



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ПОЛИМЕРНО ИНЖЕНЕРСТВО“

инж. Елена Стоянова Вайсилова

**Възможности за подобряване качеството на протектори за
гуми чрез използване на нанодиаменти**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор“

по научна специалност 5.10. Химични технологии

(Технология на каучука и гумата)

Научен ръководител:

доц. д-р инж. Цоло Цолов

Научен консултант:

д-р инж. Александър Стоянов

Научно жури:

1. проф. д-тн инж. Николай Дишовски – председател, рецензент

2. проф. д-тн инж. Тодорка Владкова - рецензент

3. доц. д-р инж. Цоло Цолов

4. проф. д-р инж. Атанас Атанасов

5. доц. д-р инж. Мартин Раденков

София, 2017

Дисертационният труд е написан на 105 страници, съдържа 68 фигури и 11 таблици. Цитирани са 121 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на катедрен съвет на научното звено на катедра „Полимерно инженерство”, състояло се на 14.02.2017г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 22.06.2017г. от 14:00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувалите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

DMTA - Динамичен механичен термичен анализатор

НД - Нанодиаменти

ДШ - Диамантосъдържаща шихта

DPG - N,N'- Дифенилгуанидин

CZ - N-Циклохексил-2-бензотиазолил сулфенамид

SVR10 - Естествен каучук- вьетнамски

NR - Естествен каучук

ДАВ - Действителен агент на вулканизация

SBR - Бутадиенов каучук

SEM - Сканиращ електронен микроскоп

M_L - Минимален въртящ момент

M_H - Максимален въртящ момент

ΔM - Разликата – показател, който представлява мярка за гъстотата на вулканизационната мрежа ($\Delta M = M_H - M_L$)

t_{s2} - Индукционния период на процеса вулканизация

t_{90} - Оптимално време за вулканизация

M_{100}, MPa - Напрежение при 100% деформация (удължение)

M_{300}, MPa - Напрежение при 300% деформация (удължение)

σ, MPa - Якост на опън

$\epsilon_{отн.}, \%$ - Относително удължение

$\epsilon_{ост.}, \%$ - Остатъчно удължение

DSC - Диференциално сканираща колориметрия

FTIR - Инфрачервена спектроскопия с трансформация на Фурие

T_g - Температурата на встъкляване

V - Скорост на вулканизация

$\tan \delta$ - Тангенс от ъгъла на механичните загуби

E' - Модул на динамичните загуби (dynamic loss modulus)

E'' - Модул на съхранение (storage modulus)

m_1 - Маса на пробата преди изтриване

m_2 - Маса на пробата след изтриване

D - Плътност на каучука

$V_{изтр.}$ – Изтриваемост

I. ВЪВЕДЕНИЕ

За нанотехнологиите се заговори масово през 2001г., когато американският експрезидент Клинтън обяви старта на Националната инициатива по нанотехнологии в САЩ. Учените обаче отдавна разработват това направление. Първите публикации по темата датират от 1956 г. и са на руския физик Иван Хамов, който въвежда понятието „нанотехнологии” в научната сфера. По-късно се появиха и публикации както в световната, така и в българската научна литература.

В съвременните технологии се отбелязва постоянен напредък в проучванията, направени в сферата на наночастиците. Все по-високите изисквания [1] към изделията, машините и съоръженията в различни отрасли на машиностроенето, автомобилната промишленост, самолето и ракетостроенето, нефто и газодобивната промишленост налагат разработването на материали с ниска маса, съчетана с високи механични и пластични свойства, които да се запазват при работа в агресивни среди и високи температури.

Използването на наноструктурни материали е един от най-обещаващите подходи за решаване на тази задача през последното десетилетие, поради уникалните им свойства, дължащи се на изключително малките им размери, наличието на функционални групи и други.

През последните няколко години, ние сме свидетели на бързо нарастващото развитие на наночастиците в различни области на технологиите. Нанодиамантите са един от наноразмерните материали, предизвикващи интересът на все повече изследователи.

Нанодиамантите имат отлични механични и оптични свойства. Те се характеризират с висока специфична повърхност, дисперсност, химическа стабилност и адсорбционна активност. Тези свойства правят НД много обещаващ материал за нанокomпозитни приложения.

Независимо от малките размери, нанодиамантената частица запазва основните свойства на диаманта: кристалната решетка и химическата инертност.

Областите на приложение на нанодиамантите (НД) са много и различни, и са систематизирани в схемата, представена на фиг.1.



Фиг. 1 Области на приложение на НД

Както се вижда от фиг.1 това са:

- полимерната промишленост;
- в производството на масла и смазки, галванотехниката, медицината и др.

Нанодиамаантите намират все по-широко приложение и в каучуковата промишленост.

Поради тази причина фирмите производители на каучукови изделия представят като пазарни продукти все по-нови и нови техни разработки, имащи за цел да отговорят на актуалните изисквания на потребителите.

Известно е, че всяка каучукова смес представлява многокомпонентна система. Тя съдържа различни вещества, наречени ingredienti. Към каучука се прибавят: пълнители, омекчители, диспергатори, пластификатори, противостарители, вулканизиращи агенти, ускорители, активатори и др. В повечето случаи целта е да се контролират свойствата на получените смеси и вулканизати.

Предизвикателство пред каучуковата промишленост е не само получаването на изделия и материали с добри механични и експлоатационни свойства, а и във всички случаи и тяхната себестойност. Ето защо, в съвременните рецептури се влагат, както първични усилващи ingredienti, така и такива получени от износени автомобилни гуми и технически изделия. В същото време се наблюдава тенденция към употребата на малки количества скъпо струващи ingredienti, придаващи уникални свойства на еластомерните материали. Такива ingredienti са НД.

Производството на автомобилни гуми е един от отраслите в каучуковата промишленост, в който за първи път се използват наноматериалите. Изискванията към експлоатационните характеристики и свойствата на автомобилните гуми, нарастват с всяка изминала година. Това налага различни промени в рецептурните състави на каучуковите смеси и тяхната оптимизация. Съществено подобряване в някои от свойствата на автомобилните гуми като: по-добро сцепление с пътната настилка, по-добра износоустойчивост, по-дълъг експлоатационен живот и други, би могло да се постигне чрез употребата на различни количества НД.

ТЕЗА

Чрез въвеждането на нанодиаменти, получени по метода на детонационен синтез, в състава на еластомерната смес могат да бъдат подобрени устойчивостта на изтриване и съпротивлението при търкаляне на протекторите за тежки гуми.

ЦЕЛ

Да се изследва влиянието на НД, получени по метода на детонационен синтез, върху устойчивостта на изтриване и съпротивлението при търкаляне на протекторите за тежки гуми.

ЗАДАЧИ

За постигането на тази цел са поставени за решаване следните задачи:

1. Да се направи литературна справка относно влиянието на НД върху физикомеханичните характеристики на еластомерните смеси.
2. Да се разработят състави на каучукови смеси съдържащи от 0 до 4,5 масови части НД на 100 масови части каучук.
3. Да се разработи метод за въвеждане на НД в състава на еластомерната смес.
4. Да се определят вулканизационните характеристики на изследваните смеси с използването на реометър MDR-2000.
5. Да се определят физикомеханичните показатели на вулканизатите, получени от съответните смеси.
6. Да се изследват динамичните свойства на получените вулканизати чрез динамичен механичен термичен анализ (DMTA).
7. Да се изследва морфологията на изследваните вулканизати, съдържащи различни количества НД, посредством сканираща електронна микроскопия.
8. Да се изследва изтриваемостта на получените вулканизати.

9. Да се изследват параметрите на вулканизационната мрежа, посредством определяне на степента на набъбване на получените вулканизати.

10. Да се изследват смеси и вулканизати с участие на нанодиаменти чрез други физични и химични методи (Диференциална сканираща калориметрия-DSC; Инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация-FTIR).

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

1. Обекти на изследване

1.1 Нанодиаменти

В настоящето изследване са използвани нанодиаменти от детонационен синтез с чистота > 95% (Клас Б); специфична повърхност: 287.87 m²/g; среден размер на частиците: 60nm; 80nm. Производство на TVCNT, 000 Jubilejnyj-Русия, Московска област.

1.2 Активна добавка D 2012

Като суровина за получаване на добавката се използва твърдият отпадък (технически въглерод), получен при вакуумна пиролиза на излезли от употреба автомобилни гуми по технология, описана в полезен модел No BG 1642 [31].

1.3 Естествен каучук

В дисертационната работа е използван NR SVR 10- стандартен виетнамски каучук.

1.4 Състав на изследваните каучукови смеси

Рецептурните състави на изследваните каучукови смеси са представени в таблици 3, 4, и 5.

Табл.3 Състав на изследвана каучукова смес N:E

Шифър на сместа Ингредиенти/мас. ч.	E1	E2	E3	E4
Естествен каучук (SVR10)	100	100	100	100
ZnO	5.0	5.0	5.0	5.0
Стеаринова киселина	2.0	2.0	2.0	2.0
Сяра	1.5	1.5	1.5	1.5
CZ	2.0	2.0	2.0	2.0
DPG	0.5	0.5	0.5	0.5
Нанодиаменти	0.0	0.5	1.0	1.5
Активна добавка D2012	0.0	0.0	0.0	0.0

Табл. 4 Състав на изследвана каучукова смес N:Es

Шифър на сместа Ингредиенти/мас. ч.	E1s	E2s	E3s	E4s
Естествен каучук (SVR10)	100	100	100	100
ZnO	5.0	5.0	5.0	5.0
Стеаринова киселина	2.0	2.0	2.0	2.0
Сяра	1.5	1.5	1.5	1.5
CZ	2.0	2.0	2.0	2.0
DPG	0.5	0.5	0.5	0.5
Нанодиаменти	0.0	0.5	1.0	1.5
Активна добавка D2012	70.0	70.0	70.0	70.0

Табл.5 Състав на изследвана каучукова смес N:Em

Шифър на сместа Ингредиенти/мас. ч.	E1m	E2m	E3m	E4m
Естествен каучук (SVR10)	100	100	100	100
ZnO	5.0	5.0	5.0	5.0
Стеаринова киселина	0	0	0	0
Сяра	1.5	1.5	1.5	1.5
CZ	2.0	2.0	2.0	2.0
DPG	0.5	0.5	0.5	0.5
Нанодиаменти	0.0	1.5	3.0	4.5
Активна добавка D2012	0	0	0	0

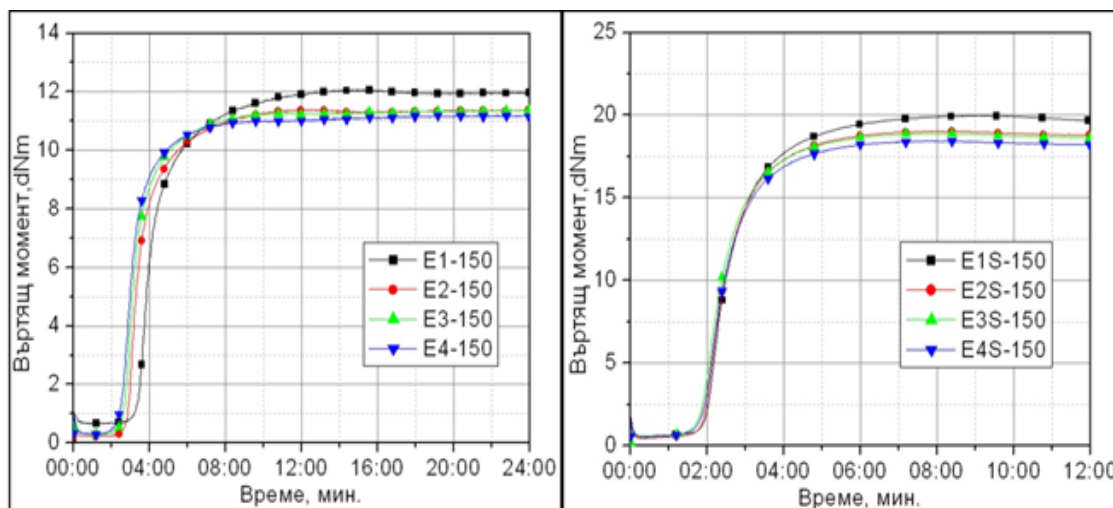
Изработването на каучуковите смеси е осъществено на открит лабораторен каучуков смесител (валци) с размери: L/D 400x150 и фрикция 1:1,17, за време 18 мин.

Пробните тела са вулканизирани на хидравлична преса с електрическо загряване в оптимума на вулканизация за всяка смес при температура 150°C и налягане 100 kg/cm².

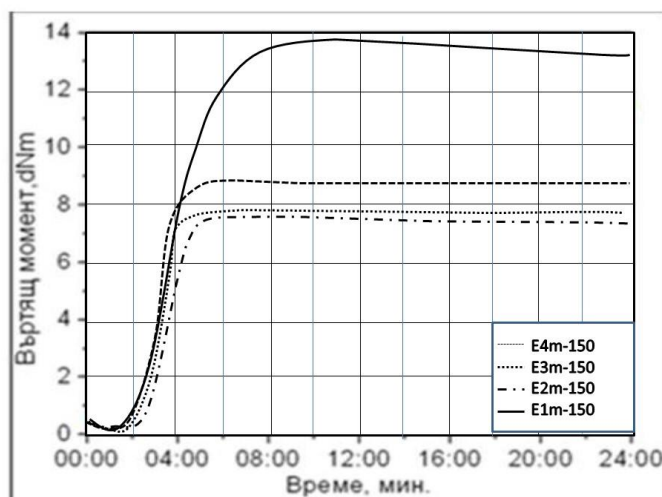
IV. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

1. Вулканизационни характеристики на изследваните смеси от серии E, Es и Em при температура 150°C

От вулканизационните изотерми, представени на фигури 25 и 26 са определени основните вулканизационни характеристики на изследваните каучукови смеси, които са систематизирани в таблици 6, 7 и 8.



Фиг.25 Вулканизационни изотерми на изследваните каучукови смеси от серии E и Es



Фиг.26 Вулканизационни изотерми на изследваните каучукови смеси от серия Em

В таблица 6 са представени вулканизационните характеристики на изследваните каучукови смеси от серия E, съдържащи от 0 ÷ 1.5 мас.ч. НД, но не съдържащи пълнител.

