 \times 10^{-6}$  модифицированного.

Авторы [14] использовали антиперовскитные нитриды марганца в качестве модификаторов полиамида. Данные модификаторы имеют высокий отрицательный КЛТР порядка  $-30 \times 10^{-6}$ . Были изготовлены композиты с концентрациями 23, 38, 45 % по объему. Полученные материалы обладали термическим расширением равным,  $16 \times 10^{-6}$ ,  $-3 \times 10^{-6}$ ,  $-6 \times 10^{-6}$ , соответственно.

Но все же большинство работ по компенсации теплового расширения полимерного материала, с использованием углеродных нанотрубок. Авторы [15] исследовали модификацию эпоксидной смолы многослойными нанотрубками, выравненными в магнитном поле, и им удалось снизить КЛТР связующего на 11,6 % при случайном распределении модификатора и на 12,6 % и 10,8 % в направлении выравнивания и перпендикулярно направлению выравнивания в магнитном поле, соответственно. Авторы работы [16] также изучали влияние объемной доли многослойных нанотрубок на КЛТР нанокомпозита. Ими было определено, что КЛТР нанокомпозита имеет тенденцию к уменьшению с увеличением объемной доли углеродных нанотрубок. КЛТР композитов, содержащих 0 (эпоксидное связующее), 8,5, 10,4, 14,1, 21,2 и 27,0 процентов по объему многослойных нанотрубок, составляют  $7,0 \times 10^{-5} \text{ C}^{-1}$ ,  $0,4 \times 10^{-5} \text{ C}^{-1}$ ,  $-0,6 \times 10^{-5} \text{ C}^{-1}$ ,  $-1,4 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ,  $-0,5 \times 10^{-5} \text{ C}^{-1}$  и  $-0,7 \times 10^{-5} \text{ C}^{-1}$ , соответственно. В работе [17] авторы изучали модификации полимерной матрицы углеродными нановолокнами, были изготовлены нанокомпозитные материалы с концентрацией наполнителя 0,1 и 1 %. Далее на основе модифицированной полимерной матрицы был получен гибридный композит на основе углеродных волокон методом VARTM. При исследовании термомеханических свойств немодифицированной и наноструктурированной полимерной матрицы было обнаружено, что исследуемые наномодификаторы способны привести к существенному улучшению размерной стабильности полимерной матрицы при воздействии температуры. Коэффициент линейного термического расширения полимерной матрицы при добавлении 0,1 % наполнителя снизился на 37 % и составил  $44 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ; при добавлении 1 % наполнителя снижение КЛТР составило уже 53 % или  $33 \text{ C}^{-1}$ . Кроме того, в данной работе исследовались механические свойства гибридного полимерного материала при изгибе. При концентрации 0,1 % и 1 % прочность материала увеличилась на 16 и 20 %, модуль упругости – на 23 и 26 %, соответственно.

Авторы [18] добавлением 1 процента по весу углеродных нановолокон (длина 30 микрон, диаметр 20-80 нанометров) в эпоксидную смолу смогли



увеличить на 11 % модуль Юнга и уменьшить на 32,5 % КЛТР нанокompозита. В работе [9] добавлением 1 процента по весу многостенных углеродных нанотрубок (длина 0.5-2 микрон, диаметр 8-15 нанометров) в эпоксидную смолу смогли увеличить на 9% модуль Юнга и уменьшить на 23,7 % КЛТР нанокompозита. Авторы работы [19] изготовили нанокompозитный материал с КЛТР, близким к нулю, на основе эпоксидной смолы и матов из МУНТ, полученных путем химического осаждения из паровой фазы. В исследовании были изучены два типа образца модификатора со средним диаметром 25 и 41 нм. Авторами были изготовлены образцы нанокompозита с процентным содержанием модификатора равным, для МУНТ с диаметром 25 нм 15 %, 26 %. И для МУНТ с диаметром 41 нм – 14 %, 21 % и 26 %. Образец, содержащий 15 % МУНТ с диаметром 25 нм демонстрирует переход от отрицательного КЛТР к положительному при нагреве до 25 °С. Остальные образцы обладают отрицательным тепловым расширением в диапазоне температур от -10 до 90 °С. Исходя из полученных значений для изготовления материалов с нулевым КЛТР, эпоксидную матрицу нужно модифицировать от 10 до 50 % МУНТ с диаметром 25 нм. Концентрация зависит от температуры, при которой материал должен обладать нулевым КЛТР, так как тепловое расширение данных нанотрубок становится менее отрицательным с ростом температуры. Для модификатора МУНТ с диаметром 41 нм нулевой КЛТР достигается при концентрации 10 % в диапазоне температур от -5 до 85 °С.

В исследовании авторов [20] изучалось влияние ориентации углеродных нановолокон с концентрацией от 0,1 до 2 % на термомеханические свойства матрицы. Коэффициент линейного термического расширения полимерной матрицы с учетом случайного распределения был снижен на 18 процентов при случайном распределении. При выравнивании УНВ снижение может достигнуть 41 % в продольном направлении и 14 % в поперечном по сравнению с чистым полимерным связующим.

### 1.3 Материалы с отрицательным тепловым расширением

В настоящее время использование частиц с большим отрицательным КЛТР в качестве модификаторов полимерной матрицы является наиболее перспективным методом управления термомеханическими свойствами полимера. Большинство материалов с отрицательным температурным расширением обладают данным свойством лишь в ограниченном диапазоне температур и часто бывают анизотропными, то есть демонстрируют тепловое сжатие лишь в одном направлении. В настоящее время материалы с отрицательным КЛТР представлены следующими группами:

- Оксиды, в частности:  $AM_2O_8$  ( $A = Zr, Hf; M = W, Mo$ ),  $AM_2O_7$  ( $A = Zr, Hf; M = V, P$ ),  $A_2M_3O_{12}$  ( $A = Al, Y, Sc, Ga$  и *m.д.*;  $M = W, Mo$ ),  $A_2O$  ( $A = Ag, Cu$ )
- Цианиды, включающие:  $M^{II}Pt^{IV}(CN)_6$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ );  $M(CN)_2$  ( $M = Zn, Cd, Ni$ ) [21];  $M_3[Co(CN)_6]_2$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ );  $M_3[Fe(CN)_6]_2$  ( $M = Cu, Zn$ ) [22].
- Перовскитные соединения, например,  $PbTiO_3$ .
- Антиперовскитные соединения, например,  $Mn_3AN/C$  ( $A = Cu, Ge, Zn, Sn, Ag$ )
- Инварные сплавы.
- Углеродные наночастицы, такие, как фуллерены, ОУНТ и МУНТ, графит, графен.
- Углеродные и органические волокна.
- Фториды металлов  $AF_x$  ( $A = Sc, Zn, Ti, Mn$  и т.д.) [21].

В настоящее время выделяют три механизма образования отрицательного теплового расширения у минеральных материалов: flexible network (1), сокращение атомного радиуса (2), эффект магнитообъема (3). В таблице 1, приведен перечень материалов, обладающих отрицательным тепловым расширением в диапазоне температур с указанием механизма образования отрицательного КЛТР и метода измерения [23].

Таблица 1 – Материалы с отрицательным тепловым расширением [23]

Материал	$\alpha \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Диапазон температур (К)	Механизм отрицательного КЛТР	Метод измерения
$\beta$ - Эвкрипит	-1 – -6	300–900	1	Дилатометрия
$\alpha$ -ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-9	<425	1	Дилатометрия / Дифракция нейтронов
$\beta$ -ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-6	425–1030	1	Дилатометрия / Дифракция нейтронов
Cd(CN) <sub>2</sub>	-33.5	170–375	1	Дифракция рентгеновских лучей
ReO <sub>3</sub>	-0.5	<220	1	Дифракция нейтронов
ReO <sub>3</sub>	-0.7	600–680	1	Дифракция нейтронов
(HfMg)(WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-2	293~1070	1	Дилатометрия
Sm <sub>2.75</sub> C <sub>60</sub>	-100	<32	2	Дифракция рентгеновских лучей
Bi <sub>0.95</sub> La <sub>0.05</sub> NiO <sub>3</sub>	-82	320~380	2	Дилатометрия
Invar (Fe-36Ni)	0.1–1	<500	3	Дилатометрия
Invar (Fe <sub>3</sub> Pt)	-6 – -30	100–420	3	Дилатометрия
Tm <sub>2</sub> Fe <sub>16</sub> Cr	-9	340–380	3	Дифракция рентгеновских лучей
CuO	-36	<150	3	Дифракция рентгеновских лучей
Mn <sub>3</sub> Cu <sub>0.53</sub> Ge <sub>0.47</sub> N	-16	265–340	3	Дилатометрия
Mn <sub>3</sub> Zn <sub>0.4</sub> Sn <sub>0.6</sub> N <sub>0.85</sub> C <sub>0.15</sub>	-23	270–335	3	Дилатометрия
Mn <sub>3</sub> Zn <sub>0.5</sub> Sn <sub>0.5</sub> N <sub>0.85</sub> C <sub>0.1</sub> B <sub>0.05</sub>	-30	280–340	3	Дилатометрия

Механизм образования отрицательного теплового расширения flexible network или гибкая сеть приведен на рисунке 1. Благодаря наличию в материале таких связей как, например, W-O и Si-O, которые практически не подвержены тепловому расширению и поглощению свободного пространства, в кристаллической решетке проявляется теплое сжатие в материале.

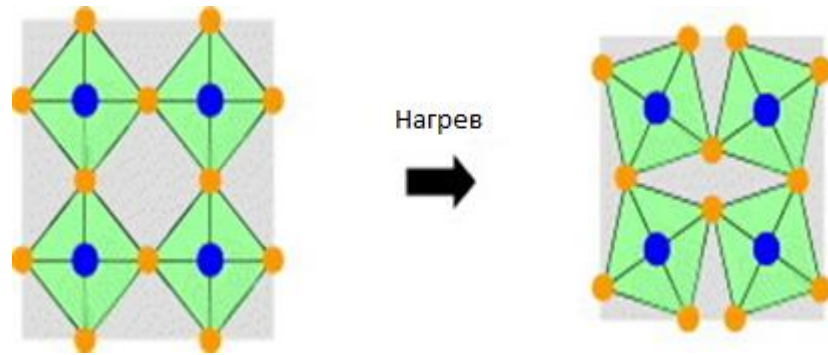


Рисунок 1 – Схема отрицательного расширения материала с механизмом «гибкая сеть»

Данный механизм реализуется, в частности, в вольфрамате циркония. Наибольшим отрицательным тепловым расширением обладают материалы, реализующие механизм сокращения атомного радиуса. Этот тип является результатом изменения атомного (ионного) радиуса в зависимости от валентности. Негативное термическое расширение происходит, когда перенос заряда вызван термическим воздействием и когда расширение электроноакцепторного атома относительно невелико, а сжатие электродонорного атома значительно больше, как, например, для  $\text{Sm}_{2,75}\text{C}_{60}$ . В работе [24] большое отрицательное тепловое расширение фуллерида самария при нагреве до 32 К объясняется увеличением валентности редкоземельного металла. Основным недостатком материалов данной группы является небольшой температурный диапазон, в котором проявляется отрицательное температурное расширение.

Отрицательное тепловое расширение для таких материалов, как инварные сплавы, марганцевые антиперовскиты и наночастицы оксида меди, объясняется магнитнообъемным эффектом. Это изменение объема из-за изменения амплитуды магнитного момента. Впервые был обнаружен в 1897 году, за что впоследствии данная работа была отмечена нобелевской премией по физике. Среди материалов с подобным механизмом выделяются антиперовскиты, обладающие высоким отрицательным значением КЛТР, достигающий  $-30 \times 10^{-6}$ , а также широкий температурный диапазон, позволяющий их использовать в качестве компенсаторов температурного расширения полимеров [23].

Для углеродных наночастиц, таких, как углеродные нанотрубки, большинство исследователей показывают отрицательный КЛТР в осевом направлении ниже температуры 400 К [19, 16, 25]. Отрицательное тепловое расширение в случае углеродных наночастиц объясняется тем, что в некотором диапазоне температур, в случае нанотрубок до 400 К, внеплоскостные колебания атомов кристаллической решетки приводят к сжатию при увеличении температуры.

#### **1.4 Гибридные полимерные композиционные материалы**

Волокнистые полимерные композиционные материалы обладают рядом преимуществ по отношению к традиционным материалам, таких, как высокая удельная жесткость, отношение прочности к массе, размеростабильность, а также коррозионная и химическая стойкость. Однако есть возможности для увеличения эксплуатационных характеристик композиционных материалов, эти возможности связаны с направленной модификацией полимерной матрицы. Синергия между модификатором, полимерной матрицей и армирующим материалом приводит к созданию нового усовершенствованного композиционного материала. Гибридизация волокнистого композиционного материала с помощью модификации полимерной матрицы формирует гибридную композитную систему с уникальной трехмерной сетевой структурой, элементы которой обладают геометрическими характеристиками, различающимися на несколько порядков величины [26].

И хотя за последний годы наблюдается устойчивый рост публикаций по теме гибридных композиционных материалов (по данным Scopus), но в большинстве случаев целеполаганием большинства исследований является увеличение межфазной адгезии между волокном и полимерной матрицей [27,28, 29, 30] и, как следствие, увеличение механических характеристик композиционного материала. Исходя из вышеуказанных целей, неудивительно,

что в подавляющем большинстве работ модификация композиционного материала включает в себя осаждение или прямое выращивание углеродных нанотрубок на поверхности углеродных волокон. А эффективность модификации рассматривается в разрезе увеличения механических свойств. Модификация волокна имеет несколько различных способов нанесения модификатора на поверхность материала, таких как:

- Прямой рост УНТ на поверхности волокон методом химического осаждения из паровой фазы (CVD);
- Образование химической связи между функционализированными УНТ и волокнами;
- Электрофоретическое осаждение УНТ на поверхность волокна;
- Покрытие волокон аппретом, содержащим УНТ;
- Погружение волокон в раствор УНТ [29].

Авторы работы [27] изготавливали гибридный ПКМ с помощью выращивания многостенных углеродных нанотрубок на поверхности углеродных волокон методом chemical vapor deposition (CVD) – химическое осаждение из паровой фазы. Испытания гибридного ПКМ на прочность при межфазном сдвиге показали увеличение на 175 %. С другой стороны, при испытании на растяжение одиночное волокно показало снижение прочности. Причем, предел прочности показывает устойчивое снижение с ростом времени роста модификаторов на поверхности волокна. Снижение прочности авторы объясняют термической деструкцией волокна. В данном исследовании при длительности процесса осаждения, равной 120 минутам, снижение прочности волокна составило 33,5 %. Авторы исследований [27] также отмечали высокую чувствительность прочности углеродного волокна условиями осаждения УНТ. И хотя адгезия в полимерном материале существенно увеличивается, снижение прочности на разрыв волокна может составлять до -55 процентов, хотя существуют работы, где исследователи обнаружили рост прочности после роста УНТ. В работе [28] отмечается, что образование дефектов на поверхности углеродного волокна происходит во время

процессов, связанных с катализатором, а сам процесс осаждения из паровой фазы частично устраняет дефекты. При исследовании модифицированных волокон предел прочности коррелирует с количеством нанесенного катализатора. При толщине пленки катализатора 22 нм прочность волокна после процесса осаждения снижается на 13 %. При толщине пленки в 2 нм прочность волокна увеличивается примерно на 14 % по сравнению с оригинальным волокном. Повышенную прочность авторы объясняют следующими явлениями: восстановлением дефектов, образовавшихся в процессе роста наночастиц катализатора, а также образованием поперечных связей через нанотрубку между соседними кристаллами, что тоже способствует росту прочности на разрыв, так как увеличивает длину распространения трещины. Согласно [31] трещины в углеродном волокне распространяются вдоль кристаллов (фибрилл) из-за более слабой связи между кристаллами в углеродном филаменте.

В работе [32] исследовали усталостное поведение гибридного полимерного композиционного материала. В качестве модификатора использовались многостенные углеродные нанотрубки, выращенные на углеродной ткани методом Graphitic Structures by Design. Данный метод реализуется при меньших температурах процесса, тем самым снижает деструктивное воздействие температуры на механические характеристики углеродного волокна. Стоит отметить, что слой катализатора в данном исследовании составлял также 2 нм, как и в предыдущем исследовании, в котором снижение механических свойств волокна объяснялось образованием дефектов в процессе нанесения катализатора на волокно. Полученный гибридный материал показал увеличение усталостной долговечности на 1,5 порядка при растягивающих нагрузках.

Под изготовлением гибридных композиционных материалов на сегодняшний день чаще понимается изготовление ПКМ на основе углеродной ткани с выращенными углеродными нанотрубками, но не ограничивается ими. В работе [30] изучали влияния содержания графита на механические и трибологические характеристики композитов на основе углеродной ткани и эпоксидного связующего. Графит был введен в полимерную матрицу методом

ручного вымешивания в количестве до 30 %. Полученные материалы были исследованы в разрезе изменения их механических свойств. Были получены следующие данные: добавление большого количества графита до 30 процентов увеличивает модуль упругости материала, однако увеличивает и хрупкость материала, что приводит к снижению деформации разрушения. Также присутствие графита в эпоксидной матрице снижает усталостный износ материал и увеличивает износостойкость. В качестве модификатора в гибридных композиционных материалах используют наноксид алюминия  $Al_2O_3$ . Авторы работы [33] модифицировали эпоксидные смолы оксидом алюминия и увеличили прочность и модуль композиционных материалов на основе стеклоткани на 25,82 % и 14,7 %, соответственно, хотя данная добавка значительно снижает температуру стеклования полимерной матрицы, что в свою очередь снижает термостойкость гибридного материала. Также снижение температуры стеклования эпоксидной матрицы было отмечено в работе [34]. Авторы исследования [35] определяли влияние гибридизации ПКМ на электропроводность и механические свойства. Модификация углеродного волокна углеродными нанотрубками увеличила электропроводность ПКМ на 330 % и 510 % в плоскости и не плоскости, соответственно, по сравнению с немодифицированным композитом. В работе [36] исследовали гибридный полимерный композиционный материал на основе углеродной ткани и эпоксидной смолы, модифицированной наночастицами диоксида кремния. В данной работе продемонстрирован эффект увеличения межфазной адгезии и увеличения механических характеристик гибридного композиционного материала.

В исследовании [29] авторы сравнили метод распределения модификатора в матрице и модификацию углеродного волокна. Оба метода оказались эффективны в увеличении прочности и модуля упругости при изгибе на 10,22 % и 15,14 %, соответственно, для модификации матрицы и на 18,43 % и 27,01 % при модификации волокна. И хотя модификация волокна оказалась более эффективной при оценке механических свойств, в большинстве литературных



источниках прочность единичного углеродного волокна снижается с модификацией [26,27,35]. Однако модификация волокна имеет несколько критических недостатков: это сложность в масштабировании технологии, несовместимость со стандартными промышленными технологиями, высокая стоимость модификации, технологическая сложность.

Как видно из приведенных исследований, существуют различные методы гибридизации полимерного композиционного материала. И каждый из них имеет свои ограничения. Модификация волокна чаще всего приводит к снижению механических характеристик армирующего материала, в частности прочности. А введение модификаторов в полимерную матрицу ограничивается «критическим порогом смешивания», выше которого происходят рост агломератов и резкое увеличение вязкости смеси. Кроме того, как видно из представленного обзора, эффективность модификации оценивается чаще всего изменением механических характеристик, а исследования изменения термомеханических свойств и формостабильности гибридных композиционных материалов представлены недостаточно в литературе.

## **1.5 Полимерные матрицы**

Полимерные матрицы являются одним из двух компонентов ПКМ. Помимо влияния на свойства ПКМ, характеристики связующего определяют выбор возможных методов изготовления изделий. Поэтому, кроме оценки эксплуатационных свойств связующего (механические свойства, теплостойкость, диэлектрические свойства), необходимо учитывать технологические характеристики, такие, как режим отверждения, реология, время жизни [37]. Наиболее распространёнными полимерными матрицами в композиционных материалах для аэрокосмической сферы являются эпоксидные, фенолформальдегидные, цианат-эфирные, бисмалеимидные. Наиболее востребованными на сегодняшний день являются материалы на основе

эпоксидных смол, что связано с высокими удельными механическими характеристиками [38].

Преимуществом эпоксидных связующих являются также высокая адгезия к большинству типов наполнителей, отсутствие выделения летучих продуктов в процессе полимеризации, низкая усадка, высокая химическая стойкость и хорошие электроизоляционные показатели. К эпоксидным связующим относят материалы, содержащие в молекулах эпоксидные группы. Эпоксидные соединения обычно получают взаимодействием протодонорных соединений с эпихлоргидрином.

Отвердители для эпоксидных олигомеров подразделяют по механизму на две группы. Сшивающие отвердители, которые содержат функциональные группы, химически взаимодействующие с функциональными группами эпоксидного полимера. И отвердители каталитического действия, которые вызывают образование пространственно-сетчатой структуры путем полимеризации эпоксидных групп. К первой группе относятся отвердители, содержащие амино-, карбоксильные, ангидридные, изоцианатные, гидроксильные функциональные группы. Отвердители каталитического действия катализируют полимеризацию эпоксидных групп по катионному и анионному катионному (кислоты Льюиса) и анионному механизму (гидроксиды).

Эпоксидные олигомеры широко используются в качестве полимерных матриц углепластиков, характеризующихся сочетанием высокой прочности и жесткости с малой плотностью, низким коэффициентом линейного термического расширения, высокими тепло- и электропроводностью и стойкостью к термическому и радиационному воздействию.

## **1.6 Армирующие материалы**

Армирующие материалы по виду волокнообразующего материала подразделяются на стекло-, углеродо-, органоволокнистые, а также борные и

базальтовые волокна [37]. Данный набор армирующих волокон обладает широким диапазоном механических свойств, функциональных и экономических характеристик. Типичные свойства армирующих материалов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико- и термомеханические свойства армирующих волокон [39]

Свойства	Е стекло	S- стекло	Углеродное волокно T300	Углеродное волокно P100	Борное волокно	Арамидное волокно (Kevlar 49)	Карбидкремневое волокно
Продольный модуль упругости, ГПа	73	86	230	796,37	395	131	172
Поперечный модуль упругости, ГПа	73	86	15	7,24	395	7	172
Модуль сдвига, ГПа	30	35	27	6,90	165	21	73
Коэффициент Пуассона	0,23	0,23	0,2	0,2	0,13	0,33	0,2
Предел прочности, МПа	3450	4500	3100	1725	3450	3800	2070
Продольный КЛТР, $\times 10^{-6}$ /°C	5	5,6	-0,7	-1,4	16	-2	3,2
Поперечный КЛТР, $\times 10^{-6}$ /°C	5	5,6	12	6,84	16	60	3,2

Свойства углеродных волокон во многом зависят от режимов изготовления и исходного сырья. Основные виды сырья для получения углеродных волокон – это, прежде всего, волокна из полиакрилонитрила, вискозные волокна, а также произведенные из пеков. Как видно из таблицы 2, углеродное волокно представляет интерес в качестве армирующего волокна в композиционных материалах. Благодаря высоким прочностным характеристикам, они обладают высокой электропроводностью и теплопроводностью. Кроме того, наличие у углеродного волокна отрицательного КЛТР, в купе с положительным КЛТР полимерных связующих, позволяет управлять термомеханическими характеристиками композитов и создавать материалы с необходимыми термомеханическими свойствами [38].

## 1.7 Модификация эпоксидных смол нанотрубками

Эпоксидная смола благодаря превосходным механическим свойствам и высокой термостойкости широко используется как в качестве герметизирующего или клеевого материала, так и в качестве полимерной матрицы при создании композиционных материалов. Модификация полимера позволяет улучшить такие параметры связующего или композиционных материалов на его основе, как: физико-механические свойства, термомеханические свойства, электропроводность, теплопроводность, величину адгезии к армирующему материалу, стойкость к тепловлажному старению и так далее. В последние десятилетия увеличилось число исследований методов направленной модификации полимерной матрицы [40]. Эти методы включают в себя модификацию эластомерами, позволяющими увеличить ударную вязкость связующего [41], или же изменяют процесс зарождения и распространения микротрещин при модификации керамическими частицами [42]. Однако наиболее перспективный подход – использование углеродных нанотрубок в качестве добавки. Вследствие наноразмера и высокого аспектного отношения данные наномодификаторы способны на несколько порядков увеличить межфазный слой по сравнению с традиционным волокнистым материалом. Добавка углеродных нанотрубок способна радикально изменить свойства полимерной матрицы, улучшив эксплуатационные свойства, а также привести к появлению новых функциональных свойств, таких, как поверхностная или трансверсальная электропроводность, радиопоглощение, гидрофобность поверхности и так далее [43,44].

Однако на свойства модифицированной полимерной матрицы существенное влияние оказывают не только характеристики наномодификаторов, но и способ диспергирования наночастиц по всему объему связующего, а также сродство полимерной матрицы и наночастиц.

## 1.8 Способы диспергирования наномодификаторов

Дисперсия наномодификаторов в различных полимерах изучается в течение многих лет. Традиционно процесс диспергирования, вне зависимости от метода диспергирования агломератов частиц в полимере, включает в себя четыре механизма: 1) смачивание исходных агломератов, 2) проникновение полимера в агломераты, 3) разделение агломерата за счет разрыва и эрозии, 4) распределение индивидуальных частиц в объеме полимерной матрицы. Эти механизмы возникают одновременно и зависят от характеристик нанотрубок и полимера, а также от метода приготовления смеси [45]. Во время этих процессов следует оптимизировать режимы таким образом, чтобы избежать разрушения структуры наномодификатора.

Смачивание агломератов зависит от межфазной энергии между наполнителем и полимером. Важным фактором, влияющим на смачивание, является наличие функциональных групп на поверхности модификатора и полярность полимерной матрицы. На последующих стадиях на диспергирование оказывают влияние также структура агломерата и вязкость полимерной матрицы. И поскольку вязкость полимера напрямую зависит от скорости сдвига, молекулярно-массового распределения и температуры, на процесс проникновения полимера в исходные агломераты влияет условия обработки при диспергировании.

Вязкость смеси влияет на смачивание и инфильтрацию полимера в агломераты и может быть скорректирована при процессе обработки при помощи изменения температуры и скорости сдвига. С одной стороны, более низкая вязкость полимера способствует проникновению цепочек полимера в исходный агломерат. С другой стороны, напряжение сдвига при более низкой вязкости уменьшает вероятность разделения агломерата за счет разрыва.

Температура процесса, как отмечалось выше, во многом определяет вязкость полимерной матрицы. Повышение температуры приводит к уменьшению

вязкости смеси, тем самым снижая напряжение сдвига и ухудшая состояние дисперсии. Кроме того, в работе [45] было обнаружено, что увеличение температуры смешивания приводит к увеличению агломерации и кластеризации наномодификаторов.

Время перемешивания в большинстве случаев приводит к лучшему диспергированию. С другой стороны, длительное диспергирование может привести к ухудшению свойств наномодификатора за счет разрушения структуры. Таким образом, при варьировании данного параметра необходимо найти оптимум между разрушением и укорачиванием нанотрубок и хорошей дисперсией.

Концентрация наномодификатора влияет на дисперсию следующим образом. При более высоких концентрациях модификаторы увеличивают вязкость смеси, тем самым увеличивая напряжение сдвига. С другой стороны, смачивание и инфильтрация агломератов могут быть ограничены при высокой нагрузке наполнителя. Эффект более высоких сдвиговых нагрузок при добавлении большого количества модификатора используется при двухэтапной подготовке смеси, где на первом этапе используется маточная смесь с высокой концентрацией наполнителя до 10-20 %. На следующем этапе концентрат разбавляется полимерной матрицей до необходимой концентрации [45].

### **1.8.1 Ультразвуковое диспергирование**

Наиболее распространенным методом распределения наночастиц в объеме полимерной матрицы является ультразвуковое диспергирование. Суть метода состоит в том, что наночастицы в растворе или в низковязкой полимерной матрице подвергаются воздействию ультразвуковых волн, которые, проходя через полимерную среду, способствуют разрушению агломератов наночастиц. В результате образуется дисперсия высокого качества. В работе [46] было показано, что во время ультразвуковой обработки дисперсии углеродных нанотрубок в

полимерной матрице доминирующим механизмом при разрушении агломератов является механизм пузырьковой кавитации.

Однако процесс диспергирования эффективен только в средах с низкой вязкостью, для полимеров с высокой вязкостью необходимо увеличивать продолжительность и интенсивность процесса диспергирования. Однако длительное воздействие ультразвука высокой мощности может привести к повреждениям структуры наночастиц, таких, как углеродные нанотрубки. При длительном воздействии ультразвука углеродная структура нанотрубок полностью разрушается, приводя к образованию аморфного углерода, что в свою очередь, приводит к ухудшению электрических, термических и механических свойств нанокомпозита [47]. В работе [48] исследовалось влияние режима обработки ультразвуком на механические и термические свойства нанокомпозита. Максимальная эффективная концентрация многостенных нанотрубок – 0,6 % при выходной мощности ультразвука, равной 75 Вт, при которой модуль Юнга увеличивался на 15 процентов по сравнению с чистой эпоксидной матрицей. Кроме того, авторы показали, что при увеличении мощности ультразвуковой обработки увеличивается температура стеклования нанокомпозита.

### **1.8.2 Высокоскоростное диспергирование**

Высокоскоростное перемешивание со скоростью  $10^3$ - $10^4$  оборотов в минуту также является эффективным методом распределения наномодификаторов по объему полимерной матрицы. Увеличение скорости перемешивания приводит к увеличению уровня напряжения сдвига и, как следствие, улучшению качества дисперсии.

К достоинству данного метода относится отсутствие повреждений нанотрубок [49].

