

Свойства и структура бутадиен-нитрильной резины, модифицированной терморасширенным графитом

А.Р. Халдеева, М.Л. Давыдова, М.Д. Соколова

Институт проблем нефти газа СО РАН, г.Якутск

Приведены результаты исследования эксплуатационных свойств и структуры резины уплотнительного назначения на основе бутадиен-нитрильного каучука, модифицированной терморасширенным графитом. Модификация резины на основе бутадиеннитрильного каучука терморасширенным графитом привела к получению эластомерного материала с высокой эластичностью, морозостойкостью и повышенным уровнем триботехнических характеристик. Триботехнические испытания модифицированных резин показали снижение объемного износа и снижение коэффициента трения. Установлено, что причиной улучшения технических свойств эластомерного материала является интеркаляция каучука в межслоевое пространство терморасширенного графита и повышение степени кристалличности на поверхности модифицированных образцов. Следовательно, полученные результаты исследования позволяют рекомендовать представленные эластомерные материалы для изготовления подвижных уплотнительных элементов, а изготовленные уплотнительные изделия будут обладать хорошей работоспособностью и долговечностью.

Ключевые слова: терморасширенный графит, бутадиен-нитрильный каучук, интеркаляция, эластомерная матрица.

Properties and Structure of Butadiene-Nitrile Rubber Modified by Thermoexpanded Graphit

A.R. Haldeeva, M.L. Davydova, M.D. Sokolova

Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk

In this paper, the results of study of operational properties and structure of a sealing rubber based on butadiene-nitrile caoutchouc and modified by thermally expanded graphite are presented. Modification of the rubber based on butadiene-nitrile caoutchouc by thermally expanded graphite produces an elastomeric material with high elasticity, frost-resistance and improved tribological characteristics. Tribological tests of the modified rubbers have shown the decrease of volume wear and friction coefficient. It is established that intercalation of caoutchouc in interlayer space of thermally expanded graphite and increase of degree of cristallinity on a surface of the modified samples is the reason of improvement of technical properties of elastomeric material. Therefore, the obtained results allow to recommend the presented elastomeric materials for production of mobile sealing elements, and to state that the sealing products made of it will be efficient and durable.

Key words: thermally expanded graphite, butadiene-nitrile rubber, intercalation, elastomeric matrix.

Введение

Основным направлением в развитии химии и технологии эластомеров в настоящее время является модификация каучуков и резин различ-

ными модифицирующими добавками, что открывает возможность получения композиций с улучшенными эксплуатационными свойствами [1]. Свойства резин можно существенно изменять путем введения дисперсных наполнителей различной химической природы, формы, размера и удельной поверхности. В настоящее время большой научный и практический интерес представляет возможность использования наноструктурированных материалов в резинах, в частности углеродных, обладающих особым ком-

ХАЛДЕЕВА Анна Романовна – аспирант, haldeeva-anna@mail.ru; ДАВЫДОВА Мария Ларионовна – к.т.н., с.н.с., mlar80@mail.ru; СОКОЛОВА Марина Дмитриевна – д.т.н., доцент, в.р.и.о. директора, mar-sokol@mail.ru.

плексом свойств [2]. Одним из таких перспективных углеродсодержащих наполнителей является терморасширенный графит (ТРГ). Очень ценное качество терморасширенного графита состоит в том, что его свойства практически не зависят от температуры, конечно, в пределах рабочих температур. Обладая всеми положительными качествами графита – термостойкостью, химстойкостью, низким коэффициентом трения, терморасширенный графит дополнительно приобретает совершенно новое свойство – пластичность, которая остается присущей ему на весь срок службы: ни повышенные температуры, ни термоциклирование, ни время на пластичность графита не влияют.

В работе [3] показано, что ТРГ имеет значительно сложное строение (форму червяка). Авторами установлено наличие в чешуйках ТРГ разветвленных сетей армирующих стержней, позволяющих червячкам быть «гибким графитом», и закрепленных в радиальном направлении пластин (чешуек). С учетом вышеизложенного они привели два варианта использования червячков в виде пуанки – войлока, а после измельчения – в виде наполнителя в композициях, которые содержат измельченную стержневую часть в качестве гибких элементов.

