IX International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business and Innovations
May 6-9, 2008, Lisse, Netherland

Наноструктурированные полимерные материаллы, упрочненные с детонационно-синтезированных наночастиц

С. Ставрев

Введение

Большой интерес к наноразмерным материаллом обусловлен очень большой разниц в свойствах по сравнению с микро- и макроразмерными.

Наноразмерные углеродные фазы, получаемые детонационными способами при взриве взривчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом сами по себе являются специфичного типа углеродным материалом. У этих фаз преобладают наночастици со средним размером 1 ÷ 4 nm [1, 2, 3]. Часть из них – аморфная наносажа. На поверхности этих фаз регистрируются различные функциональные групы: карбоксильные, карбонильные, гидроксильные, хинонные и др.

Условия детонационного синтеза углеродных наноструктур, возможность подбора ВВ по типу и соотношению между типами, форма заряда и эго обвивка позволяют варировать видом получаемых наноструктур, соотношением наноалмаза-наносажи, типов функциональных груп на поверхности и их количестве в очень широких границ. Расмотривая этим способом синтеза и беря в различных соотношениях фаз наноматериал пригоден не только в качестве активного наполнителя в эластомерных композитах, но и в качестве функционалного наполнителя, обезпечивающего специальными свойствами последнего.

Цель настоящей работы

Показать влияние наноразмерных фаз, получаемых при детонационном синтезе на свойства эластомерных композитов на основе каучуковых смесей и подчеркнуть возможность применений в двух направлениях:

a) Упрочнение протектора автопокришек;

b) Создание нового типа теплоизолирующих покритий и красок.

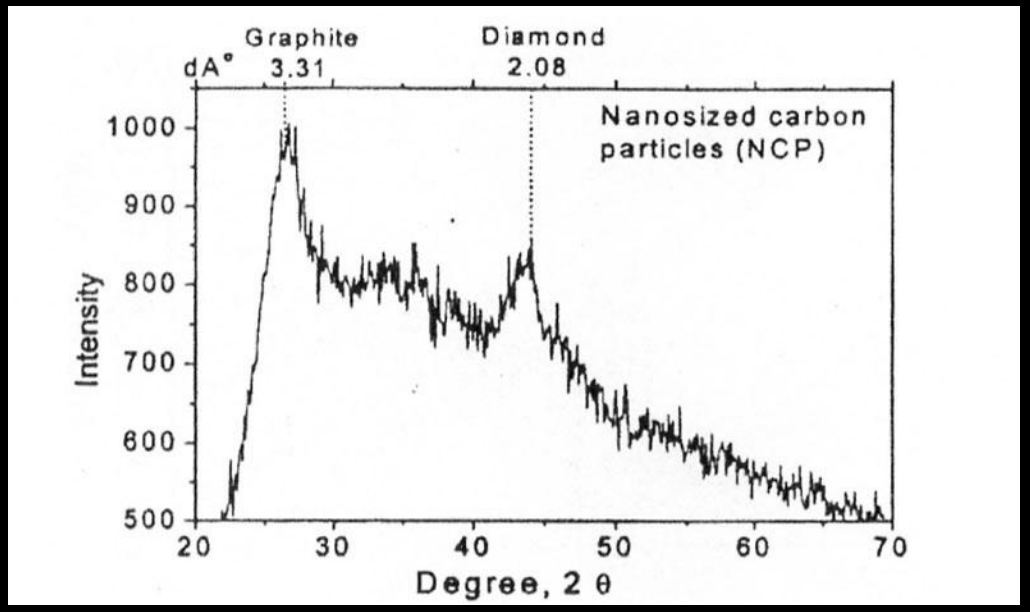
Синтез и свойства детонационных наноструктур

Наноразмерные углеродные фазы, получаемые в Институте космических исследовании Болгарской академии наук (ИКИ-БАН), в департаменте „Космическое материаловедение и нанотехнологии” синтезируются во взривной камере (фиг. 1) согласно патентам в Р. Болгарии и США [4, 5].

Синтез и свойства детонационных наноструктур

Заряды массой 2 kg с подобранным соотношение TNT/RDx и специальной формой позволяют варировать в получаемой алмазной шихте (АШ) соотношением наноалмаз-наносажа так, чтобы средний размер частиц оставался в границах 1 ÷ 4 nm и специфической поверхности 590 ÷ 750 m2/gr (по BET анализу). Далее эта смесь наноструктур будет отмечена NSP.

