

УДК 621.763

UDC 621.763

05.00.00 Технические науки

Technical sciences

**МОДИФИКАЦИЯ РЕЗИНЫ В-14
УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ****MODIFYING V-14 RUBBER WITH CARBON
FIBERS**

Шадринов Николай Викторович

Shadrinov Nikolay Viktorovich

к.т.н.

Cand.Tech.Sci.

*Институт проблем нефти и газа СО РАН,
Якутск, Россия**Institute of oil and gas problems SB RAS, Yakutsk,
Russia,**Северо-Восточный федеральный университет им.**North-Eastern federal university named after M.K.**М.К. Аммосова, Якутск, Россия**Ammosov, Yakutsk, Russia**SPIN-код 9747-4208**SPIN-cod 9747-4208*Nshadrinov@gmail.comNshadrinov@gmail.com

Нартахова Сардана Ильнична

Nartakhova Sardana Ilinichna

*Северо-Восточный федеральный университет им.
М.К. Аммосова, Якутск, Россия**North-Eastern federal university named after M.K.
Ammosov, Yakutsk, Russia*n.sardana@mail.run.sardana@mail.ru

Исследовано влияние углеродных волокон, в том числе с модифицированной поверхностью, на свойства промышленно выпускаемой резины марки В-14. Установлены зависимости физико-механических свойств, твердости, стойкости при абразивном износе и агрессивной среде от малого количества введенного волокна. Методом электронной микроскопии исследованы структурные свойства армированных эластомерных композитов. Обнаружен слой эластомера на поверхности модифицированного углеродного волокна, свидетельствующий о повышенной адгезии

The influence of carbon fibers and modified carbon fibers on properties of industrially produced V-14 rubber is examined. The dependences of physical and mechanical properties, hardness, abrasion resistance and resistance in aggressive environment on few amount of filled fiber are established. Structural properties of reinforced elastomeric composites are studied by scanning electron microscopy. Elastomeric layer on the surface of modified carbon fiber, confirmed with high adhesion is identified

Ключевые слова: УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО, БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНАЯ РЕЗИНА, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Keywords: CARBON FIBER, BUTADIENE – NITRILE RUBBER, PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES, SCANNING ELECTRON MICROSCOPE

Введение

Несмотря на то, что эластомеры обладают такими уникальными свойствами как эластичность, низкая остаточная деформация, во многом определяющая уплотнительную способность, высокая тепло- и морозостойкость, существуют определенные ограничения в их применении в различных областях промышленности связанные с недостаточной прочностью и жесткостью. Одним из решений данной проблемы является усиление эластомерной матрицы короткими волокнами. На сегодняшний день, большое количество работ [1-4]

посвящено исследованию влияния коротких волокон различной природы на свойства эластомеров. Известно [5], что свойства эластомерных волокнистых композитов зависят от технологии их получения, химической природы эластомерной матрицы и волокнистого наполнителя, целого ряда рецептурных факторов, геометрических характеристик волокна и т.д.

Введение волокнистых наполнителей в резиновую смесь положительно влияет на ряд специальных свойств. Например, для повышения сопротивления истиранию и стойкости к действию химически агрессивных сред, жесткости и т.д. Одним из распространенных наполнителей применяемых для разработки эластомерных волокнистых композитов являются углеродные волокна. Однако, углеродные волокна обладают химической инертностью и имеют гладкую неразвитую поверхность, что обуславливает недостаточную прочность связи между волокном и эластомерной матрицей и, как следствие, приводят к снижению усиливающей способности [6-9].

Для повышения адгезии волокон к матрице и улучшения распределения в эластомерной смеси в состав композиции вводят специальные химические добавки или проводят предварительную поверхностную модификацию волокна специальными составами. В представленной работе приведены результаты исследования влияния малого количества углеродных волокон, в том числе и с модифицированной поверхностью на свойства вулканизатов на основе промышленной резины В-14.

Материалы и методы исследования

Модифицирование поверхности волокон проводилось способом каталитического пиролиза углеводородов на нанесенных частицах катализатора в Институте катализа СО РАН.

