

УДК. 538.9, 539.4

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, УПРОЧНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Корнев Ю.В., Семенов Н.А., Семенов П.Е., Валиев Х.Х.

ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия

АННОТАЦИЯ

При создании эластомерных композитов, конструкций и изделий из них в последнее время существенное внимание уделяется вопросам экологии, а также повышению экономической эффективности и энергоэффективности при их производстве. В ходе работ по данному направлению в ИПРИМ РАН разработана технология получения нанодисперсных наполнителей методом измельчения исходного сырья, для применения их в качестве упрочняющих наполнителей в составе эластомерных композитов. Наилучшие результаты с точки зрения эффекта упрочнения в составе эластомерных композитов были получены с применением в качестве исходного сырья породы шунгит и продуктов переработки рисовой шелухи. Для образцов, наполненных нанодисперсным шунгитом в сочетании с органосилоном, отмечается существенное увеличение напряжений при относительном удлинении, а также существенное (до пяти раз) увеличение прочности эластомерного композита в сравнении с образцом, наполненным исходным микродисперсным шунгитом. Абсолютное значение прочности таких эластомерных композитов составляет до 22,5 МПа, что достигнуто впервые для эластомерных композитов с данным классом наполнителей. Для образца, наполненного продуктами переработки рисовой шелухи с модификатором поверхности среднее значение прочности получено на уровне 18,5 МПа, что также впервые достигнуто для эластомерных композитов с продуктами переработки рисовой шелухи в качестве наполнителя.

Ключевые слова: эластомерные композиты; продукты переработки рисовой шелухи; шунгит; прочность композитов

MECHANICAL PROPERTIES PECULIARITIES OF ELASTOMER COMPOSITES REINFORCED BY PARTICLES OF MINERAL FILLERS OF NATURAL ORIGIN

Kornev Yu.V., Semenov N.A., Semenov P.Y., Valiev Kh.Kh.

Institute of Applied Mechanics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

ABSTRACT

When creating elastomeric composites, structures and products from them, in recent years, much attention is paid to environmental issues, as well as improving economic efficiency and energy efficiency in their production. During work in this area, a technology was developed for the preparation of nanodispersed fillers by the method of grinding feedstock to be used as reinforcing fillers in elastomeric composites. The best results from the viewpoint of reinforcing effect in elastomeric composites were obtained using shungite rock and rice husk products as a raw material. For specimens filled with nanodispersed schungite in combination with organosilane, a significant increase in stress is observed with a relative elongation and

a significant (up to five times) increase in the strength of the elastomeric composite in comparison with a sample filled with the initial microdispersed schungite. The absolute value of the strength of such elastomeric composites is up to 22.5 MPa, which was achieved for the first time for elastomeric composites with this class of fillers. For a sample filled with products of processing of rice husks with a surface modifier, the average strength value was obtained at 18.5 MPa, which was also achieved for elastomeric composites with products of processing of rice husk as a filler for the first time.

Keywords: elastomeric composites; products of rice husk processing; schungite; elastomer reinforcement

ВВЕДЕНИЕ

Эластомерные композиты – одни из наиболее перспективных конструкционных материалов; изделия из которых широко востребованы и применяются в автомобильной, авиационной, космической, нефтеперерабатывающей и др. промышленности. При создании эластомерных композитов, конструкций и изделий из них в последнее время существенное внимание уделяется вопросам экологии, а также повышению экономической эффективности и энергоэффективности при их производстве. В связи с этим, разработка новых типов упрочняющих дисперсных наполнителей для композиционных материалов, в том числе и природного происхождения, обеспечивающих оптимальный баланс механических свойств композитам и имеющих преимущества по стоимости перед существующими, является актуальной задачей.

Развитие представленного направления исследований включает разработку принципов создания композитных материалов на основе полимерных и эластомерных матриц и нового класса наноструктурированных минеральных наполнителей природного происхождения различного строения (например, шунгит, диатомит, галлуазит, продукты переработки рисовой шелухи и др.), а также исследование особенностей механического поведения и эффектов упрочнения в таких композитах. Предложенные новые исходные материалы для получения упрочняющих наполнителей эластомерных композитов, отличаются от существующих упрочняющих наполнителей (например, техуглерода и коллоидной кремнекислоты [1,2]), получаемых химическим синтезом, меньшими затратами при получении, экологической безопасностью и, в зависимости от параметров их структуры, позволяют обеспечить полимерным композитам ряд уникальных свойств.