Анализ зарубежной литературы [4–6] показал, что ТРГ используют в качестве модификатора различных эластомерных матриц: нитрильного, бутадиен-стирольного, этилен-пропиленоксидного и т.п. каучуков. Авторами (Асиш Малас, Шапал Кумар Дас, Ажалес Балачандран Наир, Филип Курьян, Цзянь Янг, Ли Чжан Кван и т.д.) отмечено повышение прочностных, триботехнических, динамических, термостойких свойств модифицированных резин. В работе [5] установили интеркаляцию макромолекул каучука в межслоевое пространство многослойных частиц ТРГ, которые характеризуются большим расстоянием между слоями по сравнению с природными графитами, что и послужило повышением свойств модифицированных резин.

В работе [7] ТРГ использован в качестве наполнителя, уменьшающего в рецептурах модельной и резиновой смесей количество активного наполнителя техуглерода (ТУ). Частичная замена ТУ в рецептуре смесей на ТРГ привела к повышению эластичности и триботехнических характеристик резин.

Таким образом, применение в резиновой смеси ТРГ позволяет надеяться на получение эластомерного уплотнительного материала нового поколения с улучшенными триботехническими свойствами [8].

Целью работы является исследование влияния ТРГ на основные эксплуатационные свой-

ства и структуру резины на основе бутадиен-нитрильного каучука.

Материалы и методы исследования

В качестве эластомерной матрицы выбрана резиновая смесь марки В-14-Д-НТА на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-18). Бутадиен-нитрильный каучук обладает хорошей маслостойкостью, удовлетворительной морозостойкостью и является из промышленно выпускаемых в РФ каучуков наиболее пригодным для изготовления морозо-, масло-, износостойких уплотнительных резин.

В качестве модификатора использовали терморасширенный графит производства ЗАО «Газтурбо» (г. Санкт-Петербург). ТРГ представляет собой червеобразную структуру с увеличенным межслоевым расстоянием и высокоактивной, ветвящейся, неровной поверхностью, имеет развитую пористую структуру, представленную порами с размерами меньше 1,0 нм. ТРГ обладает высокой стойкостью к температурным и химическим воздействиям, гибкостью, податливостью и прочностью на сжатие и растяжение, соответственно прекрасной уплотняющей способностью.

Для усиления взаимодействия на границе «наполнитель-каучук» ТРГ перед введением в эластомерную матрицу подвергали механической обработке – диспергированию в лопадном смесителе до достижения более однородной структуры. Измельченный ТРГ смешивали с эластомерной матрицей В-14-Д-НТА на пластикордере «Брабендер». Количество вводимого ТРГ в резиновую смесь составляло от 0,5 до 2 мас. %.

Комплекс исследований модифицированных резин включал исследования упругопрочностных характеристик по ГОСТ 270-75, стойкости резин к агрессивным средам по ГОСТ 9.030-74, морозостойкости при растяжении ГОСТ 408-78, остаточной деформации после сжатия по ГОСТ 9.029-74; триботехнических свойств: объемный износ при абразивном истирании по ГОСТ 23509-79 и коэффициент трения по режиму: нагрузка – 10Н, скорость вращения – 50 об./мин, продолжительность испытания – 30 мин. Исследования надмолекулярной структуры проводили на растровом электронном микроскопе JSM 7800F фирмы «JEOL» по режиму вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ и на рентгеновском порошковом дифрактометре ARLXTRA при излучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты исследования упругопрочностных характеристик моди-

