

Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures Issue 3, 2022

http://dream-journal.org

Подана в журнал: 28.04.2022 УДК 678.742 **DOI:** 10.17804/2410-9908.2022.3.006-012

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА, АРМИРОВАННЫХ БАЗАЛЬТО-, СТЕКЛО- И УГЛЕТКАНЬЮ

М. М. Копырин^{1, a), *}, А. Е. Марков^{1, б)}, А. А. Дьяконов^{1, 2, в)}, А. Г. Туисов^{1, г)}, А. А. Охлопкова^{2, д)}, А. К. Кычкин^{3, e)}, Н. Н. Лазарева^{2, ж)}

¹Федеральный исследовательский центр ЯНЦ СО РАН, ул. Петровского, 2, г. Якутск, 677000, Российская Федерация ²Северо-Восточный федеральный университет, ул. Белинского, 58, г. Якутск, 677029, Российская Федерация ³Институт физико-технических проблем Севера СО РАН, ул. Октябрьская, 1, г. Якутск, 677980, Российская Федерация





Одной из актуальных задач в полимерном материаловедении является разработка эластомеров, обладающих повышенной прочностью в сочетании с высоким сопротивлением к сдвиговым деформациям, что позволяет расширить область применения материалов. В работе приведена технология изготовления высокомодульных материалов на основе эластомера и армирующих слоев из базальто-, стекло- и углетканей. По результатам исследования упруго-прочностных свойств наблюдается существенное увеличение предела прочности армированных образцов по сравнению с исходным эластомером. Повышение прочности варьируется от 1,7 до 2,8 раз. Введение армирующих слоев также приводит к существенному (в 25-47 раз) снижению относительного удлинения образцов по сравнению с исходной резиной. Сочетание высокой прочности с низкой способностью к удлиняющим деформациям придает армированным материалам высокомодульные свойства в комплексе с разносторонней подвижностью.

Ключевые слова: эластомер, базальтоволокно, углеволокно, стекловолокно, высокомодульный материал, микроструктура.

1. Введение

В связи с интенсивным развитием различных отраслей промышленности ставятся задачи по поиску и созданию новых полимерных композиционных материалов (ПКМ), отвечающих техническим требованиям и обладающих высокими эксплуатационными показателями. Полимерные материалы обладают рядом преимуществ и широким спектром применения, потенциал их усовершенствования почти безграничен, что связано с возможностью их модифицирования путем введения наполнителей в объем, нанесения покрытий, соединения с



другими материалами либо армирования различными типами волокон и тканей [1, 2]. Одним из направлений полимерного материаловедения является разработка высокомодульных ПКМ на основе комбинации эластомеров и армирующих тканей.

При разработке композитов на основе эластомеров необходимо учитывать возможность их эксплуатации при низких отрицательных температурах окружающей среды. Так как в зимний период времени температура в некоторых регионах может опускаться ниже -40 °C, порой и ниже -50 °C, что может привести к выходу из строя резинотехнических изделий. Для повышения надежности функционирования изделий в данных условиях необходимо использовать материалы с повышенной морозостойкостью. Основным ингредиентом резиновой смеси, отвечающим за способность эластомеров к эксплуатации при низких температурах, является каучук [3]. Известно [4], что повышенной морозостойкостью обладают эластомеры на основе силоксановых, бутадиеновых и изопреновых каучуков. Для создания высокомодульных морозостойких ПКМ могут применяться армирующие базальто-, стекло- и углеткани, которые сохраняют стабильность свойств в широком температурном интервале [5-8]. Преимуществом армирующих тканей являются высокие физико-механические свойства: предел прочности базальтового волокна составляет 4,8 ГПа и выше, модуль упругости - 89 ГПа [9]; прочность стекловолокна – от 1,5 до 5,0 ГПа, модуль упругости – от 50 до 90 ГПа [10]; прочность углеволокна доходит до 6-7 ГПа, модуль упругости – до 600 ГПа [11]. Еще одним преимуществом данных волокон является стойкость к химическому воздействию: базальтовое волокно образует на поверхности защитную пленку за счет частичного растворения волокна [12]; углеволокно химически инертно при нормальных условиях и в отсутствие катализаторов [13, 14]; стекловолокно при растворении адсорбирует воду и агрессивную среду, при этом параллельно медленно растворяются оксидные компоненты, превращаясь в высокопористый кремнезем [15]. Сочетание морозостойкого эластомера с высокомодульными волокнами позволит получить ПКМ, обладающий свойствами двух разных материалов.