Синтез и свойства детонационных наноструктур



Фиг. 2

Полученные фазы были охарактеризованы рентгенофазовым анализом (фиг. 2) и инфракрасной спектроскопией (табл. 1).

Синтез и свойства детонационных наноструктур

Пики при междуплоскостными пасстояниями

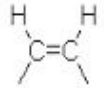
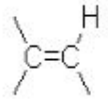
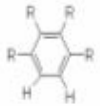
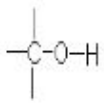
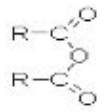
d = 3,31 Å и d = 2,08 Å

соответствуют рефлексам графита и алмаза с самым високим интензитетом. Видно и наличие значительной аморфной фазой. Свидетельством является очень высокикий уровен фона.

Инфракрасная спектроскопия указывает на очень большое (табл. 1) разнообразие активных функциональных групп на поверхность наночастиц. Это изключительно важно с точки зрения применения как усиливающий наполнитель в эластомерах.

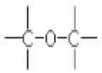
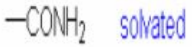
Синтез и свойства детонационных наноструктур

Таблица 1

Область	Интензивность	Функциональная группа
680-515	сильная	C-Br (alkyl)
730-675	средняя	
830-560	сильная	C-Cl (alkyl)
840-790	средняя	
800-900	сильная	
1410-1340 & 860-800	средняя	NO3-
1150-1040	сильная	
1300-1050	сильная	

Синтез и свойства детонационных наноструктур

Таблица 1

1200-1050	сильная	
1350-1310 & 1160-1120	сильная	
1150-1070	сильная	
1365-1120	сильная	C-F (alkyl)
1300-1050	сильная	
1200-1050	сильная	
1370-1330 & 1200-1145	сильная	
3600-3200	променливая	
3500-3300	средняя	
3510-3470 & 3410-3370 & 3220-3050	средняя	

Синтез и свойства детонационных наноструктур

В работе [6] нами рассмотрено решение задачи о максимально допустимом размере наноструктур, чтобы получить эфект „суперупрочнения” эластомеров. При этом решение получалось, что размер наночастиц не должно превышать 60 nm. Опять в той же работе было подчеркнуто, что говоря о наноструктурах, в действительности они образуют мощные агрегаты с размером на несколько порядков выше, чем получаемые при детонационном синтезе. Установлено было, что тангенциальное усилие валов не хватает, чтобы разрушить их. Как раз это мешает получить при малой прибавке желаемые результаты, т.е. для решение стояла задача решить вопрос с деагрегацией NSP перед подачей на валцах.

Синтез и свойства детонационных наноструктур

При этом, метод деагрегации должен был быть:

a) Надеждный, недающий возможность снова агломерировать NSP;
b) Дешевый, дающий возможность организации масового производства;
c) Екологически чистий;
d) С низкой энергоемкостью.

Разработенным нами метод имеет за основу трикратное замораживание суспензией мощного дезинтегратора в течении 5 ÷ 18 минут. После этого следует сушка. Вновь образующихся вторичные агрегаты легко разпадаются под воздействии тангенциальных усилий на вальцах при добавке к каучуковой смеси.

Упрочнение каучуковых смесей для автопокришек: экспериментальная часть

Эксперименты при этом исследованием велись со стандартной смесью на базе естественного каучука SPM-20 (стандарт Std. NRx). Физико-механические показатели определялись по стандарту ISO 37.2002. Вулканизационные характеристики определены по стандарту ISO 289-1:2002. Динамические характеристики – по лабораторной методике. На основе проведенных ранее исследовании оптимальное количество прибавки NSP определено на 5 массовых частей.

NSP вводился на третем этапе, т.е. на вальцах.

Обсуждение результатов. Выводы

В таблице 2 даны Физико-механические, вулканизационные и динамические характеристики исследованных смесей на основе естественного каучука без (control) и с пробавкой из NSP (trial – 5 phr) в оптимальном количестве 5 мас. частей.

