

Ж. С. Шашок, доцент; Н. П. Побединская, инженер;  
Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор; С. Л. Митренкова, инженер

### КИНЕТИКА ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С УГЛЕРОДНЫМ НАНОМАТЕРИАЛОМ

The aim of the research was to study the influence of carbon nanomaterials on kinetics of vulcanization of rubber compound. The objects of research were rubber compound: for production of shaped rubber items on the basis on BNRS-18A and BNRS-28AM and tyre rubber compound for different purposes. The objects of study were different by the contents of the vulcanizing system: “effective” vulcanizing system was applied; “semieffective” vulcanizing system; sulfuric vulcanizing system; pitch vulcanizing system. In the result of the research one discovered the character of changes of kinetic curves of vulcanization of the explored rubber compound as well as the dependence of optimal time and speed of vulcanization on the dose of carbon nanomaterial. It was found out that injection of carbon nanomaterial in a definite dose stimulates production of rubbers with improved technical properties.

**Введение.** Использование новых добавок, введенных в небольших количествах и позволяющих улучшить технологические и технические свойства резиновых смесей и резин, является одним из перспективных направлений в развитии резиновой промышленности.

В рамках совместных работ УО «Белорусский государственный технологический университет» и ГНУ «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова» НАН Беларуси проводились исследования композиций, содержащих углеродный наноматериал, полученный в результате реакции смеси  $H_2$ ,  $CO$  и  $N_2$  в плазме высоковольтного разряда при атмосферном давлении.

**Основная часть.** Объектами настоящего исследования являлись резиновые смеси для производства формовых резинотехнических изделий на основе каучуков БНКС-18А и БНКС-28АМ, а также шинные резиновые смеси различного назначения. Объекты исследования различались также составом вулканизирующей системы: применялись «эффективная», «полуэффективная», серная, содержащая ускоритель сульфенамидного класса, и смоляная вулканизирующие системы.

Целью исследования было изучение влияния углеродных наноматериалов на кинетику вулканизации резиновых смесей.

Наноматериал вводился в резиновую смесь в виде порошкообразного продукта в дозировках 0,01; 0,05; 0,1 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Образцом сравнения служили резиновые смеси, не содержащие углеродный наноматериал.

Исследования проводились при трех разных температурах: 143, 153 и 163°C.

В процессе вулканизации между молекулами каучука образуются связи разных типов [1]. Образование поперечных связей осуществляется через ряд химических реакций, обычно с участием агента вулканизации и специальных ускорителей. Именно эти низкомолекулярные компоненты резиновой смеси могут адсорбироваться на техуглероде в процессе смешения [2],

поэтому введение дополнительного количества высокодисперсного вещества может оказать значительное влияние на оптимум и скорость вулканизации.

На рис. 1 представлено изменение скорости вулканизации резиновой смеси на основе каучука БНКС-28АМ в зависимости от дозировки углеродного наноматериала при различной температуре.

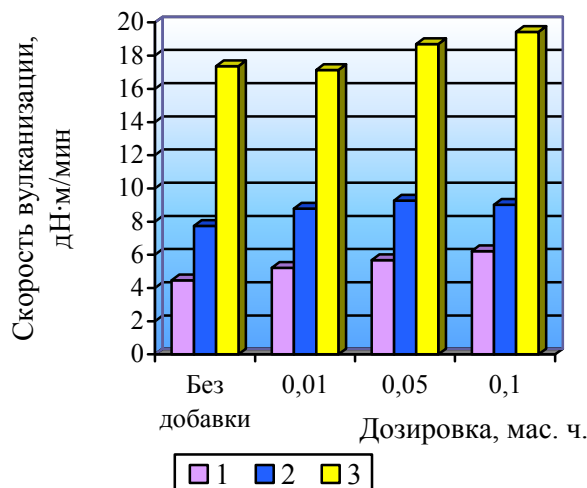


Рис. 1. Скорость вулканизации резиновой смеси на основе каучука БНКС-28АМ при температурах 143 (1), 153 (2) и 163°C (3)

В результате исследования было установлено, что для смеси на основе каучука БНКС-28АМ с «эффективной» вулканизирующей системой, содержащей углеродный наноматериал, при температурах 143, 153, 163°C увеличивается скорость вулканизации, при этом сокращается время достижения оптимума. Вероятно, в данном случае введение нанодобавки способствует образованию активных комплексов вулканизирующего агента дитиодиморфолина с ускорителями вулканизации, что инициирует процесс поперечного сшивания макромолекул.