Целью работы является исследование физико-механических свойств и структуры высокомодульных эластомеров на основе морозостойкого бутадиенового каучука СКД-В [16] и армирующих базальто-, угле- и стеклотканей.

2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования являются эластомерные материалы, армированные усиливающей тканью методом послойной укладки. В качестве армирующего слоя использовались ткани из базальтоволокна марки БТ-11 (100) (Фабрика технических тканей, Россия) с поверхностной плотностью 351 г/м² и саржевым переплетением 5/3, стекловолокна марки TP-560-30A (100) (ПолоцкСтекловолокно, Беларусь) с поверхностной плотностью 560 г/м² и саржевым переплетения 2/2, углеволокна марки 2/2-1000-12К-400 (Препрег-СКМ, Россия) с плотностью 407 г/м² и саржевым переплетением 2/2.

В качестве эластомерной матрицы использовалась резиновая смесь на основе морозостойкого бутадиенового каучука марки СКД-В (Сибур, Россия). Смешение ингредиентов производили в резиносмесителе закрытого типа PL-2200 (Brabender, Германия) в течение 20 мин. Рецептура и время введения ингредиентов в резиновую смесь приведены в табл. 1.

Изготовление опытных образцов осуществлялось методом послойной укладки: резиновая смесь – армирующий слой ткани – резиновая смесь. Схематическое изображение укладки образцов приведено на рис. 1.

Вулканизацию резиновых смесей и гибридных эластомерных композитов осуществляли в гидравлическом прессе ПКМВ-100 (Импульс, Россия) при температуре 155 °C в течение 20 мин под давлением 10 МПа.



ISSN 2410-9908

Таблица 1

| N⁰ | Ингредиенты | Масс. ч. | Время введения, мин |
|----|--------------------------|----------|---------------------|
| 1 | СКД-В | 100,0 | 0 |
| 2 | Стеариновая кислота | 2,0 | 0 |
| 3 | Технический углерод N550 | 50,0 | 2 |
| 4 | Оксид цинка | 3,0 | 5 |
| 5 | Сульфенамид Ц | 0,9 | 10 |
| 6 | Сера | 1,5 | 12 |

Рецептура и время введения ингредиентов резиновой смеси



Рис. 1. Изображение армированного материала: слой эластомера – слой армирующей ткани – слой эластомера

Определение упруго-прочностных свойств армированных эластомеров проводили на испытательной машине Autograph AGS-JSTD (Shimadzu, Япония) по стандарту ISO 37-2020; износостойкость определяли на машине трения МИ-2 (Полимермаш Групп, Россия) при использовании абразивной поверхности с зернистостью 150 согласно ISO 4649-85; время проведения испытания составляло 5 мин. Твердость определяли по методу Шор А согласно стандарту ISO 7619-1-2009. Исследование микроструктуры низкотемпературных сколов и поверхности трения образцов проводили на растровом электронном микроскопе JSM-7800F (JEOL, Япония) при низком ускоряющем напряжении в режиме вторичных электронов.

3. Результаты и обсуждения

На рис. 2 *а*–*в* приведена микроструктура базальтоткани (БТ), стеклоткани (СТ) и углеткани (УТ).

На микрофотографиях видно, что базальтовая ткань имеет более плотное переплетение между пучками волокон относительно стеклоткани и углеткани. Предположительно, это объясняется соотношением количества межуточных переплетений волокон базальтовой ткани 5 к 3, тогда как у стеклоткани и углеткани это соотношение составляет 2 к 2.

На рис. 3 приведены диаграммы сравнения относительного удлинения и предела прочности исходного эластомера и эластомеров, армированных слоями БТ, СТ и УТ.

Из диаграммы относительного удлинения видно, что введение армирующего слоя в эластомерную матрицу приводит к существенному снижению эластичности, относительное удлинение снижается в ~25–47 раз по сравнению с исходной резиной и составляет 15,5 % у эластомера с БТ, 8,4 % у эластомера с СТ и 7,1% у эластомера с УТ. Снижение упругих свойств связано с неспособностью армирующих слоев к большим деформационным изменениям. Таким образом, армирование эластомера снижает деформационные способности.



Рис. 2. Микрофотографии тканей: БТ (а); СТ (б); УТ (в)



Рис. 3. Диаграммы относительного удлинения (*a*) и предела прочности (*б*) эластомеров на основе каучука СКД-В, СКД-В с БТ, СКД-В с СТ, СКД-В с УТ

Введение армирующего слоя в резиновую смесь приводит к существенному повышению прочностных свойств эластомеров (рис. 3 б). Повышение прочности составило от 1,7 до 2,8 раз по сравнению с исходной резиной. Наилучшими прочностными свойствами обладает образец, армированный БТ (~29 МПа). Введение армирующего слоя БТ, УТ и СТ в резиновую смесь придает высокомодульные свойства эластомерным композитам за счет повышения прочностных свойств и существенного снижения эластичности.

