

УДК 678.44:620.17:539.53

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭБОНИТОВЫХ КОМПОЗИТОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

Акопян В.В., Кабальян Л.Ю., Кабальян Ю.К., Карапетян К.А.

Վ.Վ.Հակոբյան, Լ.Յու.Կաբալյան, Յու.Կ.Կաբալյան, Կ.Ա.Կարապետյան
Միներալային լցիչներով մոդիֆիկացված էբոնիտային կոմպոզիտների մեխանիկական
հատկությունները

Հետազոտվել է էբոնիտային կոմպոզիտների մեխանիկական հատկությունների փոփոխման վարքը կախված նրանց Հայաստանի որոշ լեռնային ապարներով լցման քանակից:

Փորձնականորեն որոշված է բարձր մեխանիկական հատկություններով օժտված էբոնիտային կոմպոզիտներում առանձին լցանյութի օգտագործման նպատակահարմար քանակությունը:

V.V. Akopyan, L.Yu. Kabalyan, Yu.K. Kabalyan, K.A. Karapetyan
Mechanical properties of ebonit composites modified by mineral fillings

It is investigated mechanical properties of ebonit composites depending on quantity of filling by some mountain minerals of Armenia.

On the basis of experimental data the optimum quantity of separate filling is established with the purpose of reception ebonit composites with high mechanical properties.

Исследовано изменение механических свойств эбонитовых композитов в зависимости от количества наполнения их некоторыми горными минералами Армении.

На основе экспериментальных данных установлено оптимальное количество отдельных наполнителей с целью получения эбонитовых композитов с высокими механическими свойствами.

Эбонит (твердая резина), представляющий собой жесткий материал и обладающий некоторой эластичностью и гибкостью, широко используется в автомобильной, авиационной, машиностроительной и других отраслях промышленности [1]. Эбониты характеризуются высокими электроизоляционными свойствами, хорошей химической стойкостью, высокой твердостью, легко могут подвергаться механической обработке и т.д.

Армения богата минералами [2], которые в виде порошка могут быть использованы как наполнители в производстве эбонита с целью модификации его механических свойств, придания необходимой перерабатываемости, удешевления готового продукта и т.д. [3].

Известно, что в наполненных материалах первичные связи определяются строением и размерами молекул, взаимным их расположением, их макросвойствами и химической природой, а также наличием посторонних молекул. Все это оказывает влияние на вторичные связи, которые базируются на различных межмолекулярных взаимодействиях как внутри тел, так и на их поверхности, что справедливо как для наполнителей, так и для связующих веществ (каучуков, смол и т.д.) [4].

В настоящей работе рассматриваются данные, полученные в результате введения в состав эбонита различных порошкообразных наполнителей, отличающихся как по химическому составу, так и по строению (формой) частиц.

Известно, что наполнители по форме частиц подразделяются на трехмерные (корпускулярные), двухмерные (ламелльные) и одномерные (фибриллярные). На механические характеристики эбонитов оказывают влияние не только форма частиц наполнителя, но и их размер, по которому в настоящее время они подразделяются на:

- макродисперсные – выше 0,1 мм;
- микродисперсные – от 0,1 до 0,05 мм;
- коллоиднодисперсные – от 0,05 до 0,001 мм;
- высокодисперсные – меньше 0,001 мм.

Принципиальный недостаток такого распределения заключается в том, что получающиеся при рассеивании фракции можно сравнить только в случае одинаковой формы зерен.

Порошкообразные наполнители характеризуются также строением их поверхности, что определяется удельной поверхностью (отношение общей поверхности диспергированного в данной среде тела к его объему или массе).

Диаметр частиц и величина удельной поверхности наполнителей можно представить следующей зависимостью [5]:

диаметр частиц (мкм)	удельная поверхность (м ² /кг)
100	50
1	5000
0.1	50000

Величина удельной поверхности увеличивается с ростом насыпного веса, объемного веса и седиментационного объема порошкового наполнителя. Для корпускулярных наполнителей отношение объемного и насыпного удельных весов является достаточно постоянным, в то время как отношения этих характеристик возрастают при переходе к ламеллярной и фибриллярной формам частиц [6].

При проведении настоящих исследований выбранные наполнители предварительно измельчались в шаровой мельнице, после чего в виде водного раствора пропускались через сито с размерами ячеек 0,05мм. В итоге все наполнители имели размеры частиц меньше 50 мкм [7].

