

УДК 678.046

Ж. С. Шашок

Белорусский государственный технологический университет

**СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БНКС-18
С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ
И УСИЛИВАЮЩИМ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ**

Определено влияние трех наноструктурных углеродных материалов (нефункционализированного УНМ1 и функционализированных УНМ2 и УНМ3 кислородсодержащими и аминогруппами) на упруго-прочностные свойства и стойкость резин на основе БНКС-18 с высокоактивным техническим углеродом к тепловому старению. Исследована структура вулканизатов до и после теплового старения методом равновесного набухания. В качестве объектов исследования использованы композиции на основе полярного каучука специального назначения БНКС-18, наполненные усиливающим техническим углеродом марки N134 в количестве 25,0 и 50,0 мас. ч. Установлено, что введение углеродных наноматериалов в эластомерные композиции на основе БНКС-18 с высокоактивной маркой технического углерода N134 приводит к изменению прочности резин на 4,8–12,0% при практически равноценных значениях относительного удлинения при разрыве по сравнению с резиной без нанодобавки. Определено, что использование 0,1 и 0,2 мас. ч. наноматериалов способствует повышению стойкости резин к тепловому старению, при этом наноматериал УНМ1 позволяет получать резины, лучше всего сохраняющие прочность, а УНМ2 и УНМ3 обеспечивают эластические свойства резин при тепловом старении. Плотность поперечного сшивания резин с наноматериалами при воздействии повышенной температуры и кислорода воздуха увеличивается в большей степени (в 1,47–1,49 раза), чем для резины без наноматериала (в 1,33 раза).

Ключевые слова: эластомерная композиция, резина, углеродный наноструктурный материал, упруго-прочностное свойство, стойкость к тепловому старению, плотность поперечного сшивания.

Для цитирования: Шашок Ж. С. Свойства эластомерных композиций на основе БНКС-18 с углеродными наноструктурными материалами и усиливающим техническим углеродом // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 39–47.

Zh. S. Shashok

Belarusian State Technological University

**PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS BASED ON BNKS-18
WITH CARBON NANOSTRUCTURAL MATERIALS
AND REINFORCING TECHNICAL CARBON**

The effect of three nanostructured carbon materials, nonfunctionalized and functionalized with amino and oxygen-containing groups, on the elastic-strength properties and resistance of rubbers based on BNKS-18 with highly active carbon black to thermal aging has been studied. The structure of vulcanizates before and after heat aging was investigated by the method of equilibrium swelling. Compositions based on polar rubber of special purpose BNKS-18 filled with reinforcing carbon black of the N134 grade in the amount of 25.0 and 50.0 phr were used as objects of research. It was found that the introduction of carbon nanomaterials into elastomeric compositions based on BNKS-18 with a highly active grade of carbon black N134 leads to change in the strength of rubbers by 4.8–12.0% at practically equivalent values of elongation at break compared to rubber without nanoadditives. It was determined that the use of 0.1 and 0.2 phr including nanomaterials contributes to an increase in the resistance of rubbers to heat aging, while the non-functionalized nanomaterial CNM1 makes it possible to obtain rubbers that retain their strength best, and CNM2 and CNM3 elastic properties of rubbers during thermal aging. The density of cross-linking of rubbers with nanomaterials, when exposed to elevated temperature and atmospheric oxygen, increases to a greater extent (1.47–1.49 times) than for rubber without nanomaterials (1.33 times).

Key words: elastomeric composition, rubber, carbon nanostructured material, elastic-strength property, resistance to heat aging, cross-linking density.

For citation: Shashok Zh. S. Properties of elastomeric compositions based on BNKS-18 with carbon nanostructural materials and reinforcing technical carbon. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 39–47 (In Russian).

Введение. Использование углеродных нанотрубок и нановолокон, обладающих чрезвычайно высокой реакционной способностью, для улучшения эксплуатационных свойств эластомерных материалов представляет большой научный и практический интерес [1, 2]. Возможность присоединения к поверхности наноматериала разнообразных радикалов, которые служат в дальнейшем основой для осуществления химических превращений, является важным свойством при использовании нанодобавок как элементов армирующей фазы полимерных композиционных материалов [3–5]. Для обеспечения оптимальной прочности связи матрица – наполнитель проводят функционализацию углеродных наноматериалов. Функционализация не только способствует увеличению прочности связи трубка – матрица, но и вызывает разделение сростков наноматериала на отдельные элементы и улучшает однородность его распределения в матрице [6, 7].

