

Ж. С. Шашок, доцент; Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор;
Н. П. Побединская, инженер; А. В. Крауклис, зав. отделением нанопроцессов и материалов
ГНУ «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова» НАН Беларуси

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

The influence of structure of modified carbon nanomaterial on elastomer composition properties is investigated. It is established that the introduction of carbon nanomaterial, treated by ultrasound, in rubber compounds on the basis of rubber SKI-3 leads to increase Mooney viscosity of rubber compounds and practically to minor alteration of cure kinetics, in particular there is some increase in optimum time of vulcanization. As a result of definition tensile properties of vulcanizates it is revealed, that the introduction of investigated nanoaddition in the certain dosages improves physicomechanical parameters of rubbers. Using only the rest of carbon nanomaterial allows increasing abrasion resistance of rubbers. It is established the optimal dosages of carbon nanomaterial which will be used at researches of the filled industrial rubber compounds.

Введение. В течение последних нескольких десятилетий в науке и технологии наблюдается повышенный интерес к материалам, структурированным в нанометрическом диапазоне размеров, и к нанотехнологиям, т. е. технологиям, имеющим дело с объектами нанометровых размеров и способами их получения [1].

Уменьшение размеров частиц до нанометровых приводит к значительному изменению свойств полученных на их основе материалов, таких как температура плавления, теплоемкость, электропроводность и др. Кроме того, у таких материалов появляются новые оптические, магнитные и электронные свойства. Эти изменения проявляются тем сильнее, чем меньше размеры частиц [2].

Кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов много лет сотрудничает с ГНУ «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова» НАН Беларуси в области исследования влияния углеродных наноматериалов (УНМ) на свойства эластомерных композиций различного назначения. Представленные образцы углеродного наноматериала были получены в результате реакции смеси H_2 , CO и N_2 в плазме высоковольтного разряда при атмосферном давлении.

Основная часть. Состав углеродного наноматериала морфологически сложен и представляет собой смесь различных структурированных форм углерода: нанотрубки, нановолокна, аморфный углерод, гарфитоподобные частицы и т. д. При этом процентное соотношение каждого из компонентов зависит от способа получения и параметров процесса. Все это затрудняет разработку воспроизводимых технологий применения углеродного наноматериала в полимерных материалах.

Для устранения этого недостатка материал подвергался модификации, которая заключалась в получении смеси УНМ с водой и обработке в ультразвуковой ванне. В результате образовыва-

лась устойчивая суспензия, а на поверхности появлялась пленка. Пленка удалялась из системы и обработка повторялась многократно. Таким образом было проведено некое разделение смеси различных структурированных форм углерода: пленка содержит относительно крупные частицы графита и аморфного углерода, относительно крупные сплетения трубок и волокон, а остаток – отдельные углеродные нанотрубки.

В качестве эластомерной композиции были использованы резиновые смеси на основе SKI-3 с различными дозировками наноматериалов: 0,05; 0,1; 0,2 и 0,3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Для исследования применялись образцы углеродного наноматериала остатка и пленки. Образцом сравнения являлась резиновая смесь и вулканизаты на основе SKI-3 без наноматериалов. В табл. 1 приведена рецептура исследуемой резиновой смеси.

Таблица 1
Рецептура исследуемой резиновой смеси

Наименование ингредиентов	Дозировка, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
СКИ-3	100,0
Кислота стеариновая	1,0
Альтакс	0,6
ДФГ	3,0
Цинковые белила	5,0
Сера техническая	1,0
<i>Всего</i>	110,6

Целью исследования было определение влияния природы углеродного наноматериала на свойства ненаполненной эластомерной композиции на основе SKI-3.

Начальным этапом исследования было определение изменения вязкости по Муни резиновых смесей при введении углеродного наноматериала различного состава.

Вязкость перерабатываемого материала характеризует динамику процесса переработки,

т. е. служит мерой усилия, которое необходимо приложить к материалу для осуществления течения его с заданной скоростью на той или иной стадии процесса. Вязкость резиновых смесей, представляющих собой неньютоновские жидкости, не является физической константой материала, она зависит от напряжения сдвига, а следовательно, и от скорости деформации [3].

При определении реологических свойств полимеров с использованием метода ротационной вискозиметрии образец материала подвергается круговому сдвигу с постоянной скоростью в тонком кольцевом слое. Вращающий момент, возникающий в образце, пропорционален вязкости полимера. Испытания проводятся, согласно ГОСТ 10722-84. В табл. 2 приведены результаты исследований эластомерных композиций по определению вязкости по Муни.

Таблица 2

Вязкость по Муни исследуемых эластомерных композиций

Дозировка наноматериала, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Вязкость по Муни резиновых смесей, усл. ед. Муни	
	с остатком	с пленкой
–	7,0	7,0
0,05	8,6	10,1
0,1	12,9	15,2
0,2	14,9	13,9
0,3	11,5	14,0

При введении нанодобавок вязкость по Муни эластомерных композиций увеличивается. Максимальное значение при использовании УНМ остатка наблюдается при дозировке 0,2 мас. ч., а для резиновых смесей с УНМ пленкой – при 0,1 мас. ч. Следует отметить, что введение в эластомерную матрицу пленки наноматериала приводит к несколько большему увеличению вязкости по Муни, чем введение остатка. Ранее проводимые исследования вязкости по Муни эластомерных композиций показали, что при внесении УНМ практически всегда отмечается уменьшение вязкости по Муни резиновых смесей. В данном же случае этот показатель увеличивается, что, вероятно, связано с составом и взаимодействием функциональных групп нанодобавки с эластомерной матрицей и ингредиентами. Применение высокодисперсных добавок в небольших

количествах позволяет оказывать влияние не только на технические свойства вулканизатов, но также на процессы формирования и вулканизации. В результате исследований кинетики вулканизации эластомерных композиций было определено оптимальное время вулканизации и скорость вулканизации. В табл. 3 представлены данные, полученные на ODR 2000.

