

УДК 678.4.046.3

Ж. С. Шашок, доцент (БГТУ); Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор (БГТУ); В. В. Мозгалева, ассистент (БГТУ); А. В. Крауклис, зав. отделением нанопроцессов и материалов (Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси)

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА НА ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН

Исследовано влияние структуры модифицированного углеродного наноматериала, разделенного на фракции в процессе ультразвуковой обработки, на свойства эластомерных композиций. Установлено, что введение углеродного наноматериала различной структуры в резиновые смеси на основе комбинации каучуков общего назначения СКИ-3 + СКД оказывает влияние на технические свойства вулканизатов. В результате определения прочностных свойств вулканизатов выявлено, что введение исследуемых нанодобавок приводит к незначительному уменьшению физико-механических показателей резин, в то же время исследования теплостойкости и усталостной выносливости резин показали, что введение углеродных наноматериалов различной структуры в определенной дозировке позволяет получать вулканизаты с высоким сопротивлением воздействию температуры и многократным циклическим деформациям.

The effect of the modified carbon nanomaterial structure, divided into fractions at ultrasonic treatment, on the elastomeric composition properties is investigated. It is established that addition of various structures of carbon nanomaterial, to rubber mixes based on a combination of rubbers for general use IR-3 + СКД influences technical properties of vulcanizates. The obtained strength characteristics of vulcanizates prove that addition of very fine auxiliaries leads to insignificant reduction of physico-mechanical parameters of rubbers, at the same time investigation of heat and fatigue resistance of rubbers show that various structures of carbon nanomaterials in certain dosage allow to receive vulcanizate with high temperature and fatigue resistance.

Введение. Изменение свойств композиционного материала при введении различного рода малых дисперсионных добавок определяются следующими факторами:

- равномерностью распределения малых количеств добавок в матрице;
- дисперсионным составом вводимого порошка;
- морфологией каждой из составляющих добавки.

Поэтому для разработки надежных, воспроизводимых технологий применения наноуглеродных добавок в создании новых материалов важную роль играет определение вышеприведенных параметров вводимого вещества.

Особенность получения углеродного наноматериала (УНМ) с помощью плазмы электрического разряда такова, что УНМ представляет собой смесь различных структурированных форм углерода и поэтому является полидисперсионным. Необработанный материал представляет собой сложную смесь довольно крупных образований с характерными размерами 11 мкм и 16 мкм, среди которых клубки углеродных нановолокон и нанотрубок, графитоподобные образования, куски аморфного углерода и т. п.

Для более эффективного взаимодействия вводимых добавок с материалом матрицы необходимо использовать различные методы обработки депозита с целью разделения структурных образований на отдельные компоненты с более однородным дисперсионным составом. При этом одновременно желательно удалить

примеси металла и аморфного углерода. Были проведены эксперименты по комбинированной обработке УНМ в ультразвуковой ванне с использованием различных кислот [1].

Основная часть. Ультразвуковая обработка позволяет разделять исходный депозит на три фракции:

- «суспензия» – отдельные углеродные нанотрубки;
- «осадок» – сплетения углеродных нанотрубок и волокон;
- «пленка» – относительно крупные частицы графита и аморфного углерода, относительно крупные сплетения трубок и волокон.

На рис. 1–4 представлены фотографии поверхности исходного углеродного материала и фракций, полученных после разделения. Исследования влияния модифицирующих добавок на свойства эластомерных композиций проводились с использованием резиновой смеси на основе комбинации каучуков общего назначения СКИ-3 + СКД (75 : 25), предназначенной для изготовления формовых резинотехнических изделий (РТИ). В качестве наполнителей использовались: высокодисперсный технический углерод (ТУ) марки П-234 в дозировке 15 мас. ч., низкодисперсный ТУ П-803 в дозировке 15 мас. ч., мел природный в дозировке 10 мас. ч. и цинковые белила – 10 мас. ч. Модифицирующие добавки вводились в количестве 0,05; 0,1 и 0,2 мас. ч. на 100 мас. ч. Образцами сравнения являлись резиновая смесь и вулканизаты, не содержащие нанодобавок.