На прочность резины большое влияние оказывают химический состав и конфигурация макромолекул каучука, тип вулканизирующей системы и характер образующихся при вулканизации структур, концентрация и морфологические характеристики наполнителей, пластификаторов, модификаторов и другие факторы [8, 9].

В процессе вулканизации различными вулканизирующими агентами химическая природа образующихся поперечных связей может различаться. Влияние характера вулканизационных связей, т. е. их природы и энергии, на прочность чрезвычайно велико: чем меньше энергия связей, тем выше прочность и в тем более высокой области концентраций вулканизационных узлов находится максимум прочности. Данное влияние обусловлено, с одной стороны, длиной поперечной связи, а с другой – устойчивостью образовавшейся связи при действии тепла и химических агентов. Это приводит к различию в теплостойкости и стойкости к старению получающихся вулканизатов. Полисульфидные связи, склонные под действием тепла и химических агентов к распаду и перегруппировке, ухудшают теплостойкость вулканизатов, способствуют накоплению остаточной деформации под действием постоянных напряжений, уменьшают стойкость к перевулканизации [8, 10]. Одновременно на свойства вулканизатов оказывает влияние распределение вулканизационных связей в структуре вулканизата [11].

Основная часть. Целью данной работы являлось определение влияния трех различных наноматериалов на свойства и структуру резин на основе БНКС-18 с усиливающим техническим углеродом марки N134.

В работе использовался углеродный наноматериал (УНМ), полученный на минском предприятии «Перспективные исследования и технологии» (ТУ ВУ690654933.001-2011). В эластомерные композиции на основе полиарного каучука специального назначения марки БНКС-18 вводился один из трех типов наноматериала. Первый (УНМ1) – нефункционализированный материал, представляющий собой смесь углеродных нанотрубок и нановолокон с примесями аморфного углерода. Вторым и третьим материалы прошли специальную обработку (функционализацию) для прививки кислородсодержащих групп (УНМ2) и аминокислотных групп (УНМ3).

Дозировка усиливающего наполнителя марки N134 в составе резиновых смесей составляла 25,0 и 50,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука.

Упруго-прочностные свойства резин определялись в соответствии с ГОСТ 270–75 [12]. Стойкость резин к тепловому старению оценивалась по ГОСТ 9.024–74 (температура 125°C, 72 ч) [13]. Концентрация поперечных связей в материале определялась методом равновесного набухания [14], с помощью которого были рассчитаны плотность поперечного сшивания, средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями, и концентрация поперечных связей.

Результаты исследования упруго-прочностных свойств резин на основе БНКС-18 с наноструктурными материалами и техническим углеродом марки N134 в дозировке 25,0 мас. ч. (табл. 1) показали, что резины с наноструктурными углеродными материалами характеризуются несколько более высокими показателями условного напряжения при удлинении до 50%.

Резина без нанодобавки при деформации до 50% имеет значение условного напряжения 1,36 МПа, а резины с наноматериалом – от 1,37 до 1,49 МПа. В то же время при удлинении до 100% значения условного напряжения для резин с УНМ2 несколько ниже (14,11–14,59 МПа), чем для резины без наноматериала (15,42 МПа), а для резин с УНМ1 и УНМ3 показатель условного напряжения не имеет существенных различий с резиной, не содержащей нанодобавку.

Сравнительный анализ показателей условной прочности при растяжении показал, что резины с наноматериалом УНМ1 имеют меньшую на 8,2–12,0% прочность по сравнению с резиной без нанодобавки, а для резин с функционализированным наноматериалом выявлено уменьшение всего на 4,8% прочности при определенной дозировке. При этом показатель относительного удлинения при разрыве резин с наноматериалами и без него различается незначительно (для вулканизата без нанодобавки –

380%, а для вулканизатов с нанодобавками – 360–395%).