Целью настоящей работы является исследование свойств эластомерных композитов на основе сополимера бутадиена и стирола, наполненных нанодисперсными частицами природного происхождения – шунгита и продуктов переработки рисовой шелухи, в сравнении с известным наполнителем – коллоидной кремнекислотой марки Зеосил 1165MP.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе работ по получению высокодисперсных упрочняющих наполнителей природного происхождения для эластомерных композитов в ИПРИМ РАН разработана технология получения нанодисперсных наполнителей методом измельчения исходного сырья [3]. Наилучшие результаты были получены

с применением в качестве исходного сырья породы шунгит [4] и продуктов переработки рисовой шелухи (Неосил-120). Контроль размеров частиц до и после измельчения производили с помощью электронной и АСМ микроскопии, рис.1. Для частиц, полученных из продуктов переработки рисовой шелухи методом измельчения, был установлен состав, который включает аморфную структура диоксида кремния (до 97%) и примеси углерода (3-5%). Полученные нанодисперсные наполнители вводились в эластомерные композиты на основе сополимера бутадиена и стирола в сравнении с исходной микродисперсной фракцией данных частиц со средним размером частиц более 5 мкм и эффективным упрочняющим наполнителем – коллоидной кремнекислотой Zeosil 1165 MP в равных массовых соотношениях (65 м.ч), табл.1.

Контроль эффективности диспергирования частиц исследуемых наполнителей в объеме эластомерной матрицы проводили с применением модификаторов поверхности наполнителя – такого класса соединений, как бифункциональные органосиланы, применялись агенты сочетания – органосилан бис (3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид (TESPT), а также 3-thiocyanatopropyl-triethoxysilane (TCPTES) [2].

Смеси были изготовлены в ИПРИМ РАН в лабораторном резиносмесителе Thermo Haake 3000 с объемом камеры 300 см³. Температура при смешении не превышала 150°C.