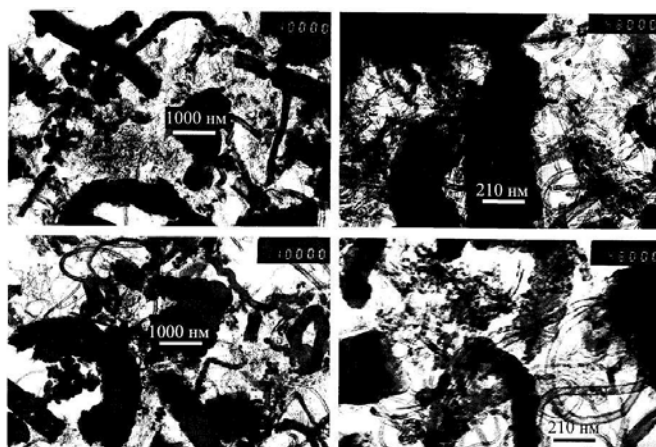


Рис. 1. ПЭМ – фотографии исходного материала

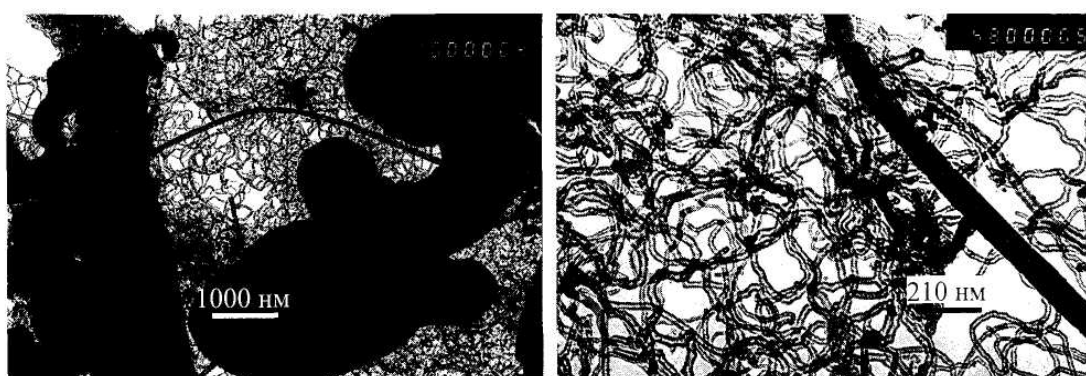


Рис. 2. Электронные ПЭМ – фотографии образцов пленки

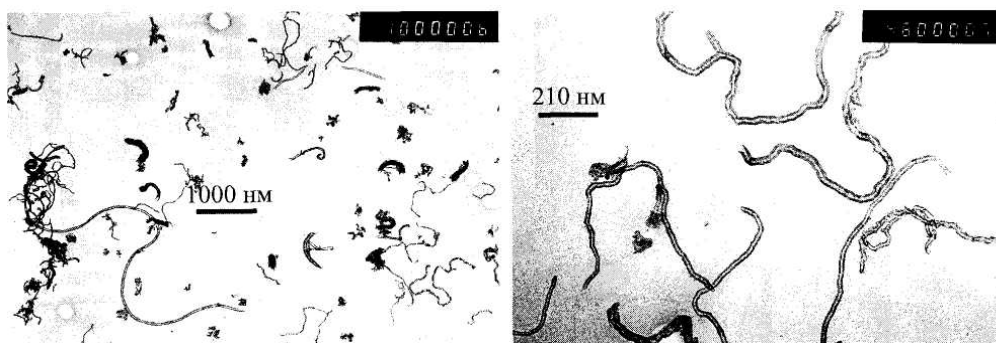


Рис. 3. Электронные ПЭМ – фотографии образцов суспензии

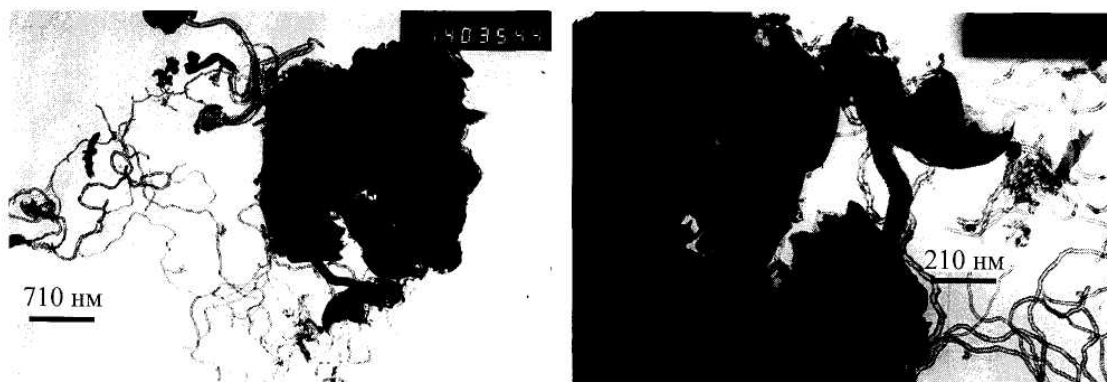


Рис. 4. Электронные ПЭМ – фотографии образцов осадка

Разрушение резин под действием напряжений представляет собой релаксационный процесс. В зависимости от характера деформации различают статическую и динамическую прочность резин. Для резины наиболее опасными являются растягивающие деформации, вызывающие их разрыв. Поэтому практическое определение прочностных свойств производится в условиях простого растяжения, осуществляемого с постоянной скоростью.

Результаты определения физико-механических показателей представлены в табл. 1.

Таблица 1
Результаты определения
физико-механических показателей
вулканизатов

Дозировка добавки, мас. ч.	Условная прочность при растяже- нии, МПа	Относи- тельное удлине- ние при разрыве, %
Без добавки	22,2	640
Суспензия-0,05 мас. ч.	20,7	660
Суспензия-0,1 мас. ч.	21,5	665
Суспензия-0,2 мас. ч.	18,1	530
Пленка-0,05 мас. ч.	19,0	600
Пленка-0,1 мас. ч.	20,1	680
Пленка-0,2 мас. ч.	18,0	590
Осадок-0,05 мас. ч.	19,4	580
Осадок-0,1 мас. ч.	18,5	585
Осадок-0,2 мас. ч.	20,6	600

Из приведенных данных видно, что при введении нанодобавок различной структуры происходит незначительное снижение условной прочности при растяжении резин. Причем наименьшие изменения данного показателя наблюдаются для вулканизатов, содержащих суспензию в дозировках 0,05 мас. ч. и 0,1 мас. ч. Изменение прочностных свойств эластомерных композиций, возможно, связано с тем, что введение дополнительно незначительного количества фракций углеродного наноматериала приводит к ухудшению взаимодействия наполнителя и полимера на границе раздела фаз. Известно [2], что при введении наполнителя в полимер возможно адсорбционное, а в некоторых случаях и химическое взаимодействие на границе двух фаз. Это взаимодействие зависит от природы полимера и наполнителя, от свойств поверхности наполнителя, наличия на нем функциональных групп.

В данном случае в рецептуре эластомерной композиции применяется комбинация органи-