Таблица 2

		REREFANCE		
		Std. NR_x Compound		
		Control	TRIAL (5 phr)	INDEX
Curing Condition		140°C x 40'		
S - S' RT Tested	Tb (KG/cm^2)	331	243	73
	Eb (%)	537	317	59
	100M (KG/cm^2)	26	60	233
	200M (KG/cm^2)	72	151	210
	300M (KG/cm^2)	142	231	163
	HARDNESS	68	79	116
CURELAS.	ML	1,4	2,5	181
	MH	13,7	21,3	156
	MH-ML	12,3	18,8	153
	T10	204	100	49
	T90	471	405	86
	B.C.T. (min)	14,9	12,8	86
MOONEY	I.VIS.	45,0	67,6	150
	MiN	34,4	56,1	163
	ML(1+4)	34,9	58,7	168
	T5	12,0	7,2	60
	T35	16,1	10,1	63
	t5(min)	11,9	4,8	40
	t35 (min)	16,4	7,0	43
Spectro 30°C, 1%	tand	0,076	0,131	172
	E' (MPa)	7,4	16,9	227
Spectro 60°C, 1%	tand	0.057	0,086	151
	E' (MPa)	6,4	14,7	231

Обсуждение результатов. Выводы

Анализ этих результатов показывает, что:

a) Увеличение модулей при 100%, 200% и 300% деформации в границах 163%, 210% и 233%;
b) Ускоряется вулканизационный процес - это видно по отношению начала вулканизации (T10) и оптимума (T90);
c) Увеличивается минимальный и максимальны крутящий момент (с 156% и 181%);
d) Увеличивается плотность вулканизационной сети на 153 %;
e) Твердост по Шору увеличивается на 11 единиц (116%);
f) Вискозитет по Муни (Mooney) увеличивается на 168 % в среднем;
g) Тангенсы механических потер при 30о С и 60о С увеличиваются на 172% и 151%, а этим позволяет утверждать, что автопокришка при таких показателях будет иметь очень низкое сопротивление при качании;
h) Особено высокое увеличение имеет динамический модуль E' (при 30о С – 227%) и при 60о С – 231%.

Обсуждение результатов. Выводы

Предварительные эксперименты показали, что можно ожидать при добавки NSP понижение изтриваемости, т.е. медленый износ протектора автопокришки, особено при увеличении наноалмазной фракции.

Основные выводы

1. Использование NSP при каучуковых смесей целесообразно для производства протектора автопокришек.
2. Использование NSP открывает возможность найти выход из так называемого „магического треугольника” при эксплоатационных характеристиках пневматических автопокришек: сцепление на мокрой дороге -сопротивление при качанию - сопротивление при износе.
3. Созданный метод деагрегации NSP надежден и дешевый; обезпечивает массовое производство

Теплопроводность эластомеров с наноструктурированными добавками: экспериментальная часть

Для исследования теплопроводности эластомеров с добавкой из NSP использованы те же наноструктуры, которые рассмотреный в части данной работе. Они деагрегированы рассмотренным выше методом с жидком азотом. Исследования велись с двумя шипами каучуковых смесей: естественного каучука и на основе бутадиенстиреного каучука. В таблицах 3 и 4 даны составы и наполнители (в том числе и NSP).

Теплопроводность эластомеров с наноструктурированными добавками: экспериментальная часть

Таблица 3

N	Шифр смеси и инградиенты	0	1	2	3	4	9
1	Естественный каучук	100	100	100	100	100	100
2	Сажа N 330		35	30	27,5	25	15
3	NSP			5	7,5	10	35
4	Стеариновая кислота		2	2	2	2	2
5	Оксид цинка		5	5	5	5	5
6	N-трет-бутил-2-бензотиазолил-сулфенамид (TBBS)		0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
7	Сера	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25

Теплопроводность эластомеров с наноструктурированными добавками: экспериментальная часть