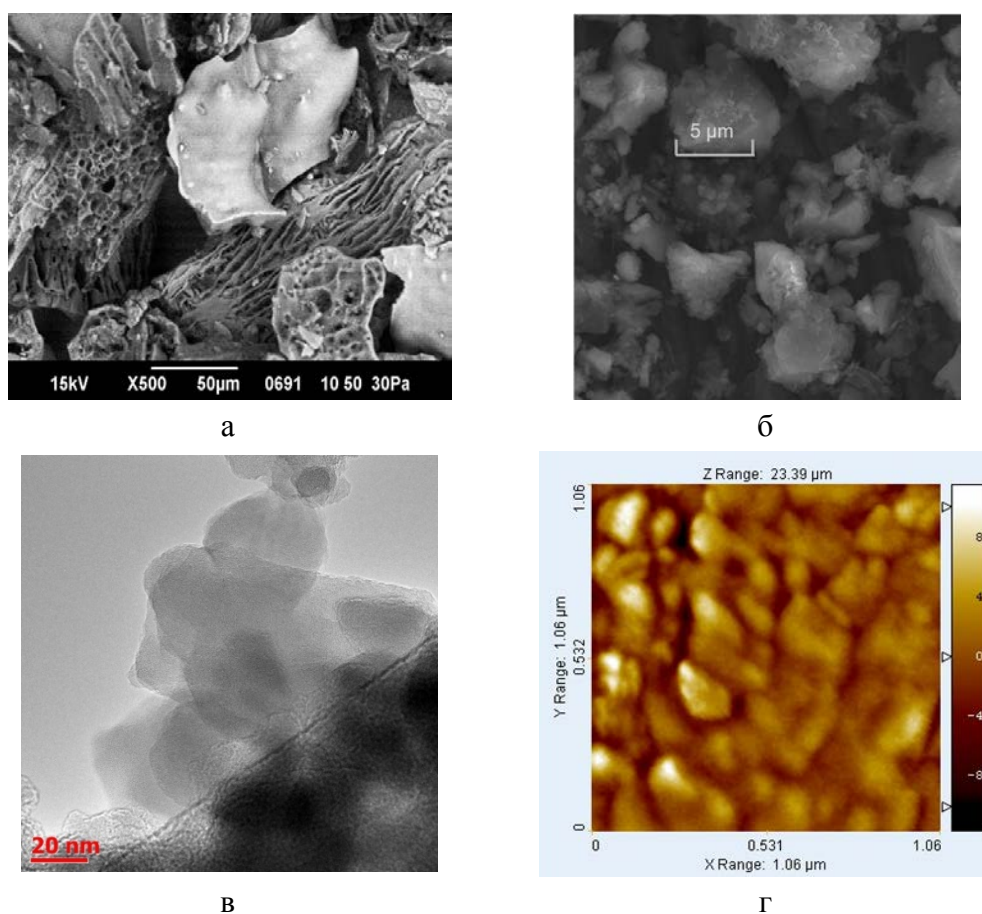


Рис.1. Изображения частиц продуктов переработки рисовой шелухи (Неосил-120), и шунгита до и после измельчения. а – Неосил-120 исходный (SEM), б – Шунгит (SEM), в – Неосил-120 после измельчения (ТЕМ), г – шунгит после измельчения (АСМ).

Таблица 1

Составы исследуемых образцов

№	Компоненты	Номер образца/масс.ч.					
		1	2	3	4	5	6
1	СКС-30АРК	100	100	100	100	100	100
2	Вулканизирующая группа	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
3	Оксид цинка	3	3	3	3	3	3
4	Масло Норман 346	7	7	7	7	7	7
5	Микрошунгит	-	65	-	-	-	-
6	Наносшунгит	-	-	65	-	65	-
7	Неосил-120 (изм.)	-	-	-	65	-	-
8	Zeosil 1165 MP	-	-	-	-	-	65
9	TESPT	-	-	-	5	-	5
10	ТСРТЕS	-	-	-	-	5	-
11	ИТОГО:	116,7	181,7	181,7	186,7	186,7	186,7

В ходе экспериментов определяли действительную составляющую комплексного динамического модуля сдвига в зависимости от относительной деформации (эффект Пэйна [5,6]) для резиновых смесей с различными наполнителями и добавкой модификатора, рис.2.

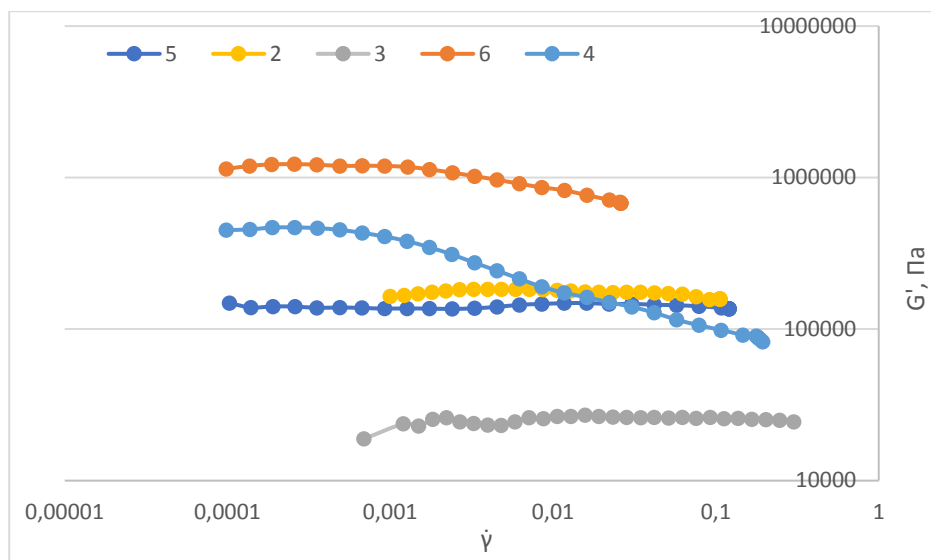


Рис.2. Зависимость действительной составляющей комплексного динамического модуля упругости (G') от амплитуды деформации ($\dot{\gamma}$), 2 – микрошунгит, 3 – наносшунгит, 4 – нанодисперсные продукты переработки рисовой шелухи + силан, 5 – нанодисперсный шунгит + силан, 6 – Zeosil + силан.

Полученные результаты говорят о существенно более высоком значении действительной составляющей комплексного модуля сдвига для образца 6 (Zeosil + силан). Это свидетельствует о том, что полученная резиновая смесь более жесткая, значит органосилан более эффективно взаимодействовал с матрицей, что

привело к увеличению модуля. Также это может быть связано с узким распределением частиц Zeosil по размерам. Образец 4 также показал высокое значение G' на малых значениях амплитуды деформации и существенное снижение этого показателя с повышением амплитуды, что является проявлением эффекта Пейна. Это свидетельствует о том, что наполнитель проявляет усиливающие свойства.

