

УДК 620.1:620.3

И.В. Николаев, В.В. Даньшина

Омский государственный технический университет, Омск, Россия

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

Во многих отраслях для изготовления резинотехнических изделий требуется каучук со специфическими свойствами. В работе проведен анализ литературных источников. Выявлена зависимость свойств материалов от легирующих компонентов. Установлено, что использование многослойных углеродных нанотрубок в качестве наполнителя повышает триботехнические свойства полимерных нанокомпозитов, например политетрафторэтилена. По методике солевой коагуляции на базе ОАО «Омский каучук» были изготовлены образцы синтетического бутадиен-метилстирольного каучука марки СКМС-30АРК, наполненного многослойными углеродными нанотрубками, и экспериментально исследованы механические характеристики полученных образцов. Топография излома образцов изучалась методом растровой электронной микроскопии на приборе JEOL JSM-6610LV. Перед сканированием под микроскопом была проведена подготовка образцов по специальной методике. Получены изображения изломов образцов каучука с многослойными углеродными нанотрубками. Исследовано влияние многослойных углеродных нанотрубок на механические характеристики (вязкость по Муни, жесткость и эластическое восстановление по Дефо) наполненных резиновых смесей на основе каучука марки СКМС-30АРК. Показано увеличение эластического восстановления на 3,2 %, жесткости по Дефо на 4 % и вязкости модифицированного образца на 11,8 %. Условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и относительная остаточная деформация после разрыва определялись на разрывной машине после предварительной подготовки образцов. Относительное удлинение при разрыве уменьшается на 37 %; модуль упругости при 300%-ной деформации увеличивается на 17 %. Предложено практическое использование резины на основе каучука с многослойными углеродными нанотрубками для изготовления обувной и кабельной продукции.

Ключевые слова: нанокомпозит, наполнитель, углеродные нанотрубки, резинотехническое изделие, растровая электронная микроскопия, механические характеристики.

I.V. Nikolaev, V.V. Danshina

Omsk State Technical University, Omsk, Russian Federation

THE STUDY OF MECHANICAL CHARACTERISTICS OF RUBBER PRODUCT MODIFIED BY CARBON NANOTUBES

In many industries for the manufacture of rubber products requires rubber with specific properties. The analysis of a literature. The dependence of the material properties from the alloy components was found. The use of multiwall carbon nanotubes as a filler improves the tribological properties of polymer nanocomposites such as polytetrafluoroethylene. By the method of salt coagulation in the laboratory of "Omskiy kauchuk" were produced samples of synthetic butadiene-methylstyrene rubber of stamp SKMS-30ARK filled multiwall carbon nanotubes. The mechanical properties of the obtained samples were studied experimentally. Topography fractures of samples were studied by scanning electron microscopy on the device JEOL JSM-6610LV. Before scanning microscope sample preparation was carried out by a special technique. Images of fractures of rubber samples with multiwall carbon nanotubes were obtained. The influence of multiwall carbon nanotubes on the mechanical characteristics (Mooney viscosity, stiffness and elastic recovery by Defoe) of the filled rubber mixtures based on rubber of stamp SKMS-30ARK was investigated. Increase in the elastic recovery of 3,2 %, stiffness Defoe of 4 % and the viscosity of the modified sample is 11,8 % was shown. Tensile strength, the relative elongation at break and the relative residual deformation after break were determined on a tensile testing machine after preconditioning. The relative elongation at break is reduced by 37 %; elastic modulus at 300%-deformation increases by 17 %. Practical use of rubber with multiwall carbon nanotubes for the manufacture of footwear and cable products was suggested.

Keywords: nanocomposite, filler, carbon nanotubes, rubber products, scanning electron microscopy, mechanical characteristics.

Промышленность синтетического каучука (СК) является крупнейшей отраслью нефтехимического синтеза. Множество непродовольственных товаров изготовлено на основе СК: обувные товары, игрушки, спорттовары, товары для транспорта. Для изготовления шин и резинотехнических изделий используются каучуки общего назначения: бутадиен-стирольные (СКС) и бутадиен-метилстирольные сополимеры (СКМС), которые производит предприятие ОАО «Омский каучук», занимающее одно из лидирующих мест среди российских производителей синтетического каучука.

Во многих отраслях промышленности, например шинной, обувной, кабельной, требуются особые свойства резинотехнических изделий. Для получения материала с заданными свойствами в резиновую смесь вводят различные добавки, например смолу АП-У, гексол ХПИ, технический углерод, оксиды металлов и др. Для увеличения жесткости и механической прочности материала в последние годы все чаще

используются в качестве добавки углеродные нанотрубки [1, 2]. Исследовано влияние многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) на свойства наполненных резиновых смесей и вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука [3] и политетрафторэтилена [4]. Авторами отмечается более высокая твердость модифицированного каучука и повышенная износостойкость полимерных нанокомпозитов на основе политетрафторэтилена.

