

<https://doi.org/10.15407/knit2020.05.015>
УДК 620.196.9

Т. А. МАНЬКО¹, проф. кафедри технології виробництва, д-р техн. наук
E-mail: tamaramanko1607@gmail.com

І. О. ГУСАРОВА², нач. відділу фізичних методів контролю матеріалів і конструкцій

О. М. ПОТАПОВ², нач. комплексу нових матеріалів і перспективних технологій, канд. техн. наук,

акад. Міжнарод. Акад. астронавтики, акад. Акад. технол. наук, лауреат Державної премії в галузі науки і техніки

Є. В. СОЛОДКИЙ³, старш. наук. співроб. кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії,
канд. техн. наук

¹ Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

Проспект Гагаріна 72, Дніпро, Україна, 49010

² Державне підприємство «Конструкторське бюро «Південне» ім. М. К. Янгеля

вул. Криворізька 3, Дніпро, Україна, 49008

³ Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Проспект Перемоги 37, Київ, Україна, 03056

ВПЛИВ НАНОМОДИФІКАТОРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕКОМПОЗИТІВ

Властивості вуглекомполитів залежать від взаємодії на межі фаз «наповнювач — матриця». Одним із найбільш ефективних способів підвищення міжфазової адгезії є введення модифікувальних нанодомішок до складу матриці. За рахунок армування матриці можна підвищити механічні властивості вуглекомполиту. Проведено аналіз різних наномодифікаторів сімейства нановуглеців, що містить фулерени, нанотрубки, графени, наноалмази. Унікальні характеристики у поєднанні з помірною собівартістю та комерційною доступністю вигідно відрізняють наноалмази від інших наночастинок. У роботі показано доцільність модифікування епоксидного сполучного HUNTSMAN наноалмазами, що мають малий та однорідний розмір, сферичну форму частинок, а також доступну зовнішню поверхню. Описано технологію введення наноалмазів у епоксидне сполучне та виготовлення на його основі вуглекомполитів. Наноалмази вводилися в легколеткий розчинник тетрагідрофуран під впливом ультразвуку для забезпечення хорошого диспергувального середовища. Для визначення оптимального вмісту наномодифікаторів, що дозволяють підвищити міжфазну адгезію, досліджувалось багатокомпонентне епоксидне сполучне HUNTSMAN на основі смоли Araldite LY556, отверджувача Aradur 917 і прискорювача Accelerator DY 070 з вмістом наноалмазів 0.26; 0.52; 2.6; 5.2 і 10.4 мас. %. Встановлено, що введення наноалмазів у кількості 2.6 мас. % дозволяє збільшити твердість матеріалів до 50 %. Результати досліджень показали, що під час введення в епоксидне сполучне мінімальної кількості 0.26 мас. % наномодифікаторів спостерігається максимальне підвищення міцнісних характеристик наномодифікованих вуглекомполитів до 18 %. Роботи виконано у рамках угоди про надання гранту програми «Горизонт 2020».

Ключові слова: вуглекомполити, наноалмази, епоксидна смола, міцність, мікроструктура.

В аерокосмічній і авіаційній промисловості найбільш перспективними є вуглекомполити, що мають цінний комплекс фізико-механічних, теплофізичних і електротехнічних властивостей при невеликій щільності. Однак при широкому

використанні резерви підвищення міцнісних характеристик ще далеко не вичерпано. Для їхнього збільшення та забезпечення міжфазної адгезії застосовують різні технологічні методи, зокрема введення наномодифікаторів у сполучне [3, 5, 6].