На рис. 2 представлено изменение скорости вулканизации резиновой смеси на основе

НК+ХБК со смоляной вулканизирующей системой в зависимости от дозировки углеродного наноматериала при 143–163°C.

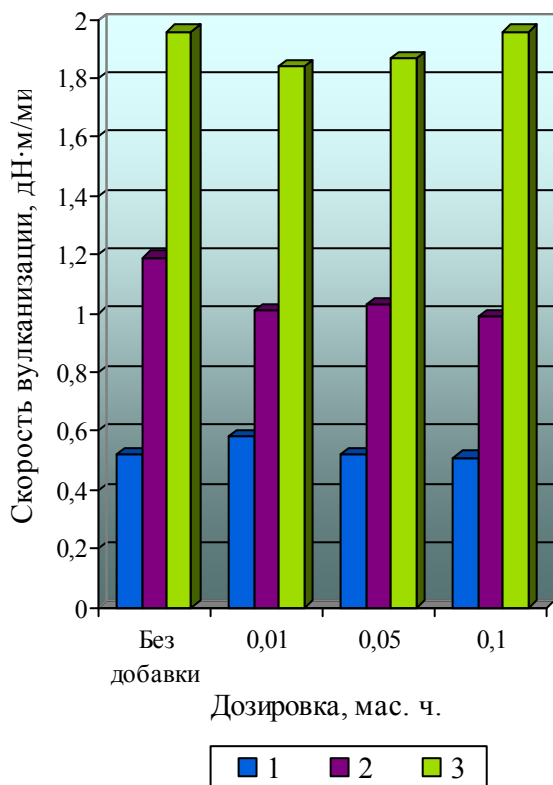


Рис. 2. Скорость вулканизации резиновой смеси на основе НК+ХБК при 143 (1), 153 (2) и 163°C (3)

Из диаграммы видно, что введение углеродного наноматериала в резиновую смесь на основе НК+ХБК не оказывает влияния на скорость вулканизации. Такой характер кинетики вулканизации, возможно, связан с тем, что нанодобавка не оказывает влияния на вулканизирующий агент и не приводит к изменению его концентрации в объеме полимерной матрицы из-за отсутствия процесса адсорбции, поскольку молекулярная массы смолы значительно выше по сравнению с традиционными агентами вулканизации.

На рис. 3 представлено изменение скорости вулканизации резиновой смеси на основе каучука БНКС-18А в зависимости от дозировки наноматериала при 143–163°C.

Из данной диаграммы видно, что введение углеродного наноматериала в резиновую смесь на основе каучука БНКС-18А с «полуэффективной» вулканизирующей системой приводит к некоторому уменьшению скорости вулканизации. В данном случае вулканизирующая система состоит из комбинации дитиодиморфолина и серы и такое изменение кинетики вулканизации, вероятно, связано с адсорбцией серы и ускорителей на активных центрах нанодобавки. Однако поскольку содержание серы мало –

0,2 мас. ч., то оптимальное время вулканизации изменяется незначительно.