Целью данной работы является исследование механических характеристик синтетического каучука марки СКМС-30АРК, наполненного нанотрубками.

В качестве наполнителя каучука использовались многослойные углеродные нанотрубки Graphistrength (корпорация Arkema) диаметром 10–15 нм и длиной 1–10 мкм (рис. 1).

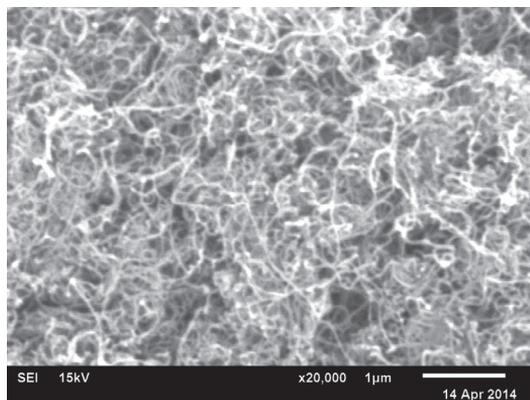


Рис. 1. Изображение МУНТ, полученное с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6610LV

В центральной заводской лаборатории ОАО «Омский каучук» было изготовлено два образца синтетического каучука СКМС-30АРК с МУНТ и без них. Образцы каучука изготавливались по методике солевой коагуляции по регламенту завода. Для добавления углеродных нанотрубок в каучук изготавливалась специальная суспензия. При непосредственном добавлении УНТ в эмульсию УНТ осаждались в коллоидном растворе, и всего лишь небольшая их часть попадала в каучук. Чтобы этого не происходило, отдельно изготавливалась специальная суспензия. При добавлении данной суспензии в эмульсию углеродные нанотрубки участвовали в процессе образования каучука, а небольшая часть УНТ оставалась в растворе.

Образец с 4 мас. % МУНТ был исследован под растровым электронным микроскопом (РЭМ). Перед сканированием образца под микроскопом была проведена следующая подготовка образца:

- погружение образца в жидкий азот;
- извлечение образца из жидкого азота с последующим его изломом;
- магнетронное напыление платины на образец (проведено на оборудовании JFC-1600, величина ионного тока 30 мА) [5].

Затем образец помещался на медную подложку в растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6610LV, под которым рассматривалась область излома образца (рис. 2).

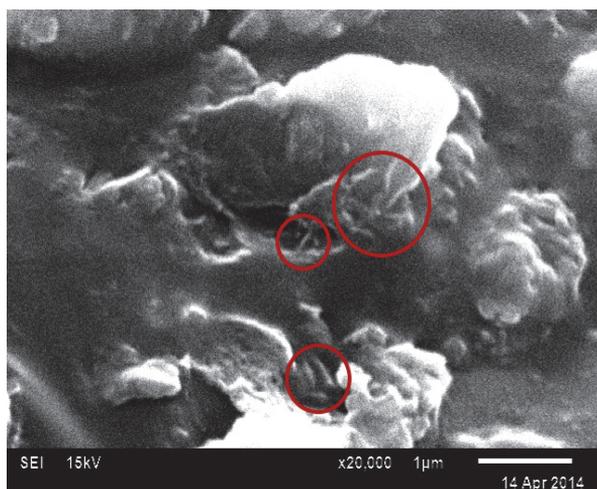


Рис. 2. РЭМ-изображение образца СКМС-30АРК с УНТ

На рис. 2 окружностями выделены предполагаемые области скопления МУНТ. При использовании РЭМ можно получить более качественные изображения УНТ, но при этом требуется либо большее содержание УНТ, либо большее приближение, недостатком которого является трудность настройки для больших приближений и ограниченность приближения [6].

Для изучения механических характеристик синтетического каучука марки СКМС-30АРК были проведены эксперименты, сравнивающие механические свойства чистого каучука и каучука, наполненного нанотрубками.

Были измерены такие характеристики, как на вязкость по Муни, жесткость и эластическое восстановление по Дефо. Сущность метода

определения вязкости по Муни заключается в деформации образца от погруженного в него вращающегося ротора и измерении момента относительно оси ротора, вызываемого вязкоупругим сопротивлением каучука, в условных единицах Муни [7]. Для определения вязкости по Муни использовался вискозиметр Mooney 1500S.

Сущность метода определения жесткости и эластического восстановления по Дефо заключается в осевом сжатии образца до заданной высоты при выбранной нагрузке и в последующем измерении высоты после снятия нагрузки. Жесткость характеризуется числовым значением осевой нагрузки (с учетом предварительной нагрузки), требующейся для сжатия образца до высоты $(4 \pm 0,1)$ мм в течение 30 с. Результаты испытаний выражают значением подобранной величины нагрузки. Эластическое восстановление характеризуется разностью между высотой образца, определенной через 30 с после снятия нагрузки, и высотой образца, сжатого под нагрузкой [8].