Табл. 6 Вулканизационни характеристики при температура 150⁰C на смеси от серия E

Характеристики	E1	E2	E3	E4
Минимален въртящ момент, ML, dNm	0,65	0,22	0,28	0,29
Максимален въртящ момент, MH, dNm	12,08	11,40	11,39	11,21
$\Delta M = MH - ML$	11,43	11,18	11,11	10,92
T _{s2} , min:s	3:36	3:01	2:50	2:41
T ₉₀ , min:s	7:13	5:58	5:31	5:04
V, %/ min.	27	33	40	40

Вследствие на анализа на данните от таблица 6 се вижда, че при смесите от серия Е, а именно Е2, Е3, Е4, стойностите на минималния въртящ момент (ML), служещ като мярка за вискозитета на каучуковите смеси, се понижават приблизително два пъти спрямо тази на еталонната смес (Е1). Въпреки това е очевидно, че промяната в количеството на НД не оказва съществено влияние върху стойностите на ML. В присъствието на НД, максималният въртящ момент на каучуковите смеси също леко намалява спрямо този на еталонната смес и не зависи от количеството на използваните НД.

Стойностите на разликата между минималния и максималния въртящ момент (ΔM), който дава косвена представа за плътността на вулканизационната мрежа, също намаляват незначително с нарастване на количеството на НД.

Незначителните разлики в ML, MH и ΔM (плътността на образуваната вулканизационна мрежа) се дължат на факта, че избраните количества НД са прекалено ниски, за да окажат по-съществено влияние върху тези показатели.

От таблица 6 се вижда, че времето за начало на вулканизация (T_{s2}) и оптималното време за вулканизация (T_{90}) намаляват с нарастване на количеството на НД, а скоростта на вулканизация нараства. Това би могло да се обясни с наличието на различни функционални групи по повърхността на частиците на НД.

Според литературни данни [9,32] НД съдържат по повърхността си NH, NH_2 , COOH, NO_2 , NO_3 и др. Вероятно наличието на тези групи води до по-бързото разпадане на използваните ускорители (CZ и DPG), в резултат на което времената за начало и оптимум на вулканизация намаляват, а скоростта на вулканизация нараства. Този ефект се дължи вероятно предимно на NH и NH_2 групите по повърхността на нанодиамадите. Тези групи преобладават в DPG, който в практиката се използва като вторичен ускорител, активиращ действието на сулфенамидите.

Табл. 7 Вулканизационни характеристики при температура 150°C на смеси от серия Es

Характеристики	E1s	E2s	E3s	E4s
Минимален въртящ момент, ML, dNm	0,56	0,43	0,53	0,51
Максимален въртящ момент, MH, dNm	20,00	19,05	18,91	18,45
$\Delta M = MH - ML$	19.44	18.62	18.38	17.94
T_{s2} , min:s	2:02	1:59	1:53	1:56
T_{90} , min:s	4:14	3:56	3:50	3:51
V, %/ min.	44	50	57	57

Резултатите показват, че в този случай, стойностите на минималния въртящ момент (ML) на смесите, съдържащи НД (E2s – E4s) в присъствието на активна добавка D2012, макар и малко по-ниски, са съизмерими с тези на еталонната смес (E1s).

Стойностите на максималния въртящ момент, респективно разликата между максималния и минималния въртящ момент (ΔM) на смесите, съдържащи НД (E2s – E4s) в присъствието на активна добавка D2012 проявяват тенденция към монотонно намаляване, спрямо тези на еталона. Времената за начало на вулканизация (T_{s2}) и оптималното време за вулканизация (T_{90}) намаляват с увеличаване на количеството на НД, а скоростта на вулканизация расте спрямо тези на еталонната смес. Както бе споменато по-горе, това се дължи на наличието на функционални групи по повърхността на НД, които водят до по-бързото разпадане на използваните ускорители (CZ и DPG), в резултат на което времената за начало и оптимум на вулканизация намаляват, а скоростта на вулканизация нараства. При напълнените с активна добавка D2012 каучукови смеси обаче, този ефект е значително по-слабо изразен, което вероятно се дължи на по-малкото процентно съдържание на НД, респективно съдържащите се функционални групи в общата маса на изследваните каучукови смеси.

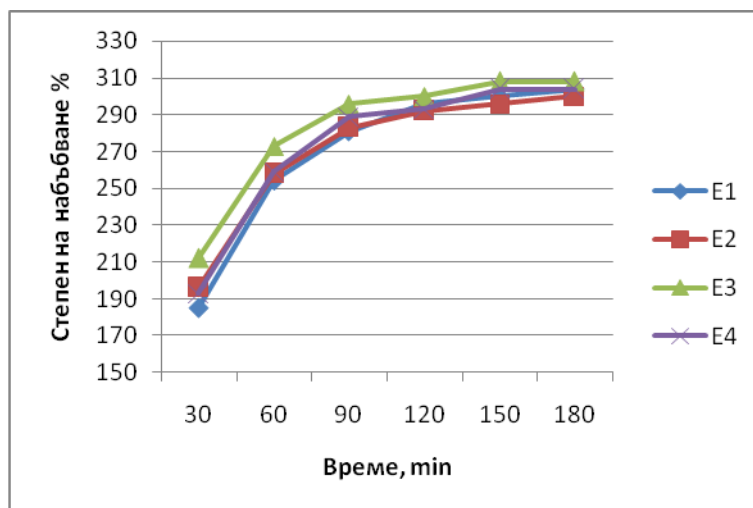
Табл.8 Вулканизационни характеристики при температура 150°C на смеси от серия Em

Вулканизационни характеристики	E1m	E2m	E3m	E4m
Минимален въртящ момент, ML, dNm	0,44	0,32	0,25	0,21
Максимален въртящ момент, MN, dNm	14,28	7,39	7,62	9,13
$\Delta M = MN - ML$	13,84	7,07	7,37	8,92
T_{s2}, min, s	2,24	2,01	2,22	1,58
T_{90}, min, s	4,49	3,14	4,05	3,2
V, %/ min.	44	50	57	57

От таблицата се вижда, че подобно на предишните две серии от смеси и в този случай стойностите на минималния и максималния въртящ момент, респективно разликата между тях намаляват с нарастване на количеството нанодиаменти. В този случай обаче е видно, че горепосочените стойности са значително по-ниски от тези на съответните смеси от предходните две серии. Това се дължи на разликата в метода на въвеждане на нанодиаментите в каучуковите смеси. Вероятно, въвеждането на НД във вид на колоидно дисперсен разтвор, води до по-доброто им диспергиране в каучуковата смес, което неминуемо се отразява и върху вулканизационните им характеристики.

2. Степен на набъбване на изследваните вулканизати

На фигури 27, 28 и 29 са представени зависимостите на степента на набъбване на изследваните вулканизати от трите серии от времето.

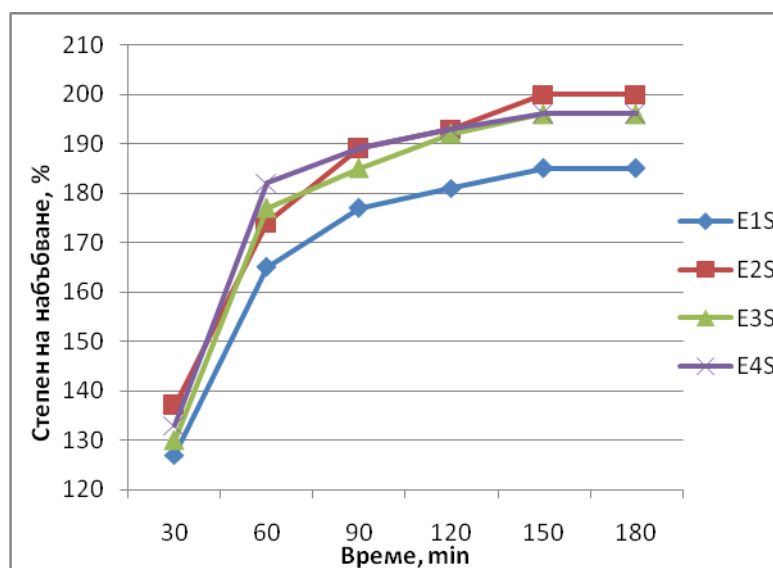


Фиг.27 Зависимост на степента на набъбване от времето при ненапълнените вулканизати от серия Е

От фигура 27 се вижда, че степента на набъбване при време 30 min е най-ниска при смес E1-185% и най-висока при смес E3-212%.

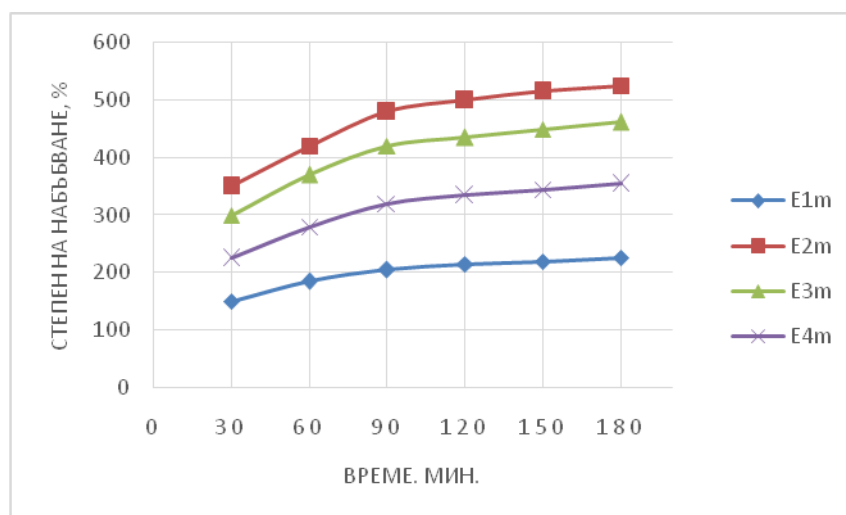
Степента на набъбване достига максималната си стойност при достигане на термодинамично равновесие. Това става, когато двата потенциала- на набъбване и на еластичност, действащи в противоположни посоки станат равни.

Казано с други думи, равновесната степен на набъбване може да даде ясна представа за плътността на образуваната вулканизационна мрежа в изследваните композити. В изследвания случай е очевидно, че стойностите на равновесната степен на набъбване на отделните вулканизати от серия Е са съизмерими. Това показва, че плътността на вулканизационната мрежа в изследваните композити е почти еднаква.



Фиг.28 Зависимост на степента на набъбване от времето при напълнените вулканизати от серия Es

От фигура 28 се вижда, че стойностите на степента на набъбване на вулканизатите от серия E₅, съдържаща от 0 – 1.5 мас. ч. нанодиаменти на 100 мас. ч. каучук и активна добавка D2012 се различават съществено от тези на ненапълнените вулканизати (серия E). Стойностите на равновесната степен на набъбване на вулканизатите от каучуковите смеси, съдържащи пълнител са с около 30-35% по-ниски от тези на ненапълнените. Имайки предвид, че само полимера набъбва в органичен разтворител, този резултат е напълно очакван, тъй като при напълнените смеси, количеството на каучука в общата маса на сместа е значително по-малко от това при ненапълнените смеси. При вулканизатите съдържащи активна добавка D2012, най-ниски стойности на равновесната степен на набъбване, респективно най-плътна вулканизационна мрежа има композитът, който не съдържа НД. Стойностите на степента на набъбване на композитите, съдържащи НД са малко по-високи, т.е плътността на образуваната вулканизационна мрежа е малко по-ниска, но близка до тази на еталонната смес. Очевидно е, че в този случай, количеството на използваните НД не оказва съществено влияние върху този показател.



Фиг.29 Зависимост на степента на набъбване от времето при вулканизати от серия E_m

От фигура 29 се вижда, че степента на набъбване на вулканизата от напълнената серия E3_m се различава съществено количествено от другите серии вулканизати.

Очевидно е, че стойностите на равновесната степен на набъбване, макар и да са по-високи от тези на еталонната смес, намаляват с нарастване на количеството на използваните нанодиаменти. Това показва, че вероятно НД влизат във взаимодействие със компонентите на сместа и благодарение на съдържащите се по повърхността им функционални групи, способстват за промяна на плътността на образуваната вулканизационна мрежа. Очевидно е, че стойностите на равновесната степен на

набъбване при вулканизатите от тази серия от смеси се различават напълно от тези на предходните две серии. Причината за това се крие, както в отсъствието на пълнител, така и в метода на въвеждане на изследваните нанодиаменти в каучуковите смеси.

Във всички случаи, данните от равновесната степен на набъбване и по-специално тези за плътността на образуваната вулканизационна мрежа, напълно кореспондират с тези за ΔM , определени от вулканизационните характеристики на изследваните каучукови смеси.

3. Физикомеханични показатели на вулканизатите съдържащи НД

В таблици 9, 10 и 11 са представени физикомеханичните показатели на изследваните вулканизати от серии E, Es и Em.

Табл.9 Физикомеханични показатели на вулканизатите от серия E

Характеристики	E1	E2	E3	E4
Напрежение при 100% деформация M_{100}, MPa	1,0	0,9	0,9	0,9
Напрежение при 300% деформация M_{300}, MPa	2,5	2,5	2,5	2,3
σ, MPa	26,2	24,9	26,2	24,2
$\epsilon_{\text{отн.}}, \%$	610	615	635	605
$\epsilon_{\text{ост.}}, \%$	10	10	10	10
Твърдост Шор А, отн. ед.	53	51	53	53

От таблица 9 се вижда, че при вулканизатите от серия E, стойностите на напреженията при 100% и 300% деформация намаляват незначително с нарастване на количеството на нанодиаментите.

Якостта на опън на изследваните вулканизати е също почти еднаква и се променя в рамките от 24,2 до 26,2 МПа. Същото би могло да се отбележи и по отношение на относителното удължение, чиито стойности варират от 605% до 635%.

Стойностите на остатъчната деформация и твърдостта по Шор А също не се променят в зависимост от присъствието или отсъствието на нанодиаменти в изследваните каучукови смеси. Във всички случаи, измененията в стойностите на механичните свойства на вулканизатите от каучуковите смеси от серия E не се изменят съществено.

Липсата на статистически значими промени в стойностите на механичните свойства се дължи вероятно на ниските количества на изследваните нанодиаменти.

