

ПРОТОКОЛ
лабораторных исследований,
проведенных на кафедре полимерных композиционных материалов
УО «Белорусский государственный технологический университет»

20 апреля 2021 года

Наименование продукции: Вулканизованные резиновые пластины, углерод-кремнистый наполнитель

Наименование ТНПА: Заявитель-изготовитель: ТОО «Инвестиционная компания «TENIR»

Вид испытаний: Исследование элементного состава и характеристик наполнителя, определение физико-механических показателей вулканизатов до и после термического старения

Количество испытываемых образцов: Заказчиком представлено 10 резиновых вулканизованных пластин; 7 кг углерод-кремнистого наполнителя

ОБОРУДОВАНИЕ И СИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ
ИСПЫТАНИЙ

№	Наименование оборудования
1.	ИК-Фурье микроскоп Nicolet iN 10 (Thermo Scientific, США). Спектральный диапазон: 7600 см^{-1} – 400 см^{-1} (DTGS); 7800 см^{-1} – 650 см^{-1} (МСТ)
2.	Прибор для определения удельной поверхности и пористости NOVA 2200 (Quantachrome Corp. США). Предел измерений: $10 - 2000\text{ м}^2/\text{г}$
3.	Сканирующий электронный микроскоп JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 (JEOL, Япония). Увеличение от $\times 18$ до $\times 300\,000$. Анализируемые элементы от В (бор) до U (уран). Диапазон концентраций 0,1-100 %.
4.	Лабораторные смесительные вальцы RC-WW 150/330 (Rubicon, Германия)
5.	Вулканизационный гидравлический пресс
6.	Универсальная испытательная машина Тензометр 2020-DC – точность измерения нагрузки $\pm 0,5\%$ от $1/100$ от максимальной нагрузки тензодатчика; с программным обеспечением, позволяющим проводить испытания на растяжение, сжатие, раздир в соответствии с ASTM D 1414, D575, D412, ГОСТ 270-75
7.	Автоматический толщиномер с вертикально установленной системой измерения с индикатором, станиной, наконечниками, ножным выключателем, RS232 интерфейсом, диапазоном от 0 до 25 мм, разрешением 0,001 мм
8.	Твердомер DIGI-TEST (Bareiss, Германия)
9.	Шкаф сушильный
10.	Штангельциркуль, измерительная линейка

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

В настоящей работе исследован химический состав углерод-кремнистого наполнителя (УКН).

Для установления элементного состава были проведены исследования на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав УКН

Образец	Состав, %					
	O	Al	Si	K	Ca	Fe
УКН	51,96	0,45	44,46	1,36	1,11	0,66

Таблица 2 – Состав УКН в пересчете на оксиды

Образец	Состав, %				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO
УКН	0,85	95,11	1,64	1,55	0,85

На рисунке 1 представлен энергодисперсионный спектр от образца УКН.

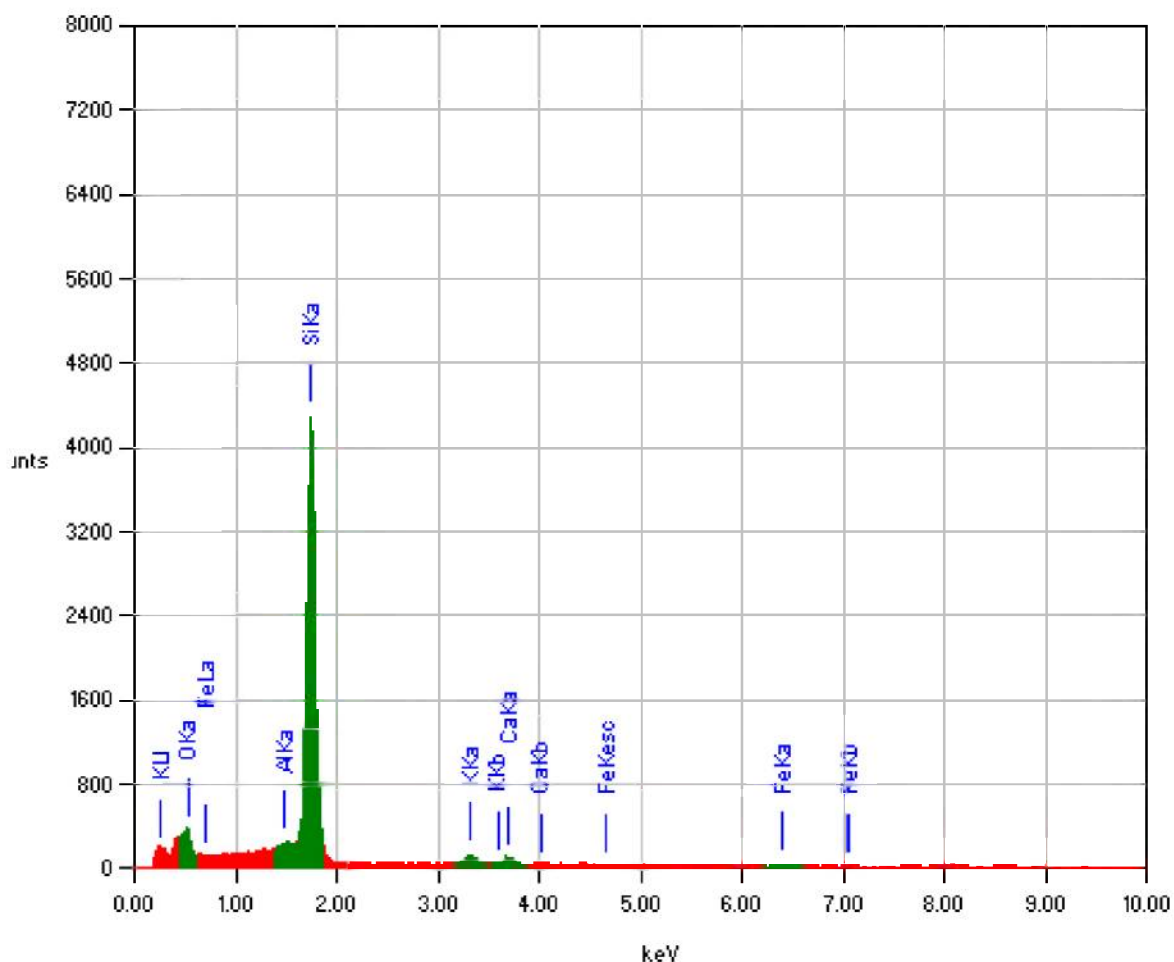


Рисунок 1 – EDX-спектр от образца УКН

На рис. 2 представлен ИК-спектр от образца УКН.