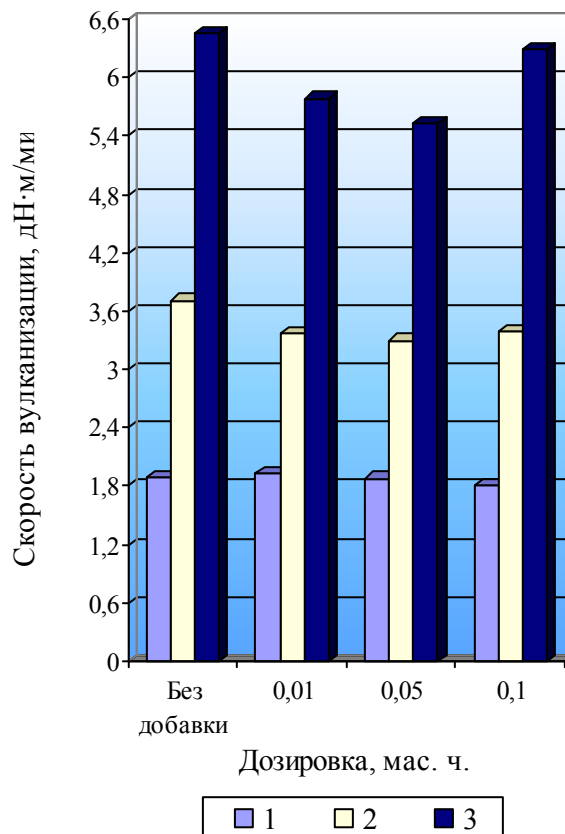


Рис. 3. Скорость вулканизации резиновой смеси на основе каучука БНКС-18А при 143 (1), 153 (2) и 163°C (3)

На рис. 4 представлено изменение скорости вулканизации резиновой смеси на основе натурального каучука в зависимости от дозировки углеродного наноматериала при 143, 153 и 163°C.

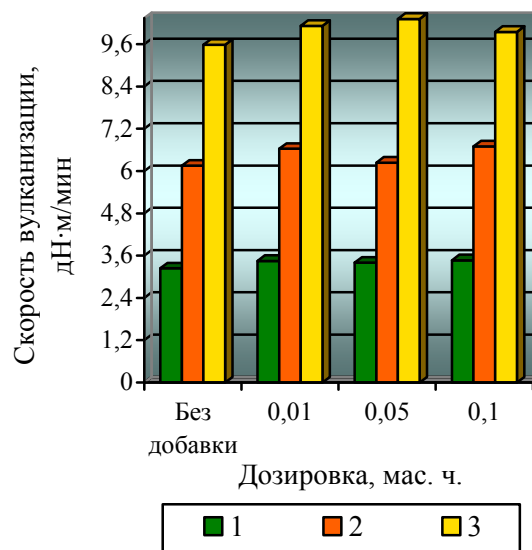


Рис. 4. Скорость вулканизации резиновой смеси на основе НК при 143 (1), 153 (2) и 163°C (3)

В результате исследований было установлено, что скорость вулканизации резиновой смеси на основе НК практически не изменяется при 143 и 153°C и увеличивается при 163°C. В исследуемой эластомерной композиции в качестве вулканизирующего агента применяется комбинация молотой и полимерной серы. Влияние техуглерода на количество и тип поперечных связей, образующихся при вулканизации, осуществляется несколькими путями. Одним из них является адсорбция серы и ускорителей в процессе получения и переработки смесей. При нагревании вулканизуемых смесей по мере повышения температуры физически адсорбированные сера и ускорители десорбируются и вступают во взаимодействие с каучуком. Поэтому скорость реакций взаимодействия в значительной степени контролируется скоростью десорбции [2].

Таким образом, введение дополнительного количества высокодисперсной добавки оказывает влияние на процессы адсорбции и десорбции вулканизирующих агентов. Данный характер изменения кинетики вулканизации может быть связан также и с особенностями применения полимерной серы, поскольку, возможно, при более высоких температурах вулканизации пе-

реход полимерной серы в ромбическую осуществляется быстрее.

На основании полученных данных кинетики вулканизации были рассчитаны температурные коэффициенты вулканизации и установлено изменение данного показателя в зависимости от дозировки углеродного наноматериала (табл. 1).

Для получения более полных данных о влиянии углеродного материала на процесс формирования пространственной структуры эластомерных композиций было определено число поперечных связей в 1 см<sup>3</sup> вулканизата.

Данные проведенных исследований представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что с введением углеродного наноматериала в резиновую смесь с «эффективной» вулканизирующей системой число поперечных связей в 1 см<sup>3</sup> вулканизата увеличивается при трех температурах. Например, при 143°C число поперечных связей в 1 см<sup>3</sup> для образца сравнения составило  $28,88 \times 10^{20}$ , а при максимальной дозировке 0,1 мас. ч. –  $33,11 \times 10^{20}$ , что коррелирует с данными, полученными при изучении кинетики вулканизации, т. е. введение углеродного наноматериала приводит к увеличению скорости вулканизации и способствует образованию пространственной сетки вулканизата.

