

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 678.4

**ШАШОК**  
**Жанна Станиславовна**

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

по специальности 05.17.06 – технология и переработка полимеров  
и композитов

Минск 2020

Научная работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет».

**Научный консультант** **Прокопчук Николай Романович**,  
доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, профессор кафедры полимерных композиционных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

**Официальные оппоненты:** **Карманова Ольга Викторовна**,  
доктор технических наук, заведующий кафедрой технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий»;

**Гринчук Павел Семенович**,  
доктор физико-математических наук, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, заведующий отделением теплофизики Государственного научного учреждения «Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси»;

**Струк Василий Александрович**,  
доктор технических наук, профессор, профессор кафедры материаловедения и ресурсосберегающих технологий учреждения образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»

**Оппонирующая организация** Государственное научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится «29» октября 2020 г. в 12.00 ч на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, зал заседаний ученого совета, ауд. 240, корп. 4, тел.: 8-(017)-327-80-46, факс 8-(017)-327-62-17, e-mail: spak\_s@belstu.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «25» сентября 2020 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций  
кандидат технических наук, доцент



С.И. Шпак

## ВВЕДЕНИЕ

Перспективным направлением улучшения свойств эластомерных композиций является применение в их составе углеродных наноструктурных материалов. Наноматериалы способны оказывать влияние как на технологические свойства резиновых смесей, так и на технические свойства вулканизатов. Это обусловлено характерными особенностями данных компонентов ввиду их высокой энергии взаимодействия, определяемой малым размером частиц, большой удельной поверхностью и наличием на поверхности функциональных групп. Однако полноценное использование наноматериалов в эластомерных композициях сдерживается их склонностью к самоассоциации, существенным влиянием структуры и физико-химических свойств наноматериалов на характер изменения как технологических параметров переработки, так и эксплуатационных свойств резин, что связано с отсутствием научно обоснованных технологических решений и практических рекомендаций по применению наноматериалов в составе резин.

Особую роль среди ингредиентов резиновых смесей выполняет технический углерод, введение которого в эластомерные композиции позволяет изменять их технологические и технические свойства в широких пределах. Обращает внимание на себя тот факт, что углеродные наноструктурные материалы и технический углерод имеют сопоставимую природу, но отличаются морфологией, количественным и качественным составом функциональных групп, а также их содержанием в эластомерной композиции.

В настоящее время нерешенные научные проблемы в области применения углеродных наноструктурных материалов в составе эластомерных композиций обусловлены отсутствием системы целенаправленного регулирования, во-первых, взаимодействиями наноматериалов с компонентами резиновых смесей и, во-вторых, изменениями параметров процессов вулканизации и термоокислительной деструкции в зависимости от количественного содержания наноматериалов в композиции.

Перспективное направление решения этих научных проблем основано, по нашему мнению, на концептуальном развитии теории и технологии применения углеродных наноструктурных материалов в эластомерных композициях, обеспечивающих установление механизма влияния наноматериалов на технологические свойства резиновых смесей и технические свойства вулканизатов при совместном использовании наноматериалов с техническим углеродом. Результатом развития этого направления является внедрение разработанной научно обоснованной энергосберегающей технологии в производство резинотехнических изделий при одновременном улучшении их эксплуатационных свойств, повышении конкурентоспособности и экспортоориентированности.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с научными программами и темами.** Диссертационная работа выполнялась в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» на кафедре полимерных композиционных материалов и соответствует «Перечню приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2006–2010 гг.» «п. 3.1 физико-технические и физико-химические основы процессов получения и использования наноструктурных материалов» и «п. 3.13. специальные полимеры и органические материалы», утвержденным Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 17.05.2005 № 512, а также «Перечню приоритетных направлений научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 годы», утвержденному Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12 марта 2015 г. № 190: раздел 8 «Многофункциональные материалы и технологии».

Исследования проводили в рамках научно-исследовательской работы Международного научно-технического проекта «Синтез углеродных нанотрубок и их применение для композиционных материалов и хранения водорода» по теме «Определение физических характеристик образцов получаемых композиционных материалов» (№ г.р. 20052391, 2005 г.), государственной комплексной программы научных исследований «Наноматериалы и нанотехнологии» задание Нанотех 1.10 «Разработка технологии производства резиновых изделий из эластомерных композиций, содержащих углеродные наноматериалы» (№ г.р. 20062697, 2006–2010 гг.) и государственной программы прикладных научных исследований «Полимерные материалы и технологии» задание 1.30 «Исследование системы «шинная резина – полиэфирный корд» с целью расширения ассортимента отечественного сырья в производстве конкурентоспособных шин» (№ г.р. 20062707, 2006–2010 гг.), а также научно-исследовательских хоздоговорных работ «Исследование влияния наноструктурированных углеродных материалов «Арт-нано» ТУ ВУ 690654933.001-2011 на свойства эластомерных композиций» (№ г.р. 20171942, 2017 г., № г.р. 20180304, 2018 г.), «Исследование влияния углерода наноструктурированного технического активированного «Арт-нано» ТУ ВУ 690654933.001-2011 и углерода технического фуллереноподобного «Арт-нано РТ» ТУ ВУ 691460594.005-2017 на свойства полимерных композиций» (№ г.р. 20191804, 2019 г.).

**Цель и задачи исследования.** Цель исследования – концептуальное развитие теории и технологии модифицирования свойств эластомерных композиций путем совместного использования в их составе углеродных наноструктурных материалов и технического углерода для повышения работоспособности резинотехнических изделий.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие задачи:

– проведен анализ научной и технической литературы по теории и технологии получения эластомерных композиций с углеродными наноструктурными материалами, что позволило сформулировать цель и предмет исследования;

– изучен характер влияния углеродных наноструктурных материалов на межфазные взаимодействия полярного и неполярного эластомера с наполнителем, приводящие к повышению степени адсорбции макромолекул каучука на поверхности технического углерода;

– определены особенности изменения межагрегатного взаимодействия частиц наполнителя в объеме эластомерной матрицы при введении углеродных наноматериалов для последующего улучшения диспергирования наполнителя в каучуке;

– установлены закономерности влияния типа и дозировки наноматериалов на вязкость по Муни наполненных эластомерных композиций для выявления изменений пластоэластических свойств резиновых смесей;

– изучены особенности изменения кинетических параметров вулканизации резиновых смесей при введении в них углеродных наноматериалов для определения изменений технологических параметров формирования вулканизационной структуры резины;

– установлены зависимости влияния углеродных наноматериалов на упругопрочностные свойства резин до и после теплового старения для определения оптимальных дозировок, обеспечивающих улучшение технических свойств резин;

– разработаны научно обоснованная технология и рецептуры эластомерных композиций на основе каучуков общего и специального назначения с углеродными наноструктурными материалами с улучшенным комплексом технологических и эксплуатационных свойств;

– изучен характер влияния углеродных наноматериалов на адгезионные свойства резины с текстильным армирующим материалом для последующего увеличения прочности связи резинорезиновых систем;

– внедрены результаты исследования в производство серийно выпускаемых формовых резинотехнических изделий.

*Объект исследования* – эластомерные композиции на основе каучуков общего и специального назначения, содержащие углеродные наноструктурные материалы и технический углерод, используемые для получения высококачественных формовых резинотехнических изделий, отличающихся свойствами и областью применения.

*Предмет исследования* – механизм взаимодействия углеродных наноструктурных материалов с компонентами эластомерных композиций на основе полярного или неполярного каучука, обеспечивающий улучшение эксплуатационных характеристик резинотехнических изделий и получение их по энергосберегающей технологии.

**Научная новизна:**

1. Научно обоснован способ повышения степени адсорбции макромолекул каучука на поверхности технического углерода с использованием выявленных зависимостей изменения межфазных взаимодействий эластомера и технического углерода от природы поверхности и дозировки углеродных наноструктурных материалов.

2. Впервые разработана научно обоснованная концепция целенаправленного регулирования степенью диспергирования технического углерода в каучуке благодаря установленным зависимостям влияния типа и дозировки углеродных наноструктурных материалов на изменения межагрегатных взаимодействий частиц технического углерода в объеме эластомерной матрицы.

3. Впервые установлены закономерности изменения сетчатых и коагуляционных структур в наполненных резиновых смесях, приводящие к улучшению их пластоэластических свойств, с применением экспериментально выявленных зависимостей изменения реологических характеристик смесей от типа и дозировки технического углерода и углеродных наноструктурных материалов.

4. Обоснован методологический подход ускорения процесса формирования пространственной структуры вулканизатов на основе использования установленных особенностей изменения кинетических параметров процесса вулканизации эластомерных композиций в зависимости от природы поверхности и дозировки углеродных наноструктурных материалов, дисперсности и дозировки технического углерода.

5. Разработана энергосберегающая технология получения эластомерных композиций с углеродными наноструктурными материалами (дозировки 0,1 и 0,2 мас. ч.), совместно применяемыми с техническим углеродом, для производства резинотехнических изделий, основанная на использовании установленных закономерностей изменения пластоэластических свойств резиновых смесей, кинетических особенностей процесса их вулканизации и технических характеристик резин.

6. Предложен механизм целенаправленного регулирования межфазными и межагрегатными взаимодействиями, реологическими характеристиками и кинетическими параметрами процесса вулканизации между углеродными наноструктурными материалами и ингредиентами эластомерной композиции, обуславливающий формирование вулканизационной структуры вулканизатов, что, в совокупности, обеспечивает повышение стойкости резин к тепловому старению, агрессивным средам, улучшение их герметизирующей способности и износостойкости.

7. Показана целесообразность применения углеродного наноструктурного материала для повышения адгезионных свойств резинокордных систем, базирующаяся на использовании установленных зависимостей изменения прочности связи резины с текстильным кордом от дозировки наноматериала.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Установленные взаимосвязи между дозировкой нефункционализированного и функционализированных углеродных наноструктурных материалов и природой эластомерной матрицы со степенью наполнения 25,0 и 50,0 мас. ч. техническим углеродом, которые позволяют увеличить содержание связанного каучука на 6,5–7,4% за счет повышения уровня межфазного взаимодействия эластомера с наполнителем.

2. Научно обоснованная концепция модифицирования углеродными наноструктурными материалами межагрегатных взаимодействий технического углерода в объеме эластомерной матрицы, обеспечивающая уменьшение комплексного динамического модуля на 5,2–22,7% за счет улучшения диспергирования наполнителя.

3. Закономерности изменения реологических характеристик наполненных малоактивным или высокоактивным техническим углеродом резиновых смесей от природы поверхности и дозировки углеродных наноструктурных материалов, обеспечивающие прогнозирование комплекса технологических параметров для снижения начальной вязкости и вязкости по Муни резиновых смесей до 26,5% за счет облегчения ориентации полимерных цепей, агломератов и агрегатов технического углерода в направлении деформации.

4. Особенности кинетики процесса вулканизации эластомерных композиций на основе полярного или неполярного каучука при совместном применении в их составе углеродных наноструктурных материалов и технического углерода, уменьшающие продолжительность формирования вулканизационной структуры резины на 2,5–19,7%, что обусловлено возможным взаимодействием функциональных групп поверхности наноматериалов с компонентами вулканизирующей системы.

5. Характер изменения упруго-прочностных свойств резин на основе каучука общего или специального назначения, наполненных малоактивным или высокоактивным техническим углеродом, от типа и дозировки углеродных наноструктурных материалов, обеспечивающие получение вулканизатов с повышенными эластическими (до 36,1%) и прочностными (до 11,7%) показателями физико-механических свойств и повышенной (на 3,2–28,6%) стойкостью к тепловому старению при дозировке наноматериала 0,1 и 0,2 мас. ч. за счет отличительных особенностей пространственных структур резин, формируемых в процессе вулканизации.

6. Научно обоснованная целесообразность применения углеродных наноструктурных материалов для создания промышленных рецептур резиновых смесей на основе каучуков общего или специального назначения, обеспечивающая получение эластомерных композиций с улучшенными пластоэластическими (вязкость по Муни резиновых смесей уменьшается на 8,4–18,9%), вулканизационными (время достижения оптимальной степени вулканизации сокращается на 3,2–18,4%) и эксплуатационными (стойкость к тепловому старению увеличива-

ется на 4,7–14,7%, к агрессивным средам на 10,3–21,2%, повышается герметизирующая способность в 1,06–1,55 раза и сопротивление истиранию при скольжении в 1,53–2,47 раза) свойствами.

7. Установленные взаимосвязи между дозировкой углеродного наноматериала и прочностью связи резины с текстильным кордом, позволяющие повысить на 3,2–33,3% адгезионные свойства резинокордных систем.

**Личный вклад соискателя** заключается в доказательстве выдвинутой научной концепции целесообразности применения углеродных наноструктурных материалов в эластомерных композициях различного назначения, а также разработке методологических и экспериментальных подходов для решения поставленных задач; поиске, систематизации и анализе научной и технической литературы по теме диссертации; в определяющем вкладе проведенных исследований лично или при непосредственном участии; анализе статистической обработки и установленных закономерностей результатов исследования; формулировании теоретического обоснования полученных результатов, научных положений; подготовке публикаций.

Основным соавтором опубликованных работ является научный консультант, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, профессор, доктор химических наук, заслуженный деятель науки Республики Беларусь Н. Р. Прокопчук, который принимал участие в планировании работ, обсуждении и оценке результатов.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты исследований представлены и обсуждены на: 16-ом Международном симпозиуме «Проблемы шин и резинокордных композитов» (Москва, 2005); XI–XVIII, XIX, XXIII и XXIV Российских и Международных научно-практических конференциях «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии» (Москва, 2005–2012, 2014, 2018, 2019); Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологические безопасные технологии» (Минск, 2005); Международных научно-технических конференциях «Поликомтриб-2005», «Поликомтриб-2007», «Поликомтриб-2009», «Поликомтриб-2013» (Гомель, 2005, 2007, 2009, 2013); Научно-практической конференции «Инновационные технологии в производстве СК, шин и РТИ: материалы, оборудование, изделия и переработка и восстановление изношенных шин: экологическая безопасность и ресурсосбережение» (Москва, 2006); 6–9-ых Украинских с международным участием научно-технических конференциях «Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия» (Днепропетровск, 2006, 2008, 2010, 2012); X International Conference «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials» (Sudak, 2007); I-ой и II-ой Международной научной конференции «Наноструктурные материалы: Беларусь-Россия-Украина» (Минск, 2008; Киев, 2010); III-ей Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия» (Ярославль, 2008); Научно-практической конференции «Шины, РТИ, каучуки – состояние и прогноз развития: Рынок и производство. Сырье и материалы. Инновационные технологии и оборудование. Новая продукция» (Москва, 2008);



Международной научно-практической конференции «Шинная, резинотехническая промышленность и промышленность СК: перспективы и приоритеты развития» (Москва, 2009); 2-ой Всероссийской научно-технической конференции «Каучук и резина – 2010» (Москва, 2010); Международной научно-практической конференции «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (Воронеж, 2010, 2013, 2019); IV-ой Международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов» (Москва, 2012); 76-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ по итогам НИР (Минск, 2012); 51-ой и 52-ой отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2012 и 2013 гг. (Воронеж, 2013, 2014); 3rd All-Russian Conference «Rubber '2013: Traditions and Innovations» (Moscow, 2013); European workshop «Polymer Science at Nanoscale» (Iasi, 2013); Международной научно-практической конференции «Нефть и газ Западной Сибири» (Тюмень, 2013); III-ей Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Новочебоксарск, 2013); 4rd Russian Rubber Conference «Rubber '2014: Traditions and Innovations» (Moscow, 2014); 6-ой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014» (Москва, 2014); Международной научно-практической конференции «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии» (Могилев, 2014); 5th, 6th International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties» (Lviv, 2015, 2016); 12th International Conference «Mechatronic Systems and Materials» (Bialystok, 2016); 7th International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties» (Zatoka, 2017).