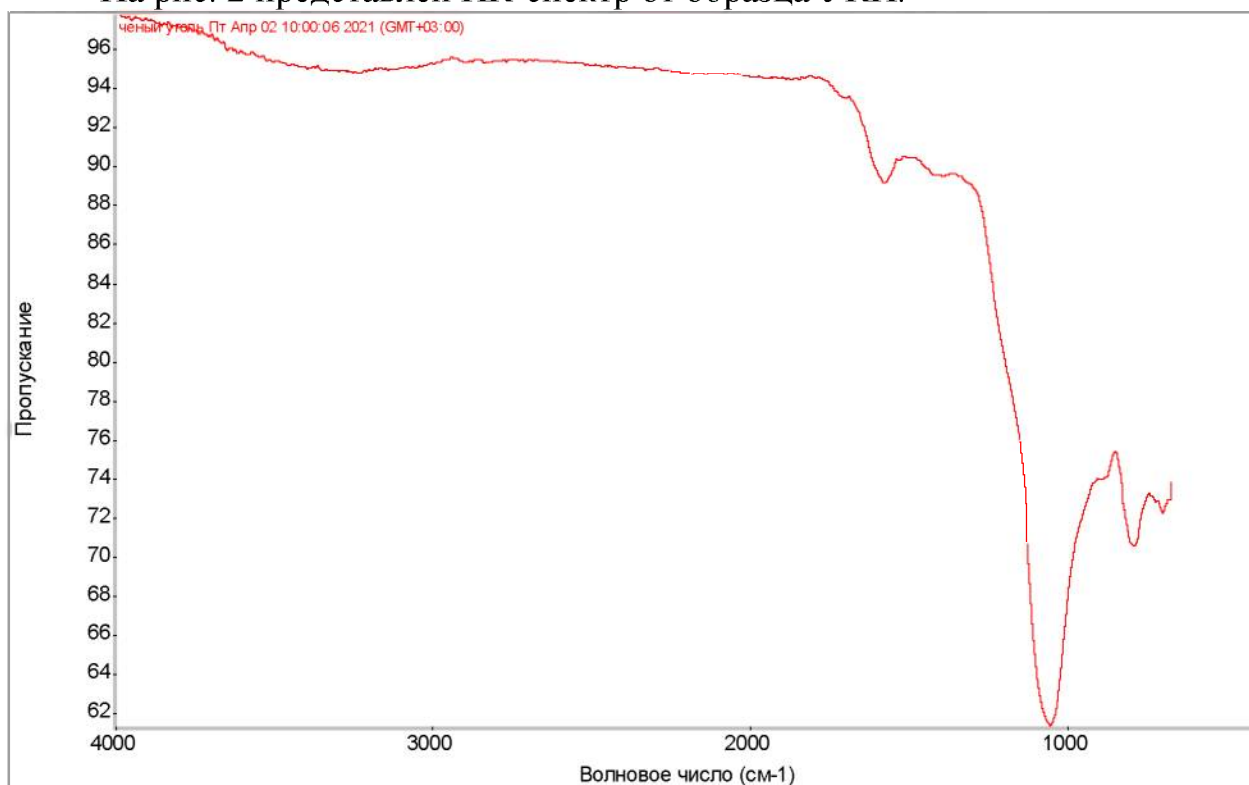


Рис. 2 – ИК-спектр от образца УКН

В спектре УКН присутствуют следующие полосы поглощения:

- 800 и 1100 см^{-1} (колебания силоксановых групп $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$);
- 960 см^{-1} (асимметричные колебания силанольных групп);
- 1500–1700 см^{-1} соответствует содержанию H_2O ;
- 2600–3700 см^{-1} соответствует содержанию групп $-\text{OH}$;
- 3180–3200 см^{-1} – обертон 1630 см^{-1} (адсорбированная вода, связанная водородной связью с одним силанолом [18]);
- 3400 см^{-1} (адсорбированная вода, связанная водородной связью с соседними силанолами);
- 3650 см^{-1} (внутренние OH -группы, связанные водородными связями).

Морфологию и структуру образца УКН анализировали на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV при разном увеличении (рис. 3-7).