Далее исследовались вулканизационные характеристики исследуемых образцов (таблица 2).

Из представленных данных можно отметить, что максимальные скорости вулканизации (отверждения) получены для образцов с шунгитом и продуктами переработки рисовой шелухи. Максимальный крутящий момент, данный параметр определяется для вулканизованных образцов, получен для образца с Zeosil. Это связано с узким распределением по размерам частиц Zeosil, а, так же, с высокой концентрацией функциональных групп на поверхности таких частиц [2,7]. В целом, вулканизация образцов с шунгитом и продуктами переработки рисовой шелухи идет сопоставимо со стандартным наполнителем Zeosil 1165 MP, что делает перспективным практическое применение исследуемых минеральных наполнителей в составе эластомерных композитов.

Таблица 2

Вулканизационные характеристики образцов с различными наполнителями.

№ образца/ свойства	1 Ненапол- ненная	2 Микро- шунг	3 Наношунг	4 Неосил- 120 <i>измлч</i> + TESPT	5 Наношунг + ТСРТЕS	6 Zeosil 1165 MP +TESPT
M_{min} [дН*мин]	7,8	1,3	1,7	13	10	21
M_{max} [дН*мин]	30	18	17,5	63	58	80
t_{ind} [мин]	5	4,9	3,6	6	3	6
t_{90} [мин]	22	14,6	14,4	13	11	22
S [%/мин]	6	11,4	9,2	14,2	12,5	6

Примечание: M_{min} – минимальный крутящий момент; M_{max} – максимальный крутящий момент; t_{ind} – время начала вулканизации; t_{90} – время вулканизации до 90% (оптимальное); S – скорость вулканизации.

Эксперименты по определению упруго-прочностных свойств показали, что, для образцов, наполненных нанодисперсным минералом шунгит в сочетании с органосилоном, отмечается существенное увеличение напряжений при относительном удлинении, а также существенное (до пяти раз) увеличение прочности эластомерного композита в сравнении с образцом, наполненным исходным микродисперсным шунгитом (рис.3). Абсолютное значение прочности эластомерных композитов, наполненных нанодисперсным минералом шунгит составляет до 22,5 МПа, что достигнуто впервые для эластомерных композитов

с данным классом наполнителей и превышает значения, полученные в предыдущих работах [3,8]. Для образца, наполненного продуктами переработки рисовой шелухи с модификатором поверхности среднее значение прочности получено на уровне 18,5 МПа, что также впервые достигнуто для эластомерных композитов с продуктами переработки рисовой шелухи в качестве наполнителя.

Установлен минимальный разброс ряда полученных показателей (приведенный модуль упругости, максимальная глубина индентирования, твердость) в эксперименте по наноиндентированию для образцов, наполненных нанодисперсными наполнителями. Для образцов с микродисперсными наполнителями разброс составлял более 10%, для образцов с нанодисперсными наполнителями разброс не превышал 5%. Это говорит о большей однородности последних, а, следовательно, и о более равномерном диспергировании нанодисперсного наполнителя в объеме эластомерной матрицы в сравнении с исходными микродисперсными наполнителями.

Для образцов с нанодисперсными наполнителями в экспериментах по наноиндентированию были также получены большие значения приведённого модуля упругости, твёрдости, относительного гистерезиса на первом и 20-м циклах, меньшие значения максимальной глубины индентирования, и др., чем для образцов, наполненных исходными микронаполнителями. Так, приведенный модуль упругости для образцов с микродисперсным и нанодисперсным шунгитом составляет: 10,5 МПа и 12,5 МПа соответственно, максимальная глубина индентирования: 5884 нм и 5465 нм соответственно, твердость при наноиндентировании 3,2 МПа и 3,9 МПа соответственно, относительный гистерезис: 0,160 и 0,125 соответственно.