**Практическое использование результатов исследования.** Проведены расширенные опытно-промышленные испытания и внедрены разработанные практические рекомендации по применению эластомерных композиций с наноструктурными углеродными материалами для производства резинотехнических изделий на отечественных (ОАО «Резинотехника» (г. Борисов), ОАО «БПА Белстройиндустрия» (г. Минск) и ЗАО «Амкодор-Эластомер» (г. Фаниполь)) и зарубежных предприятиях (ООО «РПИ КурскПром» (г. Курск) и ООО «Совтех» (г. Воронеж)), что подтвердило целесообразность использования наноматериалов в технологии получения высококачественных резин и изделий, обладающих повышенной износостойкостью, стойкостью к тепловому старению и устойчивостью к действию агрессивных сред. Проведена апробация углеродного наноматериала в пропиточных составах, используемых для обработки текстильного корда на ОАО «Белшина» (г. Бобруйск) и ОАО «Гродно Азот» филиал «Завод Химволокно» (г. Гродно), показавшая перспективность использования наноматериала для повышения монолитности связи в резинкордных системах. Экономическая целесообразность внедрения наноматериалов подтверждена в ООО «ЛАЙТИМЕТ». Суммарный расчетный годовой экономический эффект применения наноматериалов составляет 8 086 500 рос. руб. (в ценах на 2016 г.) и 20 258 руб. (в ценах на 2019 г.), что соответствует 129 070 дол. США.

**Опубликованность результатов диссертации.** По результатам выполненного исследования опубликованы 82 печатные работы, в том числе 1 монография, 19 статей в научных журналах, включенных в перечень научных изданий, рекомендованных ВАК, 8 статей в научных журналах и сборниках конференций, 15 материалов конференций, 36 тезисов докладов, 3 патента Республики Беларусь. По теме диссертации опубликовано 19,05 авторских листа.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Полный объем диссертации 327 с., из них 39 с. занимают 13 иллюстраций и 61 таблица; 39 с. – список использованных источников, включающий 334 наименования и 82 публикации соискателя, и приложения на 72 с.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** рассмотрены и обобщены известные литературные данные об использовании углеродных наноструктурных материалов в производстве изделий из эластомерных композиций и показана перспективность применения наноматериалов в резиновой промышленности. Анализ имеющихся сведений об углеродных наноструктурных материалах в полимерных композициях показал, что наноматериалы обладают целым рядом уникальных свойств ввиду особенностей своей структуры, размеров и возможности применения в небольших дозировках. Однако для получения высококачественных изделий на основе полимеров, содержащих в своем составе наноматериалы, необходимо обеспечить равномерное распределение незначительных дозировок нанодобавок по всему объему эластомерной матрицы. При этом определено, что функционализация наноматериалов или их предварительная обработка ультразвуком позволяет улучшить диспергирование наноматериалов в объеме каучука. Отмечено, что до настоящего времени не установлены закономерности изменения свойств наполненных активными или малоактивными марками технического углерода эластомерных композиций от дозировки смеси наноматериалов, различающихся также природой функциональных групп поверхности.

Сравнительный анализ способов получения полимерных нанокомпозитов показал, что каждый из них имеет определенные достоинства и недостатки. При этом получение резиновых смесей с наноматериалами методом смешения в расплаве с использованием наиболее широко применяемого смесительного оборудования позволяет обеспечить равномерность распределения нанодобавок в объеме эластомерной матрицы и исключить проведение дополнительных вспомогательных операций. Важным аспектом является то, что применение указанного метода также позволяет обеспечить совместимость технологических режимов изготовления нанокомпозитов в лабораторных условиях с производственными параметрами изготовления и, таким образом, оказывать минимальное влияние на

себестоимость выпускаемой продукции. Однако введение углеродных наноматериалов в высоковязкие эластомеры может приводить как к изменениям структуры самого наноматериала, так и неоднозначному влиянию на пластоэластические и вулканизационные показатели резиновых смесей. В связи с этим представляет научный и практический интерес определение закономерностей изменения технологических свойств эластомерных композиций на основе каучуков общего и специального назначения, изготовленных методом смешения в расплаве, от дозировки и типа функционализированных наноматериалов.

Исследования, проведенные ведущими зарубежными учеными (например, S. H. Song, B. Pradhan, L. Bokobza, F. Cataldo, O. Ursini, G. Angelini, H. Zhang, H. Ismail и др.), в области разработки высококачественных эластомерных композиций с использованием углеродных наноструктурных материалов показали, что изменения свойств эластомерных композиций связаны с количественным содержанием наноматериала, равномерностью его распределения в матрице и характером взаимодействия с ингредиентами резиновой смеси. Обращает на себя внимание тот факт, что до настоящего времени не установлены закономерности не только изменения технологических свойств резиновых смесей и технических свойств резин при совместном использовании технического углерода и функционализированных смесевых углеродных наноструктурных материалов, но и влияния их природы и дозировки на основные межфазные и межагрегатные взаимодействия. Межфазные взаимодействия наполнителя и полимера обуславливают образование связанного каучука и включают физическую адсорбцию, хемосорбцию и механическое взаимодействие. Межагрегатные взаимодействия частиц наполнителя друг с другом в объеме эластомера обусловлены способностью агрегатов наполнителя проявлять тенденцию к флокуляции в процессах хранения эластомерных композиций.

В научной и технической литературе отсутствуют систематизированные сведения не только о влиянии углеродных наноматериалов на формирование адгезионных связей резины с армирующим материалом, но и о возможности использования данных компонентов в пропиточных составах, используемых для обработки текстильных кордов.

Результаты проведенного обобщения и систематизации научных работ ведущих ученых в области изучения и применения углеродных наноматериалов позволили сформулировать цель, задачи и предмет исследования.

**Вторая глава** содержит описание основных методик исследования, оборудования, а также объектов исследования.

*Межфазное взаимодействие эластомера с наполнителем* определяли по содержанию связанного каучука методом экстракции невулканизированной резиновой смеси при комнатной температуре в растворителе. *Межагрегатные взаимодействия частиц наполнителя* в объеме резиновой смеси определяли на основании расчета комплексного динамического модуля. Исследования проводили на приборе RPA 2000 в соответствии с ASTM D6601-02.

*Реологические и релаксационные свойства* эластомерных композиций определяли методом ротационной вискозиметрии в соответствии ГОСТ Р 54552-2011 с использованием вискозиметра MV 2000. *Кинетические параметры вулканизации резиновых смесей* оценивали по ГОСТ 12535-84 на реометре ODR 2000.

*Упруго-прочностные характеристики резин* определяли в соответствии с ГОСТ 270-75 на разрывной машине Tensometer T 220 DC фирмы Alpha Technologies. *Стойкость образцов к термическому старению в воздушной среде* оценивали по изменению относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении резин в соответствии с ГОСТ 9.024-74.

*Стойкость композиций к воздействию жидких агрессивных сред* оценивали по изменению массы образцов после выдержки в стандартной жидкости в соответствии с ГОСТ 9.030-74 (метод А). *Относительную остаточную деформацию сжатия (ООДС) и сопротивление истиранию при скольжении* резин определяли согласно ГОСТ 9.029-74 и ГОСТ 426-77 соответственно. *Сопротивление резин разрастанию трещин при многократном изгибе* оценивали в соответствии с ГОСТ 9983-74 и проводили с использованием прибора WALLace F16/12.

*Прочность связи резина–корд* определяли согласно ГОСТ 14863-69 на разрывной машине Tensometer T 220 DC фирмы Alpha Technologies. *Плотность поперечного сшивания вулканизатов* определяли методом равновесного набухания. *Динамические испытания* на ударное нагружение проводили на приборе ИПМ-1К.

*Ультразвуковую обработку* углеродных наноматериалов проводили на ультразвуковом очистителе PS-08А. *Структуру и морфологию* применяемых углеродных наноструктурных материалов анализировали на электронном растровом микроскопе S-4800 и сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, оснащенный системой химического микроанализа EDX JED-2201 (JEOL). *Удельную поверхность* наноматериала определяли с использованием прибора NOVA 2200 (Quantachrome Corp. США). *ИК-спектроскопический анализ* структурных элементов проводили с использованием спектрометра с Фурье-преобразованием NEXUS E.S.P. (фирмы Thermo Nicolet, США).

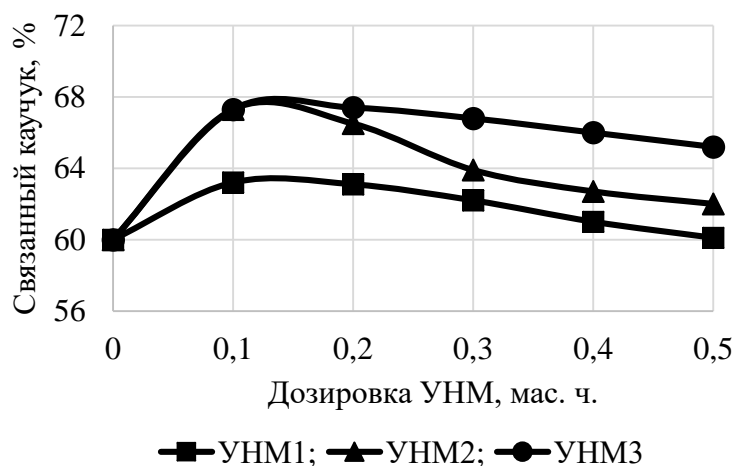
*Объектами исследования* являлись эластомерные композиции, отличающиеся маркой каучука, составом вулканизирующей системы, типом применяемых наполнителей и ингредиентов.

Оценку влияния углеродных наноструктурных материалов на свойства эластомерных композиций осуществляли на модельных резиновых смесях на основе натурального каучука (НК) марки SMR-10 и бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-18АН, содержащих высокоактивный технический углерод марки N134 и малоактивный технический углерод марки N772 в дозировках 25,0 и 50,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. Влияние углеродных наноматериалов на свойства промышленных эластомерных композиций проводили с использованием резиновых смесей на основе каучуков общего (СКИ-3, СКД) и специального (БНКС-18, БНКС-28) назначения, применяемых в производстве формовых резинотехнических изделий.

Углеродный наноструктурный материал (УНМ), применяемый в работе, получен на предприятии «Перспективные исследования и технологии» (г. Минск) в соответствии с ТУ ВУ 690654933.001-2011 «Углерод наноструктурированный технический активированный «Арт-нано»». В эластомерные композиции вводили один из трех типов исследуемых наноматериалов. Первый (УНМ1) представляет собой смесь углеродных нанотрубок и нановолокон с примесями аморфного углерода и неорганических соединений. Вторым (УНМ2) и третий (УНМ3) – наноматериалы, которые подвергались специальной обработке (функционализации) для прививки карбоксильных (УНМ2) и аминогрупп (УНМ3) с целью увеличения эффективности взаимодействия частиц наноматериала с эластомерной матрицей. Углеродные наноструктурные материалы вводили в рецептуры резиновых смесей в дозировках от 0,1 до 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

**Третья глава** посвящена разработке системы целенаправленного модифицирования свойств эластомерных композиций на основе полярного или неполярного каучука, наполненных высокоактивным или малоактивным техническим углеродом, за счет использования углеродных наноструктурных материалов. Основанием для этого являлись результаты исследования влияния углеродных наноструктурных материалов на межфазные взаимодействия наполнителя с каучуком, межагрегатные взаимодействия частиц наполнителя в объеме эластомерной матрицы, закономерности изменения реологических свойств резиновых смесей, особенности кинетических параметров процесса их вулканизации и упруго-прочностных свойств резин на основе полярного или неполярного каучука.

*Межфазные взаимодействия* наполнителя с эластомером при введении углеродных наноматериалов определяли по изменению содержания связанного каучука.



**Рисунок 1 – Изменение содержания связанного каучука в модельных резиновых смесях на основе БНКС-18АН с 25,0 мас. ч. технического углерода марки N134 от типа и дозировки УНМ**

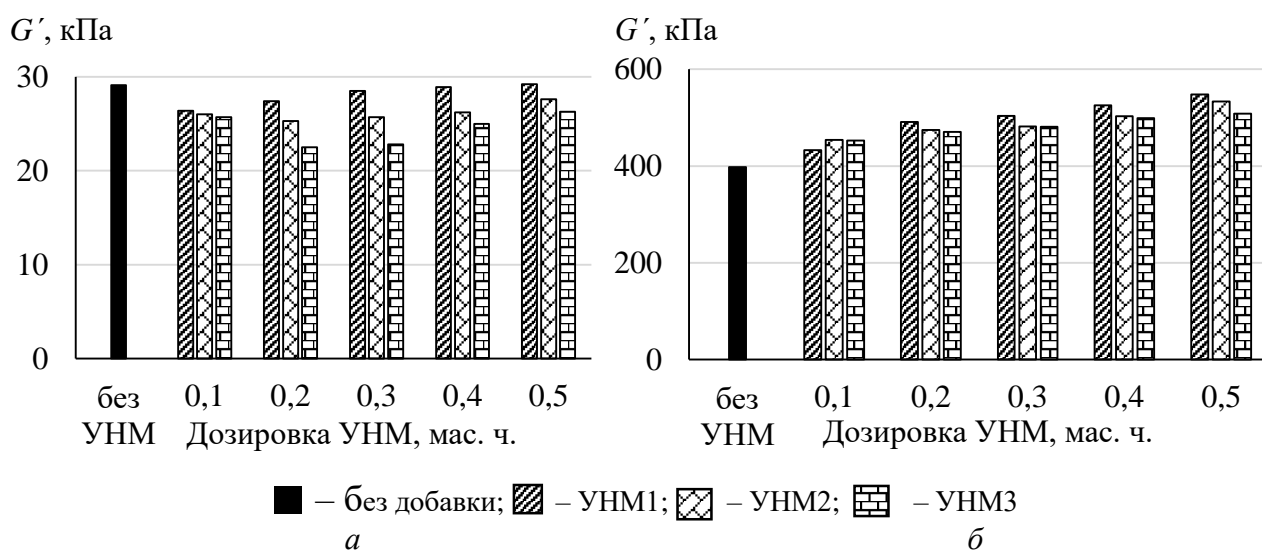
Установлено, что применение функционализированных кислород- и азотсодержащими группами наноматериалов УНМ2 и УНМ3 в составе композиций на основе полярного БНКС-18АН (рисунок 1) приводит к увеличению содержания связанного каучука на 6,5–7,4%. Характер изменения взаимодействия эластомера с активным наполнителем обусловлен, по нашему мнению, повышением полярности его поверхности за счет функциональных групп наноматериалов, что об-

легчает смачивание поверхности наполнителя полярным каучуком и увеличивает степень их межфазного взаимодействия.

Применение наноматериалов в резиновых смесях на основе неполярного НК с 25,0 мас. ч. высокоактивного технического углерода N134 не оказывает существенного влияния на образование углерод-каучукового геля (изменение содержания связанного каучука составляет от 0,6 до 3,2%). Аналогичный характер определен при использовании нефункционализированного УНМ1 в композициях на основе БНКС-18АН (увеличение содержание связанного каучука на 2,2–3,2%).

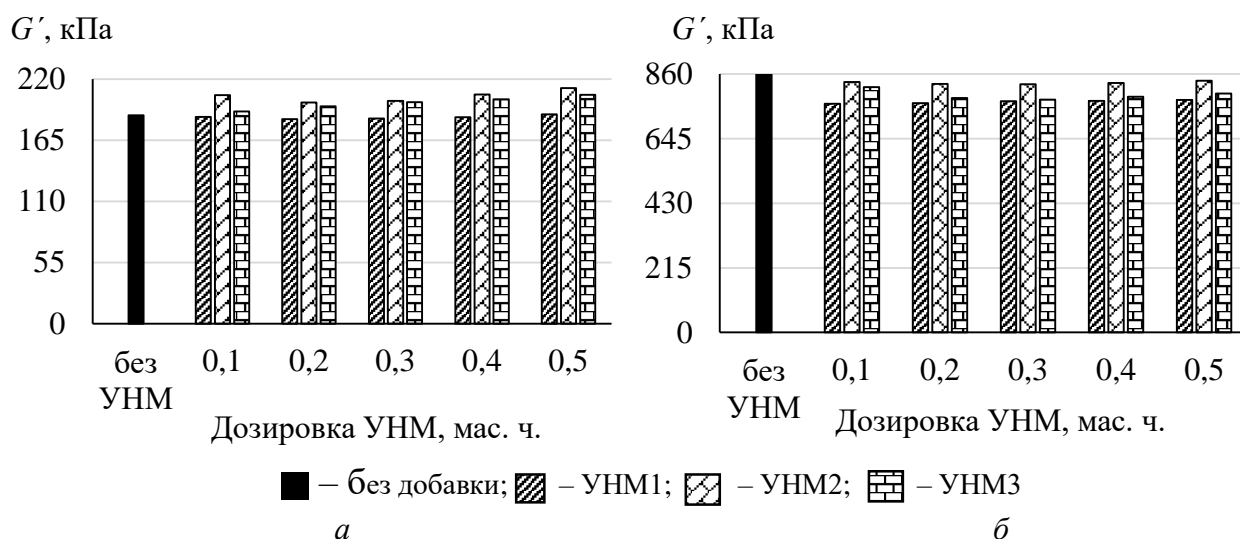
Следовательно, в композициях на основе БНКС-18АН и НК с повышенной дозировкой активного технического углерода (50,0 мас. ч.) влияние всех исследуемых типов наноматериалов на межфазный контакт каучука и наполнителя нивелируется за счет более развитой сетки наполнителя, обеспечивающей взаимодействия каждой макромолекулы каучука с разными частицами технического углерода.

