

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ АРМИРОВАННЫХ ВОЛОКНОМ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

© А. С. Щербаков, А. С. Мостовой, Н. А. Яковлев, С. В. Арзамасцев

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.,  
410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77  
E-mail: gassmed7@gmail.com

Поступила в Редакцию 4 июля 2021 г.  
После доработки 31 августа 2021 г.  
Принята к публикации 16 сентября 2021 г.

*Исследована возможность использования в качестве модифицирующих добавок для полимерных армированных волокном композитов на основе эпоксидной смолы и базальтового ровинга углеродных нанотрубок марки «Таунит». Выбрано оптимальное содержание нанотрубок в составе эпоксидной композиции, при котором углеродные нанотрубки упрочняют эпоксидный композит. Рассмотрена возможность и определена эффективность модификации поверхности нанотрубок аппретирующей добавкой  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом для увеличения адгезии нанотрубок с эпоксидной смолой, а также влияние на такую систему активного разбавителя УП-616. Влияние нанотрубок и активного разбавителя на процесс отверждения полимера исследовано термометрическим методом и дифференциально-сканирующей калориметрией.*

Ключевые слова: эпоксидная диановая смола; углеродные нанотрубки; активный разбавитель; поверхностная функционализация; гомогенизация; физико-механические свойства

DOI: 10.31857/S0044461821080090

Армированные композиты широко используются во множестве отраслей промышленности, в строительстве, производстве автомобилей, судостроении, аэрокосмическом строении и т. д. Их ценят за уникальные свойства, такие как высокая прочность, малый вес, стойкость к агрессивным средам и возможность направленно регулировать характеристики готового материала [1, 2].

К современным композитам предъявляются жесткие требования по физико-химическим и механическим характеристикам, изменение которых невозможно без понимания влияния каждого компонента полимерной системы на процессы структурообразования и структуру композита [3]. Основной проблемой при получении однонаправленных армированных композитов с высокой прочностью являются физико-механические характеристики матрицы, не соответствующие нагрузкам, прикладываемым в направлении работы волокна. При эксплуатации образцов

армированного волокном композита на предельной нагрузке в матрице появляются микротрещины и происходит отслоение волокна от связующего, в результате чего происходит разрушение полимера [4]. Для увеличения прочностных характеристик матрицы с недавнего времени широко используются нанодисперсные частицы [5, 6], в том числе углеродные нанотрубки [7, 8]. В результате введения различных наночастиц в эпоксидную композицию изменяется структура и повышается прочность полимерной матрицы, а также увеличивается адгезия между матрицей и волокном, что препятствует распространению микротрещин в процессе деформации и обеспечивает упрочнение эпоксидного композита [5]. Физико-механические характеристики полимерного композиционного материала с добавками наночастиц зависят от содержания в системе агломератов наночастиц, адгезии наполнителя, химического взаимодействия наночастиц с матрицей.

Для обеспечения оптимальной прочности системы матрица–наполнитель наиболее перспективным методом модификации является функционализация поверхности наноразмерного наполнителя. Суть данного метода заключается в прививке на поверхность нанодисперсных частиц химических групп, способных взаимодействовать с матрицей, образуя устойчивые химические связи. В то же время функционализация способствует не только увеличению прочностных характеристик уже готового композита, но и равномерному распределению наночастиц во время процесса гомогенизации. Функционализация может быть проведена как физическими, так и химическими (обработка карбоновыми кислотами [9], силанами [10], аминами [11]) методами. В нашей работе в качестве функционализирующей добавки выбран модификатор аminosилан марки АГМ-9, содержащий в своем составе группы, способные взаимодействовать с функциональными группами полимерной матрицы и углеродных нанотрубок [12].

В качестве армирующих волокон для получения конструкционных материалов наибольшее распространение получили стеклянные, базальтовые и углеродные волокна. В последнее время базальтовое волокно привлекает все больше внимания в качестве армирующего наполнителя однонаправленных полимерных композиционных материалов. Современное базальтовое волокно имеет схожие характеристики со стеклянным, а по некоторым показателям даже превосходит его. Так, композиты на основе базальтового ровинга характеризуются более высоким пределом прочности и модулем упругости при растяжении [5], что является следствием лучшей их адгезии к полимерной матрице и более высоких прочностных характеристик самого волокна. Базальтопластики по своим характеристикам прочно занимают лидирующее место на рынке полимерных композиционных материалов по соотношению цена–качество, имея сравнимую со стеклопластиковыми стоимость, но выигрывая по прочностным характеристикам и незначительно уступая в этом показателе углепластикам, но при этом являясь значительно более дешевыми. Таким образом, базальтопластики являются наиболее привлекательными для широкого коммерческого использования.