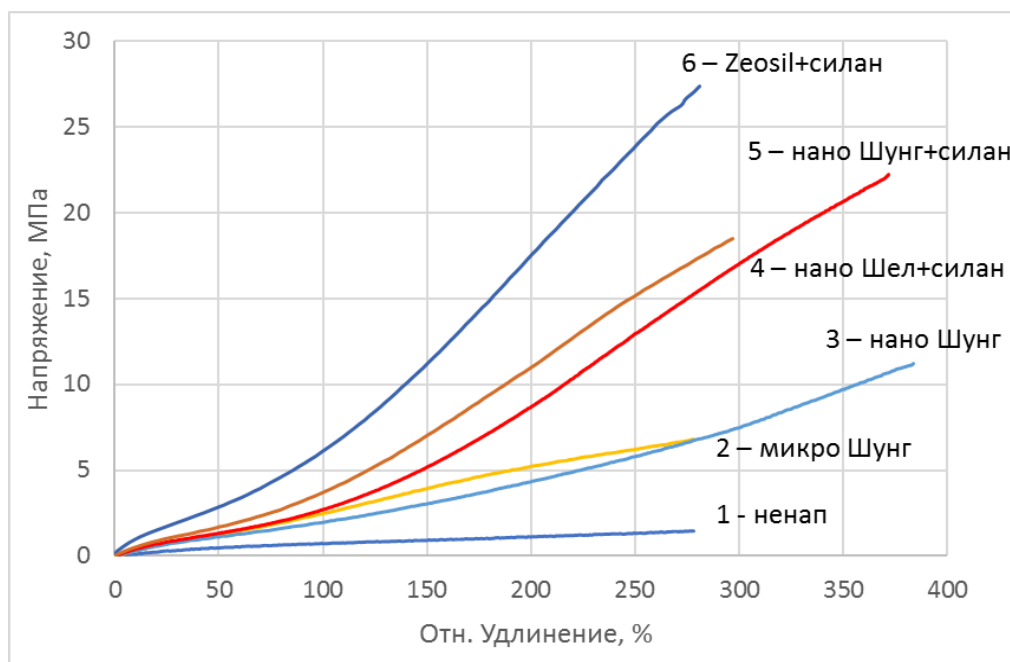


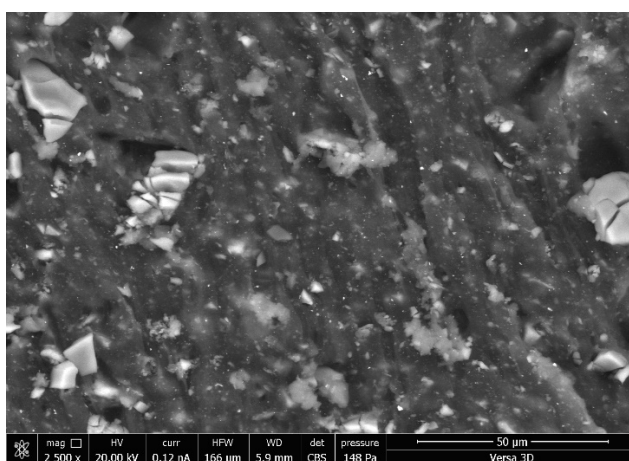
Рис.3. Упруго-прочностные свойства эластомерных композитов с различными наполнителями: 1 – ненаполненный образец, 2 – микрошунгит, 3 – наношунгит, 4 – нанодисперсные продукты переработки рисовой шелухи + силан, 5 – нанодисперсный шунгит + силан, 6 – Zeosil + силан.

Установлено, что увеличение упруго-прочностных свойств эластомерных композитов в случае применения в качестве наполнителя, измельченного

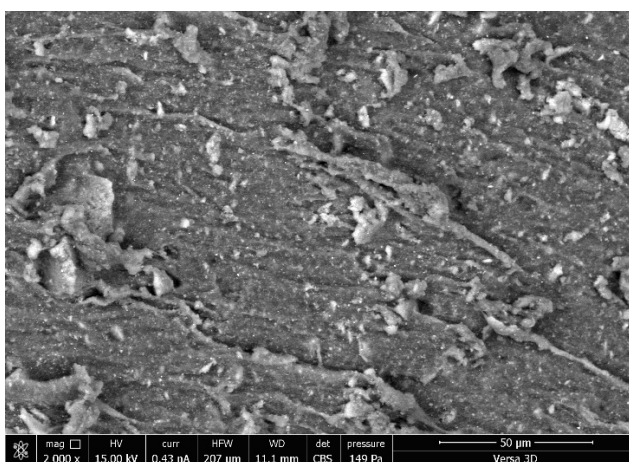
Неосила-120, достигнуты за счет более эффективного диспергирования частиц наполнителя в объеме эластомерной матрицы, рис.4. Те же выводы были получены ранее при исследовании упруго-прочностных свойств эластомерных композитов, наполненных шунгитом [3,8].