Цитування: Манько Т. А., Гусарова І. О., Потапов О. М., Солодкий Є. В. Вплив наномодифікаторів на властивості вуглекомполитів. *Космічна наука і технологія*. 2020. **26**, № 5 (126). С. 15—21. <https://doi.org/10.15407/knit2020.05.015>

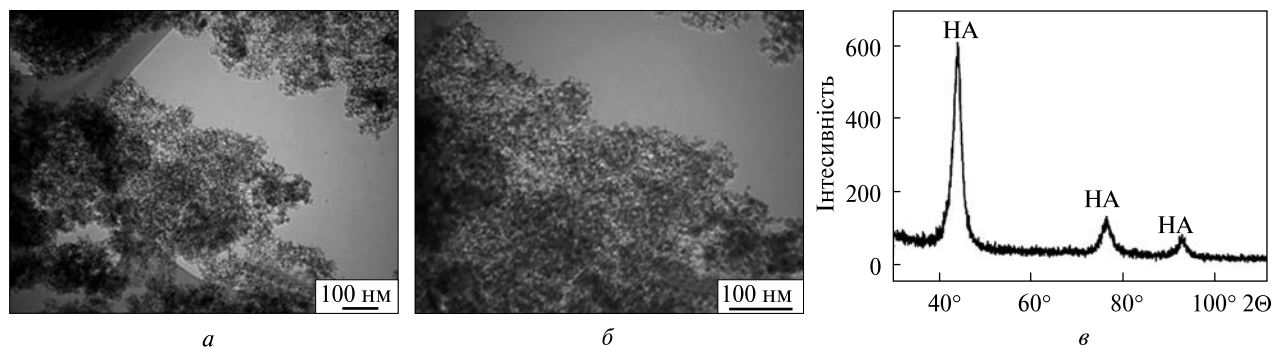


Рис. 1. Результати аналізу порошку наноалмазів: на просвічувальному електронному мікроскопі: а — $\times 100000$, б — $\times 250000$, в — дифрактограма

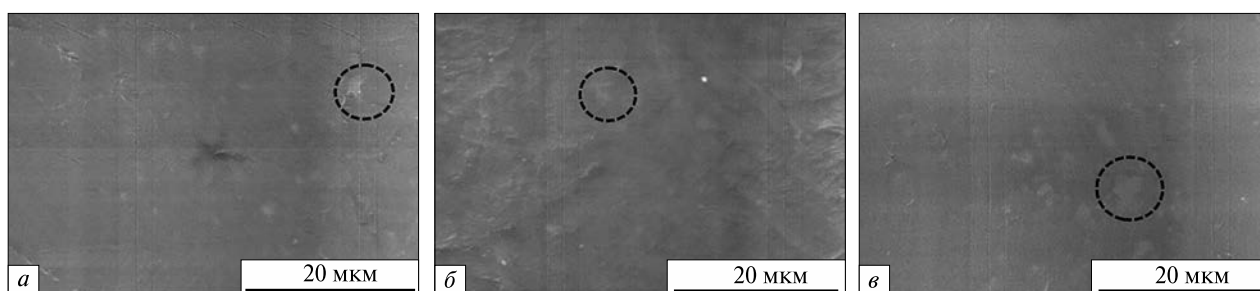


Рис. 2. Мікроструктура отриманих полімерів з різним вмістом наноалмазів: а, б, в — 5, 10 і 20 мас. %

Таблиця 1. Значення твердості HV сполучного HUNTSMAN, модифікованого наноалмазами

Зразок	Вміст НА, мас. %		HV	
	в епоксидній смолі	у сполучному HUNTSMAN	експеримент	теорія
1	0	0	16 ± 1.5	(за правилом сумішей)
2	5	2.6	24 ± 3 (50 %)	18.1
3	10	5.2	29 ± 3 (81 %)	20.6
4	20	10.4	34 ± 4 (112 %)	25.6

Досліджено вплив нанодомішок на міцнісні властивості вуглекомполімерів на основі вуглецевого волокна та сполучного HUNTSMAN, що містить епоксидну смолу, отверджувач і прискорювач. Для підвищення якості сполучного було досліджено вуглецевмісні наночастинки, такі як вуглецеві нанотрубки з діаметром 25 нм і завдовжки 20 мкм, графен з діаметром 15 мкм і завтовшки 8 нм і наноалмази діаметром 5 нм [1, 4, 7]. Встановлено, що подовжений наноалмаз, такий як нанотрубка, навіть при невеликій його кількості збільшує в'язкість полімерів, що

становить серйозну проблему для виробництва [2]. Крім того, циліндричні та пластинчасті наноалмази мають більш сприятливу геометрію для міжчастинкової взаємодії Ван-дер-Ваальса, що призводить до їхнього сполучення.