Следовательно, ухудшение упруго-прочностных свойств резин на основе БНКС-18, содержащих высокоактивную марку технического углерода, при введении наноматериалов может быть обусловлено их влиянием на межфазные взаимодействия полимера с наполнителем и различиями структур вулканизатов, что приводит в условиях растяжения как к затруднению ориентации сегментов макромолекул в направлении деформации, так и снижению возможно-

сти перераспределения напряжений в объеме образца.

Результаты определения изменения основных показателей упруго-прочностных свойств резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N134 в дозировке 25,0 мас. ч. и углеродными наноструктурными материалами после теплового старения (табл. 2) показали, что введение углеродных наноматериалов всех типов приводит к повышению стойкости вулканизатов к воздействию повышенных температур.

Таблица 1

Упруго-прочностные свойства резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N134 в дозировке 25,0 мас. ч. и УНМ до и после

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	Условное напряжение при заданном удлинении, МПа										Условная прочность при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
		при 5%		при 10%		при 20%		при 50%		при 100%					
		до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
Без УНМ	–	0,32	0,38	0,52	0,61	0,84	0,95	1,36	1,62	15,42	11,85	18,69	13,14	380	185
УНМ1	0,1	0,33	0,32	0,53	0,54	0,84	0,93	1,37	1,51	15,43	11,77	16,44	13,87	380	160
	0,2	0,35	0,33	0,56	0,57	0,87	0,93	1,42	1,50	15,30	10,98	16,51	13,76	395	170
	0,3	0,36	0,36	0,54	0,57	0,88	0,95	1,43	1,52	15,84	11,23	17,02	13,95	370	170
	0,4	0,35	0,37	0,55	0,59	0,88	0,94	1,45	1,54	15,92	11,35	17,33	13,86	370	170
	0,5	0,35	0,36	0,55	0,60	0,86	0,93	1,46	1,55	15,81	11,56	17,15	13,77	360	160
УНМ2	0,1	0,35	0,35	0,57	0,58	0,88	0,90	1,49	1,55	14,11	10,95	17,78	13,00	380	220
	0,2	0,34	0,36	0,56	0,59	0,87	0,92	1,46	1,62	14,51	10,13	18,67	13,52	385	240
	0,3	0,36	0,36	0,56	0,59	0,87	0,92	1,47	1,60	14,52	10,28	18,14	13,11	375	240
	0,4	0,35	0,38	0,56	0,58	0,88	0,90	1,49	1,61	14,36	10,37	18,02	13,00	370	230
	0,5	0,36	0,36	0,58	0,58	0,88	0,90	1,47	1,58	14,59	10,61	17,98	13,04	370	230
УНМ3	0,1	0,36	0,35	0,57	0,59	0,88	0,89	1,46	1,60	15,49	11,97	18,44	13,48	370	230
	0,2	0,35	0,38	0,56	0,58	0,89	0,92	1,47	1,63	14,98	12,03	17,88	13,07	390	230
	0,3	0,36	0,37	0,57	0,58	0,90	0,91	1,49	1,61	15,16	12,17	18,02	13,25	380	220
	0,4	0,36	0,38	0,58	0,60	0,90	0,93	1,47	1,62	15,42	12,20	18,33	13,44	380	210
	0,5	0,36	0,37	0,56	0,58	0,89	0,95	1,46	1,63	15,54	12,06	18,21	13,09	360	210

Таблица 2

Изменение упруго-прочностных показателей резин на основе БНКС-18 с 25,0 мас. ч. технического углерода N134 и УНМ после теплового старения

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	Изменение условной прочности при растяжении S_{σ} , %	Изменение относительного удлинения при разрыве S_{ϵ} , %
Без УНМ	–	–29,7	–51,3
УНМ1	0,1	–15,6	–57,9
	0,2	–16,7	–56,9
	0,3	–18,0	–54,1
	0,4	–20,0	–54,1
	0,5	–19,7	–55,6

Окончание табл. 2

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	Изменение условной прочности при растяжении S_{σ} , %	Изменение относительного удлинения при разрыве S_{ϵ} , %
УНМ2	0,1	-26,9	-42,1
	0,2	-27,6	-37,7
	0,3	-27,7	-36,0
	0,4	-27,9	-37,8
	0,5	-27,5	-37,8
УНМ3	0,1	-26,8	-36,1
	0,2	-26,9	-41,0
	0,3	-26,5	-42,1
	0,4	-26,7	-44,7
	0,5	-28,1	-41,7