Сравнительный анализ данных показал, что введение углеродного наноматериала различного состава приводит к незначительному увеличению оптимального времени вулканизации резиновых смесей, причем в наименьшей степени это наблюдается для образцов эластомерных композиций, содержащих пленку.

Вероятно, это связано с тем, что пленка состоит из более крупных частиц и тем самым обладает более низкой адсорбционной способностью, т. е. в меньшей степени оказывает влияние на процесс адсорбции вулканизирующей системы, а значит, кинетика вулканизации эластомерной композиции с данной нанодобавкой будет претерпевать наименьшие изменения. Необходимо также отметить, что в данном случае при дозировке 0,1 мас. ч. УНМ наблюдаются наибольшие значения оптимального времени вулканизации. Изменение скорости вулканизации эластомерных композиций, возможно, связано с наличием функциональных групп на поверхности углеродного наноматериала, которые в процессе вулканизации могут взаимодействовать с ингредиентами, входящими в состав резиновых смесей.

Для оценки воздействия дозировки состава УНМ на прочностные свойства резины были определены основные физико-механические показатели вулканизатов, показанные в табл. 4. Из табл. 4 видно, что в обоих случаях в результате исследований определена оптимальная дозировка нанодобавки, введение которой вызывает незначительное увеличение условной прочности при растяжении. Так, для вулканизатов, содержащих пленку, наибольшее значение условной прочности при растяжении наблюдается при дозировке 0,1 мас. ч. – 15 МПа, а для образцов с остатком при дозировке 0,2 мас. ч. – 16 МПа. Введение УНМ в дозировке 0,3 мас. ч. приводит к снижению условной прочности при растяжении, причем полученные значения ниже по сравнению с образцом без нанодобавки.

Таблица 3

Результаты исследований кинетики вулканизации

Дозировка наноматериала, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Резиновая смесь с остатком		Резиновая смесь с пленкой	
	Оптимальное время вулканизации, мин	Скорость вулканизации, мин ⁻¹	Оптимальное время вулканизации, мин	Скорость вулканизации, мин ⁻¹
–	5,89	6,07	5,89	6,07
0,05	6,72	5,85	6,04	5,62
0,1	7,05	6,44	6,58	8,18
0,2	6,15	7,95	5,80	6,41
0,3	6,36	8,76	6,06	6,14

Физико-механические показатели исследуемых резин

Дозировка наноматериала, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Вулканизаты с остатком		Вулканизаты с пленкой	
	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
–	14,2	880	14,2	880
0,05	15,3	960	14,0	930
0,1	14,9	900	15,0	950
0,2	16,0	880	14,8	970
0,3	12,2	870	13,5	940

Относительное удлинение при разрыве для образцов с остатком имеет максимальное значение при дозировке 0,05 мас. ч., а затем убывает, а для образцов с пленкой максимальное значение наблюдается при дозировке 0,2 мас. ч.

Причем сравнительный анализ данных показал, что введение пленки УНМ позволяет получать вулканизаты с более высокими эластическими свойствами, а введение остатка УНМ приводит к некоторому повышению прочностных показателей.

В табл. 5 представлены результаты испытаний вулканизатов на сопротивление истиранию при скольжении на машине МИ-2.

Таблица 5

Сопротивление истиранию резин

Дозировка наноматериала, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Сопротивление истиранию, Дж/мм ³	
	вулканизаты с остатком	вулканизаты с пленкой
–	2,68	2,68
0,05	2,43	2,12
0,1	2,48	2,59
0,2	3,28	2,30
0,3	2,80	2,21

Из данных табл. 5 видно, что введение пленки УНМ в эластомерную композицию вызывает незначительное ухудшение способности резины противостоять истиранию. В случае же с вулканизатами, содержащими остаток УНМ, при введении дозировки 0,2 мас. ч. наблюдается незначительное увеличение показателя сопротивления истиранию.

Заключение. Таким образом, в результате проведенных экспериментов было выявлено, что

углеродный наноматериал, подвергшийся ультразвуковой обработке и разделенный по составу, по-разному влияет на изменение технологических и технических свойств эластомерных композиций. Использование пленки и остатка УНМ в полимерной матрице приводит к повышению вязкости по Муни резиновых смесей, незначительному увеличению оптимального времени вулканизации. Введение исследуемых нанодобавок в определенных дозировках способствует улучшению физико-механических показателей вулканизатов, в то же время применение только остатка УНМ позволяет несколько повысить сопротивление истиранию резин. На основании полученных данных установлены наиболее оптимальные дозировки углеродного наноматериала, которые будут использованы при исследовании наполненных производственных резиновых смесей.

Литература

1. Витязь, П. А. Наноструктурные материалы и перспективы их применения / П. А. Витязь // Наноструктурные материалы-2004: Беларусь – Россия: материалы III Междунар. семинара, Минск, 12–15 окт. 2009 г. / Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси. – Минск, 2004. – С. 19–44.
2. Помогайло, А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 173 с.
3. Новаков, И. А. Методы оценки и регулирования пластозластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе / И. А. Новаков, О. М. Новопольцева, М. А. Кракшин. – М.: Химия, 2000. – 240 с.