

doi: <https://doi.org/10.15407/knit2018.01.071>

УДК 629.76:620.3

**М. М. Элькади, М. С. Хорольский, А. Ф. Санин**

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Днепро, Украина

## **НАНОТЕХНОЛОГИИ — ОДНО ИЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ СОЗДАНИЯ НОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

---

*Эластомерные материалы, в первую очередь резина, широко используются для производства составных частей и элементов конструкций объектов ракетно-космической и авиационной техники. Один из эффективных способов улучшения технических характеристик резин есть наполнение твердыми, жидкими или газообразными наполнителями, которые, равномерно распределяясь в объеме новосозданной композиции, улучшают их физико-механические и технологические свойства. Действие наполнителей определяется множеством факторов, в том числе формой и размерами частиц наполнителя, количеством наполнителя, его типом и структурой, особенностями взаимодействия частиц наполнителя с каучуком и другими ингредиентами. Использование в качестве наполнителя углеродных нанотрубок — один из методов получения резин с улучшенными техническими характеристиками.*

**Ключевые слова:** ракетно-космическая техника, эластомерные материалы, теплозащитные покрытия, углеродные нанотрубки, технические характеристики.

---

Во время горения заряда твердого топлива в ракетном двигателе (РДТТ) часть тепла от продуктов сгорания передается корпусу двигателя и заряду. Интенсивность этой теплоотдачи определяет тепловое состояние основных элементов конструкции двигателя: стенок корпуса, соплового блока, газодинамических органов управления и других. Для проектирования этих элементов и расчета их тепловой защиты необходимо знать основные законы теплообмена. Это позволит учитывать тепловые потери и их влияние на внутрибаллистические процессы в РДТТ и на значения выходных характеристик двигателя.

В большинстве случаев при работе двигателей стенки перегреваются, поэтому необходима тепловая защита. Чаще всего теплозащитное покрытие (ТЗП) изготавливается на основе эластомерных материалов. Основным ингредиентом ТЗП является каучук, на ос-

нове которого изготавливается резина. Резина — это многокомпонентная система, в которую кроме каучука входят ингредиенты различных групп, основными из которых являются вулканизирующая группа, группа наполнителей, группа пластификаторов, антипиринов и других. Разные наполнители добавляются, как правило, для улучшения физико-механических характеристик резины. Выбор того или иного наполнителя зависит от его свойств (прочность, температура плавления, удельная поверхность и так далее). Технический углерод различных марок П-514 и П-803 (согласно ГОСТ 7885-86) широко используется для производства резины благодаря своим высоким техническим и стоимостным характеристикам, образуя в резине высокопрочные углерод-углеродные связи.

В современной технике, где необходим высокий температурный режим, высокая прочность и другие свойства, используют материалы, наполненные углеродными нанотрубками (УНТ). Впервые УНТ были