Наноалмази найбільше впливають на властивості полімерів завдяки їхній сферичній формі та малому розміру частинок. Зважаючи на перевагу наноалмазів, доступну зовнішню поверхню для модифікування сполучного, було використано наноалмази з розмірами частинок не більше 10 нм.

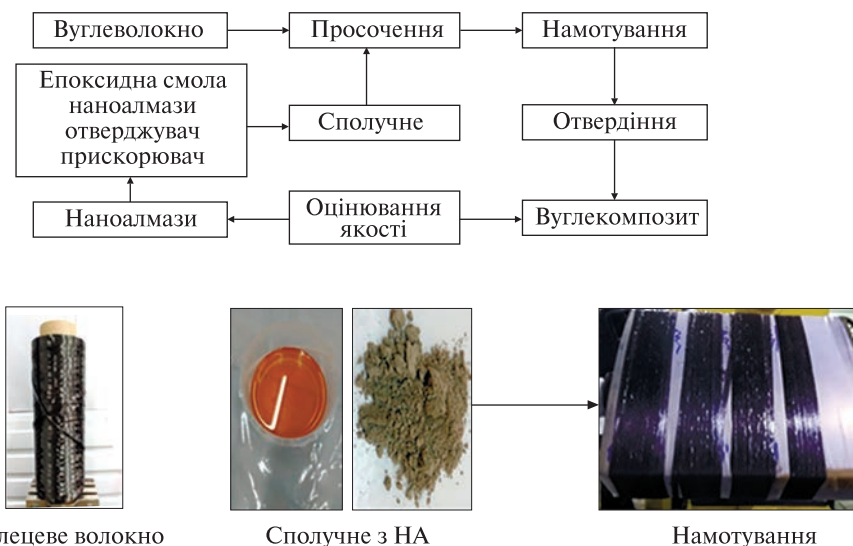


Рис. 3. Технологія виготовлення вуглекомполімеру, модифікованого наноалмазами

Становить інтерес процес дослідження наноалмазів. Наноалмази вводили в легколеткий розчинник тетрагідрофуран під впливом ультразвуку, забезпечуючи хороше диспергувальне середовище. Відповідність частинок потрібним параметрам оцінювали за допомогою електронно-мікроскопічного аналізу. Підтверджено відповідність частинок заданому розміру 10 нм. Фазовий склад порошку наноалмазу визначали на дифрактометрі «Rigaku Ultima-IV» за допомогою $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання (рис. 1).

Аналіз дифрактограм показав, що всі рефлекси відповідають технічному алмазу, інших фаз не ідентифіковано. Велика ширина піків відповідає нанодисперсності порошку.

Введення наноалмазних частинок у вуглекомполімери пов'язане з відносно великою в'язкістю епоксидної смоли, тому виникають труднощі такого введення. Для зменшення в'язкості використовують легколеткий розчинник тетрагідрофуран. На основі аналізу результатів вимірювання в'язкості системи «епоксидна смола — тетрагідрофуран» встановлено його вміст.

Розроблено технологію та режими змішування епоксидної смоли з розчинником, в якому вміст наноалмазів становив 5, 10 і 20 мас. %.

Запропоновано модифікацію багатоконпонентного сполучного HUNTSMAN на основі

смоли Araldite LY556 з додаванням отверджувача Aradur 917 і прискорювача Accelerator DY 070.

В отверділих заготовках модифікованого сполучного HUNTSMAN кількість наноалмазів становила 2.6; 5.2 і 10.4 мас. %.

Дослідження мікроструктури модифікованих полімерів показало, що в основному обсязі цифрове зображення матриці має рівномірний сірий колір, що свідчить про однорідний розподіл наноалмазів в епоксидному сполучному. Спостерігаються лише незначні вкраплення частинок, причому їхній розмір дещо збільшується з підвищенням концентрації введених наноалмазів (рис. 2).