Для исследования влияния углеродных волокон на свойства резины В-14 изготовлены резиновые смеси лабораторных вальцах Polymix 110L

фирмы «Брабендер» (Германия) [10]. Всего разработано 7 рецептур резиновых смесей (Табл. 1).

Таблица 1 - Рецептuru резиновой смеси

Ингредиент	Массовая часть на 100 м.ч. резиновой смеси						
	1	2	3	4	5	6	7
В-14	100						
Углеродное волокно	-	0,05	0,1	0,5	-	-	-
Углеродное волокно модифицированное	-	-	-	-	0,05	0,1	0,5

Для исследования свойств композитов с различной концентрацией волокон изготовлены пластины размерами 150x150x2 мм. Образцы для исследований вулканизованы в гидравлическом прессе GT-7014-H10C при температуре 155°C в течение 20 минут.

Физико-механические характеристики композитов определены в соответствии с ГОСТ 270-75 на образцах типа 2 на разрывной машине "Shimadzu Autograph" (Япония). Исследование твердости резин по Шору А проведено согласно ГОСТ 263-75. Исследование износостойкости при абразивном износе проведено на машине трения МИ-2 (Россия) согласно ГОСТ 426-77. Исследование стойкости вулканизатов к агрессивной жидкости СЖР-3 проведено согласно ГОСТ 9.030-74 (метод А).

Исследование теплофизических характеристик образцов резин проведено на приборе DSC 204 Phoenix (Netzsch, Германия). Для предотвращения окисления, использована инертная среда гелия. Скорость нагрева образцов 20°C в минуту. Диапазон заданных температур от -100°C до 200°C.

Структурные исследования проведены с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 7800F (Япония) с ускоряющим напряжением в 2кВ. Исследование методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проведено на низкотемпературных сколах образцов композитов при помощи вторичных электронов. Методик проведения

исследований эластомерных композитов с помощью РЭМ подробно описан в работах [11-12].

Результаты и обсуждения

На рис. 1 представлены микрофотографии углеродных волокон, модифицированных при различных условиях. Как было отмечено ранее, основным критерием для выбора в качестве наполнителя была равномерность распределения углеродных заростков на поверхности волокна.