---

© М. М. ЭЛЬКАДИ, М. С. ХОРОЛЬСКИЙ, А. Ф. САНИН, 2018

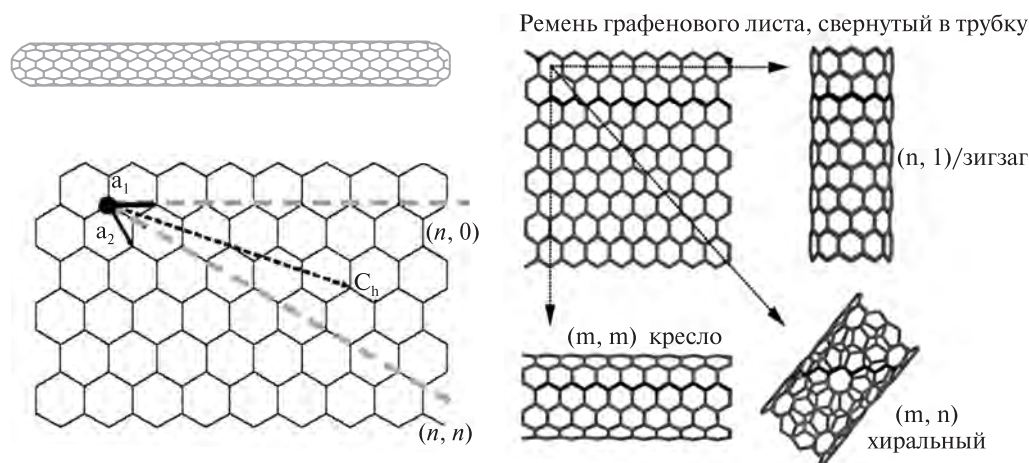


Рис. 1. Схема расположения плоскостей из углеродных нанотрубок

запатентованы в 1991 г. японским ученым Иидзимой. Углеродные нанотрубки играют большую роль в создании электронных приборов и всевозможных датчиков, которые также могут использоваться в космической отрасли, особенно в спутниках [1].

В сфере полимерных композиционных материалов (ПКМ) и металлических композиционных материалов (МКМ) углеродные нанотрубки нашли широкое применение. Их можно использовать для армирования различных структур ПКМ и МКМ для разнообразных целей. Также защитные слои можно получить с помощью армирования поверхностей изделий УНТ [2–4].

Углеродные нанотрубки представляют собой тонкие цилиндрические структуры с полусферическими торцами диаметром от одного до нескольких десятков нанометров, что примерно в 3500 раз меньше диаметра человеческого волоса. Длина нанотрубки составляет до 40 мкм [5]. Согласно данным [2, 3] модуль упругости УНТ при растяжении составляет 500...5000 ГПа, удельная прочность при растяжении — 200...750 ГПа, предельное растяжение в композите — 20...40 %, плотность УНТ близка к 2000 кг/м<sup>3</sup>.

Углеродные нанотрубки обычно состоят из одной или нескольких свернутых в трубку графеновых плоскостей с поверхностями, составленных из правильных шестиугольников с атомами углерода в вершинах (рис. 1).

Вектор свертывания углеродных нанотрубок составляет

$$C_h = na_1 + na_2.$$

В резинах можно применять как одностенные, так и многостенные углеродные нанотрубки, которые яв-

ляются активными наполнителями. Активные наполнители — частицы углеродных нанотрубок или их агрегаты, распределенные в массе, соединяясь с молекулами каучука и другими ингредиентами резиновой смеси, образуют пространственную сетку, пронизывающую всю массу каучука в разных направлениях, превращаясь в непрерывную структуру.

Вулканизаты с активным наполнителем — углеродными нанотрубками — имеют увеличенные прочностные показатели, сопротивление раздиру и истиранию, теплозащитные свойства. Одно из условий получения повышенных технических характеристик резин с углеродными нанотрубками — хорошее диспергирование последних в массе резиновой смеси. При этом должна быть соблюдена оптимальная дозировка, иначе предполагаемый технический эффект получить не удастся.

Следует отметить, что уплотнители подвижных соединений, изготовленные из резин, содержащих углеродные нанотрубки, имеют более высокую работоспособность при высоких температурах.

#### Сравнительные технические характеристики углеродных нанотрубок с другими материалами

Материал	Прочность при растяжении, ГПа	Удельный модуль упругости, ГПа
Углеродные нанотрубки	300...1500	500...2500
Углеродные волокна	3...7	100...400
Высокопрочная сталь	~ 0.4	26

Сравнительные технические характеристики УНТ с другими высокопрочными материалами [2, 3] приведены в таблице.

Один из подходов использования многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ) — добавка к основным компонентам в качестве наполнителя. Углеродные нанотрубки обеспечивают повышенную электропроводность и теплопроводность материала, к которому они добавлены. Многостенные углеродные нанотрубки также представляют возможность значительно улучшить механические свойства материалов (например, прочность при растяжении) [7].

При использовании нанотрубок в качестве наполнителя принимается разное процентное соотношение к основному компоненту в зависимости от свойств и назначения, которые необходимо получить. Стоимость многослойных углеродных нанотрубок значительно ниже, чем одностенных углеродных нанотрубок. Поэтому на первом этапе стоит задача проводить лабораторные исследования на резиновой смеси с МСУНТ в качестве наполнителя, чтобы получить первые необходимые образцы для дальнейших исследований.