### **1.8.3 Каландрирование**

Высокого качества дисперсии можно добиться, используя трехвалковые смесители, в данном методе используются вращающиеся соседние цилиндры с разными скоростями, что создает высокое напряжение сдвига. Возникающие при таком вращении сдвиговые напряжения приводят к эффективному разрушению агломератов. И поскольку смесь должна проходить через зазор между цилиндрами, этот процесс также ограничивает максимальный размер агломератов [50].

### **1.8.4 Функционализация наномодификаторов**

Важным фактором эффективности модификатора является прочность связи между нанонаполнителями и эпоксидной матрицей. В попытке повысить прочность связи или межфазную адгезию используется функционализация нанонаполнителей.

#### **1.8.4.1 Модификация углеродных нанотрубок**

При модификации углеродными наночастицами было обнаружено, что агломерация углеродных наночастиц резко уменьшает механические свойства изготовленных нанокомпозитов. И из-за небольшого размера и высокого аспектного отношения наночастиц, отдельные углеродные наночастицы обычно скручиваются и поэтому проявляют в полимере лишь небольшую часть своего потенциала. Таким образом, без эффективного диспергирования и установления сильного химического сродства с полимерной матрицей невозможно передать свойства углеродных наночастиц в готовое изделие, хотя согласно данным



исследователей [51] химическая функционализация углеродных нанотрубок снижает их механические свойства. Следовательно, перед исследователями стоит задача функционализировать поверхность наноматериалов, сохраняя структуру и их уникальные свойства. В последнее время были разработаны эффективные методы функционализации, которые в свою очередь можно разделить на две группы: ковалентная и нековалентная функционализация [52].

### 1.8.5 Ковалентная функционализация нанотрубок

Химическая функционализация – это процесс образования ковалентных связей между функциональными группами и углеродной нанотрубкой. Данный процесс осуществим на открытых концах трубок или на их боковых стенках. Функционализация боковых стенок связана с изменением гибридизации атома углерода с  $sp^2$  на  $sp^3$ , с потерей  $\pi$  – сопряжения. Этот процесс может происходить путем реакции с некоторыми молекулами с высокой химической реакционной способностью, такими, как фтор. Данный метод функционализации реализован в работе [53]. Фторированные углеродные нанотрубки используются для дополнительной функционализации, замещая атомы фтора на другие функциональные группы, такие, как амино- и гидроксильные. Также реализован метод функционализации дефектов. Под дефектами в данном контексте понимаются открытые концы, отверстия на боковых стенках, нарушения в структуре нанотрубки, а также окисленные участки [53]. Дефекты могут быть созданы с использованием сильных окислителей таких, как, жидкофазный способ с использованием азотной кислоты [54], серной кислоты [55], пероксида водорода [56] или, газофазный способ с использованием озона [57] или плазмы. В процессе окисления данным методом преимущественно образуются карбоксильные и гидроксильные группы. Химически функционализированные УНТ могут создавать прочные межфазные связи с большинством типов полимерной

матрицы, что позволяет нанокompозитам на основе УНТ обладать высокими механическими и функциональными свойствами.

### **1.8.6 Нековалентная функционализация нанотрубок**

Химическая ковалентная функционализация приводит к возникновению дефектов в структуре модификатора, что, в свою очередь, приводит к уменьшению физико-механических и функциональных характеристик нанотрубок [51]. А нековалентная функционализация позволяет сохранить структуру нативной углеродной нанотрубки. Существует несколько способов нековалентной функционализации УНТ, в частности, полимерная упаковка и использование поверхностно-активных веществ. Углеродные нанотрубки в присутствии полимеров, таких, как полистирол, приводят к намотке полимера вокруг УНТ с образованием надмолекулярных комплексов. Процесс обертывания полимером достигается за счет Ван-дер-Ваальсовых сил между УНТ и полимерными цепями, содержащими ароматические кольца.

Для стабилизации дисперсий полимеров возможно использование поверхностно активных веществ ПАВ, которые способны адсорбироваться на поверхности углеродной нанотрубки, тем самым улучшая смачивание модификатора полимером и эффективно препятствуя процессу реагрегации УНТ[49,52].

Эндоэдральный метод функционализации УНТ, который представляет собой введение в полость УНТ атомов других элементов, например, наночастиц серебра, золота или платины, за счет капиллярного эффекта. Данная технология используется чаще всего в катализе, накоплении энергии, нанотехнологиях, устройствах молекулярного масштаба [52].

## 1.9 Влияние модификации полимерной матрицы на кинетику отверждения эпоксидного связующего

Наряду с армирующим действием нанонаполнителей для понимания воздействия на коробление композиционного материала необходимо изучить влияние наполнителя на процесс отверждения эпоксидной системы. Как указывалось ранее, основными условиями обеспечения эффективности модификации являются равномерное распределение УНТ по объему полимерной матрицы и высокое сродство поверхности частиц к связующему. В данной работе это достигается за счет модификации поверхности, вследствие которой на поверхности образуются функциональные группы, которые могут вступать в реакции с компонентами эпоксидной системы или оказывать каталитическое влияние на реакцию отверждения. Согласно литературным данным [58] при условиях, при которых не достигается высокая степень конверсии, таких, как неоптимальный температурный цикл или смещение стехиометрических соотношений, добавление функционализированных частиц позволяет достичь более высокой степени конверсии, однако в оптимальных условиях степень конверсии эпоксидного связующего снижается.

Большинство эпоксидных систем отверждаются при низких температурах и требуют последующего высокотемпературного отверждения. При этом при низких температурах в основном прототируется линейная полимеризация, а необходимая степень поперечных сшивок обеспечивается дополнительным отверждением. Такие системы создают различные, часто менее желательные отвержденные структуры при условиях повышенной начальной температуры. Однако при низкой температуре отверждения формирование в некоторых системах затруднено, и перегруппировка не может быть закончена даже при высокотемпературном дополнительном отверждении. Поэтому чаще всего необходимо повышение начальной температуры отверждения. Однако так называемое «ударное» отверждение ведет к недостаточному реагированию массы

при высокой температуре, вследствие чего получают плохо отвержденные хрупкие составы [59].

### 1.9.1 Отверждение эпоксидных связующих в присутствии углеродных нанотрубок

Эпоксидное связующее при отверждении может находиться в трех состояниях: вязкотекучем, высокоэластичном и стеклообразном. В процессе отверждения растет молекулярная масса макромолекул и увеличивается температура стеклования полимера. Данный процесс описывается уравнением Де Бенедетто:

$$\frac{T_g(a') - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda \times a'}{1 - (1 - \lambda) \times a'} \quad (1)$$

где  $T_g(a')$ ,  $T_{g0}$  и  $T_{g\infty}$  – температуры стеклования для текущей степени конверсии, для степени конверсии, равной нулю, и для максимальной степени конверсии, а  $\lambda$  – коэффициент, связанный с подвижностью сегментированной цепи [60].

При отверждении в изотермическом режиме, то по истечении, какого-либо времени температура стеклования достигает температуры отверждения, и система переходит в стеклообразное состояние. Скорость отверждения при этом резко снижается, и реакция прекращается при достижении разницы между температурой отверждения и температурой стеклования 20-30 °С [61].

В настоящей работе используется эпоксидная система с аминным отвердителем. Основной реакцией является раскрытие оксиранового цикла через реакцию нуклеофильного присоединения:

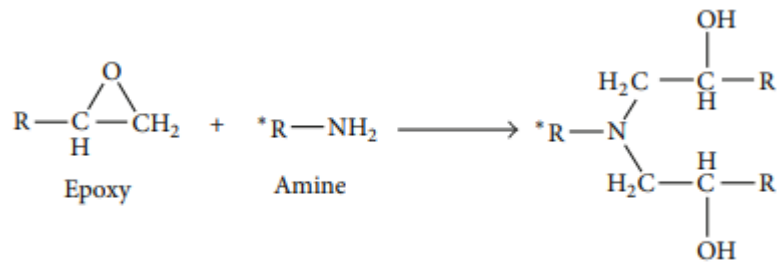


Рисунок 2 – Механизм нуклеофильного присоединения

Кроме того, возможны реакции этерификации и гомополимеризации, которые усложняют интерпретацию механизмов отверждения эпоксидных систем.

УНТ-содержащие функциональные группы могут реагировать как с компонентами эпоксидной системы, так и действовать в качестве катализаторов реакции. Влияние полярных групп (карбоксильных или гидроксильных) облегчает разрыв эпоксидных колец. Изотермические кинетические параметры полученные с помощью уравнения Камала-Сурура подтверждают значимый эффект на ранней стадии реакции.

В работе [58] изучалось влияние многостенных углеродных нанотрубок на реакции отверждения эпоксидной связующих с имидазолом в качестве отвердителя. МУНТ на начальной стадии реакции действует как катализатор и снижает изотермический пик реакции или общую температуру реакции, а также снижает температуру стеклования на поздней стадии отверждения. В качестве основного механизма отверждения авторы указывают реакцию этерификации. График зависимости степени конверсии от температуры при динамическом (неизотермическом) режиме исследования на ДСК имеет сигмоидальную форму, что свидетельствует об автокаталитической реакции в системе. Добавление МУНТ не изменяет механизм реакции, а катализирует поверхностными гидроксильными группами раскрытие эпоксидного кольца и реакцию этерификации.

Влияние углеродных нанотрубок на общий процесс отверждения представляет конкуренцию различных эффектов:

- эффект отвода за счет увеличения теплопроводности эпоксидной системы [62, 63, 64];
- эффект физического замедления за счет увеличения вязкости [65];
- каталитических эффектов функциональных поверхностных групп [66].

Эффект физического замедления УНТ на реакцию отверждения за счет эффекта увеличения вязкости может быть уменьшен за счет функционализации нанотрубок [67].

В работе [58] доказали каталитический эффект при концентрации многостенных нанотрубок на начальной стадии реакции. Это объясняется наличием ОН групп на поверхности нанотрубок, которые могут катализировать раскрытие эпоксидного кольца. Однако на поздней стадии реакции нанотрубки показали замедляющий эффект на подвижность молекул эпоксидной системы, особенно на стадии стеклования (эффект увеличения вязкости).

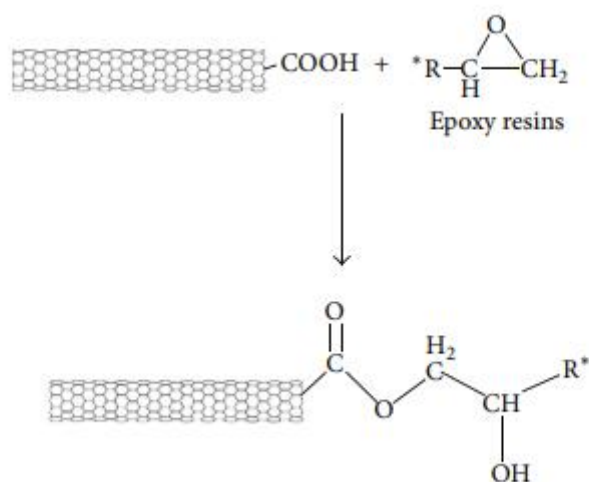


Рисунок 3 – Механизм взаимодействия функциональных групп на поверхности УНТ с эпоксидным связующим

### 1.10 Влияние модификации связующего на величину химической усадки в процессе отверждения

При процессе полимеризации реактопластичных связующих в подавляющем большинстве случаев происходит объемная усадка, которая после точки гелеобразования, наряду с различным термическим расширением матрицы и армирующего материала, приводит к формированию остаточных напряжений в структуре материала [68]. Процесс отверждения обычно разделяется на три различных этапа. На первом этапе полимер представляет собой неотвержденную вязкую смолу. На втором этапе происходит процесс отверждения полимера – молекулы мономера преобразуются в полимерные цепи. Кроме того, связи Ван-дер-Ваальса между молекулами заменяются более короткими ковалентными связями. За счет это наблюдается заметное уменьшение удельного объема системы. Этап три характеризуется концом процесса полимеризации. За счет того, что усадка прямо пропорциональна степени конверсии, процесс химической усадки начинается процессом отверждения и заканчивается в момент полного отверждения или в момент, когда молекулярная диффузия ограничивает дальнейший процесс отверждения.

При использовании термореактивных полимеров в качестве связующего в композиционном материале усадка сдерживается армированием вследствие того, что в конструкции возникают остаточные напряжения. Остаточные напряжения могут привести к короблению изделия, к образованию пустот, растрескиванию матрицы, снижению адгезии волокна к матрице, а также снижению качества поверхности изделия из композиционного материала.

Наличие наполнителей и модификаторов влияет на величину объемной усадки термореактивных связующих, вызванной полимеризацией и сшиванием полимера. Компенсация усадки при отверждении полиэфирной смолы путем добавления низкопрофильных добавок изучалась в работе [69]. В работе [70] исследовали потенциальное использование наноглины для уменьшения объемной

усадки ненасыщенной полиэфирного связующего. Основной стратегией снижения химической усадки терморезактивных связующих является модификации полимерной системы каучуком [71], а добавление неорганических наполнителей, таких, как нановолокна карбида кремния [72] или многостенные нанотрубки, компенсируют снижение механических свойств полимера вследствие добавления каучука или термопластичного полимера. Как видно из представленных данных, исследований влияния наномодификаторов на величину объемной усадки в настоящее время проведено недостаточно.

### **1.10.1 Методы изучения химической усадки**

Существуют несколько методов определения усадки полимера во время отверждения: в работе [68] использовался метод объемной дилатометрии, суть метода заключается в том, что образец в силиконовом мешочке (иногда используют несмешивающуюся со смолой жидкость без силиконового мешочка, чаще всего ртуть) помещается в жидкость. Выталкивающая сила оказывает на объект направленную вверх силу, создаваемую окружающей жидкостью, которая равна весу жидкости, вытесненной телом образца. Когда объем погруженного объекта уменьшается, а масса не уменьшается (в случае объемной усадки), количество вытесняемой жидкости будет уменьшаться, что приводит к уменьшению восходящей силы. Следовательно, этот метод позволяет контролировать объемную усадку в течение всего цикла отверждения. Однако метод очень чувствителен к изменению температуры.

Альтернативным способом является измерение линейной усадки, из которой при некоторых допущениях, таких, как условие плоской деформации, можно рассчитать объемную усадку. Наиболее распространенным методом является использование для данной цели современных ротационных реометров, методы с использованием термомеханических анализаторов, динамических механических анализаторов, лазерной интерферометрии.



Метод измерения усадки при помощи ротационного реометра применялся в данной работе и подробно описан в разделе 2.

### **1.11 Оценка влияния модификации полимерной матрицы на вязкоупругие характеристики полимерного композиционного материала**

Ограничением для применения полимерных композиционных материалов в конструкциях, которые эксплуатируются под действием длительных нагрузок, является ползучесть. И хотя влияние модификации на механические свойства исследовалось достаточно, особенно на уровне квазистатических свойств [9, 29,30], однако практически не рассматриваются вязкоупругие свойства материала, особенно в условиях длительного нагружения/деформации. Во многих областях требуется знание вязкоупругой реакции материалов из-за требований долговременной стабильности конструкций из ПКМ в условиях длительного хранения в деформированном состоянии. Это особенно актуально для аэрокосмической промышленности, где хранение упруго-трансформируемых конструкций в деформированном состоянии, таких, как штанги, рефлекторы может занимать до нескольких лет, и поэтому существуют жесткие требования к их размеростабильности в процессе хранения.

В работе [139] была показана упрочняющая роль углеродных нанотрубок в разрезе рассмотрения механических и вязкоупругих свойств нанокомпозита. Эффект влияния углеродных наночастиц на свойства наноструктурированного композита в работе объясняется влиянием наполнителя на степень конверсии при различных циклах отверждения. Такой эффект более характерен для связующих, которые были отверждены за меньшее время. Авторы работы [140], в свою очередь, объясняют влияние углеродных наночастиц (в частности, нановолокон) на вязкоупругие свойства материала увеличением неподвижности полимерных цепей за счет хорошей адгезии между углеродными нановолокнами и эпоксидной матрицей, высокого аспектного соотношения углеродных наночастиц и тем, что

наночастицы действуют как блокирующие сегменты сети, которые препятствуют движению молекул под действием нагрузки. В этом исследовании продемонстрировано увеличение сопротивления деформации ползучести на 10,4 и 1,2% при добавлении углеродных нановолокон для разных марок эпоксидных связующих. Оптимальную концентрацию при испытаниях ПКМ на ползучесть авторы работы определили как концентрацию, при которой максимизируется прочность на разрыв. В работе [141] авторы оценили влияние добавления углеродных наночастиц на величину деформации ползучести при воздействии нагрузки на образец в течение 50 ч. В качестве модификаторов они использовали одностенные (ОУНТ) и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), а также фуллерены. Первые показали себя более эффективным модификатором, который при концентрации 0,1-0,25% снижает деформации ползучести до 30% через 50 ч испытаний.

### **1.12 Оценка влияния модификации полимерной матрицы на величину остаточных напряжений в многослойных композиционных материалах**

В процессе изготовления композиционных материалов, на этапе охлаждения с температуры отверждения до температуры окружающей среды, за счет разницы в термомеханических свойствах полимерной матрицы и углеродного армирующего материала происходит возникновение термических остаточных напряжений. Остаточные напряжения необратимо влияют на характеристики композиционного материала, вызывая коробление или образование дефектов. Существует потребность разработки методов снижения остаточных напряжений. Одним из методов является модификация полимерной матрицы модификаторами с отрицательным коэффициентом линейного расширения. Используя модификаторы, которые обладают отрицательным коэффициентом линейного термического расширения и высоким модулем, есть возможность создавать матрицы с регулируемым тепловым расширением.

В работе [73] произвели оценку термических остаточных напряжений композиционных деталей в зависимости от модификации полимерной матрицы. В данном исследовании использовался метод сверления отверстий для оценки термических напряжений в материале. Было определено, что при увеличении массовой доли МУНТ снижается уровень остаточных напряжений. Авторы объясняют полученные данные тем, что при модификации полимерной матрицы увеличивается ее жесткость и уменьшается КЛТР, вследствие чего уменьшается несоответствие между механическими и термомеханическими свойствами полимерной матрицы и армирующего материала.

В работе [18] в качестве модификаторов полимерной матрицы использовали углеродные нановолокна. Авторы делают выводы, что использование модификаторов с отрицательным тепловым расширением обеспечивает снижение термических остаточных напряжений в композитах, армированных волокном. В данной работе величина снижения остаточных напряжений составила более 25 % при добавлении в полимерную матрицу 1 % углеродных нановолокон. Измерения остаточного напряжения в исследуемых материалах производили методом продольной резки.

Авторы исследования [74] оценивали остаточное термическое напряжение в материале, измеряя изменение формы угла композиционной детали после снятия изделия с технологической оснастки. В представленной работе авторы использовали модификацию полимерной матрицы для уменьшения изменения формы детали после формования. Для этого исследователи ввели в состав полимерной матрицы углеродные нановолокна. При добавлении 1,5 % углеродных нановолокон в полимерный композиционный материал деформация детали, выраженная уменьшением угла, сократилась на 73 %.

В работе [75] авторы исследовали гибридный композиционный материал на основе модифицированного вольфрамом циркония, цианат-эфирного связующего и углеродных волокон. При 20 % загрузки модификатора происходит снижение поперечного коэффициента линейного термического расширения на 76% вне плоскости образца (с  $81 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  до  $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Кроме того, были

изготовлены образцы гибридного композиционного материала с различной степенью модификации. Было обнаружено, что модификация полимерной матрицы значительно снижает коробление образцов из композитного материала.

В работе [10] произвели оценку влияния УНВ на величину термических остаточных напряжений. Было определено, что при модификации полимерной матрицы 1 % углеродных нанотрубок величина остаточных напряжений в композиционном материале снижается на 27 %.

В работе [76] авторы при анализе сходимости экспериментальных результатов и результатов, полученных аналитически с помощью разработанной модели и модели Nyer, изготовили образцы композиционного материала на основе стеклоткани и эпоксидной матрицы с различным содержанием модификатора. Было обнаружено снижение кривизны образцов материала с ростом концентрации многостенных углеродных нанотрубок. При концентрации модификатора кривизна пластинки уменьшилась на 16 процентов.

В работе [20] исследовалось влияние модификации полимерной матрицы углеродными нановолокнами на остаточное напряжение в гибридном композиционном материале. Использование 2 % УНВ, выравненных в поперечном направлении в несимметричных нанокompозитах, позволяет снизить остаточные термические напряжения на 15 процентов в случае армирования углеродными волокнами и на 29 процентов – в случае использования стекловолокна.

### **1.13 Влияние дезориентации углов на свойства композиционного материала**

Высокие механические характеристики и высокая температурная стабильность углепластиков делают их подходящим материалом для изделий, которым требуется высокая точность поверхности в широком диапазоне температур, например, рефлекторы космических антенн и обсерваторий. Однако

возникающая в процессе изготовления изделия дезориентация армирующих волокон приводит к нестабильности свойств изделия, а также служит причиной термической деформации изделия. В настоящее время актуальной проблемой является поиск способов минимизации влияния дезориентации углеродных волокон на характеристики изделий из композиционного материала. Одной из первых значимых работ в данной области является работа С. Мартина Хинкли [77]. Он показал в данной работе существенное влияние ошибок ориентации армирующих волокон на свойства композиционного материала, что различные схемы армирования обладают различной устойчивостью к технологическим ошибкам и вариативности свойств композиционного материала и его компонентов, например, в данной работе рассматривалось влияние степени армирования и модуля упругости углеродного волокна.

В работе [78] продемонстрировано влияние ошибки ориентации слоев на точность поверхности изделия из композиционного материала. Авторы работы отмечают тот факт, что наиболее эффективным методом минимизации влияния дезориентации волокон на точность конструкций из композиционного материала является использование углеродного волокна минимальной толщины, что позволяет увеличивать количество слоев без увеличения толщины и, как следствие, массы изделия. Было отмечено, что квазиизотропная схема армирования не является оптимальной с точки зрения устойчивости к дезориентации волокон, и необходима оптимизация схемы армирования. В работе были получены оптимальные схемы армирования для 8 и 16-слойного композиционного материала. Было показано, что использование оптимальной схемы армирования без увеличения количества слоев снижает стандартное отклонение кривизны поверхности на 31 % и коэффициент эксцесса на 61 % по сравнению с квазиизотропной схемой армирования. А при увеличении количества слоев до 16 и их оптимизации технологическая устойчивость, выраженная стандартным отклонением, снижается на 69 процентов, а коэффициент эксцесса с 2,55 до 0,03 (снижение 99 %). В работе [79] также продемонстрировано, что наиболее эффективным методом подавления влияния дезориентации на точность

поверхности является увеличение числа слоев. В работах [79,80,81] доказали, что точность поверхности изделия обратно пропорциональна величине отклонения угла армирования и толщине монослоя. А также продемонстрировано, что дезориентации каждого монослоя композита имеют различное влияние в зависимости от расположения относительно срединной поверхности.

В работе [82] исследовались факторы, влияющие на коробление тонкослойных композитных ламинатов. Авторы выделяют три типа дефектов, влияющих на величину коробления: рассогласование монослоев, вариации толщины слоя, тепловые градиенты по толщине изделия. Величины указанных авторами дефектов: ошибка дезориентации слоев у них составила  $0,3^\circ$ , вариации толщины  $1,3$  мкм, градиент температуры  $0,5^\circ\text{C}$ . Авторы продемонстрировали, что наибольшее влияние на величину ошибки поверхности оказывает изменение в толщине слоя.

В работе [83] исследовалось влияние дезориентации углеродных волокон на деформацию слоистых композиционных материалов с симметричной схемой армирования при поглощении влаги. Различные схемы армирования показали различные деформации при влажном насыщении. Также авторами было показано аналитически, что дезориентация углов приводит к деформации при насыщении влагой.

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Материалы

#### 2.1.1 Модификаторы с отрицательным КЛТР

Наиболее перспективным компенсатором на данный момент являются углеродные наночастицы, которые представляют собой материалы с уникальной структурой и обладающие необычной комбинацией свойств, такие, как высокая прочность и гибкость, высокий модуль упругости и отрицательный КЛТР [18,10,84,85,86,87,88,89,7,19,90].

В данной работе в качестве модификаторов полимерной матрицы использовались одностенные углеродные нанотрубки TUBALL™ от компании OCSiAl, обладающие средним наружным диаметром  $1,6 \pm 0,4$  нм и длиной более 5 мкм; коэффициент G/D более 90. Содержание углеродных нанотрубок в используемом материале не менее 80 % по массе, содержание металлических примесей и влаги менее 15 % и 5 %, соответственно [86].

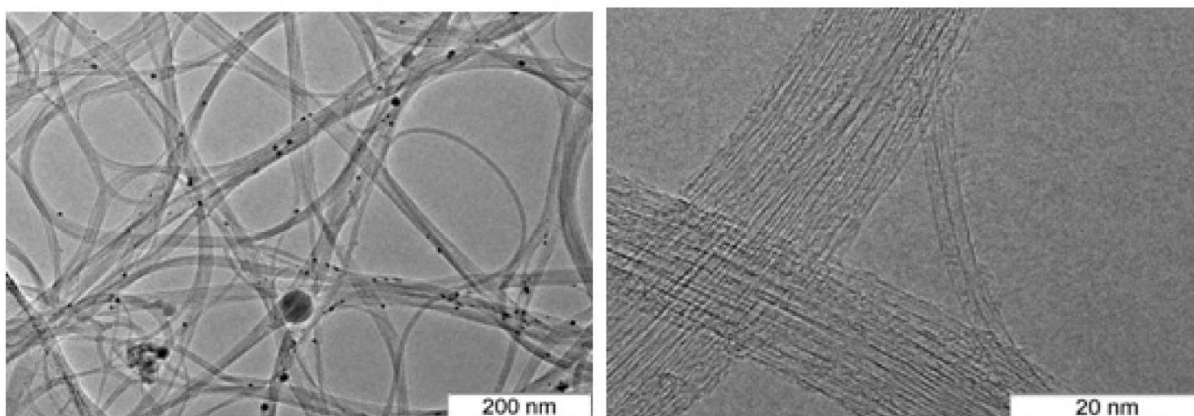


Рисунок 4 – ПЭМ-изображение оригинальных нанотрубок [91]

Многостенные углеродные нанотрубки серии «Таунит» компании ООО "НаноТехЦентр", обладающие внешним диаметром 20-50 нм, с внутренним

диаметром 10-20 нм и длиной более 2 мкм [92]. Микрофотографии МУНТ «ТАУНИТ» приведены на рисунке 5.

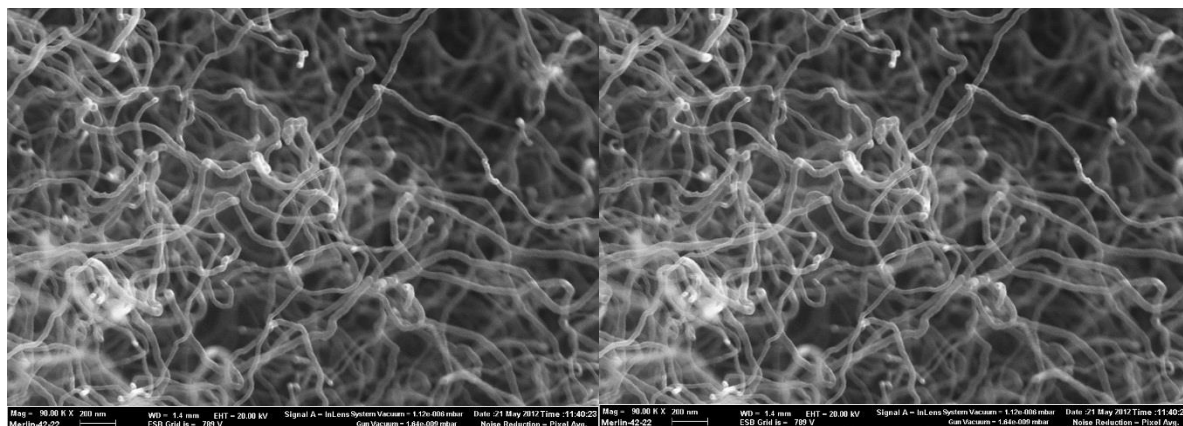


Рисунок 5 – ПЭМ-изображения многостенных нанотрубок [92]

Сравнительный обзор различных углеродных наномодификаторов приведен в таблице 3. Часть свойств материалов, представленных в таблице, была непосредственно измерена в ходе выполнения данной работы, часть информации предоставлена производителями материалов, а также часть данных была взята из исследований авторов, которые изучали эти материалы или материалы, обладающие аналогичными свойствами.

Таблица 3 – Обзор характеристик наномодификаторов

Свойство	МУНТ	ОУНТ
Диаметр (нм)	5-50 [93]; 13-36 [94,95]; 12,5 [89]	0.6-0.8 [93]; 1,6±0,4 [84,85,86,88]
Длина (мкм)	1,8-10,99 [94, 95]	5 [84, 85,86]
Модуль упругости (ГПа)	1000 [93]; 270-970 [94,95] 800 [89]; 1280 [96]	1500 [93]; 790 [88].
Прочность на растяжение (ГПа)	10-60[97]; 63 [98].	50-500 [97].
КЛТР	-1,2×10 <sup>-5</sup> [16] -1,02×10 <sup>-5</sup> ; -0,72×10 <sup>-5</sup> [19]	-2×10 <sup>-5</sup> [25]

В качестве полимерной матрицы в данной работе использовалось эпоксидное связующее марки Т67 производства компании ЗАО «ИНУМИТ».



Данное связующее является двухкомпонентной системой, включающей в себя смеси эпоксидных смол на основе бисфенола А и эпихлоргидрина, в качестве отвердителя в данной системе выступают ароматические и алифатические диамины.

