УДК 678.4.04

К. В. Вишневский, аспирант (БГТУ);
Ж. С. Шашок, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ДОБАВКИ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Исследовано влияние углеродного наноматериала (УНМ), полученного в плазме высоковольтного разряда, на свойства эластомерных композиций. Проведены испытания по определению условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, износостойкости, усталостной выносливости и стойкости к тепловому старению и набуханию в агрессивных средах высоконаполненных резин на основе каучуков общего и специального назначения. Методом равновесного набухания определены параметры вулканизационной сетки исследуемых образцов. Показано, что введение УНМ позволяет существенно повысить эксплуатационные характеристики резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

The effect of carbon nanomaterial (CNM) obtained in high-voltage discharge plasma on the properties of elastomeric compounds is investigated. The tests to determine the tensile strength, stretching strain, abrasive resistance, hardness, fatigue endurance and resistance to heat ageing and swelling in aggressive medium of highly filled rubbers based on rubbers of general and special purpose is conducted. By equilibrium swelling method the parameters of vulcanization network of the samples is defined. It is shown that introduction CNM permits to increase performance characteristics of elastomers based on butadiene-acrylonitrile rubber.

Введение. В настоящее время в целях создания высокоэффективных композиционных материалов интенсивно разрабатывается направление по получению, изучению свойств и применению разнообразных высокодисперсных материалов.

Под наноматериалами понимают частицы размером 1–100 нм. Высокая реакционная способность подобных материалов обусловлена большой удельной поверхностью. При малых размерах частиц существенный вклад в их физико-химические свойства вносят поверхностные атомы, количество которых в этих условиях значительно увеличивается.

Методы получения наноматериалов заключаются в реализации переходов «газ – жидкость – твердое», «жидкость – твердое» или «газ – твердое» в сильно неравновесных условиях. Это в конечном итоге приводит к тому, что материалы, состоящие из высокодисперсных частиц, характеризуются сочетанием необычных свойств и существенно отличаются от свойств тех же материалов в массивном состоянии [1–5].

Наиболее активно развиваются несколько направлений в области исследования новых видов материалов на основе углерода и их применения при разработке новых композиционных материалов. Наибольший интерес вызывают такие его морфологические состояния, как алмазные пленки, осаждаемые из газовой фазы, ультрадисперсные частицы, а также нанотрубки и фуллерены.

Целью данной работы являлось определение влияния углеродных наноматериалов (УНМ) на технические свойства наполненных резин на основе каучуков общего и специального назначения.

Основная часть. Исследовались наполненные резины, рецептуры которых построены на основе как каучуков общего назначения (синтетические изопреновый каучук СКИ-3, маслонаполненный бутадиен-стирольный каучук СК(М)С-30 АРКМ-15, стереорегулярный бутадиеновый СКД), так и каучуков специального назначения (бутадиен-нитрильный каучук, отличающихся содержанием связанного акрилонитрила). Углеродные наноматериалы вводились в рецептуры резиновых смесей в дозировках от 0,05 до 0,20 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В качестве объектов сравнения использовались образцы, не содержащие нанодобавку. Шифры исследуемых резин представлены в табл. 1.

Исходный наноматериал был получен в плазме высоковольтного разряда, после комплексной обработки кислотами и отжигом углеродный наноматериал с помощью ультразвука был разделен на фракции. В качестве добавки использовалась фракция, состоящая в основном из углеродных нанотрубок с небольшими примесями волокон и частиц графита. Углеродный наноматериал был синтезирован в экспериментальной установке, созданной на базе лаборатории физики и химии горения Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, сотрудниками лаборатории также было проведено разделение УНМ на фракции.