Однако использование нефункционализированного наноматериала УНМ1 в составе эластомерных композиций позволяет получать резины, характеризующиеся наилучшим сохранением прочности при тепловом старении, но наибольшим ухудшением эластических свойств. В данном случае изменение условной прочности при растяжении (S_{σ} , %) для резины без нанодобавки составляет $-29,7\%$, а для резин с УНМ1 $-15,6 \leq S_{\sigma} \leq -20,0$.

Определено, что введение функционализированных наноматериалов УНМ2 и УНМ3 способствует повышению стойкости резин к тепловому старению, при этом необходимо отметить, что дозировка наноматериала не оказывает значительного влияния на изменение свойств резин при воздействии температуры. Для композиции с 0,1 мас. ч. УНМ2 значение $S_{\sigma} = -26,9\%$, а для композиций с другими исследуемыми дозировками $-27,6 \leq S_{\sigma} \leq -27,9$. Аналогичная зависимость изменения свойств выявлена и для композиций с УНМ3.

Известно [8], что при введении активных наполнителей изменяется вулканизационная

структура. В большинстве случаев концентрация поперечных связей повышается, а средняя степень сульфидности связей по сравнению с ненаполненными резинами понижается. Важно отметить, что полученные результаты исследования свидетельствуют о различиях строения вулканизационной сетки резин, а также о возможном участии реакционноспособных групп поверхности наноматериалов в процессах термоокислительной деструкции и обусловлены, прежде всего, плотностью поперечного сшивания и природой вулканизационных связей.

Анализ результатов определения показателей пространственной сетки резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N134 в дозировке 25,0 мас. ч. и наноматериалами (табл. 3) показал, что резины, содержащие наноструктурные углеродные материалы, имеют меньшую плотность поперечного сшивания ($\nu \cdot 10^{-4}$ моль/см³) по сравнению с резиной без добавки. Значение плотности сшивания для композиции без добавки $\nu = 1,56 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, а для композиций с наноструктурными добавками $1,48 \leq \nu \leq 1,52$.

Таблица 3

Показатели пространственной сетки исследуемых резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N134 в дозировке 25,0 мас. ч. и УНМ

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	M_c , кг/моль		$n \cdot 10^{-19}$, см ⁻³		$\nu \cdot 10^4$, моль/см ³	
		до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
Без УНМ	–	7153,41	5377,73	8,10	10,76	1,56	2,08
УНМ1	0,1	7476,51	5000,67	7,74	11,56	1,49	2,23
	0,2	7325,73	5116,55	7,89	11,31	1,52	2,19
	0,3	7336,41	5109,89	7,87	11,40	1,52	2,22
	0,4	7365,24	5112,44	7,84	11,40	1,50	2,21
	0,5	7356,98	5099,95	7,85	11,45	1,50	2,22
УНМ2	0,1	7519,38	5028,51	7,69	11,51	1,49	2,22
	0,2	7394,91	4964,93	7,82	11,65	1,51	2,26
	0,3	7390,54	4933,87	7,82	11,69	1,50	2,27
	0,4	7401,11	4945,69	7,81	11,66	1,51	2,26
	0,5	7415,88	4908,56	7,82	11,70	1,51	2,31

Окончание табл. 3

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	M_c , кг/моль		$n \cdot 10^{-19}$, см ⁻³		$\nu \cdot 10^4$, моль/см ³	
		до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
УНМ3	0,1	7427,14	5187,08	7,75	11,15	1,48	2,15
	0,2	7452,08	5004,04	7,77	11,56	1,50	2,23
	0,3	7468,92	4987,99	7,74	11,59	1,52	2,27
	0,4	7443,28	4995,32	7,74	11,58	1,49	2,23
	0,5	7458,64	5011,12	7,76	11,39	1,50	2,25

Примечание. M_c – средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями, кг/моль; n – количество поперечных связей в 1 см³ вулканизата, см⁻³; ν – плотность поперечного сшивания, моль/см³.