Таблица 4 – Свойства материалов, используемых для расчетов свойств модифицированной эпоксидного связующего и композитных материалов на его основе

Материал	Физико-механические свойства	Термомеханические свойства
Эпоксидное связующее Т67	Модуль Юнга, ГПа: $E_m=3,17$ [99] Коэффициент Пуассона: $\nu_m=0,35$ [39]	КЛТР: $\alpha_m = 68 \times 10^{-6}$
Угольные волокна К500	Модуль Юнга, ГПа: $E_{1f}=436$ [100]; $E_{2f}=14$ [101]; $E_{3f}=14$ [101] Коэффициент Пуассона: $\nu_{12f}=0,2$ [39]; $\nu_{23f}=0,46$ [102]; $\nu_{13f}=0,2$ [39] Модуль Сдвига, ГПа: $G_{12f}=8,78$ [103]; $G_{23f}=2,1$ ; $G_{13f}=8,78$ [103]	КЛТР: $\alpha_{1f} = - 0,9 \times 10^{-6}$ ; $\alpha_{2f} = 6,8 \times 10^{-6}$ [104,105]
Угольные волокна IMS65	Модуль Юнга, ГПа: $E_{1f}=290$ [103] $E_{2f}=21,8$ [103]; $E_{3f}=21,8$ [103]. Коэффициент Пуассона: $\nu_{12f}=0,2$ [39]; $\nu_{23f}=0,46$ [106]; $\nu_{13f}=0,2$ [39] Модуль Сдвига, ГПа: $G_{12f}=12,5$ [103]; $G_{23f}=8,2$ ; $G_{13f}=12,5$ [103].	КЛТР: $\alpha_{1f} = - 0,56 \times 10^{-6}$ [107]; $\alpha_{2f} = 10 \times 10^{-6}$ [105]
МУНТ	Модуль Юнга, ГПа: $E_f=1000$ [93] Коэффициент Пуассона: $\nu_{f12}=0,2$ [108]	КЛТР: $\alpha_f = - 1,2 \times 10^{-5}$ [16]
ОУНТ	Модуль Юнга, ГПа: $E_f=1500$ [9] Коэффициент Пуассона: $\nu_{f12}=0,2$ [109]	КЛТР: $\alpha_f = -2 \times 10^{-5}$ [25]

## 2.2 Методы исследования

Для решения поставленных в данной работе задач использовался подход, основанный на традиционной материаловедческой парадигме «состав-структура-технология-свойства». В отличие от предшествующих схем, данный комплексный подход к изучению и созданию наноструктурированного материала учитывает влияние технологии изготовления и структуры материала на его свойства при определенном составе [111]. Поэтому для решения поставленных задач нужно реализовать следующий алгоритм. На первом этапе необходимо охарактеризовать компоненты, входящие в состав наноструктурированного материала, так как свойства нанокompозита зависят от свойств, входящих в его состав материалов. В частности, свойств наномодификаторов. Необходимо описать морфологические характеристики, включающие в себя размер и форму наночастиц; поверхностные функциональные группы модификатора. Для описания наночастиц, кроме справочных характеристик, использовались данные, полученные методом ИК-Фурье спектроскопии и методом просвечивающей электронной микроскопии. Далее определить методы диспергирования наномодификатора в полимерной матрице, так как от метода диспергирования зависит распределение наночастиц в полимере, что, в свою очередь, оказывает существенное влияние на свойства нанокompозита. Также необходимо определить методы функционализации наночастиц, так как важным фактором эффективности модификатора является прочность связи между нанопополнителями и эпоксидной матрицей. На выбор метода изготовления наноструктурированного материала оказывают влияние технологические свойства модифицированной полимерной матрицы. Для характеристики технологических свойств дисперсии, в частности вязкости, в данной работе использовались реологические исследования. Были проведены исследования влияния

модификаторов на кинетику отверждения эпоксидного связующего при помощи дифференциально сканирующей калориметрии и на величину химической усадки модифицированных и немодифицированных эпоксидных связующих при помощи ротационного реометра. В работе для получения кинетических параметров реакции отверждения при изотермическом режиме отверждения использовали метод наименьших квадратов, реализованный в среде python. Для определения параметров модели кинетики отверждения использовалась многокритериальная оптимизация при помощи генетического алгоритма сортировки без доминирования NSGA-II.

Для оценки состава композитного материала на основе модифицированной эпоксидной матрицы в данной работе использовался термогравиметрический метод, с помощью которого оценивается процентное содержание армирующего материала.

Исследование структуры материала в данной работе подразделяется на исследование микроструктуры модифицированной полимерной матрицы и макроструктуры гибридного полимерного композиционного материала. Микроструктурная анизотропия свойств нанокompозитов была оценена с использованием подхода Мори-Танаки. На макроуровне использовалась classical laminated theory (CLT) для оценки упругих и термомеханических свойств. Для верификации полученных свойств наноструктурированной полимерной матрицы и волокнистого композиционного материала на ее основе использовался термомеханический анализ.

Вязкоупругие свойства полимерного композиционного материала были охарактеризованы при помощи метода трехточечного изгиба динамическим механическим анализатором.

Исследование формостабильности материала выполняется согласно модели прогнозирования формы образца асимметричного композиционного материала, предложенной Dano и Huер. А для подтверждения полученных результатов используется оптический бесконтактный метод контроля.

Комплексное применение данных методов позволяет не только полностью и всесторонне охарактеризовать структуру и свойства наноструктурированных материалов, но и установить закономерности между структурой, технологией, составом и свойствами исследуемого материала.

## **2.2.1 Методы анализа функциональных групп и диагностики поверхности углеродных наноматериалов**

### **2.2.1.1 ИК-Фурье-спектроскопия**

Метод инфракрасной спектроскопии широко используется для характеристики поверхностных групп различных материалов [112]. В данной работе метод ИК-Фурье спектроскопии используется для качественной оценки функциональных групп на поверхности углеродных наномодификаторов.

Измерение ИК-спектров функционализированных и нативных нанотрубок было выполнено с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific) в диапазоне волновых чисел 400-4000  $\text{см}^{-1}$ . Перед измерением образцы высушивались при температуре 120 градусов в течение 12 часов для удаления следов воды. Измерение углеродных нанотрубок проводилось в смеси с KBr при комнатной температуре.

### **2.2.1.2 Просвечивающая электронная микроскопия**

ТЕМ (transmission electron microscopy) микроскопия используется при малом разрешении для оценки длины, диаметра углеродных нанотрубок, при

высоком разрешении данный метод может применяться для определения количества слоев, внутреннего и внешнего диаметра, структурных изменений и дефектов, вызванных в том числе и функционализацией поверхности.

И хотя просвечивающая микроскопия используется для визуализации структуры углеродных нанотрубок, а также определения дефектов на поверхности, в ходе исследования данным методом электроны просвечивающего пучка сами могут вызывать поверхностные изменения УНТ, особенно при воздействии электронного луча с энергией более 100 кэВ[113].

Просвечивающая электронная микроскопия используется в данной работе для получения снимков углеродных нанотрубок при помощи микроскопа Hitachi HT7700.

### **2.2.1.3 Сканирующая электронная микроскопия**

Для исследования морфологии поверхности нанокomпозитов использовался метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием прибора FE-SEM Hitachi S-5500 (Япония). Для проведения микроструктурных исследований поверхность образцов получали при помощи метода низкотемпературных сколов в жидком азоте. Образцы были приклеены к держателю при помощи токопроводящего клея и для минимизации заряда образца покрыты платиной методом магнетронного распыления в течение 1 минуты при токе 10 мА и в вакууме  $8 \times 10^{-6}$  бар. Далее на поверхность образцов наносилось золото при помощи установки ионного напыления. Толщина слоя около 20 нм. Поверхность подготовленных образцов исследовалась сканирующим электронным микроскопом Hitachi S5500.

#### 2.2.1.4 Исследование реологического поведения дисперсии

Исследование реологии эпоксидного связующего с нанонаполнителями необходимо для изучения технологичности и ее взаимосвязи со степенью загрузки, и уровнем дисперсии. Реологическое поведение дисперсии зависит как от свойств полимера, так и от взаимодействия в паре частица-полимер.

Вязкость полученной смеси после процесса дегазации определялась на ротационном реометре Discovery Hybrid Rheometers (DHR - 2) при постоянной температуре смеси, равной 50 градусам, и при увеличивающейся скорости сдвига до  $16.4 \text{ c}^{-1}$ .

#### 2.2.1.5 Исследование объемной усадки эпоксидной системы

Исследование проводилось на ротационном реометре Discovery Hybrid Rheometers (DHR - 2).

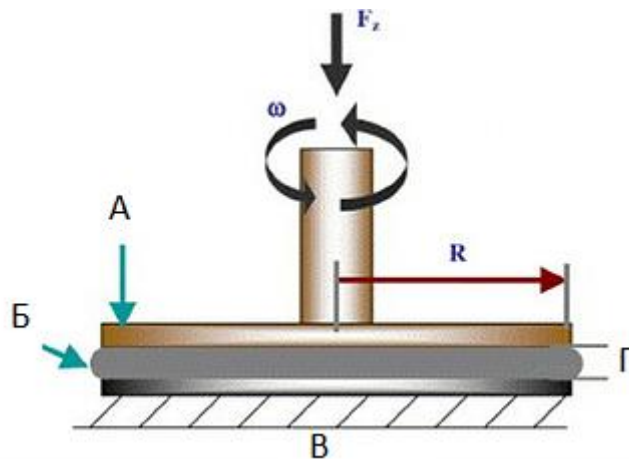


Рисунок 6 – Схема измерения линейной усадки полимера с использованием реометра

На рисунке 6 представлена схема установки для измерения линейной усадки полимера с использованием ротационного реометра. В исследовании использовалась сменная вращающаяся алюминиевая пластина А с радиусом

25 мм. Символом Б обозначена эпоксидное связующее. Символом В обозначена зафиксированная алюминиевая пластина, присоединённая к столику Пельтье. Символом Г обозначен контролируемый зазор между параллельными алюминиевыми пластинами. К вращающейся пластине в зависимости от режима измерения прикладывается либо нормальная сила  $F_z$ , либо крутящий момент  $\omega$ .

Режим определения величины химической усадки полимера состоит из трех сегментов:

- Сегмент 1 до точки гелеобразования;
- Сегмент 2 после точки гелеобразования;
- Сегмент 3 пост-отверждение.

В сегменте один испытание проводилось в режиме колебания при контролируемой частоте, равной 0,2 Гц, с постоянным зазором 500 мкм и величиной деформации, равной 15 %. Поскольку эпоксидное связующее Т67 находится в жидком состоянии, нормальная сила к образцу не прикладывалась. Температур образца на протяжении выполнения сегмента 1 поддерживалась равной 80 °С.

В точке гелеобразования эпоксидного связующего, которая в данной работе определялась как точка пересечения модуля накопления и модуля потерь, режим испытания переходил на режим 2: к образцу прикладывался максимальный крутящий момент 500 мкН·м при частоте 30 Гц, нормальная сила, приложенная к образцу, поддерживалась постоянной при 0,1 Н. В этом сегменте, когда нормальная сила изменилась из-за усадки или расширения связующего, зазор тоже изменился, чтобы компенсировать изменение нормальной силы, вызванное изменением размеров образца. Изменение зазора использовалось для расчета усадки при отверждении эпоксидной системы Т67 в соответствии со следующей процедурой. Изменение зазора сначала было преобразовано в линейную усадку  $\varepsilon_L$  при отверждении с использованием следующего уравнения:

$$\varepsilon_L = \left[ (1 + \nu) \times \left( \frac{\nu}{1-\nu} + 1 \right) \right]^{-1} \times \left( \frac{h-h_0}{h_0} \right), \quad (2)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $h$  и  $h_0$  – величина зазора и величина зазора в начальный момент времени, соответственно.

При предположении, что эпоксидное связующее является несжимаемой, следовательно,  $\nu=0,5$  отношение преобразуется:

$$\varepsilon_L = \frac{1}{3} \times \left( \frac{h - h_0}{h_0} \right) \quad (3)$$

Объемная усадка:

$$\varepsilon_V = \left[ 1 + \frac{1}{3} \times \left( \frac{h - h_0}{h_0} \right) \right]^3 - 1 \quad (4)$$

Также в работе предполагается, что из-за высокой адгезии между эпоксидным связующим и параллельными пластинами исключается движение в плоскости.

После того как величина зазора между параллельными пластинами перестала меняться, режим испытания переходит на сегмент 3, включающий в себя постотверждение полимера согласно технической документации.

### **2.2.1.6 Исследование термомеханических характеристик наноструктурированных композиционных материалов**

Тепловое расширение является фундаментальным физическим свойством материалов и характеризует изменения размеров материала при изменении температуры, тем самым влияя на применение полимерных композиционных материалов. Тепловое расширение может быть линейным и нелинейным, причем тепловое расширение имеет линейный характер, если в данном температурном диапазоне не происходит фазового перехода. Это линейное расширение описывается коэффициентом линейного термического расширения КЛТР. КЛТР – термомеханическая характеристика, которая



описывает механическое расширение или сжатие материала при различных температурах и рассчитывается с использованием уравнения:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L \times \Delta T}, \quad (5)$$

где  $L$  – исходная длина образца, а  $\Delta L$  и  $\Delta T$  – изменения длины и температуры, соответственно [6].

Определение коэффициента линейного термического расширения изготовленных образцов проводили по ГОСТ 32618.2-2014 (ISO 11359-2:1999) при помощи термомеханического анализатора TA Instruments Q400. Скорость нагрева постоянная и составляла 5 к/мин. Нагрев проводили в среде азота, который продували через измерительную ячейку со скоростью 50 мл/мин.

#### **2.2.1.7 Метод определения содержания армирующего наполнителя**

Физико-механические характеристики полимерных композиционных материалов зависят не только от свойств материала, входящих в его состав, но и от соотношения между армирующим и связующим материалом. Содержание армирующего материала в полимерном композиционном материале во многом определяется методом изготовления.

Наиболее распространенными методами определения степени армированности в полимерном композиционном материале являются: расчетный метод, травление в агрессивных средах, выжигание [114].

В данной работе мы использовали метод выжигания ГОСТ Р 56682-2015 метод Н для определения объемного содержания армирующего наполнителя.

Содержание армирующего элемента в композитном материале определялось при помощи термогравиметрического анализатора Discovery TGA55 TA Instruments (USA) при температуре 700 °С.

#### **2.2.1.8      Динамический механический анализ**

Для определения температуры стеклования использовался динамический механический анализатор DMA Q800 производства TA Instrument. Испытание проводилось с частотами нагружения, равными 0,1; 0,5; 1 Гц при относительной деформации 0,1%. В диапазоне температур от 30 до 160°С при постоянной скорости нагрева 2°С/мин в среде воздуха с использованием оснастки для трехточечного изгиба. Для создания кривых релаксации использовался режим постоянной деформации, равной 0,3%. Образец нагружался в течение трех часов и затем восстанавливался в течение трех часов. Данный шаг режима измерения выполняется в изотермическом режиме с последующим нагревом на 10°С и повторением цикла нагружения/восстановления. Измерения проводились в диапазоне от 30 до 100°С.

#### **2.2.1.9      Измерение геометрии образцов**

Измерение плоскостности образцов проводилось при помощи портативной координатно-измерительной машины Absolute Arm 7520 SE с внешним сканером CMS 108 с ПО Geomagic (Romer) с пространственной точностью  $\pm 0.033$  мм.

### 2.2.1.10 Дифференциально-сканирующая калориметрия

Дифференциально-сканирующая калориметрия – это термический анализ, использующийся для измерения разницы в количестве теплового потока, необходимого для повышения температуры образца и эталона в зависимости от температуры. Данный метод широко используется для экспериментального изучения процесса отверждения. В данной работе использовался дифференциально-сканирующий калориметр DSC25 для исследования кинетики отверждения эпоксидной системы с различными модификаторами в изотермических и неізотермических режимах. Использовались алюминиевые герметичные кюветы и образцы с весом не более 10 мг. При исследованиях неізотермических режимов отверждения мы использовали скорости нагрева 2, 5, 10, 20 °С/минуту до 300 градусов. Общую теплоту реакции мы определяли как площадь под экзотермическим пиком. Общую теплоту реакции мы использовали для расчета степени конверсии. Для изотермических режимов были выбраны температуры 80, 100 и 120 градусов со временем выдержки 240 минут, 100 минут и 60 минут, соответственно. После изотермической выдержки мы нагревали образцы со скоростью 10 °С/минуту до температуры 300 градусов, чтобы определить остаточную температуру реакции [69].

### 3 Полученные результаты

#### 3.1 Модификация полимерной матрицы, исследование реологии дисперсии

##### 3.1.1 Функционализация углеродных нанотрубок

Функционализация углеродных наночастиц решает несколько задач. Во-первых, происходит удаление аморфного углерода, следов катализаторов и носителей катализатора. Кроме того, на поверхности углеродных наночастиц образуются дефекты структуры, на которых образуются кислородосодержащие группы. Этим целям можно достичь, используя сильные окислители, такие как  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , или их смеси, а также окисление в атмосфере озона, кислорода, в плазме [115, 116, 117]. Кислотная обработка является одним из наиболее распространенных методов окисления углеродных наночастиц из-за высокой универсальности. Например, при очистке нанотрубок от железа используют двухступенчатую обработку. Одностенные углеродные нанотрубки с начальной концентрацией железа, равной 7 %, подвергаются обработке концентрированными соляной, азотной и серной кислотами, с последующей магнитной сепарацией, что дает выход материала с частотой 99 % [118]. Однако обработка азотной и серной кислотами вызывает окисление материала и его фрагментацию [119], что говорит о возможном наличии функциональных кислородосодержащих групп на поверхности нанотрубок.

В данной работе были использованы два метода функционализации углеродных наночастиц. По первому методу для функционализации поверхности с добавлением функциональных кислородосодержащих групп использовался классический метод окисления Хаммерса [120,121]. В

круглодонную колбу, содержащую 5 г углеродных нанотрубок, постепенно добавляли 400 мл концентрированной серной кислоты, содержащей 2,5 г нитрата аммония. После перемешивания в течение 20 минут в ледяные бани добавляли 1,5 г перманганата калия, не допуская увеличения температуры и перемешивали еще 20 минут. Затем температуру смеси постепенно повышали до 40°C и выдерживали в течение 30 минут. После этого добавляли, помешивая, последовательно 700 мл деионизированной воды и выдерживали в течение 15 минут. Затем суспензию обрабатывали пероксидом водорода до появления желтоватого оттенка и отсутствия экзотермической реакции. Далее полученную суспензию обрабатывали ионообменными смолами, фильтровали и промывали в общей сложности 7 литрами дистиллированной воды. Полученные модифицированные нанотрубки сушили на хлориде кальция и силикагеле.

Второй метод включал в себя выдержку при температуре 35 °C в течение 7 дней в метилхлориде с обратным холодильником. Затем после фильтрации в вакууме и промывки дистиллированной водой углеродные наночастицы обрабатывали ультразвуком на водяной бане в концентрированной серной и азотной кислоте в соотношении 3 к 1 в течение 3 часов. Далее углеродные наночастицы собирали, промывали дистиллированной водой и сушили на хлориде кальция и силикагеле.

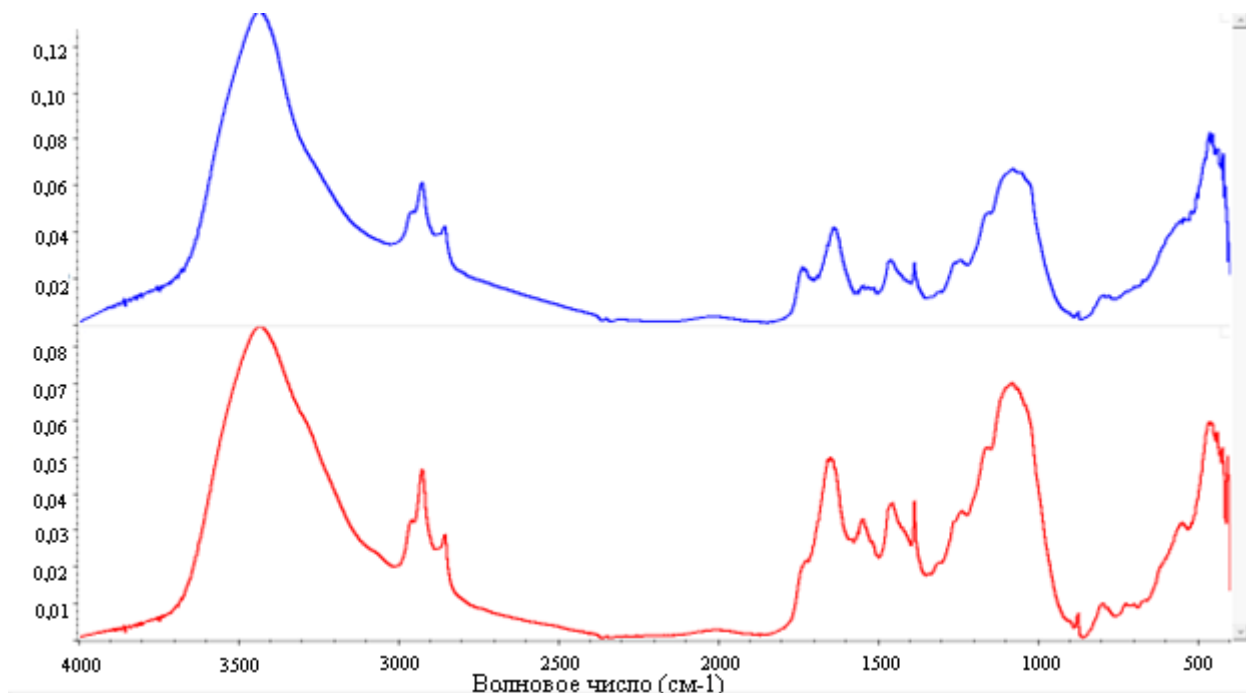


Рисунок 7 – FTIR-спектры нативных УНТ

Были получены FTIR-спектры нативных и функционализированных углеродных наночастиц, приведённые на рисунках 7 и 8. На рисунке сравниваются спектры нативных и функционализированных углеродных наночастиц. В спектрах наблюдаются интенсивные полосы с волновым числом  $3444\text{ см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к валентным колебаниям, изолированным поверхностным фрагментом  $\text{-OH}$  или также  $\text{-OH}$  в карбоксильных группах и в сорбированной воде. Полосы в диапазоне от  $1750$  до  $1550\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к  $\text{C=O}$  с различным окружением, тогда как полосы в диапазоне  $1300\text{-}950\text{ см}^{-1}$  доказывают наличие связи  $\text{C-O}$  с различным химическим окружением. Полосы с волновым числом  $1550\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к группе с ненасыщенной связью  $\text{C=C}$ . В результате функционализации уменьшается интенсивность полосы  $\text{-OH}$ , относящейся в связанной воде, с волновым числом  $3444\text{ см}^{-1}$ . Относительное увеличение и частичное разделение полос с волновыми числами в диапазоне  $1250\text{-}950\text{ см}^{-1}$  указывают на увеличение количества поверхностных кислородосодержащих групп [115].

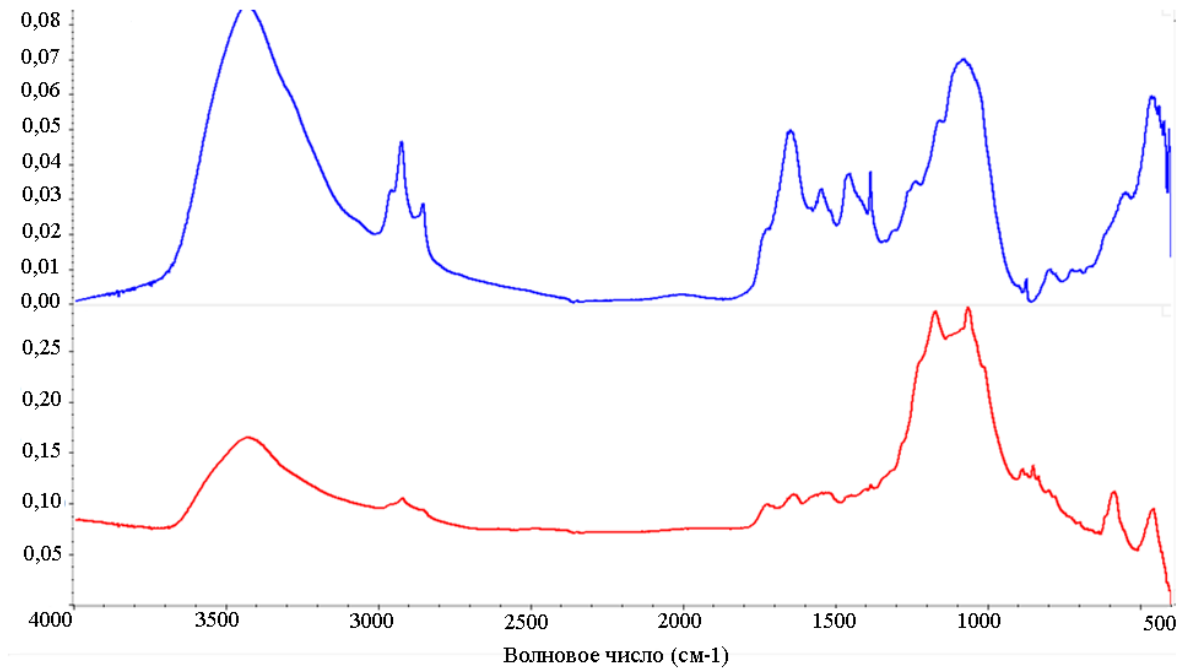


Рисунок 8 – FTIR спектры нативных и модифицированных МУНТ

Однако высокая степень функционализации вызывает появление большого числа дефектов графеновых слоев, особенно у одностенных нанотрубок, а также укорочение нанотрубок. В частности, для эффективного армирования полимерной матрицы, для углеродной наночастиц требуется высокое аспектное отношение для эффективной передачи нагрузки [122]. На рисунке 9 изображены снимки функционалируемых и нативных углеродных нанотрубок, на которых видно отсутствие структуры, свойственной нанотрубкам, после их модификации первым способом. После модификации одностенных нанотрубок по второму способу при диспергировании образовались агломераты, которые не разрушались при процессе обработки ультразвуком. Это может быть связано с тем, что при модификации происходит очистка нанотрубок от аморфного углерода на их поверхности, что приводит к более выраженным контактам УНТ-УНТ за счет сил Ван-дер-Ваальса и, как следствие, более высокой прочности агломерата.

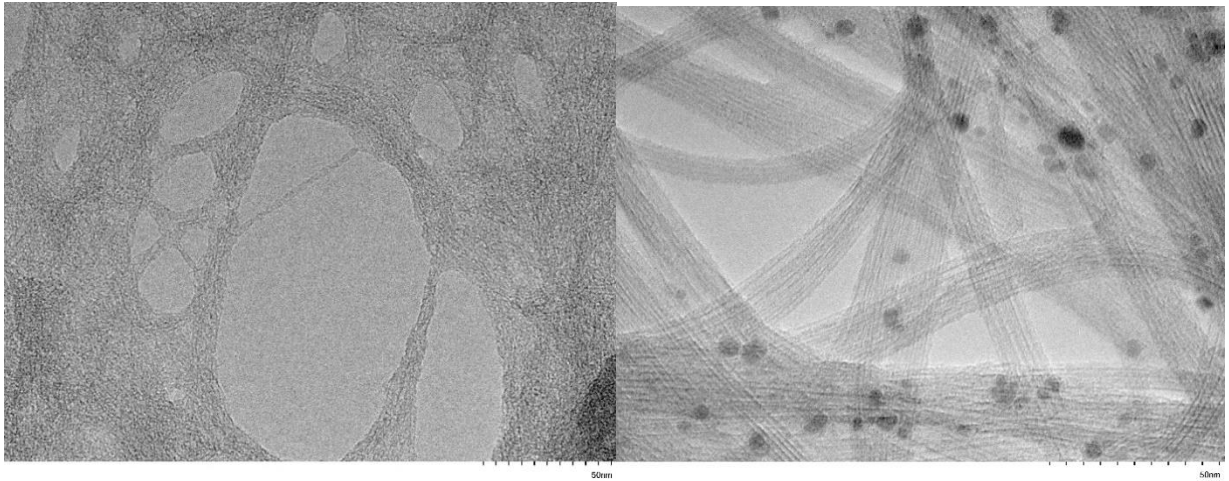


Рисунок 9 – Изображение функционализируемых (слева) и нативных (справа) одностенных углеродных нанотрубок

### 3.1.2 Реология модифицированной полимерной матрицы

В настоящее время наиболее перспективными методами изготовления композиционных материалов являются методы безавтоклавного формования. К числу передовых безавтоклавных технологий относят пропитку под давлением RTM (resin transfer molding) и вакуумный инфузионный метод VARTM (vacuum assisted resin transfer molding) [123]. Данные способы имеют ряд преимуществ, такие, как снижение ручного труда, экологическая безопасность, а также экономическая целесообразность. Однако к полимерным связующим, которые применяются в данных технологических процессах, предъявляются высокие требования по вязкости. В зависимости от габаритных размеров изготавливаемых деталей максимально допустимая вязкость для вышеназванных методов от 200 до 800 сПз. Причем уровень вязкости должен быть низким на протяжении всего процесса пропитки. Существует подход использования низкомолекулярных разбавителей, которые обеспечивают низкую вязкость. Но данный подход имеет недостатки, так как приводит к падению температуры стеклования и уменьшению модуля. В работах [124,125] авторами было установлено, что



реологическое поведение модифицированной полимерной матрицы влияет на механические характеристики изделий из наноструктурированного композиционного материала. Сильное влияние углеродных наночастиц на вязкость полимерной смеси связано с высоким аспектным отношением, которое вызывает образование перкаляционных образований уже при низких концентрациях наномодификатора [126]. Распределение нанотрубок в модифицированной матрице является основным фактором, влияющим на реологию полимерной матрицы.