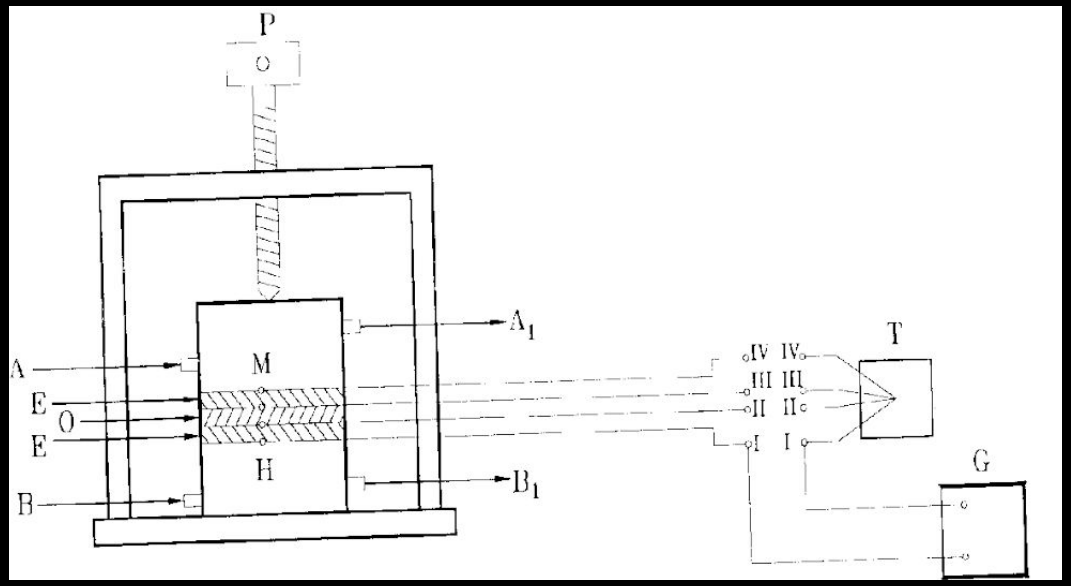
Таблица 4

N	Шифр смеси и инградиенты	5	6	7	8	10
1	Естественный каучук	100	100	100	100	100
2	Сажа N 330	50	45	42,5	40	-
3	NSP		5	7,5	10	50
4	Стеариновая кислота	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
5	Оксид цинка	3	3	3	3	3
6	N-трет-бутил-2-бензотиазолил-сулфенамид (TBBS)	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
7	Сера	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75

Теплопроводность эластомеров с наноструктурированными добавками: экспериментальная часть

Основний целью при этом исследование являлось не определение физико-механических, вулканизационных характеристик, а теплопроводность этих составов. Образцы для испытании готовились по стандартной технологии.

Блок-схема экспериментальной постановки показана на фиг. 3.



Фиг. 3

Теплопроводность эластомеров с наноструктурированными добавками: экспериментальная часть

Схема включает:

- M – горячий резервоар;
- X – холодный резервоар;
- A1 A1 – вход и выход холодный воды;
- O – образец;
- E – эталон из полиметилметакрилат (плексиглас);
- IV – концы термопаров для измерения температуры между горячим резервоаром и поверхностью первого теплопроводящего слоя;
- III – термопара для измерения температуры первым теплопроводящим слоем;
- II – термопара для измерения температуры между исследуемым образцом и третим теплопроводящим слоем;
- I – термопара для измерения температуры между третим слоем ихолодным резервоаром;
- T – термос для поддержки концов при постоянной температуре;
- G – галванометр.

Теплопроводность эластомеров с наноструктурированными добавками: экспериментальная часть

Сила тока в термопарах пропорциональна разнице между температурой горячего и холодного слоя. Это можно представить уравнениями:

$$\lambda_1 = \lambda_2 \bullet \frac{a_1}{a_2} \bullet \frac{n_3 - n_2}{n_2 - n_1}, \quad \lambda_3 = \lambda_2 \bullet \frac{a_3}{a_2} \bullet \frac{n_3 - n_2}{n_4 - n_3}, \quad \lambda = (\lambda_1 + \lambda_3)/2$$

Здесь:

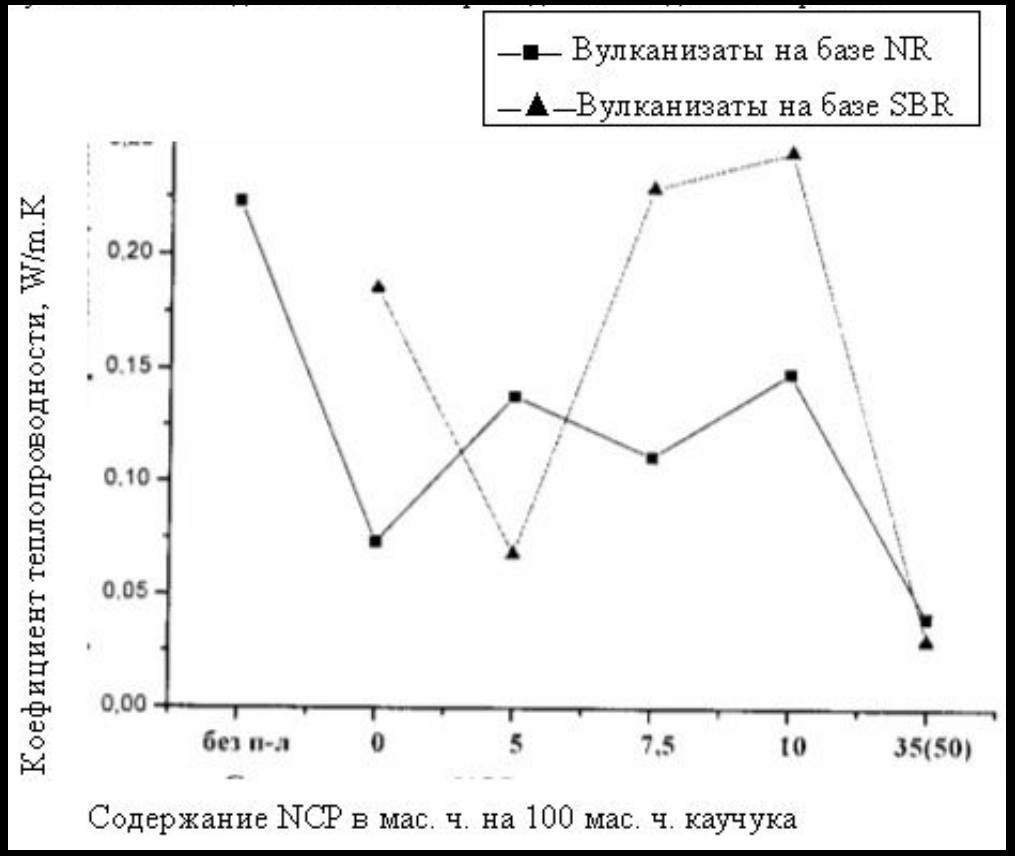
λ – показания галванометра, соответствующие силе тока в термопарах;

λ2 = 0,186 [W/m.K] – коефициент теплопроводности плексигласса;

a1 = a2 – толщина исследуемого образца.

Теплопроводность эластомеров с наноструктурированными добавками: экспериментальная часть

Результаты исследования теплопроводности и даны на фиг. 4.



Теплопроводность эластомеров с наноструктурированными добавками: экспериментальная часть

Численные стойности коефициенты теплопроводности при 50% наполнение для SBR и 35% при NR примерно одинаковы и имеют следующие значения:

При толщине образцов 2 mm – 0,03 [W/m.K]

При толщине образцов 1 mm – 0,045 [W/m.K]

В итоге можно сказать, что образцы, содержущие только NSP имеют очеь хорошие теплоизоляционные свойства.

Это становится основным вопросом для проведения дополнительных исследований относительно использования NSP в красках и покритиях домов, заводов с целью высокой теплоизоляции, что ровнозначно энергосбережению.

Для этой цели надо полностью исследовать зависимость „коефициента теплопроводности – температурой”. Это позволит определить сохраняет ли низкий коефициент теплопроводности свое значения в широком температурном диапазоном.

Решение этих вопросов является важным моментом в разширении применения детонационных наноструктур.

Литература

1. S. Stavrev; J.Karadjov; L.Markov, “Shock-wave Methods for Synthesis and Modification of Superhard and New Carbon Materials with a Nanometer Particle Size”, Meetings in Modern Physics, University of Sofia, 2001 , 7÷17, Heron Press Science Series

2. Далматов В. „Успехи химии” 2001, 70, 7, 687

3. Спуцын Б.; “Проблемы и достижения физико-химической науки в области наноматериалов”, ГНЦ РФ НИХФИ им. Л. Карпова, М, 2002, т. 2 С 102

4. Ставрев С., BG Patent No 49267, 1991

5. S. Stavrev, US Patent No 5353708, 1994

6. Н. Дишовски,; С. Ставрев, “Влияние на наноразмерни сажди върху свойствата на еластомерни смеси и вулканизати на тяхна основа”, Научно-приложна конференция с международно участие, Сб. М., София, 17÷18 октомври, 2007.

THANK YOU

FOR YOUR ATTANTION !