Таблица 1

Шифры исследуемых резин

Шифр смеси	Дозировка УНМ, мас. ч.	Применяемые каучуки	Содержание каучука, мас. ч.	Наименование наполнителя	Содержание наполнителя мас. ч.
А1	0	СКИ-3 СКД СК(М)С-30 АРКМ-15	50 30 20	Технический углерод N-650	65
А2	0,05				
А3	0,1				
А4	0,15				
А5	0,2				
Б1	0	СКИ-3 СК(М)С-30 АРКМ-15	73 27	Технический углерод N-330	53
Б2	0,05				
Б3	0,1				
Б4	0,15				
Б5	0,2				
В1	0	СКИ-3 СКД	75 25	Технический углерод П-803 П-234 Мел	15 15 10
В2	0,05				
В3	0,1				
В4	0,15				
В5	0,2				
Г1	0	БНКС-18А	100	Технический углерод П-803	129
Г2	0,05				
Г3	0,1				
Г4	0,15				
Г5	0,2				
Д1	0	БНКС-28АМ	100	Технический углерод П-803 П-234	95 30
Д2	0,05				
Д3	0,1				
Д4	0,15				
Д5	0,2				
Е1	0	БНКС-40АМ	100	Технический углерод П-803	100
Е2	0,05				
Е3	0,1				
Е4	0,15				
Е5	0,2				

Физико-механические характеристики – условную прочность при растяжении σ_p и относительное удлинение при разрыве ε_p – определяли в соответствии с ГОСТ 269–66. В соответствии с ГОСТ 9.024–74 (старение резин проводили в течении 72 ч, температура испытания образцов на основе каучуков общего назначения составляла 100°С, а на основе бутадиен-нитрильных каучуков – 125°С) и ГОСТ 9.030–74 проводили испытания по определению стойкости резин к тепловому старению и действию агрессивных сред. Исследование износостойкости резин проводили в соответствии с ГОСТ 426–77. Для определения концентрации поперечных связей использовали метод равновесного набухания [6, с. 505], с помощью которого, были расчитанны параметры: ν – плотность поперечного сшивания и M_c – средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями.

Обсуждение результатов. Применение резины в качестве конструкционного материала обусловлено прежде всего ее уникальной способностью деформироваться на сотни процентов без разрушения под действием небольших механических нагрузок, изменять форму при механическом нагружении, сохраняя постоянный объем, восстанавливать исходную форму после удаления нагрузки, поглощать в процессе деформирования и рассеивать при последующем восстановлении механическую энергию.

Изучение механических свойств резин основано на рассмотрении их физической и химической структуры, природы высокоэластической деформации и релаксационных процессов. В большинстве случаев теоретические представления позволяют объяснить особенности механического поведения конкретных резин, но не могут служить достаточной основой для создания резин с заданными механическими свойствами [7]. Это связано с тем, что они являются композициями сложного состава и взаимодействие отдельных компонентов может происходить на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Поэтому для определения влияния углеродного наноматериала на свойства резин нами были проведены исследования по установлению зависимости физико-механических свойств резин от типа каучука и дозировки углеродной нанодобавки. Полученные данные представлены в табл. 2.

Исследование физико-механических свойств вулканизатов выявило, что введение углеродных наноматериалов не оказывает значительного влияния на прочностные свойства резин: условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Возможно, это связано с высоким содержанием наполнителей, в том числе активных марок технического углерода. Можно отметить небольшое снижение условной прочности при растяжении у резин на основекомбинации СКИ-3 и СКД. При этом наилучшим комплексом свойств обладают резины на основе полярного БНКС-40АМ, у которых введение УНМ приводит к некоторому увеличению как эластических, так и прочностных свойств резин.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что углеродные наноматериалы в составе резин, в целом, способствуют увеличению их термостабильности. Наибольшей эффективности от введения в эластомерные композиции углеродных наноматериалов удалось достичь при использовании резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука с содержанием акрилонитрила 17–23 мас. %. Следует отметить, что

под действием температуры в резинах, содержащих УНМ, наблюдается меньшее снижение относительного удлинения при разрыве.