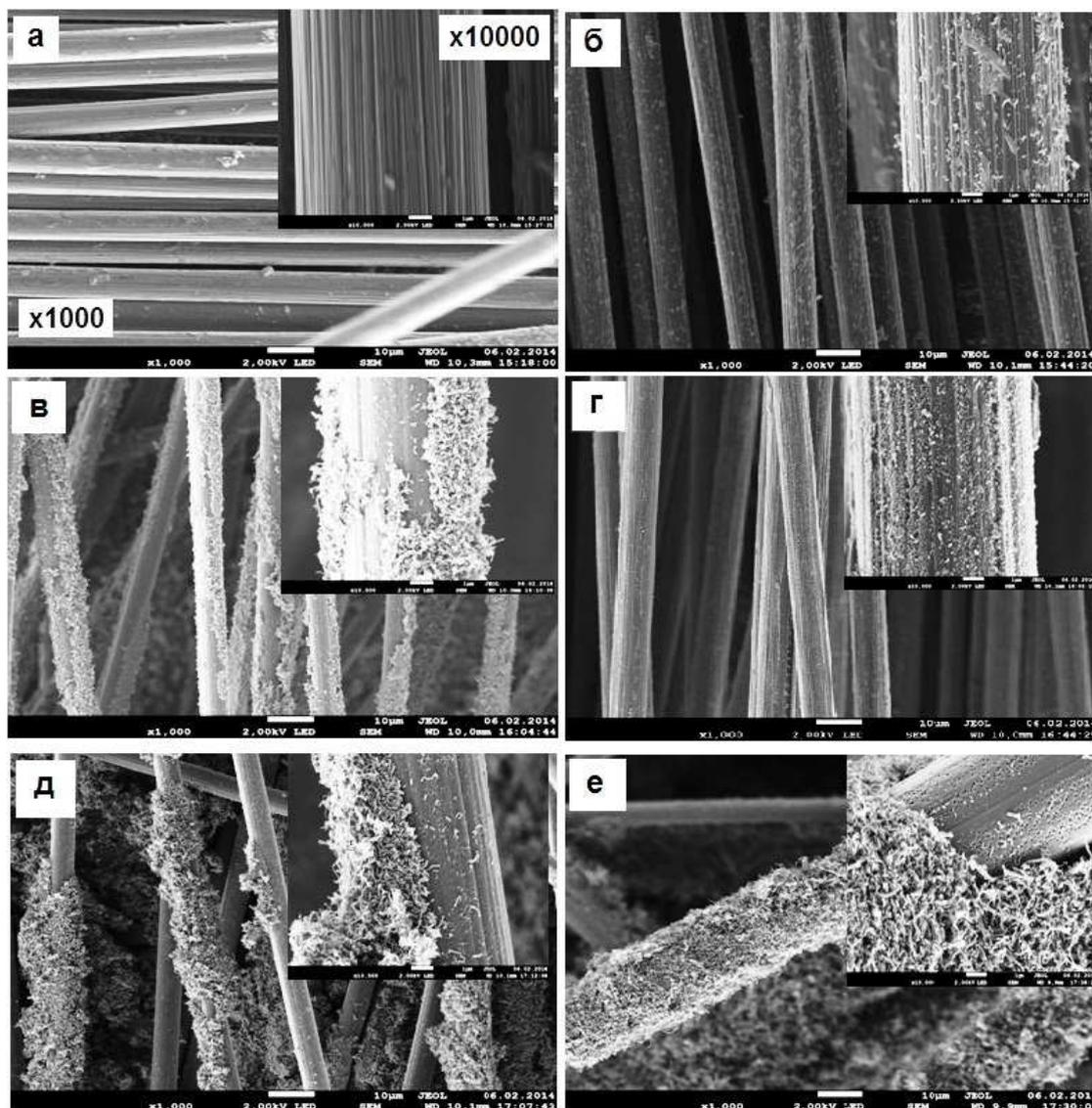


Рисунок 1 – Электронные снимки волокон: а) Исходное волокно; б) Волокно модифицированное (0,5 Ni, 10 мин); в) Волокно модифицированное (2,5 Ni, 10 мин); г) Волокно модифицированное (0,5 Ni, 15 мин); д) Волокно модифицированное (2,5 Ni, 15 мин); е) Волокно модифицированное (2,5 Ni-Cu, 10 мин).

Видно, что у волокон, модифицированных с использованием катализатора 2,5 Ni (рис. 1, в, д, е), наблюдается неравномерное распределение заростков углерода, которые легко отрываются от поверхности волокна. Равномерное распределение углеродных заростков наблюдается у волокон, модифицированных с использованием 0,5 Ni при разной продолжительности по времени (рис. 1, б, г). Однако, у образца с модификацией в течение 10 минут (Рис. 1, б) заростки углерода более густые. Таким образом, в результате исследования методом электронной микроскопии, для введения в эластомерную композицию выбрано волокно, модифицированное с использованием 0,5 Ni (рис. 1, б).

Исследование физико-механических свойств вулканизатов показало, что введение углеродных волокон повышает физико-механические показатели резины (табл. 2). Установлено, что при добавлении углеродного волокна в резину В-14 относительное удлинение при разрыве повышается. В таблице видно, что у модифицированных углеродным волокном композитов условная прочность выше, по сравнению с исходной резиной В-14.

Установлено, что при добавлении 0,05 массовых частей волокна твердость по Шору А уменьшается, при 0,1 и 0,5 м.ч. твердость по Шору А увеличивается. Разброс данных степени набухания в среде СЖР-3 можно объяснить неравномерностью распределения углеродных волокон в эластомерной матрице.

Исследование износостойкости эластомерных композитов показало, что у эластомерных композитов с углеродным волокном массовый износ ниже, чем у исходной резины. Наименьший износ наблюдается у композита с 0,1 м.ч. модифицированного углеродного волокна.