Табл.10 Физикомеханични показатели на вулканизатите от серия Es

Характеристики	E1s	E2s	E3s	E4s
Напрежение при 100% деформация M_{100} , МПа	2,6	2,6	2,4	2,2
Напрежение при 300% деформация M_{300} , МПа	8,9	8,3	8,3	8,1
σ , МПа	24,4	23,5	23,8	23,3
$\epsilon_{отн.}$, %	590	575	595	585
$\epsilon_{ост.}$, %	15	20	20	20
Твърдост Шор А, отн. ед.	65	65	66	66

От таблица 10 се вижда, че при вулканизатите от серия Es с нарастване на количеството на НД се наблюдава монотонно намаляване на стойностите на напреженията при 100% и 300% удължение в сравнение с тези на еталона. Якостта на опън на вулканизатите е почти еднаква – около 24 МПа. Относителното удължение запазва стойности близки до тези на еталона. Стойностите на твърдостта по ШорА са без промяна.

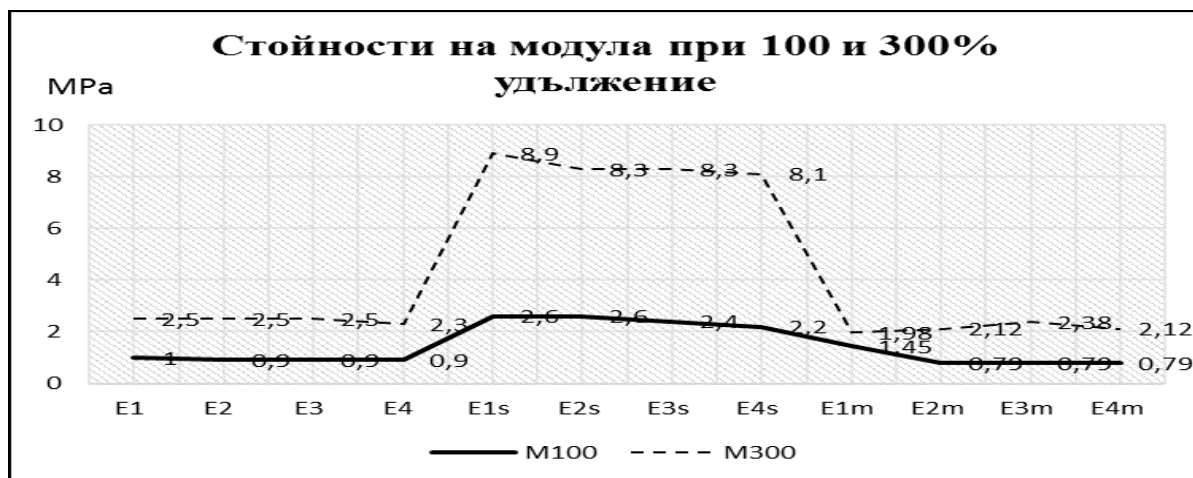
Табл.11 Физикомеханични показатели на вулканизатите от серия Em

Характеристики	E1m	E2m	E3m	E4m
Напрежение при 100% деформация M_{100} , МПа	1,45	0,79	0,79	0,79
Напрежение при 300% деформация M_{300} , МПа	1,98	2,12	2,38	2,12
σ , МПа	3,17	12	22,5	15,8
$\epsilon_{отн.}$, %	72	936	1115	918
$\epsilon_{ост.}$, %	10	6	6	6
Твърдост Шор А, отн. ед.	45	30	32	34

От таблица 11 се вижда, че при композитите от серия Em, присъствието на нанодиаменти води до почти двойно понижение в стойностите на напреженията при 100% удължение в сравнение с тези на еталонния вулканизат. Модул 300 се характеризира с екстремум при смес E3m. Якостта на опън на вулканизатите нараства до пиковата си стойност при E3m на около 23 МПа. Стойностите на относителното удължение показват екстремално нарастване в смеси с присъствие на НД, като екстремумът се постига при въвеждане на 3 мас.ч. на 100 мас.ч. каучук при проба E3m. Посочените стойности на твърдостта по ШорА рязко намаляват в присъствие на НД в еластомерната смес, без присъствие на други пълнители, пластификатори, омекчители и диспегатори. Също така намаляват стойностите на остатъчното удължение.

Ако бъдат разгледани физикомеханичните показатели на трите серии смеси в съвкупност и по отделни показатели ще могат да бъдат направени някои изводи за влиянието на НД върху свойствата на еластомерната смес.

Графично физикомеханичните показатели изглеждат по следния начин:



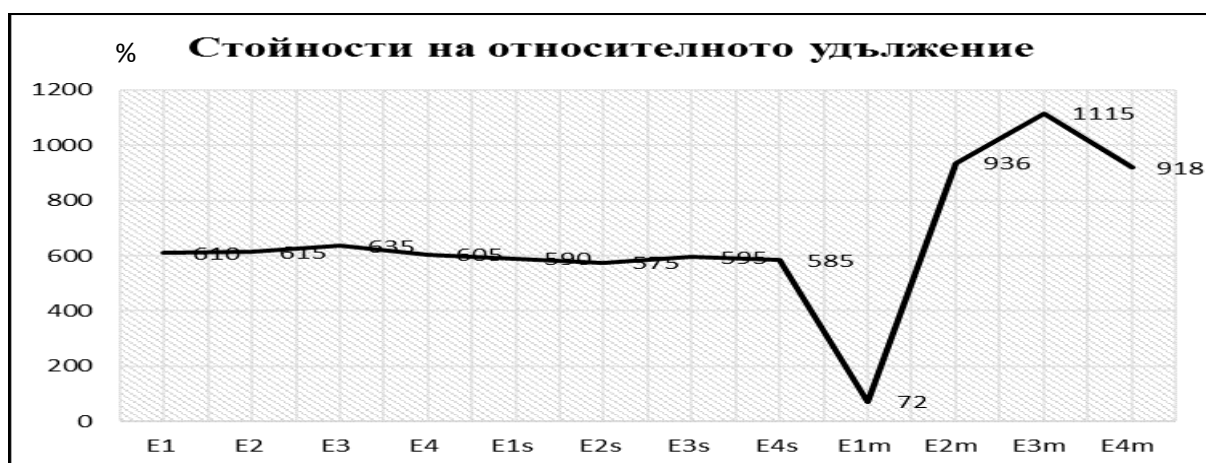
Фиг.33 Стойности на модула при 100% и 300% удължение на вулканизати серии E, Es, Em

Анализът на резултатите представени на фигура 33 показва, че при вулканизатите от каучуковите смеси от серия Es (напълнена с активна добавка D2012) се повишават стойностите на M_{100} и M_{300} , което се дължи на свойствата на пълнителите да повишават пределната якост, модула, твърдостта и други свойства на вулканизатите. Характерно в случая е, че при серия E и двата модула M_{100} и M_{300} запазват стойностите независимо от количеството въведени НД, а при серия Em (без стеаринова киселина и активна добавка D2012), стойностите на M_{300} постепенно нарастват и достигат своя екстремум при E3m, съдържащ 3 мас.ч. НД на 100 мас.ч. каучук. При серията Es при стойности на M_{100} и M_{300} е налице тенденция към понижаване, което вероятно се дължи на обвиване на НД с фин дисперсен филм от стеаринова киселина или латекса, което от активни пълнители превръща НД в баластни, които понижават физикомеханичните характеристики на вулканизата.

При анализа на стойностите на якост на опън, графично представени на фигура 34, се потвърждава горесцитираната тенденция, за постепенно намаляване на стойностите при сериите E и Es и повишаването им при въвеждане на НД в смесите E2m, E3m, E4m спрямо еталонната смес E1m (без стеаринова киселина и активна добавка D2012). При анализа на получените резултати може да се направи предположение, че в случая НД играят ролята на активни пълнители.



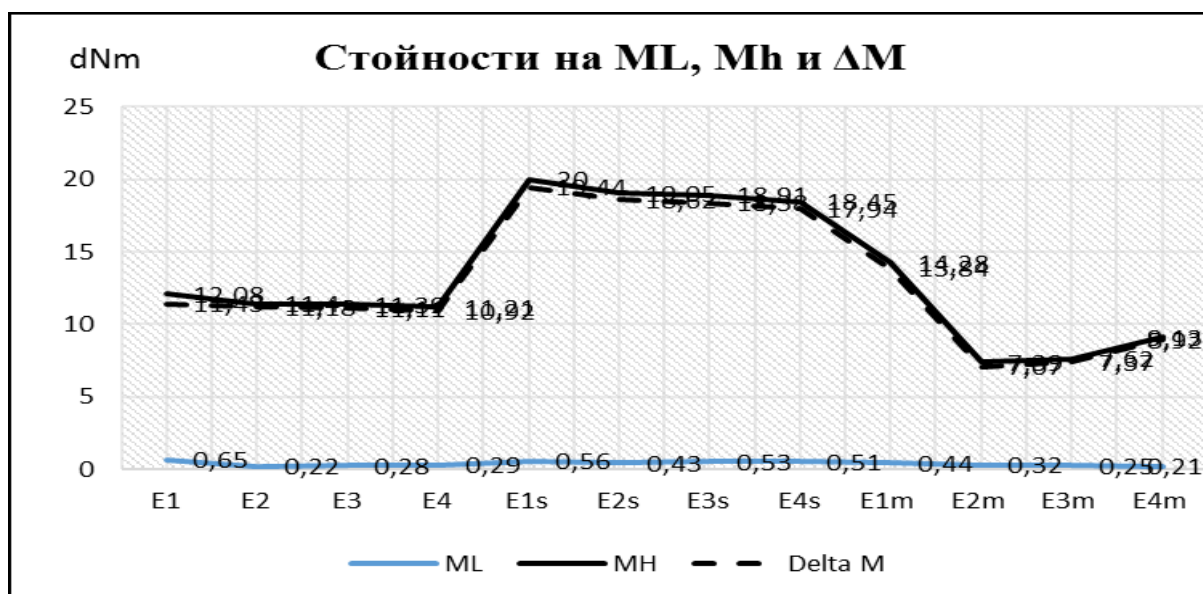
Фиг.34 Стойности на якостта на опън при вулканизати серии E, Es, Em



Фиг.35 Стойности на относителното удължение на вулканизати серии E, Es, Em

При анализа на стойностите на относителното удължение графично представени на фигура 35 е налице тенденция на рязко увеличаване на относителното удължение на сместа в присъствието на НД при проби E2m, E3m, E4m, което свойство е характерно за омекчителите.

На фигура 36 са представени графично стойностите на минималния въртящ момент (ML), максималния въртящ момент (MH) и респективно разликата (ΔM) на вулканизатите от трите серии смеси.



Фиг.36 Стойности на ML, MH и ΔM на вулканизати серии E, Es, Em

От данните за ΔM може да се направи извода, че при образците от серии E и Es, стойностите монотонно намаляват с добавянето на НД към сместа, а при серия Em с добавянето на НД първоначално намаляват двойно, а след това се повишават с увеличаването на масовите части на НД.

Основавайки се на реограмите е важно да се отбележи, че при пробите от серия Em, в присъствието на НД не се забелява наличието на деструкция (реверсия) във вулканизата в поствулканизационния период, като този факт може да се обясни с взаимодействието на НД със еластомерната смес.

4. Определяне твърдостта по ШорА на изследваните вулканизати

При анализа на стойностите на твърдостта по ШорА графично показани на фигура 37, се очертава тенденция на запазване на стойностите при вулканизати от серии E и Es, докато при серия Em е налице рязко намаляване на стойностите на твърдостта по ШорА с въвеждането на НД в сместа.

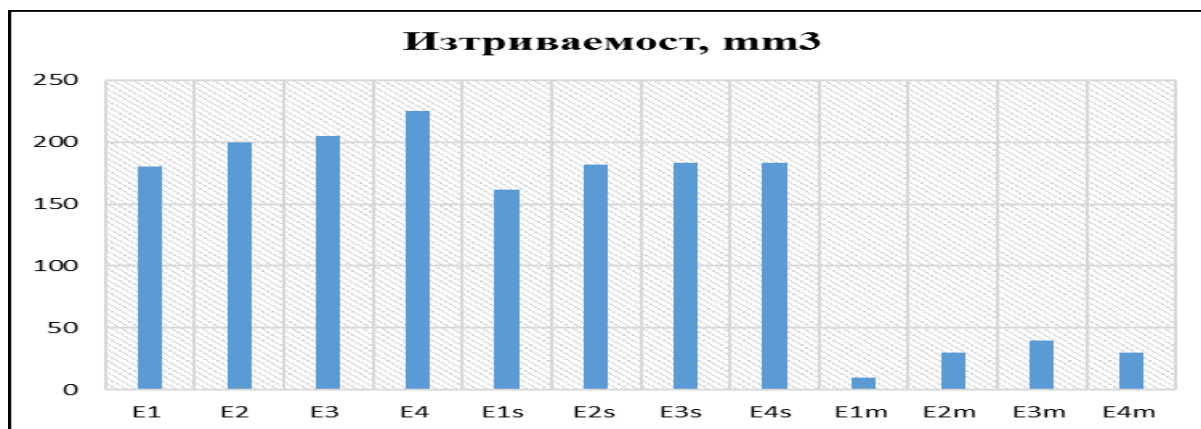


Фиг.37 Стойности на твърдостта по ШорА на вулканизати серии E, Es, Em

5. Определяне на изтриваемостта на изследваните вулканизати

Изтриваемостта на вулканизатите е определена по БДС ISO 4649:1998.

В резултат на изпитанията на всички проби от сериите E, Es, Em са получени следните резултати показани на фигура 38.



Фиг.38 Резултати от изследването на изтриваемостта

Анализът на резултатите показва:

- Изтриваемостта на изследваните вулканизати от серия E се увеличава спрямо еталона с увеличаване на количеството НД;
- Изтриваемостта на изследваните вулканизати от серия Es незначително нараства спрямо еталона;
- Аналогично при серия Em.