Увеличение упруго-прочностных свойств при добавлении в состав композитов агента сочетания TESPT и ТСРТЕS также связано с дальнейшим улучшением степени диспергирования наполнителя в объеме эластомерной матрицы, как было показано ранее, для такого наполнителя как шунгит [8]. В данной работе показано что в композитах, наполненных шунгитом, модификатор ТСРТЕS является более эффективным с точки зрения улучшения упруго-прочностных свойств. Возможно также влияние TESPT и ТСРТЕS на свойства межфазных областей/слоев в композите вблизи частиц наполнителя, что в свою очередь, вносит значительный вклад в формирование комплекса механических свойств композита [9-11].

Полученные данные показывают на значительное упрочняющее действие частиц нанодисперсных наполнителей, полученных из шунгита и продуктов переработки рисовой шелухи в составе эластомерных композитов и, в перспективе, могут быть рекомендованы для практического применения.



а



б

Рис.4. Распределение частиц наполнителя в объеме эластомерной матрицы для образцов, наполненных: а – исходным Неосил-120 и б – измельченным Неосил-120.

ВЫВОДЫ

- 1) Показано, что при измельчении частиц продуктов переработки рисовой шелухи разработанным в ИПРИМ РАН способом и применении их в качестве наполнителя получен эластомерный композит, приближающийся по упруго-прочностным свойствам к образцам с коллоидной кремнекислотой (Zeosil) в качестве наполнителя.
- 2) Введение модификатора поверхности (агента сочетания) при смешении эластомерных композитов приводит к уменьшению индукционного периода, увеличению скорости вулканизации и некоторому увеличению максимального крутящего для резиновых смесей, а также заметному увеличению упруго-прочностных свойств композитов (более чем на 100%).
- 3) Условная прочность эластомерных композитов, наполненных шунгитом, после измельчения наполнителя увеличивается с 6-ти МПа до 11-ти МПа, а с агентом сочетания ТСРТЕS до 22,5 МПа, что достигнуто впервые для эластомерных композитов с данным классом наполнителей.
- 4) Для образца, наполненного продуктами переработки рисовой шелухи с модификатором поверхности среднее значение прочности получено на уровне 18,5 МПа, что также впервые достигнуто для эластомерных композитов с продуктами переработки рисовой шелухи в качестве наполнителя.
- 5) Полученные данные свидетельствуют о связи размеров частиц наполнителя и их упрочняющего эффекта в составе эластомерного композита. Данная зависимость известна для таких наполнителей как частицы углерода и аморфного SiO₂. Также показано, что она выполняется и для минеральных наполнителей природного происхождения – продукты переработки рисовой шелухи и шунгит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Matthews F.L., Rawlings R.D. *Composite Materials: Engineering and Science*. – Woodhead Publishing, 1999. – 470 p.
2. Vilmin F., Bottero I., Travert A., Malicki N., Gaboriaud F., Trivella A., Thibault-Starzyk F. *Reactivity of Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]Tetrasulfide (TESPT) Silane Coupling Agent over Hydrated Silica: Operando IR Spectroscopy and Chemometrics Study* // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol.118. – No.8. – Pp.4056-4071.
3. Kornev Yu.V., Boiko O.V., Guskov D.V., Semenov N.A. *Experimental investigation of the reinforcing effect of organosilane-modified nanodispersed mineral shungite in elastomeric composites* // Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal. – 2016. – Vol.7. – No.3. – Pp.189-200.
4. Филиппов М.М., Голубев А.И., Медведев П.В. *Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения)*. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1994. – 208 с.
5. Wang M.-J. *Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates* // Rubber Chem. Technol., Rubber reviews. – 1998. – Vol.71. – No.3. – Pp.520-589.
6. Roland C.M. *Reinforcement of Elastomers* / In: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. – 2016. – Pp.1-9.