На рис. 4 представлены микрофотографии хрупких сколов эластомеров СКД-В и композитных эластомеров с добавлением армирующего слоя.

На рис. 4 *б*–*г* видны места контакта двух различных слоев – армирующей ткани и резины. Например, на рис. 4 *б* виден местами плотный контакт базальтовых волокон, которые «вдавлены»в массив резины. Волокна на образцах с СТ и УТ (рис. 4 *в, г*) менее плотно прилегают к резине, данные образцы показали меньшую прочность при испытании. Из анализа микроструктуры следует, что адгезия между БТ, СТ, УТ и резиной слабая вследствие химической инертности волокон.

На рис. 5 приведены диаграммы твердости по Шор А и износостойкости образцов резин на основе каучука СКД-В и резин с армирующими слоями.

Показатели твердости эластомеров с добавлением армирующего слоя (рис. 5 *a*) находятся на одинаковом уровне с показателями твердости исходной резины, изменение составляет 1 у. е. Предположительно, это связано с тем, что армирующие ткани являются мягкими материалами, из-за чего не происходит повышение твердости композитов.



Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures Issue 3, 2022

ISSN 2410-9908





Рис. 4. Микрофотографии сколов образцов: СКД-В (*a*); СКД-В с БТ (б); СКД-В с СТ (в); СКД-В с УТ (г)



Рис. 5. Диаграммы твердости по Шор А (*a*) и износостойкости (б) эластомеров на основе каучука СКД-В, СКД-В с БТ, СКД-В с СТ и СКД-В с УТ

По результатам исследования абразивного истирания образцов (рис. 5 б), покрытых армирующими поверхностными слоями БТ, СТ и УТ, наблюдается тенденция к снижению износостойкости композитов, покрытых тканями. Объемное истирание образцов увеличилось в 4,1–5,8 раз по сравнению с исходным эластомером и составило 0,131 см³ у БТ, 0,172 см³ у СТ и 0,136 см³ у УТ. Армирующие ткани обладают инертными свойствами при взаимодействии с другими материалами и высокой твердостью, что оказывает влияние на снижение сопротивления абразивному воздействию крупных частиц. Предположительно, в процессе трения армирующих тканей об абразивную поверхность происходит их разрушение и отслоение от поверхности эластомера.

На рис. 6 представлены микрофотографии поверхности образцов после испытаний на абразивостойкость.







Рис. 6. Микрофотографии образцов после испытаний на износостойкость: СКД-В (*a*); СКД-В с БТ (б); СКД-В с СТ (в); СКД-В с УТ (г)

При сравнении микрофотографий поверхности трения исходных и армированных образцов можно наблюдать более рыхлую поверхность образца СКД-В со следами бороздок от абразива и волнообразную поверхность у армированных резин. На рис. 6 *б-г* отчетливо видны обломки волокон БТ, СТ и УТ. Предположительно, во время истирания ткани из стекло-, углеи базальтоволокна разрушаются об абразивную поверхность и в дальнейшем отваливаются.

4. Заключение

По результатам исследования физико-механических свойств армированных эластомеров установлено:

 прочность при растяжении армированных эластомеров повышается в 1,7–2,8 раз по сравнению с исходным эластомером, максимальное повышение прочности наблюдается у образца, армированного базальтовой тканью, и составляет 29 МПа;

относительное удлинение армированных образцов существенно снижается (в 25–47 раз) по сравнению с эластомером без армирующего слоя;

– исследование микроструктуры показало слабое адгезионное взаимодействие БТ, УТ и СТ с эластомерной матрицей;

 – образование поверхностного слоя из БТ, УТ, и СТ на поверхности резины не приводит к увеличению износостойкости за счет низкой адгезии волокон с эластомером и хрупкости армирующих тканей.

Высокие показатели прочности в сочетании с малым относительным удлинением придают армированным материалам высокое сопротивление к сдвиговым деформациям, т. е. высокомодульные свойства.



Благодарность

Работа выполнена при поддержке МОН РФ по Государственному заданию № FSRG-2020-0017 и № FWRS-2022-0001. Исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП Федерального исследовательского центра Якутского научного центра СО РАН в рамках реализации мероприятий по гранту № 13.ЦКП.21.0016.