Таблица 2

Физико-механические показатели и их изменение после проведения термического старения исследуемых резин

Шифр резины	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа	Изменение относительного удлинения при разрыве, %	Изменение условной прочности при растяжении, %
А1	700	15,0	–38,7	–45,7
А2	730	14,3	–38,0	–41,2
А3	760	14,6	–36,5	–40,6
А4	750	14,4	–33,4	–42,6
А5	740	13,9	–36,0	–43,0
Б1	610	18,9	–25,6	–33,9
Б2	600	18,5	–26,5	–31,5
Б3	600	18,2	–25,9	–29,6
Б4	610	18,3	–25,0	–30,1
Б5	620	18,1	–25,8	–30,4
В1	640	22,2	–55,1	–62,2
В2	660	20,7	–55,2	–52,7
В3	660	21,5	–55,6	–54,9
В4	620	19,8	–54,1	–59,1
В5	590	18,1	–53,7	–61,4
Г1	220	11,5	–50,0	20,1
Г2	210	11,5	–47,0	25,0
Г3	210	11,6	–42,3	28,0
Г4	210	11,3	–43,2	27,4
Г5	200	11,1	–44,0	26,8
Д1	260	13,1	–43,0	–11,9
Д2	280	12,5	–37,2	–9,7
Д3	240	12,7	–38,7	–4,1
Д4	250	12,4	–39,3	–4,7
Д5	240	12,2	–39,9	–5,0
Е1	240	9,9	–49,8	32,0
Е2	290	9,7	–45,7	35,0
Е3	280	9,8	–44,0	40,2
Е4	290	10,0	–43,6	40,6
Е5	280	10,3	–43,2	41,0

Возможно, это связано с тем, что функциональные группы на поверхности углеродного наноматериала в процессе изготовления резиновых смесей могут взаимодействовать с макромолекулами каучука и поверхностью технического углерода, увеличивая тем самым вклад химических связей во взаимодействие системы техуглерод – эластомерная матрица [8]. При анализе технических свойств вулканизатов необходимо принимать во внимание условия эксплуатации и назначение резин. Так, резины на основе комбинации трех синтетических каучуков и изопренового с бутадиен-стирольным каучуком (шифры «А» и «Б») являются шинными и предназначены для изготовления деталей боковины и протектора соответственно. Резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков, а также комбинации СКИ-3 и СКД используются при производстве резинотехнических изделий различного назначения, которые должны обладать достаточной масло-, бензо- и атмосферостойкостью. Исходя из условий эксплуатации, интерес представляли испытания по определению стойкости резин к действию агрессивных сред и износостойкости резин, а для шинных резин, предназначенных для деталей боковин, важным показателем является усталостная выносливость.

Данные по износостойкости исследуемых резин приведены на рис. 1.

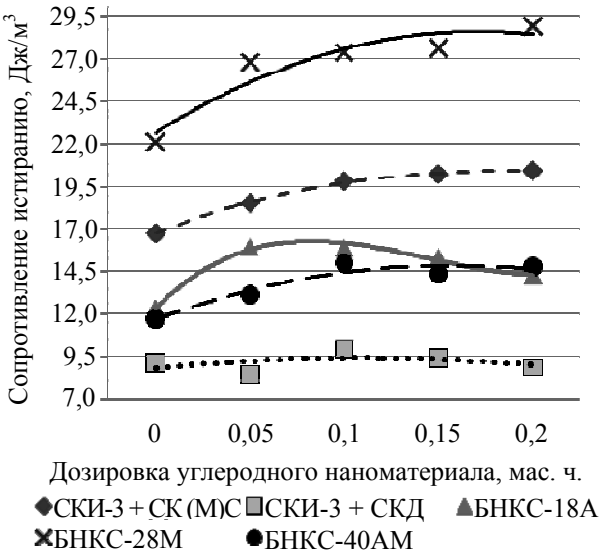

Рис. 1. Износостойкость исследуемых резин

Из результатов, представленных на рисунке, видно, что введение углеродного наноматериала приводит к увеличению сопротивления истиранию у исследуемых резин. Однако характер влияния на данный показатель зависит от эластомерной матрицы. При использовании полярных каучуков увеличение показателя достигает 25–30%, несколько меньшие результаты достигаются на каучуках общего назначения. Так, применение УНМ в резинах на основе комбинаций натурального и изопренового каучуков со стереорегулярным бутадиеновым каучуком позволило увеличить их износостойкость на 22 и 16% соответственно. Образцы резины в условиях испытания были подвержены абразивному и износу «скатыванием» [7]. Повышение износостойкости в данном случае, возможно, связано с участием УНМ в процессе вулканизации с образованием

более прочных связей, что прослеживается по увеличению твердости по Шору А (примерно на 5 усл. ед. Шор А с повышением дозировки углеродных нанотрубок). Увеличение твердости резин при рассматриваемых типах износа способствует его уменьшению [7], поскольку происходит переход от износа «скатыванием» к абразивному.