Технология изготовления использованных в работе наполнителей дает нам право принять следующие допущения:

- величина частиц наполнителей ограничивается сверху 50 мкм,
- количество частиц с меньшим диаметром и их распределение по размерам и удельной поверхностью принимается приблизительно одинаковым для всех наполнителей с корпускулярной формой частиц.

При исследованиях были использованы только широко распространенные в Армении трехмерные (мрамор, туф, доломит и серпентинит) и двухмерный (сланец негорючий) минеральные наполнители, которые вводились в рецептуру эбонита в различных количествах (30, 60, 100 и 200 массовых %) на 100 массовых частей каучука (Наирит ДП И СКН-28).

Химический состав использованных наполнителей в % [8] приведен в табл. 1

Таблица 1

Наименование наполнителей	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O+Na ₂ O	TiO ₂
Туф (Артик)	63,5	3.56	4.47	15.56	1.38	9.46	1.0
Сланец (Раздан)	64.32	4.61	5.42	13.93	2.6	1.5	-
Серпентинит (Шоржа)	32..0	1.32	3.35	5.80	35.06	-	-
Мрамор (Арташат)	0.23	53.5	0.11	0.42	2.14	-	-
Доломит (Сисиан)	1.05	31.34	0.47	1.16	21.48	-	-

Согласно данным табл. 1 туф и сланец почти не отличаются по химическому составу, однако, как отмечалось выше, они имеют различные формы частиц: трехмерную – туф и двухмерную – сланец [5]. Остальные наполнители одинаковы по форме частиц – все трехмерные, но различаются по химическому составу (см. табл.1). Отметим также, что удельные массы использованных наполнителей колеблются в пределах 2,2 до 2,8 г/см³ [7].

При изготовлении эбонитовых композитов (ЭК) используемые наполнители вводили в состав на лабораторных вальцах 320 160/160 при фрикции 1:1,27 с интенсивным охлаждением вальцов холодной водой.

Технологический процесс изготовления смесей ЭК на вальцах предусматривал следующие операции:

- предварительная пластикация каучука;
- введение стабилизаторов старения;
- введение наполнителей и масла;
- введение ускорителей вулканизации;
- введение сшивающих компонентов;
- снятие готовой смеси с вальцев в виде полотна толщиной 2-2,5мм.

Время изготовления смесей ЭК в количестве до 1 кг зависело от количества вводимого наполнителя и составляло от 15 до 35 мин.

С целью определения физико-механических свойств ЭК были изготовлены опытные исходные образцы в виде пластин с длиной 170 мм, шириной 140 мм, толщиной 2 и 4мм, а также цилиндры с диаметром 20 и высотой 30мм.

Вулканизация образцов производилась под давлением 10 и 20 МПа в течение 30 и 45 мин. Образцы из прессформ извлекались при различных режимах охлаждения без затруднений.

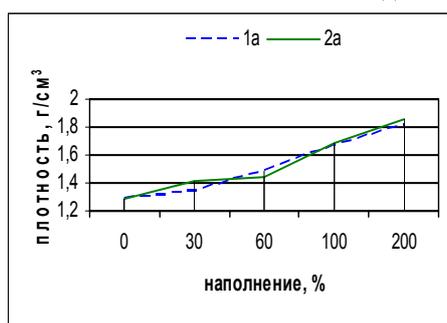
Механические и физические характеристики изготовленных образцов эбонитовых композитов оценивались по следующим показателям:

- прочность при сжатии по ГОСТ-у 4652-81 (СТ СЭВ 2896-61)
- прочность при разрыве по ГОСТ-у 1162-80 (СТ СЭВ 1199-78)
- напряжение изгиба при заданном прогибе по ГОСТ-у 4648-71 (СТ СЭВ 892-78)
- твердость по Бринеллю по ГОСТ-у 4670-91 (ИСО 2039/1-87) .
- плотность по ГОСТ-у 6427-71.

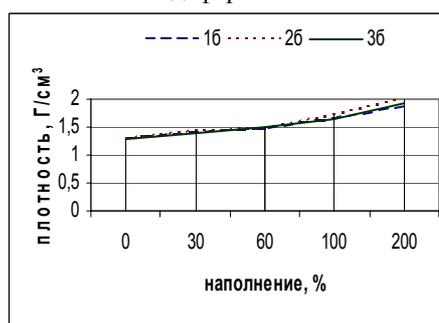
Результаты и их обсуждение

На фиг.1 приведены графики изменения плотности ЭК в зависимости от количества введенных наполнителей.