В то же время при воздействии повышенной температуры плотность поперечного сшивания резин с углеродными наноматериалами увеличивается в большей степени, чем для резины без нанодобавки. Минимальное значение ν после теплового старения определено для композиции с 0,1 мас. ч. УНМ3 и составляет $2,15 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, а для композиции без добавки $\nu = 2,08 \cdot 10^{-4}$ моль/см³.

Результаты исследования структуры резин на основе БНКС-18 с 25,0 мас. ч. усиливающего наполнителя свидетельствуют о влиянии наноматериалов на процессы термоокислительной деструкции, протекающие в резине, и их участии в процессах структурирования при формировании пространственной сетки, что может быть связано с адсорбцией вулканизирующих агентов на поверхности наполнителя при сме-

шении и десорбцией их (полной или частичной) при повышенных температурах вулканизации [5], что и приводит к различию в степени сшивания и характере связей (различная степень сульфидности) в слоях, непосредственно прилегающих к наполнителю и каучуковой матрице.

Результаты исследования упруго-прочностных свойств резин на основе БНКС-18 с наноматериалами и техническим углеродом N134 в дозировке 50,0 мас. ч. (табл. 4) показали, что резины с УНМ до теплового старения характеризуются меньшими значениями условного напряжения при удлинениях в интервале деформаций от 5 до 20% по сравнению с резиной без нанодобавки, а при более высоких удлинениях (от 50 до 100%) значение условного напряжения практически для всех резин с наноматериалами выше.

Таблица 4

Упруго-прочностные свойства резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N134 в дозировке 50,0 мас. ч. и УНМ

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	Условное напряжение при заданном удлинении, МПа										Условная прочность при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
		при 5%		при 10%		при 20%		при 50%		при 100%		до старения	после старения	до старения	после старения
		до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения				
Без УНМ	–	0,72	0,96	1,09	1,52	1,77	2,37	2,88	4,72	20,01	18,01	24,42	19,69	300	150
УНМ1	0,1	0,61	0,78	1,01	1,29	1,59	2,06	2,83	4,15	20,77	17,93	25,50	18,18	320	140
	0,2	0,69	0,75	1,09	1,34	1,68	2,11	3,09	4,10	21,15	17,85	25,78	18,73	310	150
	0,3	0,70	0,78	1,07	1,35	1,69	2,15	2,98	4,23	21,33	17,97	25,55	18,95	320	150
	0,4	0,71	0,80	1,07	1,33	1,72	2,13	2,92	4,18	21,41	18,01	25,41	18,99	310	150
	0,5	0,70	0,80	1,06	1,33	1,74	2,13	2,94	4,27	21,56	17,99	25,33	18,72	310	140
УНМ2	0,1	0,62	0,89	1,03	1,44	1,65	2,33	3,43	4,69	22,50	18,76	25,06	20,64	290	140
	0,2	0,65	0,91	1,04	1,45	1,64	2,31	2,89	4,66	21,83	18,35	24,40	19,50	285	150
	0,3	0,66	0,88	1,05	1,45	1,68	2,29	2,92	4,61	21,91	18,74	25,01	19,62	290	140
	0,4	0,68	0,90	1,05	1,42	1,66	2,32	2,96	4,65	21,89	18,82	25,04	19,57	285	145
	0,5	0,70	0,87	1,04	1,44	1,68	2,35	3,04	4,65	22,00	18,55	25,11	19,98	285	130

Окончание табл. 4

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	Условное напряжение при заданном удлинении, МПа										Условная прочность при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
		при 5%		при 10%		при 20%		при 50%		при 100%		до старения	после старения	до старения	после старения
		до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения				
УНМ3	0,1	0,64	0,77	1,06	1,33	1,66	2,17	3,14	4,51	22,89	17,90	24,68	19,99	300	150
	0,2	0,70	0,81	1,11	1,37	1,66	2,23	2,87	4,54	21,40	18,24	24,38	20,79	300	160
	0,3	0,69	0,84	1,08	1,39	1,63	2,24	2,94	4,62	21,86	18,31	25,12	19,89	290	150
	0,4	0,70	0,83	1,09	1,37	1,61	2,28	2,99	4,61	21,99	18,29	25,68	19,68	290	145
	0,5	0,71	0,81	1,07	1,40	1,64	2,25	3,01	4,63	22,01	18,68	25,41	19,33	290	145