Углеродные нанотрубки характеризуются тем, что они очень легкие и обладают низкой плотностью ( $2000 \text{ кг/м}^3$ ), благодаря чему они могут быть эффективно применены в ультралегких композиционных материалах в сочетании с углеродными волокнами, плотность которых в среднем составляет  $1800 \text{ кг/м}^3$  [6].

Частицы УНТ соединены силами Ван-дер-Ваальса, и это улучшает механические свойства резиновой смеси. Сила Ван-дер-Ваальса — это сила притяжения между соседними молекулами. По мере увеличения расстояния между УНТ сила притяжения становится слабой, и взаимодействие между УНТ становится маловероятным. Наоборот, когда УНТ близки друг к другу и в широком контакте, взаимодействие с УНТ, скорее всего, произойдет, и следовательно, свойства резины улучшатся.

Изделия на основе эластомерных материалов широко используются практически во всех видах техники, но нет универсального материала, из которого можно было бы производить изделия для любых условий эксплуатации. Поэтому постоянно ведутся работы в поисках новых способов получения материалов с улучшенными техническими характеристиками, благодаря которым в дальнейшем станет возможным создание дешевых многоразовых ракет-носителей [3].

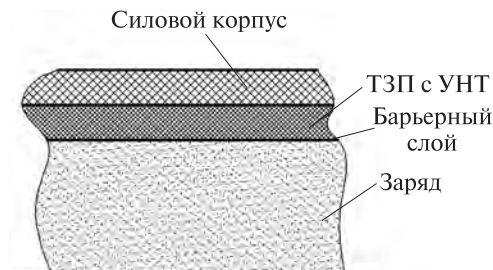


Рис. 2. Схема расположения теплозащитных покрытий с углеродными нанотрубками в ракетных двигателях на твердом топливе

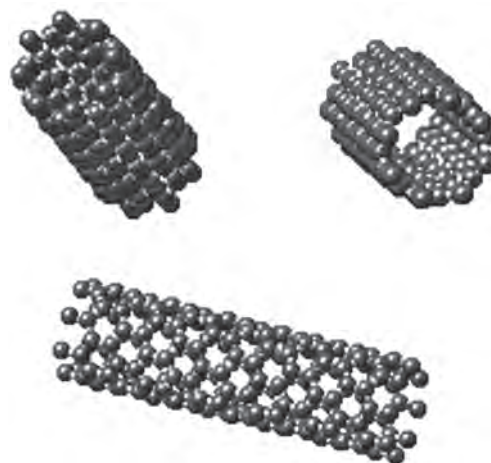


Рис. 3. Одностенные углеродные нанотрубки в разных ориентациях (авторское право Винсент Креспи, используется с разрешением)

Не являются исключением и эластомерные материалы, изделия из которых обеспечивают работоспособность многих узлов и агрегатов объектов ракетно-космической техники и их составных частей в экстремальных условиях эксплуатации. Особенно это касается теплозащитных материалов ракетных двигателей на твердом топливе, которые должны выдерживать высокие температуры (рис. 2).

В настоящее время в качестве материалов внутренней теплозащиты корпусов РДТТ используются специальные резины на основе различных каучуков, содержащие наполнители разной активности. Вместе с тем их теплозащитные свойства необходимо улучшать.

Одним из перспективных направлений повышения защитных свойств композиционных материалов на основе резины является применение в качестве наполнителей углеродных нанотрубок, представляющих собой протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких нанометров и длиной до

нескольких сотен нанометров. Именно такая структура наполнителя позволяет создать более эффективное композиционное теплозащитное покрытие на основе резины. В 2006 г. углеродные нанотрубки были обнаружены в дамасской стали [1].

Углеродные нанотрубки классифицируются как семейство фуллеренов, т. е. бакминстерфуллерен, который является формой углерода. Другие формы углерода включают алмаз, графит, лонсдейлит и аморфный углерод. УНТ имеют цилиндрические структуры, типичные примеры показаны на рис. 3 [4].