Таблица 1

**Температурный коэффициент вулканизации**

Шифр смеси	Температурный коэффициент вулканизации	
	143–153°C	153–163°C
Резиновая смесь на основе БНКС с «эффективной» вулканизирующей системой		
Без добавки	1,31	2,72
0,01	1,52	2,20
0,05	1,60	2,09
0,1	2,23	1,73
Резиновая смесь на основе БНКС с «полуэффективной» вулканизирующей системой		
Без добавки	1,68	1,85
0,01	1,75	1,84
0,05	1,63	1,94
0,1	1,79	1,87
Резиновая смесь на основе НК+ХБК (60 : 40) со смоляной вулканизирующей системой		
Без добавки	1,54	1,72
0,01	1,53	1,73
0,05	1,52	1,75
0,1	1,51	1,79
Резиновая смесь на основе НК с серной вулканизирующей системой		
Без добавки	1,64	1,63
0,01	1,66	1,43
0,05	1,69	1,42
0,1	1,85	1,41

## Равновесная степень набухания резин, вулканизованных при 143–163°C

Шифр смесей	Число поперечных связей в 1 см <sup>3</sup> вулканизата, $n \times 10^{-20}$		
	143°C	153°C	163°C
Резины на основе БНКС с «эффективной» вулканизирующей системой			
Без добавки	28,88	27,89	27,22
0,01	29,64	28,45	28,16
0,05	32,35	29,49	28,89
0,1	33,11	29,80	29,16
Резины на основе НК+ХБК (60 : 40) со смоляной вулканизирующей системой			
Без добавки	11,73	11,82	11,26
0,01	11,23	12,00	11,19
0,05	11,72	11,79	11,26
0,1	11,24	11,52	11,11
Резины на основе НК с серной вулканизирующей системой			
Без добавки	19,11	18,29	18,91
0,01	17,54	18,05	17,43
0,05	18,41	17,82	18,66
0,1	18,72	18,41	17,82
Резины на основе БНКС с «полуэффективной» вулканизирующей системой			
Без добавки	25,39	25,85	22,92
0,01	23,99	23,69	22,74
0,05	23,59	23,70	21,22
0,1	23,49	23,89	21,39

Плотность поперечной сшивки резин на основе НК и ХБК со смоляной вулканизирующей системой практически не меняется с введением наноматериала. Аналогичная закономерность наблюдается при рассмотрении кинетики вулканизации исследуемых резиновых смесей.

Введение углеродного наноматериала в резиновые смеси на основе БНКС-18А с «полуэффективной» вулканизирующей системой и НК с серной вулканизирующей системой приводит к неоднозначному изменению пространственной структуры вулканизата с увеличением дозировки нанодобавки. Практически во всех случаях наблюдается некоторое уменьшение количества поперечных связей в 1 см<sup>3</sup> вулканизата, однако это не приводит к значительному падению прочностных показателей резин.

**Заключение.** В результате исследования было установлено, что для смеси на основе каучука БНКС-28АМ с «эффективной» вулканизирующей системой, содержащей углеродный наноматериал, при температурах 143, 153, 163°C увеличивается скорость вулканизации, при этом сокращается время достижения оптимума.

Для резиновой смеси на основе каучука БНКС-18А с «полуэффективной» вулканизирующей

системой введение углеродного наноматериала несколько уменьшает скорость вулканизации. Оптимальное время не изменяется при трех температурах вулканизации.

Введение углеродного наноматериала в резиновые смеси со смоляной вулканизирующей системой не оказывает влияния на кинетику вулканизации, но способствует повышению прочностных свойств вулканизатов.

Для резиновой смеси на основе НК с серной вулканизирующей системой выявлено, что скорость не изменяется для 143, 153°C и увеличивается для 163°C, при этом оптимальное время сокращается.

Таким образом, при введении в эластомерную композицию углеродного наноматериала происходит изменение кинетики вулканизации. Характер изменений зависит от состава вулканизирующей системы и дозировки нанодобавки.

#### Литература

1. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: Эксим, 2000. – 288 с.
2. Печковская, К. А. Сажа как усилитель каучука / К. А. Печковская. – М.: Химия, 1968. – 216 с.