ческих и неорганических наполнителей, природа которых определяет сложный характер их взаимодействия с поверхностью каучука. Пространственная макромолекулярная сетка эластомеров построена нерегулярно, и поэтому при деформации в некоторых местах ее возникают значительные перенапряжения, приводящие к разрыву макромолекул [3], вероятно, введение нанодобавок может способствовать появлению очагов перенапряжения и тем самым приводить к некоторому снижению прочностных свойств резин.

Устойчивость полимеров к тепловому старению зависит от строения звена полимера. Ненасыщенные каучуки окисляются и изменяют свои свойства быстрее, чем насыщенные, и скорость окисления тем выше, чем больше ненасыщенность.

Существенную роль играет место расположения двойных связей. Двойные связи главной цепи более активны, и их окисление будет вызывать наибольшие изменения механических свойств. Концентрация сшивок при вулканизации не может оказать существенного влияния на различные виды старения, если при этом образуются достаточно прочные к термическим и окислительным воздействиям узлы.

Стойкость резин к термическому старению определяется по изменению физико-механических показателей вулканизатов.

С целью определения физико-механических показателей резин и степени их изменения при воздействии температуры проводились испытания, после которых определялись условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Тепловое старение проводили в термошкафу в течение 120 ч при температуре 120°C.

Результаты исследований по определению стойкости к тепловому старению исследуемых резин представлены в табл. 2.

Из таблицы видно, что введение фракций углеродного наноматериала в определенной дозировке позволяет значительно повысить термостойкость резин. Так, при введении суспензии в дозировке 0,05 мас. ч. в эластомерную композицию коэффициент старения по условной прочности при растяжении в 1,24 раза выше, чем для образца сравнения. Наибольшую термостойкость имеют вулканизаты, содержащие пленку в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч., при этом коэффициент старения по условной прочности выше образца сравнения в 1,4–1,52 раза, а по относительному удлинению при разрыве выше в 1,1–1,27 раза.

В случае введения в резиновую смесь осадка только при дозировке 0,2 мас. ч. наблюдается увеличение термостойкости резины.