7. Donnet Jean-Baptiste. *Black And White Fillers And Tire Compound* // Rubber Chem. Technol., Rubber reviews. – 1998. – Vol.71. – No.3. – Pp.323-341.
8. Корнев Ю.В., Бойко О.В., Гуськов Д.В., Семенов Н.А., Валиев Х.Х. *Исследование действия модифицированного органосилоном минерала шунгит различной степени дисперсности в составе эластомерных композитов* // Каучук и резина. – 2015. – №6. – С.40-44.
9. Babaytsev A.V., Kornev Y.V., Semenov N.A. *Modeling of the stress-strain behavior of shungite particle-filled rubbers* // Nanomechanics Science and Technology: An International Journal. – 2015. – Vol.6. – No.4. – Pp.261-280.
10. Goudarzi T., Spring D.W., Paulino G.H., Lopez-Pamies O. *Filled elastomers: a theory of filler reinforcement based on hydrodynamic and interphasial effects* // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2015. – Vol.80. – Pp.37-67.
11. Qu M., Deng F., Kalkhoran S.M., Gouldstone A., Robisson A., Van Vliet K.J. *Nanoscale visualization and multiscale mechanical implications of bound rubber interphases in rubber-carbon black nanocomposites* // Soft Matter. – 2011. – Vol.7. – No.3. – Pp.1066-1077.

REFERENCES

1. Matthews F.L., Rawlings R.D. *Composite Materials: Engineering and Science*. Woodhead Publishing, 1999, 470 p.
2. Vilmin F., Bottero I., Travert A., Malicki N., Gaboriaud F., Trivella A., Thibault-Starzyk F. *Reactivity of Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]Tetraulfide (TESPT) Silane Coupling Agent over Hydrated Silica: Operando IR Spectroscopy and Chemometrics Study*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, Vol.118, No.8, Pp.4056-4071.
3. Kornev Yu.V., Boiko O.V., Guskov D.V., Semenov N.A. *Experimental investigation of the reinforcing effect of organosilane-modified nanodispersed mineral shungite in elastomeric composites*. Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal, 2016, Vol.7, No.3, Pp.189-200.
4. Filippov M.M., Golubev A.I., Medvedev P.V. *Organicheskoe veshchestvo shungitonosnykh porod Karelii (genezis, evoliutsiia, metody izucheniia) [Organic matter of shungite rocks of Karelia (genesis, evolution, methods of study)]*. Petrozavodsk, Karel'skii nauchnyi tsentr RAN, 1994, 208 p.
5. Wang M.-J. *Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates*. Rubber Chem. Technol., Rubber reviews, 1998, Vol.71, No.3, Pp.520-589.
6. Roland C.M. *Reinforcement of Elastomers*. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2016, Pp.1-9.
7. Donnet Jean-Baptiste. *Black And White Fillers And Tire Compound*. Rubber Chem. Technol., Rubber reviews, 1998, Vol.71, No.3, Pp.323-341.
8. Kornev Yu.V., Boiko O.V., Gus'kov D.V., Semenov N.A., Valiev Kh.Kh. *Issledovanie deistviia modifitsirovannogo organosilanom minerala shungit razlichnoi stepeni dispersnosti v sostave elastomernykh kompozitov [Investigation of the effect of the modified by organosilane mineral shungite of various dispersion degree in the elastomer composites]*. Kauchuk i rezina, 2015, No.6, Pp.40-44.

9. Babaytsev A.V., Kornev Y.V., Semenov N.A. *Modeling of the stress-strain behavior of shungite particle-filled rubbers*. Nanomechanics Science and Technology: An International Journal, 2015, Vol.6, No.4, Pp.261-280.
10. Goudarzi T., Spring D.W., Paulino G.H., Lopez-Pamies O. *Filled elastomers: a theory of filler reinforcement based on hydrodynamic and interphasial effects*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2015, Vol.80, Pp.37-67.
11. Qu M., Deng F., Kalkhoran S.M., Gouldstone A., Robisson A., Van Vliet K.J. *Nanoscale visualization and multiscale mechanical implications of bound rubber interphases in rubber-carbon black nanocomposites*. Soft Matter, 2011, Vol.7, No.3, Pp.1066-1077.

Поступила в редакцию 19 сентября 2017 года.

Сведения об авторах:

Корнев Юрий Витальевич – к.т.н., с.н.с., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: yurikornev@mail.ru

Семенов Николай Александрович – к.т.н., с.н.с., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: semenov.n@iam-ras.ru

Семенов Павел Евгеньевич – н.с., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: pavelsemenov401@gmail.com

Валиев Хаммат Хвафизович – к.ф.-м.н., с.н.с., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: hhvly@mail.ru