*Межагрегатные взаимодействия* частиц наполнителя в объеме эластомерной матрицы при использовании углеродных наноматериалов в составе резиновых смесей определяли на основании расчета комплексного динамического модуля  $G'$ , который равен разности модуля эластичности, определяемого при малых амплитудах деформации  $G_0'$ (1%), и модуля сдвига, определяемого при большой деформации  $G_\infty'$ (100%). Определено, что в эластомерных композициях на основе полярного БНКС-18АН с активной маркой технического углерода N134 в дозировке 25,0 мас. ч. (рисунок 2, а) введение углеродных наноматериалов приводит к уменьшению (на 5,2–22,7% в случае УНМ2 и УНМ3) взаимодействий частиц наполнителя друг с другом и повышению межфазной площади контакта, что обусловлено, по нашему мнению, увеличением полярности поверхности технического углерода, которое ослабляет межмолекулярные взаимодействия цепей полимера друг с другом и повышает уровень контакта полимера с наполнителем.



Однако при значительных степенях наполнения (50,0 мас. ч.) активным техническим углеродом композиций на основе БНКС-18АН (рисунок 2, б) применение углеродных наноматериалов приводит к развитию процессов флокуляции наполнителя с увеличением контактов наполнитель – наполнитель. Выявленный характер изменения межагрегатного взаимодействия может быть обусловлен меньшей энергией адсорбционной связи межфазного взаимодействия каучука с наполнителем по сравнению с энергией межмолекулярного взаимодействия полярных групп цепей полимера друг с другом и энергией связи наполнитель – наполнитель ввиду взаимодействия макромолекулы каучука с несколькими частицами наполнителя.

В эластомерных композициях на основе НК при содержании 25,0 мас. ч. активного технического углерода (рисунок 3, а) введение УНМ2 и УНМ3 приводит к увеличению на 1,7–12,9% межагрегатных взаимодействий частиц наполнителя, что может быть связано с увеличением содержания в объеме эластомера функциональных групп, способных взаимодействовать друг с другом.



**а – 25,0 мас. ч. технического углерода N134; б – 50,0 мас. ч. технического углерода N134**  
**Рисунок 3 – Изменение комплексного динамического модуля резиновых смесей ( $G'$ ) на основе НК с техническим углеродом марки N134 от типа и дозировки УНМ**

С увеличением содержания в эластомерной композиции активного технического углерода до 50,0 мас. ч. (рисунок 3, б) использование наноматериалов способствует снижению на 2,4–11,3% взаимодействий частиц наполнителя друг с другом.

Следовательно, согласно современной теории усиления эластомеров, с увеличением содержания активного технического углерода в эластомерной композиции повышается «прочность» сетчатой структуры наполнителя, и введение углеродных наноматериалов, на наш взгляд, создавая некоторые «дефекты» данной структуры, способно приводить к уменьшению доли контактов наполнитель – наполнитель, тем самым улучшая диспергирование наполнителя в эластомерной матрице.

В резиновых смесях с малоактивной маркой технического углерода N772 при достаточно высокой степени наполнения (50,0 мас. ч.) в эластомерных композициях на основе НК и БНКС-18АН установлено, что введение УНМ2 приводит к повышению на 2,7–22,5% уровня межагрегатного взаимодействия наполнителя вследствие усиления контакта довольно крупных частиц техуглерода друг с другом из-за возможной дезактивации на поверхности техуглерода активных центров адсорбции эластомера функциональными группами наноматериала.

*Реологические свойства* резиновых смесей при введении в них углеродных наноматериалов определяли на основании результатов исследования вязкости по Муни. Начальная вязкость по Муни ( $M_{\max}$ ) резиновых смесей характеризует проявление эластической деформации сетчатой структуры в наполненной смеси.

Таблица 1 – Начальная вязкость по Муни ( $M_{\max}$ ) резиновых смесей на основе БНКС-18 с техническим углеродом марок N772 и N134 и углеродными наноструктурными материалами (УНМ) исследуемых типов

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	$M_{\max}$ , усл. ед. Муни	
		Технический углерод N772 (дозировка 25,0/50,0 мас. ч.)	Технический углерод N134 (дозировка 25,0/50,0 мас. ч.)
Без УНМ	–	123,6/151,3	162,3/168,2
УНМ1	0,1	120,0/148,3	145,6/152,3
	0,2	124,0/142,7	165,6/152,4
	0,3	123,9/144,8	166,4/153,7
	0,4	124,2/146,5	168,3/153,9
	0,5	124,6/149,3	168,1/154,6
УНМ2	0,1	122,3/147,1	151,9/150,9
	0,2	123,3/151,7	147,3/147,4
	0,3	123,4/151,0	146,5/148,9
	0,4	123,6/152,3	149,8/149,4
	0,5	124,0/153,0	150,6/149,9
УНМ3	0,1	121,3/148,3	146,6/153,8
	0,2	121,1/151,4	147,4/153,5
	0,3	121,5/151,6	147,9/153,2
	0,4	121,9/151,5	148,3/154,0
	0,5	122,2/152,0	149,1/154,3

Определение начальной вязкости по Муни резиновых смесей на основе БНКС-18АН показало (таблица 1), что введение углеродных нанодобавок в резиновые смеси практически не оказывает влияния на начальную вязкость смесей с малоактивным техническим углеродом марки N772 в дозировке 25,0 мас. ч. В то же время применение УНМ1 в дозировках от 0,2 до 0,4 мас. ч. приводит к снижению на 3,2–5,6% начальной вязкости по Муни резиновых смесей при содержании указанной марки технического углерода в дозировке 50,0 мас. ч.

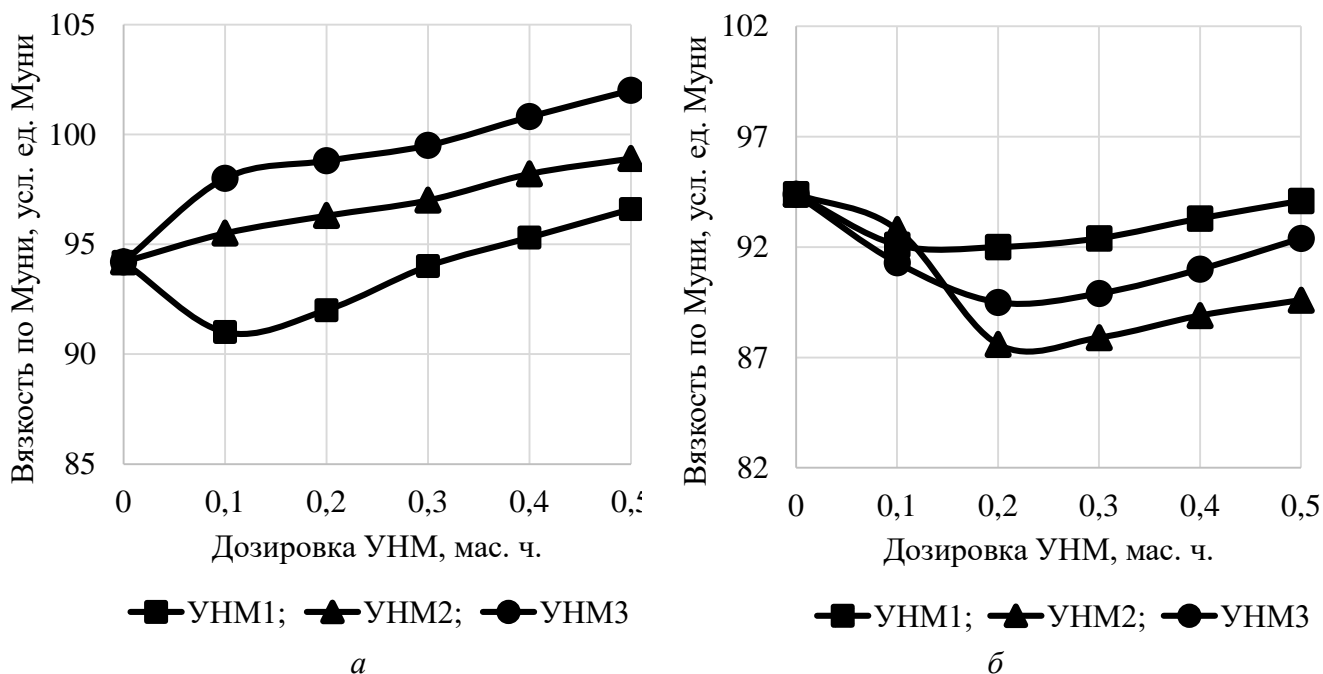
Установленный характер изменения показателя  $M_{\max}$  для композиций со степенью наполнения 25,0 и 50,0 мас. ч. малоактивным техническим углеродом обусловлен способностью углеродных наноматериалов оказывать влияние на взаимодействия частиц наполнителя друг с другом, а также тем, что, в отличие



от активных марок, малоактивный технический углерод характеризуется слабо выраженной способностью частиц к агломерированию и в резиновых смесях дисперсные единицы наполнителя изолированы эластомером друг от друга.

Впервые показано, что в эластомерных композициях на основе БНКС-18АН с активной маркой технического углерода N134 применение функционализированных углеродных наноматериалов УНМ2 и УНМ3 оказывает существенное влияние на эластическую деформацию сетчатой структуры наполненных резиновых смесей, поскольку начальная вязкость по Муни резиновых смесей при введении УНМ2 и УНМ3 уменьшается на 6,4–9,7%. При увеличении содержания наполнителя до 50,0 мас. ч. введение всех типов наноматериалов приводит к снижению на 8,3–12,4% начальной вязкости по Муни резиновых смесей.

Влияние углеродных наноструктурных материалов на изменение вязкости по Муни резиновых смесей на основе БНКС-18АН обусловлено активностью технического углерода и его дозировкой, поскольку для композиций, содержащих 25,0 мас. ч. активного технического углерода N134 (рисунок 4, а), выявлено увеличение вязкости по Муни до 7,1%, а при содержании указанного технического углерода в дозировке 50,0 мас. ч. (рисунок 4, б) и технического углерода N772 во всех исследуемых дозировках вязкость по Муни резиновых смесей уменьшается на 3,0–7,2%.



**а** – 25,0 мас. ч. технического углерода N134; **б** – 50,0 мас. ч. технического углерода N134

**Рисунок 4** – Вязкость по Муни резиновых смесей на основе БНКС-18АН, содержащих высокоактивный технический углерод марки N134, в зависимости от типа и дозировки УНМ

Установлено, что введение углеродных наноматериалов в эластомерные композиции на основе полярного каучука с малоактивной и высокоактивной

марками технического углерода в дозировке 50,0 мас. ч. приводит к облегчению течения макромолекул полимера в направлении деформации сдвига, что обусловлено снижением влияния гидродинамического фактора наполнителя ввиду повышения взаимодействия частиц технического углерода друг с другом, а также взаимодействием функциональных групп поверхности нанодобавки с компонентами резиновой смеси и поверхностью наполнителя. Повышение вязкости по Муни резиновых смесей можно объяснить увеличением количества связанного каучука, поскольку адсорбция макромолекул каучука на поверхности наполнителя может приводить к уменьшению подвижности цепей и затруднению течения материала в направлении деформации.

Впервые определено, что применение всех исследуемых углеродных наноматериалов в композициях на основе НК (таблица 2) в дозировках от 0,1 до 0,3 мас. ч.

Таблица 2 – Начальная вязкость по Муни ( $M_{\max}$ ) резиновых смесей на основе НК с техническим углеродом марок N772 и N134 и углеродными наноструктурными материалами (УНМ) исследуемых типов

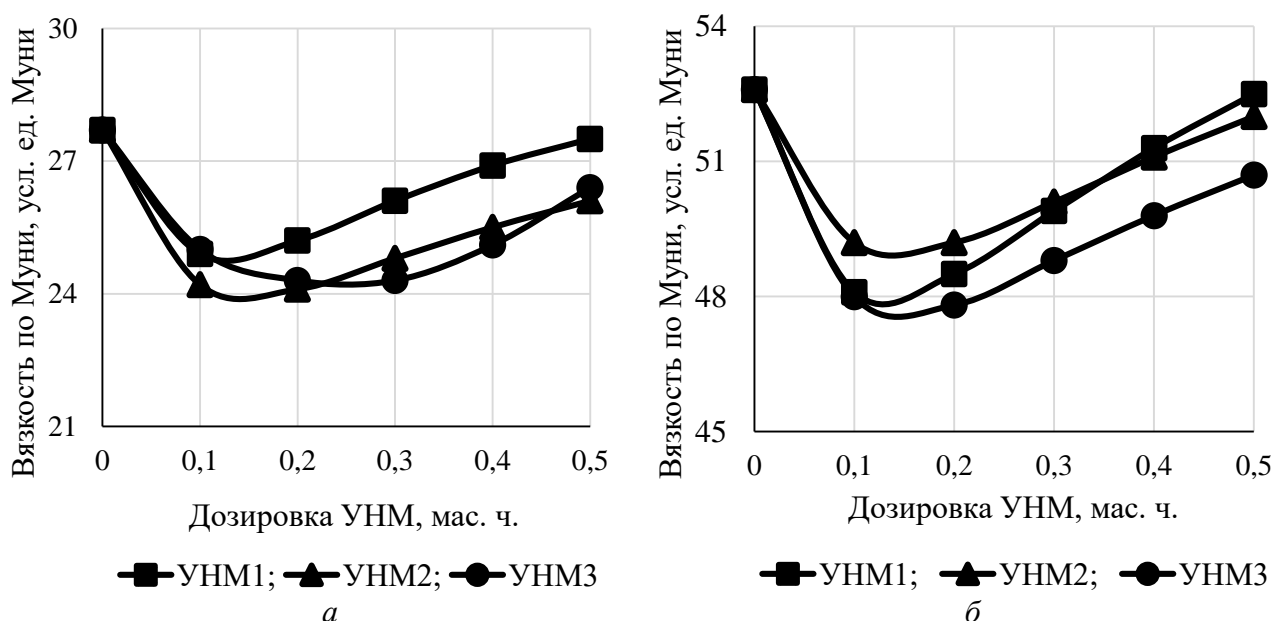
Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	$M_{\max}$ , усл. ед. Муни	
		Технический углерод N772 (дозировка 25,0/50,0 мас. ч.)	Технический углерод N134 (дозировка 25,0/50,0 мас. ч.)
Без УНМ	–	25,9/40,1	49,9/125,3
УНМ1	0,1	30,7/30,4	36,5/101,1
	0,2	20,1/29,7	37,9/107,4
	0,3	20,5/30,2	38,5/110,5
	0,4	21,6/30,8	38,6/112,1
	0,5	24,0/30,5	39,4/114,2
УНМ2	0,1	27,8/36,6	38,0/105,6
	0,2	21,9/35,6	38,9/97,7
	0,3	22,0/35,9	38,9/97,0
	0,4	22,8/36,3	39,3/98,1
	0,5	23,7/36,5	39,8/99,3
УНМ3	0,1	22,0/39,6	37,2/100,0
	0,2	20,4/31,6	36,9/99,2
	0,3	20,9/32,0	37,4/99,8
	0,4	21,2/33,1	37,9/99,8
	0,5	22,1/33,9	38,1/100,2

приводит к снижению начальной вязкости по Муни резиновых смесей на 7,3–26,5% с малоактивным техническим углеродом марки N772 и на 8,9–26,5% с высокоактивным техническим углеродом N134.

Вязкость по Муни резиновых смесей при введении наноматериалов также уменьшилась на 4,8–12,6% в композициях с малоактивным техническим углеродом, что обусловлено улучшением диспергирования наполнителя в объеме эластомерной матрицы, влиянием наноматериалов на формирование типа взаимодействия в узлах сетчатой структуры наполнителя, а также возможным их участием в ориентации агломератов и агрегатов технического углерода в направлении деформации.

