

ЭЛАСТОМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОВЫШЕННОЙ ОГNETEПЛОСТОЙКОСТИ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫХ КАУЧУКОВ С МИКРОДИСПЕРСНЫМ КАРБИДОМ КРЕМНИЯ

Лифанов В.С.¹, Каблов В.Ф.¹, Новопольцева О.М.¹, Кочетков В.Г.¹, Костенко Н.В.¹

¹*Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», Волжский, Россия (404121, Волжский, ул. Энгельса, 42а), www.volpi.ru; e-mail: nov@volpi.ru*

Актуальной задачей современности является расширение предела режимов эксплуатации эластомерных материалов для огне- и теплостойких изделий и покрытий. Одно из перспективных направлений решения этой задачи – использование в составе эластомерных композиций вспучивающихся и высокодисперсных наполнителей, 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. Изучена возможность применения микродисперсного карбида кремния в качестве функционально-активного наполнителя огне- и теплостойких эластомерных материалов на основе этиленпропиленового каучука. Показано, что микродисперсный карбид кремния может быть использован для эффективного повышения огнестойкости эластомерных материалов и их удешевления.

Ключевые слова: Карбид кремния, эластомеры, наполнители, огнестойкость

ELASTOMER MATERIALS OF INCREASED FIRE AND HEAT RESISTANCE BASED ON EPDM WITH MICRODISPERSED SILICON CARBIDE

Liphanov V.S.¹, Kablov V.F.¹, Novopoltseva O.M.¹, Kochetkov V.G.¹, Kostenko N.V.¹

¹*Volzhsky Polytechnical Institute (branch) VSTU, 42a Engel'sa Street, Volzhsky, 404121, Russia, www.volpi.ru; e-mail: nov@volpi.ru*

Nowadays, an urgent problem is to expand the limit of operating conditions of elastomer materials for the fire and heat resistant products and coatings. One of the perspective ways to solve this problem is using intumescent and high-dispersity fillers in elastomer compositions including high-dispersity silicon carbide. Silicon carbide is one of the most promising materials, which has found application in many industries due to its high hardness and inertness to many corrosive environments. The paper considers the possibility of using microdispersed silicon carbide as a functional filler in fire and heat resistant elastomer compositions based on EPDM. It has been shown that high-dispersity 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

Актуальной задачей является расширение температурных режимов эксплуатации эластомерных материалов для огнетеплостойких изделий и покрытий [2, 3, 8, 9].

Одно из перспективных направлений решения этой задачи – использование в составе эластомерных композиций вспучивающихся и высокодисперсных наполнителей, и в том числе высокодисперсных карбидов кремния [4-7, 10, 12].

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. В нем содержится 70,04 % кремния и 29,96 % углерода. Плотность 3,1-3,2 г/см³; микротвердость 3000-3300 кгс/мм²; твердость по шкале Мооса более 9 [14, 15].

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, пластинчатая 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.

Цель исследования – изучение возможного применения микродисперсного карбида кремния (КК) в качестве функционально-активного наполнителя огнетеплостойких эластомерных материалов на основе этиленпропиленовых каучуков.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являются вулканизаты на основе этиленпропилендиенового каучука с серной вулканизирующей группой. Для исследований выбран этиленпропиленовый каучук СКЭПТ – тройной сополимер этилена, пропилена и мономера этилиденнорборнена, обеспечивающий наличие двойных связей в боковых группах.

В качестве наполнителей использовался оксид кремния марки БС-100 [1, 11]. Смеси готовились на лабораторных вальцах 160x320мм. Вулканизация образцов проводилась при температуре 165 °С.

Составы исследуемых композиций представлены в таблице 1.

Исследование кинетики вулканизации резиновых смесей проводилось на реометре Monsanto 100 [13]. Физико-механические показатели вулканизатов определялись на разрывной машине МРИ-60, в соответствии с ГОСТ 270-75. Твердость по Шор А оценивалась по ГОСТ 263-75. Микроскопические исследования и определение элементного состава проводились на двулучевом электронном сканирующем микроскопе «Versa 3D».