Рис. 3 – SEM-изображение УКН при увеличении $\times 100$

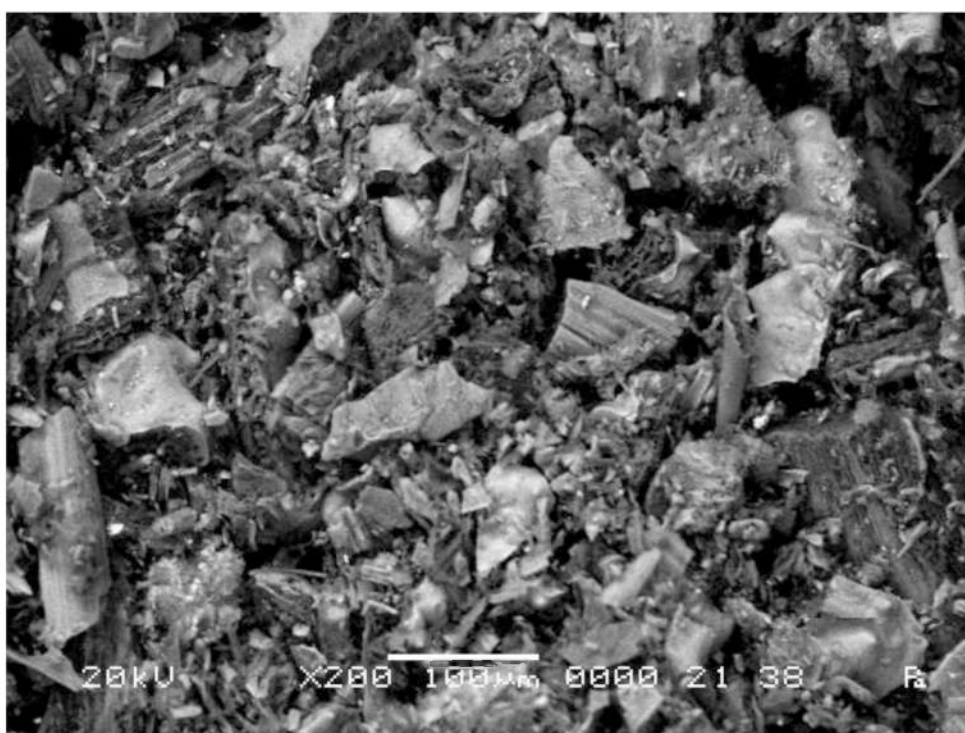


Рис. 4 – SEM-изображение УКН при увеличении $\times 200$

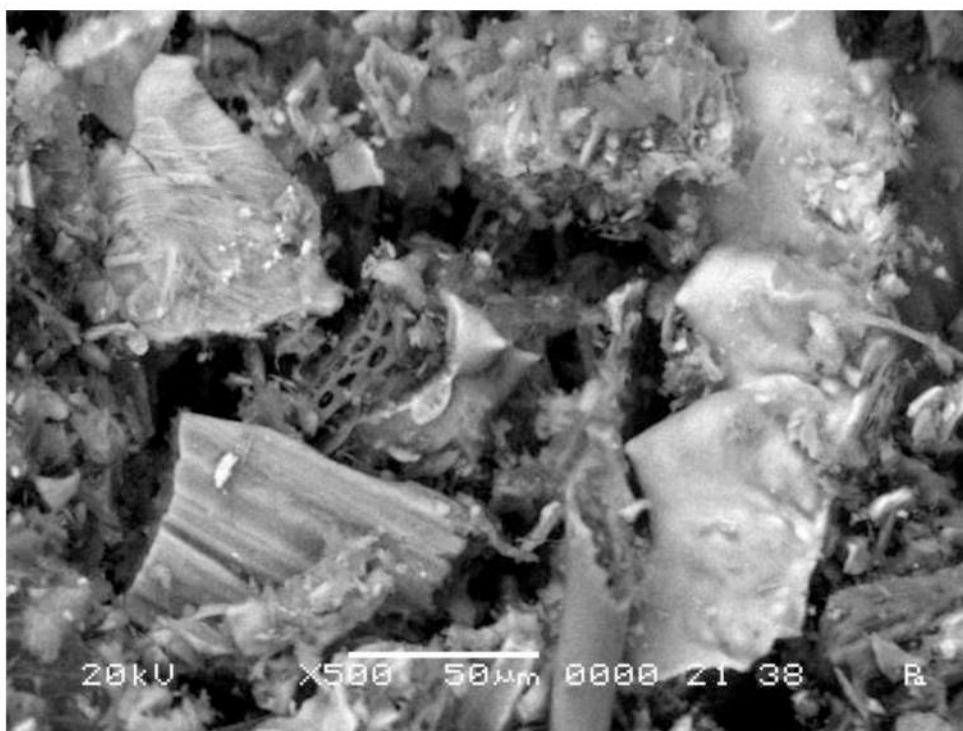


Рис. 5 – SEM-изображение УКН при увеличении $\times 500$

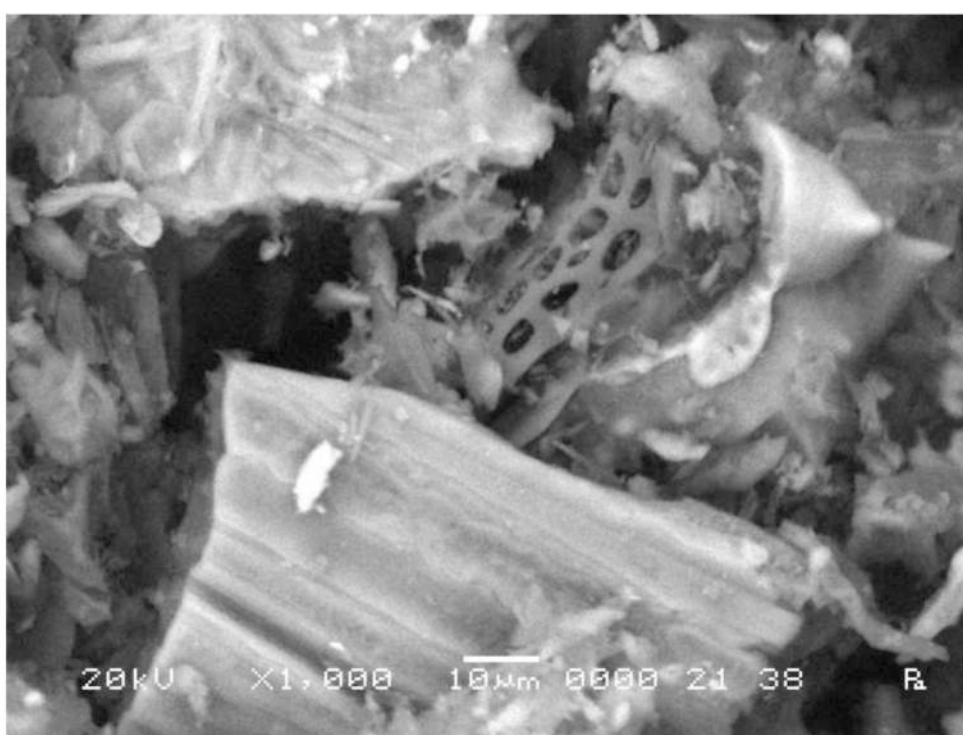


Рис. 6 – SEM-изображение УКН при увеличении $\times 1000$

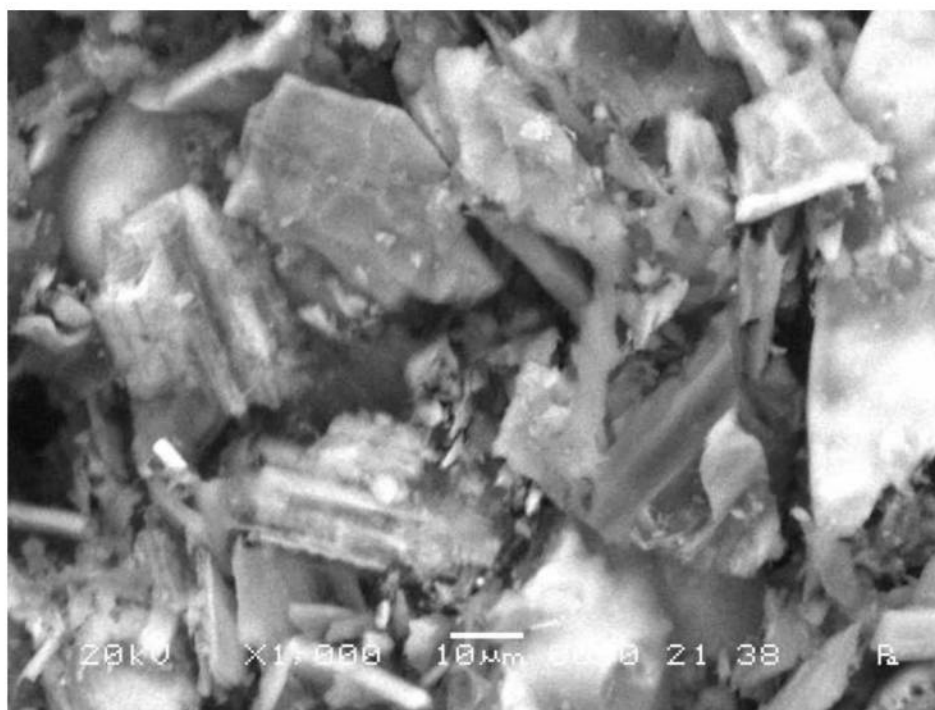


Рис. 7 – SEM-изображение УКН при увеличении $\times 1000$

Как видно из SEM-изображений УКН представляет собой тонкодисперсный порошок с частицами различной формы.