Введение всех исследуемых УНМ в дозировках от 0,1 до 0,3 мас. ч. в эластомерные композиции на основе НК с

25,0 мас. ч. активного технического углерода марки N134 (рисунок 5, а) приводит к уменьшению вязкости по Муни резиновых смесей в 1,07–1,14 раза (наименьшие значения вязкости смесей установлены для композиций с УНМ2), что обусловлено, по нашему мнению, меньшей прочностью узлов сетчатой структуры наполнителя, формирующихся при наличии в эластомерной матрице углеродных наноматериалов, поскольку даже при увеличении взаимодействия частиц наполнителя друг с другом (на основании определения комплексного динамического модуля) выявлено уменьшение эластической деформации сетчатой структуры наполненной резиновой смеси.



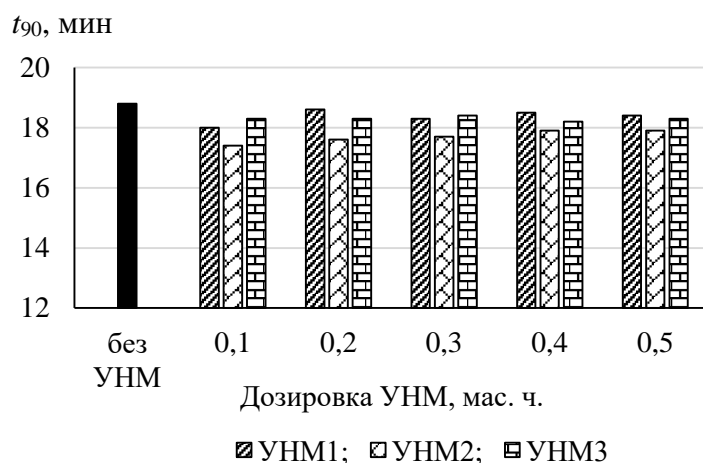
*а* – 25,0 мас. ч. технического углерода N134; *б* – 50,0 мас. ч. технического углерода N134

**Рисунок 5 – Вязкость по Муни резиновых смесей на основе НК, содержащих высокоактивный технический углерод марки N134, в зависимости от типа и дозировки УНМ**

Аналогичный характер изменения вязкости по Муни резиновых смесей при введении нанодобавок определен и для композиций, содержащих 50,0 мас. ч. технического углерода N134 (рисунок 5, б). Наиболее существенное уменьшение вязкости (на 5,3–9,3%) установлено при применении наноматериалов в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч. Однако в данном случае снижение вязкости по Муни смесей при введении углеродных наноматериалов в эластомерные композиции на основе неполярного полиизопренового каучука с усиливающим наполнителем может быть связано с улучшением диспергирования технического углерода в объеме эластомерной матрицы.

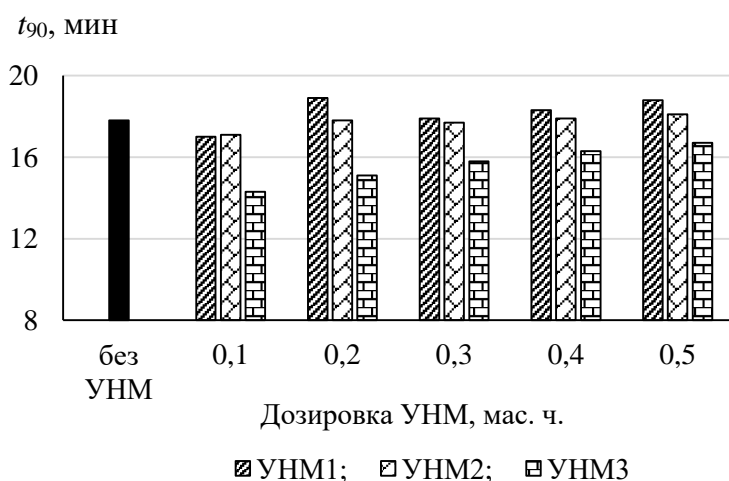
Следовательно, углеродные нанодобавки способствуют повышению смачивания поверхности наполнителя и взаимодействия между полимером и наполнителем, уменьшая степень контактов наполнитель – наполнитель, что коррелирует с данными по определению характеристик распределения технического углерода в каучуке.

*Кинетические параметры процесса вулканизации* эластомерных композиций на основе БНКС-18АН с наноструктурными углеродными материалами показали (рисунок 6), что в резиновых смесях с высокоактивным техническим углеродом N134 время достижения оптимальной степени вулканизации сокращается на 4,8–7,4% для смесей с УНМ2 при наполнении 25,0 мас. ч. и до 7,2% для смесей с наноматериалами при наполнении 50,0 мас. ч. технического углерода.



**Рисунок 6 – Зависимость времени достижения оптимальной степени вулканизации эластомерных композиций на основе БНКС-18АН с 25,0 мас. ч. технического углерода марки N134 от типа и дозировки УНМ**

достижения оптимальной степени вулканизации только при введении УНМ2 в дозировке 0,2 и 0,3 мас. ч. и УНМ3 в дозировке 0,1 мас. ч.



**Рисунок 7 – Зависимость времени достижения оптимальной степени вулканизации эластомерных композиций на основе НК с 25,0 мас. ч. технического углерода марки N134 от типа и дозировки УНМ**

В композициях с малоактивным техническим углеродом марки N772 время достижения оптимальной степени вулканизации увеличивается (на 2,0–9,3% для смесей с УНМ2 и УНМ3 при наполнении 25,0 мас. ч. технического углерода и на 3,5–7,8% для смесей с УНМ2 при 50,0 мас. ч. технического углерода).

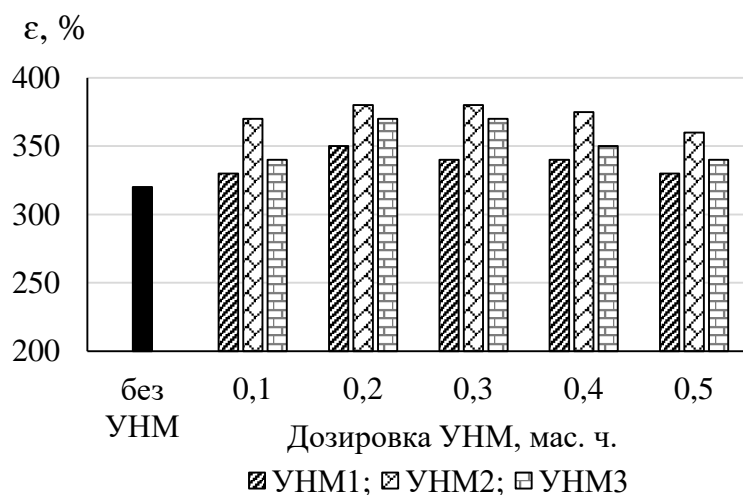
Использование углеродных наноматериалов в эластомерных композициях на основе НК с 25,0 мас. ч. технического углерода марки N772 приводит к сокращению на 2,5–5,5% времени

В случае композиций с техническим углеродом марки N134 в указанной дозировке введение всех исследуемых типов наноструктурных материалов в количестве 0,1 мас. ч. приводит к сокращению на 3,9–19,7% времени достижения оптимальной степени вулканизации резиновых смесей (рисунок 7), при этом наибольшие изменения показателя  $t_{90}$  установлены для композиций, содержащих УНМ3. В резиновых смесях на основе НК с 50,0 мас. ч. технического углерода, исследуемых марок, влияние наноструктурных материалов на кинетику вулканизации

нивелируется, что обусловлено количественным содержанием наполнителя в объеме неполярного высоконепредельного каучука.

Следовательно, изменение кинетических параметров вулканизации исследуемых резиновых смесей связано, по нашему мнению, со способностью основного наполнителя и наноматериала к адсорбции на своей поверхности ускорителей вулканизации и серы, ускорению процесса передачи тепловой энергии за счет высокой теплопроводности наноматериалов, что и приводит к уменьшению периода начала вулканизации, а также взаимодействию функциональных групп поверхности наноматериалов непосредственно с компонентами вулканизирующей системы, тем самым ускоряя или замедляя процесс образования поперечных связей между макромолекулами каучука.

*Упруго-прочностные свойства* исследуемых резин и их изменение после теплового старения определяли на основании показателей условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве. Установлено, что введение углеродных наноструктурных материалов в эластомерные композиции на основе полярного каучука БНКС-18АН с малоактивной маркой технического углерода N772 (рисунок 8) приводит к получению вулканизатов с более высокими (на 3,1–36,1%) эластическими показателями ( $\epsilon$ ) как до, так и после теплового старения, и различающимися по прочностным свойствам на 6,0–11,3% в зависимости от типа углеродного наноматериала.



**Рисунок 8 – Относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon$ ) резин на основе БНКС-18АН с 50,0 мас. ч. технического углерода марки N772 в зависимости от типа и дозировки УНМ**

$S_{\sigma} = -16,4\%$ , а для резин с указанными наноматериалами  $-13,1 \leq S_{\sigma} \leq -4,4$ ).

В случае эластомерных композиций с высокоактивным техническим углеродом марки N134 выявлено изменение прочности резин на 4,8–12,0% при практичес-

Определено, что использование в эластомерных композициях наноматериалов обеспечивает получение резин, характеризующихся меньшими изменениями прочностных свойств при тепловом старении. В композициях с малоактивным техническим углеродом марки N772 (50,0 мас. ч.), содержащих УНМ1 и УНМ3 в дозировках от 0,1 до 0,3 мас. ч., установлено наименьшее изменение прочностных свойств резин ( $S_{\sigma}$ , %) в условиях повышенных температур по сравнению с резиной без добавки (для резины без УНМ

ки равноценных значениях относительного удлинения при разрыве. Определено, что использование 0,1 и 0,2 мас. ч. наноматериалов позволяет повысить стойкость резин к тепловому старению, при этом наноматериал УНМ1 позволяет получать резины, обеспечивающие наилучшее сохранение прочности, а УНМ2 и УНМ3 обеспечивают сохранение эластических свойств резин при тепловом старении.

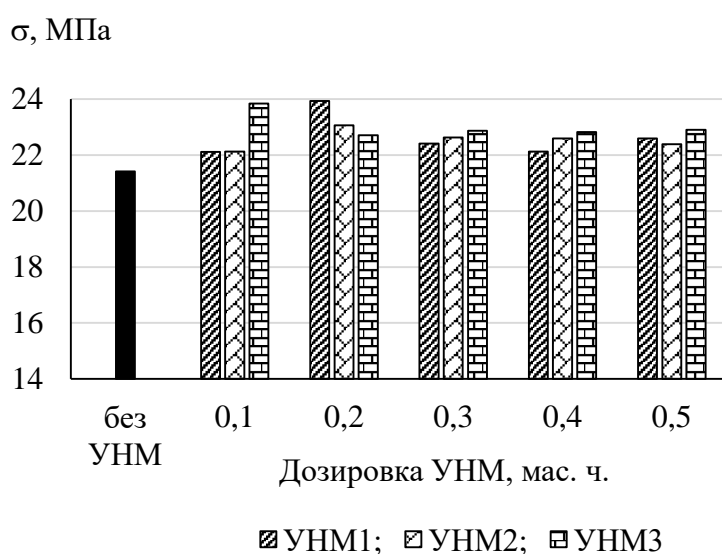
Результаты исследования структуры резин (таблица 3) свидетельствуют о влиянии углеродных наноматериалов на процессы термоокислительной деструкции, протекающие в вулканизате, и их участии в процессах структурирования при формировании пространственной сетки в условиях воздействия повышенной температуры, что может быть связано с адсорбцией вулканизирующих агентов на поверхности наполнителя при смешении и десорбцией их (полной или частичной) при вулканизации, что приводит к различию в степени сшивания и характере связей (неодинаковая степень сульфидности) в слоях, непосредственно прилегающих к наполнителю и каучуковой матрице.

Таблица 3 – Плотность сшивки ( $\nu$ ) до и после теплового старения резин на основе БНКС-18АН с углеродными наноструктурными материалами (УНМ) исследуемых типов

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	Плотность сшивки резин, $\nu \times 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>							
		Технический углерод N772				Технический углерод N134			
		25,0 мас. ч.		50,0 мас. ч.		25,0 мас. ч.		50,0 мас. ч.	
		до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
Без УНМ	–	1,38	1,46	2,17	2,67	1,56	2,08	2,85	5,44
УНМ1	0,1	1,38	1,45	2,07	2,74	1,49	2,23	2,93	5,40
	0,2	1,33	1,43	2,10	2,81	1,52	2,19	2,75	5,27
	0,3	1,33	1,42	2,11	2,80	1,52	2,22	2,73	5,23
	0,4	1,31	1,42	2,09	2,79	1,50	2,21	2,73	5,28
	0,5	1,30	1,40	2,09	2,77	1,50	2,22	2,72	5,29
УНМ2	0,1	1,34	1,42	2,04	2,76	1,49	2,22	2,76	5,47
	0,2	1,32	1,43	2,10	2,81	1,51	2,26	2,89	5,44
	0,3	1,30	1,44	2,06	2,78	1,50	2,27	2,86	5,46
	0,4	1,31	1,45	2,06	2,77	1,51	2,26	2,87	5,45
	0,5	1,30	1,43	2,04	2,77	1,51	2,31	2,85	5,43
УНМ3	0,1	1,41	1,49	2,15	2,75	1,48	2,15	2,70	5,38
	0,2	1,34	1,43	2,04	2,68	1,50	2,23	2,73	5,52
	0,3	1,36	1,45	2,08	2,72	1,52	2,27	2,78	5,48
	0,4	1,37	1,45	2,11	2,71	1,49	2,23	2,74	5,47
	0,5	1,37	1,46	2,05	2,69	1,50	2,25	2,73	5,49

В резинах на основе НК с малоактивным техническим углеродом марки N772 выявлено, что изменение упруго-прочностных свойств при введении углеродных наноматериалов существенно зависит от степени наполнения техническим углеродом эластомерной матрицы, поскольку при дозировке 25,0 мас. ч. наполнителя показатель условной прочности уменьшается на 4,5–15,4%, а показатель относительного удлинения – на 10,5–15,8%, в то время как при дозировке 50,0 мас. ч. техуглерода изменение прочности составляет всего 3,5–4,4%, но ухудшение эластических свойств для резин с наноматериалами равно 12,5–23,4%. Определено, что резины с УНМ1 и УНМ3 характеризуются повышенной стойкостью к тепловому старению, причем дозировка указанных наноматериалов не оказывает существенного влияния на процесс протекания термоокислительной деструкции в объеме резины.

В композициях на основе НК с высокоактивным техническим углеродом (рисунок 9) установлено, что введение наноматериалов позволяет повысить на 3,2–11,7% условную прочность при растяжении резин ( $\sigma$ , МПа), при этом изменение показателя относительного удлинения при разрыве резин зависит от дозировки основного наполнителя и природы углеродного наноматериала.



**Рисунок 9 – Условная прочность при растяжении ( $\sigma$ ) резин основе НК с 50,0 мас. ч. технического углерода марки N134 в зависимости от типа и дозировки УНМ**

Определено, что резины, содержащие функционализированную азотсодержащими группами углеродную добавку УНМ3, обладают повышенными показателями эластических свойств как до, так и после теплового старения по сравнению с резинами без нанодобавки и с наноматериалами УНМ1 и УНМ2 (изменение относительного удлинения при разрыве ( $S_{\varepsilon}$ , %) для резины без нанодобавки  $S_{\varepsilon} = -18,4\%$ , а для вулканизатов с УНМ3 составляет  $-4,5 \leq S_{\varepsilon} \leq -9,4$ ). Установлено, что УНМ1 и УНМ3 во

всех исследуемых дозировках способствуют сохранению прочностных свойств резин при воздействии повышенной температуры и кислорода воздуха.

Важно отметить, что различия упруго-прочностных свойств эластомерных композиций на основе НК при нормальной и повышенной температуре в случае применения углеродных наноструктурных материалов приводит к некоторому дополнительному усилению эластомера, что обусловлено различиями структуры

и природы поперечных связей (таблица 4), а также их способностью к распаду и перегруппировке при воздействии температурно-силовых полей.