Таблица 1. Исследуемые составы

Ингредиент	Дозировка, масс.ч на 100 масс частей каучука
------------	--

	Без КК	С1	С2	С3	С4
СКЭПТ-40	100	100	100	100	100
БС 100	30	30	20	15	10
Карбид кремния	-	10	10	15	20

В составе резиновой смеси использовался карбид кремния с характеристиками, приведенными в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики мелкодисперсного карбида кремния

Наименование материала	Зерновой состав					Содержание SiC
	+106 мкм	+75 мкм	+63 мкм	+53 мкм	+45 мкм	
F220	0 %	9 %	46 %	28 %	10 %	97 %

Результаты исследования

В таблице 3 приведены реологические и вулканметрические показатели исследуемых смесей. Как видно, при введении в состав резиновой смеси мелкодисперсного карбида кремния оптимальное сочетание показателей наблюдается у состава 3 – содержание БС 100 и мелкодисперсного карбида кремния по 20 масс.ч. на 100 масс. частей каучука. При таком сочетании БС 100 и 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.

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.

Таблица 3. Кинетические характеристики резиновой смеси и физико-механические свойства вулканизатов

Показатель	Без КК	С1	С2	С3	С4
Минимальный крутящий момент, Н·м	1,23	1,46	1,25	1,32	1,32
Максимальный крутящий момент, Н·м	9,24	7,39	9,20	9,41	9,06
Время начала вулканизации, мин	2,83	4,02	3,31	3,31	3,78
Оптимальное время вулканизации, мин	31	31,8	26,9	26,4	30,7
Показатель скорости вулканизации, мин ⁻¹	3,55	3,59	4,23	4,3	3,7
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	2,8	1,2	1,3	1,5	1,3
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	7,0	2,6	3,5	4,2	-
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	10,2	11,1	6,3	4,5	3,1
Относительное удлинение при разрыве (ϵ), %	560	637	417	310	300

Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	21	8	8	4	0
Твердость, ед. Шор А	59	45	50	51	49
Плотность, г/см ³	1,06	1,13	1,10	1,08	1,07
Скорость линейного горения, мм/мин	24,4	15,5	13,9	14,3	14,5
Время прогрева поверхности образца до 100 °С, с	119	110	130	150	130
Температура поверхности образца при прогреве в течение 5 минут, °С	-	177	155	149	148
Изменение показателей после старения (125 °С x 72 час.), %:	Δf_p	-23	+16	+13	+3
	$\Delta \epsilon$	-43	-32	-35	-43

При воздействии пламени горелки на образец с карбидом кремния на поверхности образуется плотный и стойкий к пламени кокс, защищающий образец от горения. Пластичная форма частиц карбида кремния позволяет создать своего рода барьерный слой, защищающий образец от воздействия пламени. Поскольку карбид кремния – весьма термостойкий и трудно-окисляемый материал, то барьерный слой карбида кремния эффективно защищает материал от прогорания под действием пламени.

Для оценки теплостойкости полученных вулканизатов определялась температура на необогреваемой поверхности образца при действии на него открытого пламени плазматрона (температура 2000 °С). Из данных, представленных на рисунке 1, видно, что с введением карбида кремния время прогрева образца до 60 °С увеличивается с 33 до 60 мин.

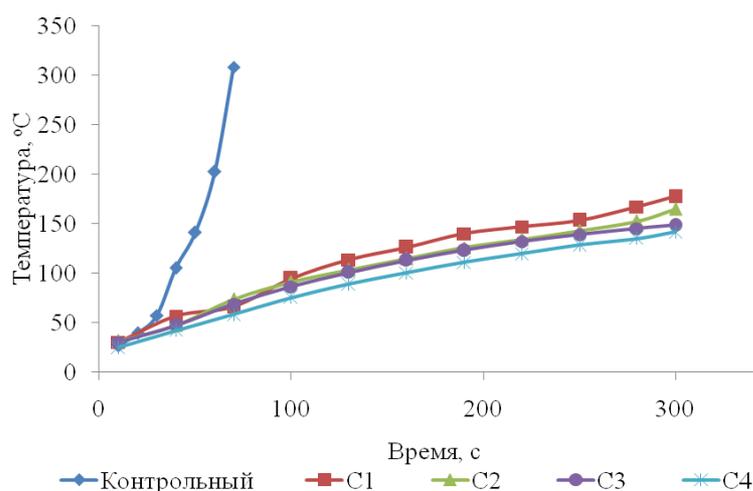


Рисунок 1. Зависимость температуры необогреваемой поверхности образца в зависимости от времени воздействия