Таблица 2. Свойства эластомерных композитов на основе промышленной резины В-14

Свойства	Композиты на основе резины В-14 и углеродного волокна (В скобках указаны м.ч. волокна на 100 м.ч. резины)						
	1	2(0,05)	3(0,1)	4(0,5)	5(0,05)	6(0,1)	7(0,5)
ϵ_p , %	215,1	256,3	231,4	237,4	242,4	245,0	223,3
f, МПа	8,8	9,4	8,9	9,1	9,1	9,3	9,0
H, ШорА	74	74	75	74	74	74	75
ΔQ , %	1,28	1,16	0,87	1,46	1,38	1,27	0,7
Δm , г	0,247	0,197	0,200	0,208	0,196	0,208	0,214
Изменение свойств после выдержки в СЖР-3 при $T=100^\circ\text{C}$ в течение 72ч.							
ϵ_p , %	-7,4	-14,0	-11,4	-26,7	-17,1	-23,5	-22,7
f, МПа	+4,0	+0,9	+3,9	-2,3	+2,3	-0,4	+2,1
ΔH	-3,4	-4,4	-4,5	-3,7	-3,7	-4,2	-4,0
Изменение свойств после выдержки на воздухе при $T=100^\circ\text{C}$ в течение 72ч.							
ϵ_p , %	-42,2	-47,6	-44,6	-50,5	-43,4	-41,2	-40,0
f, МПа	+29,7	+24,5	+26,3	+29,6	+22,0	+23,4	+25,1
ΔH	+10,5	+11,0	+9,5	+11,0	+10,0	+10,2	+10,5

ϵ_p , %- относительное удлинение при разрыве; f, МПа- условная прочность при разрыве; H, Шор А-твердость по Шору А; ΔQ , %- степень набухания в среде СЖР-3, $\Delta\epsilon_p$, % - изменение относительного удлинения при разрыве после выдержки; Δf , МПа- изменение условной прочности при разрыве после выдержки; ΔH , Шор А (усл. ед.) – изменение твердости по Шору А после выдержки.

В табл. 2 также приведены результаты исследования эластомерных композитов после выдержки на воздухе и в среде агрессивной жидкости СЖР-3. Видно, что прочность при разрыве у образцов с углеродными волокнами после выдержки в среде СЖР-3 меньше, т.е. введение волокон привело к улучшению агрессивостойкости. Однако, изменение

относительного удлинения при разрыве при введении волокон становится больше. Твердость по Шору А меняется незначительно. Исследование свойств после термического воздействия при 100°C в течение 72 ч. показало, что образцы с модифицированным углеродным волокном более термостойкие и лучше сохраняют свои свойства.

Исследование структуры эластомерных композитов показало, что на поверхности модифицированного волокна наблюдается слой эластомера (рис. 2б), что является признаком повышенной адгезии.