Из этих графиков можно заключить, что на характер изменения плотности ЭК введенные наполнители практически не оказывают влияния ни по форме частиц (кривые 1а и 2а), ни по химическому составу (кривые 1б, 2б и 3б). Такой результат свидетельствует о том, что плотность как характеристика для исследованных ЭК зависит только от количества введенного наполнителя и индифферентна к их качеству.



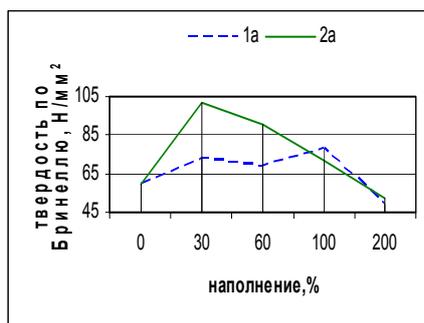
а)



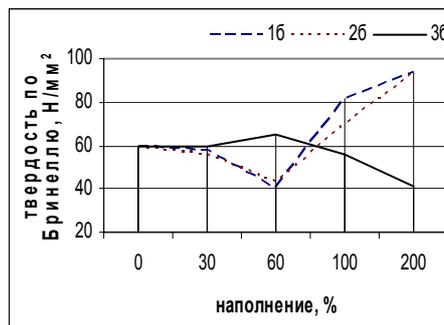
б)

Фиг.1. Графики изменения плотности ЭК в зависимости от количества введенных наполнителей. 1а-туф, 2а- сланец, 1б- серпентинит, 2б – мрамор, 3б- доломит.

Графики изменения твердости по Бринеллю образцов из ЭК в зависимости от количества введенных в их состав наполнителей приведены на фиг.2.



а)



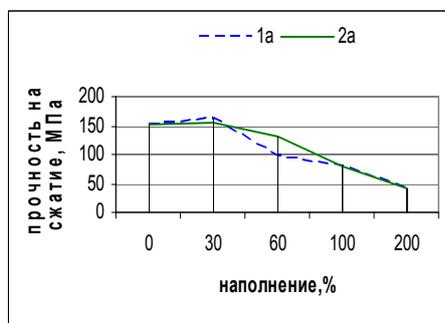
б)

Фиг.2. Графики изменения твердости по Бринеллю ЭК в зависимости от количества введенных наполнителей. 1а-тупф, 2а- сланец, 1б- серпентинит, 2б – мрамор, 3б- доломит.

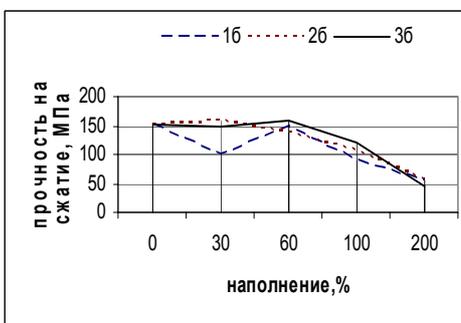
Согласно данным фиг.2 при наполнении до 60% твердость ЭК в случае использования сланцевого наполнителя (кривая 2а) оказывается значительно больше, чем в случае использования тупого наполнителя (кривая 1а). При дальнейшем увеличении количества указанных наполнителей (100 и 200%) твердости ЭК выравниваются и одновременно снижаются.

Таким образом, при одинаковом химическом составе наполнителей (тупф и сланец) ламеллярная форма частиц (сланец) при низких концентрациях наполнения (до 60%) приводит к значительному росту твердости ЭК. Несколько иные закономерности наблюдаются при наполнении ЭК серпентинитом, мрамором и доломитом (кривые 1б, 2б и 3б.)

На фиг.3 приведены графики изменения прочности на сжатие ЭК в зависимости от количества введенных в состав наполнителей.



