

УДК 678.01

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С МИКРОДИСПЕРСНЫМИ ОТХОДАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Лифанов В. С., Каблов В. Ф., Лапин С. В., Кочетков В. Г., Новопольцева О. М.

*Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет» (ВПИ (филиал) ВолгГТУ), Волжский, Россия (404121, г. Волжский, ул. Энгельса 42 а, e-mail: [nov@volpi.ru](mailto:nov@volpi.ru)), [www.volpi.ru](http://www.volpi.ru)*

Для создания полимерных материалов, эксплуатирующихся в экстремальных условиях, требуется использование новых компонентов (в том числе наполнителей), обеспечивающих протекание физико-химических превращений, способствующих повышению эксплуатационной стойкости материалов. Одним из путей решения проблемы создания таких полимерных материалов является использование в составе эластомерных композиций таких перспективных наполнителей, как высокодисперсный карбид кремния. Дешевым источником микродисперсного карбида кремния могут быть шламы, образующиеся после шлифования абразивным инструментом на основе карбида кремния. Изучена возможность применения микродисперсного карбида кремния в составе продуктов шлифования (шламов) в качестве функционально-активного наполнителя огнестойких эластомерных материалов. Показано, что шламы с микродисперсным карбидом кремния, образующиеся после шлифования, могут быть использованы для эффективного повышения огнестойкости эластомерных материалов и их удешевления.

Ключевые слова: карбид кремния, эластомеры, наполнители, огнестойкость.

## INVESTIGATION OF ELASTOMER MATERIALS WITH MICRODISPERSED WASTES OF SILICON CARBIDE

Liphanov V. S., Kablov V. F., Lapin S. V., Kochetkov V. G., Novopoltseva O. M.

*Volzhsy Polytechnical Institute (branch) Volgograd State Technical University, 42a Engelsa Street, Volzhsky, Volgograd Region, 404121, Russian Federation, E-mail: [nov@volpi.ru](mailto:nov@volpi.ru); [www.volpi.ru](http://www.volpi.ru)*

To create polymer materials exploiting in extreme conditions, it is required to use new components (including fillers) providing the flow of physical and chemical transformations that improve the operational stability of the materials. One of the problem solutions is the application of such promising fillers as high-dispersity silicon carbide in elastomer compositions. A low cost source of microdispersed silicon carbide can be slurries produced after grinding with the abrasive tool based on silicon carbide. The paper considers the possibility of using microdispersed silicon carbide along with slurries as a functional filler in fire and heat resistant elastomer compositions. It has been shown that slurries formed after grinding and applied together with microdispersed silicon carbide can be used to effectively enhance the fire resistance of elastomer materials and make them cheaper.

Keywords: silicon carbide, elastomers, fillers, fire resistance.

### Введение

Создание полимерных материалов для экстремальных условий эксплуатации требует использования новых компонентов, обеспечивающих протекание физико-химических превращений, способствующих повышению их эксплуатационной стойкости.

Важным компонентом эластомерных материалов являются наполнители (техуглерод, оксид кремния и т.п.). Функцией наполнителей обычно является улучшение механических свойств (прочности, твердости и др.).

В экстремальных условиях эксплуатации – при температурах вблизи и выше температуры работоспособности материала функционально-активные наполнители могут играть стабилизирующую роль при температурном разрушении материала [2–3].

Одним из перспективных направлений для решения задачи является использование в составе эластомерных композиций вспучивающихся и высокодисперсных наполнителей [5–8], и в том числе высокодисперсных карбидов кремния.

Карбид кремния один из наиболее перспективных материалов, который нашел применение во многих областях промышленности благодаря его высокой твердости и инертности ко многим агрессивным средам. Сейчас из этого материала изготавливают абразивный инструмент, используют как наполнитель для создания огнеупоров, защитных покрытий на частицах ядерного горючего, полупроводников и жаростойких композитов. Он также является перспективным материалом для высокоинтегрированных приборов микроволновой электроники, работающих в условиях высоких температур, сильных электрических полей и высоких частот.

Карбид кремния (SiC) является продуктом химического соединения углерода с кремнием при высокой температуре [9]. В нем содержится 70,04 % кремния и 29,96 % углерода. Плотность 3,1–3,2 г/см<sup>3</sup>; микротвердость 3000–3300 кгс/мм<sup>2</sup>; твердость по шкале Мооса более 9.

Химически чистый карбид кремния бесцветен, а технический окрашен в различные цвета от черного до зеленого и отличается металлическим блеском.