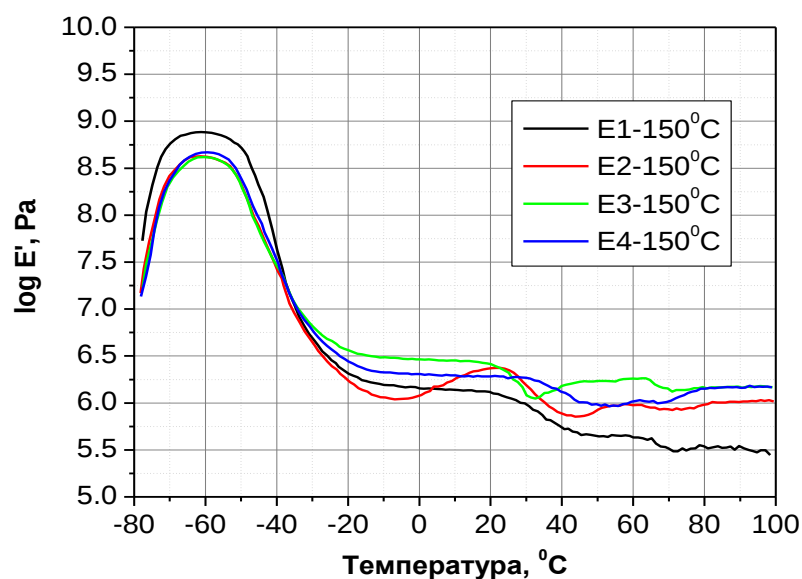
Разликата в изтриваемостта на двете ненапълнени смеси E и Em вероятно се дължи на способа на въвеждане на НД в сместа.

Резултатите от изследванията показват, че с увеличаването на количеството НД в сместа изтриваемостта, измерена по този метод, се повишава, вероятно за сметка на сцеплението с пътната настилка.

6. Динамични свойства на изследваните вулканизати

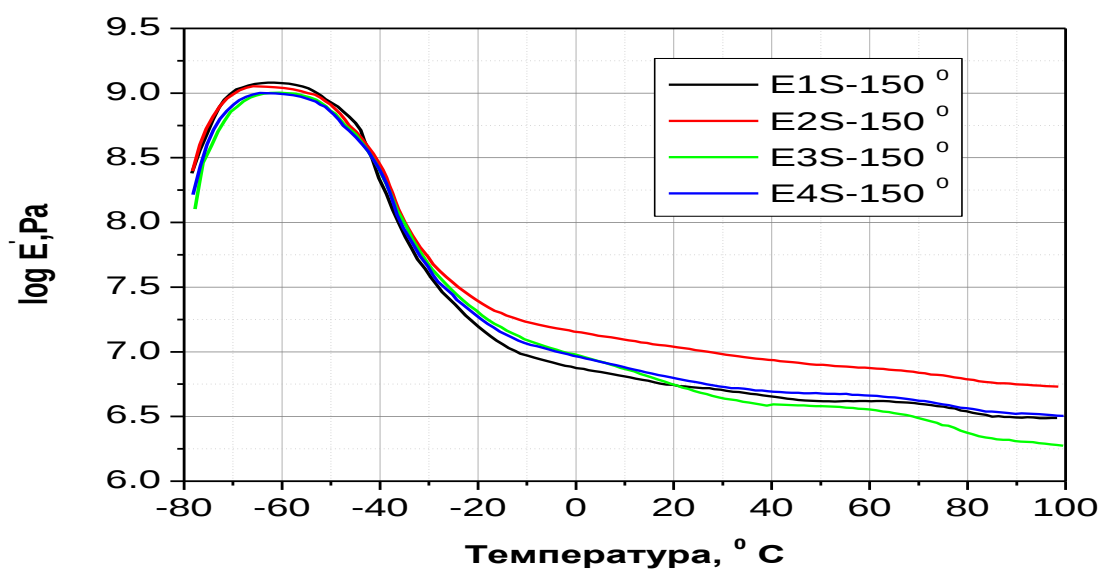
Зависимостите на $\tan\delta$ и динамичния модул от температурата на изследваните вулканизати са определени с помощта на DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analyser Mk III system – Rheometric Scientific). Условието, при които е проведен анализа са: едностранно огъване, честота на дероформацията 5 Hz, големина на деформацията – 64 μm .

Изменението на динамичния модул в температурния интервал от -80°C до +100°C в зависимост от въведеното количество НД в ненапълнените и напълнените вулканизати е показано на фигури 39, 40 и 41.



Фиг.39 Зависимост на динамичния модул от температурата на изследваните ненапълнени вулканизати серия E

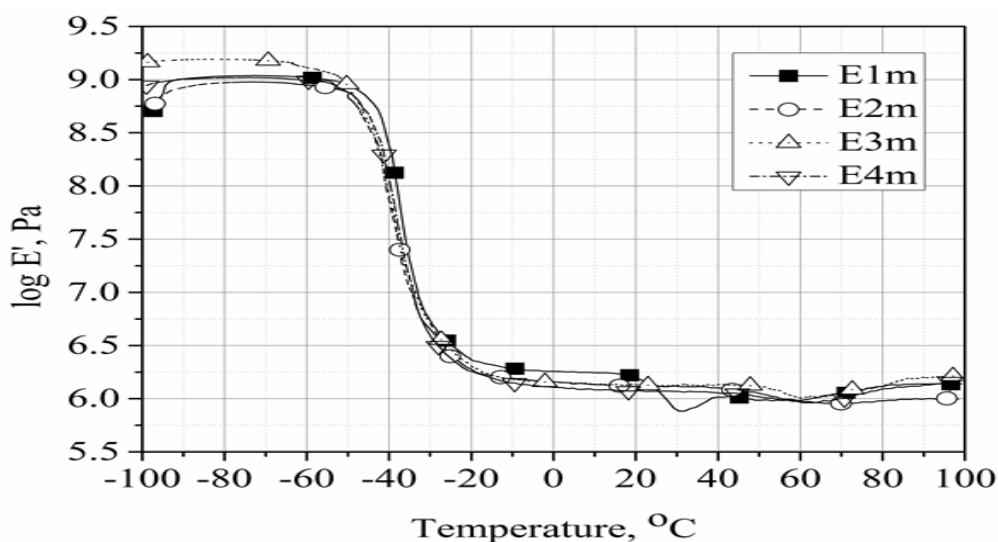
От фигурите се вижда, че в температурния интервал от -80°C до -40°C изследваните вулканизати са в стъклообразно състояние. В този температурен интервал не се наблюдават съществени промени в стойностите на E' . В интервала от -40°C до $+100^{\circ}\text{C}$, когато изследваните вулканизати са във вискоеластично състояние се наблюдава нарастване на E' с нарастване на количеството НД в сравнение с вулканизата несъдържащ НД серия E.



Фиг.40 Зависимост на динамичния модул от температурата на изследваните напълнени вулканизати серия Es

От фигура 40 се вижда, че динамичния модул E' в интервала от -30°C до $+100^{\circ}\text{C}$ не се променя значително при напълнените вулканизати с изключение на вулканизата съдържащ най-малко количество НД. Както се вижда от фигури 39 и 40, в изменението на стойностите на динамичния модул не се наблюдава точно определена тенденция в зависимост от съдържанието или количеството на нанодиамантите. Това вероятно се дължи на малките разлики в тяхното количество, както и на по-лошото им диспергиране в каучуковите смеси, обусловено от метода на тяхното въвеждане.

На фигура 41 е посочена зависимостта на динамичния модул от температурата на изследваните вулканизати серия Em. От фигурата се вижда, че динамичния модул E' в интервала от -30°C до $+100^{\circ}\text{C}$ почти не се променя при вулканизати от серия Em.

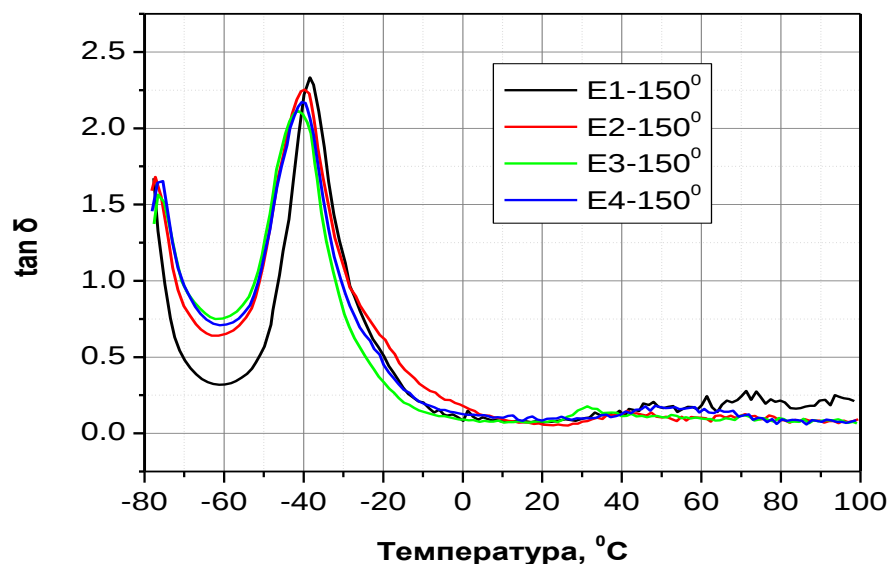


Фиг.41 Зависимост на динамичния модул от температурата на изследваните вулканизати серия Em

При трите серии вулканизати E, Es, Em не се забелязват съществени отклонения от еталоните, особено при вулканизатите от серия Em.

Интерес представлява зависимостта на тангенса от ъгъла на механичните загуби ($\tan\delta$), ($\tan\delta=E''/E'$) от температурата, тъй като се смята, че $\tan\delta$ при 60°C кореспондира със съпротивлението при търкаляне на автомобилните гуми, а $\tan\delta$ при 0°C със сцеплението на автомобилните гуми с мокра или заснежена пътна настилка.

На фигури 42, 43 и 44 са представени зависимостите на тангенса от ъгъла на механичните загуби ($\tan\delta$) от температурата за изследваните ненапълнени и напълнени вулканизати, съдържащи различни количества НД.

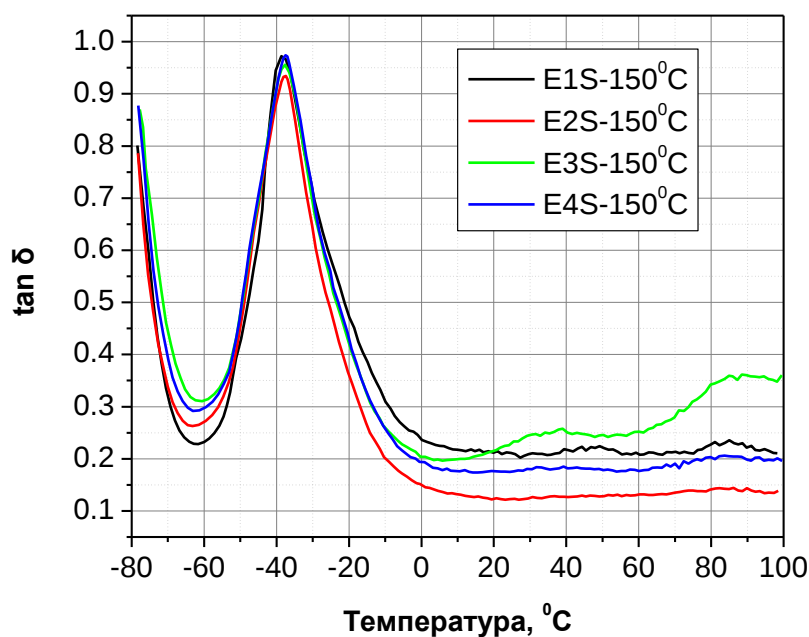


Фиг.42 Зависимост на $\tan \delta$ от температурата на изследваните ненапънени вулканизати серия Е

От фигура 42 се вижда, че няма съществени разлики на $\tan \delta$ при 0°C и при 60°C в зависимост от присъствието на НД в различни количества. Въпреки това би могло да се отбележи, че най-високи стойности при 0°C и най-ниски при 60°C има вулканизатът, съдържащ 0,5 мас. ч. НД на 100 мас. ч. каучук.

Известно е, че пикът, който се наблюдава при $\tan \delta$ кореспондира с температурата на встъкляване (T_g) на изследваните композити. Пикът на $\tan \delta$ е почти при една и съща температура – около -38°C за сместа несъдържаща НД и нараства с 2-3°C до -40°C за останалите смеси.

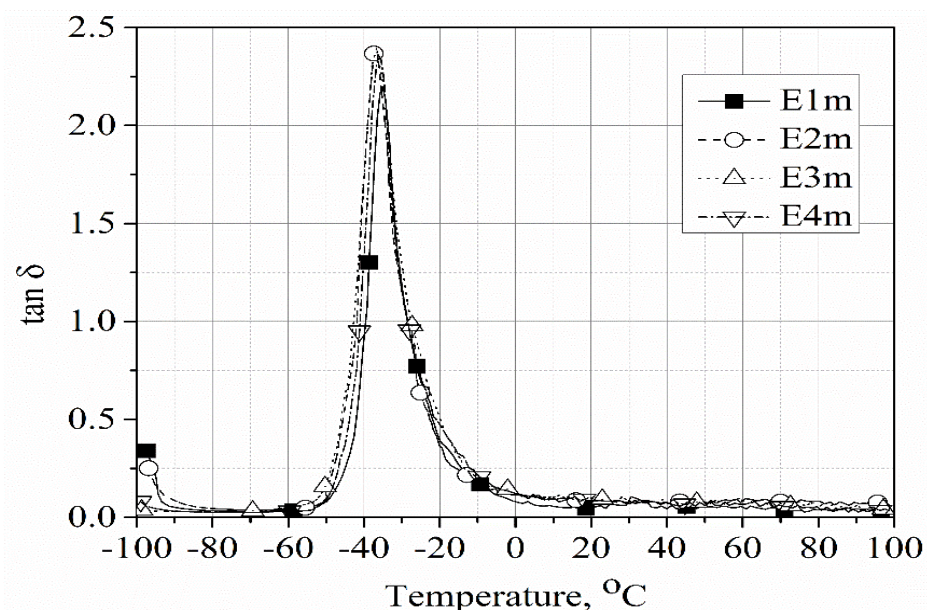
Забелязва се леко понижаване на интензитета на пика на $\tan \delta$ с нарастване на количеството НД, което би могло да се дължи на внасянето на макар и малки количества нееластична компонента (НД) в каучуковата смес.



Фиг.43 Зависимост на $\tan \delta$ от температурата на изследваните напълнени вулканизати серия Es

От фигура 43 се вижда, че температурата на встъкляване T_g и на четирите напълнени смеси е около -37°C . Наблюдават се разлики на $\tan \delta$ при 0°C при 60°C на изследваните вулканизати в зависимост от различните количества НД. Най-ниска стойност на $\tan \delta$ при 0°C при 60°C има вулканизата съдържащ най-малко количество НД. В този случай обаче, разликите в стойностите на $\tan \delta$ се обуславят в по-голяма степен от присъствието на активна добавка D2012 и нейното диспергиране, отколкото от присъствието и разликите в количеството на използваните нанодиаменти.