Резины, на основе комбинации синтетических полиизопренового, стереорегулярного бутадиенового и бутадиен-стирольного каучуков (шифр «А»), предназначенные для боковин покрышек, должны иметь высокую стойкость к знакопеременным нагрузкам, эти свойства характеризуются усталостной выносливостью и усталостной прочностью. В условиях постоянной амплитуды деформаций образцы резин, содержащие наноматериал в дозировках 0,10–0,15 мас. ч., обладают большей стойкостью к усталостным нагрузкам (рис. 2), что, по видимому, связано как с увеличением эластичности эластомерных композиций, так и с тем, что углеродные нанотрубки в некоторой степени препятствуют образованию локальных перегревов и перенапряжений в полимерной сетке [8].

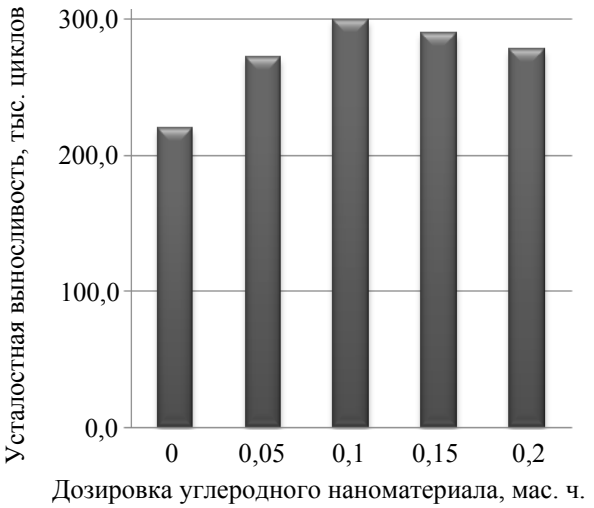

Рис. 2. Усталостная выносливость шинных резин шифра «А»

Исследования резин на основе бутадиен-нитрильного каучука с содержанием акрилонитрила в пределах 17–23 мас. % (шифр «Г»), предназначенных для производства резинотехнических изделий, показали, что введение нанодобавок в дозировках от 0,05 до 0,20 мас. ч. приводит к некоторому увеличению стойкости вулканизатов к действию углеводородных сред (рис. 3).

Увеличение стойкости испытуемых резин к действию углеводородной среды, возможно, связано с тем, что нанодобавка, участвуя в процессе вулканизации, способствует увеличению плотности поперечной сшивки [9], что препятствует проникновению молекул среды в структуру эластомерных композиций. Об этом также свидетельствуют данные (табл. 3), полученные по результатам проведения равновесного набухания образцов резин (шифр «Г») и рассчитанные по уравнению Флори – Ренера [10]:

$$\frac{1}{M_c} = \frac{V_{r0} + \chi \cdot V_{r0}^2 + \ln(1 - V_{r0})}{\rho_к \cdot V_0 \cdot (V_{r0}^{1/3} - 0,5 \cdot V_{r0})},$$

где V_{r0} – объемная доля каучука в набухшем наполненном вулканизате; χ – константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие полимер – растворитель; $\rho_к$ – плотность каучука, кг/м^3; V_0 – молярный объем растворителя, м^3/моль.