В настоящее время существует большое число работ, связанных с изучением влияния модифицирующих добавок на структуру и физико-механические свойства композитов на основе эпоксидных смол, армированных базальтовым волокном [13, 14]. Проанализировав эти исследования, можно сделать вывод, что упрочнение композитов за счет прививки

на поверхность наночастиц различных функциональных групп является эффективным методом, еще не изученным в полной мере.

Цель работы — изучение влияния введения в эпоксидную композицию функционализированных силаном нанотрубок и активного разбавителя на физико-механические свойства, структурные особенности и процессы структурообразования однонаправленного армированного эпоксидного композита.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовались вантовые растяжки на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 (АО «ХИМЭКС Лимитед»), армированные базальтовым ровингом (НРБ13-1200-КВ12, ООО «Каменный век»), для отверждения эпоксидного связующего использовался отвердитель холодного отверждения полиэтиленполиамин (АО «ХИМЭКС Лимитед»).

В качестве активного разбавителя применяли УП-616 (АО «ХИМЭКС Лимитед»), представляющий собой продукт конденсации эпихлоргидрина со смесью изомеров *o*- и *p*-крезола (60% *p*-крезола + 40% *o*-крезола). Введение УП-616 приводит к снижению вязкости, что способствует лучшему распределению наночастиц, а его непосредственное влияние на процесс отверждения позволяет дополнительно увеличить прочность полимерного композиционного материала.

Для упрочнения матрицы в данной работе были выбраны углеродные нанотрубки марки «Таунит» (ООО «Нанотехцентр») с размерами порядка нанометров и аномально высокой удельной поверхностью ( $600\text{--}1300\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ ), характеризующиеся высокими прочностными характеристиками, представляющие собой квазиодномерные, наномасштабные, нитевидные образования поликристаллического графита преимущественно цилиндрической формы с внутренним каналом. Внешний диаметр нанотрубок составляет 20–70 нм при внутреннем диаметре 10–20 нм, длине  $\geq 2\text{ мкм}$  и удельной поверхности  $120\text{--}130\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ .

Поверхность углеродных нанотрубок функционализировали с помощью  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9, ООО «ПЕНТА-91»). Для этого 0.5 г углеродных нанотрубок диспергировали в 100 мл раствора  $\text{H}_2\text{O}:\text{АГМ-9}$  (объемное соотношение 95:5) с помощью ультразвукового гомогенизатора в течение 10 мин. Для повышения растворимости АГМ-9 в воде рН смеси доводили до 5 при постепенном введении уксусной кислоты (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), затем продукт сушили при  $105^\circ\text{C}$  в течение 5 ч в лабораторной печи.

В эпоксидную смолу вводились углеродные нанотрубки в качестве модифицирующей добавки в количестве 0.025–0.1 мас. ч. Для повышения равномерности распределения и препятствия агрегации частиц углеродных нанотрубок применялась ультразвуковая обработка состава на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т (НПП «УкрРосПрибор»). Параметры ультразвукового воздействия: частота  $22 \pm 2$  кГц, продолжительность 30 мин (10 циклов по 3 мин), для отвода тепла от связующего использовался контур водяного охлаждения.

Армированные композиты изготавливали по следующей технологии: ровинг базальтовых волокон пропитывали смешанной с отвердителем эпоксидной композицией, равномерно наматывали на две втулки, имеющие канавки на внешней поверхности, затем проводили скручивание нитей в жгут. Полученный жгут растягивали усилием 100 Н для равномерного натяжения всех участков и отверждали в течение 24 ч с последующей ступенчатой термообработкой  $90 \pm 5^\circ\text{C} — 2$  ч,  $120 \pm 5^\circ\text{C} — 2$  ч.