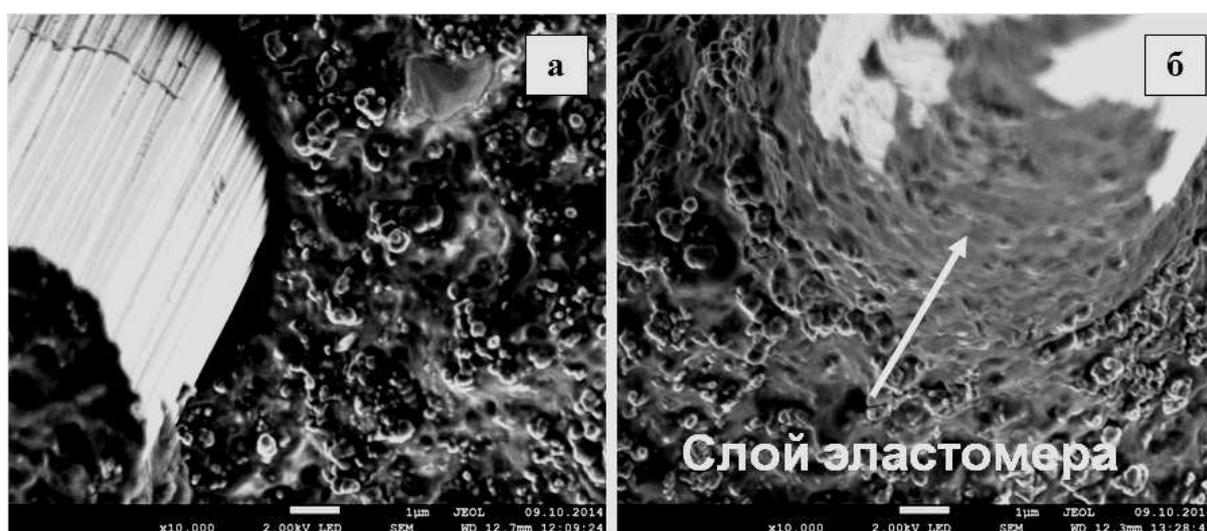


Рисунок 2 – РЭМ изображение эластомерного волокнистого композита с 0,5 м.ч. а) углеродного волокна и б) модифицированного углеродного волокна.

Выводы:

1. Установлено, что введение в резину В-14 углеродного волокна приводит к повышению относительного удлинения до 40%. Прочность при разрыве меняется незначительно.
2. Установлено, что при введении углеродного волокна в эластомерную матрицу в малом количестве (0,05, 0,1 и 0,5 м.ч.) твердость по Шору А не меняется, а износостойкость эластомерных композитов повышается.

3. Установлено, что введение углеродных волокон положительно влияет на термическую стойкость резины В-14. После термического воздействия при 100°C в течение 72 ч., образцы с модифицированным углеродным волокном лучше сохраняют свои свойства.

4. Структурное исследование образцов эластомерных композитов показало, что применение модифицирования поверхности углеродных волокон повышает адгезию между волокном и эластомерной матрицей, что приводит к улучшению свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60070 «Исследование влияния наполнителей на деформационные свойства полимерных композиционных материалов в нанометровом диапазоне» и ГЗ №11.512.2014/К «Разработка технологий создания структурированных полимерных композитов с адаптивными к условиям эксплуатации свойствами».

Литература:

1. Sedigheh Soltani, Ghasem Naderi, and Mir Hamid Reza Ghoreishy Mechanical and Morphological Properties of Short Nylon Fibre Reinforced NR/SBR Composites: Optimization of Interfacial Bonding Agent // Iranian Polymer Journal 19, No. 11, 2010, pp. 853-861.
2. Kavita Agarwal, D.K. Setua and G.N. Mathur. Short Fibre and Particulate-reinforced Rubber Composites Defence // Science Journal, Vol. 52, No. 3, 2002, pp. 337-346
3. Geethamma V.G., Pothan L.A., Rhao B., Neelakantan N.R., Thomas S. Tensile stress relaxation of shortcoir-fiber-reinforced natural rubber composites // J Appl Polym Sci, 94, 2004, pp. 96-104.
4. Ryu S.R., Lee D.J. Effects of interphase conditions on the tensile and fatigue properties of short-fiber reinforced rubber // Int J Polym Mater, 52, 2003, pp. 415-429.
5. Резниченко С.В., Морозова Ю.Л. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты // –М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012, с. 673.
6. Deghaidy F.S. Effect of Carbon fiber on the Physico-Chemical Properties of Conductive Butyl-Rubber Composite // Egyptian journal of solids, 2000, vol. 23, no. 1, pp. 167-177.
7. Sau K.P, Chaki T.K, Khastgir D. Carbon fiber filled conductive composites based on nitrile rubber (NBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and their blend // Polymer, vol. 39, no. 25, 1998, pp. 6461–6471.