Материал обладает большим количеством структурных политипов. Атомы кремния и углерода пребывают в состоянии  $sp^3$ -гибридизации и образуют связи в форме тетраэдра. У кристаллической решетки карбида кремния всегда одинаковый ближний порядок, но дальний может отличаться, что приводит к появлению различных политипов. Структурные различия отражаются на всех характеристиках, в частности температурных, электрических и оптических. Это делает тот или иной политип предпочтительным для различных приложений.

Карбид кремния относится к полупроводниковым материалам, что уже делает его потенциальным катализатором термоокислительных процессов и процессов пиролиза. Частицы карбида кремния характеризуются наличием острых углов, что позволяет ожидать проявления физико-химической активности в процессах сорбции и химических реакциях (за счет наличия неспаренных электронов и избыточной поверхностной энергии).

Наконец, пластичная форма частиц карбида кремния позволяет использовать их в качестве своеобразных микробарьеров в поверхностных слоях материала.

В то же время использование микродисперсного карбида кремния в эластомерных материалах мало изучено.

Дешевым источником микродисперсного карбида кремния могут быть шламы, образующиеся после шлифования абразивным инструментом на основе карбида кремния.

В процессе шлифования частицы карбида кремния дополнительно измельчаются. В шламе присутствуют также микрочастицы шлифуемого металла и небольшое количество поверхностно-активных веществ.

**Цель исследования** – изучение возможного применения микродисперсного карбида кремния в составе продуктов шлифования (шламов) в качестве функционально-активного наполнителя огнетеплостойких эластомерных материалов.

#### **Материалы и методы исследования**

Объектом исследования являются вулканизаты на основе бутадиенстирольного каучука СКМС -30АРКМ 15 с серной вулканизирующей группой [1, 5]. Смеси готовились на лабораторных вальцах 160х320 мм. Вулканизация образцов проводилась при температуре 145 °С.

Составы исследуемых композиций представлены в таблице 1.

Таблица 1. Исследуемые составы

Наименование ингредиента	Содержание, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука				
Каучук СКМС-30АРКМ-15	100,00				
Сера молотая техническая	2,00				
Альтакс	1,50				
ДФГ	0,30				
Белила цинковые	5,00				
Стеариновая кислота	2,00				
Наполнитель:	1	2	3	А	Б
Техуглерод ПЗ24	40	35	20	-	-
Шлам	-	5	20	40	100

Исследование кинетики вулканизации резиновых смесей проводилось в соответствии с ГОСТ 12535-84 «Резиновые смеси. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре» на реометре Monsanto 100. Физико-механические показатели вулканизатов определялись на разрывной машине МРИ-60 в соответствии с ГОСТ 270-75 75 «Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении». Твердость оценивалась по ГОСТ 263-75 «Резина. Метод определения твёрдости по Шору А». Сопротивление истиранию определялась по ГОСТ 426-77 «Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении» на машине Грассели. Микроскопические исследования и определение элементного состава проводились на двулучевом электронном сканирующем микроскопе “Verse 3D”.

## Результаты исследования

В таблице 2 приведены вулканизационные характеристики исследуемых смесей. Как видно, при введении в состав резиновой смеси микродисперсного карбида кремния в составе продуктов шлифования оптимальное сочетание показателей наблюдается у состава 3 – содержание техуглерода и шлама карбида кремния по 20 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. При таком сочетании техуглерода и шлама карбида кремния достигается увеличение скорости вулканизации при одновременном увеличении индукционного периода вулканизации (время начала вулканизации). Увеличение содержания карбида кремния приводит к ускорению вулканизации, что может быть вызвано каталитическим действием карбида кремния.

Таблица 2. Вулканизационные характеристики резиновых смесей\*

Показатель	1	2	3	А	Б
Минимальный крутящий момент (ML), Н·м	1,37	1,23	1,03	0,75	0,96
Максимальный крутящий момент (MH), Н·м	8,15	7,60	6,64	5,41	6,23
Разность крутящих моментов ( $\Delta M$ ), Н·м	6,78	6,37	5,61	4,66	5,27
Время начала вулканизации ( $t_s$ ), мин	5,7	5,7	6,37	10,1	5,0
Время достижения 50% степени вулканизации ( $\tau_{50}$ ), мин	13,0	11,6	12,0	14,6	8,7
Оптимальное время вулканизации ( $\tau_{90}$ ), мин	25,0	21,0	20,1	21,5	15,0
Показатель скорости вулканизации ( $R_v$ ), мин <sup>-1</sup>	5,18	6,54	7,28	8,77	10,0

\*Температура вулканизации 145 °С.

Физико-механические показатели вулканизатов представлены в таблице 3.

Как видно, при одновременном введении в композицию техуглерода и микродисперсного карбида кремния достигается приемлемый уровень физико-механических свойств. Это позволяет использовать шлам карбида кремния для удешевления резин.