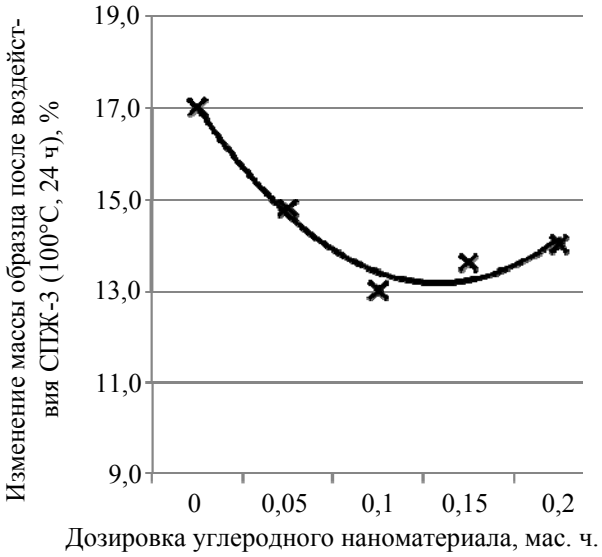

Рис. 3. Стойкость к действию углеводородных сред резин шифра «Г»

Таблица 3

Характеристики вулканизационной сетки образцов резин шифра «Г»

Шифр резины	$\nu \cdot 10^4$, моль/см^3	M_c, г/моль	$n \cdot 10^{-19}$, см$^{-3}$
Г1	1,22	7750	7,34
Г2	1,44	6570	8,66
Г3	1,57	6050	9,44
Г4	1,48	6410	8,88
Г5	1,37	6890	8,26

Примечание: ν – плотность поперечного сшивания, моль/см^3; M_c – средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями, г/моль; n – концентрация поперечных связей, см$^{-3}$.

Как видно из представленных в табл. 3 данных, введение углеродного наноматериала приводит к повышению значений плотности поперечного сшивания вулканизатов на основе

БНКС-18А в 1,3 раза. Увеличение плотности пространственной сетки связано, видимо, с более полным протеканием реакции вулканизации, которое является следствием взаимодействия частиц УНМ с вулканизующей системой эластомерных композиций.

Заключение. Введение углеродных наноматериалов в рецептуры на основе каучуков общего назначения необходимо проводить с учетом рецептуры, природы полимера и эксплуатационных характеристик. В данном случае, как показали исследования, наблюдается повышение определенных свойств резин. Таким образом, создание новых эластомерных композиций с использованием УНМ в качестве модифицирующей добавки наиболее целесообразно на основе бутадиен-нитрильных каучуков. Вулканизаты такого состава характеризуются большими износостойкостью, стойкостью к тепловому старению и действию жидких агрессивных сред.

Литература

1. Морохов, И. Д. Физические явления в ультрадисперсных средах / И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, В. Н. Лаповок. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.

2. Физико-химия ультрадисперсных систем / под ред. И. Д. Морохова. – М.: Наука, 1987. – 342 с.

3. Тананаев, И. В. Успехи физико-химии энергонасыщенных сред / И. В. Тананаев, В. Б. Федоров, Е. Г. Калашников // Успехи химии. – 1987. – Т. 56, вып. 2. – С. 93–215.

4. Сакович, Г. В. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Часть 1. Синтез и свойства / Г. В. Сакович, В. Ф. Комаров, Е. А. Петров // Сверхтвердые материалы. – 2002. – № 3. – С. 3–18.

5. Сакович, Г. В. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Часть 2. Применение и производство / Г. В. Сакович, В. Ф. Комаров, Е. А. Петров // Сверхтвердые материалы. – 2002. – № 4. – С. 8–23.

6. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.

7. Федюкин, Д. Л. Технические и технологические свойства резин / Д. Л. Федюкин, Ф. А. Махлис. – М.: Химия, 1985. – 240 с.

8. Гончаров, В. М. О возможности применения нанодисперсных наполнителей различной природы в эластомерных композициях / В. М. Гончаров, Д. В. Ершов // Каучук и резина. – 2007. – № 1. – С. 16–19.

9. Петров, Е. А. Модификация свойств резин ультрадисперсным алмазосодержащим материалом / Е. А. Петров, В. М. Зеленков // V Всесоюзное совещание по детонации: сб. докладов, Красноярск, 5–12 авг. 1991 г.: в 2 т. – Черноголовка: Имтех, 1991. – Т. 2. – С. 219–224.

10. Щербина, Е. И. Структура и свойства резин / Е. И. Щербина, Р. М. Долинская. – Минск: БГТУ, 2004. – 135 с.

Поступила 20.03.2012