8. Sivaraman R., Roseenid Teresa A., Siddanth S. Reinforcement of Elastomeric Rubber Using Carbon Fiber Laminates // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, Vol. 2, no. 7, 2013, pp. 3123-3130.
9. Wu W.L., Li J.K. Study on Carbon Fiber Reinforced Chloroprene Rubber Composites. Advanced Materials Research, 2014, vol. 1052, pp. 254-257.
10. Шадрин Н.В., Капитонов Е.А. Влияние активации технического углерода на свойства бутадиен-нитрильной резины // Перспективные материалы, 2014. №8, с. 50-56.
11. Соколова М.Д., Давыдова М.Л., Шадрин Н.В. Технологические приемы, обеспечивающие повышенную структурную активность цеолита в полимерэластомерных композициях // Каучук и резина. – 2010. - №6. - С. 16-20.
12. Соколова М.Д., Давыдова М.Д., Шадрин Н.В. Морозостойкие композиты на основе бутадиен-нитрильного каучука, сверхвысокомолекулярного полиэтилена и природного цеолита // Материаловедение. – 2010. - №5. - С.40-45

References:

1. Sedigheh Soltani, Ghasem Naderi, and Mir Hamid Reza Ghoreishy Mechanical and Morphological Properties of Short Nylon Fibre Reinforced NR/SBR Composites: Optimization of Interfacial Bonding Agent // Iranian Polymer Journal 19, No. 11, 2010, pp. 853-861.
2. Kavita Agarwal, D.K. Setua and G.N. Mathur. Short Fibre and Particulate-reinforced Rubber Composites Defence // Science Journal, Vol. 52, No. 3, 2002, pp. 337-346
3. Geethamma V.G., Pothan L.A., Rhao B., Neelakantan N.R., Thomas S. Tensile stress relaxation of shortcoir-fiber-reinforced natural rubber composites // J Appl Polym Sci, 94, 2004, pp. 96-104.
4. Ryu S.R., Lee D.J. Effects of interphase conditions on the tensile and fatigue properties of short-fiber reinforced rubber // Int J Polym Mater, 52, 2003, pp. 415-429.
5. Reznichenko S.V, Morozova Yu.L. Bolshoy spravochnik rezinshika [big reference book of a rubber technologist]. Moscow, Izdatelskiy centr "Tekhinform" MAI, 2012, 673 p.
6. Deghaidy F.S. Effect of Carbon fiber on the Physico-Chemical Properties of Conductive Butyl-Rubber Composite // Egyptian journal of solids, 2000, vol. 23, no. 1, pp. 167-177.
7. Sau K.P, Chaki T.K, Khastgir D. Carbon fiber filled conductive composites based on nitrile rubber (NBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and their blend // Polymer, vol. 39, no. 25, 1998, pp. 6461-6471.
8. Sivaraman R, Roseenid Teresa A, Siddanth S. Reinforcement of Elastomeric Rubber Using Carbon Fiber Laminates. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology 2013, Vol. 2, no. 7, pp. 3123-3130.
9. Wu W.L., Li J.K. Study on Carbon Fiber Reinforced Chloroprene Rubber Composites. Advanced Materials Research, 2014, vol. 1052, pp. 254-257.
10. Shadrinov N.V., Kapitonov E.A. Vliyanie aktivatsii tekhnicheskogo ugleroda na svoistva butadiene – nitrilnoi reziny [Influence of carbon black activation on butadiene – nitrile rubber properties]. Perpektivniye materialy - Perspective materials, 2014, no. 8, pp. 50-56.
11. Sokolova M.D., Shadrinov N.V., Dyakonov A.A. Issledovanie raspredeleniya sverkhvisokomolekulyarnogo polyetilena v polymerelastomernom kompozite [Research of distribution of ultra high molecular weight polyethylene in polymerelastomer composite]. Nauchniy zhurnal KubGAU – Journal of KubGAU, 2013, no. 89(05), <http://ej.kubagro.ru/2013/05/pdf/08.pdf>.
12. Sokolova M.D., Davidova M.L., Shadrinov N.V. Morozostoikie kompoziti na osnove butadiene-nitrilnogo kauchuka, sverkhvisokomolekulyarnogo polietilena I prirodnogo zeolita

[Frost resistant composites based on butadiene – nitrile rubber, ultra high molecular weight polyethylene and natural zeolite]. Materialovedenie – Material sciences, 2010, no. 5, pp. 40-45.