У результаті оцінювання залежності міцнісних характеристик сполучного встановлено, що введення наноалмазів у кількості 2.6 мас. % дозволяє збільшити твердість матеріалів до 50 % (табл. 1). Це може бути пов'язано зі збільшенням адгезії на площі контакту наночастинок з матрицею.

Розроблення технології виготовлення вуглекомполімеру, модифікованого наноалмазами, передбачає введення їх в епоксидну смолу, а потім цієї композиції — у сполучне HUNTSMAN. Далі відбувається просочення вуглеволокна, намотування препрега, отвердіння та контроль якості вуглекомполімеру (рис. 3).

Для визначення впливу модифікованого наноалмазами сполучного HUNTSMAN на ме-

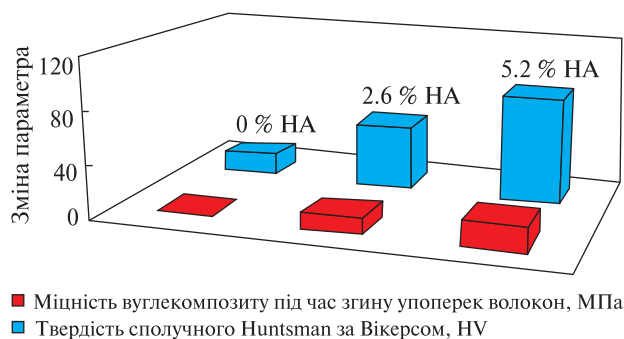


Рис. 4. Залежність характеристик сполучного та вуглекомпозиту від вмісту наноалмазів

ханічні характеристики матеріалу, отриманого методом намотування, було досліджено модифіковані вуглекомпозити. Оцінено міцність під час згину та зсуву (табл. 2).

На основі аналізу отриманих результатів встановлено, що під час введення у сполучне наноалмазів у кількості 2.6 і 5.2 мас. % міцність під час згину вуглекомпозиту упоперек волокон збільшується до 12 %. При збільшенні кількості наноалмазів до 10.4 мас. % зміни міцності матеріалу не спостерігалось. Ці дані корелюють з результатами вимірювання твердості при концентрації наноалмазів у сполучному, що не перевищує 5.2 мас. %.

Міцність матеріалу під час зсуву та згину уздовж волокон залишається однаковою як для вихідних, так і для модифікованих вуглекомпозитів, що може свідчити про обмежену змочувальність на межі фаз.

У роботі подано порівняльні характеристики сполучного та вуглекомпозиту, модифікованих наноалмазами (рис. 4).

Досліджено мікроструктуру зразків модифікованого вуглекомпозиту. Результати аналізу фрагментів матеріалу після руйнування показали більш рівномірний розподіл наночастинок при концентраціях наноалмазів до 5.2 мас. % (рис. 5).

Слід зазначити, що у зразках вуглекомпозиту, як контрольних, так і модифікованих наноалмазами, спостерігається невелика пористість, що викликає необхідність зменшити в'язкість сполучного (рис. 6). Для цього підвищили температуру сполучного до 50 °С під час намотування препрега та зменшили вміст наноалмазів у матриці до 0.26 і 0.52 мас. %.

Досліджено механічні характеристики вуглекомпозиту (табл. 3).