После воздействия повышенной температуры и кислорода воздуха выявлено увеличение данного показателя, но резины с наноматериалами имеют более низкие значения условного напряжения уже в интервале деформации образцов от 5 до 100%, за исключением резины с УНМ2 при 100%-ном растяжении. В данном случае на показатель напряжения при удлинении может оказывать существенное влияние сетка наполнителя, сформировавшаяся после вулканизации резин, а также пространственная сетка вулканизата. Считается, что при достаточно высокой деформации (10%) сетка наполнителя полностью разрушена [15] и поэтому изменение упруго-прочностных свойств при больших степенях деформации в основном зависят от природы и плотности поперечных связей, связывающих макромолекулы каучука.

Определено, что показатель условной прочности при растяжении для всех резин изменяется незначительно в зависимости от природы и дозировки углеродного наноматериала. В данном случае значение условной прочности при растяжении для резины без нанодобавки равно 24,42 МПа, а для резин с углеродными наноструктурными материалами составляет 24,38–25,78 МПа, при этом показатель относительного удлинения при разрыве для резин с нанодобавкой равен от 285 до 320%, а без нанодобавки – 300%.

Вероятно, наличие в эластомерной композиции на основе БНКС-18 большого количества усиливающего наполнителя нивелирует влияние углеродных наноматериалов на упруго-прочностные свойства получаемых вулканизатов ввиду высокой удельной поверхности технического углерода и развитой вторичной сетчатой структуры наполнителя [16].

Полученные результаты определения изменения показателей упруго-прочностных свойств

резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N134 в дозировке 50,0 мас. ч. и наноматериалами после теплового старения (табл. 5) показали, что применение функционализированных углеродных материалов УНМ2 и УНМ3 в минимальных дозировках способствует повышению стойкости резин к тепловому старению.

Определено, что для резины без УНМ значение $S_{\sigma} = -19,4\%$, а при введении в эластомерные композиции УНМ2 в дозировке 0,1 мас. ч. изменение условной прочности при растяжении составляет $-17,6\%$, при введении 0,1 и 0,2 мас. ч. УНМ3 значение $S_{\sigma} = -19,0$ и $-14,7\%$ соответственно. Данный характер изменения свойств резин обусловлен влиянием количественного содержания нанодобавок на процессы формирования вулканизационной структуры, а также возможностью инициирования или ингибирования окисления за счет разложения образующихся при окислении пероксидов на свободные радикалы [11, 17].

Анализ показателей вулканизационной сетки резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N134 в дозировке 50,0 мас. ч. и наноматериалами (табл. 6) показал, что структура резин, содержащих наноматериалы по сравнению с резиной без добавки различается в зависимости от типа добавки. Значение плотности поперечного сшивания ($\nu \cdot 10^{-4}$ моль/см³) для композиции без добавки до теплового старения $\nu = 2,85 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, а после теплового старения $\nu = 5,44 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, в то время как для композиций с УНМ1 до теплового старения $2,72 \leq \nu \leq 2,75$ для всех исследуемых дозировок за исключением 0,1 мас. ч., для которой $\nu = 2,93 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, а после теплового старения все композиции с УНМ1 характеризуются меньшей плотностью сшивки, чем резина без нанодобавки. Для резин с УНМ2 наиболее су-

существенные различия в структуре резин выявлены также при использовании данного наноматериала в дозировке 0,1 мас. ч., а для резин с УНМ3 – при введении 0,1 и 0,2 мас. ч. Для резин с УНМ2

наиболее существенные различия в структуре выявлены также при использовании данного наноматериала в дозировке 0,1 мас. ч., а для резин с УНМ3 при введении 0,1 и 0,2 мас. ч.