Для аэрокосмической промышленности возможно получение выгоды при использовании нанотехнологий при создании новых материалов для транспортных средств, двигательных систем, узлов агрегатов для теплового управления, сохранении энергии, электронных и вычислительных систем, датчиковых устройств [3]. Например, известно, что введение УНТ значительно изменяет свойства исходного материала. Добавка около 10 % УНТ в пропилен приводит к увеличению его прочности на разрыв вдвое, а добавка 5 % в алюминий удваивает его прочность [1]. УНТ предполагают создание нанопроводов, которые будут иметь значительно более высокую проводимость при комнатной температуре и меньший вес, чем медь или любые ее альтернативы (например, алюминий) [4].

Возможно создание композиционного материала, армированного нанотрубками (около 20 %), который при давлении около 10 ГПа будет испытывать примерно 1 % деформации. Создание такого композиционного материала будет включать диспергирование нанотрубок в связующие, которые будут молекулярными по своей природе, возможно, монослоями с толщиной от сотен нанометров до микрометров. Макеты и изготовление должны быть нетрадиционными и пока не определены. Изготовление деталей сложных форм не должно создавать серьезных технических проблем.

Многочисленные усилия в разработке нановолокон продолжаются, но процесс изготовления очень ограничен и находится в зачаточном состоянии. Гленн приступил к исследованию композиционных материалов с высокой прочностью и низкой стоимостью, но необходимо провести дополнительную работу для разработки технологии производства материалов из углеродного волокна и УНТ. Необходимо производить небольшие партии волокон со стабильными свойствами и продолжать исследования их воздействия на

окружающую среду. Кроме того, необходимо создать необходимую материальную систему до уровня производства. Эта работа должна продолжаться в течение нескольких десятилетий, чтобы получить КМ с более высокими техническими характеристиками. Это обеспечило бы, чтобы через 20–30 лет новые продукты, использующие нановолокна, были доступны для промышленности [4].

Углеродные нанотрубки можно использовать не только в виде покрытия. Они играют ключевую роль в защите электрожгутов (работающих при температурах выше 240 °С), создании «Bearingsless Motor Hub», которыми «Eurocopter» оборудует свои вертолеты для снижения веса конструкции [4].

## ВЫВОДЫ

1. Углеродные нанотрубки имеют большой потенциал в ракетной технике в рабочих зонах, где температура выше 2500 °С, принимая во внимание увеличение степени черноты и коксовых остатков.
2. Вулканизаты с углеродными нанотрубками как активным наполнителем имеют улучшенные теплозащитные свойства, а также упруго-прочностные показатели, сопротивление раздиру и истиранию.
3. Следует также учесть, что объем теплозащитного покрытия в РДТТ достаточно большой, и тот факт, что плотность углеродных нанотрубок не превышает 2000 кг/м<sup>3</sup>, делает их перспективными для применения в качестве активного наполнителя теплозащитного эластомерного материала и снижения массы конструкции РДТТ в целом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Куцова В. З., Котова Т. В. Углеродные нанотрубки: Учеб. пособ. — Днепр: НметАУ, 2014. — С. 6–11.
2. Мищенко С. В., Ткачев А. Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение // Машиностроение. — 2008. — 320. — С. 17–18.
3. Charles E. H., Mark J. S., Hugh R. G. A survey of emerging materials for revolutionary aerospace vehicle structures and propulsion systems. — Washington: National Aeronautics and Space Administration, 2002. — P. 4–6.
4. Dever P. D., Duffy K. P., Provenza A. J., et al. Assessment of technologies for noncryogenic hybrid electric propulsion. — Washington: National Aeronautics and Space Administration, 2015. — P. 13–15.
5. Gullapalli S., Wong M. S. Nanotechnology: A Guide to Nano-Objects // Chem. Eng. Progr. — 2011. — 107, N 5. — P. 28–32.

6. Hungo C., Yeonsu J., Youngjin J., et al. Fabrication and applications of carbon nanotube fibers // Carbon Lett. — 2012. — 4. — P. 191—194.
7. Larson D. L., Boyer E., Wachs T., et al. Mechanical and combustion performance of multi-walled carbon nanotubes as an additive to paraffin-based solid fuels for hybrid rockets. — Pennsylvania State University, 2008. — Thesis 1—2.