а)



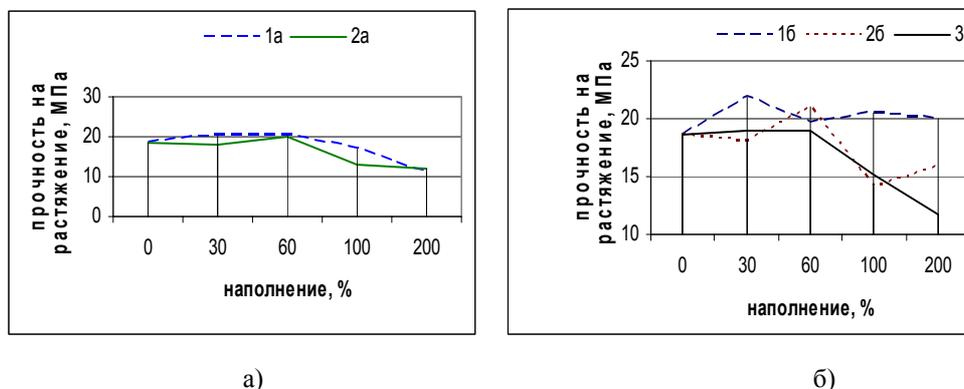
б)

Фиг.3 Графики изменения прочности на сжатие ЭК в зависимости от количества введенных наполнителей. 1а-тупф, 2а- сланец, 1б- серпентинит, 2б – мрамор, 3б- доломит.

Из данных фиг.3а следует, что при наполнении в 60% прочность на сжатие ЭК в случае использования сланцевого наполнителя (кривая 2а) оказывается существенно больше, чем в случае использования тупого наполнителя (кривая 1а), а более высокое наполнение (100 и 200%) в рассматриваемых случаях приводит только к снижению прочности ЭК.

Согласно графикам фиг.3б зависимости прочности при сжатии ЭК от количества введенного наполнителя (серпентинит, мрамор и доломит) имеют практически одинаковый характер, кроме 30% наполнения ЭК серпентинитом (кривая 1б).

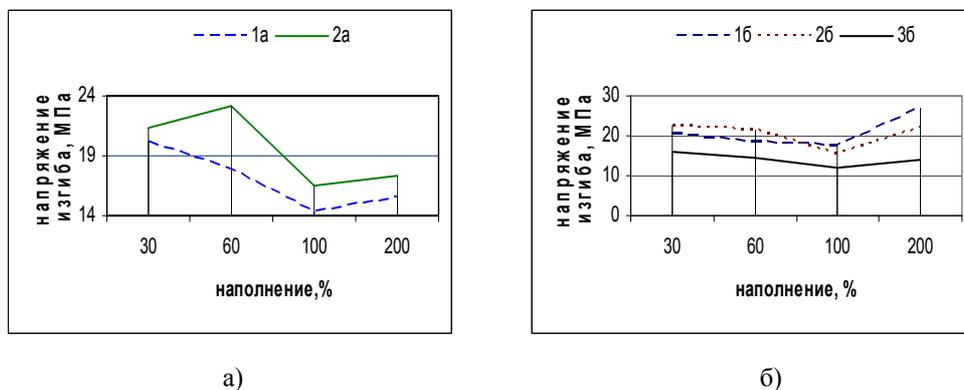
Графики изменения прочности ЭК при одноосном растяжении в зависимости от количества введенных в состав наполнителей приведены на фиг.4.



Фиг.4 Графики изменения прочности на растяжение ЭК в зависимости от количества наполнителя. 1а-туф, 2а- сланец, 1б- серпентинит, 2б – мрамор, 3б- доломит

Из данных фиг.4а следует, что при увеличении количества введенных туфовых и сланцевых наполнителей до 60% наблюдается некоторый рост разрывной прочности ЭК (кривые 1а и 2а), а дальнейшее увеличение количества этих наполнителей приводит к снижению прочности. Почти аналогичные изменения разрывной прочности ЭК при наполнении до 60% наблюдаются и для мрамора, и для доломита (кривые 2б и 3б). Прочность же на растяжение ЭК, наполненного серпентинитом, практически не зависит от количества введенного наполнителя (кривая 1б).

На фиг.5 приведены графические зависимости изгибающего напряжения при прогибе 3мм балочных образцов из ЭК от количества введенных наполнителей.



Фиг.5 Графики изменения изгибающего напряжения ЭК в зависимости от количества наполнителя. 1а-туф, 2а- сланец, 1б- серпентинит, 2б – мрамор, 3б- доломит.

Согласно графикам фиг.5 значения изгибающего напряжения ЭК, наполненных от 30% до 200%, в случае использования сланца оказывается всегда больше, чем в случае использования туфа (см. кривые 2а и 1а). Практически аналогичное явление наблюдаются и для ЭК, наполненных серпентинитом и мрамором (кривые 1б и 2б) по сравнению с ЭК, наполненным доломитом (кривая 3б).

Приведенные на фиг.1-5 данные об изменении физико-механических характеристик эбонитовых композитов в зависимости от степени их наполнения различными минеральными наполнителями дают возможность установить определенные закономерности.