Таблица 5

Изменение упруго-прочностных показателей резин на основе БНКС-18 с 50,0 мас. ч. технического углерода N134 и УНМ после теплового старения

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	Изменение условной прочности при растяжении S_{σ} , %	Изменение относительного удлинения при разрыве S_{ϵ} , %
Без УНМ	–	–19,4	–50,0
УНМ1	0,1	–28,7	–56,3
	0,2	–27,3	–51,0
	0,3	–25,8	–50,0
	0,4	–25,3	–51,6
	0,5	–26,1	–54,8
УНМ2	0,1	–17,6	–51,7
	0,2	–20,0	–47,4
	0,3	–21,6	–50,0
	0,4	–21,8	–48,2
	0,5	–20,4	–52,7
УНМ3	0,1	–19,0	–50,0
	0,2	–14,7	–46,7
	0,3	–20,8	–48,3
	0,4	–23,4	–50,0
	0,5	–23,9	–50,0

Таблица 6

Показатели пространственной сетки исследуемых резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N134 в дозировке 50,0 мас. ч. и УНМ

Тип УНМ	Дозировка, мас. ч.	M_c , кг/моль		$N \cdot 10^{-19}$, см ⁻³		$\nu \cdot 10^4$, моль/см ³	
		до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
Без УНМ	–	3906,31	2049,02	1,48	2,82	2,85	5,44
УНМ1	0,1	3810,28	2089,72	1,51	2,81	2,93	5,40
	0,2	4068,56	2126,23	1,42	2,73	2,75	5,27
	0,3	3958,94	2133,58	1,45	2,72	2,73	5,23
	0,4	4002,08	2109,68	1,43	2,73	2,73	5,28
	0,5	3995,07	2100,47	1,43	2,75	2,72	5,29
УНМ2	0,1	4149,35	1981,79	1,45	2,84	2,76	5,47
	0,2	3871,68	2055,36	1,49	2,82	2,89	5,44
	0,3	3921,66	2099,87	1,44	2,85	2,86	5,46
	0,4	3915,65	1958,76	1,45	2,84	2,87	5,45
	0,5	3903,37	2008,14	1,42	2,82	2,85	5,43
УНМ3	0,1	4135,21	2092,91	1,40	2,79	2,70	5,38
	0,2	4093,47	2016,41	1,42	2,87	2,73	5,52
	0,3	4007,57	2045,42	1,46	2,85	2,78	5,48
	0,4	4091,28	2054,68	1,43	2,83	2,74	5,47
	0,5	4099,62	2083,47	1,42	2,85	2,73	5,49

Примечание. M_c – средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями, кг/моль; n – количество поперечных связей в 1 см³ вулканизата, см⁻³; ν – плотность поперечного сшивания, моль/см³.

Заключение. Таким образом, результаты исследования изменения упруго-прочностных свойств резин на основе полярного каучука БНКС-18 с активным техническим углеродом марки N134 и наноструктурными углеродными материалами показали, что использование наноматериала оказывает влияние на структуру вулканизационной сетки и тем самым влияет на прочностные показатели при определенных степенях растяжения и эластические свойства резин. При этом в случае небольших дозировок активного наполнителя выявлено уменьшение прочности резин на 4,8–12,0%, а при повышенной дозировке основного наполнителя прочность практически не изменяется или увеличивается до 5,6% при опреде-

ленной дозировке наноматериала. Стойкость к тепловому старению исследуемых резин за счет применения углеродных наноматериалов также изменяется в зависимости от содержания технического углерода и природы нанодобавки. Установлено, что применение функционализированных углеродных материалов УНМ2 и УНМ3 в минимальных дозировках способствует повышению стойкости резин к тепловому старению при содержании технического углерода 50,0 мас. ч., а при дозировке 25,0 мас. ч. N134 выявлено, что введение углеродных наноматериалов всех типов приводит к повышению стойкости вулканизатов к воздействию повышенных температур и кислорода воздуха.