Таблица 3. Физико-механические свойства вулканизатов

Показатель	1	2	3	А	Б
Режим вулканизации 145 °С x 25 мин					
Условное напряжение при 100 % удлинении ( $f_{100}$ ), МПа	2,06	2,20	1,44	0,97	0,97

Условное напряжение при 300 % удлинении, ( $f_{300}$ ), МПа	9,4	8,8	4,3	1,56	1,40
Условная прочность ( $f_p$ ), МПа	23,2	20,8	16,7	2,15	6,9
Относительное удлинение ( $\epsilon$ ), %	600	540	620	420	730
Остаточное удлинение ( $\theta$ ), %	20	12	13	4	20
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1110	1160	1170	1240	1600
Твердость по Шору А, усл. ед.	51	49	42	33	37
Истираемость, $\alpha$ , м <sup>3</sup> /ГДж	73,3	63,2	68,3	94,6	160,3

Весьма интересным представляются результаты испытаний исследуемых композиций на сопротивление действию пламени. Время прогрева обратной стороны образца до температуры 60 °С определялось на образцах в виде шайб, диаметром 50 мм и толщиной 6 мм.

При воздействии пламени горелки на образец с карбидом кремния на поверхности образуется плотный и стойкий к пламени кокс (рисунок 1), защищающий образец от горения. Пластичная форма частиц карбида кремния позволяет создать своего рода барьерный слой, защищающий образец от воздействия пламени.



Рисунок 1. Вид поверхности кокса при воздействии на образец пламени горелки

На рисунке 1 видны микропластины карбида кремния на поверхности кокса. Поскольку карбид кремния весьма термостойкий и трудно-окисляемый материал, то барьерный слой карбида кремния эффективно защищает резину от прогорания под действием пламени.

Для оценки теплостойкости полученных вулканизатов определялась температура на необогреваемой поверхности образца при действии на него открытого пламени плазматрона. С введением карбида кремния время прогрева образца до 60 °С увеличивается с 33 до 60 мин.

### **Выводы**

Таким образом, проведенные исследования показали, что шламы с микродисперсным карбидом кремния, образующиеся после шлифования, могут быть использованы для эффективного повышения огнестойкости эластомерных материалов и их удешевления.

### **Список литературы**

1. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / под ред. Резниченко С. В., Морозова Ю. Л. – М.: Техинформ, 2012. – 744 с.
2. Гришин Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). Ч. 2. Монография / Б. С. Гришин. – Казань: КГТУ, 2010. – 488 с.
3. Корнев А. Е. Технология эластомерных материалов. – 3-е изд., перераб. и доп. / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев / под ред. Корнева А. Е. – М.: НППА "Истек", 2009. – 504 с.
4. Каблов В. Ф., Новопольцева О. М. Влияние наполнителя перлит на теплостойкость резин на основе этиленпропилендиенового каучука / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3. – С. 444-444.
5. Каблов В. Ф., Новопольцева О. М. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности: Учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 240100.62(240502.65) "Технология переработки пластических масс и эластомеров" / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, М. А. Кракшин [под общ. ред. В. Ф. Каблова]; Федеральное агентство по образованию, Волжский политехнический ин-т (фил.) Волгоградского гос. технического ун-та. – Волгоград, 2009. – 321 с.
6. Каблов В. Ф., Новопольцева О. М. Разработка и исследование огнетеплозащитных материалов с вспучивающимися и микроволокнистыми наполнителями с элементарноорганическими модификаторами для экстремальных условий эксплуатации / Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кочетков В. Г. [и др.] / Тез. докл. III-ей Всероссийской конференции «Каучук и резина – 2013: традиции и новации» (Москва, 24–25 апр. 2013 г.). В 2 ч. Ч. 2 (Стендовые доклады) / ООО "НТЦ "НИИШП" [и др.]. – М., 2013. – С. 28-30.

7. Каблов В. Ф., Новопольцева О. М. Теплозащитные покрытия, содержащие перлит / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2012. – № 1. – С. 174-175.
8. Новаков И. А., Каблов В. Ф. Влияние наполнителей, модифицированных металлами переменной валентности, на высокотемпературное старение резин на основе этиленпропиленового каучука / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2011. – Т. 2. – № 8. – С. 102-105.
9. Химическая энциклопедия Т. 2. / под ред. Кнунянца И. Л. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – 673 с.

**Рецензенты:**

Шиповский И.Я., д.т.н., профессор, Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет» (ВПИ (филиал) ВолгГТУ), г. Волжский.

Тишин О.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Технологические машины и оборудование», Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет» (ВПИ (филиал) ВолгГТУ), г. Волжский.