Однако диспергирование наночастиц в полимерной матрице связано с трудностями, так как отдельные частицы связаны друг с другом Ван-дер-Вальсовым взаимодействием и образуют агломераты, которые не позволяют полностью использовать потенциал модификатора. Существуют два основных подхода к решению данной проблемы. Первый подход – создание «каркаса» из углеродных нанотрубок путем создания матов [16] или выращивание наночастиц на поверхности макроармирующих волокон [27,28,30,29]. Метод, изложенный в работе [16], имеет ряд преимуществ, в первую очередь, использование немодифицированного связующего позволяет избежать агломерации, вследствие чего возможна высокая загрузка наночастиц, вплоть до 27 %. Второй подход включает в себя процессы диспергирования, например, ультразвуковую обработку, смешивание с высоким сдвигом, использование трехвалковых мельниц и процессы химической модификации поверхности частиц. Преимущество второго метода заключается в том, что он не требует процедур предварительного формования и может применяться напрямую классическими методами изготовления изделий. Была исследована вязкость эпоксидных систем при различных концентрациях модификаторов.

Исследуемые нанокомпозиты, модифицированные различными углеродными наночастицами, были изготовлены с помощью технологии обработки ультразвуком. Сначала эпоксидные смолы смешивали в течение 30 минут при 2000 об/минуту. Затем смесь обрабатывали ультразвуком

(УЗДН-А, kHz  $22 \pm 1,65$ ) в течение 40 минут, с паузой каждые пять минут для охлаждения смеси. Во время охлаждения емкость со смесью погружали в воду. После завершения ультразвуковой обработки к смеси добавляли отвердитель и перемешивали в течение 10 минут. Далее удаляли пузырьки воздуха путем дегазации смеси в вакууме в течение 5 минут. Далее смесь отверждалась при температуре  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3 часов и при температуре  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 6 часов.

Эпоксидное связующее имеет явное псевдопластическое поведение с уменьшением вязкости при увеличении скорости сдвига.

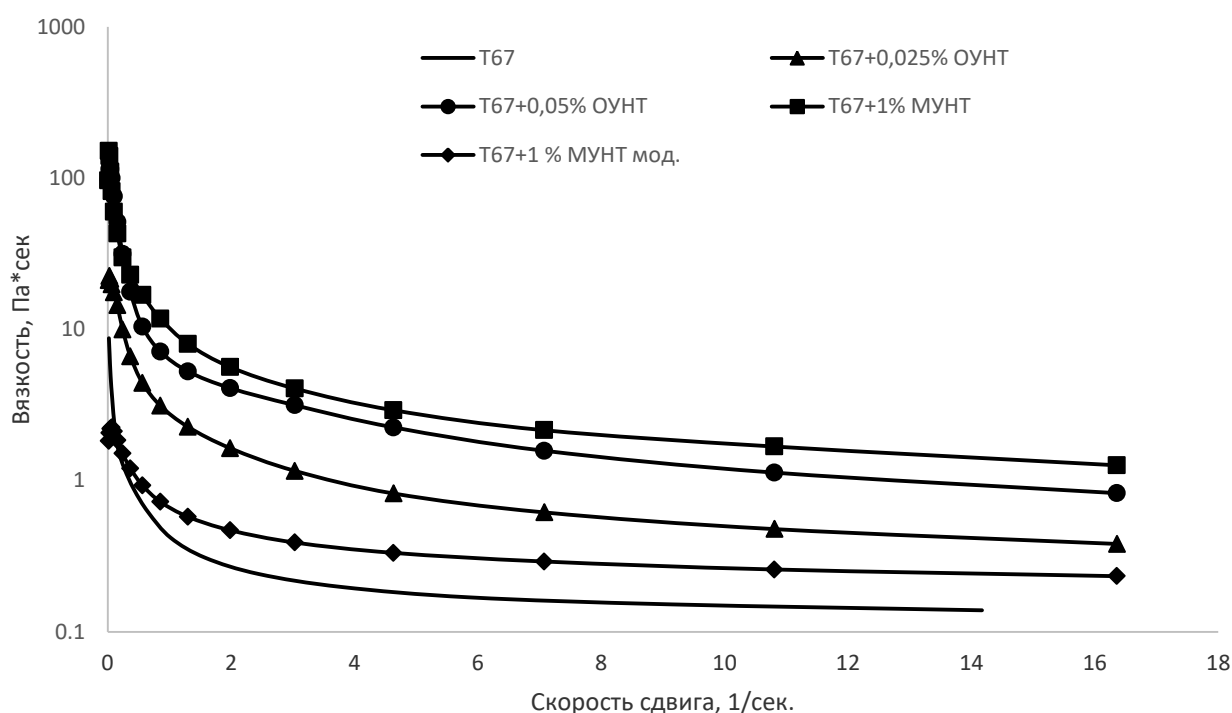


Рисунок 10 – Зависимость вязкости от скорости сдвига при различных концентрациях модификаторов

При добавлении углеродных наночастиц вязкость смеси растет. Этот эффект наиболее заметен при низкой скорости сдвига и частично нивелируется при увеличении скорости. Эти изменения можно объяснить образованием случайно распределенных агломератов, и при высоких скоростях сдвига организованные структуры разрушаются, что позволяет

снизить вязкость за счет выравнивания модификаторов в направлении потока [127]. Различная склонность модификаторов к образованию агломератов объясняет их различное влияние на вязкость дисперсии.

Наибольшим влиянием на вязкость модифицированной смолы из исследованных материалов характеризуются нативные одностенные углеродные нанотрубки и нефункционализированные МУНТ, наименьшим – функционализированные многостенные нанотрубки. Добавление 0,05 % нативных углеродных нанотрубок увеличивает вязкость до 0,83 Па×с. Модификация эпоксидной смолы 1 % функционализированных МУНТ приводит к увеличению вязкости до 0,23 Па×с.

Различное влияние модификаторов на вязкость дисперсии объясняется в том числе и разной структурой модификаторов. В работе [45] было показано, что агломераты нанотрубок с меньшей длиной и большим диаметром могут быть легче диспергированы, так как более тонкие нанотрубки обладают большей площадью поверхности, а более длинные нанотрубки имеют тенденцию к большему количеству переплетений.

Далее была исследована зависимость вязкости от времени отверждения при температурах переработки связующего, так как процесс отверждения может быть охарактеризован изменением вязкости. Увеличение вязкости в процессе отверждения связан с увеличением молекулярной массы и изменением структуры молекулы отверждаемого олигомера. Измерение вязкости производилось также на ротационном реометре в осцилляционном режиме при помощи оснастки плоскость-плоскость. Зазор между плоскостями составлял 0,5 мм, амплитуда колебания 10 %, частота 1 Гц.

Измерения проводились до вязкости, равной  $4 \cdot 10^4$  Па\*с.

В процессе исследования проводятся измерения комплексного модуля при сдвиге  $G^*$ , модуля упругости при сдвиге  $G'$  и модуля потерь  $G''$ .

$G'$  и  $G''$  связаны с напряжениями, изменяющимися в фазе и в противофазе с деформацией, и характеризуют энергию, запасаемую в цикле колебания и диссипацию механической работы в тепло.

Были получены зависимости вязкости от времени отверждения при температурах 80 °С, 100 °С для эпоксидного связующего без добавления добавок и с добавлением 0,05% одностенных углеродных нанотрубок.

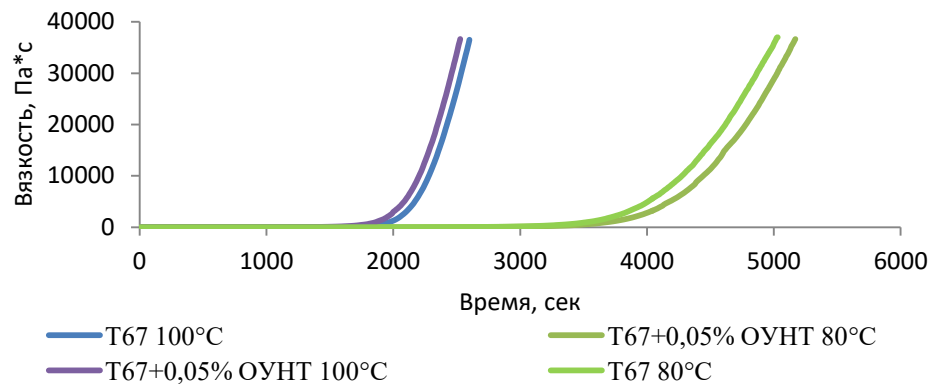


Рисунок 11 – Зависимость вязкости от времени отверждения

На рисунке 11 показан быстрый рост вязкости для всех композиций вне зависимости от наличия модификатора. На основе представленных данных можно делать вывод о незначительной скорости отверждения от модификации одностенными нанотрубками.

### 3.2 Кинетика отверждения модифицированной эпоксидного связующего

Исследовано эпоксидное связующее, содержащее различные модификаторы в изотермических и неизотермических режимах. Для определения максимальной теплоты реакции эпоксидное связующее T67 нагрели со скоростями нагрева 2, 10 и 20 °С/минуту до температуры 300 °С. Данные, полученные при неизотермическом режиме исследования приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Термический анализ при неизотермическом режиме отверждения эпоксидного связующего Т67

Скорость нагрева, °С /минуту.	Температура начала реакции, °С	Температурный пик, °С	Теплота реакции, Дж/г
2	75,175	105,035	416
10	100,31	137,765	393,92
20	114	156,96	389,53

Теплота реакции, равная 416 Дж/г, в данной работе будет считаться теплотой полного отверждения связующего и используется для определения степени конверсии при изотермических режимах отверждения. Степень конверсии в каждый момент времени  $a_t$  определялась согласно формуле:

$$a_t = \frac{Q_t}{Q_{\text{пол}}}, \quad (6)$$

где  $Q_t$  – где теплота реакции, выделившаяся к моменту времени  $t$ ,  $Q_{\text{пол}}$  – теплота полного отверждения связующего.

Кривые отверждения эпоксидного связующего представлены на рисунке 12.

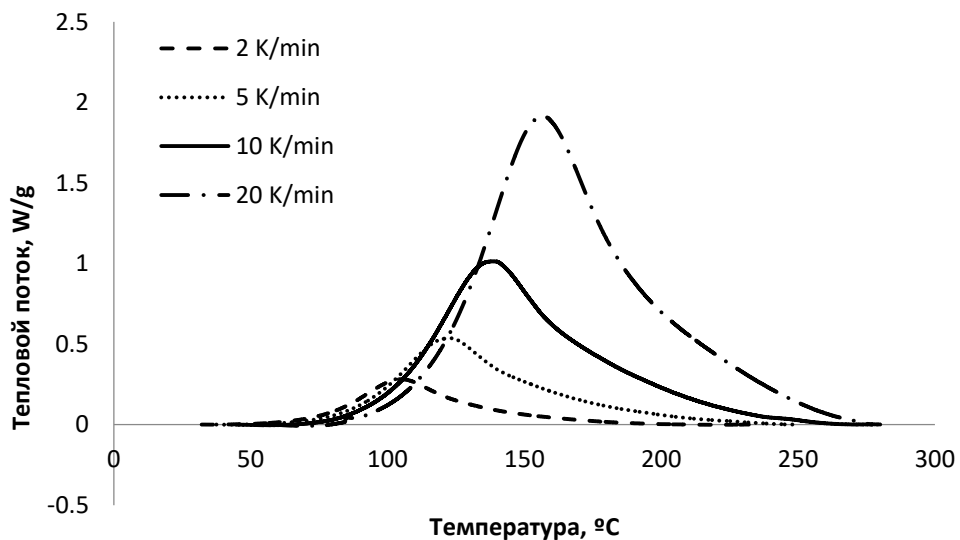


Рисунок 12 – ДСК кривые отверждения связующего Т67 для различных скоростей нагрева

Углеродные нанотрубки при неизотермическом режиме продемонстрировали каталитическое влияние на отверждение эпоксидного связующего и продемонстрировали снижение температуры начала реакции и уменьшение экзотермического пика. Сравнение параметров неизотермического режима отверждения эпоксидного связующего при скорости нагрева 10 °С/мин с различными модификаторами приведено в таблице 6.

Таблица 6 – Сравнение режимов неизотермического отверждения эпоксидных связующих с различными модификаторами

Образец	Температурный пик, °С	Теплота реакции, Дж/г
Эпоксидное связующее Т67	137,765	393,92
Эпоксидное связующее Т67 с 1% МУНТ	133,02	336,05

В качестве температур отверждения были выбраны температуры 80, 100 и 120 градусов. После изотермической выдержки образцы нагревались до 300 градусов со скоростью 10 °С/минуту для определения остаточной температуры реакции.

Таблица 7 – Сравнение теплоты реакций модифицированного и немодифицированного эпоксидного связующего

Температура реакции, °С	Теплота реакции немодифицированной эпоксидной связующего Т67, Дж/г	Теплота реакции эпоксидного связующего с 1 % МУНТ, Дж/г
80	301,04	352,21
100	353,19	362,87
120	401,72	373,14

По данным таблицы 7 можно сделать следующие выводы. В представленном температурном диапазоне увеличение температуры отверждения приводит к увеличению степени конверсии используемого эпоксидного связующего вне зависимости от наличия модификатора. Данный эффект наиболее выражен при отверждении нативного полимера, разница в

степени конверсии эпоксидного связующего с 1 % МУНТ заметно ниже при отверждении при различных температурах. Это связано с каталитическим действием модификатора на начальном этапе отверждения и замедляющим эффектом на поздней стадии отверждения. Изотермические ДСК кривые отверждения эпоксидного связующего Т67 приведены на рисунках 13 - 15.

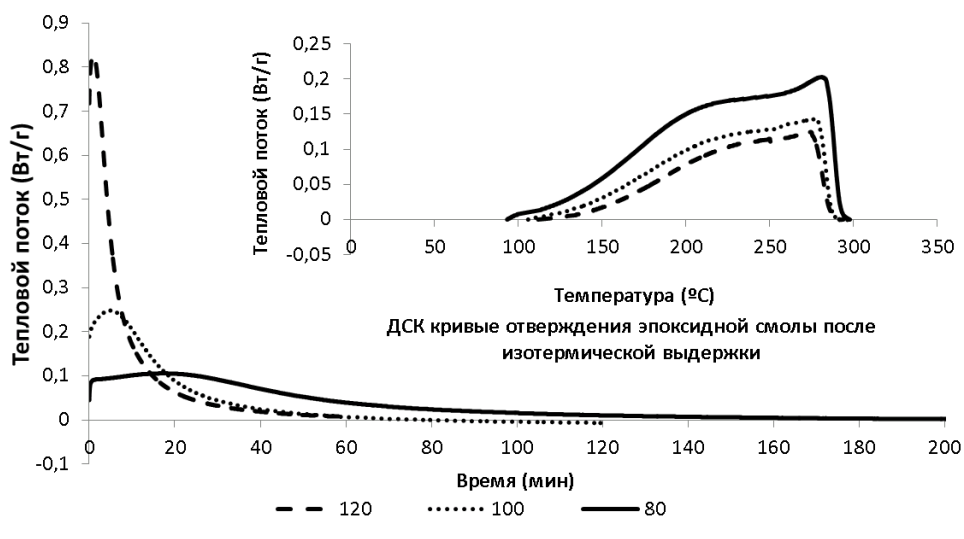


Рисунок 13 – Изотермические ДСК кривые отверждения эпоксидного связующего Т67 при различных температурах

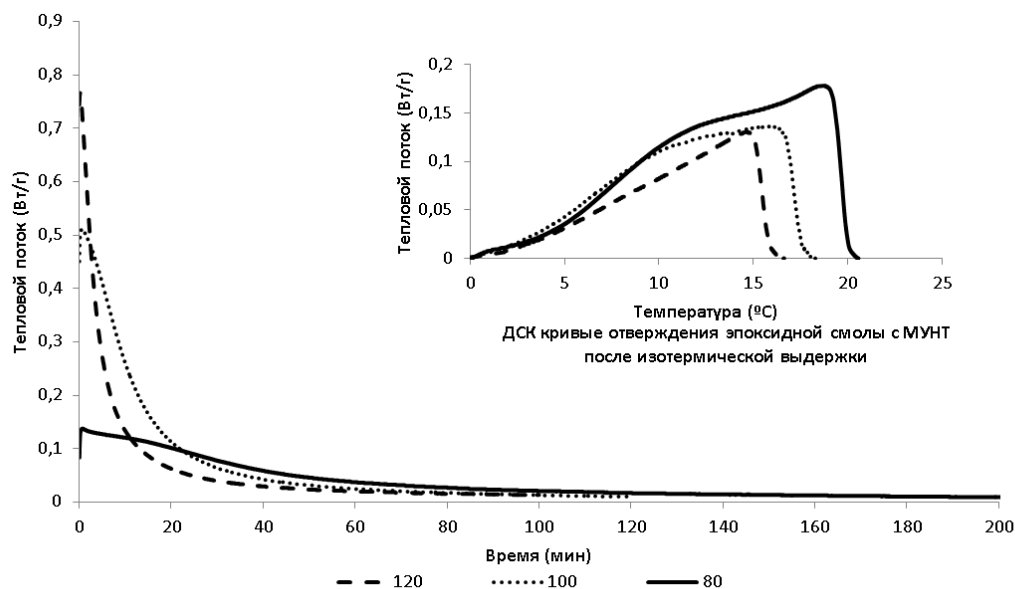


Рисунок 14 – Изотермические ДСК кривые отверждения эпоксидного связующего Т67 с МУНТ при различных температурах

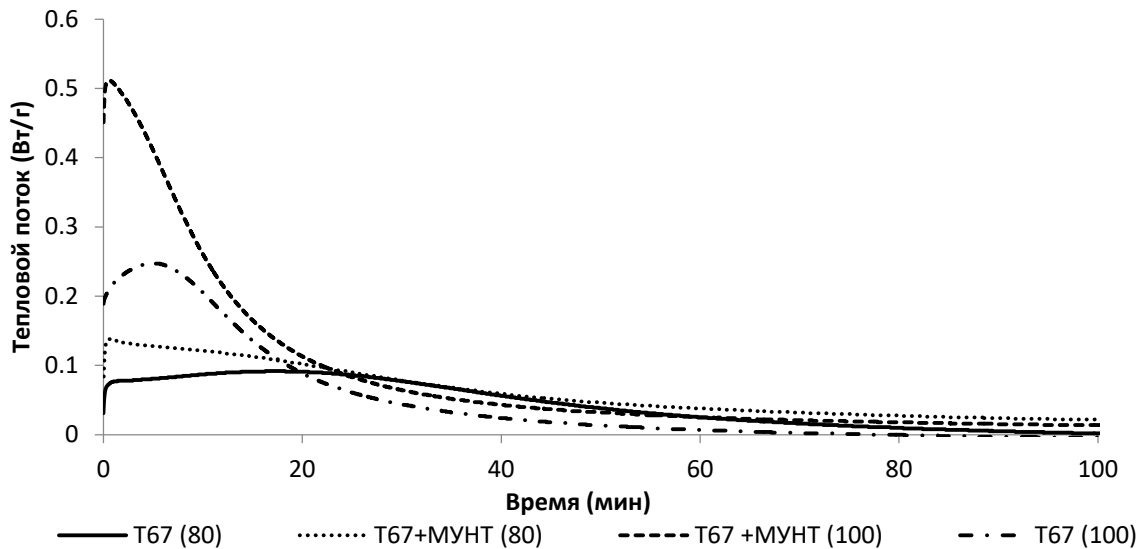


Рисунок 15 – Сравнение изотермических ДСК кривых отверждения эпоксидного связующего Т67 с МУНТ и без них при различных температурах

Наиболее распространенной моделью для описания кинетики отверждения является автокаталитическая модель Камала-Сурура:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \times a^m) \times (1 - a)^n \quad (7)$$

Выражения  $a^m$  и  $(1 - a)^n$  относятся к прореагировавшим и непрореагировавшим центрам реакции отверждения, соответственно.

$k_1$  и  $k_2$  – константы скорости реакции.

В данной работе для получения кинетических параметров реакции отверждения использовались графический метод и метод наименьших квадратов, реализованный в среде python.

На первом этапе получим значение  $k_1$  из графика, скорость реакции  $\frac{d\alpha}{dt}$  от времени  $t$ , при  $t = 0$ , следовательно:

$$k_1 = \left[ \frac{d\alpha}{dt} \right]_{t=0} \quad (9)$$

Уравнение, описывающее модель Камала следующим шагом, приводим к линейному виду:



$$\ln\left(\frac{da}{dt}\right) = \ln(k_1 + k_2 \times a^m) + n \times \ln(1 - a) \quad (10)$$

Из данного выражения параметр  $n$  как наклон графика  $\ln\left(\frac{da}{dt}\right)$  от  $\ln(1 - a)$ .

Далее выражение выше преобразуется в выражение:

$$\ln\left[\frac{\frac{da}{dt}}{(1 - a)^n} - k_1\right] = \ln(k_2) + m \times \ln(a) \quad (11)$$

Из графика данного выражения получаем значения для параметров  $m$  и  $k_2$ .

Далее уточняем значение параметра  $n$  из выражения:

$$\ln\left[\frac{\frac{da}{dt}}{k_1 + k_2 * a^m}\right] = n \times \ln(1 - a) \quad (12)$$

Далее значение  $n$  подставляется в выражение для поиска параметров  $m$  и  $k_2$ . Количество итерации длится до тех пор, пока параметры реакции не будут меняться на величину менее 1 %.

Таблица 8 – Параметры кинетической модели Камала-Сурура, определённые графическим методом

Образец	T, °C	$k_1$	$k_2$	$n$	$m$	$R^2$	$E_{a1}$	$E_{a2}$
T67	80	0,0093	0,055	1,784	0,844	0,9932	61,54	85,75
	100	0,0286	0,2631	3,125	1,053	0,9957		
T67+1 % MWCNT	80	0,0137	0,0658	2,525	0,9165	0,9917	84,28	50,46
	100	0,0638	0,1653	1,8637	0,9794	0,9747		

Также параметры кинетики отверждения были получены одновременным подбором метода наименьших квадратов в среде python. Для этого в качестве начальных параметров задавался набор случайных значений. Процесс подбора завершился при достижении максимального количества итераций – 10 000. Для оценки каждого набора параметров кинетики отверждения используется коэффициент детерминации. Были получены следующие значения.

Таблица 9 – Параметры кинетической модели Камала-Сурура, определённые методом наименьших квадратов

Образец	T, °C	$k_1$	$k_2$	$n$	$m$	$R^2$	$E_{a1}$	$E_{a2}$
T67	80	0,0051	0,0706	2,4057	0,7504	0,9873	74.31	76.12
	100	0,0198	0,2833	3,2245	1,0307	0,9939		
T67+1 % MWCNT	80	0,0137	0,0406	2,2968	0,6639	0,9931	79.99	42.63
	100	0,0590	0,0884	1,8145	0,7018	0,9995		

Для определения энергии активации используем уравнение Аррениуса:

$$K(T) = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (13)$$

где  $K(T)$  константа скорости реакции,  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $E$  – энергия активации,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (14)$$

Были построены зависимости натуральных логарифмов констант скорости реакции от обратной температуры реакции.

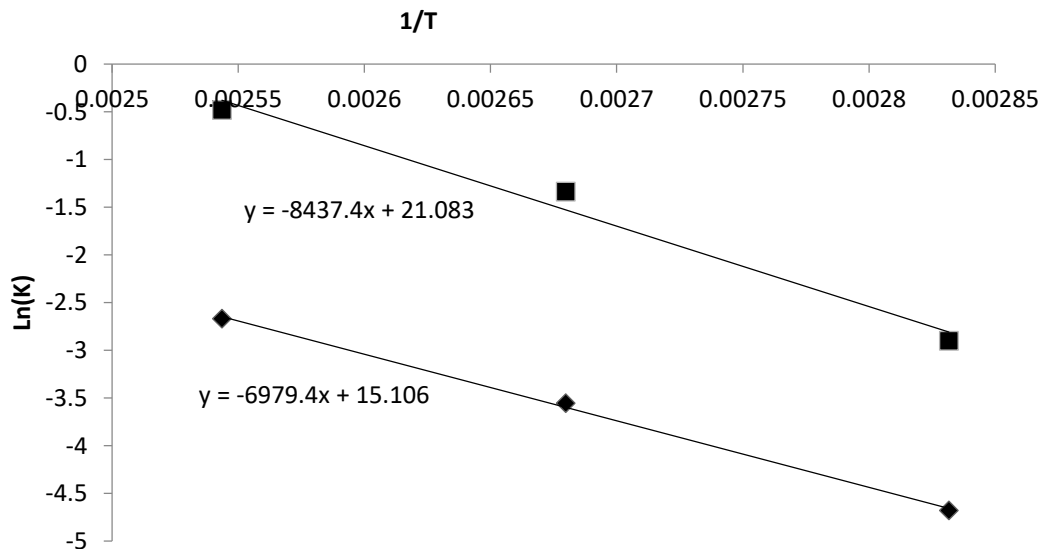


Рисунок 16 – Графический способ нахождения энергий активации

Модель Камала показывает высокую сходимость с экспериментальными данными, особенно при низких степенях конверсии. Данная модель не учитывает диффузионные эффекты, которые могут возникнуть во время стеклования при изотермических измерениях ниже

предельной температуры стеклования. При сравнении зависимостей скорости отверждения, выраженной изменением величины конверсии в единицу времени, полученных из экспериментальных данных и данных из модели Камала-Сурура, представленных на рисунке 17. Наблюдается, что модель Камала-Сурура предсказывает более высокие значения скорости отверждения на поздней стадии реакции.

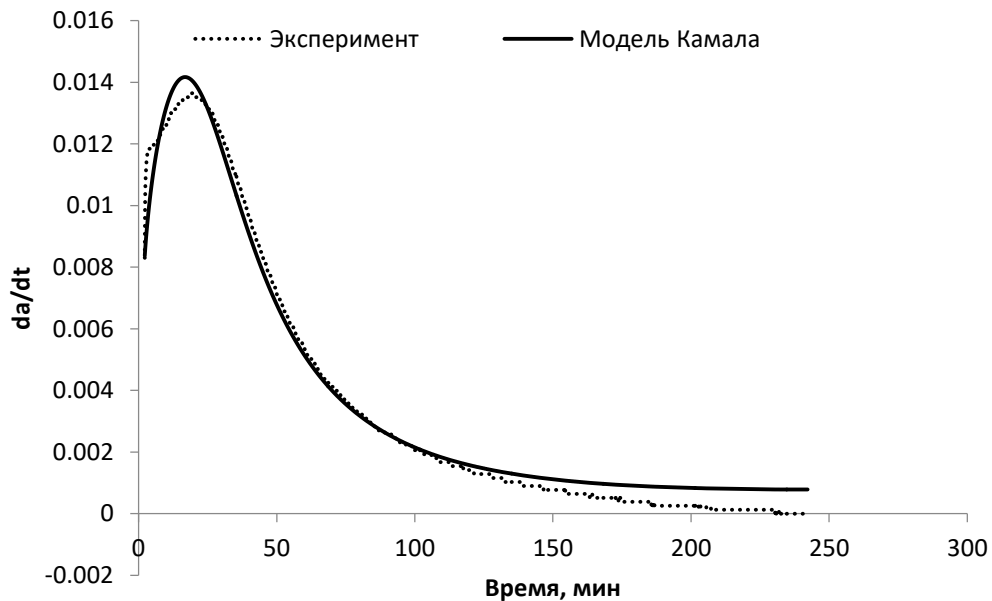


Рисунок 17 – Сравнение экспериментальных данных и данных, полученных с использованием модели Камала-Сурура

Хотя модель Камала-Сурура не учитывает влияние диффузии на поздней стадии процесса отверждения, благодаря вариативности степенных показателей модель достаточно адаптивна и позволяет находить такие значения своих параметров, при которых данная модель обеспечивает высокую сходимость с измеренными значениями при конкретных условиях. Используя уравнения кинетики, которые учитывают диффузионные процессы, становятся возможным получить параметры модели, которые обеспечивают достаточную сходимость в исследованном диапазоне температур.

Существует несколько способов учета влияния диффузии на скорость реакции. Одним из подходов учета диффузии является модификация

константы скорости реакции, предложенная Рабиновичем [128]. В данном подходе модифицированная скорость реакции  $k_i$  сочетает в себе кинетическую константу скорости реакции  $k_c$ , рассчитанную из уравнения Аррениуса, и константу скорости диффузии  $k_d$ .

$$\frac{1}{k_i} = \frac{1}{k_c} + \frac{1}{k_d} \quad (15)$$

В данной же работе использовался подход, в уравнения кинетики которого вводится максимально достижимая степень конверсии  $a_c$  как поправочный коэффициент на поздних стадиях реакции:

$$f(a) = \frac{1}{1 + \exp(C(a - a_c))}, \quad (16)$$

$C$  – константа, зависящая от структуры, системы и текущей температуры.

Однако предположение, что температура стеклования изменяется линейно с изменением степени конверсии, неверно в широком диапазоне. Поэтому к данному выражению стоит относиться как эмпирическому.

Например, в работе [69] приведено модифицированное выражение, которое учитывает влияние молекулярной диффузии на величину скорости отверждения:

$$\frac{da}{dt} = \frac{K * a^m * (1 - a)^n}{1 + \exp(C * (a - (a_{c0} + a_{CT} * T)))} \quad (17)$$

Данное выражение, согласно литературным источникам, описывает кинетику реакции отверждения эпоксидного связующего и при высоких степенях конверсии. В таблице 10 приведены параметры кинетической модели с учетом влияния диффузии. На рисунке 18 приведено сравнение экспериментальных данных и моделей.