Определение предела прочности при растяжении и изгибе и соответствующих модулей упругости проводили по стандартам ISO 178:2019 «Plastics — Determination of flexural properties», ISO 527-2:2012 «Part 2. Test conditions for moulding and extrusion plastics», ISO 179-1:2010 «Plastics — Determination of Charpy impact properties. Part 1. Non-instrumented impact test» при комнатной температуре на универсальной электромеханической испытательной машине WDW-5E (Time Group Inc.) со скоростью нагрузки  $5 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$  при испытании на растяжение и  $10 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$  при испытании на изгиб. Для определения ударной вязкости использовали маятниковый копер LCT-50D (Beijing United Test Co., Ltd). Изменение массы, скорости изменения массы и величин тепловых эффектов при нагреве образцов изучали методом термогравиметрического анализа с

использованием дериватографа фирмы MOM марки Q-1500D, условия эксперимента: навеска — 100 мг, среда — воздух, интервал нагрева — до  $1000^\circ\text{C}$ , скорость нагрева —  $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ , относительная ошибка не превышает 1%. Исследование морфологии поверхности образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Aspek EXplorer со встроенным энергодисперсионным детектором. Определение температуры саморазогрева образца при отверждении эпоксидной композиции проводили по методике [15]. Исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили с помощью прибора Thermal Analyzer DTAS-1300 производства Самарского государственного технического университета с навеской образца массой 20 мг и интервалом нагрева до  $400^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $16 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ , теплоту определяли через тепловой поток — производную теплоты во времени. Тепловые потоки определяли по разнице температур в двух точках измерительной системы в один момент времени.

### Обсуждение результатов

Ключевым показателем качества однонаправленных армированных композиционных материалов является предел прочности при растяжении, вследствие чего подбор количества углеродных нанотрубок осуществлялся по этому показателю свойств. Оптимальным количеством, обеспечивающим наилучшие физико-механические характеристики, является 0.05 мас. ч., предел прочности и модуль упругости при растяжении увеличиваются на 20–24% относительно ненаполненного композита (табл. 1). Влияние, оказываемое углеродными нанотрубками на модуль упругости, не изменяется в зависимости от их концентрации.

Композиты с лучшими прочностными характеристиками были получены методами функциона-

**Таблица 1**

Физико-механические свойства эпоксидных армированных композитов\*

Состав композиции, мас. ч., армированной 300 мас. ч. базальтового ровинга и отвержденной 15 мас.ч. полиэтиленполиамина	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа
100 ЭД-20	1460	76
100 ЭД-20 + 0.025 УНТ	1550	88
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ	1810	91
100 ЭД-20 + 0.075 УНТ	1580	88
100 ЭД-20 + 0.1 УНТ	1620	86

\* ЭД-20 — смола эпоксидная диановая, УНТ — углеродные нанотрубки марки «Таунит», коэффициент вариации определения параметров 4–5%.

**Таблица 2**  
Физико-механические свойства эпоксидных армированных композитов\*

Состав композиции, мас. ч., армированной 300 мас. ч. базальтового ровинга и отвержденной 15 мас. ч. полиэтиленполиамина	Предел прочности при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Ударная вязкость, кДж·м <sup>-2</sup>
100 ЭД-20	600	26	1460	75	300
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ	650	27	1810	91	290
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ–АГМ-9	630	29	2000	91	250
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ + 10 УП-616	680	29	1620	86	240
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ + 15 УП-616	700	32	2000	96	280
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ + 20 УП-616	630	28	1960	95	260
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ–АГМ-9 + 15 УП-616	690	29	1740	88	260

\* ЭД-20 — смола эпоксидная диановая, УНТ — углеродные нанотрубки марки «Таунит», коэффициент вариации определения параметров 4–5%.

лизации поверхности углеродных нанотрубок или введением в систему активного разбавителя (табл. 2). При введении функционализированных углеродных нанотрубок в эпоксидную композицию на 11% повышается предел прочности при растяжении эпоксидных композитов, предел прочности при изгибе и модули упругости изменяются незначительно, а ударная вязкость снижается на 12%.

Введение активного разбавителя УП-616 обеспечивает упрочнение эпоксидного композита: предел прочности и модуль упругости при растяжении увеличиваются на 11.6 и 5%, предел прочности и модуль упругости при изгибе повышаются на 7.5 и 20.9% соответственно, при этом отмечено незначительное снижение ударной вязкости. В то же время применение активного разбавителя имеет такое существенное преимущество, как увеличение времени жизнеспособности композиции и снижение ее вязкости, вследствие чего облегчается процесс пропитки волокна, а отверждение проходит в более мягких условиях, что увеличивает прочность получаемого композита.