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОЙ РЕЗИНЫ

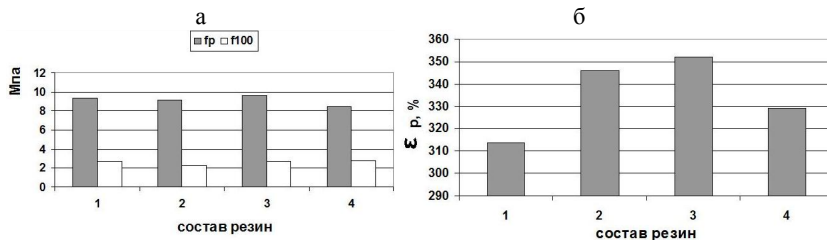


Рис.1. Упругопрочностные свойства резин: а – показатели условной прочности при растяжении (f_p) и условного напряжения при 100% удлинении (f_{100}); б –показатель относительного удлинения (ϵ_p).
1 – В-14-ДНТА; 2 – В-14-ДНТА+0,5% ТРГ; 3 – В-14-ДНТА+1% ТРГ; 4 – В-14-ДНТА+2% ТРГ

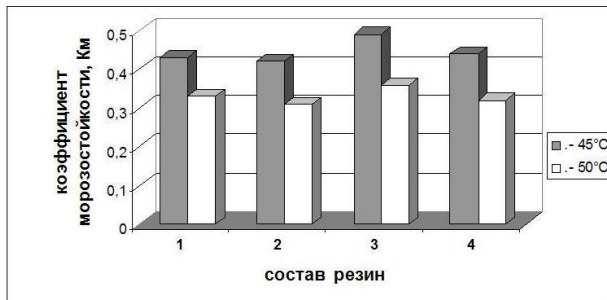


Рис. 2. Морозостойкость модифицированных резин: 1 – В-14-ДНТА; 2 – В-14-ДНТА+0,5% ТРГ; 3 – В-14-ДНТА+1% ТРГ; 4 – В-14-ДНТА+2% ТРГ

фицированных резин, которые показали, что модификация эластомерной матрицы В-14-Д-НТА терморасширенным графитом приводит к повышению значения относительного удлинения при разрыве с сохранением уровня условной прочности и условного напряжения. Наибольшее повышение значения относительного удлинения на 38% наблюдается у резины, модифицированной 1 мас. % ТРГ. При введении терморасширенного графита в резиновую смесь

В-14-Д-НТА значение степени набухания остается на уровне немодифицированной резины.

На рис.2 приведены результаты исследования морозостойкости модифицированных резин. Низкотемпературные исследования проведены при температурах минус 45°C и минус 50°C. Показано повышение морозостойкости у модифицированной резины, содержащей 1 мас. % ТРГ.

Релаксационные свойства резин оказываются определяющими показателями при оценке долговечности и работоспособности уплотнительных резин (табл.1). Показано, что введение в исходную эластомерную матрицу терморасширенного графита приводит к некоторому снижению значений относительной остаточной деформации после сжатия и относительного гистерезиса.

Исследование износостойкости модифицированных резин (табл.1) показало, что наибольшее уменьшение значения объемного износа при абразивном истирании на 16% наблюдается у резины, модифицированной 1 мас.% ТРГ. Основной фрикционной характеристикой резин для подвижных уплотнений является коэффициент трения. В случае резины, содержащей 1 мас.% ТРГ, показано снижение коэффициента трения в 2,8 раза по сравнению с исходной резиной.

Таблица 1

Релаксационные и триботехнические характеристики модифицированных резин

Материал	ОДС после старения в течение 72 ч, %	Относительный гистерезис, Г _к , %	Объемный износ при абразивном износе, ΔV, см ³	Коэффициент трения, μ
В-14Д-НТА	55,3	73,0	0,149	2,30
В-14Д-НТА+0,5%ТРГ	51,3	70,4	0,138	0,83
В-14Д-НТА+1%ТРГ	50,8	70,1	0,125	0,83
В-14Д-НТА+2%ТРГ	51,8	68,0	0,126	0,81

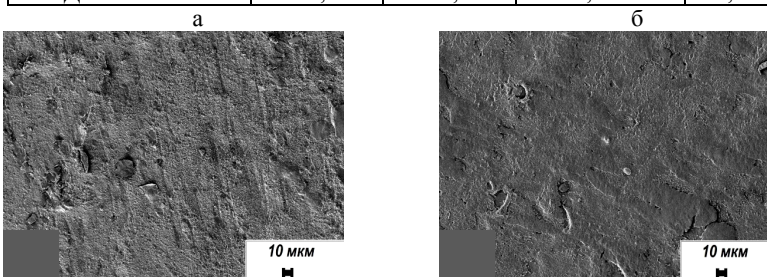


Рис. 3. Поверхность трения резин: а – В-14-Д-НТА; б – В-14-Д-НТА +2%ТРГ. Увеличение x300