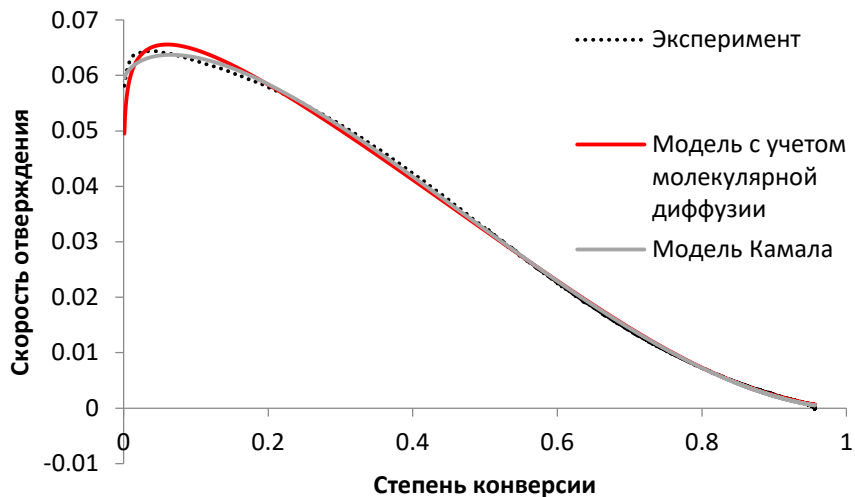


Рисунок 18 – Сравнение моделей с экспериментальными данными

Как видно из представленных данных, и модель Камала, и модель с учетом молекулярной диффузии позволяет достаточной степени достоверно оценивать скорость реакции отверждения при различных степенях конверсии.

Таблица 10 – Параметры кинетической модели

Образец	T, °C	k	m	n	C	R <sup>2</sup>	Ea, кДж
T67	80	0,0306	0,2746	1,3456	11,4148	0,9917	74,68
	100	0,1196	0,4112	2,4095	7,2717	0,9801	
T67+1 % MWCNT	80	0,0235	0,0620	1,2964	9,9137	0,9967	74,53
	100	0,0916	0,0880	1,3566	6,7246	0,9989	

Использование моделей с учетом диффузионных эффектов позволяет получить значения кинетических параметров, описывающие процесс отверждения с достаточной сходимостью во всем исследуемом диапазоне температур.

Для поиска значений параметров кинетической модели, приведенной в работе [69], в данной работе применялась многокритериальная оптимизация с использованием алгоритма NSGA-II для построения оптимального фронта

Парето. Алгоритм поиска был выполнен с помощью платформы “рутоо” для программирования NSGA-II на Python. В качестве конфликтующих целевых функций выступали зависимости сумм квадратов отклонений расчетных значений от экспериментальных данных значений параметров модели. Энергия активации, значение параметров  $a_{co}$ ,  $a_{ct}$ , были определены из экспериментальных данных. Области определения для остальных параметров модели, таких, как предэкспоненциальный множитель, степенные показатели  $n$  и  $m$ , коэффициент  $C$ , определялись исходя из значений, полученных методом наименьших квадратов для каждого режима исследования.

Таблица 11 – Параметры кинетической модели, определённые для исследуемого диапазона температур.

Наименование параметра	Значение параметра	
	T67	T67+1 % MWCNT
Энергия активации, кДж	48,9	48,9
Предэкспоненциальный множитель	936249,0	713291,7
$m$	0,45	0,12
$n$	2,54	1,33
$C$	2,5	3,11
$a_{co}$	-2,79	-2,79
$a_{ct}$	0,01	0,01
$R^2$ 100/80 °C	0,97/0,83	0,98/0,89

Исходя из представленных данных, можно сделать выводы, что при использовании в качестве модификаторов многостенных нанотрубок необходимо учитывать их влияние на кинетику отверждения связующего. Добавление многостенных нанотрубок увеличивает степень конверсии при низких температурах отверждения и снижает при высоких температурах по сравнению с немодифицированным эпоксидным связующим.

В работе был использован генетический алгоритм сортировки без доминирования NSGA-II, входящий в группу методов многоцелевой оптимизации для определения параметров модели кинетики отверждения. Модели, которые учитывают влияние молекулярной диффузии, описывают

достоверно процесс отверждения модифицированного и немодифицированного эпоксидного связующего в исследуемом температурном диапазоне. Модель Камала не учитывает влияние диффузии на поздней стадии процесса отверждения. Благодаря вариативности степенных показателей модель достаточно адаптивна и позволяет находить такие значения своих параметров, при которых данная модель обеспечивает высокую сходимость с измеренными значениями при конкретных условиях.

Для валидации модели с параметрами, полученными многокритериальной оптимизацией, а также модели Камала и модели с учетом диффузии был смоделирован полный цикл отверждения эпоксидного связующего. Данный цикл отверждения включает в себя как участки с изотермической выдержкой при температуре 80 и 120 градусов, так и участки с равномерным нагревом со скоростью 2 градуса в минуту. Циклы со сложным профилем температурного режима в большинстве случаев являются рекомендованными циклами отверждения эпоксидной связующего, так как позволяют добиваться наиболее высоких степеней конверсии. На рисунке ниже приведено сравнение экспериментальных данных с прогнозами представленных моделей.

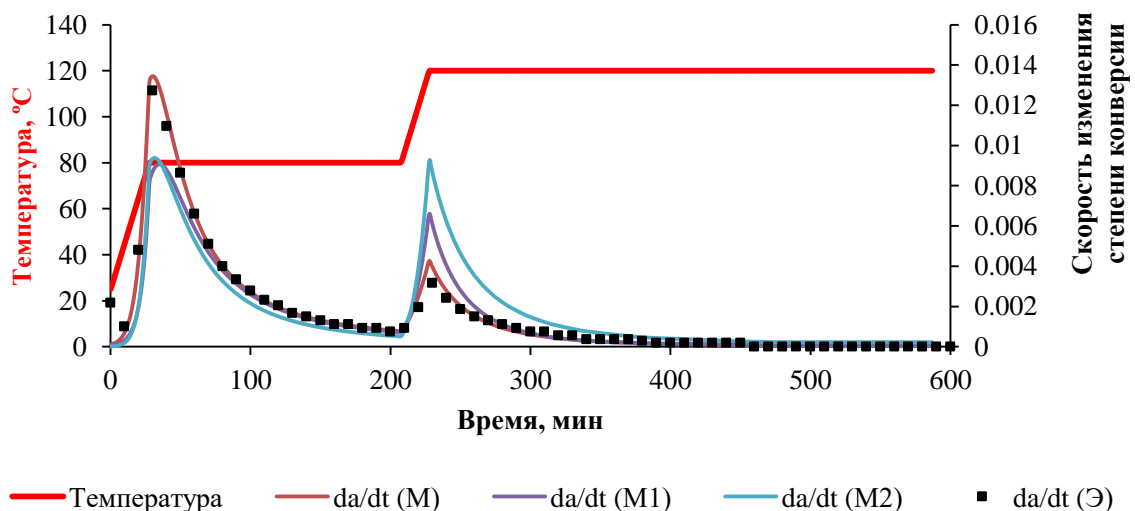


Рисунок 19 – Сравнение моделей отверждения эпоксидного связующего с экспериментальными данными, полученными в результате полного цикла отверждения

где  $da/dt(\text{Э})$  – скорость отвержения, полученная экспериментально;

$da/dt(\text{M})$  – скорость отверждения согласно модели с параметрами, полученными многокритериальной оптимизацией;

$da/dt(\text{M1})$  – скорость отверждения согласно модели с учетом диффузии;

$da/dt(\text{M2})$  – скорость отверждения согласно модели Камала-Сурура.

Для сравнения сходимости данных, полученных с экспериментальными значениями, использовался коэффициент детерминации. Наилучшую сходимость показала модель с параметрами, полученными многокритериальной оптимизацией: коэффициент детерминации для данной модели составил  $R^2=0,9921$ , для модели (M1) и для модели (M2) коэффициенты детерминации составили 0,8874 и 0,7340. Для сравнения сходимости моделей с экспериментальными значениями использовалась средняя абсолютная ошибка MAE и средняя абсолютная ошибка, масштабированная относительно среднего значения sMAE, представленные в таблице 12. Исходя из представленных данных, можно сделать вывод, что методика нахождения параметров моделей кинетики отверждения с использованием методов многокритериальной оптимизации позволяет добиваться высокой сходимости с экспериментальными результатами. Предлагаемый подход полезен для кинетического моделирования отверждения эпоксидных систем при циклах отверждения, включающих в себя как участки с изотермической выдержкой, так и динамические участки. Понимание кинетики отверждения эпоксидных систем позволяет решать технологические вопросы, связанные с выбором оптимальных циклов отверждения полимерных матриц, что особенно важно в разрезе управления размеро- и формостабильностью конечного изделия ввиду влияния изменения механических свойств полимерной матрицы от степени конверсии на величину внутренних термических напряжений.



Таблица 12 – Сравнение моделей кинетики отверждения эпоксидного связующего

Модель	$R^2$	$MAE$	$sMAE$
M	0,9921	$1,48 \times 10^{-4}$	0,089
M1	0,8874	$4,12 \times 10^{-4}$	0,276
M2	0,7340	$7,89 \times 10^{-4}$	0,451

Модификация эпоксидного связующего функционализированными нанотрубками снижает влияния температуры на максимально достижимую степень конверсии. Это связано с каталитическим действием модификатора на начальном этапе отверждения и замедляющим эффектом на поздней стадии отверждения.

Методика нахождения параметров моделей кинетики отверждения с использованием методов многокритериальной оптимизации позволяет добиваться высокой сходимости с экспериментальными результатами. Использование модель с параметрами, определенными методами многокритериальной оптимизации, позволяет снизить среднюю относительную ошибку более чем в три раза, по сравнению с моделями, параметры которых определены без применения оптимизации. Предлагаемый подход полезен для кинетического моделирования отверждения эпоксидных систем при циклах отверждения, включающих в себя как участки с изотермической выдержкой, так и динамические участки

### **3.3 Химическая усадка модифицированной полимерной матрицы**

Величина химической усадки пропорциональна степени конверсии полимерной матрицы [129]. За начало процесса возникновения объемной химической усадки принимается начало химической реакции, а завершается

усадка когда полимерная матрица полностью отверждена или пока молекулярная диффузии позволяет увеличивать степень конверсии исследуемого полимера. Однако, рассматривая химическую усадку полимерной матрицы в разрезе формирования остаточных напряжений в композиционном материале, нас в первую очередь интересует процесс возникновения химической усадки после точки гелеобразования. При исследовании процесса усадки мы определяем точку гелеобразования как время, характеризующееся пересечением модуля накопления и модуля потерь (рисунок 20).

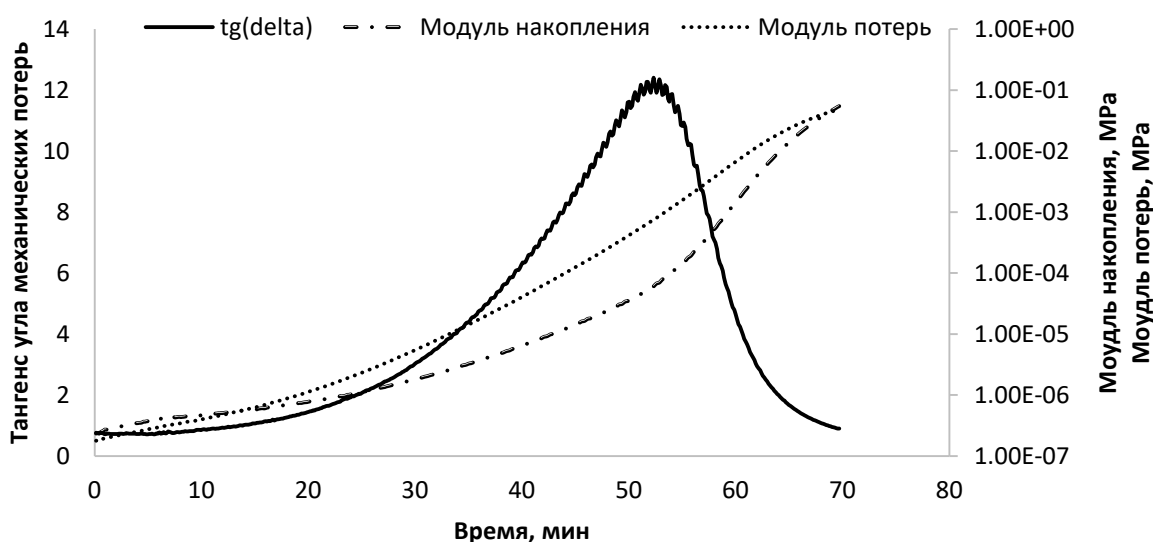


Рисунок 20 – Зависимость модуля накопления и модуля потерь от времени при отверждении эпоксидного связующего

Наличие модификаторов при исследованных режимах отверждения существенно не влияет на время гелеобразования виду того, что точка гелеобразования у эпоксидных связующих наблюдается при высоких степенях конверсии, так как образование поперечных связей наблюдается только при высоких степенях конверсии. Время гелеобразования при исследованных режимах отверждения составляет  $68,4 \pm 1,28$  минуты.

Изменение объемной усадки во время процесса отверждения представлено на рисунке 20. Зависимости на рисунке 20 имеют две области, которые относятся к разным режимам проведения испытаний. На первом этапе связующее находится в жидком виде, и химическая усадка не фиксируется. После точки гелеобразования наблюдается уменьшение зазора между параллельными пластинками, вызванное химической усадкой полимера в результате формирования трехмерной пространственной структуры полимера.

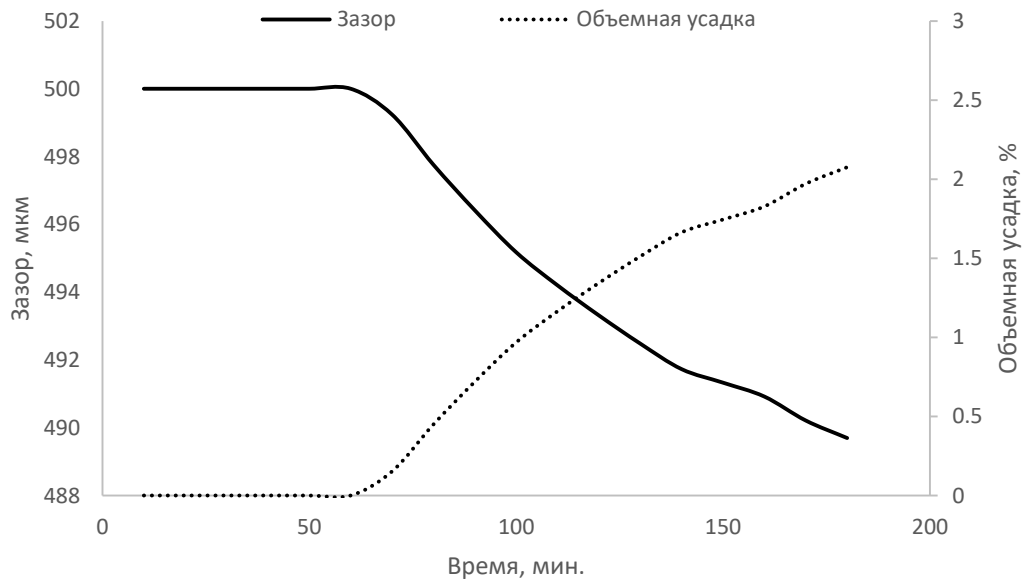


Рисунок 21 – Изменение зазора и величины объемной усадки от времени

Определены величины объемной усадки в зависимости от степени конверсии эпоксидного связующего. Как видно из рисунка 22, величина химической усадки является линейной функцией от степени конверсии и не зависит от наличия модификаторов в исследуемом диапазоне. В данной работе величина усадки эпоксидного связующего связана со степенью конверсии через выражение:

$$\varepsilon_V = 0, \text{ для } a \leq a_G \quad (18)$$

$$\varepsilon_V = \left( \frac{a - a_G}{a_m - a_G} \right) \times \varepsilon_{V_{max}}, \text{ для } a > a_G, \quad (19)$$

где  $a$  – степень конверсии,  $\varepsilon_V$  – величина объемной усадки,  $a_G$  – степень конверсии при гелеобразовании,  $a_m$  – степень конверсии, соответствующая объемной усадке  $\varepsilon_{V_{max}}$ . Как видно из представленных данных, модель хорошо согласуется с экспериментальными данными. Для данных режимов исследования степень конверсии, соответствующая точке гелеобразования, составляет 0,66, а степень конверсии, соответствующая максимальной объемной усадке при текущем температурном режиме, составляет 0,85.

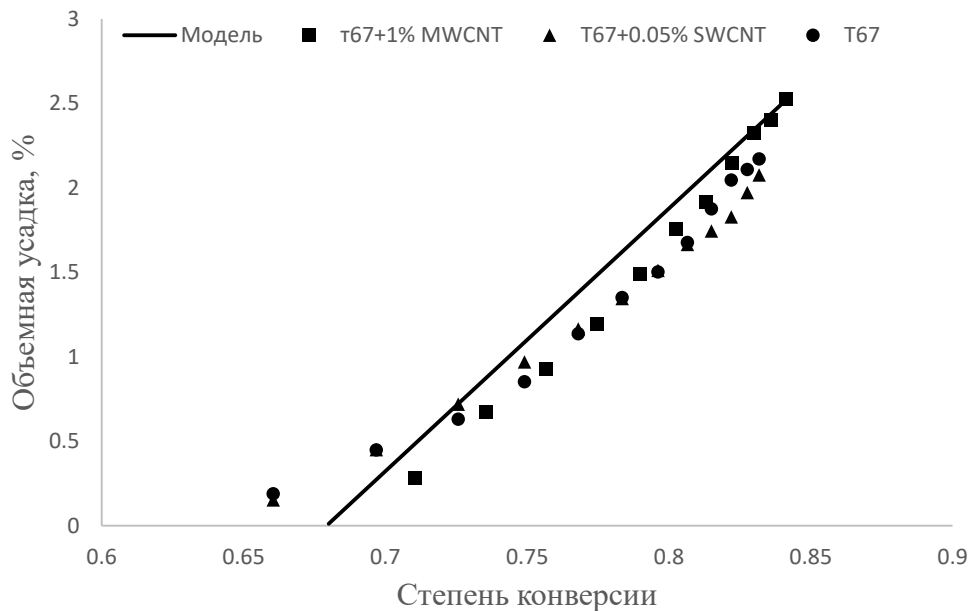


Рисунок 22 – Зависимость величины объемной усадки от степени конверсии эпоксидного связующего

Из представленных данных можно сделать вывод, что модификация полимерной матрицы не оказывает заметного влияния на величину объемной усадки при условии одинаковых степеней конверсии.

Далее была исследована величина объемной усадки полимерного связующего при полном цикле отверждения согласно технической документации на эпоксидную систему. Были проведены параллельные

замеры степени конверсии при помощи дифференциально-сканирующего калориметра DSC 25 и ротационного реометра DHR-2. ДСК кривые режимы отверждения эпоксидного связующего Т67 представлены на рисунке 23.

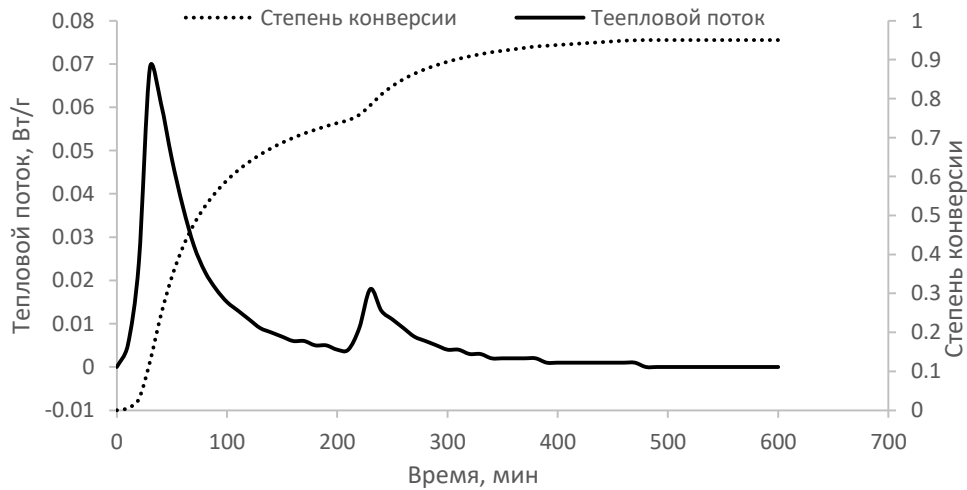


Рисунок 23 ДСК – кривая полного режима отверждения эпоксидного связующего

На основании полученных экспериментальных данных и полученной модели зависимости величины объемной усадки от степени конверсии построено изменение величины усадки эпоксидного связующего при полном цикле отверждения, значение величины усадки во время нагрева полимерной системы было получено из предположения о линейной зависимости объемной усадки от величины степени конверсии. Использование экстраполяции экспериментальных данных на неизотермических участках режима отверждения позволяет нивелировать влияние реверсивных изменений толщины образца, вызванных тепловым расширением полимерной матрицы.

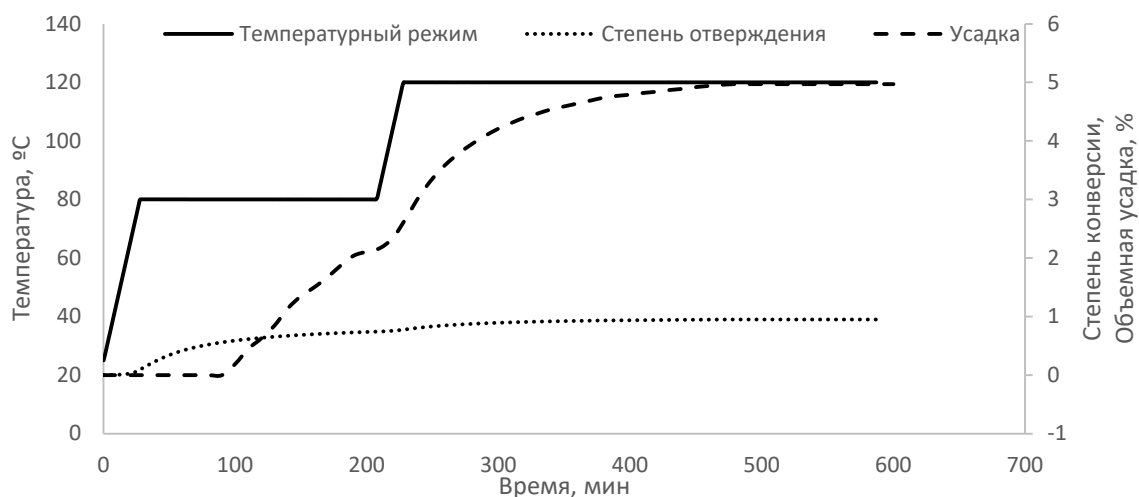


Рисунок 24 – Изменение степени конверсии и величины объемной усадки во время полного цикла отверждения

Было показано, что модификация полимерной матрицы такими наполнителями, как одностенные, многостенные нанотрубки, не оказывает значительного влияния на величину химической усадки полимера. Исходя из этого, модификаторы полимерной матрицы в дальнейшей работе будут рассматриваться в части влияния на величину коробления только как компенсаторы температурного расширения полимерной матрицы.

### 3.4 Микроструктура наноструктурированного композиционного материала

Морфологию микроструктуры наноструктурированного гибридного композиционного материала визуализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Кривоизлом преимущественно образуется по границе углеродного волокна и полимерной матрицы.

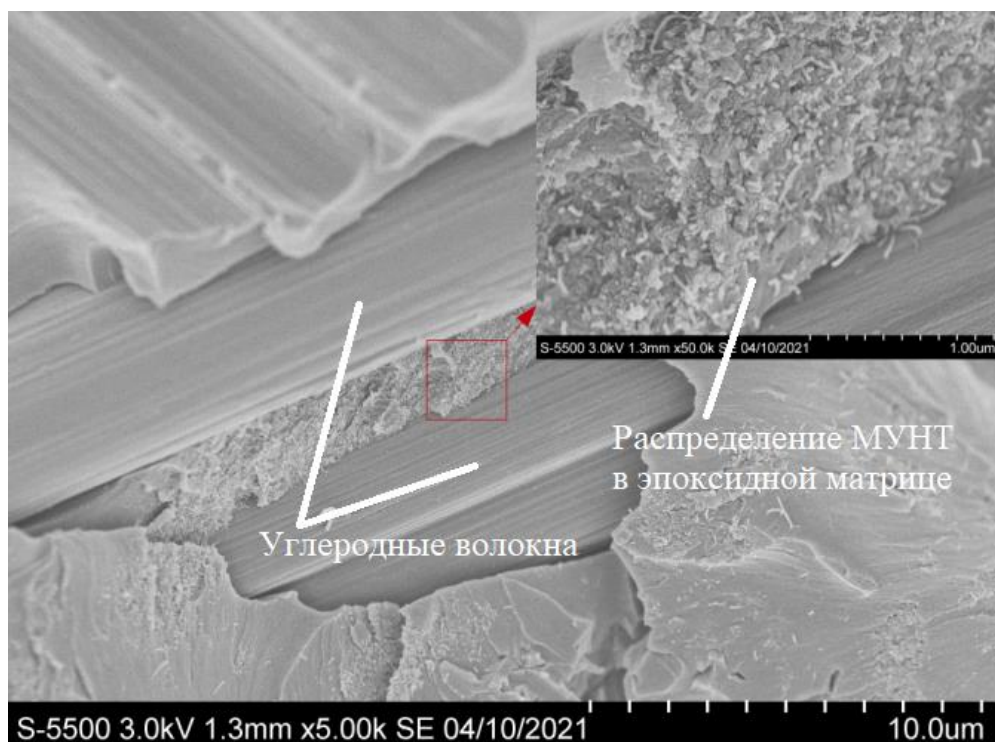


Рисунок 25 – СЭМ изображение наноструктурированного композиционного материала

Гладкая поверхность скола образца композиционного материала свидетельствует о хрупком разрушении нанокomпозиционного материала без значительной пластической деформации. СЭМ подтвердил высокий уровень диспергирования МУНТ в полимерной матрице, хотя в образце присутствуют зоны с более высоким и низким содержанием модификатора вследствие его агломерации. Однако данный уровень агломерации практически не влияет на эффективность модификации полимерной матрицы в части компенсации температурного расширения. Низкий уровень агломерации связан с высоким механическим напряжением, вызванным процессом высокоскоростного перемешивания и наличием функциональных групп на поверхности модификатора, что обуславливает сильное взаимодействие между МУНТ и эпоксидной матрицей. Сильное взаимодействие между углеродными нанотрубками и эпоксидной матрицей также подтверждается минимальным вытягиванием нанотрубок на поверхность разрушения.

### 3.5 Определение степени армированности композиционного материала.

Содержание угольных волокон было оценено с помощью термогравиметрии. На рисунке 26 представлено изменение массы образца в зависимости от времени.

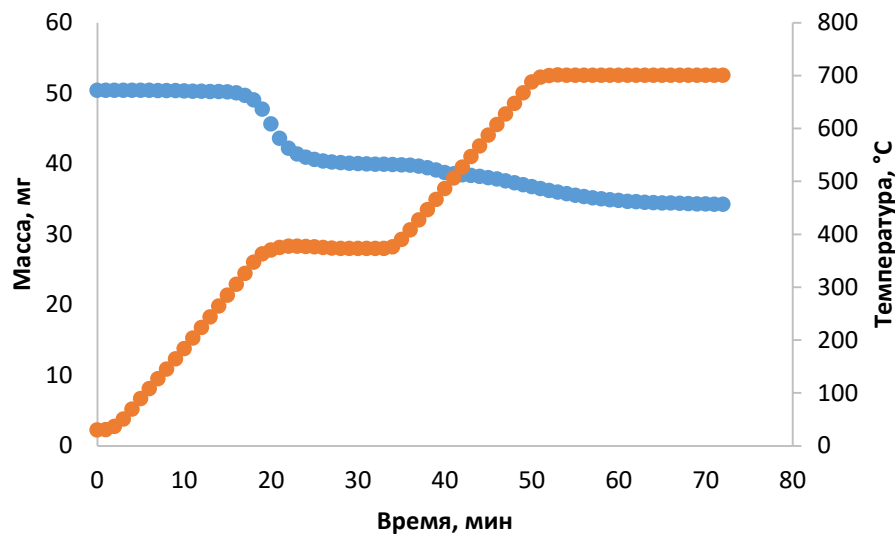


Рисунок 26 – Изменение массы образца композиционного материала

Массовое содержание армирующих волокон  $\omega_m$  определяется по формуле:

$$\omega_m = \frac{m_H}{m_K} \times 100\%, \quad (20)$$

где  $m_H$  – начальная масса образца,  $m_K$  – масса образца после отжига.

Объемное содержание армирующих волокон было определено согласно формуле:

$$\omega_V = \frac{m_K \times \rho_a}{m_K \times \rho_a + (m_H - m_K) \times \rho_c} * 100\%, \quad (21)$$

где  $\rho_a$  – плотность угольных волокон,  $\rho_c$  – плотность полимерной матрицы.

Массовое содержание армирующих волокон равно 68 %, объемное содержание равно 57 %.



### **3.6 Термомеханическое поведение наноструктурированной полимерной матрицы**

Модификация полимерной матрицы углеродными нанотрубками позволяет более широко взглянуть на оптимизацию свойств композиционных материалов. Наряду с оптимизацией макроструктуры, управляя ориентацией армирующих волокна и используя наномодификаторы возможна оптимизация микроструктуры, тем самым позволяя композиционным материалам быть более адаптивными [17]. Таким образом, улучшение свойств полимерной матрицы приводит к улучшению свойств гибридного полимерного композиционного материала. В последнее десятилетие методы, позволяющие управлять свойствами полимерной матрицы, находятся в авангарде научных исследований в области материаловедения [40].