Попытка достигнуть наилучших результатов за счет совмещения в композиции как активного разбавителя, так и функционализированных силаном углеродных нанотрубок не дала ожидаемых результатов, так как не привела к существенным изменениям прочностных характеристик армированных эпоксидных композитов, модифицированных углеродными нанотрубками.

В результате исследования поверхности излома образцов (рис. 1) методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что немодифицированная эпоксидная матрица характеризуется слабой

адгезией к волокну и, как следствие, малым количеством эпоксидного связующего на поверхности волокон. Введение в состав композиции углеродных нанотрубок привело к увеличению адгезии матрицы к волокну, росту ее прочности и, следовательно, к увеличению количества матрицы на поверхности волокна. Добавление в состав матрицы активного разбавителя по характеру влияния на структуру композита схоже с воздействием углеродных нанотрубок, но при этом эпоксидная матрица более равномерно распределяется по поверхности волокон, что позволяет получить композит с оптимальными физико-механическими характеристиками. В случае с прививкой на поверхность углеродных нанотрубок АГМ-9 на поверхности волокна остается тонкий слой матрицы с когезионным характером разрушения, что говорит об увеличении адгезии между матрицей и волокном, в результате чего происходит упрочнение композита. Добавление активного разбавителя в систему с обработанными АГМ-9 углеродными нанотрубками привело к изменению характера разрушения, частицы матрицы отслаиваются и разбиваются на маленькие чешуйки. Это может говорить об изменении структуры матрицы, вследствие чего происходит повышение хрупкости матрицы с последующим образованием дефектов и микротрещин в процессе нагрузки, что приводит к ухудшению физико-механических характеристик.

Введение углеродных нанотрубок в эпоксидную композицию замедляет процесс отверждения, что подтверждается увеличением продолжительности процесса гелеобразования с 37 до 40 мин и процесса отверждения с 74 до 77 мин (рис. 2), максимальная температура отверждения при этом незначительно