Результати досліджень показали, що внаслідок введення у смоли мінімальної кількості НА, що становить 0.5 мас. % (0.26 мас. % у сполуч-

Таблиця 2. Механічні характеристики вуглекомпозиту

Вміст НА в епоксидній смолі, мас. %	Вміст НА у сполучному HUNTSMAN, мас. %	Міцність під час зсуву, МПа	Міцність під час згину, МПа		$\Delta\sigma_{zc}, \%$	$\Delta\sigma_{zгуз}, \%$	$\Delta\sigma_{згуп}, \%$
			уздовж	упоперек			
0	0	57.25	750.82	48.05	—	—	—
5	2.6	57.31	775.45	53.69	0.09	3.28	11.74
10	5.2	56.05	743.10	53.82	-2.10	-1.03	12.01
20	10.4	56.59	756.19	47.97	-1.16	0.72	-0.17

Таблиця 3. Механічні характеристики вуглекомпозиту

Вміст НА в епоксидній смолі, мас. %	Вміст НА в сполучному HUNTSMAN, мас. %	Міцність під час зсуву, МПа	Міцність під час згину, МПа		$\Delta\sigma_{zc}, \%$	$\Delta\sigma_{zгуз}, \%$	$\Delta\sigma_{згуп}, \%$
			уздовж	упоперек			
0	0	63.41	961.32	73.44	—	—	—
0.5	0.26	64.43	1005.81	86.67	2	4	18
1	0.52	63.83	982.43	77.12	1	2	4

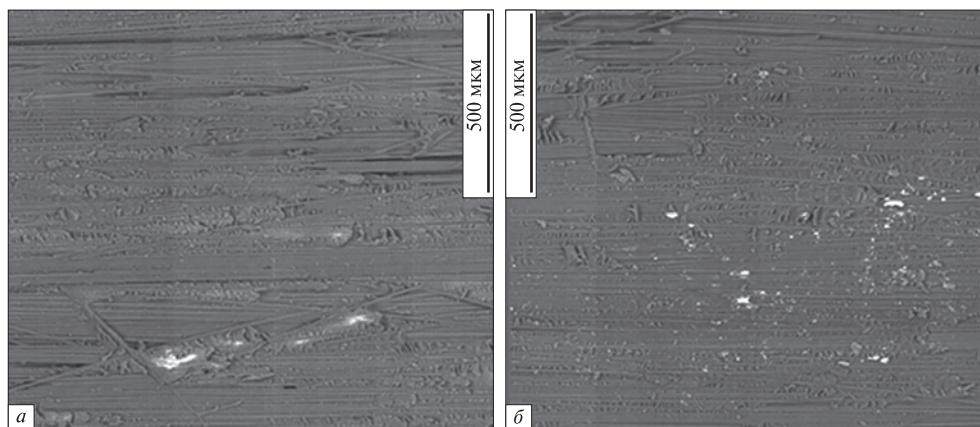


Рис. 5. Мікроструктура фрагментів вуглекомполімеру з різним вмістом наноалмазів: *a* — 2.6 % НА у сполучному, *б* — 5.2 % НА у сполучному

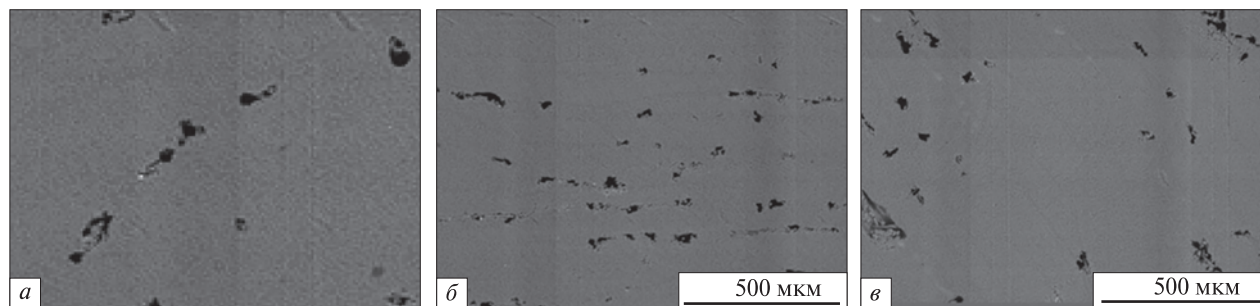


Рис. 6. Мікроструктура поверхні зразків вуглекомполімеру у сполучному: *a* — 0 % НА, *б* — 2.6 % НА, *в* — 5.2 % НА

ному), спостерігається максимальне збільшення міцності під час згину упоперек волокон до 18 %. Міцність односпрямованого вуглекомполімеру уздовж волокон після зсуву та згину практично не змінилася під час введення у сполучне НА у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій.