На рис. 3 приведена микроструктура поверхности резиновых образцов после трения. Поверхность исходной резины характеризуется появлением дорожек трения, имеющих прерывистый характер. В случае модифицированной резины зарегистрировано сглаживание рельефа поверхности трения. Такое изменение поверхности трения модифицированной резины можно объяснить тем, что ТРГ, играя роль сухой смазки, облегчает ориентацию макромолекул по направлению приложения нагрузки и предохраняет поверхностный слой резинового образца от разрушения.

Введение ТРГ в В-14Д-НТА приводит к достаточно равномерному расположению многослойных структур, образованных частицами ТРГ в эластомерной матрице. Увеличение содержания ТРГ от 0,5 до 2 мас. % при-

водит к росту доли таких структур. Сопоставление этого факта с физико-механическими испытаниями объясняет повышение эластичности резин, модифицированных ТРГ.

На дифрактограммах модифицированных резин, полученных на рентгеновском порошковом дифрактометре ARLXTRA при излучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), наблюдается отсутствие базальных рефлексов характерных ТРГ и смещение пика с максимумом при $2\theta 26,8^\circ$ в область малых углов, что свидетельствует об интеркаляции каучука в межслоевое пространство терморасширенного графита [5,9]. По всей видимости, такая структура модифицированных резин обуславливает повышение эластичности, износостойкости и более быстрое протекание релаксационных процессов. Сравнение дифрактограмм поверхности и в объеме образцов модифицированных резин показало повышение площади кристаллических пиков и уменьшение аморфного гало каучука, что говорит о увеличении степени кристалличности на поверхности образцов.

Таблица 2

Степень кристалличности модифицированных резин

Материал	Степень кристалличности, %	
	внутри образца	поверхность образца
В-14Д-НТА+0,5%ТРГ	0,49	2,35
В-14Д-НТА+1%ТРГ	1,07	3,85
В-14Д-НТА+2%ТРГ	1,76	11,43

Результаты расчета степени кристалличности (программа Crystallinity), приведенные в табл. 2, подтверждают увеличение содержания кристаллической фазы на поверхности образцов по сравнению в объеме образцов модифицированных резин.

Заключение

Таким образом, модификация резиновой смеси В-14-Д-НТА на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18 терморасширенным графитом привела к получению эластомерного материала с более высокой эластичностью, долговечностью и повышенным уровнем триботехнических характеристик. Повышение свойств может быть обусловлено структурными изменениями эластомерной матрицы в присутствии ТРГ: происходит интеркаляция каучука в межслоевое пространство ТРГ, увеличение степени кристалличности на поверхности образцов по сравнению в объеме образцов. По всей видимости, такое структурирование частиц ТРГ в эластомерной матрице обуславливает повышение эластичности, износостойкости и более быстрое протекание релаксационных процессов в ре-

зультате того, что ТРГ способствует снижению межмолекулярного взаимодействия вследствие адсорбционных свойств, более легкому скольжению макромолекул каучука относительно друг друга по направлению приложения нагрузки.

Полученные результаты исследования позволяют рекомендовать представленные эластомерные материалы для изготовления подвижных уплотнительных элементов.