Одной из важнейшей задачей модификации полимерной матрицы является уменьшение ее теплового расширения, снижая возникающие в волокнистом композите остаточные напряжения, тем самым увеличивая эксплуатационные характеристики изделия, снижая коробление, расслоение, и растрескивание матрицы.

#### **3.6.1 Вязкоупругое поведение полимерного композиционного материала**

На первом этапе исследования была определена температура стеклования матрицы ПКМ как функции от частоты нагружения. Для определения температуры стеклования использовался динамический механический анализатор DMA Q800 производства TA Instrument. Испытание проводилось с частотами нагружения, равными 0,1; 0,5; 1 Гц при относительной деформации 0,1%. в диапазоне температур от 30 до 160 °С

при постоянной скорости нагрева 2 °С/мин в среде воздуха с использованием оснастки для трехточечного изгиба. Данные приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Данные зависимости температуры стеклования от частоты нагружения

Материал	Частота f, Гц	Ln(f)	Tg, К	1000/Tg
Эпоксидное связующее Т67	0,1	-2,30	133,52	2,4590
Эпоксидное связующее Т67	0,5	-0,69	140,9	2,4152
Эпоксидное связующее Т67	1	0	144,10	2,3966
Эпоксидное связующее Т67 + 0,05% ОУНТ	0,1	-2,30	128,43	2,4901
Эпоксидное связующее Т67 + 0,05% ОУНТ	0,5	-0,6931	130,18	2,4793
Эпоксидное связующее Т67 + 0,05% ОУНТ	1	0	134,23	2,4547
Эпоксидное связующее Т67 + 1% МУНТ	0,1	-2,30	132,94	2,4625
Эпоксидное связующее Т67 + 1% МУНТ	0,1	-2,30	132,87	2,4629
Эпоксидное связующее Т67 + 1% МУНТ	0,5	-0,6931	131,92	2,4687
Эпоксидное связующее Т67 + 1% МУНТ	0,5	-0,6931	136,55	2,4408
Эпоксидное связующее Т67 + 1% МУНТ	0,5	-0,6931	136,04	2,4438
Эпоксидное связующее Т67 + 1% МУНТ	1	0	135,41	2,4476

На основе полученных данных были построены зависимости натурального логарифма частоты нагружения от обратной температуры стеклования матрицы ПКМ, приведенной на рисунке 27.

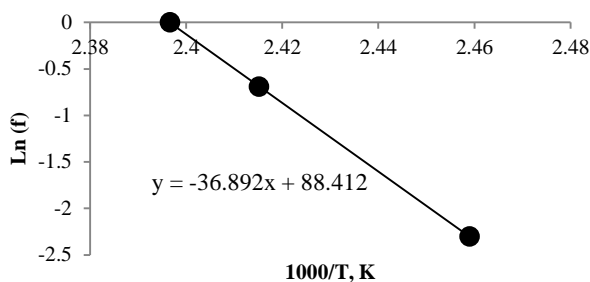


Рисунок 27 – Зависимость натурального логарифма частоты нагружения от обратной температуры стеклования матрицы ПКМ на основе немодифицированной полимерной матрицы

Наклоны кривых зависимости логарифма частоты  $\ln(f)$  от обратной температуры стеклования  $T_g$  соответствуют энергии активации согласно уравнению (22)

$$E = -R \frac{d(\ln(f))}{d\left(\frac{1}{T_g}\right)} = -8,314 * (-36,892) = 306,7201, \quad (22)$$

где  $R$  – газовая постоянная.

Данные энергии активации исходной и модифицированной эпоксидных матриц приведены в табл. 14.

Используя допущение о постоянстве энергии активации в исследуемом температурном диапазоне, можно рассчитать коэффициент сдвига согласно уравнению (23):

$$\log(a_T) = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \log e, \quad (23)$$

где  $T_{ref}$  и  $T$  – эталонная температура и температура исследования.

Таблица 14 – Энергия активации эпоксидного связующего и модифицированных эпоксидных матриц

Материал	Эпоксидное связующее Т67	Эпоксидное связующее Т67 + 0,05% ОУНТ	Эпоксидное связующее Т67 + 1% МУНТ
Е (kJ/mol)	306,7201	486,9992	381,6368

Для создания кривых релаксации использовался режим постоянной деформации, равной 0,3%. Образец нагружался в течение трех часов и затем

восстанавливался в течение трех часов. Данный шаг режима измерения выполняется в изотермическом режиме с последующим нагревом на  $10^{\circ}\text{C}$  и повторением цикла нагружения/восстановления. Измерения проводились в диапазоне от  $30$  до  $100^{\circ}\text{C}$ . Мастер-кривые получены для эталонной температуры, равной  $25^{\circ}\text{C}$ .

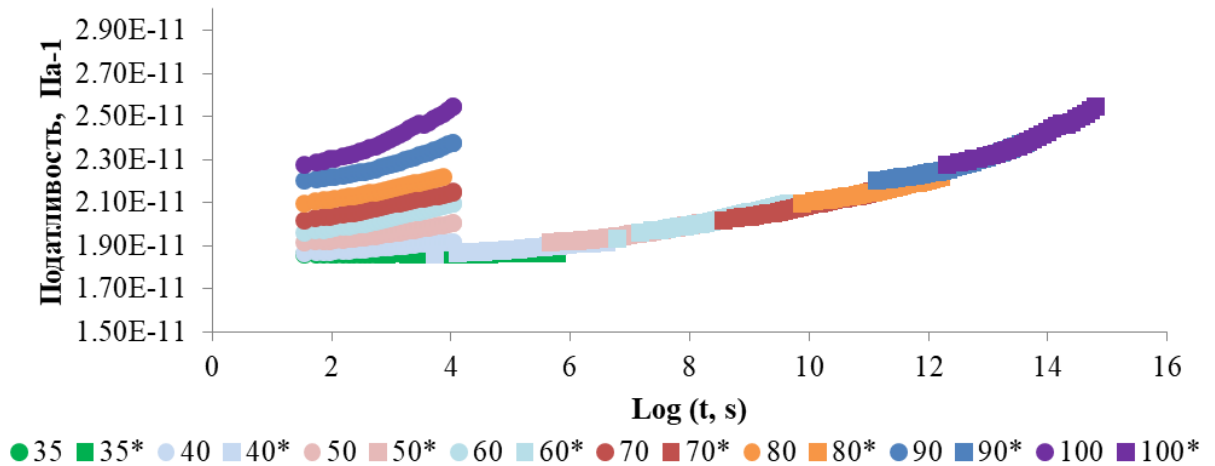


Рисунок 28 – Компоновка эталонной кривой податливости с помощью коэффициента сдвига при постоянной деформации композиционного материала на основе немодифицированной полимерной матрицы.

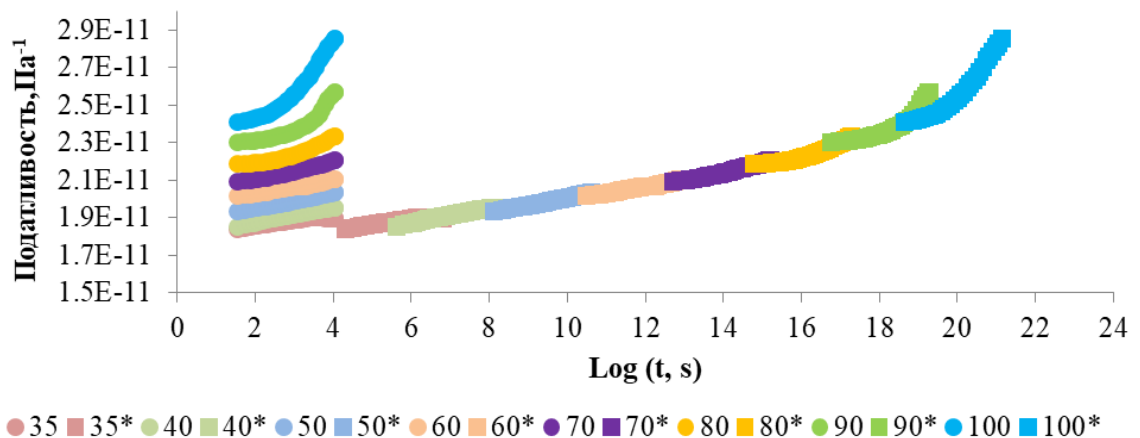


Рисунок 29 – Компоновка эталонной кривой податливости с помощью коэффициента сдвига при постоянной деформации композиционного материала на основе эпоксидного связующего с 0,05% ОУНТ

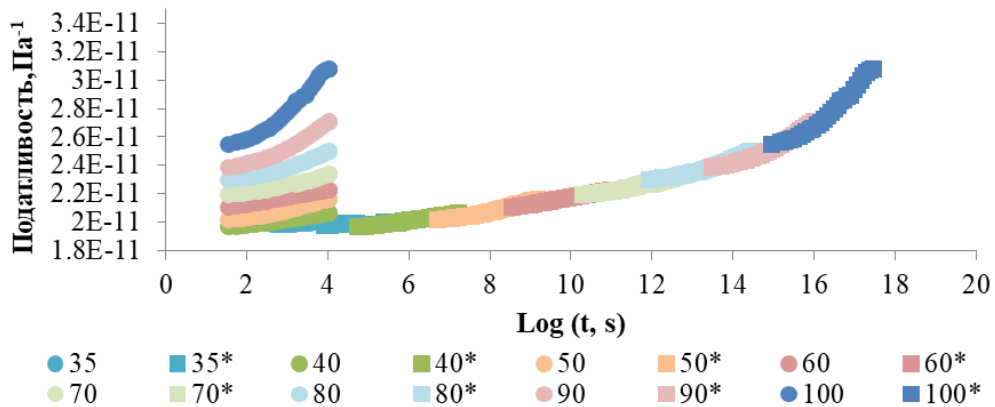


Рисунок 30 – Компонировка эталонной кривой податливости с помощью коэффициента сдвига при постоянной деформации композиционного материала на основе эпоксидного связующего с 1% МУНТ.

На рисунках 28-31 приведены кривые податливости, \* – обозначены данные, полученные в результате сдвига.

Зависимость податливости от логарифма времени опишем моделью:

$$J = \varepsilon * C_1 * e^{C_2 * \log(t) - \frac{C_3}{T}}, \quad (24)$$

где  $\varepsilon$  – величина постоянной деформации, а  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  – параметры модели.

Для этого перестроим эталонные кривые податливости при температуре, равной 50 градусам.

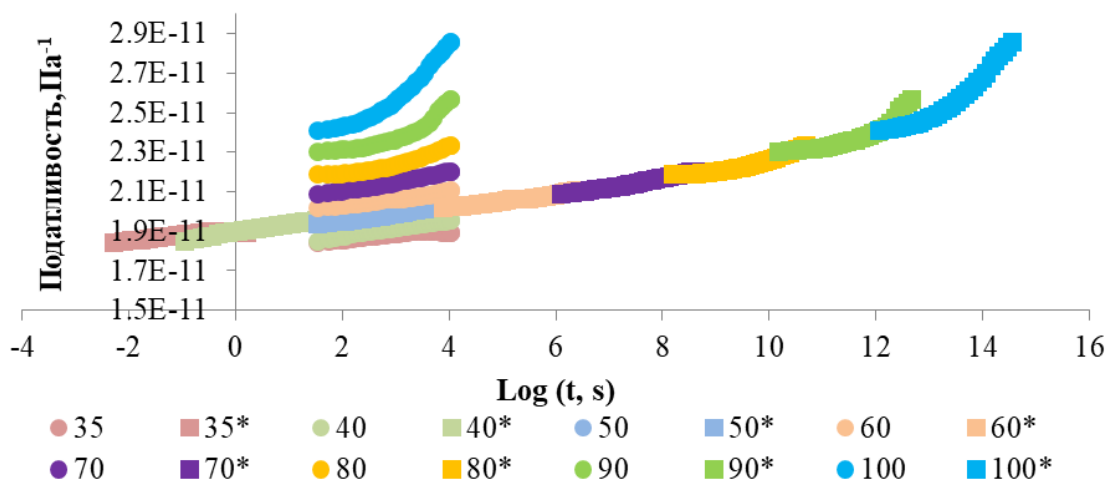


Рисунок 31 – Компонировка эталонной кривой податливости с помощью коэффициента сдвига при постоянной деформации композиционного материала на основе эпоксидного связующего с 0,05% ОУНТ для эталонной температуры  $T = 50$  °C.

Методом наименьших квадратов найдены параметры модели, описывающие зависимость податливости от логарифма времени при различных температурах.

Таблица 15 – Параметры модели, описывающей податливость полимерного композиционного материала при релаксации напряжений.

Материал	$C_1$	$C_2$	$C_3$	R 25°C/50°C
Эпоксидное связующее Т67 + 1% МУНТ	$3,666 \cdot 10^{-10}$	0,0281	560,908	0,926/0,926
Эпоксидное связующее Т67 + 0,05% ОУНТ	$3,199 \cdot 10^{-10}$	0,0208	527,489	0,938/0,939
Эпоксидное связующее Т67	$2,240 \cdot 10^{-10}$	0,0265	422,270	0,962/0,963

Далее была оценена зависимость остаточной деформации от времени нагружения для композитных материалов на основе эпоксидной матрицы с различными модификаторами. После снятия нагрузки для каждого шага режима измерения было оценено восстановление деформации как отношение деформации, восстановленной после снятия нагрузки, к перемещению под действием постоянной силы в течение срока нагружения. На основании данных можно прогнозировать допустимый срок хранения изделия из композиционного материала под постоянной нагрузкой, задав допустимый предел остаточной деформации. И с практической точки зрения, процент восстановленной деформации более показательный параметр, поскольку по его величине возможно оценить срок хранения изделия до его отказа, а также определить наиболее подходящий материал.

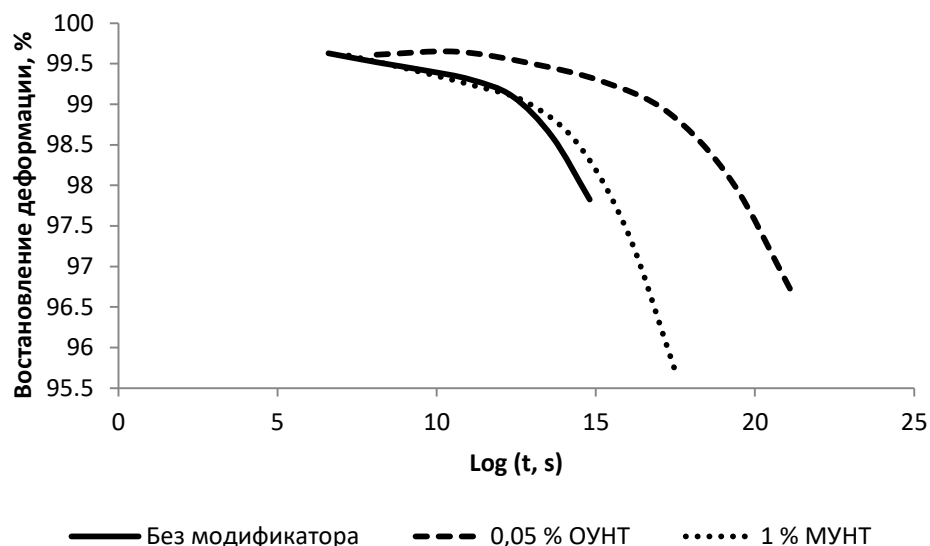


Рисунок 32 – Зависимость величины восстановления деформации от времени нагружения для композитных материалов на основе эпоксидного связующего с различными модификаторами

Как видно из рисунка, композиционный материал на основе модифицированного связующего с добавлением 0,05% ОУНТ позволяет снизить накопление остаточной деформации во время нагружения. Влияние модификаторов тем больше, чем больше время нагружения. При времени нагружения порядка 4 лет величина накопленной деформации для композиционного материала на основе эпоксидной матрицы с добавлением 0,05% ОУНТ уменьшилась более чем на 30 процентов по сравнению с образцами из композиционного материала на основе немодифицированной матрицы. Композиционные материалы на основе модифицированной эпоксидного связующего с добавлением углеродных нанотрубок могут сыграть важную роль в обеспечении возможности применения композиционных материалов в упруго-трансформируемых конструкциях, которые сохраняют свои свойства при длительном хранении в деформированном состоянии без наступления отказа, вызванного чрезмерной деформацией ползучести.

### 3.6.2 Оценка влияния модификации полимера на его свойства

Для оценки эффективных упругих свойств полимерной матрицы, армированной наночастицами, в данной работе используется модель Mori-Tанакы [130, 115, 131]. Уравнение Mori-Танакы для эффективного КЛТР полимерной матрицы, армированной наполнителем [132]:

$$\alpha = \alpha_m + V_f \{ C_m + (C_f - C_m) [(1 - V_f) \times S + V_f \times I] \}^{-1} \times C_f (\alpha_f - \alpha_m), \quad (25)$$

где  $\alpha_m$  и  $\alpha_f$  – КЛТР полимера и модификатора, соответственно,  $V_f$  – объемное содержание наполнителя,  $C_m$  – матрица жёсткости полимера,  $C_f$  – матрица жёсткости наполнителя,  $S$  – тензор Эшелби,  $I$  – единичная матрица.

Тензор Эшелби  $S$  для случая армирования длинными эллиптическими цилиндрами принимает вид [134]:

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{1111} & S_{1122} & S_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ S_{2211} & S_{2222} & S_{2233} & 0 & 0 & 0 \\ S_{3311} & S_{3322} & S_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{2323} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{1313} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{1212} \end{bmatrix} \quad (26)$$

$$S_{1111} = S_{1122} = S_{1133} = 0 \quad (27)$$

$$S_{2222} = \frac{1}{2(1 - \nu_m)} \left[ \frac{b^2 + 2ab}{(a + b)^2} + (1 - 2\nu_m) \frac{b}{a + b} \right] \quad (28)$$

$$S_{3333} = \frac{1}{2(1 - \nu_m)} \left[ \frac{a^2 + 2ab}{(a + b)^2} + (1 - 2\nu_m) \frac{a}{a + b} \right] \quad (29)$$

$$S_{2233} = \frac{1}{2(1 - \nu_m)} \left[ \frac{b^2}{(a + b)^2} - (1 - 2\nu_m) \frac{b}{a + b} \right] \quad (30)$$

$$S_{3322} = \frac{\nu_m}{2(1 - \nu_m)} \left[ \frac{a^2}{(a + b)^2} - (1 - 2\nu_m) \frac{a}{a + b} \right] \quad (31)$$

$$S_{3311} = \frac{1}{2(1 - \nu_m)} \frac{2\nu_m a}{a + b} \quad (32)$$



$$S_{2211} = \frac{1}{2(1 - \nu_m)} \frac{2\nu_m b}{a + b} \quad (33)$$

$$S_{2323} = \frac{1}{2(1 - \nu_m)} \left[ \frac{a^2 + b^2}{2(a + b)^2} + \frac{1 - 2\nu_m}{2} \right] \quad (34)$$

$$S_{1313} = \frac{a}{2(a + b)} \quad (35)$$

$$S_{1212} = \frac{b}{2(a + b)}, \quad (36)$$

где  $\nu_m$  – коэффициент Пуассона матрицы,  $a$  и  $b$  – главная и вспомогательная полуоси, соответственно.

Эффективный КЛТР полимерной матрицы, модифицированной трехмерно случайно распределённым наполнителем, может быть определен из уравнения:

$$\alpha^c = \frac{1}{3} \times \alpha_{11} + \frac{2}{3} \times \alpha_{22}, \quad (37)$$

где  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{22}$  – продольный и поперечный КЛТР, определяемые из уравнения Mori-Tanaka.

Уравнение Mori-Tanaka для эффективного модуля упругости полимерной матрицы, армированной наполнителем [132]:

$$C = [(1 - V_f)C_m + V_f C_f A] \times [(1 - V_f)I + V_f A]^{-1} \quad (38)$$

$$A = [I + S C_m^{-1} \times (C_f - C_m)]^{-1} \quad (39)$$

Определение эффективного модуля упругости полимерной матрицы, модифицированной трехмерно случайно распределённым наполнителем [132]:

$$E^m = \frac{1}{5} \times E_{11} + \frac{4}{5} \times E_{22}, \quad (40)$$

где  $E^m$  – модуль упругости полимера, модифицированной трехмерно случайно распределённым наполнителем,  $E_{11}$  и  $E_{22}$  – продольный и поперечный модули упругости, соответственно, определяемые из уравнения Mori-Tanaka.

Приведенные зависимости показывают, что физико-механические свойства нанокompозита определяются не только свойствами материалов, входящих в их состав, но и аспектным отношением частиц модификатора. Кроме того, в работе [133] демонстрируется влияние таких параметров частиц, как волнистость и распределение в матрице, на свойства полимера. Было обнаружено, что при рандомной ориентации углеродных нанотрубок волнистость не оказывает влияния на физико-механические свойства полимера. Для оценки влияния агломерации авторами работ были введены параметры:

$$\xi = \frac{V_{inclusion}}{V} \quad (41)$$

$$\zeta = \frac{V_r^{inclusion}}{V_r}, \quad (42)$$

где  $V_{inclusion}$  – объем агломератов модификатора,  $V$  – общий объем матрицы,  $V_r^{inclusion}$  – объем модификатора, локализованного в агломератах,  $V_r$  – общий объем модификатора, причем

$$V_r = V_r^{inclusion} + V_r^m, \quad (43)$$

где  $V_r^m$  – объем модификатора, равномерно распределённого в объеме.

Расчет влияния модификации на физико-механические свойства осуществлялся в том числе при помощи метода Мори-Танака, для этого оценивались характеристики внутри агломерата, то есть в областях с высокой концентрацией, и в остальном объеме полимера, то есть в области с низкой концентрацией. Было обнаружено, что агломерация оказывает существенное влияние на эффективность модификатора, например, при  $\zeta = 1$ , то есть весь объем модификатора сконцентрирован в агломератах, и  $\xi < 0,6$ , то есть, когда объем включений с высокой концентрацией модификатора составляет менее 60 процентов от общего объема полимера. При данных параметрах смеси добавление модификатора не оказывает влияния на физико-механические свойства матрицы.

Нами были изготовлены образцы модифицированного эпоксидного связующего с различными модификаторами. Влияние модификации различными углеродными нанотрубками на КЛТР связующего приведено в таблице 16. Наиболее эффективными показали себя модифицированные по второму методу многостенные нанотрубки, при концентрации 1 % они снижают КЛТР полимерной матрицы на 15,4 % и нативные ОУНТ, снижающие КЛТР полимерной матрицы на 9,7 % при концентрации 0,05 %.

Таблица 16 – Влияние углеродных нанотрубок на КЛТР эпоксидного связующего

Модификатор	Наиболее эффективная концентрация, %	КЛТР
Нативные ОУНТ	0,05	$62,3 \times 10^{-6} (9,7 \%) \pm 1,64 \cdot 10^{-6}$
Функ. ОУНТ	0,05	$64,61 \cdot 10^{-6} (6,3 \%) \pm 0,95 \cdot 10^{-6}$
Нативные МУНТ	1	$67,98 \cdot 10^{-6} (1,4 \%) \pm 1,42 \cdot 10^{-6}$
Функ. МУНТ	1	$58,37 \cdot 10^{-6} (15,4 \%) \pm 0,78 \cdot 10^{-6}$

Для дальнейших исследований были использованы нативные ОУНТ и функционализированные МУНТ как наиболее эффективные модификаторы.

В таблице 17 приведены измеренные и расчетные значения для выбранных модификаторов.

Таблица 17 – Характеристики эпоксидного связующего, модифицированной УНТ

Исследуемый образец	КЛТР измеренное, $C^{-1}$	КЛТР прогнозируемое, $C^{-1}$	Модуль упругости прогнозируемый, $E_m$ ГПа
T67+0,01% ОУНТ нефунк.	$66,99 \times 10^{-6} \pm 1,59 \cdot 10^{-6}$	$66,83 \times 10^{-6}$	3,281
T67+0,05% ОУНТ нефунк.	$62,3 \times 10^{-6} \pm 0,64 \cdot 10^{-6}$	$62,96 \times 10^{-6}$	3,72

Т67+0,2% МУНТ функ.	$65,02 \times 10^{-6} \pm 1,7 \cdot 10^{-6}$	$58,19 \times 10^{-6}$	3,879
Т67+0,4% МУНТ функ.	$63,83 \times 10^{-6} \pm 1,57 \cdot 10^{-6}$	$53,58 \times 10^{-6}$	4,539
Т67+1% МУНТ функ.	$58,37 \times 10^{-6} \pm 0,78 \cdot 10^{-6}$	$47,84 \times 10^{-6}$	6,414
Т67+2% МУНТ функ.	$61,53 \times 10^{-6} \pm 0,56 \cdot 10^{-6}$	$44,43 \times 10^{-6}$	9,478

### 3.7 Исследование композиционного материала

Были изготовлены образцы волокнистого полимерного композитного материала на основе однонаправленных углеродных волокон и модифицированной и немодифицированной эпоксидного связующего. При помощи термогравиметрического анализа было определено содержание углеродного волокна в однонаправленном композиционном материале, также были измерены КЛТР материала поперек и вдоль угольных волокон, результаты представлены в таблице 18.

Образцы полимерного композитного материала на основе модифицированной полимерной матрицы были получены с помощью метода вакуумной инфузии (VARTM). Металлическую технологическую оснастку покрывают антиадгезивным составом. Сухую углеродную ткань выкладывают согласно схеме армирования. После выкладки необходимого количества выкроек выкладывается жертвенная ткань и распределительная сетка устанавливаются линии подачи и отвода смолы. Далее формируется вакуумный мешок, который подключается к вакуумному насосу и дегазируется в течение 1 ч при температуре 50 °С. Эпоксидную систему Т67 смешивают в стехиометрическом соотношении 100/40,9 смола/отвердитель.

После этого армирующий материал пропитывают связующим до устранения всех воздушных пустот в структуре материала. Затем технологическую оснастку с пропитанным армирующим материалам отверждали под вакуумом при температуре 80 °С в течение 3 часов и при температуре 120 °С в течение 6 часов.

Таблица 18 – Свойства однонаправленного композитного материала

Показатели	Однонаправленный слой композита на основе углеродного волокна к500 (содержание углеродного волокна 57%)					
	Т67		Т67+0,05% ОУНТ немод.		Т67+1% МУНТ мод.	
	Расчет	Измерение	Расчет	Измерение	Расчет	Измерение
КЛТР вдоль волокон, $\alpha_1$ С <sup>-1</sup>	$-0,52 \times 10^{-6}$	$-1,192 \times 10^{-6}$ $\pm 0,26 \cdot 10^{-6}$	$-0,49 \times 10^{-6}$	$-1,197 \times 10^{-6}$ $\pm 0,21 \cdot 10^{-6}$	$-0,36 \times 10^{-6}$	$-1,10 \times 10^{-6}$ $\pm 0,28 \cdot 10^{-6}$
Изменение показателя относительно композита с немодифицированным связующим, %	-		-0,38		7,85	
КЛТР поперек волокон в плоскости образца, $\alpha_2$ С <sup>-1</sup>	-	$33,575 \times 10^{-6}$ $\pm 1,61 \cdot 10^{-6}$	-	$26,572 \times 10^{-6}$ $\pm 1,26 \cdot 10^{-6}$	-	$21,43 \times 10^{-6}$ $0,19 \cdot 10^{-6}$
Изменение показателя относительно композита с немодифицированным связующим, %	-		20,85		36,17	
КЛТР поперек волокон $\alpha_3$ С <sup>-1</sup>	$38,81 \times 10^{-6}$	$42,735 \times 10^{-6}$ $\pm 1,25 \cdot 10^{-6}$	$35,82 \times 10^{-6}$	$36,083 \times 10^{-6}$ $\pm 1,79 \cdot 10^{-6}$	$27,39 \times 10^{-6}$	$27,435 \times 10^{-6}$ $\pm 1,14 \cdot 10^{-6}$
Изменение показателя относительно композита с немодифицированным связующим, %	-		15,56		35,8	

Расчетные данные, полученные в ходе исследований по моделям [134,135], показали высокую сходимость с данными. Для оценки сходимости расчетных и измеренных значений КЛТР в трансверсальном направлении были использованы значения, измеренные перпендикулярно плоскости образца, чтобы нивелировать возможное влияние дезориентации волокон при изготовлении образца.

### 3.8 Стабильность размеров и технологическая стабильность гибридного полимерного композиционного материала

Математическое моделирование формы образца с учетом возможной дезориентации волокон в плоскости было произведено на основе свойств, представленных в таблице, для оценки эффективных упругих свойств композита – CLT, для оценки КЛТР – модели, описанной в работе [134]. Образец имеет схему армирования [0/-60/60].

Математическое моделирование влияния модификации углеродными нанотрубками на математическое ожидание СКО поверхности образцов ПКМ.

Оценка математического ожидания СКО поверхности образцов композита выполняется согласно модели прогнозирования формы образца асимметричного композиционного материала, предложенной Dano и Huер [136,137, 61], основанной на полиномиальной аппроксимации перемещений, расширяющей CLT, включая геометрическую нелинейность, и использующей Rayleigh-Ritz метод минимизации общей потенциальной энергии. Описание модели коротко представлено ниже.

Общая потенциальная энергия ламината  $W$ :

$$W = \int_{vol} \omega d(vol), \quad (44)$$

где  $\omega$  – плотность энергии деформирования.

$$\omega = \frac{1}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} - \alpha_{ij} \varepsilon_{ij} \Delta T, \quad (45)$$

где  $C_{ijkl}$  – упругие константы,  $\varepsilon_{ij}$  и  $\varepsilon_{kl}$  – деформация,  $\alpha_{ij}$  – коэффициент линейного температурного расширения,  $\Delta T$  – изменение температуры.