Для определения текстурных параметров, таких как объем и средний радиус пор образца УКН, была снята изотерма адсорбции азота при 77 К.

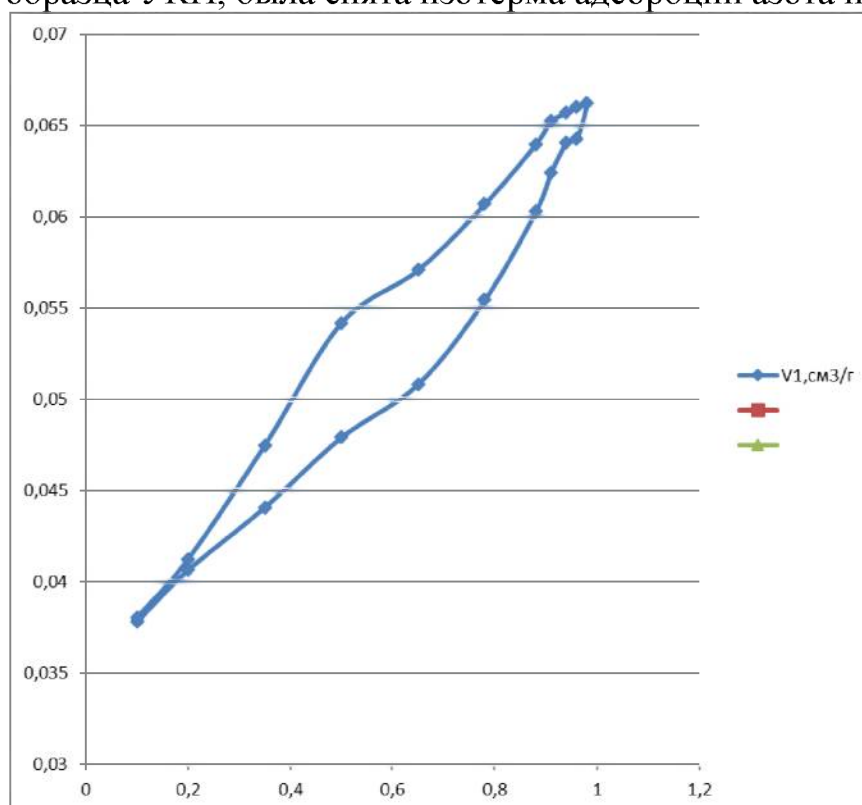


Рис. 8 – Изотерма адсорбции

Сорбционный объем пор составляет $0,066 \text{ см}^3/\text{г}$. Исходя из этого можно

сделать вывод о том, что у частиц УКН отсутствуют мезо- и микропоры, что может говорить о слабом взаимодействии частиц наполнителя с каучуком, т.е. УКН может быть как слабоусиливающий наполнитель для резиновых смесей.

Метод определения физико-механических показателей заключается в испытании стандартных лопаток на разрывной машине. При испытании на разрыв кроме условной прочности (сопротивление разрыву) определяют показатели, характеризующие в той или иной степени эластические и деформационные свойства вулканизата. К их числу относятся: относительное удлинение при разрыве, остаточное удлинение после разрыва, условное напряжение при заданном удлинении. Испытания на разрыв проводят на разрывных машинах по ГОСТ 270-75.

Стойкость резины к тепловому старению оценивается по коэффициентам изменения физико-механических показателей (условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве). Испытание проводилось согласно ГОСТ 9.024-74.

На рис. 9-18 и в табл.

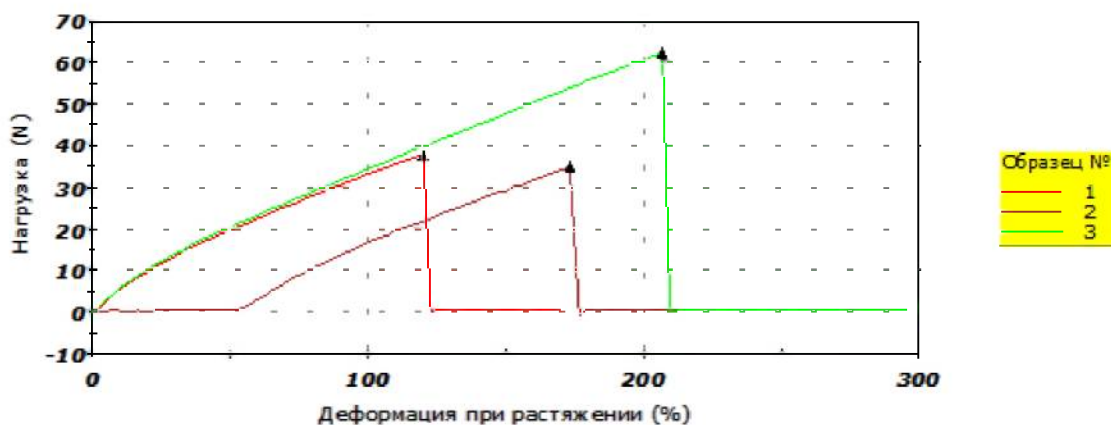


Рис. 9 – Характер разрушения образца №ТУ до старения

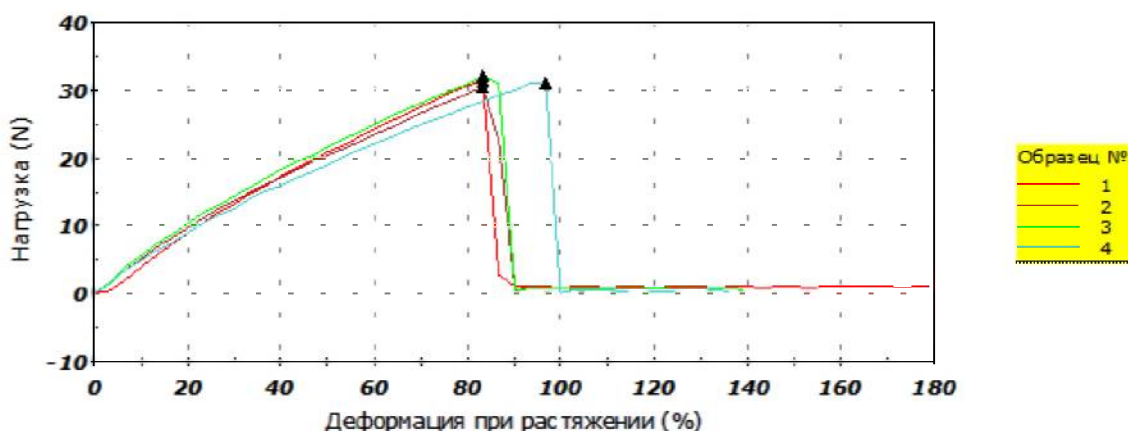


Рис. 10 – Характер разрушения образца №ТУ после старения

Таблица 3 – ФМП образца №ТУ до и после теплового старения

Наименование показателя	До старения	После теплового старения (+100°C×24 ч)
Условная прочность, МПа (кгс/см ²), не менее	3,8	2,4
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	166	87

Примечание. Из пластины удалось испытать 3 лопатки, т.к. 2 порвались без растяжения руками.