Литература

1. Шастин Д.А., Вольфсон С.И., Макаров Т.В. Влияние модификации тройного этиленпропиленового каучука на физико-механические свойства резин // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №10. – С.257–261.
2. Мансурова И.А., Копалина О.Ю., Фомин С.В., Хлебков Г.А., Ваганов В.Е., Дьячкова-Машикова Т.П. Влияние строения и химии поверхности углеродных наноструктур на свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука // Известия высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология. – 2013. – Т.56, №5. – С.77–81.
3. Ханов А.М., Макарова Л.Е., Дегтярев А.И. и др. Особенности строения и использования терморасширенного графита // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2012. – Т.14. №1. – С.92–106.
4. Jian Yang, Li-Qun Zhang, Jun-Hong Shi, Yan-Nan Quan, Lei-Lei Wang. Mechanical and functional properties of composites based on graphite and carboxylated acrylonitrile butadiene rubber // Journal of Applied Polymer Science, 2010. – V.116, issue 5. – P. 2706–2713.
5. Asish Malas, Chapal Kumar Das, Amit Dasb, Gert Heinrichb. Development of expanded graphite filled natural rubber vulcanizates in presence and absence of carbon black: Mechanical, thermal and morphological properties // Materials & Design. – 2012. – V. 39. – P. 410–417.
6. Asish Malas and Chapal Kumar Das. Development of modified expanded graphite-filled solution polymerized styrene butadiene rubber vulcanizates in the presence and absence of carbon black // Polymer Engineering & Science. – 2004. – V. 54, issue 1. – P. 33–41.
7. Морозостойкая резиновая смесь с терморасширенным графитом: Пат. РФ №2356918. Бюл. – 2009, №15 / М.Д. Соколова, М.Л. Ларионова, Р.Ф. Биклибаева, Ч.Н. Барников, Л.Я. Морозова.
8. Savchenko D.V., Lonov S.G., Avdeev V.V. Electrical and Thermophysical Properties of Composite Materials Based on Nanocarbon Sheet with

Low Percolation Threshlound // Rusnanotech-08. Nanotechnology International Forum 3–5.12. – 2008. – V. 1. – P.278–279.

9. Чвалун С.Н., Новокишова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. Полимерсиликатные нанокомпо-

зиты: физико-механические аспекты синтеза полимеризацией in situ // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII, №5. – С.52–57.

Поступила в редакцию 27.07.2016

УДК 621.893

Исследование свойств полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена и отходов производства базальтового волокна

С.В. Васильев, О.В. Гоголева

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

Приведены результаты исследования по разработке армированных полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ). В качестве его наполнителя использованы отходы производства базальтового волокна. На основании проведенных физико-механических, триботехнических и теплофизических исследований ПКМ на основе ПТФЭ, модифицированных отходами производства базальтовых волокон, можно сделать вывод о перспективности использования отходов производства базальтового волокна в качестве модификаторов политетрафторэтилена для разработки триботехнических материалов.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, базальтовое волокно, механическая активация, скорость массового изнашивания.

Investigation of Properties of the Polymer Composite Material Based on Polytetrafluoroethylene and Basalt Fiber Production Waste

S.V. Vasilev, O.V. Gogoleva

Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Yakutsk

The results of a study on the development of fiber reinforced polymer composites based on polytetrafluoroethylene are presented. As polytetrafluoroethylene filler we used waste production of basalt fiber. On the basis of physical, mechanical, tribological studies of polymeric composites materials based on polytetrafluoroethylene modified with waste production of basalt fiber, we concluded about the prospects of use of the waste of basalt fiber production as modifiers of PTFE to develop tribological materials.

Key words: polytetrafluoroethylene, basalt fiber, mechanical activation, rate of mass wear.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) получили широкое распространение в качестве материалов различного назначения. Введение волокнистого наполнителя в полимерную основу способствует значительному увеличению прочности и жесткости композиции, изменению физических характеристик [1].

В настоящее время велик интерес в мире к использованию базальтового непрерывного волокна для получения различных композиционных и конструкционных материалов. При этом наблюдается устойчивый рост их потребления. Базальтовые волокна (БВ) представляют термостойкие, теплозвукоизоляционные материалы, извлекаемые из магматических горных пород (базальты, диабазы, габбро и др.). Технология их получения заключается в плавлении горной породы (чаще всего базальта) и последующей переработке расплава в волокно [2]. Базальтовые волокна обладают уникальными свойствами: повышенной стойкостью в агрессивных

ВАСИЛЬЕВ Спиридон Васильевич – м.н.с., spirira_vas@mail.ru; ГОГОЛЕВА Ольга Владимировна – с.н.с., oli-gogoleva@yandex.ru.