CLT подразумевает плоское напряженное деформированное состояние – нормальные напряжения в направлении  $z$  и сдвиговые напряжения не в плоскости ламината подразумеваются равными нулю, что приводит к следующему выражению для общей потенциальной энергии:

$$\begin{aligned}
W = & \int_{-\frac{Lx}{2}}^{\frac{Lx}{2}} \int_{-\frac{Ly}{2}}^{\frac{Ly}{2}} \int_{-\frac{H}{2}}^{\frac{H}{2}} \frac{1}{2} Q_{11} \varepsilon_x^2 + Q_{12} \varepsilon_x \varepsilon_y + Q_{16} \varepsilon_{xy} \varepsilon_x + \frac{1}{2} Q_{22} \varepsilon_y^2 + Q_{26} \varepsilon_{xy} \varepsilon_y + \frac{1}{2} Q_{66} \varepsilon_{xy}^2 - \\
& - (Q_{11} \alpha_x + Q_{12} \alpha_y + Q_{16} \alpha_{xy}) \varepsilon_x \Delta T - (Q_{12} \alpha_x + Q_{22} \alpha_y + Q_{26} \alpha_{xy}) \varepsilon_y \Delta T - \\
& - (Q_{16} \alpha_x + Q_{26} \alpha_y + Q_{66} \alpha_{xy}) \varepsilon_{xy} \Delta T \, dz \, dy \, dx
\end{aligned} \tag{46}$$

где  $Q_{ij}$  – компоненты матрицы жёсткости каждого слоя,  $Lx$  и  $Ly$  – ширина и длина образца,  $H$  – суммарная толщина ламината. Компоненты деформации  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$  и  $\varepsilon_{xy}$  определяются выражениями:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_x^0 + zk_x \tag{46}$$

$$\varepsilon_y = \varepsilon_y^0 + zk_y \tag{48}$$

$$\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{xy}^0 + zk_{xy} \tag{49}$$

Величины  $\varepsilon_x^0$ ,  $\varepsilon_y^0$ ,  $\varepsilon_{xy}^0$  и  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_{xy}$  – деформация срединной поверхности и кривизна, соответственно, определяемые выражениями, учитывающими геометрическую нелинейность в соответствии с теорией von Karman:

$$\varepsilon_x^0 = \frac{\partial u^0}{\partial x} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w^0}{\partial x} \right)^2 \tag{50}$$

$$\varepsilon_y^0 = \frac{\partial v^0}{\partial y} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w^0}{\partial y} \right)^2 \tag{51}$$

$$\varepsilon_{xy}^0 = \frac{\partial u^0}{\partial y} + \frac{\partial v^0}{\partial x} + \frac{\partial w^0}{\partial x} \frac{\partial w^0}{\partial y} \tag{52}$$

$$k_x = -\frac{\partial^2 w^0}{\partial x^2} = -a \tag{53}$$

$$k_y = -\frac{\partial^2 w^0}{\partial y^2} = -b \tag{54}$$

$$k_{xy} = -2 \frac{\partial^2 w^0}{\partial x \partial y} = -c \tag{55}$$

Согласно работе Дано и Нуег компоненты деформации срединной поверхности могут быть аппроксимированы полиномами третьего порядка, состоящими из членов, сумма степеней  $x$  и  $y$  которых является четным числом:

$$\varepsilon_x^0 = d_1 + d_2x^2 + d_3xy + d_4y^2 \quad (56)$$

$$\varepsilon_y^0 = d_5 + d_6x^2 + d_7xy + d_8y^2 \quad (57)$$

$$\varepsilon_{xy}^0 = 2d_9 + \left(ab - \frac{c^2}{4} + 2d_4 + 2d_6\right)xy + \left(\frac{1}{2}\left(\frac{ac}{2} + d_3\right) + d_{10}\right)x^2 + \left(\frac{1}{2}\left(\frac{bc}{2} + d_7\right) + d_{11}\right)y^2 \quad (58)$$

Подставляя выражения (53), (54), (55) в уравнение (23), получаем уравнение полной потенциальной энергии в виде функции 14 неизвестных:

$$W = W(a, b, c, d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6, d_7, d_8, d_9, d_{10}, d_{11}) \quad (59)$$

Для обеспечения состояния, соответствующего минимуму потенциальной энергии, необходимо:

$$\partial W = \sum_{i=1}^{14} \frac{\partial W}{\partial x_i} \partial x_i = 0, \quad (60)$$

где  $x_i - a, b, c, d_1, d_2, \dots, d_{11}$ . Для обеспечения условия (57) требуется:

$$f_i = \frac{\partial W}{\partial x_i} = 0, \quad (61)$$

где  $i = 1, 2, \dots, 14$ . Это приводит к системе 14 нелинейных уравнений с 14 неизвестными константами  $x_i$ , решение которой позволяет найти формы образца асимметричного композиционного материала. Система нелинейных уравнений последовательным выполнением простых алгебраических преобразований сводится к системе 3 нелинейных уравнений с тремя неизвестными константами  $a, b, c$ . Для решения системы используется метод Ньютона-Рафсона. Метод требует задания начального приближения, от выбора которого будет зависеть найденное решение, особенно, если рассматриваемый образец обладает более одной стабильной формой, к примеру, бистабильные образцы с двумя истинными формами и одной мнимой. Полученное решение является стабильным в случае положительно определенной матрицы Якоби:

$$J = \frac{\partial(f_1, f_2, \dots, f_{14})}{\partial(a, b, \dots, d_{11})} \quad (62)$$



Перемещение точек анализируемого образца в направлении  $z$  предполагается равным:

$$(x, y) = 0,5(ax^2 + by^2 + cxy) \quad (63)$$

Среднее квадратичное отклонение поверхности образца:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{l=1}^N (w_l - \bar{w})^2}, \quad (64)$$

где  $l = 1 \dots N$  – число контрольных точек на образце;  $x$  и  $y$  – координаты контрольных точек;  $w_l$  – коробление в контрольной точке  $l$ ;  $\bar{w}$  – среднее арифметическое для выборки из  $N$  точек.

Математическое ожидание СКО поверхности образца композита равно:

$$E[\sigma] = \sum_{i=1}^n \sigma_i \times P_i, \quad (65)$$

где  $\sigma_i$  – СКО поверхности образца композита с углами дезориентации слоёв, соответствующих  $i$  расчетному случаю;  $P_i$  – значение вероятности, соответствующее  $i$  расчетному случаю. Число  $n$  соответствует числу размещений  $\bar{A}_m^k = m^k$ , где  $k$  – количество слоев в образце,  $m$  – количество дискретных шагов  $\Delta\theta'$  в диапазоне от  $-\theta'$  до  $+\theta'$  предполагаемого максимального угла дезориентации. Вероятность  $P_i$  равна произведению значений вероятности  $P_{ij}$  ( $j = 1 \dots k$ ) возникновения дезориентации в границах дискретного шага  $\Delta\theta'$  каждого слоя.

Значение вероятности  $P_{ij}$  определяем, используя уравнение для нормального закона распределения:

$$P_{ij} = \int_a^b \frac{1}{\sigma_{\theta'} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\theta_{ij} - \mu)^2}{2\sigma_{\theta'}^2}}, \quad (66)$$

где  $a$  и  $b$  – границы дискретного шага  $\Delta\theta'$ ;  $\sigma_{\theta'}$  – среднеквадратичное отклонение распределения;  $\mu$  – математическое ожидание распределения. Ввиду принятого ранее  $\theta'$  за границу диапазона возможной дезориентации, запишем  $3\sigma_{\theta'} \approx \theta'$ ;  $\mu$  принимаем равной 0.

Для каждой возможной комбинаций углов дезориентации определяем параметры кривизны  $k_x$ ,  $k_y$  и  $k_{xy}$  используя модель Dano и Nyer. Далее

определяем функцию распределения  $F(\sigma)$  и плотность распределения вероятностей  $p(\sigma)$  отклонения поверхности образца от номинального положения, истинные функции которых являются непрерывными. Вследствие конечного числа расчетных значений  $\sigma$  задаем дискретный диапазон  $\Delta\sigma$  и суммируем значения вероятностей, входящих в диапазоны расчетных случаев.

Таблица 19 – Свойства элементарного слоя композитного материала

Показатели	Однонаправленный слой композита на основе углеродного волокна IMS65 (содержание углеродного волокна 47%)		
	T67	T67+0,05% УНТ немод.	T67+1% МУНТ мод.
Модуль упругости вдоль волокон, $E_1$ ГПа	138,55	138,84	140,27
Модуль упругости поперек волокон, $E_2$ ГПа	11,96	12,25	13,68
Модуль сдвига, $G_{12}$ ГПа	4,44	4,88	6,24
Коэффициент Пуассона, $\nu_{12}$	0,279	0,273	0,251
КЛТР вдоль волокон, $\alpha_1$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$	$0,268 \times 10^{-6}$	$0,339 \times 10^{-6}$	$0,608 \times 10^{-6}$
КЛТР поперек волокон, $\alpha_2$ $^{\circ}\text{C}^{-1}$	$48,57 \times 10^{-6}$	$44,83 \times 10^{-6}$	$34,19 \times 10^{-6}$

На основе приведенных данных были получены формы поверхности образцов для каждой комбинации ориентаций армирующих волокон. Математическое ожидание значений среднеквадратичного отклонения поверхностей образцов равно для немодифицированной матрицы 0,1418, для образцов на основе полимерной матрицы, модифицированной одностенными нанотрубками 0,1372, для образцов на основе связующего модифицированного многостенными нанотрубками 0,119, что соответствует

снижению СКО на 3,24 % и 15,95 % при модификации одностенными и многостенными нанотрубками, соответственно. Также уменьшилась дисперсия выборки на 12,6 % в случае одностенных, и на 26,6 % в случае многостенных, размер каждой выборки равен  $\bar{A}_{14}^3$  при максимальном угле дезориентации, равном 2 градусам. Максимальный угол дезориентации был определён исходя из зависимости эффективности модификации полимерной матрицы композиционного материала углеродными нанотрубками, выраженной уменьшением математического ожидания СКО по сравнению с аналогичным показателем для композиционного материала на основе немодифицированной матрицы, от максимального угла дезориентации, которая имеет нелинейную зависимость и уменьшается с ростом угла дезориентации. Для одностенных нанотрубок при концентрации равной 0,05 %, уменьшение эффективности модификации составило от 11 % до 5 % при увеличении угла дезориентации с 0 до 2 градусов, и 37 % и 20 % – для многостенных нанотрубок при аналогичном увеличении угла дезориентации.

На рисунке 33 изображены графики плотности распределения вероятностей для СКО смоделированной поверхности композитной пластины на основе немодифицированной и модифицированной эпоксидных матриц с учетом дезориентации волокон.

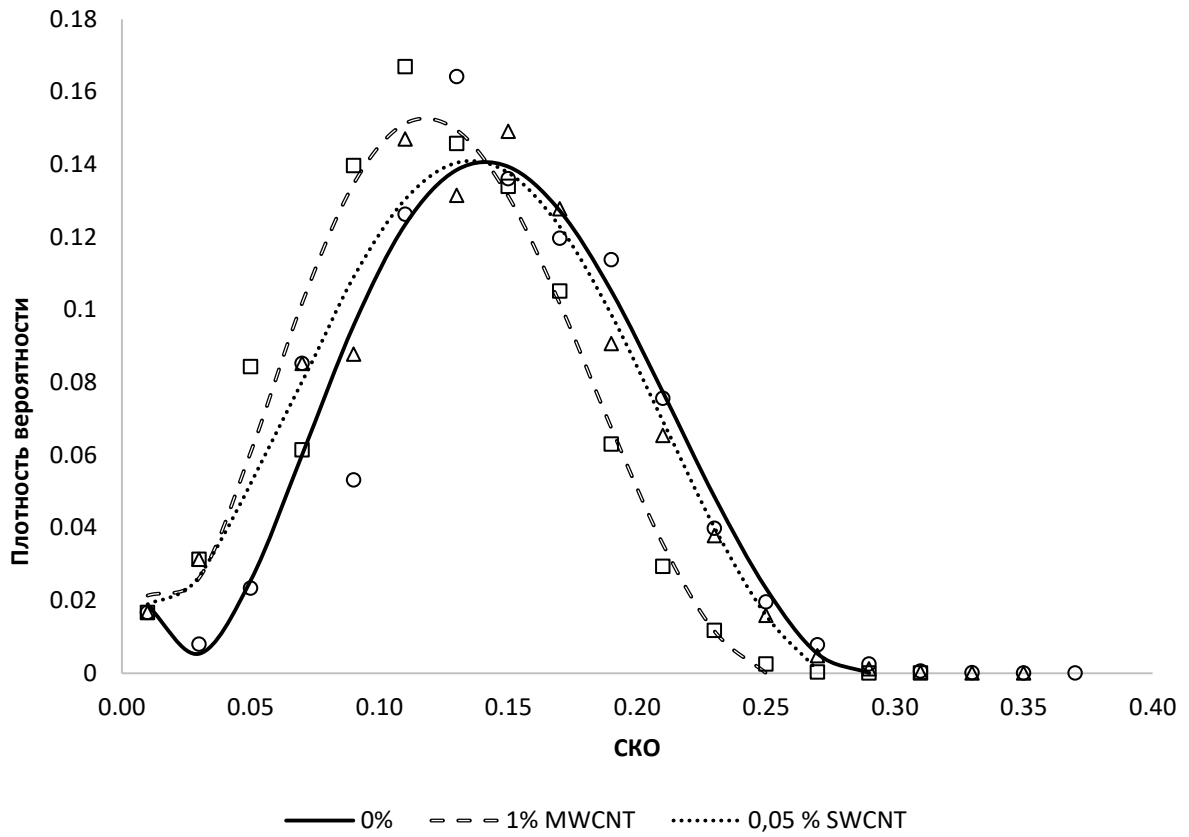


Рисунок 33 – График плотности распределения вероятностей

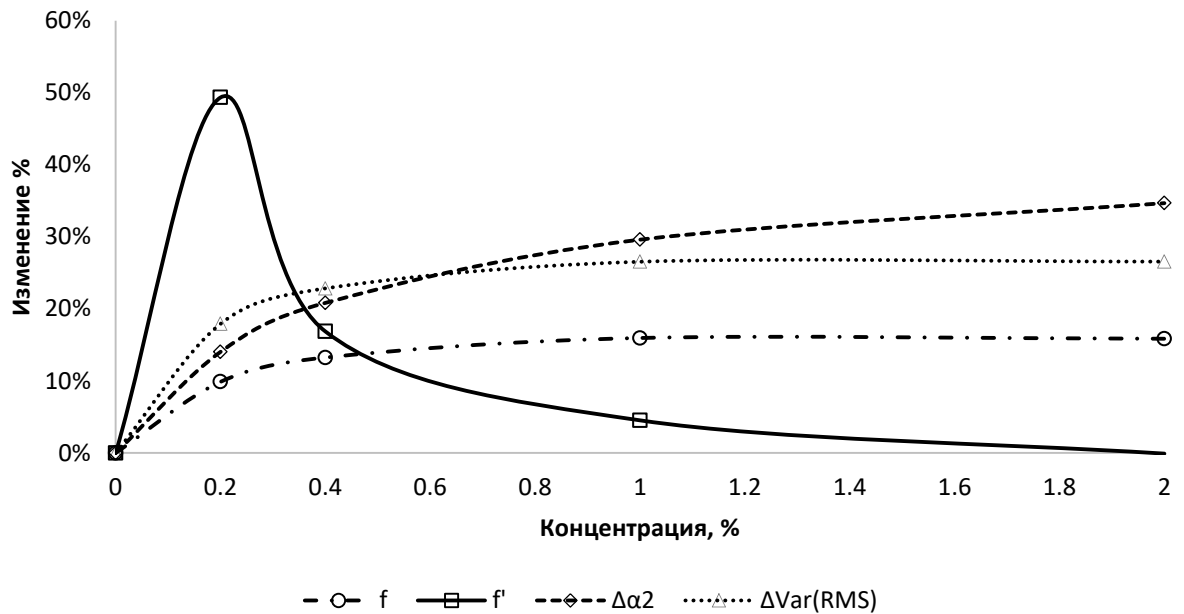


Рисунок 34 – График зависимости изменения показателей выборки СКО от концентрации многостенных нанотрубок

На основе вышеописанных моделей были построены зависимости точности поверхности композитной пластинки, выраженные через СКО, от концентраций модификатора, с учетом возможной дезориентации армирующих волокон. При построении зависимостей опирались на расчетные термоупругие характеристики модифицированных эпоксидных матрицы и не учитывали снижение эффективности модификатора с ростом концентрации по отношению к КЛТР полимерной матрицы. Несмотря на это, с ростом концентрации модификатора его эффективность по увеличению точности поверхности образца снижается.

На рисунке 34 изображена зависимость  $f$  изменения СКО пластинки композитного материала от концентрации модификатора, производная  $f'$  по концентрации модификатора, зависимость изменения дисперсии выборки СКО ( $\Delta\text{Var}(\text{RMS})$ ) от концентрации модификатора и зависимость изменения расчетного КЛТР композитного материала поперек волокон ( $\Delta\alpha_2$ ) от концентрации модификатора. На основании предоставленных данных можно сделать вывод, что для снижения коробления и уменьшения дисперсии выборки нецелесообразно использовать концентрации модификатора выше 1 %.

Были изготовлены серии образцов ПКМ со схемой [0/60/-60]. Образцы выполнены из равнопрочной ткани на основе углеродных волокон IMS65 и эпоксидного связующего T67 немодифицированной и с модификацией нативными УНТ. Результаты измерений геометрии образцов приведены в таблице 20. Видим достаточно высокую степень сходимости экспериментальных данных с мат. ожиданием СКО, полученным расчетным путем. Измеренные значения входят в диапазон расчетных значений, который составляет для немодифицированной матрицы от  $3,77 \times 10^{-8}$  мм до 0,3755 мм и для модифицированной матрицы  $3,25 \times 10^{-8}$  мм до 0,3556 мм.

Таблица 20 – Результаты измерения геометрии образцов

Номер №	СКО композитных пластин на основе немодифицированной эпоксидной матрицы, мм	СКО композитных пластин на основе модифицированной эпоксидной матрицы, мм
1	0,1638	0,1446
2	0,1333	0,1303
3	0,1684	0,1615
4	0,1657	0,0928
5	0,1704	0,1585
6	0,1767	0,0995
7	0,1672	0,1429
Среднее значение	0,1636	0,1328

Изображение поверхности исследуемых образцов, полученное при помощи портативной координатно-измерительной машины Absolute Arm 7520 SE с внешним сканером CMS 108 с ПО Geomagic (Romer), приведено на рисунках 35 и 36.

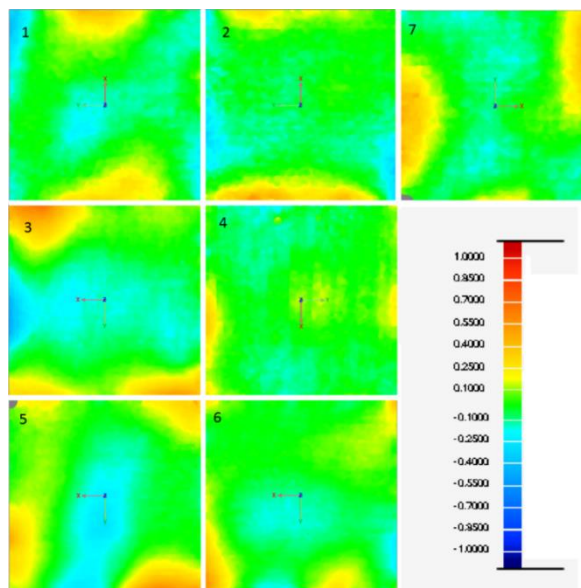


Рисунок 35 – Поверхность композитной пластины на основе модифицированного связующего(+0,05% УНТ)

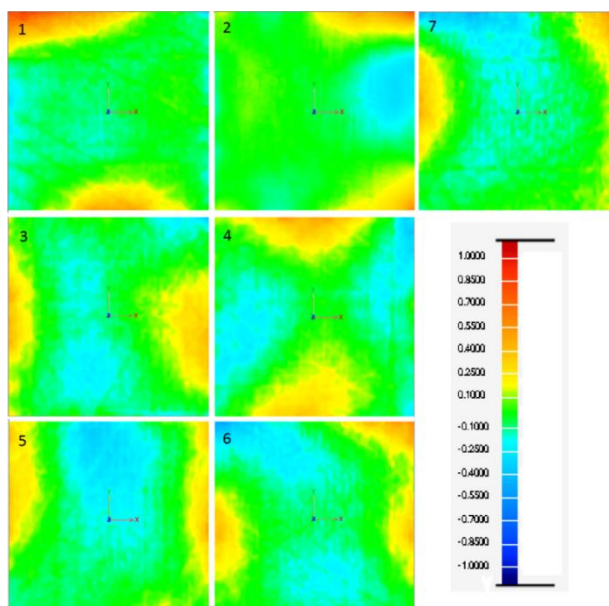


Рисунок 36 – Поверхность композитной пластины на основе немодифицированного связующего

Модификация эпоксидных связующих углеродными нанотрубками увеличивает точность поверхности ПКМ и технологическую устойчивость схемы армирования, снижая зависимость СКО от отклонений углов армирования. Модификация полимерной матрицы приводит к снижению СКО на 3,24 % и 15,95 % и снижения дисперсии выборки на 12,6 % и на 26,6 % при модификации ОУНТ и МУНТ, соответственно.

## Заключение

Установлено влияние модификации полимерной матрицы углеродными нанотрубками на формостабильность изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов с учетом дезориентации армирующих волокон.

Разработана методика оценки влияния направленной модификации полимерной матрицы на формостабильность изделий из ПКМ, заключающиеся возможности оценки увеличения точности геометрических параметров образцов нанокomпозиционного материала, снижение эксплуатационных свойств которого вызвано дезориентацией армирующих волокон. Использование данной методики позволяет оценить эффективность модификации непосредственно на целевой показатель и определить наиболее эффективные концентрации модификатора.

Показано, что модификация эпоксидных связующих углеродными нанотрубками увеличивает точность поверхности ПКМ и технологическую устойчивость схемы армирования, снижая зависимость СКО от отклонений углов армирования. Модификация полимерной матрицы приводит к снижению СКО на 3,24 % и 15,95 % и снижения дисперсии выборки на 12,6 % и на 26,6 % при модификации ОУНТ и МУНТ, соответственно.

Выявлены наиболее эффективные модификаторы и их концентрации в разрезе влияния на реологические и термомеханические свойства полимерной матрицы. Для нативных ОУНТ эффективной концентрацией является 0,05 %, которая обеспечивает снижения КЛТР полимерной матрицы на 9,7 % при увеличении вязкости до 0,83 Па×с. Для модифицированных МУНТ эффективной является концентрация в 1 %, обеспечивающая снижение КЛТР на 15,4 % и увеличение вязкости до 0,23 Па×с.

Исследована кинетика отверждения модифицированной и немодифицированной эпоксидного связующего. МУНТ продемонстрировали



снижение влияния температуры отверждения на степень конверсии в 4,8 раза в исследуемом диапазоне температур. Использование многокритериальной оптимизации позволяет смоделировать циклы со сложным профилем температурного режима, снизив среднюю абсолютную масштабируемую ошибку более чем в 3 раза, с 0,276 до 0,089.

Исследована химическая усадка эпоксидного связующего с различными модификаторами. Было определено, что влияние модификатора на величину химической усадки происходит по средствам влияния на степень конверсии. Величина объемной химической усадки составляет при полном цикле отверждения около 5 % вне зависимости от наличия модификатора. Модификация полимерной матрицы углеродными нанотрубками оказывает влияние на величину химической усадки эпоксидного связующего через влияние на степень конверсии.

Изучено влияние модификации на свойства волокнистого полимерного нанокomпозиционного материала. КЛТР в трансверсальном направлении уменьшился на 15,56 % в случае использования нативных углеродных нанотрубок и на 35,8 % в случае модифицированных МУНТ. Показано, что наличие углеродных волокон увеличивает эффективность модификации полимерной матрицы углеродными нанотрубками.

Добавление 0,05%мас. ОУНТ позволяет снизить накопление остаточной деформации более чем на 30 % по сравнению с образцами композиционного материала на основе немодифицированной матрицы в условиях нагружения при постоянном уровне деформации.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования заключаются в развитии концептуальных представлений о влиянии направленного изменения свойств полимерного связующего на формостабильность конструкций из полимерных композиционных материалов, а также в масштабировании и в промышленной реализации полученных результатов.

Методы увеличения формостабильности изделий из полимерных композиционных материалов были успешно внедрены в ОА

«Информационные спутниковые системы» имени академика М.Ф. Решетнева» (АКТ об использовании результатов диссертационной работы Обверткина Ивана Владимировича в производственном процессе АО «Информационные спутниковые системы» имени академика М.Ф. Решетнева»).

## Список литературы

1. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – №354. – P. 56.
2. Camargo, P.H.C. Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities / P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych// *Materials Research*. – 2009. – V. 12. – № 1. P. 1–39.
3. Молодцов, Г.А. Формостабильные и интеллектуальные конструкции из композиционных материалов/ Г.А. Молодцов, В.Е. Биткин, В.Ф. Симонов, Ф.Ф. Урмансов. – М.: Машиностроение, 2000. – 352 с.
4. Edeson, R. Conventional stable structures for space optics: The state of the art / R. Edeson, G.S. Aglietti, A.R.L. Tatnall // *Acta Astronaut.* – 2010. V. 66. – № 1–2. – P. 13–32.
5. Villalba, V. Review on thermal and mechanical challenges in the development of deployable space optics / V. Villalba, H. Kuiper, E. Gill // *J. Astron. Telesc. Instruments, Syst.* – 2020. – V. 6. – № 1. – P. 1.
6. Saba, N.A review on thermomechanical properties of polymers and fibers reinforced polymer composites / N. Saba, M. Jawaid // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2018. – V. 67. – P. 1–11.
7. Spitalsky, Z. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties /Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagells, C. Galiotis// *Progress in Polymer Science (Oxford)*. – 2010. – V. 35. – № 3. – P. 357–401.
8. Singh, N.P. Graphene and carbon nanotube reinforced epoxy nanocomposites: A review / N.P. Singh, V.K. Gupta, A.P. Singh// *Polymer*. – 2019. –V. 180. – P. 121.
9. Shokrieh, M.M. Reduction of thermal residual stresses of laminated polymer composites by addition of carbon nanotubes / M.M. Shokrieh, A. Daneshvar, S. Akbari// *Mater. Des.* – 2014. – V. 53. – P. 209–216.

10. Ghasemi, A.R. The role of carbon nanofibers on thermo-mechanical properties of polymer matrix composites and their effect on reduction of residual stresses / A.R. Ghasemi, M.M. Mohammadi, M. Mohandes// *Compos. Part B Eng.* – 2015. – V. 77. – P. 519–527.
11. Badrinarayanan, P. Epoxy composites reinforced with negative-CTE ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> nanoparticles for electrical applications /P. Badrinarayanan, M. Rogalsky, H. Wu, H. Wang, X. Yu, W. Kessler, R. Michael// *Macromol. Mater. Eng.* – 2013. – V. 298. – № 2. – P. 136–144.
12. Shi, X.W. Fabrication and properties of polyimide composites filled with zirconium tungsten phosphate of negative thermal expansion / X. Shi, H. Lian, X. Yan, R. Qi, N. Yao// *Mater. Chem. Phys.* – 2016. – V. – 179. – P. 72–79.
13. Yang, J. Preparation of Negative Thermal Expansion ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Powders and Its Application in Polyimide/ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Composites /J. Yang, Y. Yang, Q. Liu, G. Xu, X. Cheng// *J. Mater. Sci. Technol.* – 2010. – V. 26 – № 7. – P. 665–668.
14. Takenaka, K. Thermal expansion adjustable polymer matrix composites with giant negative thermal expansion filler/K. Takenaka, M. Ichigo // *Compos. Sci. Technol.* – 2014. – V.104. – P. 47–51.
15. Abdalla, M. Magnetically processed carbon nanotube/epoxy nanocomposites: Morphology, thermal, and mechanical properties /M. Abdalla, D. Dean, M. Theodore// *Polymer.* – 2010. – V. 51– № 7. – P. 1614–1620.
16. Shirasu, K. Negative axial thermal expansion coefficient of carbon nanotubes: Experimental determination based on measurements of coefficient of thermal expansion for aligned carbon nanotube reinforced epoxy composites /K. Shirasu, G. Yamamoto, I. Tamaki, T. Ogasawara, Y. Inoue // *Carbon N. Y.* – 2015. – V. 95. – P. 904–909.
17. Green, K.J. Multiscale fiber reinforced composites based on a carbon nanofiber/epoxy nanophased polymer matrix: Synthesis, mechanical, and thermomechanical behavior /K.J. Green, D. Dean, U. Vaidya, E. Nyairo // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* – 2009. –V. 40 –№ 9. – P. 1470–1475.