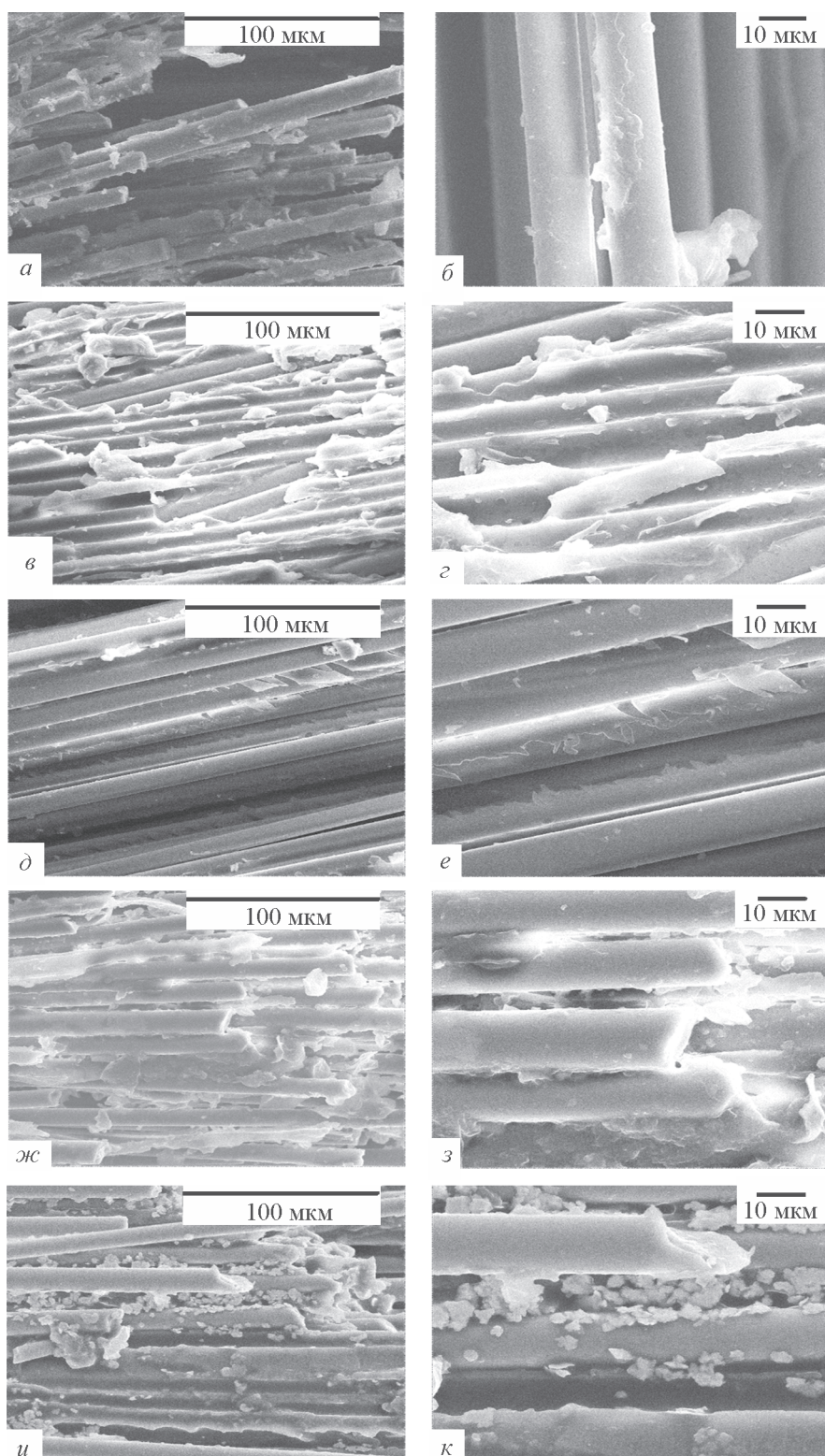


Рис. 1. Изображения поверхности образцов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. *а, б* — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин; *в, г* — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин + углеродные нанотрубки; *д, е* — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин + углеродные нанотрубки, поверхностно обработанные  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом; *ж, з* — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин + активный разбавитель УП-616 + углеродные нанотрубки; *и, к* — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин + активный разбавитель УП-616 + углеродные нанотрубки, поверхностно обработанные  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом.

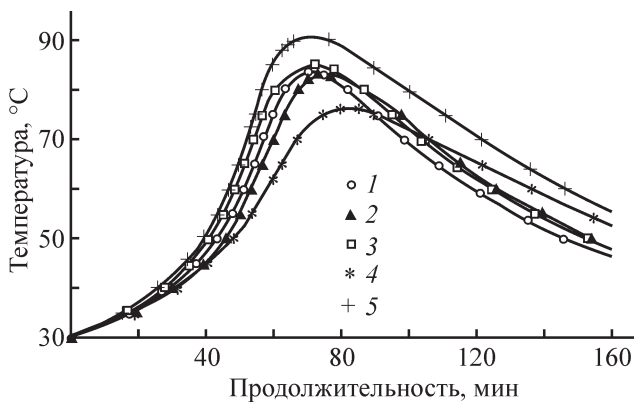


Рис. 2. Кинетические кривые отверждения эпоксидных составов.

1 — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин; 2 — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин + углеродные нанотрубки; 3 — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин + углеродные нанотрубки, поверхностно обработанные  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилоном; 4 — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин + активный разбавитель УП-616 + углеродные нанотрубки; 5 — эпоксидная диановая смола + базальтовый ровинг + полиэтиленполиамин + активный разбавитель УП-616 + углеродные нанотрубки, поверхностно обработанные  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилоном.

снижается (табл. 3). Данные дифференциально-сканирующей калориметрии подтверждают полученные результаты. Так, отмечено снижение энтальпии реакции и увеличение температуры начала отверждения с 47 до 60°C (табл. 4).

Функционализация поверхности углеродных нанотрубок аппретирующей добавкой АГМ-9 инициирует начало реакции полимеризации, что подтверждается сокращением продолжительности процесса гелеобразования с 40 до 35 мин и снижением температуры начала отверждения с 60 до 50°C (табл. 3, 4). При этом отмечено незначительное повышение максимальной температуры отверждения и энтальпии реакции, а также увеличение степени отверждения эпоксидного композита (табл.3). Это можно связать с тем, что функциональные группы АГМ-9 на поверхности углеродных нанотрубок становятся дополнительными центрами сшивки полимера.