На фигура 44 е представена зависимостта на $\tan \delta$ от температурата на изследваните вулканизати серия Em.



Фиг.44 Зависимост на $\tan \delta$ от температурата на изследваните вулканизати серия Em

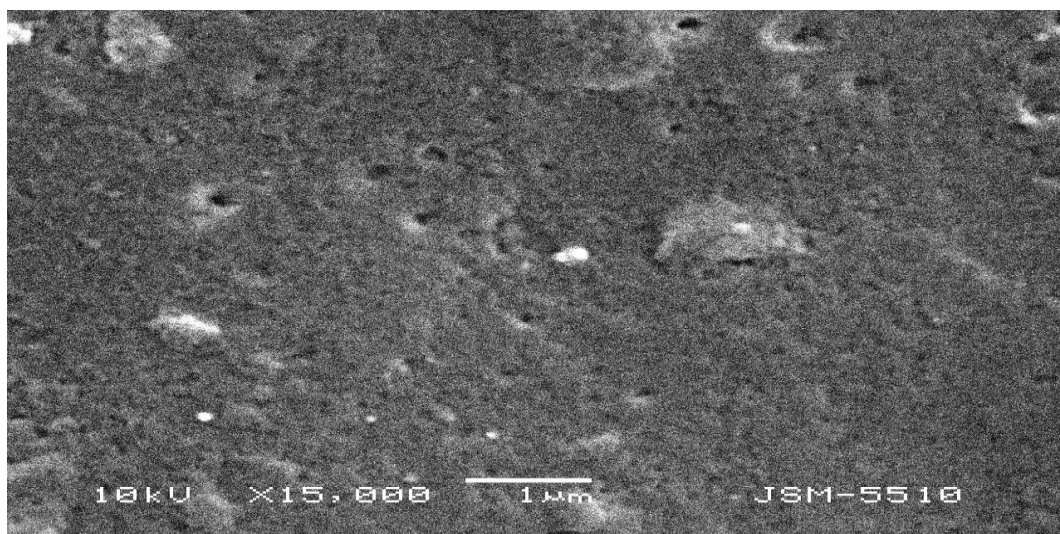
От фигура 44 се вижда, че температурата на встъкляване T_g и на четирите смеси от серия Em е около -40°C . Не се наблюдават се разлики на $\tan \delta$ при 0°C при 60°C на изследваните вулканизати в зависимост от различните количества НД.

7. SEM микрографии.Сканираща електронна микроскопия

Микрографиите в дисертационната работа са снети с помощта на сканиращ електронен микроскоп JEOLJSM-5510.

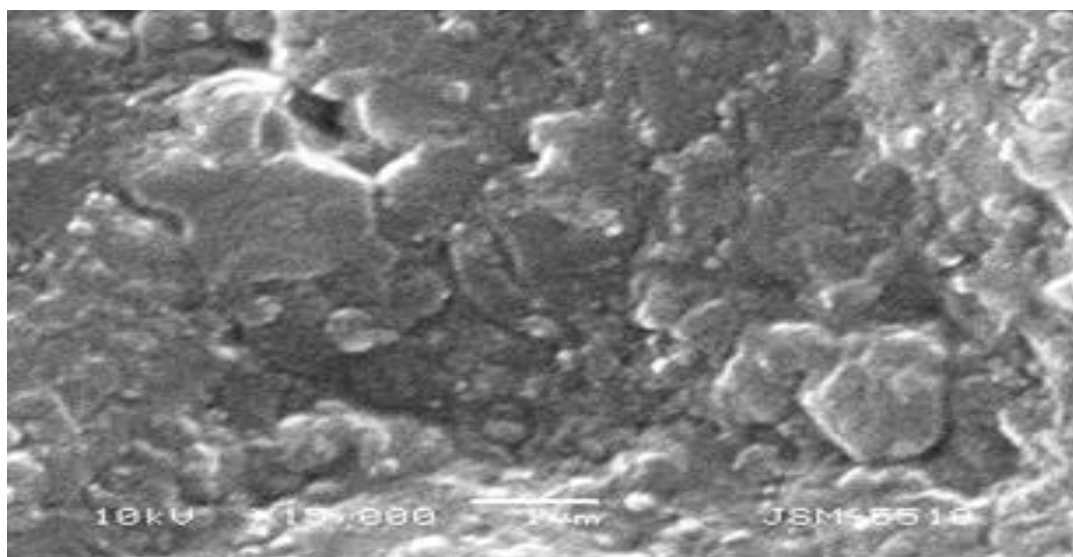
На фигури 45-49 са представени получените чрез SEM изображения на вулканизати от серии E и Es.

На фигура 45 е показана SEM микрографията на вулканизата E1 от ненапълнената серия E (без НД и D2012).

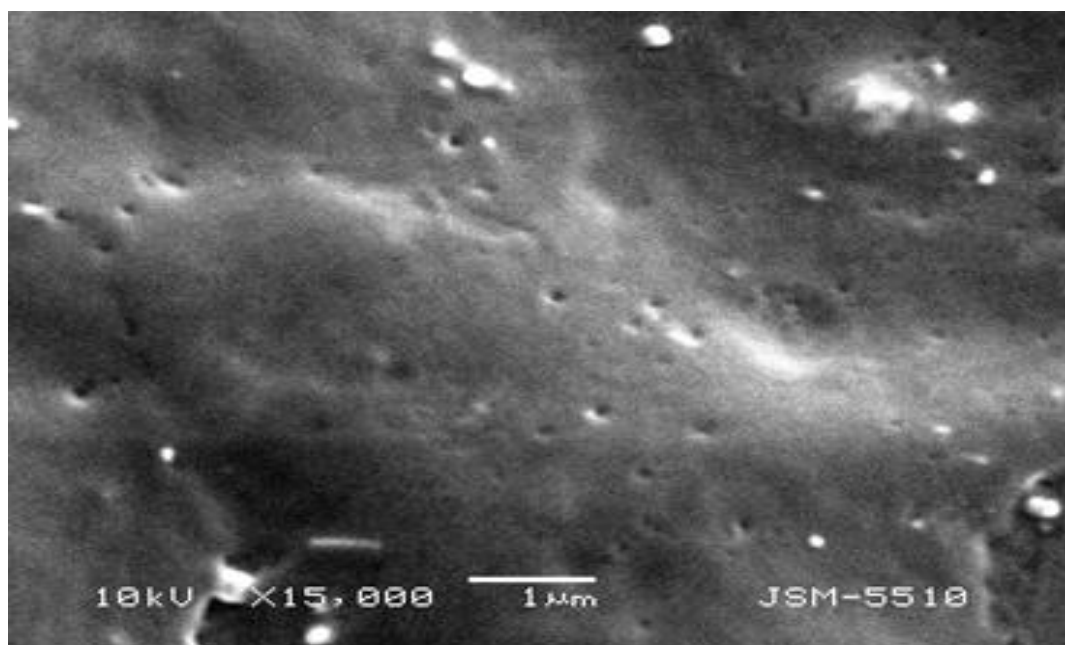


Фиг.45 SEM микрография на вулканизат E1 серия E, при увеличение 15000 пъти

При ненапълнените вулканизати E3 и E4 от същата серия (фиг. 46 и 47), но с участие на НД се наблюдават различни структури. Създава се впечатление, че твърдата фаза (НД) е обвита от полимерен филм. Това е напълно възможно, имайки предвид, че в тази серия от смеси, НД са добавени към каучука, след като предварително са диспергирани в латекс. Имайки предвид това, а също така и сравнително ниските количества на изследваните НД, е трудно да се направи конкретно заключение относно диспергирането им в каучуковата смес.



Фиг.46 SEM микрография на вулканизат E3 серия E, при увеличение 15000 пъти



Фиг.47 SEM микрография на вулканизат E4 серия E, при увеличение 15000 пъти

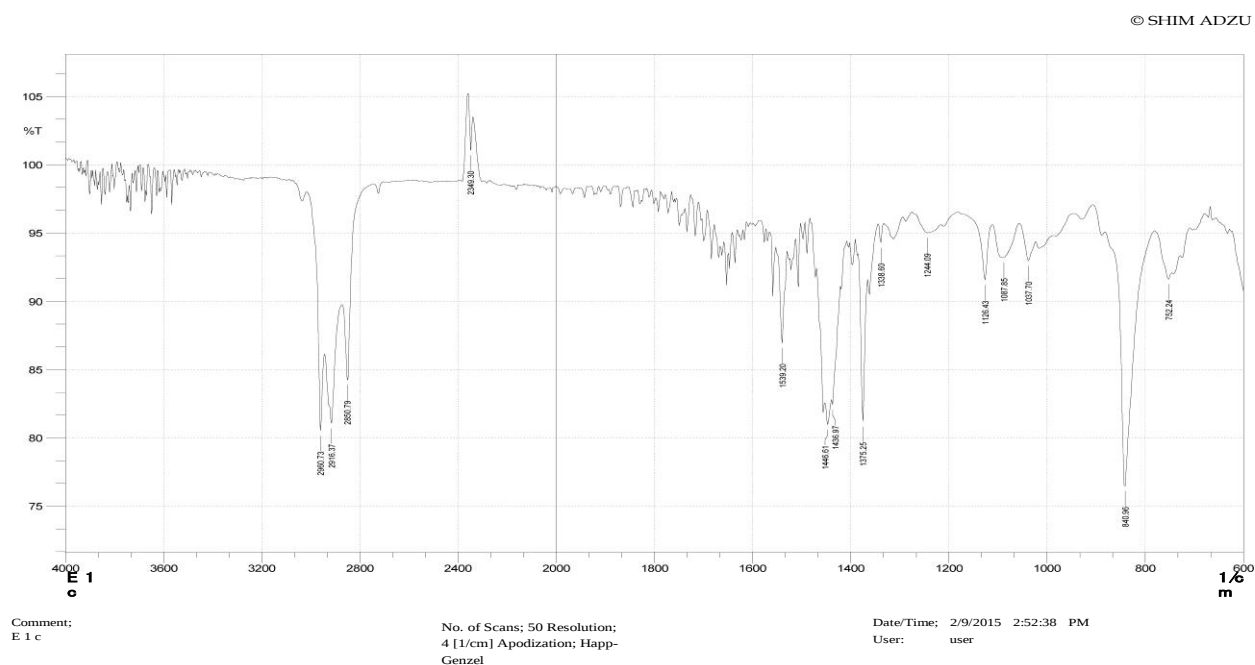
Представените на фигури 45-49 микрографии показват, че нанодиамантените частици са сравнително равномерно диспергирани в еластомерната матрица и тя се отличава със задоволителна хомогенност.

8. Инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FTIR)

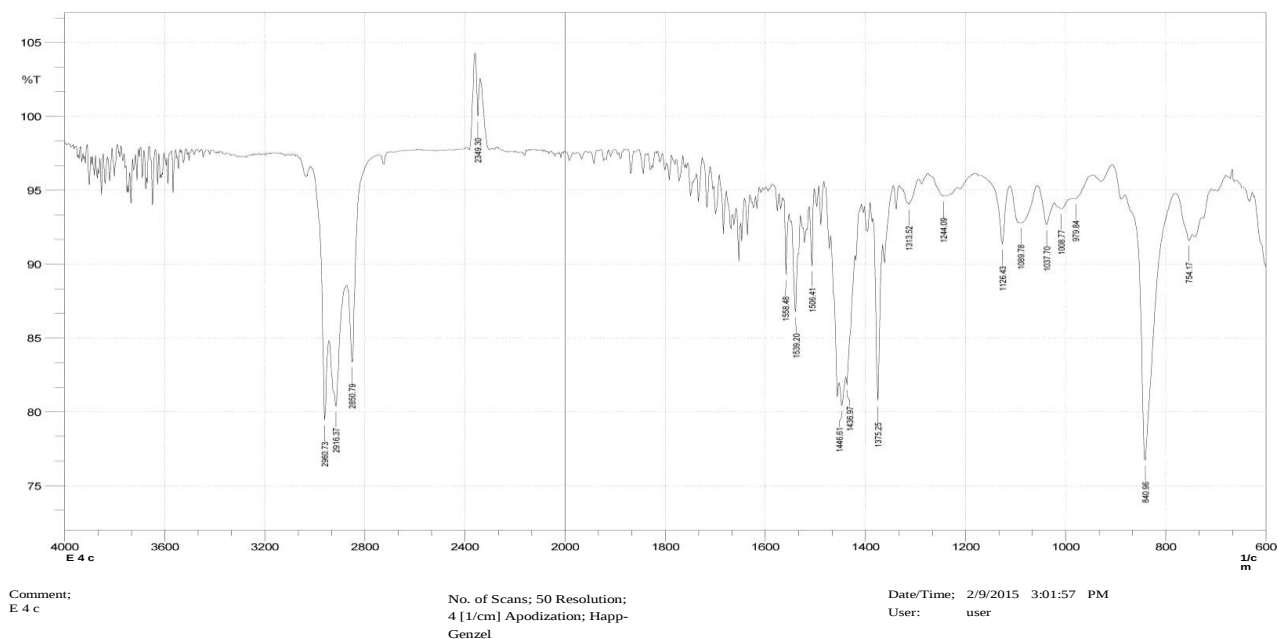
Инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FTIR) на изследваните смеси и вулканизати е направена на апарат -Инфрачервен спектрофотометър с Фурие трансформация (IRAffinity-1 "Shimadzu") с приставка за измерване при отражение (MIRacle Attenuated Total Reflectance Attachment).

На фигурите в раздела са представени FTIR спектрите на изследваните смеси и вулканизати от двете серии. Спектрите са снети в диапазона $4000-600\text{cm}^{-1}$.

На фигури 50 и 51 са представени FTIR спектрите на изследваните НЕВУЛКАНИЗИРАНИ каучукови смеси от първата серия.