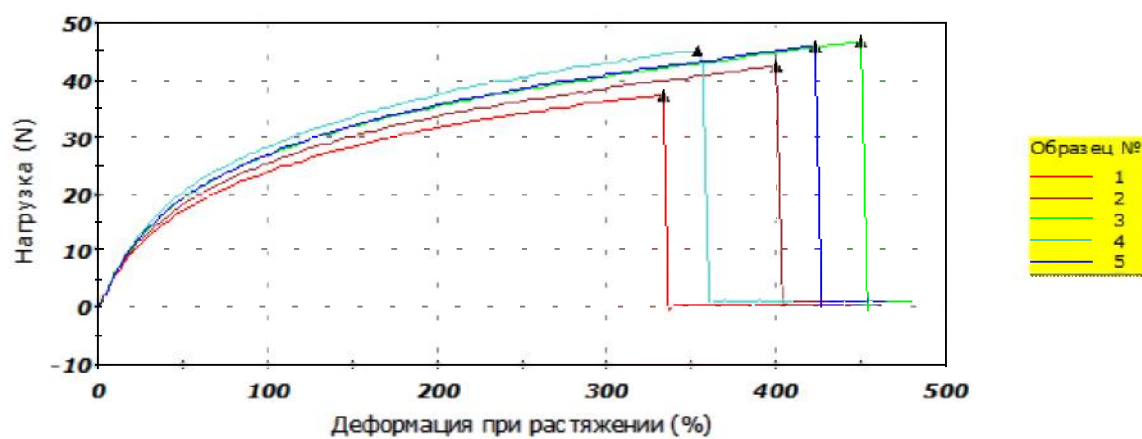


Рис. 11 – Характер разрушения образца №RS до старения

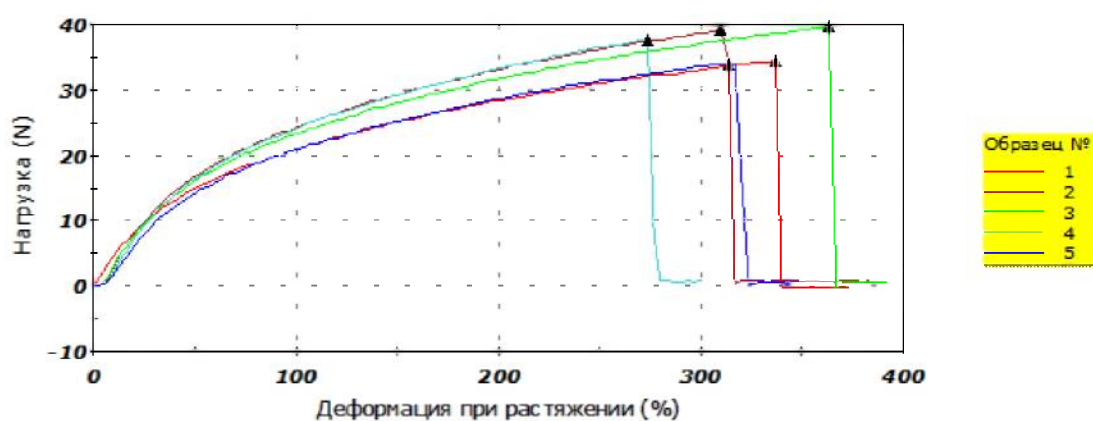


Рис. 12 – Характер разрушения образца №RS после старения

Таблица 4 – ФМП образца №RS до и после теплового старения

Наименование показателя	До старения	После теплового старения (+100°С×24 ч)
Условная прочность, МПа (кгс/см ²), не менее	3,5	3,3
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	392	319

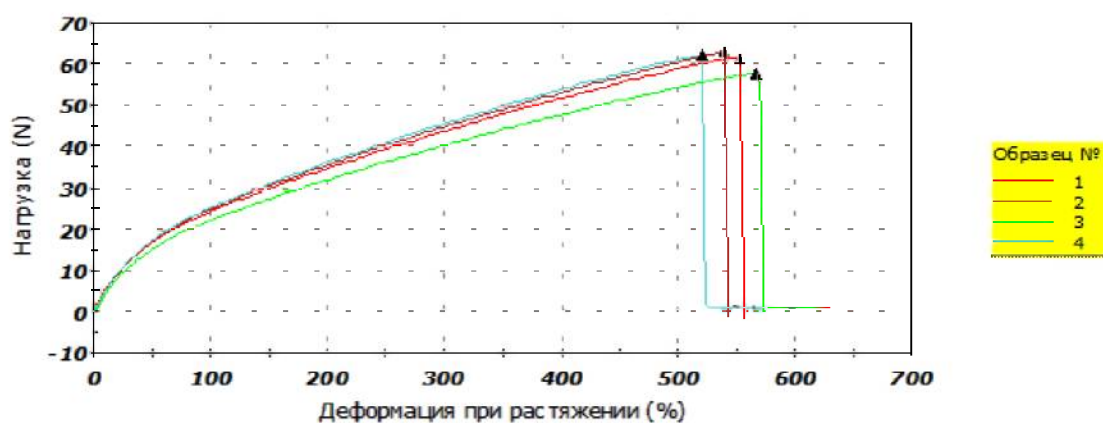


Рис. 13 – Характер разрушения образца №30 до старения

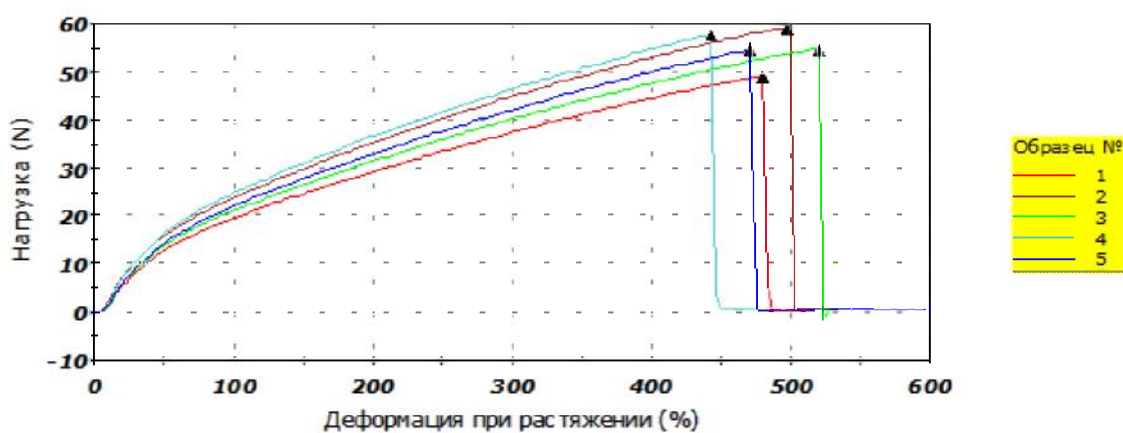


Рис. 14 – Характер разрушения образца №30 после старения

Таблица 5 – ФМП образца №30 до и после теплового старения

Наименование показателя	До старения	После теплового старения (+100°С×24 ч)
Условная прочность, МПа (кгс/см ²), не менее	4,8	4,6
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	545	482