Стаття надійшла до редакції 21.09.17

## REFERENCES

1. Kutsova V. Z., Kutova T. V. Uglerodnye nanotrubki: Uchebnoe posobie, 6—11 (NmetAU, Dnepr, 2014) [in Ukrainian].
2. Mishenko S. V., Tkachov A. G. Carbon nanomaterials. Production, properties, application. *Mechanical Engineering*, 320, 17—18 (2008) [in Russian].
3. Charles E. H., Mark J. S., Hugh R. G. A survey of emerging materials for revolutionary aerospace vehicle structures and propulsion systems, 4—6 (National Aeronautics and Space Administration, Washington, 2002) [in English].
4. Dever P. D., Duffy K. P., Provenza A. J., et al. Assessment of technologies for noncryogenic hybrid electric propulsion, 13—15 (National Aeronautics and Space Administration. Article, Washington, 2015) [in English].
5. Gullapalli S., Wong M. S. Nanotechnology: A Guide to Nano-Objects. *Chemical Engineering Progress*, 107 (5), 28—32 (2011) [in English].
6. Hungo C., Yeonsu J., Youngjin J., et al. Fabrication and applications of carbon nanotube fibers. *Carbon Letters*, N 4, 191—194 (2012) [in English].
7. Larson D. L., Boyer E., Wachs T., et al. Mechanical and combustion performance of multi-walled carbon nanotubes as an additive to paraffin-based solid fuels for hybrid rockets. *Thesis*, 1—2 (Pennsylvania State University, 2008) [in English].

Received 21.09.17

М. М. Елькаді, М. С. Хорольський, А. Ф. Санін

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, Україна

## НАНОТЕХНОЛОГІЇ — ОДИН ІЗ ПЕРСПЕКТИВНИХ НАПРЯМКІВ СТВОРЕННЯ НОВИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ ЕЛАСТОМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

Еластомерні матеріали, насамперед гума, широко використовуються для виробництва складових частин і еле-

ментів конструкцій об'єктів ракетно-космічної та авіаційної техніки. Один з ефективних способів поліпшення технічних характеристик гуми є наповнення твердими, рідкими або газоподібними наповнювачами, які, рівномірно розподіляючись в обсязі новоствореної композиції, покращують її фізико-механічні та технологічні властивості. Дія наповнювачів визначається багатьма чинниками, зокрема формою і розмірами частинок наповнювача, кількістю наповнювача, його типом і структурою, особливостями взаємодії частинок наповнювача з каучуком та іншими інгредієнтами гумової суміші. Використання як наповнювач вуглецевих нанотрубок — один із методів отримання гум з поліпшеними технічними характеристиками.

**Ключові слова:** ракетно-космічна техніка, еластомерні матеріали, теплозахисні покриття, вуглецеві нанотрубки, технічні характеристики.

М. М. Elkady,  
М. С. Khorolskiy, A. F. Sanin

Oles Honchar Dnipro National University,  
Dnipro, Ukraine

## NANOTECHNOLOGIES — ONE OF THE FUTURE DIRECTIONS OF THE COMPOSING OF NEW ELASTOMERIC STRUCTURAL MATERIALS

Elastomeric materials are widely used for the production of components and structural elements of rocket, spacecraft, and aviation equipment. Rubber is the most common of the elastomeric materials used for this purpose. One of the most effective ways to improve the technical properties of rubbers is to fill with solid, liquid or gaseous fillers. The last ones evenly distributed in the volume of the newly created composition improve its physical and mechanical properties. The action of fillers is determined by a variety of factors, including a shape and size of the filler particles, the amount of filler, its type and structure, the characteristics of the interaction of the filler particles with rubber and other ingredients. We discuss the use of carbon nanotubes as filler, which is one of the methods for obtaining rubbers with improved technical properties.

**Keywords:** rocket and space technology, elastomeric materials, heat-resistant coatings, carbon nanotubes, technical properties.