Таблица 4 – Плотность сшивки резин ( $\nu$ ) до и после теплового старения на основе НК с углеродными наноструктурными материалами (УНМ) исследуемых типов

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	Плотность сшивки резин, $\nu \times 10^4$ , моль/см <sup>3</sup>							
		Технический углерод N772				Технический углерод N134			
		25,0 мас. ч.		50,0 мас. ч.		25,0 мас. ч.		50,0 мас. ч.	
		до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
Без УНМ	–	1,38	1,46	2,17	2,67	1,56	2,08	2,85	5,44
УНМ1	0,1	1,38	1,45	2,07	2,74	1,49	2,23	2,93	5,40
	0,2	1,33	1,43	2,10	2,81	1,52	2,19	2,75	5,27
	0,3	1,33	1,42	2,11	2,80	1,52	2,22	2,73	5,23
	0,4	1,31	1,42	2,09	2,79	1,50	2,21	2,73	5,28
	0,5	1,30	1,40	2,09	2,77	1,50	2,22	2,72	5,29
УНМ2	0,1	1,34	1,42	2,04	2,76	1,49	2,22	2,76	5,47
	0,2	1,32	1,43	2,10	2,81	1,51	2,26	2,89	5,44
	0,3	1,30	1,44	2,06	2,78	1,50	2,27	2,86	5,46
	0,4	1,31	1,45	2,06	2,77	1,51	2,26	2,87	5,45
	0,5	1,30	1,43	2,04	2,77	1,51	2,31	2,85	5,43
УНМ3	0,1	1,41	1,49	2,15	2,75	1,48	2,15	2,70	5,38
	0,2	1,34	1,43	2,04	2,68	1,50	2,23	2,73	5,52
	0,3	1,36	1,45	2,08	2,72	1,52	2,27	2,78	5,48
	0,4	1,37	1,45	2,11	2,71	1,49	2,23	2,74	5,47
	0,5	1,37	1,46	2,05	2,69	1,50	2,25	2,73	5,49

Следовательно, углеродные наноструктурные материалы оказывают влияние на формирование структуры вулканизационной сетки резины на основе НК.

Таким образом, доказана целесообразность применения наноматериалов в составе резиновых смесей на основе каучуков общего и специального назначения в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч. Использование наноматериалов в указанных дозировках способствует улучшению технологических свойств композиций за счет изменений межфазного взаимодействия наполнителя с каучуком и межагрегатного взаимодействия частиц технического углерода, приводящих к улучшению диспергирования наполнителя в объеме эластомерной матрицы и снижению вязкости по Муни резиновых смесей, позволяет сократить время достижения оптимальной степени вулканизации и повысить стойкость резин к тепловому старению.



**Четвертая глава** посвящена разработке технологии применения углеродных наноструктурных материалов в промышленных эластомерных композициях для производства формовых резинотехнических изделий. Основанием для этого являлись результаты исследования влияния углеродных наноструктурных материалов на технологические, технические и специфические эксплуатационные свойства эластомерных композиций на основе полярных каучуков специального назначения БНКС-18 и БНКС-28, а также неполярных каучуков общего назначения СКИ-3 и СКД. Резиновые смеси также различались составом вулканизирующей системы, типом применяемых наполнителей и ингредиентов.

Установлено, что использование наноматериалов в составе промышленных эластомерных композиций на основе полярных каучуков специального назначения БНКС-18 и комбинации БНКС-18 + БНКС-28 (таблица 5) приводит к уменьшению на 9,8–12,7% вязкости по Муни резиновых смесей за счет улучшения диспергирования наполнителя (комплексный динамический модуль уменьшается на 6,3–26,7%).

Определено, что изменение основных кинетических параметров процесса вулканизации смесей на основе полярных каучуков при введении наноматериалов, в основном, обусловлено составом вулканизирующей системы, так как в случае применения эффективной вулканизирующей системы (композиции на основе БНКС-18) время достижения оптимальной степени вулканизации увеличивается на 2,4–10,6%, а для композиции с полуэффективной вулканизирующей системой (на основе комбинации БНКС-18 + БНКС-28) оптимальное время вулканизации сокращается на 10,5–18,4%.

В эластомерных композициях на основе каучуков общего назначения СКИ-3 и СКИ-3 + СКД также выявлено уменьшение на 8,4–18,9% вязкости по Муни резиновых смесей, улучшение степени диспергирования наполнителя (комплексный динамический модуль уменьшается на 11,8–23,8%) и сокращение (на 3,2–10,2%) времени достижения оптимальной степени вулканизации, но только при использовании нефункционализированного наноматериала УНМ1. В то же время введение функционализированных наноматериалов УНМ2 и УНМ3 в эластомерные композиции оказывает неоднозначное влияние на комплекс технологических свойств резиновых смесей на основе неполярных каучуков, что обусловлено дозировкой и природой нанодобавки, а также характером ее взаимодействия с полимером и ингредиентами резиновой смеси.

Следовательно, улучшение диспергирования наполнителя в эластомерной матрице и уменьшение вязкости по Муни резиновых смесей позволит, помимо повышения качества выпускаемой продукции, уменьшить энергозатраты при профилировании заготовок из смесей. Сокращение времени процесса вулканизации в производственных условиях дает возможность повысить выпуск продукции и увеличить производительность вулканизационного оборудования.

Таблица 5 – Технологические свойства промышленных резиновых смесей с углеродными наноструктурными материалами (УНМ)

Тип каучука в эластомерной композиции	Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	$ML$ , усл. ед. Муни	$G'$ , кПа	$K_p$ , %	$t_{90}$ , мин	$Rh$ , дН·м/мин
БНКС-18	Без УНМ	–	57,3	267,0	58,1	8,5	10,7
	УНМ1	0,1	51,0	199,3	58,0	9,0	9,9
		0,2	53,9	211,1	57,9	9,1	10,1
	УНМ2	0,1	55,1	223,2	57,9	8,7	10,0
		0,2	55,7	242,0	58,4	9,0	9,8
	УНМ3	0,1	54,8	241,4	58,2	9,4	9,2
0,2		56,4	242,1	58,2	9,2	9,9	
БНКС-18 + БНКС-28	Без УНМ	–	90,7	1123,0	53,5	7,6	8,7
	УНМ1	0,1	79,2	823,3	55,8	6,8	9,5
		0,2	81,7	886,6	54,6	6,2	11,3
	УНМ2	0,1	81,1	913,9	55,1	6,5	10,3
		0,2	81,2	1052,9	54,9	6,3	9,9
	УНМ3	0,1	80,6	903,9	55,3	6,7	10,6
0,2		81,8	929,9	55,9	6,6	10,8	
СКИ-3	Без УНМ	–	47,1	87,0	42,7	15,7	10,1
	УНМ1	0,1	38,2	68,8	49,5	15,4	10,6
		0,2	39,7	66,3	50,9	16,1	9,2
	УНМ2	0,1	44,0	80,4	45,2	16,8	8,7
		0,2	39,8	67,1	48,7	16,1	9,2
	УНМ3	0,1	40,9	74,5	47,9	15,2	11,2
0,2		40,5	76,1	50,6	16,7	8,2	
СКИ-3 + СКД	Без УНМ	–	46,3	658,3	64,2	20,6	7,6
	УНМ1	0,1	42,4	593,2	65,4	18,5	8,0
		0,2	44,0	580,9	64,8	18,9	8,3
	УНМ2	0,1	45,5	635,7	64,0	18,8	7,9
		0,2	46,6	641,0	63,8	18,9	8,0
	УНМ3	0,1	46,4	642,8	64,8	19,0	7,7
0,2		49,0	678,0	62,8	19,4	7,8	

Примечание – 1)  $ML$  – вязкость по Муни, усл. ед. Муни;

2)  $K_p$  – коэффициент релаксации напряжений, %;

3)  $G'$  – комплексный динамический модуль, кПа;

4)  $t_{90}$  – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин;

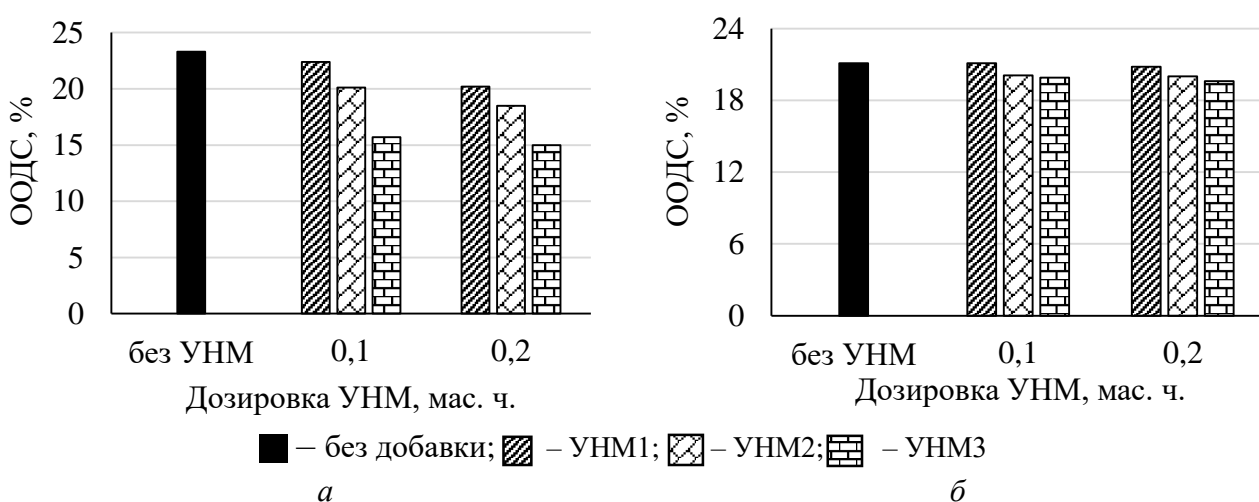
5)  $Rh$  – скорость вулканизации, дН·м/мин.

Подтверждено, что использование углеродных наноматериалов в композициях на основе полярных каучуков БНКС-18 и БНКС-18 + БНКС-28 приводит к увеличению прочностных (до 10,7%) и эластических (до 14,3%) свойств вулканизатов и повышению стойкости резин к тепловому старению по прочностным свойствам до 3,0% при использовании наноматериала УНМ2 (0,1 и 0,2 мас. ч.) в композициях на основе БНКС-18 и на 4,7–14,7% по эластическим свойствам в композициях на основе БНКС-18 + БНКС-28 при использовании УНМ1 и УНМ3.

В композициях на основе неполярных каучуков СКИ-3 и СКИ-3 + СКД введение углеродных наноматериалов приводит к увеличению на 10,3–12,1% условной прочности при растяжении резин, уменьшению эластических свойств на 8,7–10,9% и повышению стойкости резин к тепловому старению по прочностным свойствам 7,8–10,1% при использовании функционализированных УНМ2 и УНМ3 (0,1 и 0,2 мас. ч.), а по эластическим – на 5,8–11,1% при использовании нефункционализированного наноматериала УНМ1.

Установленный характер изменения упруго-прочностных свойств резин при использовании в их составе углеродных наноструктурных материалов обусловлен не только природой эластомера и нанодобавки, типом применяемого наполнителя, но и используемой вулканизирующей системой, обеспечивающей получение резин с поперечными связями определенной сульфидности.

Введение углеродных наноматериалов способствует повышению герметизирующей способности резин за счет снижения относительной остаточной деформации сжатия (ООДС) в 1,04–1,55 раза для композиций на основе БНКС-18 и в 1,06–1,08 раза для композиций на основе комбинации каучуков специального назначения БНКС-18 + БНКС-28 (рисунок 10).

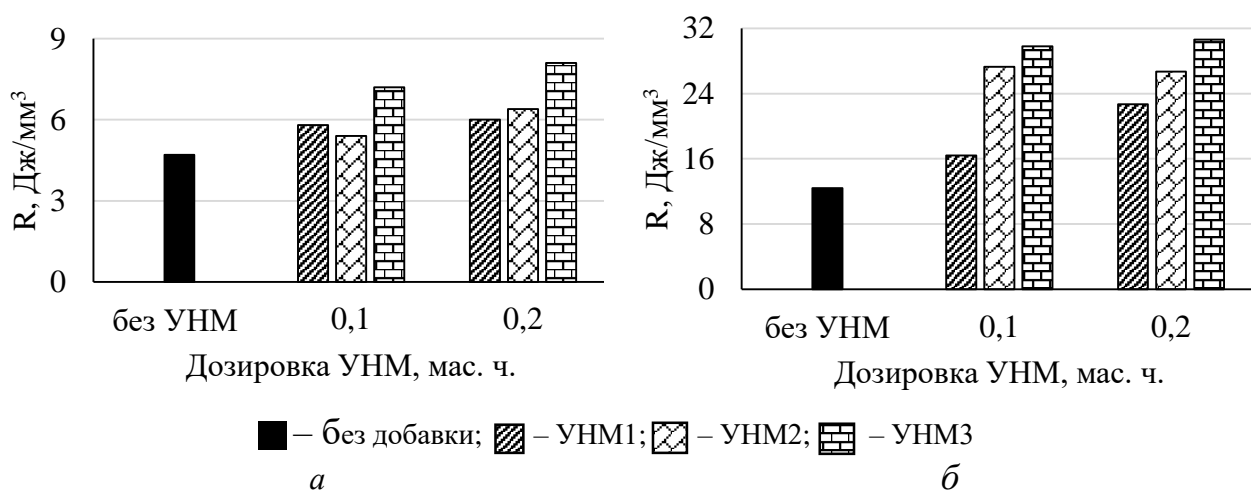


*а* – резины на основе БНКС-18; *б* – резины на основе БНКС-18 + БНКС-28

**Рисунок 10 – Относительная остаточная деформация сжатия резин на основе БНКС-18 и БНКС-18 + БНКС-28 в зависимости от типа и дозировки УНМ**

Изменение показателя относительной остаточной деформации сжатия резин при использовании в составе эластомерных композиций углеродных наноматериалов обусловлено их влиянием на природу и плотность образующихся при вулканизации поперечных связей между макромолекулами каучука, что, в свою очередь, воздействует на протекание процессов термического старения в объеме резинового образца при статическом нагружении.

Установлено, что сопротивление истиранию резин при скольжении ( $R$ , Дж/мм<sup>3</sup>) увеличивается при использовании углеродных наноматериалов в 2,40–2,47 раза для резин на основе БНКС-18 + БНКС-28 и в 1,53–1,72 раза для резин на основе БНКС-18 (рисунок 11).



**а** – резины на основе БНКС-18; **б** – резины на основе БНКС-18 + БНКС-28

**Рисунок 11 – Сопротивление истиранию при скольжении резин на основе БНКС-18 и БНКС-18 + БНКС-28 в зависимости от типа и дозировки УНМ**

Увеличение износостойкости образцов резин при введении углеродных наноматериалов, по нашему мнению, обусловлено участием данных компонентов в процессах релаксации и распределения нагрузок и температуры в объеме образца, что снижает локальные перенапряжения и перегревы, приводящие к разрыву связей.

Установлено, что применение функционализированных наноструктурных углеродных материалов повышает стойкость к агрессивным средам резин на основе БНКС-18 на 10,3–13,0% и резин на основе БНКС-18 + БНКС-28 на 11,6–21,2%. Повышение стойкости резин, содержащих углеродные функционализированные наноматериалы, к действию углеводородной среды обусловлено, по нашему мнению, увеличением взаимодействия функциональных групп поверхности нанодобавки с полярными группами каучука, приводящее к образованию дополнительных связей физического взаимодействия по полярным группам каучука и активным центрам углеродной добавки по типу тиксотропных структур. Наличие в объеме эластомера дополнительных связей физической природы может препятствовать проникновению молекул среды в объем эластомерных

композиций. Помимо этого, на стойкость резин к воздействию жидких агрессивных сред оказывает влияние тип поперечной связи в вулканизате.

Определено, что применение углеродных наноструктурных материалов в резинах на основе СКИ-3 приводит к уменьшению на 6,5–32,1% показателя сопротивления истиранию при скольжении и незначительно (на 2,9–3,5%) увеличивает сопротивление резин разрастанию трещин при многократном изгибе, но только при введении УНМ1 и УНМ3.

В резинах на основе СКИ-3 + СКД наилучший комплекс свойств выявлен при использовании наноматериала УНМ3, функционализированного азотсодержащими группами, так как применение данного типа нанодобавки приводит к увеличению показателей сопротивления истиранию на 6,6–10,1% и сопротивления разрастанию трещин на 11,0–12,6%.

Повышение динамической выносливости резин при использовании нанодобавок УНМ1 и УНМ3 может быть связано как с уменьшением дефектности вулканизатов за счет улучшения диспергирования наполнителя в объеме каучука, так и с получением структуры вулканизационной сетки, способной в условиях циклических деформаций к относительно быстрой перестройке и перераспределению внутренних напряжений.