Введение активного разбавителя УП-616 в эпоксидную композицию, содержащую углеродные нанотрубки, повышает температуру начала отверждения с 60 до 67°C, увеличивает продолжительность отверждения с 77 до 85 мин, при этом также отмечено снижение максимальной температуры отверждения с 83 до 76°C и энтальпии реакции (табл. 3, 4). Это

Таблица 3  
Показатели отверждения эпоксидных композиций\*

Состав композиции, мас. ч., армированной 300 мас. ч. базальтового ровинга и отвержденной 15 мас. ч. полиэтиленполиамином	Продолжительность гелеобразования, мин	Продолжительность отверждения, мин	Максимальная температура отверждения, °C	Степень отверждения, %
100 ЭД-20	37	74	84	98.67
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ	40	77	83	98.92
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ-АГМ-9	35	77	85	98.86
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ + 15 УП-616	41	85	76	99.19
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ-АГМ-9 + 15 УП-616	31	76	90	98.16

\* ЭД-20 — смола эпоксидная диановая, УНТ — углеродные нанотрубки марки «Таунит».

Таблица 4  
Характеристики процесса отверждения эпоксидных композиций\*

Состав композиции, мас. ч., армированной 300 мас. ч. базальтового ровинга и отвержденной 15 мас. ч. полиэтиленполиамином	Энтальпия, Дж·г <sup>-1</sup>	Начало отверждения, °C	Максимум тепловыделения при температуре °C	Завершение отверждения, °C	Температура стеклования, °C
100 ЭД-20	282	47	108	188	77
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ	212	60	113	176	87
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ-АГМ-9	226	50	114	183	81
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ + 15 УП-616	209	67	116	183	92
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ-АГМ-9 + 15 УП-616	290	53	109	183	81

\* ЭД-20 — смола эпоксидная диановая, УНТ — углеродные нанотрубки марки «Таунит».

**Таблица 5**  
Потери массы эпоксидной матрицы при температурах термолиза\*

Состав композиции, мас. ч., армированной 300 мас. ч. базальтового ровинга и отвержденной 15 мас. ч. полиэтиленполиамина	Потеря массы эпоксидной матрицы, %, при температуре термолиза, °С								
	200	250	300	350	400	450	500	550	600
100 ЭД-20	0	0.11	12.95	26.47	38.92	53.75	74.09	94.78	100
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ	0	0.83	14.33	27.15	39.16	54.70	74.15	93.82	100
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ–АГМ-9	0	0	10.95	24.66	38.16	55.04	76.54	96.5	100
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ + 15УП-616	0	3.63	18.85	31.63	46.32	66.39	82.71	98.12	100
100 ЭД-20 + 0.05 УНТ–АГМ-9 + 15 УП-616	0	3.30	18.41	33.49	46.41	65.71	84.66	99.46	100

\* ЭД-20 — смола эпоксидная диановая, УНТ — углеродные нанотрубки марки «Таунит».

свидетельствует о том, что процесс полимеризации проходит в более мягких условиях, вследствие чего возрастает число прореагировавших эпоксидных звеньев, что подтверждается повышением степени отверждения и, следовательно, увеличением прочности полимерной матрицы.

Совмещение в системе активного разбавителя и функционализированных углеродных нанотрубок оказывает существенное влияние на процессы структурообразования эпоксидного композита. Продолжительность процесса гелеобразования сокращается с 40 до 31 мин, снижается температура начала отверждения с 60 до 53°С (табл. 3, 4), отмечено повышение температуры саморазогрева композиции и энтальпии реакции с 212 до 290 Дж·г<sup>-1</sup>. Это свидетельствует о том, что процесс полимеризации протекает в более жестких условиях и сопровождается образованием внутренних напряжений в композите, что является одной из причин снижения прочностных характеристик.

Отмечено повышение температуры стеклования (табл. 4), что указывает на повышение теплостойкости эпоксидного композита. С введением аппретированных аminosилоном углеродных нанотрубок повышается термостабильность композита в интервале температур 200–350°С (табл. 5).