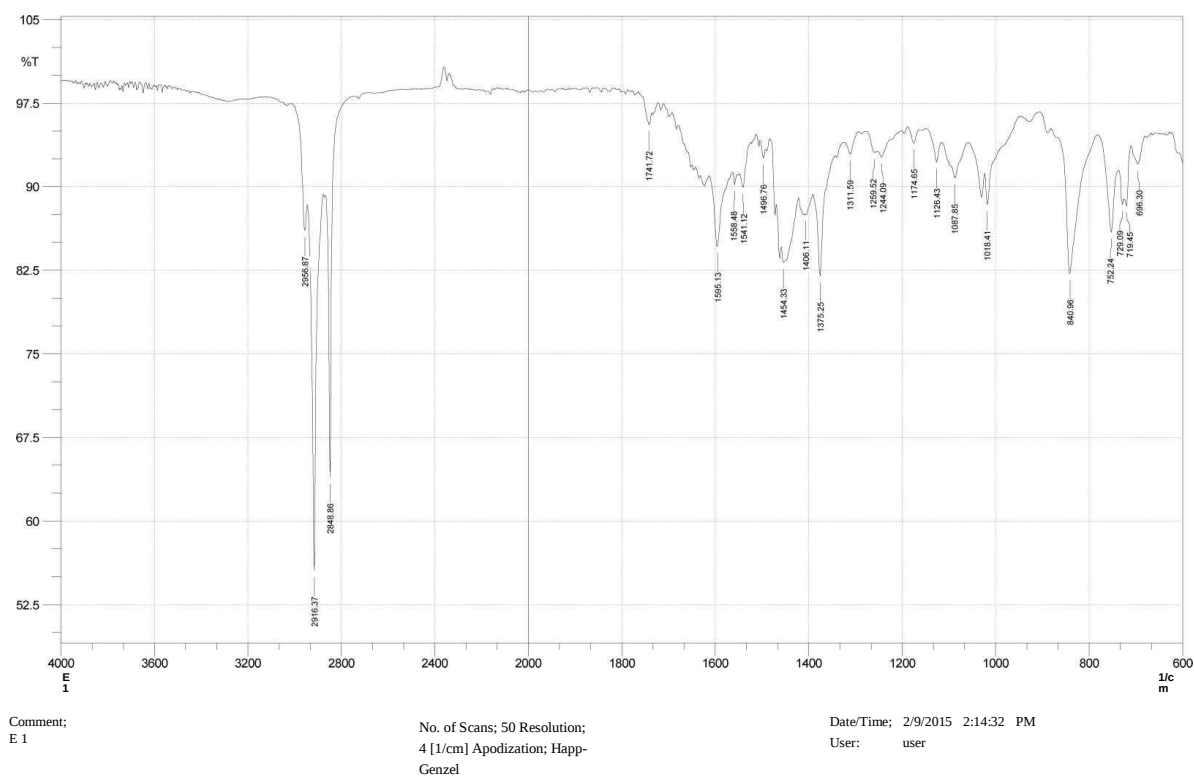


Фиг.50 FTIR спектър на (E1смес-ненапълнена)

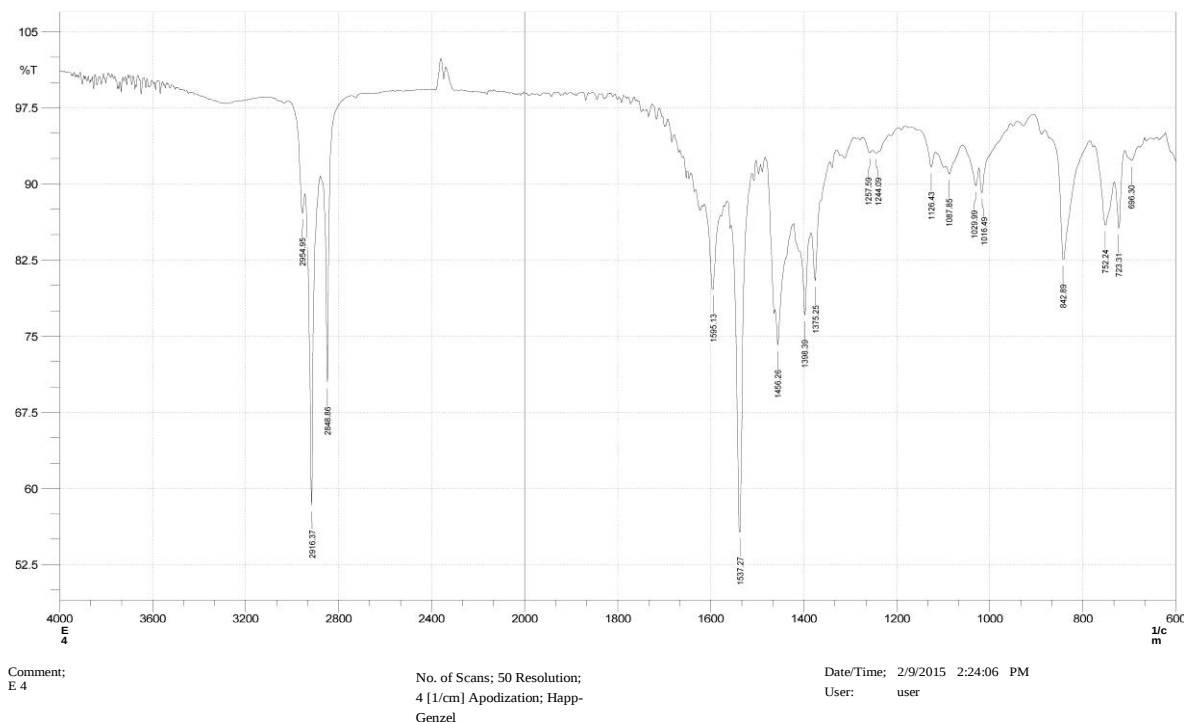


Фиг.51 FTIR спектър на (Е4смес-ненапълнена)

При разглеждане на спектрите на образците от серията ненапълнени смеси Е1 и Е4 не се забелязва съществена разлика, която би могла да бъде коментирана. Ясно се виждат ивиците на $C=C$, CH_2 и CH_3 групите.



Фиг.52 FTIR спектър на (Е1вулканизат-ненапълнена)



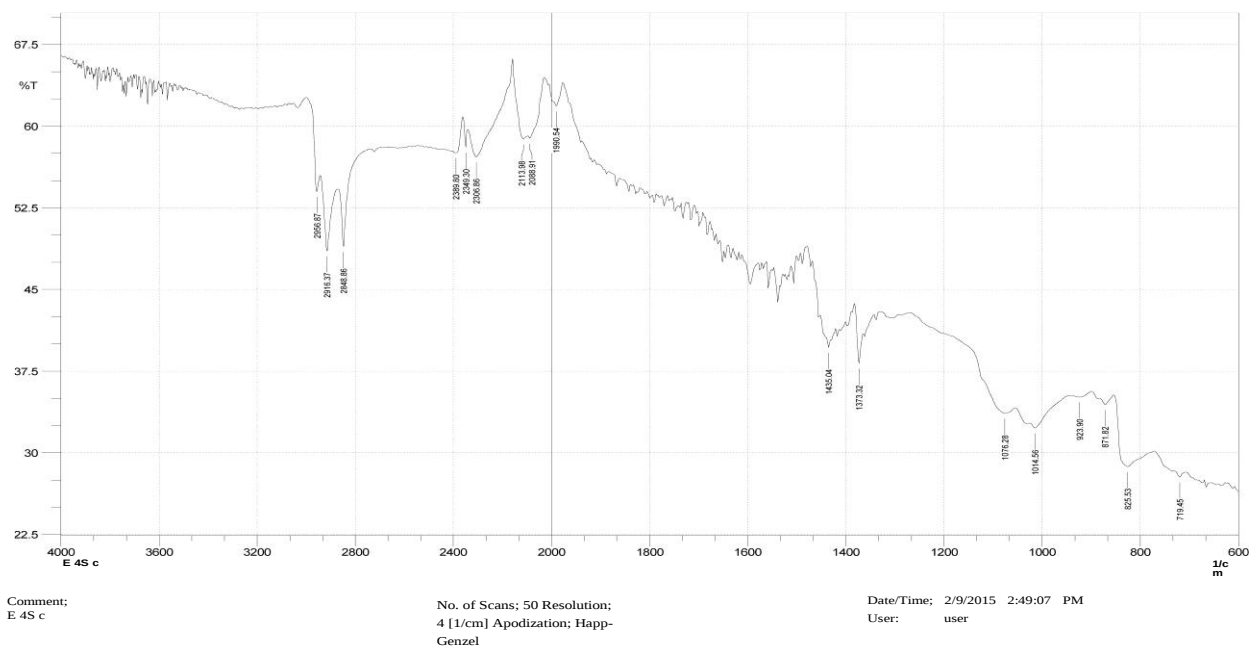
Фиг.53 FTIR спектър на (E4 вулканизат-ненапълнена)

При сравнение на спектрите на вулканизатите от същата серия E1 и E4 (фигури 52 и 53) се наблюдават разлики в абсорбционните ивици на поглъщане в интервала 1600-1350 cm^{-1} , дължащи се на валентните колебания на двойната връзка $\text{C}=\text{C}$ и деформационните колебания на CH_2 и CH_3 групите. Наблюдава се появата на нов пик при 1537 cm^{-1} , дължащ се вероятно на присъствието на НД в еластомерната смес. Характеристичните ивици стават по-ясно изразени и с по-малка полуширина.

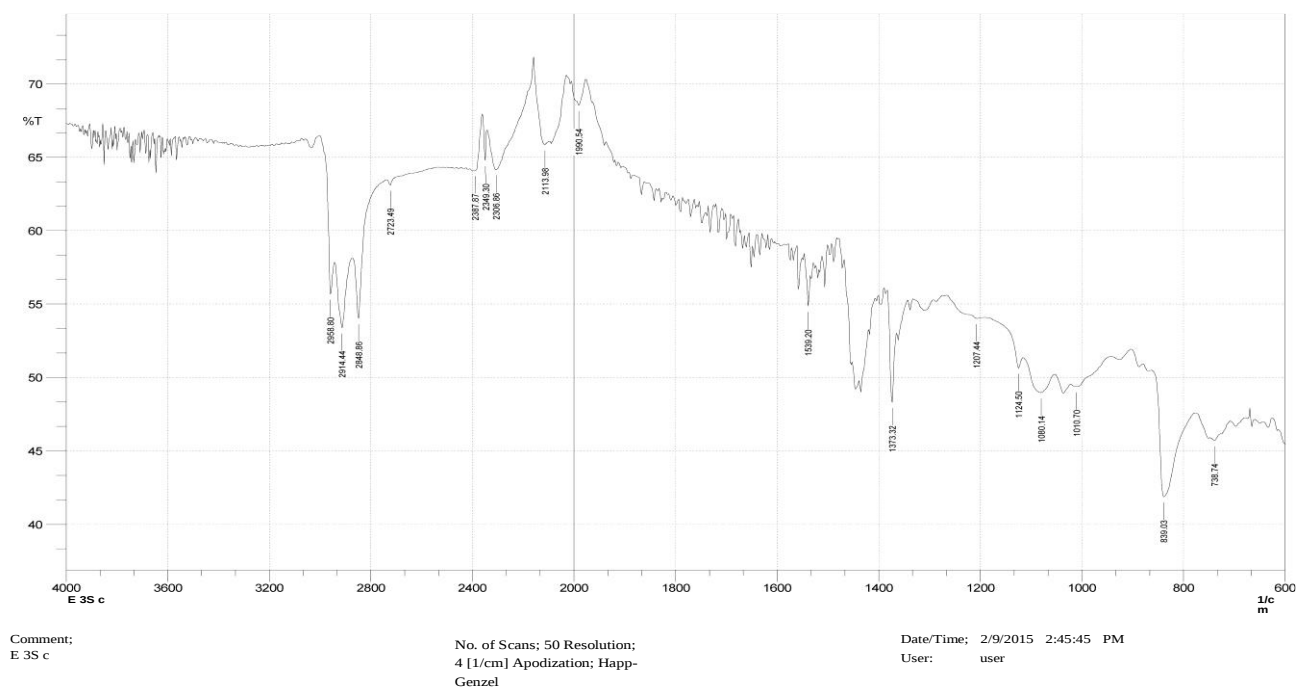
Резултатите, представени на фигури 50-53 показват, че температурата, при която е проведено смесването на изследваните каучукови смеси е прекалено ниска, за да може да протече каквото и да е взаимодействие между функционалните групи по повърхността на НД и еластомера.

При температурата на вулканизация (150°C), това обаче се променя, в резултат на което в ИЧ спектрите на изследваните вулканизати се появяват горепосочените ивици на поглъщане.

FTIR спектрите на образците от втората серия (смеси и вулканизати), получени в границите между 4000-600 cm^{-1} са представени на фигури 54-57.