Литература

1. Hollaway L. C. Advanced polymer composites and polymers in the civil infrastructure. – Elsevier, 2001. – 320 p.

2. Oladele I. O., Omotosho T. F., Adediran A. A. Polymer-Based Composites: An Indispensable Material for Present and Future Applications // International Journal of Polymer Science. – 2020. – Vol. 2020. – P. 1–12. – DOI: 10.1155/2020/8834518.

3. Bukhina M. F., Kurlyand S. K. Low-temperature behavior of elastomers. – Leiden : VSP/Brill, 2007. – Vol. 31. – 320 p.

4. Wang H., Yang L., Rempel G. L. Homogeneous Hydrogenation Art of Nitrile Butadiene Rubber: A Review // Polymer Reviews. – 2013. – Vol. 53, No. 2. – P. 192–239. – DOI: 10.1080/00914039608029377.

5. Surface treatment of Basalt fiber for use in automotive composites / K. V. Balaji, K. Shirvanimoghaddam, G. S. Rajan, A. V. Ellis, M. Naebe // Materials Today Chemistry. – 2020. – Vol. 17. – P. 1–28. – DOI: 10.1016/j.mtchem.2020.100334.

6. Preparation, Properties and Mechanisms of Carbon Fiber/Polymer Composites for Thermal Management Applications / Z. Ali, Y. Gao, B. Tang, X. Wu, Y. Wang, M. Li, X. Hou, L. Li, N. Jiang, J. Yu // Polymers. – 2021. – Vol. 13, No. 169. – P. 1–22. – DOI: 10.3390/polym13010169.

7. Newcomb B. A. Processing, structure, and properties of carbon fibers // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2016. – Vol. 91, No. 1. – P. 262–282. – DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.10.018.

8. Tang X., Yan X. A review on the damping properties of fiber reinforced polymer // Journal of Industrial Textiles. – 2020. – Vol. 49, No. 6. – P. 693–721. – DOI: 10.1177/1528083718795914.

9. Investigation of basalt fiber composite mechanical properties for applications in transportation / Q. Liu, M. T. Shaw, R. S. Parnas, A. M. McDonnell // Polymer composites. – 2006. – Vol. 27, No. 1. – P. 41–48. – DOI: 10.1002/pc.20162.

10. Lee C., Liu D. Tensile Strength of Stitching Joint in Woven Glass Fabrics // J. Eng. Mater. Tech. – 1990. – Vol. 112, No. 2. – P. 125–130. – DOI: 10.1115/1.2903298.

11. Newcomb B. A. Processing, structure, and properties of carbon fibers // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2016. – Vol. 91. – P. 262–282. – DOI: 10.1016/J.COMPOSITESA.2016.10.018.

12. Temperature-humidity corrosion behavior of basalt epoxy plastics / A. A. Dalinkevich, K. Z. Gumargalieva, S. S. Marakhovskii, A. V. Aseev // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. – 2015. – Vol. 51. – P. 1176–1184. – DOI: 10.1134/S2070205115070060.

13. Liu Y., Kumar S. Recent Progress in Fabrication, Structure, and Properties of Carbon Fibers // Polymer Reviews. – 2012. – Vol. 52, No. 3. – P. 234–258. – DOI: 10.1080/15583724.2012.705410.

14. Development and application of carbon fiber in batteries / S. Yang, Y. Cheng, X. Xiao, H. Pang // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 384. – P. 123294. – DOI: 10.1016/j.cej.2019.123294.

15. Schutte C. L. Environmental durability of glass-fiber composites // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 1994. – Vol. 13, No. 7. – P. 265–323. – DOI: 10.1016/0927-796x(94)90002-7.

16. Thermal and crystallization behaviour of epoxidized high cis-polybutadiene rubber / M. L. Dias, F. A. Schoene, C. Ramirez, I. A. Graciano., L. Sirelli, R. P. Gonsalves // Journal of Rubber Research. – 2019. – Vol. 22, No. 4. – P. 195–201. – DOI: 10.1007/s42464-019-00028-5.

Investigation of butadiene-elastomer-based high modulus materials reinforced by basalt, glass, and carbon fabrics / M. M. Kopyrin, A. E. Markov, A. A. Dyakonov, A. G. Tuisov, A. A. Okhlopkova, A. K. Kychkin, and N. N. Lazareva // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. – 2022. – Iss. 3. – P. 6–12. – DOI: 10.17804/2410-9908.2022.3.006-012.