Выводы

Таким образом, проведенные исследования показали, что микродисперсный карбид кремния может быть использован для эффективного повышения огнестойкости эластомерных материалов на основе этиленпропилендиенового каучука.

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. Каблов В.Ф. Защита резин от старения в различных условиях эксплуатации с использованием структурных, диффузионных и кинетических эффектов // Тез. докл. XV международ. науч.-практ. конф. «Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технологии». – М., 2009. – С. 4-6.
3. Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г., Лифанов В.С., Гарашенко Г.Н. Разработка и исследование огнетеплозащитных эластомерных материалов для экстремальных условий эксплуатации // Тез. докл. XXIV симпозиума «Проблемы шин и резинокордных композитов» – М., 2009. – С. 42.
4. Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кочетков В.Г. [и др.] Влияние наполнителя перлит на теплостойкость резин на основе этиленпропилендиенового каучука // Современные проблемы науки и образования. – 2013. - № 3.
5. Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кочетков В.Г. [и др.] Разработка и исследование огнетеплозащитных материалов с вспучивающимися и микроволокнистыми наполнителями с элементарноорганическими модификаторами для экстремальных условий эксплуатации // Тез. докл. III Всероссийской конф. «Каучук и резина – 2013: традиции и новации» – Ч. 2 (Стендовые доклады). М., 2013. – С. 28-30.
6. Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кочетков В.Г. [и др.] Теплозащитные покрытия, содержащие перлит // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2012. - № 1. – С. 174-175.
7. Каблов В.Ф., Новопольцева О. М., Кочетков В.Г. [и др.] Теплозащитные покрытия содержащие перлит // Тез. науч.-практ. конф. мол. учёных по направл.: Химия – наука будущего. Инновации в энергосбережении и энер-гоэффективности: в рамках молодёж. конгресса «Интеграция инноваций: региональные аспекты». – Волгоград, 2012. – С. 25-26.
8. Каблов В.Ф. Регулирование свойств эластомерных материалов с функционально-активными компонентами сопряжением термодинамических сил и потоков // Тез. докл. II Российской науч.-практ. Конф. резинщиков «Сырьё и материалы для резиновой промышленности: настоящее и будущее». – М., 1995. – С. 7-8.

9. Каблов В.Ф. Системная технология эластомерных материалов – интеграционные процессы в разработке материалов и изделий // Тез. докл. XV междунаро. науч.-практ. конф. «Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технологии». – М., 2009. – С. 4-6.
10. Лифанов В.С. , Каблов В.Ф., Новопольцева О.М. , Лапин С.В., Кочетков В.Г. Исследование эластомерных материалов с микродисперсными отходами карбида кремния // Современные проблемы науки и образования. – 2013. - № 4.
11. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности. Учебное пособие / Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кракшин М.А. – Волгоград.: ВолгГТУ, 2009. – 321 с.
12. Новаков И.А., Каблов В.Ф., Петрюк И.П. [и др.] Влияние наполнителей, модифицированных металлами переменной валентности, на высокотемпературное старение резин на основе этиленпропиленового каучука // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». – Вып. 8. – 2011. - № 2. – С.102-105.
13. Новаков И.А., Вольфсон С.И., Новопольцева О.М., Кракшин М.А. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 332 с.
14. Химическая энциклопедия. – Т. 2. / под ред. Кнунянца И.Л. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – 673 с.
15. Cheung, Rebecca Silicon carbide microelectromechanical systems for harsh environments. Imperial College Press. – 2006. – P. 3. – ISBN 1860946240.

Рецензенты:

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