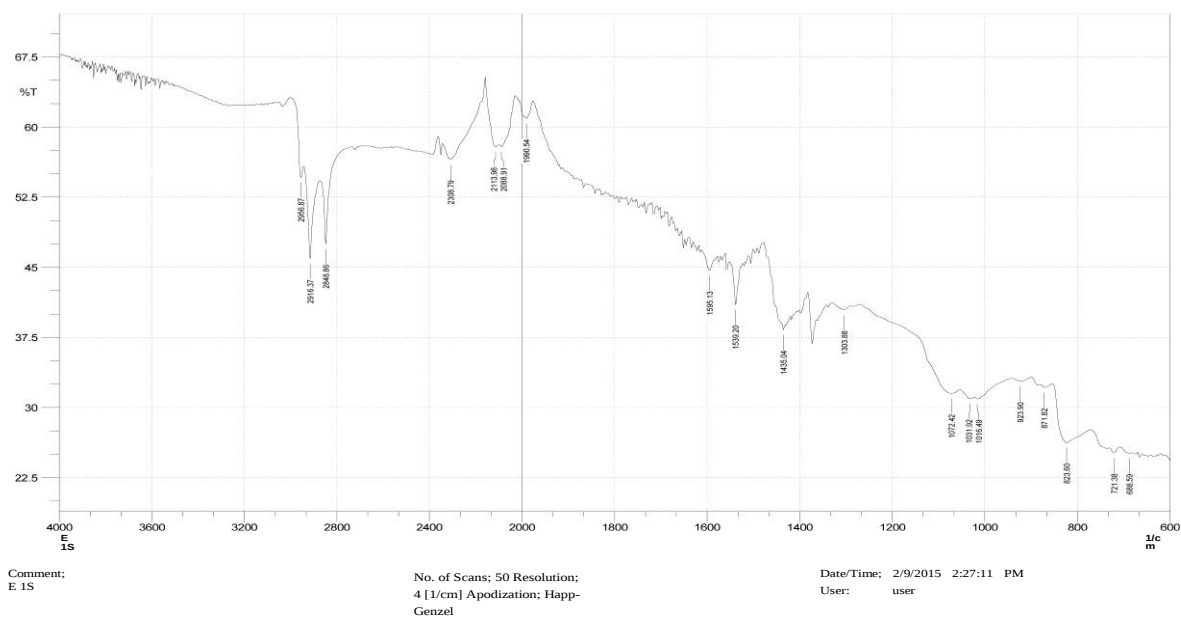


Фиг.54 FTIR спектър на (E1S смес-напълнена)

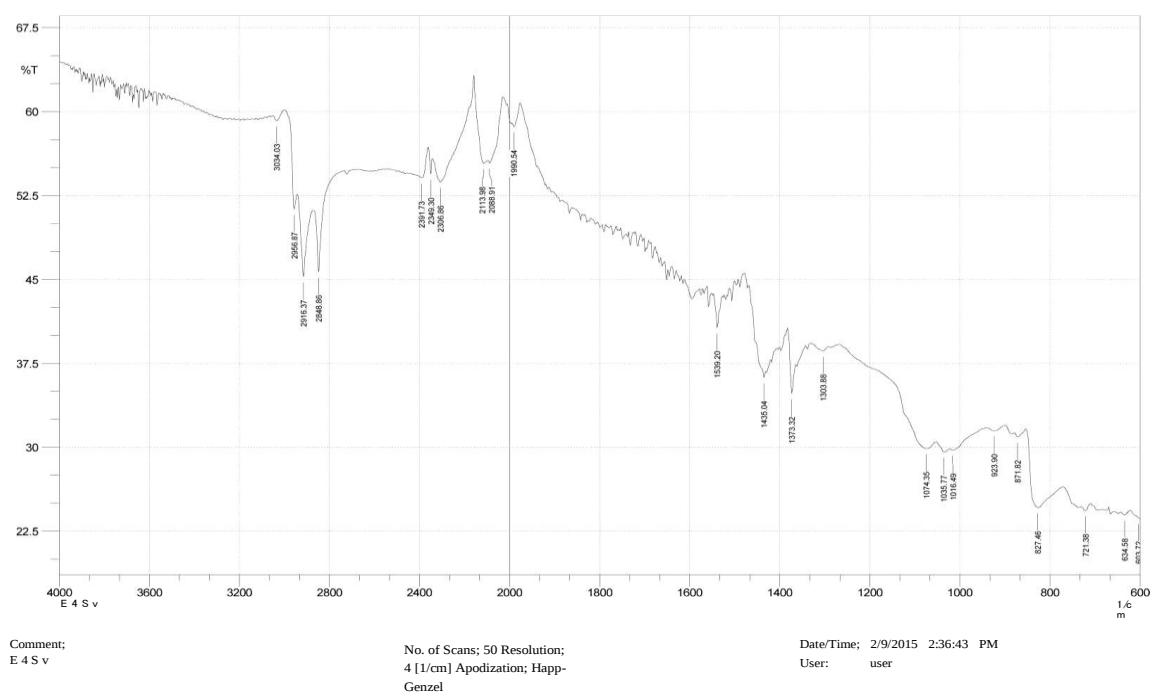


Фиг.55 FTIR спектър на (E4S смес-напълнена)

На FTIR спектрите от втората серия се наблюдават аналогични промени, както при ненапълнените вулканизати от първата серия. Ясно се виждат по-добре изразени абсорбционни ивици в интервала $1500\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$, което ние интерпретираме като подреденост и структурираност на каучуковия образец.

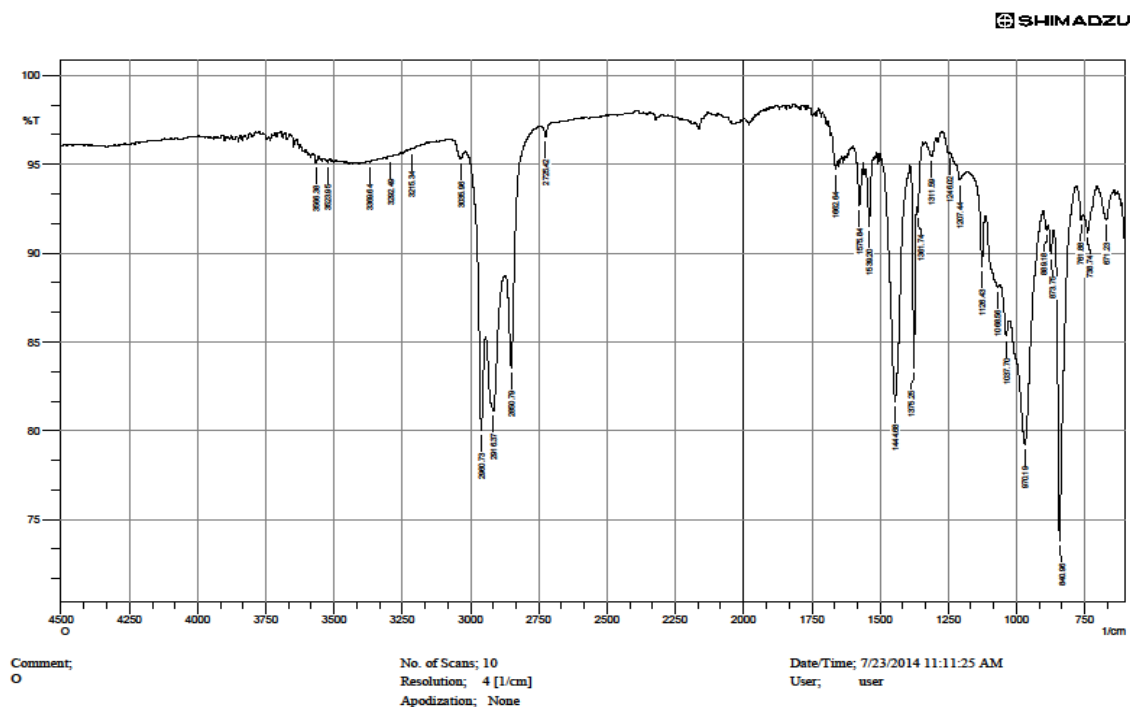


Фиг.56 FTIR спектър на (E1S вулканизат-напълнена)

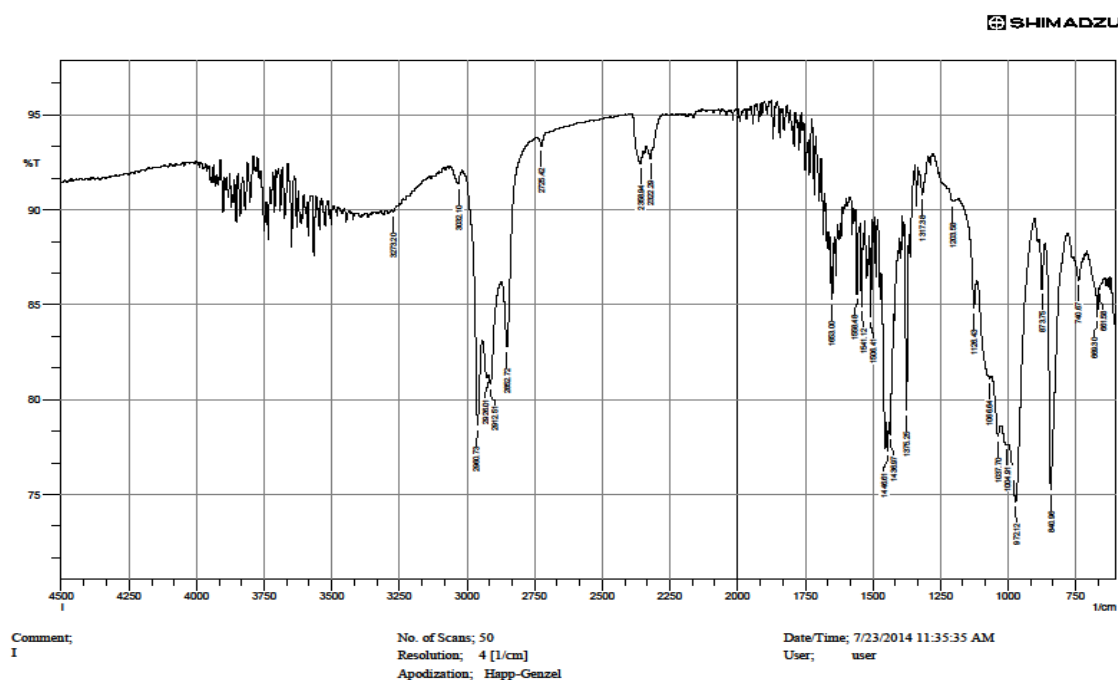


Фиг.57 FTIR спектър на (E4S вулканизат-напълнена)

На фигура 58 е представен FTIR спектър на пробата, съдържаща само латекс, а на фигура 59 FTIR спектър на пробата, съдържаща НД и латекс.



Фиг.58 FTIR спектър на проба (О-латекс+вода) с ултразвук



Фиг.59 FTIR спектър на проба (I-латекс+нанодиаменти) с ултразвук

От двата спектъра (фигури 58 и 59) се вижда, че в интервала $1750 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ има съществена разлика в броя на наблюдаваните абсорбционни ивици. В спектъра на пробата с нанодиаменти се виждат много появили се такива, както и разцепване на ивицата при 1444 cm^{-1} . При нулевата проба тя е единична. Разцепване на ивицата се наблюдава и при

2916 cm^{-1} . Широк пик се наблюдава в интервала 3300-3000 cm^{-1} . Тази разлика интерпретираме отново като поява на структуриране на образеца.

Широки ивици с не толкова добре изразен максимум характеризират аморфно (неподредено) състояние, при което има голям набор от различни дължини на едни и същи валентни връзки.

При кристализация те стават с по-определена дължина, което е характеристика за кристалното състояние.

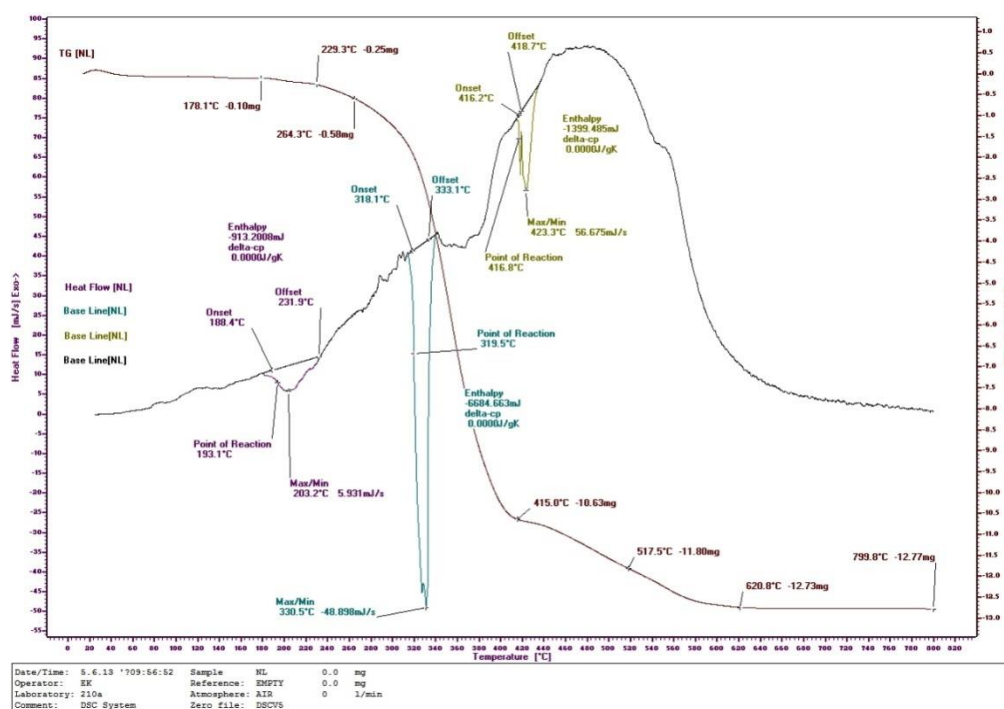
9. Диференциална сканираща калориметрия (DSC)

За определяне на термичното поведение на изследваните невулканизирани смеси е използвана диференциално-сканираща калориметрия (DSC).

Термичният анализ на образците е извършен при:

- работна температура до 800 $^{\circ}\text{C}$;
- скорост на нагряване 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- количеството на образеца варира от 13,3 до 23 mg;
- в статична въздушна газова среда.

Получените резултати от направените DSC анализи са показани на фигури 60-68.