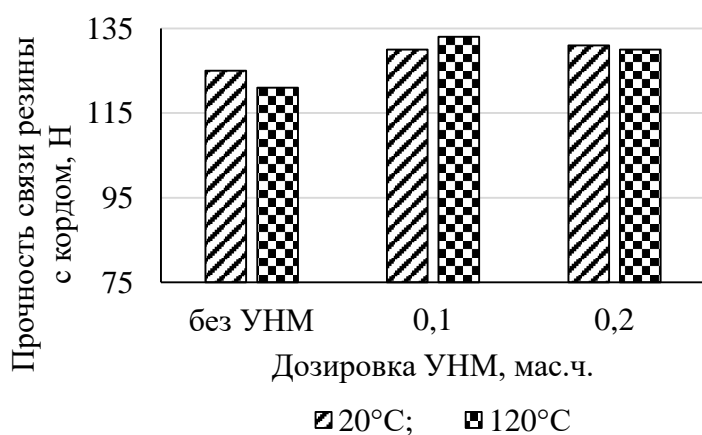
С целью максимально возможной степени диспергирования агломератов наноструктур исследовали влияние предварительной ультразвуковой обработки углеродных наноструктурных материалов на технологические и технические свойства эластомерных композиций на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28 (таблица 6).

Таблица 6 – Свойства эластомерных композиций на основе БНКС-28 с углеродными наноструктурными материалами, обработанными ультразвуком\*\* и без обработки\*

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	Вязкость по Муни, усл.ед. Муни	Оптимальное время вулканизации, мин	Условное напряжение при 100%-ом удлинении, МПа	Сопротивление истиранию, Дж/мм <sup>3</sup>	Относительная остаточная деформация сжатия, %
Без УНМ	–	111,0	9,1	5,9	32,0	14,1
УНМ1	0,2*	109,4	8,8	8,0	33,2	11,6
	0,2**	106,5	9,6	9,4	48,7	11,9
УНМ2	0,2*	108,3	8,7	8,1	34,8	11,1
	0,2**	106,9	8,9	9,2	46,7	11,4
УНМ3	0,2*	107,9	8,6	8,0	35,0	12,0
	0,2**	104,6	8,8	9,5	47,0	10,9

Показано, что предварительная обработка ультразвуком наноматериалов при введении в эластомерные композиции на основе БНКС-28 обеспечивает, по сравнению со смесью без добавки, более существенные улучшения технологических свойств резиновых смесей, поскольку уменьшение вязкости по Муни резиновых смесей при введении наноматериалов без обработки составляет до 2,8%, а в случае использования ультразвука – до 5,8%. Резины с наноматериалами, обработанные ультразвуком, имеют более высокие (в 1,56–1,59 раз) показатели условного напряжения при удлинении (для резин без обработки в 1,37 раза) по сравнению с резинами без УНМ, а также обладают повышенным сопротивлением истиранию на 45,9–52,2%, для резин без обработки на 3,8–9,4%. Однако предварительная ультразвуковая обработка углеродных наноматериалов не оказывает существенного влияния на показатель относительной остаточной деформации при сжатии, так как значение ООДС для резин с наноматериалами без обработки находится в пределах 12,0–11,1%, а для резин с нанодобавками, обработанными ультразвуком, ООДС составляет 11,9–10,9 % (для резины без УНМ –14,1%).

Следует отметить, что время достижения оптимальной степени вулканизации смесей, содержащих обработанные ультразвуком наноматериалы, сокращается в меньшей степени (на 2,2–3,3%) по сравнению со смесями с наноматериалами без обработки (на 3,3–5,5%). Ультразвуковая обработка углеродных наноматериалов может приводить к образованию на их поверхности дефектных областей с некомпенсированными связями, что, ускоряет, по нашему мнению, процессы адсорбции и, тем самым, обуславливает характер влияния нанодобавок на процесс образования поперечных сшивок между макромолекулами каучука.



**Рисунок 12 – Прочность связи в системе полиэфирный корд – резина при использовании углеродного наноматериала**

в зависимости от марки корда и условий испытания.

Таким образом, доказано, что применение углеродных наноматериалов в составе эластомерных композиций позволяет целенаправленно регулировать

Определено, что применение углеродного наноматериала в составе эластомерных композиций, предназначенных для обкладки текстильного корда, позволяет повысить монолитность резинокордной системы на 7,4–9,9% (рисунок 12). В случае же введения наноматериала в пропиточный состав для обработки текстильных кордов прочность связи резины с кордом увеличивается на 3,2–33,3%

комплекс эксплуатационных свойств резин, что в зависимости от условий эксплуатации изделия способствует повышению его работоспособности и долговечности. На основании полученных данных разработана научно обоснованная энергосберегающая технология применения углеродных наноструктурных материалов в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч. совместно с техническим углеродом в составе промышленных эластомерных композиций для производства формовых резинотехнических изделий, обеспечивающая снижение энергозатрат за счет уменьшения вязкости по Муни и сокращение времени вулканизации резиновых смесей и позволяющая получать изделия с повышенным сроком эксплуатации за счет улучшения диспергирования наполнителя в объеме эластомерной матрицы и отличительных особенностей пространственных структур резин, формируемых в процессе вулканизации.

**В пятой главе** приведены результаты опытно-промышленной апробации и внедрения разработанной энергосберегающей технологии применения углеродных наноструктурных материалов в рецептурах эластомерных композиций для формовых резинотехнических изделий.

*Формовые резинотехнические изделия* и резины, изготовленные в производственных условиях на основе эластомерных композиций с углеродными наноструктурными материалами по разработанной энергосберегающей технологии, характеризуются следующими положительными свойствами:

- ООО «Совтех» (г. Воронеж, РФ): меньшим временем вулканизации на 8–12%, повышенной прочностью на 11–15%, улучшенной стойкостью к воздействию как агрессивной среды на 3–6%, так и повышенной температуры на 5–10%;

- ООО «РПИ КурскПром» (г. Курск, РФ): меньшей вязкостью по Муни резиновых смесей на 3,8–7,3% и меньшим временем вулканизации в 1,19–1,21 раза, повышенной стойкостью к тепловому старению и воздействию агрессивной среды в 1,36–1,50 раза, а также улучшенной герметизирующей способностью на 18–22% и износостойкостью в 1,38–1,41 раза;

- ОАО «Резинотехника» (г. Борисов, РБ): повышенной стойкостью к тепловому старению (изменение относительного удлинения после теплового старения для резины без наноматериала –13%, а для резин с наноматериалом до –6%) и повышенной износостойкостью в 1,31–1,42 раза;

- ОАО «БПА Белстройиндустрия» (г. Минск, РБ): меньшим временем достижения оптимальной степени вулканизации, повышенными стойкостью к тепловому старению (на 15 %) и маслостойкостью (на 13%);

- ЗАО «Амкодор-Эластомер» (г. Фаниполь, РБ): меньшей вязкостью по Муни (на 9,4%), повышенной стойкостью к тепловому старению, меньшим изменением объема при воздействии среды.

*Резинокордные системы*, полученные при опытно-промышленной апробации углеродных наноматериалов в пропиточных составах, показали целесообразность

использования наноматериала для повышения связи резины с текстильным армирующим материалом:

– ОАО «Белшина» (г. Бобруйск, РБ): прочность резинокордной системы при повышенной температуре (120°C) увеличилась в 1,3–1,5 раза;

– ОАО «Гродно Азот» филиал «Завод Химволокно» (г. Гродно, РБ): прочность резинокордных систем выше на 11,3–16,0% в условиях паровоздушного старения.

*Экономическая целесообразность* внедрения углеродных наноматериалов в производство формовых резинотехнических изделий подтверждена расчетом годового экономического эффекта на ООО «ЛАЙТИМЕТ» (г. Дзержинск, РБ), который составляет 20 258 бел. руб. (в ценах на 2019 г.), что соответствует 9 780 дол. США.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты диссертации

1. Установленные взаимосвязи между дозировкой нефункционализированного и функционализированных углеродных наноструктурных материалов и природой эластомерной матрицы со степенью наполнения 25,0 и 50,0 мас. ч. техническим углеродом позволяют увеличить содержание связанного каучука до 7,4% за счет повышения уровня межфазного взаимодействия эластомера с наполнителем. Определено, что в композициях с активным техническим углеродом марки N134 (содержание 25,0 мас. ч.) использование функционализированных кислород- и азотсодержащими группами углеродных наноматериалов УНМ2 и УНМ3 в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч. приводит к увеличению межфазного взаимодействия каучука и наполнителя в смесях на основе полярного БНКС-18 на 6,5–7,4%, а в смесях на основе неполярного НК – до 3,2%. Это обусловлено увеличением смачиваемости поверхности высокодисперсного наполнителя каучуком. В композициях с 50,0 мас. ч. активного наполнителя влияние наноматериалов на взаимодействия на границе раздела фаз нивелируется ввиду более развитой сетки наполнителя, обусловленной его содержанием [19, 78].

2. Разработанная научно обоснованная концепция целенаправленного модифицирования углеродными наноструктурными материалами межагрегатных взаимодействий технического углерода в объеме эластомерной матрицы обеспечивает уменьшение комплексного динамического модуля до 22,7% за счет улучшения диспергирования наполнителя. Впервые показано, что применение углеродных наноструктурных материалов в эластомерных композициях на основе неполярного каучука НК и полярного каучука БНКС-18 в зависимости от дисперсности и содержания технического углерода обеспечивает регулирование уровня межагрегатных взаимодействий частиц наполнителя в объеме эластомерной матрицы, что позволяет уменьшить комплексный динамический модуль на 5,2–22,7% за счет улучшения распределения наполнителя [17, 19, 20, 77].



3. Впервые установленные закономерности изменения реологических свойств наполненных малоактивным или высокоактивным техническим углеродом резиновых смесей на основе полярного или неполярного каучука от типа и дозировки углеродных наноструктурных материалов обеспечивают уменьшение начальной вязкости резиновых смесей на 3,2–26,5% и их вязкости по Муни на 3,6–12,6%. Это обусловлено улучшением диспергирования наполнителя в объеме эластомерной матрицы, облегчением ориентации полимерных цепей, агломератов и агрегатов технического углерода в направлении деформации и влиянием наноматериалов на формирование типа взаимодействий в узлах сетчатой структуры наполнителя. В композициях на основе БНКС-18 с 25,0 мас. ч. высокоактивного технического углерода N134 применение функционализированных углеродных наноматериалов УНМ2 и УНМ3 приводит к повышению вязкости по Муни резиновых смесей до 7,1%, что связано с увеличением количества связанного каучука, уменьшением подвижности молекулярных цепей и затруднением течения материала в направлении деформации [1, 3, 5, 8, 12–14, 17, 19, 21, 23, 27, 29, 31, 41, 44–46, 50, 52, 53, 56, 63, 68, 70, 76].

4. Особенности кинетики процесса вулканизации эластомерных композиций на основе полярного или неполярного каучука при совместном применении в их составе углеродных наноструктурных материалов и технического углерода уменьшают продолжительность формирования вулканизационной структуры резины до 19,7%, что обусловлено возможным взаимодействием функциональных групп поверхности наноматериалов с компонентами вулканизирующей системы, а также способностью наполнителя и наноматериала к адсорбции или десорбции на своей поверхности ускорителей вулканизации и серы. Определено, что использование углеродных наноматериалов в составе резиновых смесей сокращает время достижения оптимальной степени вулканизации в композициях на основе БНКС-18 на 4,8–7,4%, а в композициях на основе НК – на 2,5–19,7% [1, 4, 5, 8, 12, 14, 16, 21, 23, 29–31, 34, 36, 39–41, 44–46, 48, 51–53, 56, 62–64, 67, 68, 73, 76, 79].

5. Научно обоснован характер изменения упруго-прочностных свойств резин на основе каучука общего или специального назначения, наполненных малоактивным или высокоактивным техническим углеродом, от типа и дозировки углеродных наноструктурных материалов, обеспечивающий получение вулканизатов с повышенными эластическими (до 36,1%) и прочностными (до 11,7%) показателями упруго-прочностных свойств и повышенной (на 3,2–28,6%) стойкостью к тепловому старению при дозировке наноматериала 0,1 и 0,2 мас. ч., что обусловлено как влиянием нанодобавок на формирование природы и плотности поперечных связей в процессе вулканизации, так и их возможным участием в процессах термоокислительной деструкции, протекающих в резине при повышенной температуре [1, 3, 5, 7, 8, 12, 27, 31, 40, 42, 43, 50, 52–54, 56, 65, 66, 75].

6. Обоснована целесообразность применения углеродных наноструктурных материалов для создания промышленных рецептур резиновых смесей на

основе каучуков общего или специального назначения, обеспечивающая снижение энергозатрат при производстве формовых резинотехнических изделий за счет уменьшения вязкости по Муни резиновых смесей на 8,4–18,9% и сокращения времени достижения оптимальной степени вулканизации на 3,2–18,4%, а также получение изделий с улучшенными эксплуатационными характеристиками за счет повышения стойкости к тепловому старению на 4,7–14,7%, к агрессивным средам на 10,3–21,2%, герметизирующей способности в 1,06–1,55 раза и сопротивления истиранию при скольжении в 1,53–2,47 раза [1, 2, 7–11, 15, 22, 25, 26, 28, 31–33, 35, 37, 38, 47, 49, 53, 56, 60, 61, 63, 69, 71, 72, 74, 77, 80, 82].

7. Установленные взаимосвязи между дозировкой углеродного наноматериала и адгезионной прочностью в резинокордных системах позволяют повысить прочность связи резины с кордом на 3,2–33,3% [6, 18, 24, 55, 57–59, 81].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Практическое использование результатов исследования на предприятиях резиновой промышленности, осуществляющих производство формовых резинотехнических изделий, основано на обеспечении выпуска продукции с улучшенными эксплуатационными свойствами и повышении ее конкурентоспособности и экспортоориентированности. Разработанная энергосберегающая технология может использоваться на любом предприятии, осуществляющем изготовление эластомерных композиций и производство резинотехнических изделий, так как имеющееся оборудование позволяет провести процесс формования заготовок и их вулканизацию с учетом корректировки времени получения изделия [80–82].

Достигнутый энергосберегающий эффект заключается в уменьшении вязкости по Муни резиновых смесей при сохранении основных показателей физико-механических свойств резин и сокращении времени вулканизации при производстве резинотехнических изделий.

Суммарный расчетный годовой экономический эффект применения наноматериалов в целом составляет 129 070 дол. США и состоит из 8 086 500 рос. руб. (в ценах на 2016 г.), что соответствует 119 290 дол. США и 20 258 бел. руб. (в ценах на 2019 г.), что соответствует 9 780 дол. США.

**СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ****Монография**

1. Шашок, Ж. С. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук. – Минск : БГТУ. – 2014. – 232 с.

**Статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в Перечень ВАК НАН Беларуси, и иностранных научных изданиях**

2. Шашок, Ж. С. Влияние углеродных наноматериалов на технические свойства резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков / Ж. С. Шашок, Н. П. Побединская, Н. Р. Прокопчук // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2007. – Вып. XV. – С. 70–72.

3. Влияние алмазосодержащей шихты на свойства ненаполненных эластомерных композиций / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, К. В. Вишневский, А. П. Корженевский, Д. Н. Гаманович // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 64–66.

4. Кинетика вулканизации эластомерных композиций с углеродным наноматериалом / Ж. С. Шашок, Н. П. Побединская, Н. Р. Прокопчук, С. Л. Митренкова // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2008. – Вып. XVI. – С. 67–70.

5. Исследование влияния модифицированного углеродного наноматериала на свойства эластомерных композиций / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, Н. П. Побединская, А. В. Крауклис // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 140–142.

6. Влияние технологических добавок на технические и адгезионные свойства системы «шинная резина – полиэфирный корд» / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, А. В. Касперович, Н. П. Побединская, К. В. Вишневский // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 137–139.

7. Влияние структуры углеродного наноматериала на технические свойства резин / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мозгалева, А. В. Крауклис // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 177–181.

8. Вишневский, К. В. Эластомерные композиции с улучшенными характеристиками / К. В. Вишневский, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2012. – Т. 17, № 2. – С. 55–58.

9. Долговечность эластомерных композиций, содержащих углеродные наноматериалы / К. В. Вишнеvский, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, А. В. Крауклис, С. А. Жданок // Доклады НАН Б. – 2012. – № 4. – С. 111–114.