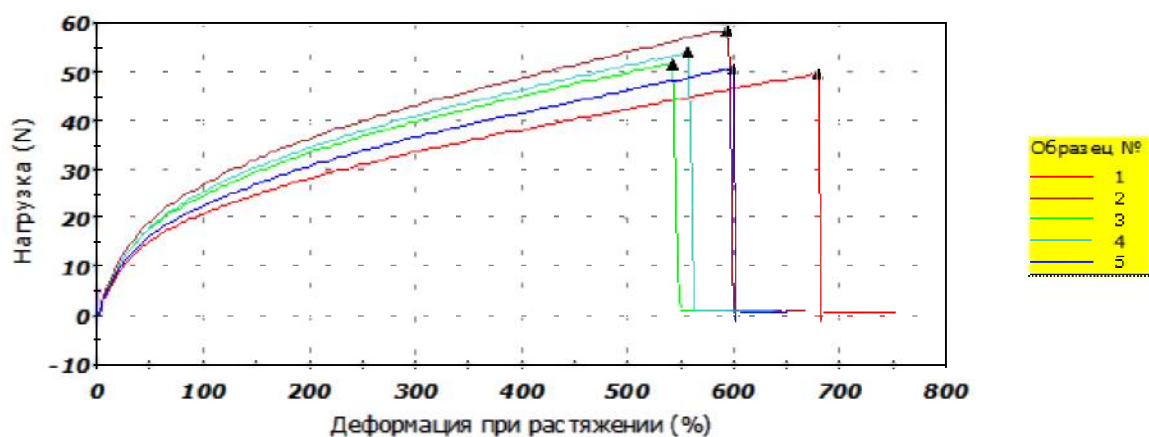


Рис. 15 – Характер разрушения образца №70 до старения

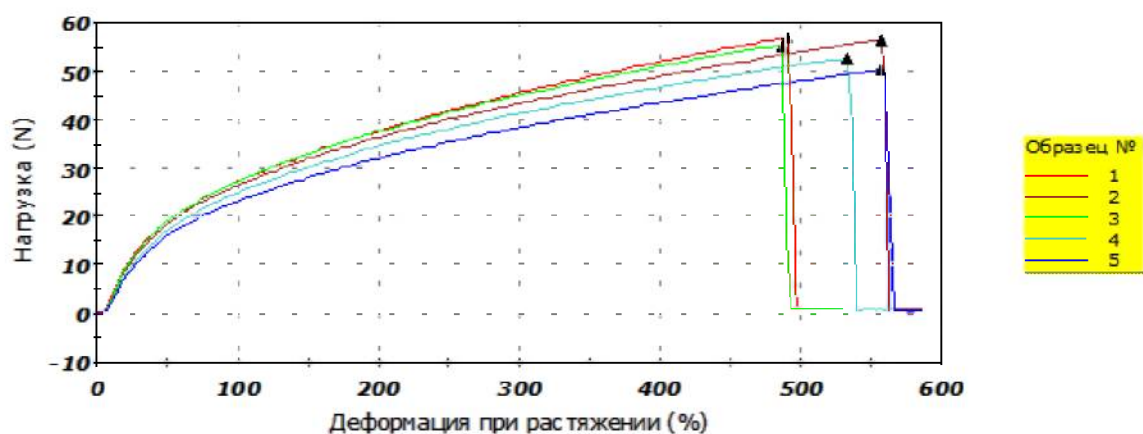


Рис. 16 – Характер разрушения образца №70 после старения

Таблица 6 – ФМП образца №70 до и после теплового старения

Наименование показателя	До старения	После теплового старения (+100°C×24 ч)
Условная прочность, МПа (кгс/см ²), не менее	4,1	3,7
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	595	525