### Выводы

Введение углеродных нанотрубок в эпоксидную композицию оказывает влияние на физико-механические свойства, процессы структурообразования, морфологию и термостабильность эпоксидных армированных композитов. Функционализация поверхности углеродных нанотрубок аппретирующей добавкой  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилоном, обеспечивающая химическое взаимодействие на границе полимерная матрица|наполнитель, а также препятствующая агрегации частиц углеродных нанотрубок, приводит

к упрочнению эпоксидных композитов. Введение активного разбавителя УП-616 не только обеспечивает упрочнение эпоксидного композита, но и увеличивает время жизнеспособности композиции, а также снижает вязкость, вследствие чего облегчается процесс пропитки волокна, а отверждение проходит в более мягких условиях, что положительно влияет на физико-механические свойства эпоксидного композита.

Введение модифицирующих добавок (углеродных нанотрубок и активного разбавителя УП-616) сказывается на морфологии полимерной матрицы. Введение углеродных нанотрубок упрочняет матрицу и повышает ее адгезию к волокну, а последующая модификация эпоксидной композиции активным разбавителем УП-616 обеспечивает хорошую смачиваемость волокна и лучшее распределение нанотрубок в матрице. Введение в эпоксидный композит функционализированных углеродных нанотрубок изменяет механизм разрушения композита с адгезионного на когезионный, что объясняет существенное его упрочнение.

Введение углеродных нанотрубок и активного разбавителя УП-616 оказывает влияние на процессы структурообразования эпоксидного композита при отверждении, при этом снижается скорость отверждения композита, что отражается в увеличении продолжительности процесса гелеобразования и снижении энтальпии реакции. Введение в эпоксидную композицию функционализированных углеродных нанотрубок оказывает влияние на процессы структурообразования при отверждении эпоксидного полимера, что проявляется в иницировании процесса гелеобразования и отверждения. Процессы полимеризации проходят в более мягких условиях вследствие снижения максимальной температуры отверждения и энтальпии реакции, вследствие чего возрастает количество прореагировавших эпоксидных звеньев, что подтверждается повышением степени отверждения. Описанные изменения в процессах структурообра-



зования приводят к увеличению прочности полимерной матрицы, а следовательно, и композита в целом. Кроме того, модификация полимерной матрицы обеспечивает повышение температуры стеклования, что свидетельствует о повышении теплостойкости эпоксидного композита.

Использование функционализированных  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом углеродных нанотрубок позволило повысить термостабильность композита в интервале температур 200–350°C.

### Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-90247.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

А. С. Щербаков разработал составы эпоксидных композитов и исследовал их физико-механические свойства; Н. А. Яковлев исследовал особенности отверждения получаемых композитов; А. С. Мостовой проводил функционализацию углеродных нанотрубок; С. В. Арзамасцев изучал структурные особенности полученных композитов.

### Информация об авторах

Щербаков Андрей Сергеевич,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5376-7470>

Мостовой Антон Станиславович, к.т.н., и.о. заведующего кафедрой «Естественные и математические науки», заведующий лабораторией «Современные методы исследования функциональных материалов и систем», Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2828-9988>

Яковлев Николай Алексеевич, к.т.н., инженер, лаборатория «Современные методы исследования функциональных материалов и систем», Энгельский технологический институт (филиал) «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7466-0162>

Арзамасцев Сергей Владимирович, д.т.н., профессор кафедры «Экология и техносферная безопасность» института УРБАС СГТУ им. Гагарина Ю. А., заместитель директора по научной работе, Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7752-6703>