10. Вишнеvский, К. В. Использование высокодисперсных углеродных добавок в эластомерных композициях на основе каучуков различного назначения / К. В. Вишнеvский, Ж. С. Шашок // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ и биотехнология. – 2012. – № 4. – С. 56–60.

11. Improvement of the service properties of elastomer compositions by introduction of carbon nanomaterials / K. V. Vishnevskii, Zh. S. Shashok, N. R. Prokopchuk, A. V. Krauklis, S. A. Zhdanok // J. of Engineering Physics and Thermophysics. – 2012. – Vol. 85, № 5. – P. 1086–1091.

12. Вишнеvский, К. В. Эластомерные композиции с углеродными наноматериалами / К. В. Вишнеvский, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 18–22.

13. Релаксационные свойства эластомерных композиций, содержащих высокодисперсные углеродные добавки / Ж. С. Шашок, К. В. Вишнеvский, В. Ф. Шкодиц, А. М. Кочнев // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 3. – С. 201–204.

14. Vishnevskii, K. V. Some properties of elastomeric compositions with high-dispersed carbon additives / K. V. Vishnevskii, Zh. S. Shashok, N. R. Prokopchuk // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10, № 3 – P. 305–310.

15. Properties of elastomeric composites with functionalized carbon nanomaterial / Zh. S. Shashok, N. R. Prokopchuk, K. V. Vishnevskii, A. V. Krauklis, K. O. Borisevich, I. O. Borisevich, S. A. Zhdanok // J. of Engineering Physics and Thermophysics. – 2017. – Vol. 90, № 2. – P. 336–343.

16. Properties of elastomeric composites with sonicated superfine carbon additives / Zh. S. Shashok, N. R. Prokopchuk, K. V. Vishnevskii, I. V. Voitov, M. Opielak, P. Zukowski // Polimery. – 2017. – № 10. – P. 728–733.

17. Rheological properties of rubber compounds with finely divided carbon additive / Zh. S. Shashok, N. R. Prokopchuk, K. V. Vishnevskii, A. V. Krauklis, K. O. Borisevich, I. O. Borisevich // J. of Engineering Physics and Thermophysics. – 2018. – Vol. 91, № 1. – P. 146–151.

18. Исследование влияния наноструктурированных углеродных материалов на свойства резинокордных систем / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, Е. П. Усс, А. И. Свинцицкий, О. С. Николаева, А. В. Хадатович, А. В. Крауклис, В. А. Жданок // Труды БГТУ. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2019. – № 2. – С. 35–40.

19. Elastomeric compounds with fine-grained carbonic additives / Zh. S. Shashok, N. R. Prokopchuk, E. P. Uss, S. A. Zhdanok // J. of Engineering Physics and Thermophysics. – 2020. – Vol. 93, № 1. – P. 83–90.

20. Модификация свойств эластомерных композиций углеродными наноматериалами / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, Е. П. Усс, С. А. Жданок, А. В. Крауклис // Труды БГТУ. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2020. – № 1. – С. 198–203.

### **Статьи в других научных журналах и сборниках конференций**

21. Влияние наноматериалов на технологические и эксплуатационные свойства эластомерных композиций / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, Н. П. Побединская, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, А. П. Солнцев // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2005. – Вып. XIII. – С. 31–33.

22. Углеродные наноматериалы в эластомерных композициях на основе каучуков специального назначения / Ж. С. Шашок, Н. П. Побединская, Н. Р. Прокопчук, Н. А. Горбанева // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2006. – Вып. XIV. – С. 50–52.

23. Влияние углеродных наноматериалов на свойства шинных резиновых смесей / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, Н. П. Побединская, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, А. П. Солнцев // Проблемы шин и резинкордных композитов : материалы 16-го симпозиума, Москва, 17–20 октября 2005 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2005. – Т. 2. – С. 218–221.

24. Исследование адгезионных свойств полиэфирного корда с резиной / Ж. С. Шашок, Н. П. Побединская, Н. Р. Прокопчук, А. В. Касперович, В. В. Мозгалев, К. В. Вишнеvский // Вопросы практической технологии изготовления шин. – 2009. – № 3. – С. 35–42.

25. Vishnevskii, K. V. Investigation in behaviour of elastomeric composition with high-disperse carbon additives at various steps of the process / K. V. Vishnevskii, Zh. S. Shashok, N. R. Prokopchuk // Polymers Research J. – 2015. – Vol. 9, № 3. – P. 79–85.

26. Properties of elastomeric compositions with highly dispersed carbon additives / Zh. S. Shashok, N. R. Prokopchuk, K. V. Vishnevskii, A. V. Kasperovich // Nanomaterials: applications and properties : Proceedings of the International Conference, Lviv, Ukraine, September 16–23, 2015 / Ministry of Education and Science of Ukraine. – Lviv, 2015. – Vol. 4, № 2. – P. 02NNSA17-1–02NNSA17-3.

27. Some feature of properties of elastomeric composition, containing superfine carbon additives / Zh. S. Shashok, N. R. Prokopchuk, K. V. Vishnevskii, A. V. Kasperovich // Nanomaterials: applications and properties : Proceedings of the International Conference, Lviv, Ukraine, September 14–19, 2016. / Ministry of Education and Science of Ukraine. – Lviv, 2016. – Vol. 5, № 1. – P. 01FNC04-1–01FNC04-2.

28. Shashok, Zh. S. Technical properties of elastomer compositions with functionalized carbon nanomaterial / Zh. S. Shashok, N. R. Prokopchuk, K. V. Vishnevskii // Na-

nomaterials: applications and properties : Proceedings of the International Conference, Zatoka, Ukraine, September 10–15, 2017 / Ministry of Education and Science of Ukraine. – Zatoka, 2017. – Part 3. – P. 03NNSA17-1–03NNSA17-4.

### Материалы конференций

29. Шашок, Ж. С. Влияние углеродных наноматериалов на свойства эластомерных композиций / Ж. С. Шашок, Н. П. Побединская, Н. Р. Прокопчук // Резиновая промышленность: продукция, материалы, технология, инвестиции : материалы XI науч.-практ. конф. (с междун. участие), Москва, 23–25 мая 2005 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2005. – С. 94.

30. Применение углеродных наноматериалов в рецептурах резин / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, Н. П. Побединская, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, А. П. Солнцев // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологические безопасные технологии: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 16–18 ноября 2005 г. / Бел. гос. технол. ун-т. – Минск, 2005. – Ч. 2. – С. 38–40.

31. Свойства эластомерных композиций, содержащих углеродный наноматериал / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, Н. П. Побединская, А. В. Касперович, С. Л. Митренкова // Полимерные композиционные материалы и покрытия: материалы III междунар. науч.-техн. конф., Ярославль, 20–22 мая 2008 г. / Ярославский гос. техн. ун-т. – Ярославль, 2008. – С. 178–179.

32. Применение углеродного наноматериала в рецептурах эластомерных композиций / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мозгалев, К. В. Вишневский // Проблемы и инновационные решения в химической технологии (ПИРХТ–2010) : материалы междунар. науч.-практ. конф., Воронеж, 30 июня–2 июля 2010 г. / Воронеж. гос. технол. акад. – Воронеж, 2010. – С. 104–106.

33. Полоник, В. Д. Усталостная выносливость наполненных эластомерных композиций, содержащих нанодобавку / В. Д. Полоник, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук // Проблемы и инновационные решения в химической технологии (ПИРХТ–2010) : материалы междунар. науч.-практ. конф., Воронеж, 30 июня–2 июля 2010 г. / Воронеж. гос. технол. акад. – Воронеж, 2010. – С. 111–112.

34. Структура вулканизатов с высокодисперсными углеродными добавками / К. В. Вишневский, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, Т. И. Игуменова // Материалы LI отчетной науч. конф. преподавателей и сотр. за 2012 год / Воронеж. гос. технол. акад. ; редкол.: Е. Д. Чертова. – Воронеж, 2010. – Ч. 1. – С. 109.

35. Шашок, Ж. С. Усталостная выносливость резин, содержащих углеродный наноматериал / Ж. С. Шашок, К. В. Вишневский // Проблемы и инновационные решения в химической технологии (ПИРХТ–2013) : материалы науч.-

практ. конф., Воронеж, 1–3 октября 2013 г. / Министерство образования и науки РФ ; редкол.: С. Ю. Панов [и др.]. – Воронеж, 2013. – С. 113.

36. Vishnevskii, K. V. Properties of elastomer composites with carbon nanomaterials / K. V. Vishnevskii, Zh. S. Shashok // Polymer science at nanoscale : Proceedings of European workshop, Iasi, Romania, October 22–23, 2013. – Iasi, 2013. – P. 57–58.

37. Маслобензостойкие резины, содержащие углеродные наноматериалы / К. В. Вишневский, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, Ю. П. Гуров // Нефть и газ Западной Сибири : материалы междунар. науч.-практ. конф., Тюмень, 17–18 октября 2013. / Отв. ред. О.А. Новоселов. – Тюмень, 2013. – С. 179–181.

38. Шашок, Ж. С. Эластомерные композиции с углеродными нанодобавками / Ж. С. Шашок, К. В. Вишневский // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды : материалы III всеросс. конф. с междунар. участием, Новочебоксарск, 21–22 ноября 2013 г. – Новочебоксарск, 2013. – С. 263.

39. Углеродные наноматериалы каталитического синтеза в эластомерных композициях / Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок, К. В. Вишневский, О. С. Рабинович, А. С. Москалев // Материалы LII отчетной науч. конф. преподавателей и сотр. за 2013 год / Воронеж. гос. технол. акад. ; редкол.: Е. Д. Чертова. – Ч. 1. – Воронеж, 2014. – С. 244.

40. Research of properties of elastomeric compositions with high-disperse carbon additives / Zh. S. Shashok, K. V. Vishnevskii, A. O. Duros, A. V. Leshkevich // Rubber '2014: Traditions and Innovations : brief outlines of reports of the 4rd Russian Rubber Conference, Moscow, April 23–24, 2014. – Moscow, 2014. – P. 106.

41. Шашок, Ж. С. Особенности свойств композиций на основе полярных каучуков с углеродными наноматериалами / Ж. С. Шашок, К. В. Вишневский, А. В. Лешкевич // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии : материалы междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 24–25 апреля 2014 г. / Министерство образования Респ. Беларусь, Министерство образования и науки Рос. Федерации, Могилев. обл. исполн. ком., Нац. акад. наук Респ. Беларусь, Белорус.-Рос. ун-т ; редкол.: И. С. Сазонов (гл. ред.) [и др.]. – Могилев, 2014. – С. 171.

42. Шашок, Ж. С. Полимерные диеновые композиции с углеродным наноматериалом / Ж. С. Шашок, К. В. Вишневский, А. О. Дурас // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии : материалы междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 24–25 апреля 2014 г. / Министерство образования Респ. Беларусь, Министерство образования и науки Рос. Федерации, Могилев. обл. исполн. ком., Нац. акад. наук Респ. Беларусь, Белорус.-Рос. ун-т ; редкол.: И. С. Сазонов (гл. ред.) [и др.]. – Могилев, 2014. – С. 170.

43. Шашок, Ж. С. Наноструктурные углеродные добавки в эластомерных композициях / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, Е. П. Усс // Проблемы и иннова-

ционные решения в химической технологии (ПИРХТ–2019) : материалы всероссийской конференции с международным участием, Воронеж, 7–8 октября 2019 г. / Воронеж. гос. ун-т инж. техн. – Воронеж, 2019. – С. 55–56.

### Тезисы конференций

44. Углеродные наноматериалы в эластомерных композициях / Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок, Н. П. Побединская, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, А. П. Солнцев // Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб–2005) : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 18–21 июля 2005 г. / ИММС НАН Беларуси ; редкол.: В. Н. Адери́ха [и др.]. – Гомель, 2005. – С. 259–260.

45. Применение углеродных наноматериалов в эластомерных композициях / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, Н. П. Побединская, Н. А. Горбанева, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, А. П. Солнцев // Инновационные технологии в производстве СК, шин и РТИ : Материалы, оборудование, изделия и переработка и восстановление изношенных шин: экологическая безопасность и ресурсосбережение : тез. докл. науч.-практ. конф. Москва, 14–15 марта 2006 г. – Москва, 2006. – С. 85.

46. Применение углеродных наноматериалов в эластомерных композициях на основе каучука БНКС / Ж. С. Шашок, Н. П. Побединская, Н. Р. Прокопчук, А. В. Касперович, Н. А. Горбанева // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии : тез. докл. XII междунар. науч.-практ. конф., Москва, 22–26 мая 2006 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2006. – С. 68–69.

47. Шашок, Ж. С. Применение углеродных наноматериалов в рецептурах формовых РТИ / Ж. С. Шашок, Н. П. Побединская, Н. Р. Прокопчук // Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия : тез. докл. 6-й Украинской междунар. науч.-техн. конф., Днепропетровск, 25–29 сентября 2006 г. / Украинский гос. хим.-технол. ун-т ; редкол.: Ю. Р. Эбич (отв. ред.) [и др.]. – Днепропетровск, 2006. – С. 68–69.

48. Влияние углеродных наноматериалов на кинетику вулканизации резиновых смесей / Ж. С. Шашок, Н. П. Побединская, Н. Р. Прокопчук, А. В. Касперович, О. С. Тозик, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, А. П. Солнцев // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии : тез. докл. XIII междунар. науч.-практ. конф., Москва, 21–25 мая 2007 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2007. – С. 108–109.

49. Изучение влияния способа введения углеродных наноматериалов на свойства резин / Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок, Н. П. Побединская, О. С. Тозик // Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб–2007) : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 16–19 июля 2007 г. / ИММС НАН Беларуси ; редкол.: В. Н. Адери́ха [и др.]. – Гомель, 2007. – С. 182.



50. Some peculiar properties of elastomeric compositions containing carbon nanomaterial / Zh. S. Shashok, N. R. Prokopchuk, A. V. Kasperovich, A. V. Krauklis // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials (ICHMS-2007) : abstracts of X International Conference, Sudak, September 22–28, 2007. – Sudak, 2007. – P. 802–803.

51. Изменение свойств эластомерных композиций при введении углеродного наноматериала / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, А. В. Касперович, Н. П. Побединская, С. Л. Митренкова, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, А. П. Солнцев // Шины, РТИ, каучуки – состояние и прогноз развития: Рынок и производство. Сырье и материалы. Инновационные технологии и оборудование. Новая продукция : тез. докл. науч.-практ. конф., Москва, 4–7 марта 2008 г. – Москва, 2008. – С. 22.

52. Изменение свойств эластомерных композиций при введении высокодисперсного вещества / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, К. В. Вишневский, А. П. Корженевский, Д. Н. Гаманович // Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь-Россия-Украина (Нано–2008) : тез. докл. междунар. науч. конф., Минск, 22–25 апреля 2008 г. / Ин-т физики твердого тела и полупроводников. – Минск, 2008. – С. 419.

53. Свойства эластомерных композиций с углеродным наноматериалом / Ж. С. Шашок, Н. П. Побединская, Н. Р. Прокопчук, С. Л. Митренкова, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, А. П. Солнцев // Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь-Россия-Украина (Нано–2008) : тез. докл. междунар. науч. конф., Минск, 22–25 апреля 2008 г. / Ин-т физики твердого тела и полупроводников. – Минск, 2008. – С. 417.

54. Особенности свойств резин с углеродным наноматериалом / Ж. С. Шашок, А. В. Касперович, Н. П. Побединская, Н. Р. Прокопчук // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии : тез. докл. XIV междунар. науч.-практ. конф., Москва, 19–23 мая 2008 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2008. – С. 138–139.

55. Влияние высокодисперсных технологических добавок на технические и адгезионные свойства эластомерных композиций / Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок, А. В. Касперович, Н. П. Побединская, К. В. Вишневский // Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия : тез. докл. 7-й Украинской с междунар. участием науч.-техн. конф. резинщиков, Днепропетровск, 30 сентября–3 октября 2008 г. / Украин. гос. хим.-технол. ун-т ; редкол. : Ю. Р. Эбич (отв. ред.) [и др.]. – Днепропетровск, 2008. – С. 60–62.

56. Некоторые особенности свойств эластомерных композиций с углеродным наноматериалом / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, Н. П. Побединская, А. В. Крауклис // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии : тез. докл. XV междунар. науч.-практ. конф., Москва, 23–29 мая 2009 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2009. – С. 112–113.