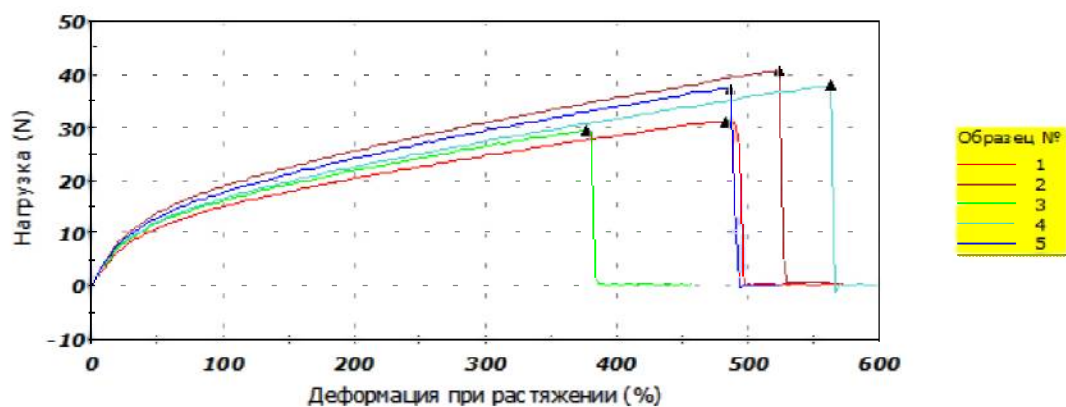


Рис. 17 – Характер разрушения образца №100 до старения

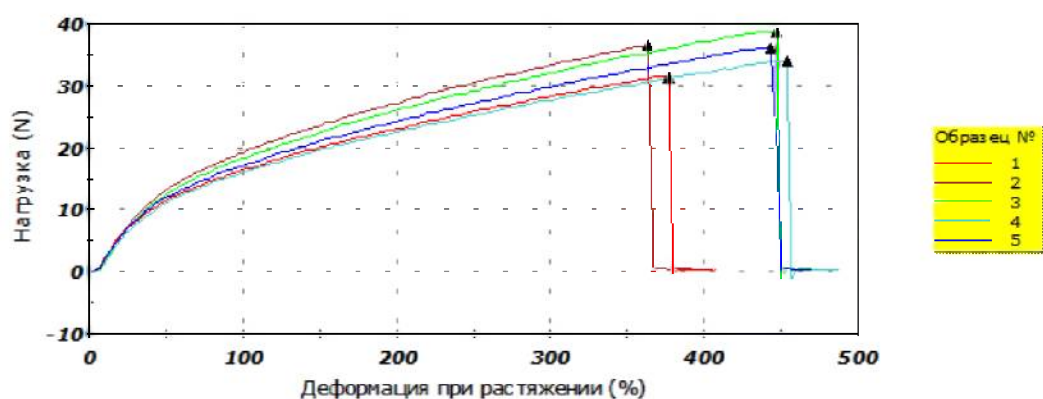


Рис. 18 – Характер разрушения образца №100 после старения

Таблица 7 – ФМП образца №100 до и после теплового старения

Наименование показателя	До старения	После теплового старения (+100°C×24 ч)
Условная прочность, МПа (кгс/см ²), не менее	3,3	3,2
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	477	417

Таблица 8 – Сводная таблица ФМП образцов, представленных заказчиком

Образец	Условная прочность, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
	до старения	после теплового старения (+100°C×24 ч)	до старения	после теплового старения (+100°C×24 ч)
ТУ	3,8	2,4	166	87
RS	3,5	3,3	392	319
30	4,8	4,6	545	482
70	4,1	3,7	595	525
100	3,3	3,2	477	417

На кафедре ПКМ в качестве эластомерных матриц были использованы стандартные резиновые смеси на основе каучука общего назначения СКС-30 АРК, полученные в соответствии с ISO 5794-1. Приготовление наполненных смесей осуществляли на лабораторных вальцах по следующей стандартизированной рецептуре. В качестве сравнения был изготовлен рецепт без полиэтиленгликоля, который выступает в качестве каплинг-агента при связывании наполнителя с каучуком.

Рецептуры смесей приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Рецептура резиновых смесей на основе СКС-30АРК.

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	
	РИС Si PEG	РИС Si 1
СКС-30АРК	100,00	100,00
Сера	2,00	2,00
Альтакс	1,20	1,20
Каптакс	0,70	0,70
ДФГ	0,50	0,50
Белила цинковые	5,00	5,00
Стеариновая кислота	1,00	1,00
Полиэтиленгликоль 4000	3,00	-
УКН	50,00	50,00
Итого	163,40	160,40

Данная рецептура строится на основе СКС-30 АРК. Этот каучук имеет нерегулярное строение. Резины на основе данного каучука при введении в них активных наполнителей характеризуются увеличением механической прочности.

Ввиду неопределенности СКС-30 АРК в качестве вулканизирующего агента применяется молотая сера. Дозировка серы составляет 2,00 мас. ч. и в комбинации с ускорителями (альтакс в количестве 1,5 мас. ч., каптакс 0,70 мас. ч. и ДФГ – 0,30 мас. ч.) она обеспечивает необходимую плотность сшивки.

В качестве активатора вулканизации в резиновую смесь введены белила цинковые (5,00 масс. ч.) и (2,00 масс. ч.) стеарина технического, который является вторичным активатором ускорителей вулканизации и диспергатором компонентов.

Полиэтиленгликоль 4000 является специальной добавкой, которая улучшает совместимость неполярного каучука с полярным наполнителем, экранируя полярные группы наполнителя.

В качестве наполнителя вводили 50 мас. ч. УКН, который необходим для обеспечения физико-механических характеристик, т.к. СКС-30 АРК является некристаллизующимся каучуком.

На первом этапе исследовалась кинетика вулканизации исследуемых композиций (рис. 19-20).

Рез.смесь РИС_Si_PEG

Описание:

Метод подготовки: - None -

Метод старения: - None -

N заказа:

N заправки:

N испыт.: 1

Код испытания: 41005 Описание: Базовый режим-реометр

ISO 3417

Переменная	Значение	Единица	Ниж.доп.	Верх.доп.
Test temp		°C		
Test time		min		
ML	4.00	dNm		
MH	18.59	dNm		
tMH	35.80	min		
ts2	2.80	min		
t50	3.51	min		
t90	4.77	min		
Rh	9.34	dNm/min		
rs	14.59	dNm		
tRh	3.57	min		
tR2				
MachineID	CDRB			

Дата испытания	23.03.2021 12:21 ZS
Разбракован	
Версия допусков	0
Допуски	Не найден
Замеч. о допусках 1	
Замеч. о допусках 2	
Замечание 1	
Замечание 2	
Дата выработки	23.03.2021
Изготовитель	
Послед изменение	23.03.2021 ZS

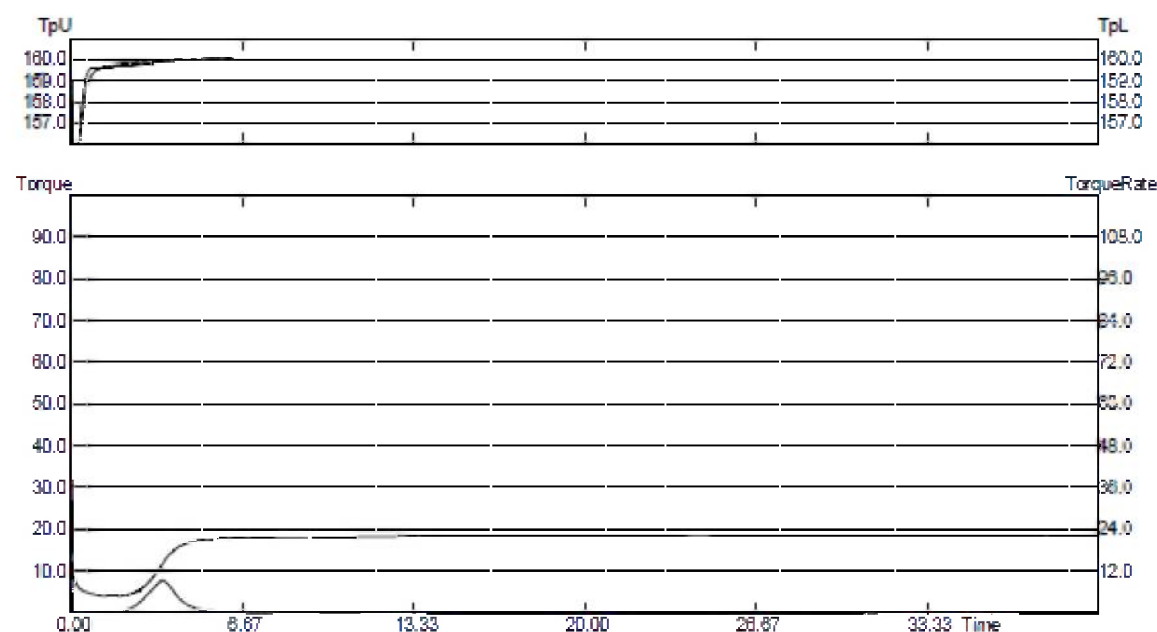
Статус: **Испытано**

Рис. 19 – Кинетика вулканизации образца РИС_Si_PEG

Рез.смесь РИС_Si_1

Описание:

Метод подготовки: - None -

Метод старения: - None -

N заказа:

N заправки:

N испыт.: 1

Код испытания: 41005 Описание: Базовый режим-реометр

ISO 3417

Переменная	Значение	Единица	Ниж.доп.	Верх.доп.
Test temp		°C		
Test time		min		
ML	4.45	dNm		
MH	33.49	dNm		
dMH	16.72	min		
ts2	2.57	min		
t50	3.65	min		
t90	5.09	min		
Rh	17.80	dNm/min		
ns	29.04	dNm		
tRh	3.65	min		
tR2				
MachineID	ODRE			

Дата испытания	23.03.2021 13:17 ZS
Разбраковал	
Версия допусков	0
Допуски	Не найден
Замеч. о допусках 1	
Замеч. о допусках 2	
Замечание 1	
Замечание 2	
Дата выработки	23.03.2021
Изготовитель	
Послед. изменение	23.03.2021 ZS

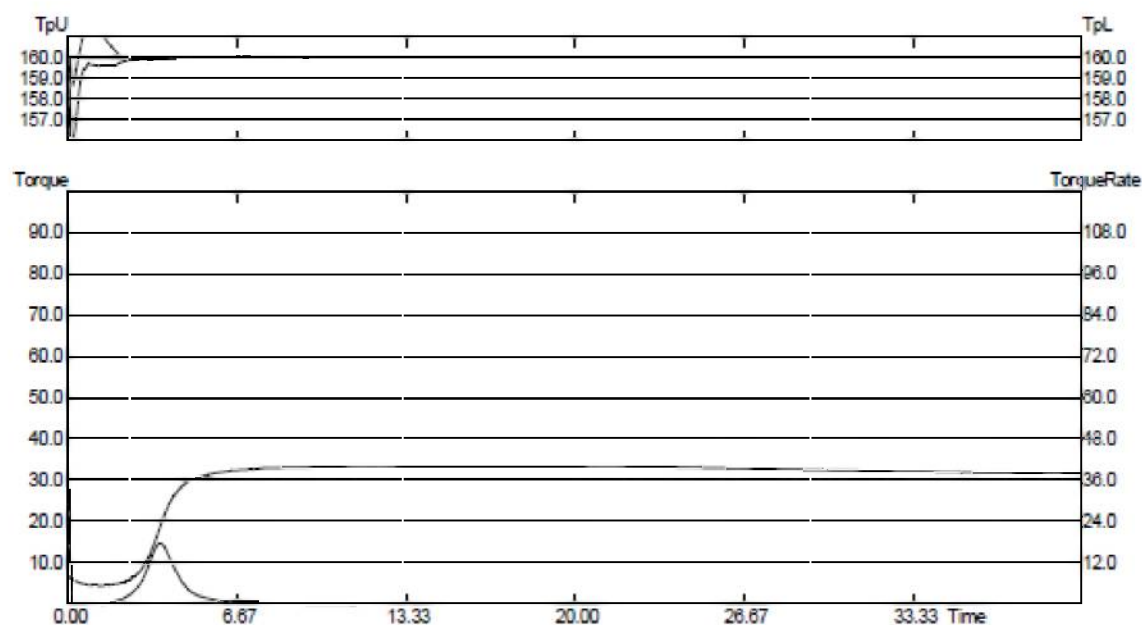
Статус: **Испытано**

Рис. 20 – Кинетика вулканизации образца РИС_Si_1

Как видно из приведенных данных, время достижения оптимальной степени вулканизации лучше у образца, содержащего ПЭГ-4000 и составляет 4,77 мин в отличие от образца без ПЭГ-4000 – 6,09 мин. Также у образца с ПЭГ-4000 скорость вулканизации в 1,85 раза выше, чем у образца, не содер-

жащего каплинг-агент. Возможно, полиэтиленгликоль способствует лучшему взаимодействию наполнителя с эластомерной матрицей. Т.к. известно, что каплинг агенты – это соединения, обеспечивающие образование ковалентных межфазных связей в резинах с наполнителями, в которых одна из функциональных групп обеспечивает взаимодействие с функциональными группами усиливающих наполнителей на стадиях изготовления резиновых смесей, другая функциональная группа обеспечивает взаимодействие с каучуком на стадиях вулканизации.

Следующим этапом исследования было определение основных физико-механических показателей резин, табл. 10.

Таблица 10 – ФМП от образцов, полученных по ISO 5794-1

Наименование показателя	РИС_Si_PEG	РИС_Si_1
Условная прочность, МПа (кгс/см ²), не менее	2,4	2,6
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	281	296

Как видно из представленных данных, в обоих случаях УКН не оказывает усиливающего воздействия, о чем свидетельствует крайне низкий сорбционный объем частиц наполнителя.

Для сравнения приведем данные, полученные по ISO 5794-1 с использование силики различных производителей.

Таблица 3.9 – Изменение упруго-прочностных свойств наполненных резин в процессе теплового старения

Наименование введенного ингредиента	Сорбционный объем, см ³ /г	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа
Zeosil 1165 MP, Rhodia	0,669	590	14,9
Perkasil KS-408, Германия	0,378	570	14,8

Вывод: на мой взгляд, исследуемый в лабораторных условиях углерод-кремнистый наполнитель можно рассматривать как неактивный (инертный) наполнитель, или разбавитель, который как правило используют для снижения стоимости резиновых смесей. При этом улучшается перерабатываемость смесей и резины приобретают ряд специфических свойств (тепло-, светостойкость и др.). С применением методов механоактивации возможно удастся развить поверхность наполнителя, тогда его можно будет рассматривать как альтернативу техуглерода П-803. Также, инертный наполнитель способствует улучшению технологических свойств резин, поэтому его можно рассматривать в качестве замены части дорогостоящего пластификатора при из-

готовлении резинотехнических изделий. В связи с этим, кафедра ПКМ готова проводить дальнейшие исследования совместно с ТОО «Инвестиционная компания «TENIR» по отработке рецептур и технологии изготовления РТИ с использованием нового углерод-кремнистого наполнителя.

Заведующий кафедрой ПКМ,
доцент, к.т.н.



ДПІС (сы)тас

А.В. Касперович

СВЕДЧАЮ:

Начальнік аддзела
кадраў БДТУ

20 " 04 2021 г.