С помощью разрывной машины была определена условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и относительная остаточная деформация после разрыва. Для разрывной машины изготавливается образец в виде лопатки. Зафиксировав два конца лопатки, лопатку растягивали разрывной машиной до разрыва, затем снимались показания. В приведенной таблице содержатся данные, полученные при испытании образцов.

Результаты испытаний образцов из резины на основе каучука с МУНТ

Наименование показателей	Норма по ГОСТ 15627–79	Контрольный образец	Образец с МУНТ
Вязкость по Муни, ед.	46–57	51	57
Жесткость по Дефо, гс / эластическое восстановление, мм	Не нормируется	750/3,1	780/3,2
Условная прочность при растяжении, МПа (кгс/см ²)	27,4 (280)	28,7 (293)	28,8 (294)
Относительное удлинение при разрыве, %	550–750	500	463
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	20	10	8
Модуль упругости при 300%-ной деформации, МПа (кгс/см ²)	Не нормируется	14,5 (148)	17,0 (173)

Из таблицы видно, что вязкость, жесткость и эластическое восстановление каучука увеличивается с добавлением нанотрубок. Условная прочность при растяжении практически не изменяется, относительная остаточная деформация после разрыва уменьшается на 2 %. Увеличение данных характеристик является невысоким, но и процентное содержание МУНТ по массе также незначительно. Также отметим, что модуль растяжения при 300%-ной деформации увеличивается на 2,5 МПа (25 кгс/см²). Относительное удлинение при разрыве уменьшается на 37 % с добавлением 4 мас. % МУНТ.

Жесткость материала увеличивается, относительное удлинение уменьшается. Модуль упругости при деформации 300 % увеличивается, т.е. величина силы, которую нужно приложить для растяжения материала, увеличивается, значит, материал стал более жестким, что соответствует предыдущим показателям.

В работе впервые исследованы механические характеристики резинотехнического изделия на основе каучука марки СКМС-30АРК, наполненного МУНТ. Резинотехнические изделия с подобными механическими свойствами можно практически использовать в обувной и кабельной продукции. Эластическое восстановление таких изделий увеличивается на 3,2 %, т.е. материал, подверженный нагрузке, лучше приходит в исходное положение. Это улучшает эксплуатационные свойства, например, у подошвы обуви.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Проведено модифицирование каучука марки СКМС-30АРК нанотрубками.

2. Добавление МУНТ в количестве 4 % улучшает следующие механические характеристики:

- жесткость по Дефо увеличивается на 4 %;
- эластическое восстановление увеличивается на 3,2 %;
- относительное удлинение при разрыве уменьшается на 37 %;
- модуль упругости при деформации 300 % увеличивается на 17 % (с 14,5 до 17 МПа).

Список литературы

1. Рамбиди Н.Г. Физические и химические основы нанотехнологий. – М.: Физматлит, 2008. – 456 с.

2. Фроня М.А., Алексеева С.И., Викторова И.В. Исследование твердости полимерных нанокompозитов с углеродными нанотрубками

и ультрадисперсными алмазами // *Материаловедение*. – 2014. – № 4. – С. 32–36.

3. Влияние строения и химии поверхности углеродных наноструктур на свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука / И.А. Мансурова [и др.] // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. – 2013. – Т. 56, вып. 5. – С. 77–81.

4. Влияние углеродных модификаторов на структуру и износостойкость полимерных нанокомпозитов на основе политетрафторэтилена / О.В. Кропотин [и др.] // *Журнал технической физики*. – 2014. – Т. 84, № 5. – С. 66–70.

5. Preparation, characterization, and physical properties of multiwall carbon nanotube/elastomer composites / L.D. Perez [et al.] // *Polymer Engineering & Science*. – 2009. – Vol. 49, no. 5. – С. 866–874.

6. Preparation and properties of natural rubber composites reinforced with pretreated carbon nanotubes / G. Sui [et al.] // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2008. – Vol. 19, no. 11. – С. 1543–1549.

7. ГОСТ 19920.16–74. Каучуки синтетические стереорегулярные бутадиеновые. Метод определения вязкости по Муни. – Введ. 1975-01–01. – М.: Изд-во стандартов, 1974. – 2 с.

8. ГОСТ 10201–75. Каучуки и резиновые смеси. Метод определения жесткости и эластического восстановления по Дефо. – Введ. 1976-01–07. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 6 с.

Получено 16.02.2015

Николаев Иван Владимирович (Омск, Россия) – магистрант, ассистент кафедры «Физика» Омского государственного технического университета, e-mail: virverax@gmail.com.

Даньшина Валентина Владимировна (Омск, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры «Физика» Омского государственного технического университета, e-mail: danshina_v@mail.ru.

Danshina Valentina (Omsk, Russian Federation) – Ph.D. in Chemistry, Associate Professor, Department “Physics”, Omsk State Technical University, e-mail: danshina_v@mail.ru.

Nikolaev Ivan (Omsk, Russian Federation) – Candidate for a Master’s degree, Assistant, Department “Physics”, Omsk State Technical University, e-mail: virverax@gmail.com.