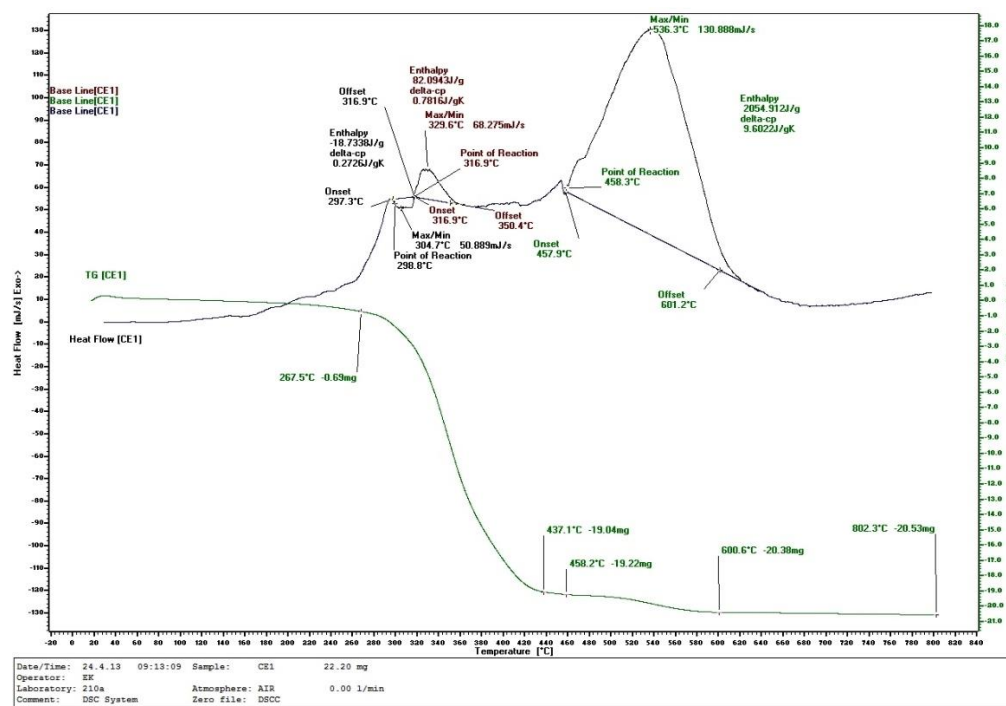


Фиг.60 DSC и TG анализ на сместа, съдържаща нанодиаменти и латекс –масата на образеца е 13,3 mg

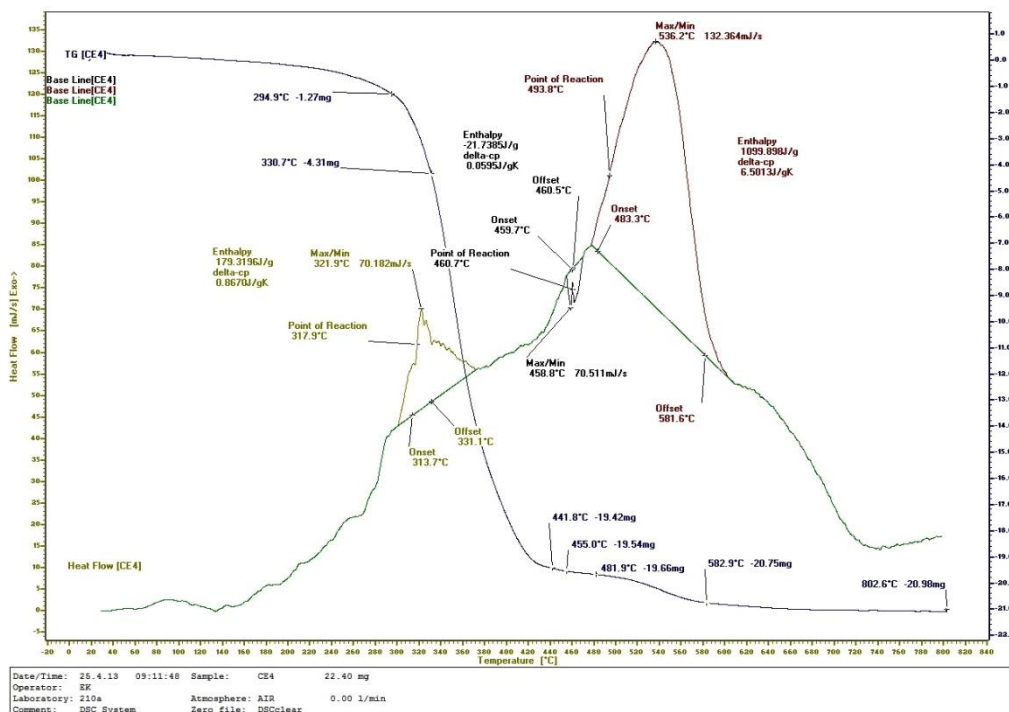
От фигурата се вижда, че началната загуба на маса на образеца е при 264 $^{\circ}\text{C}$. Ендотермични реакции се наблюдават в температурната област от 180 $^{\circ}\text{C}$ до 230 $^{\circ}\text{C}$ и в

температурната област от 310°C до 340°C. Екзотермичен пик се наблюдава при 480°C. При температура около 800°C загубата на маса е около 90%.

На фигури 61-64 са показани DSC анализите на смесите от серия Е.



Фиг.61 DSC и TG анализ на сместа E1 ненапълнена, несъдържаща нанодиаменти



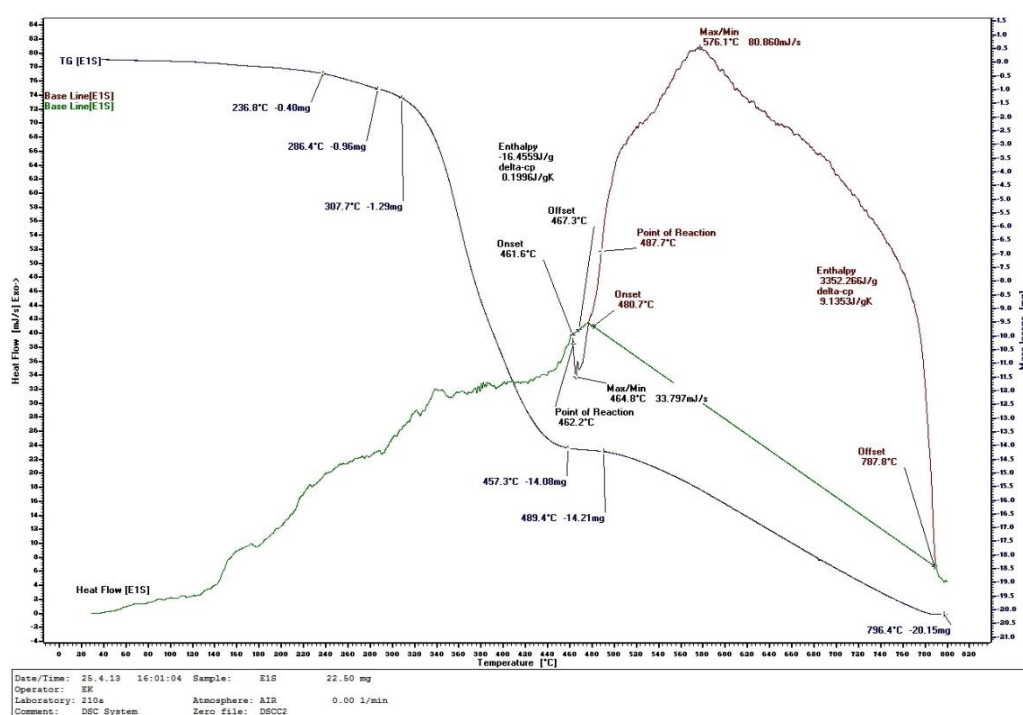
Фиг.64 DSC и TG анализ на сместа E4 ненапълнена, съдържаща 1,5 мас.ч. нанодиаменти

От фигури 61-64 се вижда, че значителна загуба на маса на образците се наблюдава при 270°C. В температурната област от 150°C до 220°C, в която обикновено се наблюдава вулканизацията не се забелязват изменения на резултатите на пробите с участие на НД спрямо еталона от серията.

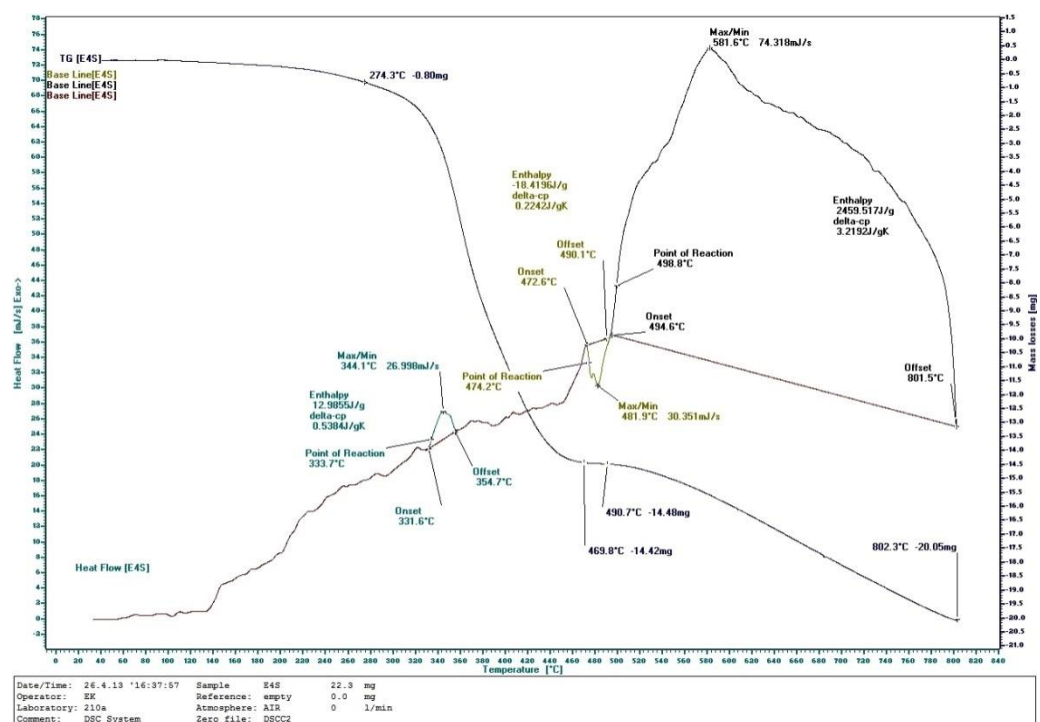
При температури от над 300°C при всички проби се наблюдава екзотермичен пик, свързан с процеса на деструкция, който води до накъсване на основната верига и отделяне на летливи фрагменти. Налице е ендотермична реакция само при смесите с участие на НД при температура около 460°C.

При температура около 540°C при всички проби от серията са налице еднородни високотемпературни процеси на изпарение, деструкция и интензивно отделяне на газова фаза.

На фигури 65-68 са показани DSC анализите на смесите от серия Es.



Фиг.65 DSC и TG анализ на сместа E1S напълнена, несъдържаща нанодиаменти



Фиг.68 DSC и TG анализ на сместа E4S напълнена, съдържаща 1,5 мас.ч. нанодиаменти

От фигури 65-68 се вижда, че началната загуба на маса на образците от серията се наблюдава при 280°C. За разлика от ненапълнените смеси, серия Е при които се наблюдават екзотермични пикове в по-малък температурен интервал (460-600°C) при напълнените смеси, серия Es този температурен интервал е по-голям (480-800°C). Това се дължи на присъствието на сажди, вследствие на което образеца отделя по-дълго време топлина. По-широкият пик може да се обясни с по-дългото време, необходимо за изгарянето на саждите.

От DSC кривите на пробите се вижда, че при пробите с участието на нанодиаменти в количества 1.0 мас. ч. и 1.5 мас. ч. и при двете серии смеси Е и Es загубата на маса е по – малка – 85% в сравнение с пробите без участие на нанодиаменти – 95%.

От направените анализи може да се заключи, че нанодиаментите забавят процеса на деструкция на еластомера и понижават загубата на маса. Добавянето на нанодиаменти в напълнени еластомерни смеси води до повишаване на термичната устойчивост на пробните образци.

V. ИЗВОДИ

От направения литературен обзор и извършените изследвания могат да бъдат направени следните изводи:

1. Установено е, че методът и способите за въвеждане на НД във еластомерната смес имат изключително значение върху вулканизационните, якостно-еластичните характеристики на вулканизатите.

2. Изследвана е степента на напълване на еластомерните смеси с НД. Установено е, че степента на напълване има екстремален характер и оптималния диапазон, естествено в зависимост от необходимите зададени свойства, е между 1.5 и 3 мас.ч. на 100 мас.ч. каучук.

3. От направените изследвания на еластомерните смеси с НД може да приеме, че НД играят ролята на активни пълнители или по-скоро на активна добавка.

4. Добавянето на малки количества НД в еластомерните смеси, съдържащи НД и активна добавка D2012 води до подобряване на еласто-хистерезисните свойства на вулканизатите.

5. Изследвано е влиянието на НД в смеси без напълване. Установено е, че въвеждането на НД променя съществено механичните характеристики на вулканизатите на база естествен каучук.

6. Установено е, че напълването на смесите с активна добавка D2012 и НД води до положителна промяна на характеристиките на вулканизатите.

7. Проведени са DSC анализи. Установено, че НД забавят процеса на деструкция на еластомера и понижават загубата на маса.

8. Добавянето на НД в напълнени еластомерни смеси води до повишаване термоустойчивостта на пробните образци. Повишаването на този показател би довело до допълнително стабилизиране на вулканизационната мрежа. Предполага се, че повишената термична устойчивост се дължи на по-силното взаимодействие между макромолекулите на каучука с НД.

VI. ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Приносите на дисертационния труд са свързани преди всичко с изследване на влиянието на чисти НД върху значителен брой характеристики и свойства на смеси и вулканизати от естествен каучук, с цел подобряване на експлоатационните характеристики на протекторите за тежки автомобилни гуми.

Въз основа на тезата и поставените задачи на дисертационния труд бяха разработени два метода за въвеждане на НД в еластомерната смес, от които единия метод доказва, че именно начина на въвеждане на НД в сместа играе основополагаща роля. Това би могло да бъде основа при проектирането и контролирането на експлоатационните характеристики на бъдещите вулканизати.

Разработен е метод за въвеждане на НД под формата на колоидно дисперсен разтвор в еластомерната смес. Получените резултати показват, че НД играят ролята на активни пълнители или по-скоро на активна добавка, тъй като използването им в изключително малки количества, води до промени в механичните и експлоатационни свойства на каучуковите смеси и вулканизати, предназначени за тежки гуми.

Изяснено е влиянието на НД върху вулканизационните характеристики, физикомеханичните показатели и динамичните характеристики на вулканизатите.

Публикации и доклади по темата на дисертацията:

Публикации:

1. E. Vaysilova, Tz. Tzolov, “Effect of nanodiamond particles and dehydrogenated supplements onto the properties of natural rubber mixures and vulkanizates”, TECHNOMER 2013, Chemnitz, Germany, 2013 - издадена на CD в пълен текст в секция Elastomertechnik в сборник с издател и научни редактори.
2. A. Alexandrov, J. Javorova, E. Vaysilova, V. Alexandrova, Tzolo Tzolov, “Elastomer blends and vulkanizates filled with dehydrogenate additives and nanodiamond”, Journal of the Balkan Tribological Association, Polymeric materials – effect of nanodiamonds on rubber products, Vol. 22, No 2, p. 539–546, 2016 (IF 0.44)
3. Tz.B. Tzolov, Al.N. Stoianov, E.S. Vaysilova, “Influence of nanodiamonds on vulcanization and physical and mechanical characteristics of unfilled rubbers”, International Journal of Pure and Applied Mathematics,- приета за печат на 2017-02-13, Ref. No. AP2017-31-537

Постерни доклади:

1. Е. Вайсилова, Ц. Цолов, “Еластохистерезисни свойства на вулканизати, съдържащи нанодиаманти”, София, X Юбилейна научна постерна сесия, ХТМУ, 17. 05. 2013, Резюме I-23.