### Список литературы

- [1] Rubino F., Nisticò A., Tucci F., Carlone P. Marine application of fiber reinforced composites: A review // *J. Mar. Sci. Eng.* 2020. V. 8. N 1. ID 26. <https://doi.org/10.3390/jmse8010026>
- [2] Shah S. Z. H., Karuppanan S., Megat-Yusoff P. S. M., Sajid Z. Impact resistance and damage tolerance of fiber reinforced composites: A review // *Compos. Struct.* 2019. V. 217. P. 100–121. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.03.021>
- [3] Мостовой А. С., Нуртазина А. С., Кадькова Ю. А., Бекешев А. З. Высокоэффективные пластификаторы-антипирены для эпоксидных полимеров // *Перспектив. материалы.* 2019. № 2. С. 36–43. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2019-2-36-43> [Mostovoy A. S., Nurtazina A. S., Kadykova Yu. A., Bekeshev A. Z. Highly efficient plasticizers-antipirenes for epoxy polymers // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. N 10. P. 1135–1139. <https://doi.org/10.1134/S2075113319050228>].
- [4] Khandelwal S., Rhee K. Y. Recent advances in basalt-fiber-reinforced composites: Tailoring the fiber-matrix interface // *Composites. Part B.* 2020. V. 192. ID 108011. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108011>
- [5] De Cicco D., Asaei Z., Taheri F. Use of nanoparticles for enhancing the interlaminar properties of fiber-reinforced composites and adhesively bonded joints — a review // *Nanomaterials.* 2017. V. 7. N 11. ID 360. <https://doi.org/10.3390/nano7110360>
- [6] Бурмистров И. Н., Мостовой А. С., Шатрова Н. В., Панова Л. Г., Кузнецов Д. В., Гореховский А. В., Ильиных И. А. Влияние модификации поверхности полититанатов калия на механические свойства полимерных композиционных материалов на их основе // *ЖПХ.* 2013. Т. 86. № 5. С. 818–824 [Burmistrov I. N., Mostovoi A. S., Shatrova N. V., Panova L. G., Kuznetsov D. V., Gorokhovskii A. V., Ilinykh I. A. Influence of surface modification of potassium polytitanates on the mechanical properties of polymer composites thereof // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. N 5. P. 765–771. <https://doi.org/10.1134/S107042721305025X>].
- [7] Vázquez-Moreno J., Sánchez-Hidalgo R., Sanz-Horcajo E., Viña J., Verdejo R., López-Manchado M.



- Preparation and mechanical properties of graphene/carbon fiber-reinforced hierarchical polymer composites // *J. Compos. Sci.* 2019. V. 3. N 1. ID 30. <https://doi.org/10.3390/jcs3010030>
- [8] *Sheth D., Maiti S., Patel S., Kandasamy J., Chandan M. R., Rahaman A.* Enhancement of mechanical properties of carbon fiber reinforced epoxy matrix laminated composites with multiwalled carbon nanotubes // *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruc.* 2021. V. 29. N 4. P. 288–294. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1839424>
- [9] *Shen J. F., Huang W. S., Wu L. P., Hu Y. Z., Ye M. X.* The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites // *Sci. Technol.* 2007. V. 67. N 15. P. 3041–3050. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.04.025>
- [10] *Lavorgna M., Romeo V., Martone A., Zarrelli M., Giordano M., Buonocore G. G., Qu M. Z., Fei G. X., Xia H. S.* Silanization and silica enrichment of multiwalled carbon nanotubes: Synergistic effects on the thermal-mechanical properties of epoxy nanocomposites // *Eur. Polym. J.* 2013. V. 49. N 2. P. 428–438. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.10.003>
- [11] *Shen J. F., Huang W. S., Wu L. P., Hu Y. Z., Ye M. X.* Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. V. 464. N 1. P. 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.091>
- [12] *Plappert D., Ganzenmüller G. C., May M., Beisel S.* Mechanical properties of a unidirectional basalt-fiber/epoxy composite // *J. Compos. Sci.* 2020. V. 4. N 3. ID 101. <https://doi.org/10.3390/jcs4030101>
- [13] *Jamali N., Khosravi H., Rezvani A., Tohidlou E.* Mechanical properties of multiscale graphene oxide/basalt fiber/epoxy composites // *Fibers Polym.* 2019. V 20. P. 138–146. <https://doi.org/10.1007/s12221-019-8794-2>
- [14] *Kim S. H., Heo Y.-J., Park S.-J.* Ozonization of SWCNTs on thermal/mechanical properties of basalt fiber-reinforced composites // *Steel Compos. Struct.* 2019. V 31. N 5. P. 517–527. <https://doi.org/10.12989/scs.2019.31.5.517>
- [15] *Bekeshev A., Mostovoy A., Tastanova L., Kadykova Y., Kalganova S., Lopukhova M.* Reinforcement of epoxy composites with application of finely-ground ochre and electrophysical method of the composition modification // *Polymers.* 2020. V. 12. N 7. ID 1437. <https://doi.org/10.3390/polym12071437>
-