18. Shokrieh, M.M. The use of carbon nanofibers for thermal residual stress reduction in carbon fiber/epoxy laminated composites /M.M. Shokrieh, A. Daneshvar, S. Akbari M. Chitsazzadeh// Carbon N. Y. – 2013. – V. 59. – P. 255–263.
19. Shirasu, K. Potential use of CNTs for production of zero thermal expansion coefficient composite materials: An experimental evaluation of axial thermal expansion coefficient of CNTs using a combination of thermal expansion and uniaxial tensile tests /K. Shirasu, A. Nakamura, G. Yamamoto, I. Tamaki, T. Ogasawara, Y. Inoue// Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. – 2017. – V. 95. – P. 152–160.
20. Jafarpour, A. Numerical investigation of oriented CNFs effects on thermo-mechanical properties and curing residual stresses field of polymeric nanocomposites / A. Jafarpour, M. Safarabadi Farahani, M. Haghghi-Yazdi // Mech. Mater. – 2019. – V. 138. – P. 103176.
21. Yang, C. Effects of the liquid phase content on the microstructure and properties of the ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ceramics with negative thermal expansion fabricated by the cold sintering process /C. Yang, J. Li, H. Shi, D. Yang, S. Meng, S. Du// J. Eur. Ceram. Soc. – 2020. – V. 40 – № 15. – P. 6079–6086.
22. Adak, S. Thermal expansion in 3d-metal Prussian Blue Analogs - A survey study /S. Adak, L. Daemen, M. Hartl, D. Williams, J. Summerhill, H. Nakotee// J. Solid State Chem. – 2011. – V. 184 – № 11. – P. 2854–2861.
23. Takenaka, K. Negative thermal expansion materials: Technological key for control of thermal expansion /K. Takenaka// Science and Technology of Advanced Materials. – 2012. – V. 13 – № 1.
24. Arvanitidis, J. Temperature-induced valence transition and associated lattice collapse in samarium fulleride // Nature. – 2003. – V. 425 – № 6958. – P. 599–602.
25. Kwon, Y.K. Thermal Contraction of Carbon Fullerenes and Nanotubes / Y.K. Kwon, S. Berber, D. Tománek// Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 92 – № 1 – P. 4.

26. Zakaria, M.R. Hybrid carbon fiber-carbon nanotubes reinforced polymer composites: A review /M.R. Zakaria, H. Akil, M. Kudus, F. Ullah, F. Javed, N. Nosbi// *Compos. Part B Eng.* – 2019. – V. 176. – P. 107313.
27. Lv, P. Increasing the interfacial strength in carbon fiber/epoxy composites by controlling the orientation and length of carbon nanotubes grown on the fibers /P. Lv, Y. Feng, P. Zhang, H. Chen, N. Zhao, W. Feng// *Carbon N. Y.* – 2011. – V. 49 – № 14. – P. 4665–4673.
28. Kim, K.J. Improved tensile strength of carbon fibers undergoing catalytic growth of carbon nanotubes on their surface/K. Kim, J. Kim, W. Yu, J. Youk, J. Lee// *Carbon N. Y.* – 2013. – V. 54. – P. 258–267.
29. Zhao, Z. Mechanical, thermal and interfacial performances of carbon fiber reinforced composites flavored by carbon nanotube in matrix/interface /Z. Zhao, K. Teng, N. Li, X. Li, Z. Xu, L. Chen, J. Niu, H. Fu, L. Zhao, Y. Liu// *Compos. Struct.* – 2017. – V. 159. – P. 761–772.
30. Baptista, R. Effect of high graphite filler contents on the mechanical and tribological failure behavior of epoxy matrix composites/R. Baptista, A. Mendao, F. Rodrigues, C.G. Figueiredo-Pina, M. Guedes, R. Marat-Mendes// *Theor. Appl. Fract. Mech.* – 2016. – V. 85. – P. 113–124.
31. Williams, W.S. Bending behavior and tensile strength of carbon fibers /W.S. Williams, D.A. Steffens, R. Bacon // *J. Appl. Phys.* 1970. – Vol. 41– № 12. – P. 4893–4901.
32. Boroujeni, A.Y. Carbon nanotube – Carbon fiber reinforced polymer composites with extended fatigue life/A. Boroujeni, M. Al-Haik // *Compos. Part B Eng.* – 2019. –V. 164. – P. 537–545.
33. Mahato, K.K. Assessment of mechanical, thermal and morphological behavior of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> embedded glass fiber/epoxy composites at in-situ elevated temperatures /K. Mahato, K. Dutta, B. Chandra Ray// *Compos. Part B Eng.* – 2019. – V. 166. – P. 688–700.

34. Zhao, S. Mechanisms leading to improved mechanical performance in nanoscale alumina filled epoxy /S/ Zhao, L. Schadler, R. Duncan, H. Hillborg, T. Auletta// *Compos. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 68 – № 14– P. 2965–2975.
35. Pozegic, T.R. Low temperature growth of carbon nanotubes on carbon fibre to create a highly networked fuzzy fibre reinforced composite with superior electrical conductivity /T. Rozegic, I. Hamerton, J. Anguita// *Carbon N. Y.* – 2014. – V. 74. – P. 319–328.
36. Tian, Y. Influence of nanoparticles on the interfacial properties of fiber-reinforced-epoxy composites / Y. Tian, H. Zhang, Z. Zhang // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* – 2017. – V. 98. – P. 1–8.
37. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие/М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин под ред. А.А. Берлина.- СПб.: Профессия,2008. – 560 с.
38. Биткин, В.Е. Выбор материалов для изготовления размеростабильных несущих конструкций / В.Е. Биткин, О.Г. Жидкова, В.А. Комаров// *Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение.* – 2018. – Т. 17. – № 1. – С. 100-117.
39. Daniel, I.M. *Engineering Mechanics of Composite Material*. Second ed./ I.M. Daniel, O.Ishai. New York: Oxford University Press. – 2006. – P.335.
40. Gkikas, G. Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy /G.Gkikas, N. Barkoula, A. Paipetis // *Compos. Part B Eng.* – 2012. – V. 43. – № 6. P. 2697–2705.
41. Xia, Y. Toughness modification of cationic UV-cured cycloaliphatic epoxy resin by hydroxyl polymers with different structures /Y. Xia, D. Zhang, Z. Li, H. Lin, X. Chen, S. Oliver, S. Shi, L. Lei// *Eur. Polym. J.* – 2020. – V. 127. – P. 109594.
42. Joshi, M. Polymer nanocomposite: An advanced material for aerospace applications / M. Joshi, U. Chatterjee// *Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering.* – 2016. – P. 241–264.

43. Zakharychev, A. Development of polymer radio absorbing materials with carbon nanotubes for extremely high frequency range / A. Zakharychev, S.A. Ryabov, V.L. Zefirov, Yu. D. Semchikov, M.S. Belov, D.V. Kirpichev, A.A. Zuev// *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2013. – V. 4. No. 5. – P. 405–409.

44. Sedelnikova, O.V. Effect of fabrication method on the structure and electromagnetic response of carbon nanotube/polystyrene composites in low-frequency and Ka bands / O.V. Sedelnikova, M.A. Kanygin, E. Yu. Korovin, L. Bulusheva, V. Suslyayev, A. Okotrub// *Composites Science and Technology*. – 2014. – V. 102. – P. 59–64.

45. Alig, I. Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts /I. Alig, P. Potschke, D. Lellinger, T. Skipa, S. Pegel, G. Kasaliwal, T. Villmow// *Polymer (Guildf)*. – 2012. – V. 53. – № 1. – P. 4–28.

46. Zhong, J. Ultrasonically assisted compounding of CNT with polypropylenes of different molecular weights/ J. Zhong, A.I. Isayev // *Polymer (Guildf)*. – 2016. – V. 107. – P. 130–146.

47. Advani, S.G. Manufacturing techniques for polymer matrix composites (PMCs) /S. Advani, K. Hsiao// *Manufacturing Techniques for Polymer Matrix Composites (PMCs)*. 2012. – P. 1–497.

48. Neto, J. Analysis of mechanical and thermal properties of epoxy multiwalled carbon nanocomposites /J. Neto, M. Banea, D. Cavalcanti, H. Queiroz, R. Aguiar// *J. Compos. Mater.* – 2020. – V. 54. – № 30. P. 4831–4840.

49. Кондрашев, С.В. Эпоксидные композиционные материалы с углеродными нанотрубками: дис. ... д-ра техн. наук: 05.16.09. – Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. Москва, 2019. – 309 с.

50. Thostenson, E.T. Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites/E. Thostenson, T. Chou // *Carbon N. Y.* – 2006. – V. 44. – № 14. – P. 3022–3029.



51. Garg, A. Effect of chemical functionalization on the mechanical properties of carbon nanotubes / A. Garg, S. Sinnott // Chem. Phys. Lett. –1998. – V. 295. – № 4. – P. 273–278.
52. Ma, P.C. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review /P. Ma, N. Siddiqui, G. Marom, J. Kim// Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. – 2010. – V. 41. – № 10. – P. 1345–1367.
53. Mickelson, E.T. Fluorination of single-wall carbon nanotubes /E. Mickelson, C. Huffman, A. Rinzler// Chem. Phys. Lett. – 1998. – V. 296. – № 1–2. – P. 188–194.
54. Rosca I.D. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid /I. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka// Carbon N. Y. – 2005. – V. 43. – № 15. – P. 3124–3131.
55. Esumi, K. Chemical treatment of carbon nanotubes /K.Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima// Carbon N. Y. –1996. – V. 34. – № 2. – P. 279–281.
56. Datsyuk, V. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes /V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis// Carbon N. Y. – 2008. – V. 46. – № 6. – P. 833–840.
57. Sham, M.L. Surface functionalities of multi-wall carbon nanotubes after UV/Ozone and TETA treatments /M.L. Sham// Carbon N. Y. – 2006. –V. 44. – № 4. – P. 768–777.
58. Zhou, T. Influence of multi-walled carbon nanotubes on the cure behavior of epoxy-imidazole system /T. Zhou, X. Wang, X. Liu, D. Xiong// Carbon N. Y. – 2009. – V. 47. – № 4. – P. 1112–1118.
59. Lee H. Handbook of epoxy resins. New-York, San Francisco, Toronto, London, Sydney McGraw-Hill Book Co, –1967. – P. 433.
60. A. T. DiBenedetto. J. Polym. Sci., B: Polym. Phys. 1987, – № 25, – P.1949–1969.
61. Родин Д.Л. Фазовые состояния и диэлектрический отклик эпоксидных и полиамидных систем с модификатором термопластом: дис. ... канд. хим. наук. – Москва, 2017.

62. Puglia, D. Effects of single-walled carbon nanotube incorporation on the cure reaction of epoxy resin and its detection by Raman spectroscopy/ D. Puglia, L. Valentini, I. Armentano, J.M. Kenny. //Diamond Relat. Mater. –12. – 2003. P. 827-832.

63. Puglia, D. Analysis of the cure reaction of carbon nanotubes/epoxy resin composites through thermal analysis and Raman spectroscopy/ D.Puglia, L. Valentini, J.M. Kenny //J. Appl. Polym. Sci. – 88. – 2003. – P. 452-458.

64. Esmizadeh, E./Effect of type and aspect ratio of different carbon nanotubes on cure behavior of epoxy-based nanocomposites/ E. Esmizadeh, A.A. Yousefi, G. Naderi //Iran. Polym. J. – №24 – 2015 – P. 1-12.

65. Yang K.Cure behavior and thermal stability analysis of multiwalled carbon nanotube/epoxy resin nanocomposites/ K. Yang, M. Gu, Y. Jin //J. Appl. Polym. Sci. – № 110. –2008. – P. 2980-2988.

66. Xie, H./Cure kinetics of carbon nanotube/tetrafunctional epoxy nanocomposites by isothermal differential scanning calorimetry/ H. Xie, B. Liu, Z. Yuan, J. Shen, R. Cheng //J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. – №42. – 2004, P. 3701-3712.

67. Poornima, V. Cure kinetics of epoxy/MWCNTs nanocomposites: Isothermal calorimetric and rheological analyses/ Poornima Vijayan P, Debora Puglia, Hadi Rastin, Mohammad Reza Saeb, Behrouz Shojaei, Krzysztof Formela //Progress in Organic Coatings. – V. 108. – 2017, P. 75-83.

68. Patricia, P. Shrinkage determination of a reactive polymer with volumetric dilatometry/ P. Patricia, H. Bersee, A. Beukers// Polymer Testing. – V.29. –№ 4. – 2010. – P. 433-439.

69. Haider, M. Cure shrinkage characterization and modeling of a polyester resin containing low profile additives/ M. Haider, P. Hubert, L. Lessard // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. – 2007. – V. 38. – № 3. – P. 994–1009.

70. Schubel, P. Characterisation of thermoset laminates for cosmetic automotive applications: Part III – Shrinkage control via nanoscale reinforcement/

P.M. Schubel , S. Johnson, A. Warrior, D. Rudd// *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – V 37. – № 10. – 2006. – P. 1757-1772.

71. George, S.M. Volume shrinkage and rheological studies of epoxidised and unepoxidised poly(styrene-block-butadiene-block-styrene) triblock copolymer modified epoxy resin-diamino diphenyl methane nanostructured blend systems/ S. M. George, D. Puglia, J. Kenny, J. Parameswaranpillai, P.P. Vijayan, J. Pionteck, S. Thomas// *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – № 17(19). – P. 12760-12770.

72. Poornima, V. Liquid rubber and silicon carbide nanofiber modified epoxy nanocomposites: Volume shrinkage, cure kinetics and properties/ P. Poornima, J. Pionteck, A. Huczko, D. Puglia, J. Kenny, S. Thomas// *Composites Science and Technology*. – 2014. – V. 102. – P. 65-73.

73. Amir-Ahmadi, S. Evaluation of thermal residual stresses of thin-walled laminated composite pipes to characterize the effects of mandrel materials and addition MWCNTs / S. Amir-Ahmadi, Ghasemi A.R., Mohammadi M. // *Mech. Mater.* –2019. –V. 136. – P. 103083.

74. Hsiao, K.T. Investigation on the spring-in phenomenon of carbon nanofiber-glass fiber/polyester composites manufactured with vacuum assisted resin transfer molding/ K.T. Hsiao, S. Gangireddy // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* – 2008. – V. 39. – № 5. – P. 834–842.

75. Badrinarayanan, P. Carbon fiber-reinforced cyanate ester/nano-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> composites with tailored thermal expansion / P. Badrinarayanan, M.K. Rogalski, M.R. Kessler // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. American Chemical Society. – 2012. –V. 4. – № 2. – P. 510–517.

76. Ghasemi, A.R., Fesharaki M.M. Effect of carbon nanotube on cured shape of cross-ply polymer matrix nanocomposite laminates: analytical and experimental study/ A.R. Ghasemi, M.M. Fesharaki // *Iran. Polym. J. (English Ed.* –2018. – V. 27. – № 12. – P. 965–977.

77. Hinckley, M. Statistical evaluation of the variation in laminated composite properties resulting from ply misalignment / M. Hinckley // *Advances in Optical Structure Systems*. –1990. – V. 1303. – P. 497.

78. Tanaka, S. Statistical evaluation on the out-of-plane thermal deformation of CFRP laminates due to fiber orientation error /S. Tanaka// *ECCM 2018 - 18th European Conference on Composite Materials*. –2020.

79. Baghsiahi, H. Design, simulation and manufacturing a CFRP prototype mirror for active/adaptive optics/ H. Baghsiahi, M. Jones, D. Brooks, P. Doel. – 2019. P. 23.

80. Yang, Z. Influence of Layup Sequence on the Surface Accuracy of Carbon Fiber Composite Space Mirrors /Z. Yang, Q. Liu, B. Zhang, L. Xu, Z. Tang, Y. Xie// *Appl. Compos. Mater.* – 2019. –V. 26. – № 1. – P. 219–238.

81. Tanaka, S. Quantitative investigations on the dimensional stability of a CFRP reflector model against temperature variations /S. Tanaka, M. Arai, K. Goto// *Trans. Jpn. Soc. Aeronaut. Space Sci.* – 2019. – V. 62. – № 5. P. 275–283.

82. Steeves, J. Post-cure shape errors of ultra-thin symmetric CFRP laminates: Effect of ply-level imperfections / J. Steeves, S.Pellegrino// *Compos. Struct.* –2017. –V. 164. P. 237–247.

83. Arao, Y. Effect of ply angle misalignment on out-of-plane deformation of symmetrical cross-ply CFRP laminates: Accuracy of the ply angle alignment /Y. Arao, J. Koyanagi, S. Utsunomiya, H. Kawada// *Compos. Struct.* – 2011. –V. 93. – № 4. – P. 1225–1230.

84. Krause, B. Melt mixed SWCNT-polypropylene composites with very low electrical percolation /B. Krause, P. Potschke, E. Ilin, M. Predtechenskiy// *Polymer (Guildf)*. – 2016. – V. 98. – P. 45–50.

85. Clancy, A.J. Systematic comparison of conventional and reductive single-walled carbon nanotube purifications /A.Clancy, E. White, H. Tay, H. Yau, M. Shaffer// *Carbon N. Y.* – 2016. – V. 108. – P. 423–432.

86. OCSiAl. TUBALL Technical Info Режим доступа:  
<https://tuball.com/en/about-tuball>.

87. Chung, D. Carbon Fibers, Nanofibers, and Nanotubes /D. Chung// Carbon Composites. – 2017. – P. 1–87.

88. Li, F. Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes /F. Li, H. Cheng, S. Bai, G. Su, M.S. Dresselhaus// Appl. Phys. Lett. – 2000. –V. 77. –№ 20. – P. 3161–3163.

89. Demczyk, B.G. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes /B. Demczyk, Y. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, R.O. Ritchie// Mater. Sci. Eng. A. – 2002. – V. 334. – № 1–2. P. 173–178.

90. Ruoff, R.S. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes / R.S.Ruoff, D.C. Lorents// Carbon N. Y. – 1995. – V. 33. – № 7. – P. 925–930.

91. Alekseev, A. V. Effect of single wall carbon nanotubes on strength properties of aluminum composite produced by spark plasma sintering and extrusion /A. Alekseev, M. Yesikov, V. Strekalov// Mater. Sci. Eng. A. – 2020. – V. 793. – P. 139746.

92. ООО «НаноТехЦентр» режим доступа:  
<http://www.nanotc.ru/productions/87-cnm-taunit>.

93. Polymer nanocomposites // MRS Bull. –2007. –V. 32. – № 4. P. 314–319.

94. Fu, S. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review /S. Fu, Z. Sun, P. Huang, Y. Li, N. Hu// Nano Mater. Sci. – 2019. – V. 1. – № 1. – P. 2–30.

95. Yu, M.F. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load /M. Yu, O. Lourie, M. Dyer, K. Moloni, T. Kelly, R. Ruoff// Science. 2000. – V. 287. – № 5453. – P. 637–640.

96. Eatemadi, A. Carbon nanotubes: Properties, synthesis, purification, and medical applications /A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, S. Joo// Nanoscale Res. Lett. – 2014. –V. 9. – № 1. – P. 1–13.

97. Xie, X.L. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review /X. Xie, Y. Mai, X. Zhou// *Materials Science and Engineering R: Reports.* – 2005. – V. 49. № 4. – P. 89–112.
98. Annu, A. Carbon nanotube using spray pyrolysis: Recent scenario /A. Annu, B. Bhattacharya, P. Singh, P.K. Shukla, H. Rhee// *Journal of Alloys and Compounds.* – 2017. – V. – 691. – P. 970–982.
99. Афанасьева, Е.С. Механические свойства модифицированных одностенными углеродными нанотрубками эпоксидных связующих для армированных композиционных материалов / Е.С. Афанасьева, А.В. Бабкин, А.В. Солопченко, А.В. Кепман, Э.М. Эрдни-Горяев, А.М. Кудрин // *Вестник ВГТУ.* – 2016. – №5.
100. Режим доступа [https://www.toraycma.com/file\\_viewer.php?id=5876](https://www.toraycma.com/file_viewer.php?id=5876)
101. Maurin, R. Transverse properties of carbon fibres by nano-indentation and micro-mechanics /R. Maurin, P. Davies, N. Baral, C. Baley// *Appl. Compos. Mater.* –2008. – V. 15– № 2. – P. 61–73.
102. Ran, Z. Determination of thermal expansion coefficients for unidirectional fiber-reinforced composites /Z. Ran, Y. Yan, J. Li, Z. Qi, L. Yang// *Chinese J. Aeronaut.* – 2014. – V. 27. – № 5. – P. 1180–1187.
103. Duan, S. Determination of transverse and shear moduli of single carbon fibres /S. Duan, F. Liu, T. Pettersson// *Carbon N. Y.* – 2020. – V. 158. – P. 772–782.
104. Pradere, C. Transverse and longitudinal coefficient of thermal expansion of carbon fibers at high temperatures (300-2500 K)/C. Pradere, C.Sauder // *Carbon N. Y.* – 2008. – V. 46. – № 14. – P. 1874–1884.
105. Guo, F. Theoretical prediction for thermal expansion coefficients of unidirectional fiber-reinforced composites with variable elliptical cross-sections /F. Guo, Y. Yan, Y. Hong, X. Li, J. Ye// *Polym. Compos.* – 2019. – V. 40. – № 1. – P. 187–201.
106. Herráez, M. Transverse cracking of cross-ply laminates: A computational micromechanics perspective/ M. Herraез, D. Mora, F. Naya, C.

Lopes, C. Gonzales, J/ Llorca// Compos. Sci. Technol. – 2015. –V. 110. – P. 196–204.

107. Режим доступа: [https://www.toraycma.com/file\\_viewer.php?id=5121](https://www.toraycma.com/file_viewer.php?id=5121)

108. Chang, T. Size-dependent elastic properties of a single-walled carbon nanotube via a molecular mechanics model /T. Chang, H. Gao// J. Mech. Phys. Solids. – 2003. – V. 51. – № 6. – P. 1059–1074.

109. Kazakov, I.A. The influence of randomly oriented CNTs on the elastic properties of unidirectionally aligned composites / I.A.Kazakov, A.N. Krasnovskii, P.S. Kishuk // Mech. Mater. – 2019. –V. 134. – P. 54–60.

110. Режим доступа: [http://www.asprotec.ru/pub/IMS65\\_E23.pdf](http://www.asprotec.ru/pub/IMS65_E23.pdf)

111. Верхотуров, А.Д. Метод как основа новой парадигмы материаловедения/ А.Д. Верхотуров, Б.Я. Мокрицкий, Д.А. Пустовалов// Новости материаловедения. Наука и техника. – 2015. – V.1. – № 13.

112. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. – М.: Издательский дом «Спектр», 2013. – 152 с.

113. Smith, B.W. Electron irradiation effects in single wall carbon nanotubes / B.W. Smith, D.E. Luzzi // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 90. – № 7. – P. 3509–3515.

114. Мишкин, С. И. Особенности определения содержания связующего в углепластиках на основе различных видов углеродных наполнителей методом выжигания / С.И. Мишкин, С.С. Малаховский, А.Г. Гуняева, И.Н. Гуляев// Труды ВИАМ. – 2020. – № 12. –С.94.

115. Stobinski, L. Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods /L. Stobinski, B. Lesiak, L. Kover, J. Toth, S. Biniak, G. Trykowski, J.Judek// J. Alloys Compd. – 2010. – V. 501. – № 1. – P. 77–84.

116. Avilés, F. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization /F. Aviles, L. Moo-Tah, A May-Pat, R. Vargas-Coronado// Carbon N. Y. – 2009. – V. 47. – № 13. – P. 2970–2975.

117. Xia, W. Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption /W. Xia, Y. Wang, R. Bergstraber, S. Kundu, M. Muhler// *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 254. – № 1 SPEC. ISS. – P. 247–250.

118. Gurova, O.A. Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Acid Treatment and Magnetic Separation /O.Gurova, V. Arhipov, V. Koroteev// *Phys. Status Solidi Basic Res.* – 2019. – V. 256. – № 9. – P. 1800742.

119. Kiciński, W. Transition metal impurities in carbon-based materials: Pitfalls, artifacts and deleterious effects /W. Kicinski, S/ Dyjak// *Carbon N. Y.* – 2020. – V. 168. – P. 748–845.

120. Hummers, W.S. Preparation of Graphitic Oxide /W. Hammers, R. Offeman// *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80. – № 6. – P. 1339.

121. Chen, Y. 3D N, S-co-doped carbon nanotubes/graphene/MnS ternary hybrid derived from Hummers' method for highly efficient oxygen reduction reaction /Y. Chen, C. Xu, Z. Hou, M. Zhou, B. He, W. Wang, W. Ren, Y. Liu, L. Chen, W. Xu// *Mater. Today Energy.* – 2020. – V. 16.

122. Wan, H. Effect of CNT length and CNT-matrix interphase in carbon nanotube (CNT) reinforced composites /H. Wan, F. Delale, L. Shen// *Mech. Res. Commun.* – 2005. – V. 32. – № 5. – P. 481–489.

123. Постнова, М.В. ОПЫТ РАЗВИТИЯ БЕЗАВТОКЛАВНЫХ МЕТОДОВ ФОРМОВАНИЯ ПКМ / М.В. Постнова, В.И. Постнов// *Электронный научный журнал «ТРУДЫ ВИАМ».* – 2014. – V.1. – №4. – С. 6.

124. Nadiy, R. The multiple roles of a dispersant in nanocomposite systems /R. Nadiy, G. Vasilyev, M. Shtein // *Compos. Sci. Technol.* – 2016. – V. 133. – P. 192–199.

125. Nadiy, R. Performance of nano-carbon loaded polymer composites: Dimensionality matters /R. Nadiy, G. Shachar, S. Peretz-Damari, M. Varenik, I. Levy, M. Buzaglo, E. Ruse, O. Regev// *Carbon N. Y.* – 2018. – V. 126. – P. 410–418.



126. Nadiv, R. Polymer nanocomposites: Insights on rheology, percolation and molecular mobility / R. Nadiv, G. Shachar, S. Peretz-Damari, M. Varenik, I. Levy, M. Buzaglo, E. Ruse, O. Regev // *Polymer (Guildf)*. – 2018. – V. – 153. – P. 52–60.

127. Ouahim, W.. Rheology of polymer nanocomposites /W. Ouahim, F. Hassani, A. Qaiss, R. Bouhfid// *Rheology of Polymer Blends and Nanocomposites: Theory, Modelling and Applications*. – 2019. – P. 73–96.

128. Rabinowitch, E. Collision, co-ordination, diffusion and reaction velocity in condensed systems /E. Rabinowitch// *Transactions of the Faraday Society*. –1937. – № 33:1225-33.

129. Darshil, U. Evaluation of cure shrinkage measurement techniques for thermosetting resins/ U. Darshil, U. Peter, J. Schubel// *Polymer Testing*. – V 29. – №6. – 2010. – P. 629-639.

130. Mori, K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions /T. Mori, K. Tanaka// *Acta Metall*. –1973. – V. 21. – № 5. – P. 571–574.

131. Takao, Y. Thermal expansion coefficients and thermal stresses in an aligned short fiber composite with application to a short carbon fiber/aluminum /Y. Takao, M. Taya// *J. Appl. Mech. Trans. ASME*. – 1985. –V. 52. – № 4. – P. 806–810.

132. Dong, C. Mechanical and thermo-mechanical properties of carbon nanotube reinforced composites /C. Dong// *Int. J. Smart Nano Mater*. 2014. – V. 5. – № 1. – P. 44–58.

133. Shi, D.L. The effect of nanotube waviness and agglomeration on the elastic property of carbon nanotube-reinforced composites /D. Shi, X. Feng, Y. Huang, K. Hwang, H. Gao/ *J. Eng. Mater. Technol*. – 2004. – V. 126. –№ 3. – P. 250–257.

134. Raju, B. A review of micromechanics based models for effective elastic properties of reinforced polymer matrix composites / B. Raju, S.R.

Hiremath, D. Roy Mahapatra// Composite Structures. – 2018. –V. 204. – P. 607–619.

135. Rosen, B. Effective thermal expansion coefficients and specific heats of composite materials / B. Rosen, Z. Hashin// Int. J. Eng. Sci. –1970. – V. 8. – № 2. P. 157–173.

136. Hyer, M.W. Calculations of the Room-Temperature Shapes of Unsymmetric Laminates /M. Hyer// J. Compos. Mater. – 1981. –V. 15. – P. 296–310.

137. Dano, M. Thermally-induced deformation behavior of unsymmetric laminates /M. Dano, M. Hyer// Int. J. Solids Struct. –1998. –V. 35. – № 17. – P. 2101–2120.

138. Betts, D.N. Characterisation and modelling of the cured shapes of arbitrary layup bistable composite laminates /D. Betts, A. Salo, C. Bowen, H. Kim// Compos. Struct. – 2010. – V. 92. – № 7. –P. 1694–1700.

139. Arash Montazeri, Alireza Khavandi, Jafar Javadpour, Abbas Tcharkhtchi. Viscoelastic properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites using two different curing cycles. Materials & Design. 2010. No.31 (7). P.3383-3388. ff10.1016/j.matdes.2010.01.051

140. P. Santos, A.P. Silva, P.N.B. Reis. Effect of Carbon Nanofibers on the Viscoelastic Response of Epoxy Resins. Polymers. 2023. No.15(4). 821p. <https://doi.org/10.3390/polym15040821>

141. W. Zhang, A. Joshi, Z. Wang, R.S. Kane & N. Koratkar. Creep mitigation in composites using carbon nanotube additives. Nanotechnology. 2007. No.18(18). 185703. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/18/185703>

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

**УТВЕРЖДАЮ**  
 Зам. генерального директора по науке  
 АО «ИСС»  
 К.Г. Охоткин  
 « 28 » 10 2022 г.


**АКТ**

**об использовании результатов диссертационной работы Обверткина Ивана Владимировича в производственном процессе АО «Информационные спутниковые системы» имени академика М.Ф. Решетнева»**

Настоящим актом подтверждается, что в ходе реализации предприятием комплексного проекта «Организация импортозамещающего производства крупногабаритных трансформируемых рефлекторов наземных и космических антенн из интеллектуальных полимерных композиционных материалов на основе безавтоклавных технологий», выполняемому в рамках соглашения о предоставлении и использовании субсидии от 01 декабря 2015 года № 02. G25.31.0147 использованы результаты исследований диссертационной работы Обверткина И.В.

Практические результаты, приведенные в диссертационной работе Обверткина И.В., касающиеся вопросов разработки способов снижения коробления изделий из композиционных материалов позволяют повысить точность изделий из полимерных композиционных материалов, и соответствующим образом, доработать технологическую документацию на процесс изготовления.

Начальник сектора 3174



Иванов Александр Викторович