Из сравнения физико-механических показателей ЭК, полученных с использованием наполнителей с близкими химическими составами, но с различными

формами частиц (туфовый-трехмерный и сланцевый-двухмерный), можно заключить, что:

- величины плотности ЭК со сланцем и с туфом практически не зависят от вида наполнителя и с увеличением степени наполнения они увеличиваются;

- до 60% наполнения твердость ЭК со сланцем существенно превосходит твердость ЭК с туфом, а увеличение наполнения от 100 до 200% приводит к выравниванию и дальнейшему, практически одинаковому снижению твердости ЭК;

- значения прочности на сжатие рассматриваемых ЭК при наполнении до 30% не меняются и практически одинаковые, а при увеличении степени наполнения до 200% имеет место снижение прочности в 3,5 раза, при этом, в случае наполнения в 60% прочность ЭК со сланцем окзывается существенно больше прочности ЭК с туфовым наполнителем;

- увеличение степени наполнения до 60% практически не влияет на разрывную прочность рассматриваемых ЭК, наполнение же до 200% приводит к снижению прочности ЭК примерно в два раза;

- напряжения изгиба при заданном прогибе для ЭК со сланцевым наполнителем, оставаясь выше по сравнению с туфовым наполнителем, в зависимости от степени наполнения изменяется более выражено.

Результаты, полученные при наполнении эбонитов серпентинитом, мрамором и доломитом, имеющими одинаковую форму частиц (корпускулярная), но отличающимися по химическому составу, свидетельствуют о следующем:

- величины плотности упомянутых ЭК практически не зависят от типа наполнителя и увеличивается с увеличением степени наполнения;

- твердость ЭК, наполненных до 30%, для всех трех наполнителей практически одинакова, а при дальнейшем увеличении степени наполнения ее изменение для ЭК с серпентинитом и мрамором резко отличается от изменения ЭК с доломитом;

- изменение прочности на сжатие ЭК для вышеотмеченных наполнителей до 200% наполнения носит один и тот же характер, кроме случая наполнения серпентинитом в 30%;

- в случае увеличения наполнения серпентинитом до 200% прочность на растяжение ЭК остается практически одинаковой в то время как для мрамора и доломита такое постоянство наблюдается до наполнения до 60%, а дальше падает;

- закономерность изменения напряжения изгиба ЭК при заданом прогибе для всех вышеупомянутых трех наполнителей почти одинаковая, различие наблюдается только в значениях этой характеристики.

Заключение

Исходя из приведенного анализа, можно сделать определенный вывод о выборе оптимального, в зависимости от назначения, количества наполнения эбонитовых композитов, что удобно отобразить в виде табл.2.

Таблица 2

Наименование наполнителей	Оптимальное кол-во наполнителя в масс.% от 100 масс частей связующего			
	Твердость	Прочность на сжатие	Прочность на растяжение	Напряжение изгиба
Сланец	30-60	30	30-60	60
Туф	30-100	30	30-60	30
Серпентинит	100-200	60	до 200	200
Мрамор	100-200	30-60	до 200	60
Доломит	до 60	30-60	до 200	60

Таким образом, минеральные наполнители Армении в виде порошка с размерами частиц меньше 50мкм можно успешно использовать в рецептурах эбонитовых композитов на основе каучуков (наирит ДП и СКН-28) как общетехнического назначения, так и для создания изделий со сэндвичным строением—мостовые подушки, сейсмические опорные изоляторы и т.д.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ в рамках проекта А–892.

Литература:

1. Ржевская Т.Н., Сосина И.А. Производство эбонитовых изделий. М.: Химия, 1978. 68с.
2. Мелкумян С. Камень—наше богатство. Ереван: Луйс, 1989. 335с.
3. Hansmann. J. Anwendung Von Füllstoffen -Adhasion, 1971. Bd. 15. №8. P. 226-270.
4. Hansmann. J. Füllstoffe. Arten und Wirkung -Adhasion, 1970. Bd. 14. №10. P.360-384.
5. Oswald W. Kolloid-Taschenbuch: Leipzig, 1984. 215p.
6. Грач С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Химия, 1975. 265с.
7. Справочное руководство. Л.: Химия, 1975. 285с.
8. Оганесян М.Л. Индустрия камня. Ереван: Айастан, 1976. 270с.

Институт механики
НАН Армении
АООТ ЕрЗРИ

Поступила в редакцию
12.12.2005