57. Исследование адгезионных свойств полиэфирного корда с резиной / Ж. С. Шашок, Н. П. Побединская, Н. Р. Прокопчук, А. В. Касперович, В. В. Мозгалев, К. В. Вишневский // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии : тез. докл. XV междунар. науч.-практ. конф., Москва, 23–29 мая 2009 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2009. – С. 145–146.

58. Изменение адгезионных свойств в системе «шинная резина – полиэфирный корд» / Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок, А. В. Касперович, Н. П. Побединская, К. В. Вишневский // Шинная, резинотехническая промышленность и промышленность СК: перспективы и приоритеты развития : тез. докл. междунар. науч.-практ. конф. Москва, 11 марта 2009 г. / редкол.: С.М. Кавун [и др.]. – Москва, 2009. – С. 47–49.

59. Влияние нанодобавок на прочность крепления резины с полиэфирным кордом / Ж. С. Шашок, Н. П. Побединская, А. В. Касперович, В. В. Мозгалев // Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб–2009) : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 22–25 июня 2009 г. / ИММС НАН Беларуси ; редкол.: В. Н. Адери́ха [и др.]. – Гомель, 2009. – С. 190.

60. Мозгалев, В. В. Исследование эластомерных композиций с нанодобавкой неразрушающим методом / В. В. Мозгалев, Ж. С. Шашок, К. В. Вишневский // Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб–2009) : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 22–25 июня 2009 г. / ИММС НАН Беларуси ; редкол.: В. Н. Адери́ха [и др.]. – Гомель, 2009. – С. 161.

61. Вишневский, К. В. Прочностные показатели резин, модифицированных высокодисперсной технологической добавкой / К. В. Вишневский, Ж. С. Шашок // Каучук и резина – 2010 : тез. докл. второй всероссийской с междунар. участием науч.-техн. конф., Москва, 19–22 апреля 2010 г. / Министерство образования и науки РФ; Российская акад. наук. – Москва, 2010. – С. 335–337.

62. Полоник, В. Д. Технологические свойства резиновых смесей, содержащих нанодобавку / В. Д. Полоник, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук // Каучук и резина – 2010 : тез. докл. второй всероссийской с междунар. участием науч.-техн. конф., Москва, 19–22 апреля 2010 г. / Министерство образования и науки РФ; Российская акад. наук. – Москва, 2010. – С. 333–334.

63. Некоторые свойства эластомерных композиций, содержащих высокодисперсные технологические добавки / Ж. С. Шашок, К. В. Вишневский, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мозгалев // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии : тез. докл. XVI междунар. науч.-практ. конф., Москва, 24–28 мая 2010 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2010. – С. 135–137.

64. Особенности свойств резиновых смесей, содержащих высокодисперсную добавку / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, К. В. Вишневский, В. В. Мозгалев // Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия : тез. докл. 8-й Украинской с междунар. участием науч.-техн. конф. резинщиков, Днепропетровск,

27 сентября–1 октября 2010 г. / Украин. гос. хим.-технол. ун-т; редкол.: Ю. Р. Эбич (отв. ред.) [и др.]. – Днепропетровск, 2010. – С. 64–65.

65. Полоник, В. Д. Влияние модифицированной нанодобавки на прочность эластомерных композиций / В. Д. Полоник, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук // Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия : тез. докл. 8-й Украинской с междунар. участием науч.-техн. конф. резинщиков, Днепропетровск, 27 сентября–1 октября 2010 г. / Украин. гос. хим.-технол. ун-т; редкол.: Ю. Р. Эбич (отв. ред.) [и др.]. – Днепропетровск, 2010. – С. 70–71.

66. Изменение прочностных показателей резин при введении высокодисперсных добавок / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, К. В. Вишневский, В. В. Мозгалев // Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь-Россия-Украина (Нано–2010) : тез. докл. междунар. науч. конф., Киев, 19–22 октября 2010 г. / Ин-т металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины; редкол.: А. П. Шпак [и др.]. – Киев, 2010. – С. 468.

67. Полоник, В. Д. Влияние модифицированной нанодобавки на кинетику вулканизации эластомерных композиций / В. Д. Полоник, Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок // Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь-Россия-Украина (Нано–2010) : тез. докл. междунар. науч. конф., Киев, 19–22 октября 2010 г. / Ин-т металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины; редкол.: А. П. Шпак [и др.]. – Киев, 2010. – С. 507.

68. Влияние УНМ различной структуры на технологические свойства эластомерных композиций / К. В. Вишневский, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мозгалев // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии : тез. докл. XVII междунар. науч.-практ. конф., Москва, 23–27 мая 2011 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2011. – С. 119–120.

69. Вишневский, К. В. Высокодисперсные углеродные добавки в рецептурах эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения / К. В. Вишневский, Ж. С. Шашок // Технология органических веществ : тез. 76-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, науч. сотрудников и аспирантов, Минск, 13–20 февраля 2012 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2012. – С. 32.

70. Вишневский, К. В. Определение релаксации напряжений резиновых смесей, содержащих углеродные наноматериалы / К. В. Вишневский, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии : тез. докл. XVIII междунар. науч.-практ. конф., Москва, 21–25 мая 2012 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2012. – С. 247–249.

71. Исследование свойств резин, содержащих фракции углеродного наноматериала с помощью метода динамического индентирования / К. В. Вишневский, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мозгалев // Эластомеры: материалы,

технология, оборудование, изделия : тез. докл. 9-й Украинской с междунар. участием науч.-техн. конф. резинщиков, Днепропетровск, 24–28 сентября 2012 г. / Украин. гос. хим.-технол. ун-т ; редкол.: Ю. Р. Эбич (отв. ред.) [и др.]. – Днепропетровск, 2010. – С. 51–52.

72. Вишневецкий, К. В. Долговечность и особенности структуры резин с высокодисперсными углеродными добавками / К. В. Вишневецкий, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов : тез. докл. IV междунар. конф. Российского химического общества им. Д. И. Менделеева, посв. 80-летию П. Д. Саркисова, Москва, 24–25 октября 2012 г. / Ин-т физ. химии и электротехники, Росс. хим.-технол. ун-т. – Москва, 2012. – С. 38–39.

73. Vulcanizing properties of elastomeric compounds with superfine carbon additives / K. V. Vishnevskii, Zh. S. Shashok, N. R. Prokopchuk, A. O. Duros // Rubber '2013: Traditions and Innovations : abstracts of III All-Russian Conference, Moscow, April 24–25, 2013. – Moscow, 2013. – P. 90–91.

74. Стойкость к истиранию резин с высокодисперсными добавками / К. В. Вишневецкий, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, Ю. В. Баранова // Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб–2013) : тез. докл. междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 24–27 июня 2013 г. / ИММС НАН Беларуси ; редкол.: В. Н. Адериша [и др.]. – Гомель, 2013. – С. 139.

75. Влияние высокодисперсных добавок на структуру и теплостойкость резин / К. В. Вишневецкий, Ж. С. Шашок, А. О. Дурас, А. В. Лешкевич / Полимеры–2014 : тез. докл. шестой Всероссийской Каргинской конф., Москва, 27–31 января. – Москва, 2014. – Т. 1. – С. 333.

76. Технологические свойства эластомерных композиций в зависимости от способа введения высокодисперсной добавки / Ж. С. Шашок, К. В. Вишневецкий, Н. Р. Прокопчук, А. О. Дурас, А. В. Лешкевич // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии : тез. докл. XIX междунар. науч.-практ. конф., Москва, 26–31 мая 2014 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2014. – С. 184–186.

77. Composite materials with functionalized nanoadditives / Zh. S. Shashok, K. V. Vishnevskii, N. R. Prokopchuk, A. V. Kasperovich, A. V. Krauklis // Mechatronic Systems and Materials (MSM'2016) : abstracts of 12th International Conference, Bialystok, Poland, July 3–8, 2016. – Bialystok, 2016. – P. 169.

78. Влияние функционализированных углеродных наноматериалов на межфазное взаимодействие наполнителя с эластомером / Ж. С. Шашок, Е. П. Усс, Н. Р. Прокопчук, А. М. Гавлик // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии : тез. докл. XXIII междунар. науч.-практ. конф., Москва, 28 мая–1 июня 2018 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2018. – С. 65–67.

79. Влияние наноструктурированных углеродных материалов на кинетику вулканизации резиновых смесей / Ж. С. Шашок, Е. П. Усс, Н. Р. Прокопчук, А. М. Гавлик // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии : тез. докл. XXIV междунар. науч.-практ. конф., Москва, 27–31 мая 2019 г. / Научно-технический центр «НИИШП». – Москва, 2019. – С. 77–80.

### Патенты

80. Резиновая смесь для изготовления формовых резинотехнических изделий: пат. ВУ 10739 / С. А. Жданок, Н. Р. Прокопчук, А. П. Солнцев, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, Ж. С. Шашок, Н. П. Побединская. – Оpubл. 30.06.2008.

81. Пропиточный состав для текстильного корда: пат. ВУ 15618 / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мозгалев, А. В. Крауклис, А. В. Касперович, К. В. Вишневский. – Оpubл. 30.04.2012.

82. Резиновая смесь для изготовления формовых резинотехнических изделий: пат. ВУ 17001 / Ж. С. Шашок, К. В. Вишневский, Н. Р. Прокопчук. – Оpubл. 30.04.2013.



## РЕЗЮМЕ

Шашок Жанна Станиславовна

Модифицирование эластомерных композиций  
углеродными наноструктурными материалами

**Ключевые слова:** углеродный наноматериал, эластомерная композиция, связанный каучук, комплексный динамический модуль, вязкость, вулканизация, прочность, плотность поперечного сшивания.

**Цель работы:** концептуальное развитие теории и технологии модифицирования свойств эластомерных композиций путем совместного использования в их составе углеродных наноструктурных материалов и технического углерода для повышения работоспособности резинотехнических изделий.

**Методы исследования:** ротационная вискозиметрия (вискозиметр Муни MV 2000), вибрационная реометрия (виброреометр ODR 2000); определение комплексного динамического модуля с помощью динамического безроторного реометра RPA 2000 и параметров пространственной сетки резин методом равновесного набухания; стандартные методики по оценке упруго-прочностных свойств резин, их стойкости к термическому старению, воздействию жидких агрессивных сред и старению при статической деформации сжатия, сопротивления истиранию при скольжении.

**Полученные результаты и их новизна:** разработанные научные основы создания эластомерных композиций на основе полярного или неполярного каучука при совместном применении технического углерода с углеродными наноструктурными материалами позволяют получать резиновые смеси с улучшенными технологическими свойствами и резины с повышенными эксплуатационными характеристиками; впервые установленные закономерности влияния типа и дозировки углеродных наноматериалов на межфазные взаимодействия наполнителя с каучуком, межагрегатные взаимодействия частиц наполнителя в объеме эластомерной матрицы, изменения реологических, вулканизационных свойств резиновых смесей и структуры вулканизата обеспечивают улучшение упруго-прочностных показателей резин, повышение их устойчивости к термоокислительной деструкции и воздействию специфических агрессивных факторов при одновременном сокращении времени получения изделия.

**Рекомендации по использованию и область применения:** разработанные рецептуры эластомерных композиций с углеродными наноструктурными материалами и энергосберегающая технология целесообразны для применения в производстве формовых резинотехнических изделий с улучшенными эксплуатационными характеристиками и повышенной работоспособностью. Область применения – производство резиновых и/или резиноармированных формовых изделий.

Мадыфікаванне эластамерных кампазіцый  
вугляроднымі нанаструктурнымі матэрыяламі

**Ключавыя словы:** вугляродны нанаматэрыял, эластамерная кампазіцыя, звязаны каучук, комплексны дынамічны модуль, вязкасць, вулканізацыя, трываласць, шчальнасць папярочнага сшывання.

**Мэта работы:** канцэптуальнае развіццё тэорыі і тэхналогіі мадыфікавання уласцівасцей эластамерных кампазіцый шляхам сумеснага выкарыстання ў іх складзе вугляродных нанаструктурных матэрыялаў і тэхнічнага вугляроду для павышэння працаздольнасці гуматэхнічных вырабаў.

**Метады даследавання:** ратацыйная вісказіметрыя (вісказіметр Муні MV 2000), вібрацыйная рэаметрыя (вібрарэометр ODR 2000); вызначэнне комплекснага дынамічнага модуля з дапамогай дынамічнага безротарнага рэометра RPA 2000 і параметраў прасторавай сеткі гум метадам раўнаважкага набракання; стандартныя метадыкі па ацэнцы пругка-трываласных уласцівасцей гум, іх устойлівасці да тэрмічнага старэння, уздзеяння вадкіх агрэсіўных асяроддзяў і старэнню ва ўмовах статычнай дэфармацыі сціску, супраціву ісціранню пры слізганні.

**Атрыманя вынікі і іх навізна:** распрацаваныя навуковыя асновы стварэння эластамерных кампазіцый на аснове палярнага або непальярнага каўчука пры сумесным прымяненні тэхнічнага вугляроду з вугляроднымі нанаструктурнымі матэрыяламі дазваляюць атрымліваць гумаваыя сумесі з палепшанымі тэхналагічнымі ўласцівасцямі і вырабы з павышанымі эксплуатацыйнымі характарыстыкамі; упершыню устаноўленыя заканамернасці ўплыву тыпу і дазіроўкі вугляродных нанаматэрыялаў на міжфазавыя ўзаемадзеянні напаўняльніка з каучукам, межагрэгатныя ўзаемадзеянні часціц напаўняльніка ў аб'ёме эластамерных матрыц, змены рэалагічных, вулканізацыйных уласцівасцей гумаваых сумесяў і структуры вулканізата забяспечваюць палепшэнне пругка-трываласных паказчыкаў гум, павышэнне іх устойлівасці да термоакісляльнай дэструкцыі і ўздзеянню спецыфічных агрэсіўных фактараў пры адначасовым скарачэнні часу атрымання вырабаў.

**Рэкамендацыі па выкарыстанню і вобласць прымянення:** распрацаваныя рэцэптуры эластамерных кампазіцый з вугляроднымі нанаструктурнымі матэрыяламі і энергазберагальная тэхналогія мэтазгодны для выкарыстання ў вытворчасці фармаваых гуматэхнічных вырабаў з палепшанымі эксплуатацыйнымі характарыстыкамі і павышанай працаздольнасцю. Вобласць выкарыстання – вытворчасць гумаваых і/або гумаарміраваных фармаваых вырабаў.

## SUMMARY

Zhanna S. Shashok

Modification of elastomeric compositions  
carbon nanostructured materials

**Key words:** carbon nanomaterial, elastomeric composition, bonded rubber, complex dynamic modulus, viscosity, vulcanization, strength, crosslink density.

**Goal of the research:** conceptual development of theory and technology of modifying properties of elastomeric compositions by combination of carbon nanostructured materials and carbon black in their composition to improve the performance of rubber products.

**Methods of the research:** rotational viscometry (Mooney viscometer MV 2000), vibration rheometry (oscillating disc rheometer ODR 2000); determination of complex dynamic module using a RPA 2000 dynamic rotor-free rheometer and spatial network parameters of rubber by equilibrium swelling method; standard methods for assessing the elastic and strength properties of rubbers, their resistance to thermal aging, exposure to liquid aggressive media and aging under static compression deformation, sliding abrasion resistance.

**The obtained results and their novelty:** the developed scientific foundations for creating elastomeric compositions based on polar or non-polar rubber with the combined use of carbon black and carbon nanostructured materials make it possible to obtain rubber compounds with improved technological properties and rubbers with improved performance characteristics; the first established patterns of influence of the type and dosage of carbon nanomaterials on the interphase interactions of filler with rubber, the interaggregate interactions of the filler particles in the elastomeric matrix, the changes in rheological and vulcanization properties of rubber compounds and the vulcanizate structure provide an improvement in the elastic and strength characteristics of rubbers, increase their resistance to thermal oxidative destruction and exposure to specific aggressive factors while reducing the production time.

**Recommendations for use and application:** the developed formulations of elastomeric compositions with carbon nanostructured materials and energy-saving technology are recommended to be used for manufacture of molded rubber products with improved performance and increased efficiency. The application area is production of rubber and/or rubber-reinforced molded products.



Научное издание

**Шашок** Жанна Станиславовна

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук по специальности  
05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

Ответственный за выпуск Ж. С. Шашок

Подписано в печать 24.09.2020. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 4,3. Уч.-изд. л. 2,0.  
Тираж 70 экз. Заказ 319.

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/227 от 20.03.2014.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.