Мікроструктурні дослідження (рис. 7) вуглекомполімеру після введення 0.26 мас. % НА у сполучне підтверджують результати фізико-механічних характеристик. Структура має рівномірний сірий колір; пористості немає.

ВИСНОВКИ

Досліджено вплив наномодифікаторів (нанотрубки, графен, наноалмази) на міцнісні властивості вуглекомполімерів.

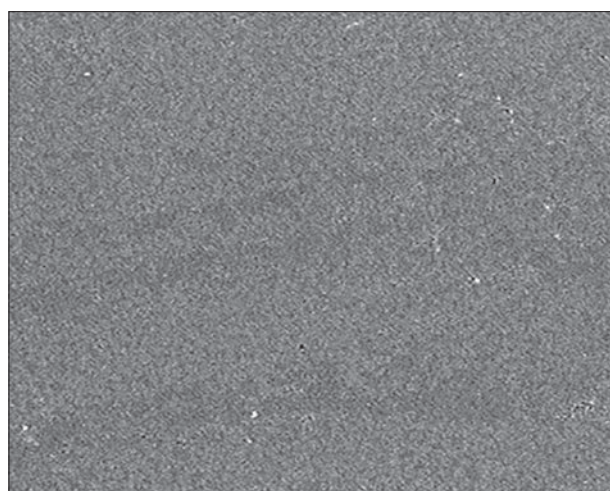


Рис. 7. Мікроструктура поверхні вуглекомполімеру з вмістом НА 0.26 мас. %

Показано доцільність модифікування сполучного наноалмазами, що мають малий та однорідний розмір, сферичну форму частинок, а також доступну зовнішню поверхню.

Розроблено методи введення наноалмазів у сполучне, що забезпечують їхній рівномірний розподіл. Для цього наноалмази диспергували у розчині тетрагідрофурану, а потім вводили у сполучне. Введення наноалмазів у сполучне у кіль-

кості 2.6 мас. % дозволило збільшити твердість сполучного до 50 %.

Показано, що підвищення міцності під час згину до 18 % вуглекомпозиту досягається при вмісті у сполучному наноалмазів до 0.26 мас. %.

Роботи виконано у рамках угоди № 685844 про надання гранту програми «Горизонт 2020» (H2020 NMP-22-2015).

ЛІТЕРАТУРА

1. Alishahi E., Shadlou S., Doagou-R S., Ayatollahi M. R. Effects of carbon nanoreinforcements of different shapes on the mechanical properties of epoxy based nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* 2013. **298** (6). P. 670—678.
2. Allaoui A., Bounia N. E. Rheological and electrical transitions in carbon nanotube/epoxy suspensions. *Curr. Nanosci.* 2010. **6** (2). P. 153—162.
3. Georgiou P., Walton J., Simitzis J. Surface modification of pyrolyzed carbon fibres by cyclic voltammetry and their characterization with XPS and dye adsorption. *Electrochimica Acta.* 2010. **55**. P. 1207—1216.
4. Gogotsi Y., Presser V. *Carbon Nanomaterials*. 2nd ed. CRC Press, 2013. 514 p.
5. Jones C. Effects of electrochemical and plasma treatments on carbon fibers surfaces. *Surface and Interface Analysis*. 1993. **20**. P. 357—367.
6. Shkolnik S., Hocker H., Electrocoating of carbon fibers with polymers. 2. Electrocopolymerization of Monofunctional Monomers. *Polymer*. 1992. **33**(8). P. 1669—1675.
7. Winey K. I., Vaia R. A. Polymer nanocomposites. *MRS Bull.* 2007. **32** (4). P. 314—319.