При действии повышенной температуры на эластомеры происходит сшивание и деструкция макромолекул, деполимеризация, изменение степени насыщенности, выделение летучих продуктов, а на воздухе – также окисление, образование карбонильных и других кислородсодержащих групп. Характер и скорость этих процессов зависят от типа каучука, состава резиновой смеси, температуры [4]. Наиболее термостойкими являются вулканизаты, содержащие моносульфидные и углерод-углеродные связи.

Таблица 2

Коэффициенты старения исследуемых резин

Дозировка добавки, мас. ч.	Коэф. старения по условной прочности при растяжении	Коэф. старения по отношению к удлинению при разрыве
Без добавки	0,38	0,45
Суспензия-0,05	0,47	0,41
Суспензия-0,1	0,45	0,44
Суспензия-0,2	0,31	0,36
Пленка-0,05	0,44	0,45
Пленка-0,1	0,53	0,50
Пленка-0,2	0,58	0,57
Осадок-0,05	0,44	0,49
Осадок-0,1	0,35	0,41
Осадок-0,2	0,47	0,56

Термостабильность полисульфидных поперечных связей относительно невелика. Воздействие температуры и кислорода воздуха приводит к распаду полисульфидных связей, при этом данный процесс происходит несоизмеримо быстрее окислительного распада макромолекул каучука. Термический распад полисульфидных связей сопровождается снижением степени их сульфидности и выделением серы, которая может в дальнейшем участвовать в сшивании вулканизата. Введение фракций углеродного наноматериала, возможно, может оказывать влияние на процессы снижения сульфидности связи и изменения плотности пространственной сетки резин при термическом старении. При этом форма частиц, структура, наличие функциональных групп и дозировка нанодобавки будет определять характер ее взаимодействия с ингредиентами резиновой смеси.

Динамическое нагружение материала приводит к изменению его физических и механических свойств и накоплению микродефектов в его структуре. Такой процесс назы-

вается усталостным разрушением материала, а способность материала противостоять разрушению при динамическом нагружении – усталостной выносливостью. Сопротивление резины утомлению, или динамическая выносливость, выражается числом циклов деформации, необходимых для разрушения образца.

В табл. 3 представлена зависимость усталостной выносливости от содержания модифицирующих добавок.

Таблица 3

Влияние содержания нанодобавок на усталостную выносливость при многократных деформациях

Дозировка модифицирующей добавки, мас. ч.	Усталостная выносливость, тыс. циклов
Без добавки	76,00
Суспензия, 0,05	76,00
Суспензия, 0,1	89,83
Суспензия, 0,2	89,13
Пленка, 0,05	71,94
Пленка, 0,1	71,75
Пленка, 0,2	106,75
Остаток, 0,05	75,75
Остаток, 0,1	71,50
Остаток, 0,2	69,92

Как видно из приведенных данных, введение суспензии в дозировке 0,05 мас. ч. не приводит к увеличению усталостной выносливости, но введение этой добавки в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч. увеличивает количество циклов нагружения до 89 тыс., тогда как усталостная выносливость образцов сравнения – 76 тыс. циклов. Введение же пленки в дозировках 0,05 и 0,1 мас. ч. практически не оказывает влияния на стойкость к многократным деформациям. Но введение этой добавки в дозировке 0,2 мас. ч. приводит к резкому повышению усталостной выносливости (106,75 тыс. циклов). Введение осадка во всех дозировках приводит к снижению стойкости к действию многократных деформаций.

Выводы. Таким образом, в результате исследований выявлено, что структура фракций углеродного наноматериала оказывает влияние на прочностные свойства эластомерных композиций, при этом наблюдается некоторое снижение условной прочности при растяжении. Однако исследования термостойкости и усталост-

ной выносливости резин показали, что введение углеродных наноматериалов различной структуры в определенной дозировке позволяет получать вулканизаты с высокой стойкостью к воздействию температуры и многократным циклическим деформациям.

Литература

1. Formation of Carbon Nanomaterials Under the Conditions Formed by Atmospheric Pressure High-Voltage Plasma / S. A. Zhdanok [et al]. // Minsk International Colloquium on Physics of Shock Waves, Combustion, Detonation and Non-

Equilibrium Processes, MIC 2005 / НМТИ. – Minsk, 2005. – P. 142–146.

2. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Швердяев. – М.: НППА «Истек», 2009. – 500 с.

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

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

Поступила 26.03.2010