Стаття надійшла до редакції 05.07.2019

REFERENCES

1. Alishahi E., Shadlou S., Doagou-R. S., Ayatollahi M. R. (2013). Effects of carbon nanoreinforcements of different shapes on the mechanical properties of epoxy based nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.*, **298** (6), 670—678.
2. Allaoui A., Bounia N. E. (2010). Rheological and electrical transitions in carbon nanotube/epoxy suspensions. *Curr. Nanosci.*, **6** (2), 153—162.
3. Georgiou P., Walton J., Simitzis J. (2010). Surface modification of pyrolyzed carbon fibres by cyclic voltammetry and their characterization with XPS and dye adsorption. *Electrochimica Acta*, **55**, 1207—1216.
4. Gogotsi Y., Presser V. (2013). *Carbon Nanomaterials*. CRC Press.
5. Jones C. (1993). Effects of electrochemical and plasma treatments on carbon fibers surfaces. *Surface and Interface Analysis*, **20**, 357—367.
6. Shkolnik S., Hocker H. (1992). Electrocoating of carbon fibers with polymers. 2. Electrocopolymerization of monofunctional monomers. *Polymer*, **33**(8), 1669—1675.
7. Winey K. I., Vaia R. A. (2007). Polymer nanocomposites. *MRS Bull.*, **32** (4), 314—319.

Received 05.07.2019

*T. Manko*¹, Dr. Sci., Prof. of the Department of Production Technology of the Faculty of Physics and Technology
*I. Husarova*², Dr. in Tech. Sci., Head of the Department of Physical Methods of Materials and Structures Control
E-mail: olgaromenskaja@gmail.com

*O. Potapov*², Dr. in Tech. Sci., Head of the Department of New Materials and Advanced Technologies, Acad. of the International Academy of Astronautics, Acad. of the Academy of Technical Sciences, Laureate of the State Awards in Science and Technology of Ukraine

*Ye. Solodkii*³, Dr. in Tech. Sci., Senior Researcher of the Department of High-Temperature Materials and Powder Metallurgy

¹ Oles Honchar Dnipro National University
72 Gagarina Ave, Dnipro, 49010 Ukraine

² Yuzhnoye State Design Office

³ Krivorizka Str., Dnipro, 49008 Ukraine

³ National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
Peremohy Ave, 37, Kyiv, 03056 Ukraine

INFLUENCE OF NANOMODIFIERS ON THE PROPERTIES OF CARBON COMPOSITES

The properties of carbon composites depend on the interaction at the “filler-matrix” phase boundary. One of the most effective ways to increase interphase adhesion is the introduction of modifying nanoadditives into the matrix. By reinforcing the matrix, the mechanical properties of the carbon composite can be improved. We conducted the analysis of various nanomodifiers of the nanocarbon family, which includes fullerenes, nanotubes, graphenes, and nanodiamonds. Unique characteristics combined with moderate cost price and commercial availability distinguish well nanodiamonds from other nanoparticles. The paper demonstrates the feasibility of modifying the HUNTSMAN epoxy binder with nanodiamonds having a small and uniform size, a spherical particle shape, and an accessible outer surface. We present the technology of introducing nanodiamonds into an epoxy binder and manufacturing of carbon composites on its basis. Nanodiamonds were introduced into the light-flow solvent tetrahydrofuran under the influence of ultrasound providing a good dispersing medium. To determine the optimal content of nanomodifiers, allowing to increase interfacial adhesion, a multi-component epoxy binder HUNTSMAN based on Araldite LY556 resin, Aradur 917 hardener, and Accelerator DY 070 accelerator was investigated with nanodiamonds content of 0.26, 0.52, 2.6, 5.2, and 10.4 wt. %. We found that the introduction of nanodiamonds in an amount of 2.6 wt. % allows us to increase the hardness of materials up to 50 %. We show that introducing a minimum amount of nanomodifiers, containing up to 0.26 wt. %, into the epoxy binder gives a maximum increase in the strength characteristics of nanomodified carbon composites up to 18 %. The work was carried out under the Horizon-2020 grant agreement.

Keywords: carbon composite, nano-diamonds, epoxy resin, strength, microstructure.