Список литературы

1. Бадамшина Э. Р., Гафурова М. П., Эстрин Я. И. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием // *Успехи химии*. 2009. Т. 79, № 11. С. 1027–1064.
2. Industrial applications of nanoparticles – A Prospective overview / Cátia S. C. Santos [et al.] // *Materialstoday: Proceedings*. 2015. Vol. 2, issue 1. P. 456–465.
3. Kharissova O. V., Kharisov B. I. Solubilization and dispersion of carbon nanotubes. Berlin: Springer, 2017. 250 p.
4. Khabashesku V. N., Pulikkathara M. X. Chemical modification of carbon nanotubes // *Mendeleev Communications*. 2006. Vol. 16, no. 2. P. 61–66.
5. A review featuring fabrication, properties and applications of carbon nanotubes (CNTs) reinforced polymer and epoxy nanocomposites / S. Imtiaza [et al.] // *Chinese J. Polymer Science*. 2018. Vol. 36, no. 4. P. 445–461.
6. Atieh M. A. Effect of functionalized carbon nanotubes with carboxylic functional group on the mechanical and thermal properties of styrene butadiene rubber // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2011. Vol. 19, no. 7. P. 617–627.
7. The effect of surface functionalization of carbon nanotubes on properties of natural rubber/carbon nanotube composites / Y. Nakaramontri [et al.] // *Polymer Composites*. 2014. Vol. 36, issue 11. P. 2113–2122.
8. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
9. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития / Казань: КНИТУ, 2016. 420 с.
10. Большой справочник резинщика: в 2 ч. Ч. 1: Резины и резинотехнические изделия / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. М.: Техинформ, 2012. 744 с.
11. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истек, 2009. 502 с.
12. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. Взамен ГОСТ 270–64. Введ. 01.01.76. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
13. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. Взамен ГОСТ 271–67. Введ. 01.07.75. М.: Изд-во стандартов, 1974. 12 с.
14. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
15. Boonbumrung A., Saeou P., Sirisinha C. Reinforcement of multiwalled carbon nanotube in nitrile rubber: in comparison with carbon black, conductive carbon black, and precipitated silica // *J. of Nanomaterials*. 2016. P. 1–8. DOI: 10.1155/2016/6391572.
16. Mechanical reinforcement of rubber by sp² carbon allotropes such as carbon black and carbon nanotubes: The role of interfacial area and filler orientation / M. Galimberti [et al.] // *Rubber World*. 2018. Vol. 257, no. 5. P. 24–29.
17. Valentini L., Bon S. B., Hernández M. Nitrile butadiene rubber composites reinforced with reduced graphene oxide and carbon nanotubes show superior mechanical, electrical and icephobic properties // *Composites Science and Technology*. 2018, Vol. 166. P. 109–114.

References

1. Badamshina E. R., Gafurova M. P., Estrin Ya. I. Modification of carbon nanotubes and synthesis of polymer composites with their participation. *Uspekhi khimii* [Advances in chemistry], 2009, vol. 79, no. 11, pp. 1027–1064 (In Russian).
2. Cátia S. C. Santos, Barbara Gabriel, Marilyns Blanchy, Olivia Menes, Denise García, Miren Blanco, Noemí Arconada, Victor Neto. Industrial applications of nanoparticles – A Prospective overview. *Materialstoday: Proceedings*, 2015, vol. 2, issue 1, pp. 456–465.
3. Kharissova O. V., Kharisov B. I. Solubilization and dispersion of carbon nanotubes. Berlin, Springer, 2017. 250 p.
4. Khabashesku V. N., Pulikkathara M. X. Chemical modification of carbon nanotubes. *Mendeleev Communications*. 2006, vol. 16, no. 2, pp. 61–66.
5. Imtiazia S., Siddiq M., Kausar A., Muntha S. T., Ambreen J., Bibi I. A review featuring fabrication, properties and applications of carbon nanotubes (CNTs) reinforced polymer and epoxy nanocomposites. *Chinese J. Polymer Science*, 2018, vol. 36, no. 4, pp. 445–461.
6. Atieh M. A. Effect of functionalized carbon nanotubes with carboxylic functional group on the mechanical and thermal properties of styrene butadiene rubber. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2011, vol. 19, no. 7, pp. 617–627.
7. Nakaramontri Y., Kummerlöwe C., Nakason C., Vennemann N. The effect of surface functionalization of carbon nanotubes on properties of natural rubber/carbon nanotube composites. *Polymer Composites*, 2014, vol. 36, issue 11, pp. 2113–2122.
8. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Khlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of materials based on elastomers]. Omsk, RosZITLP Publ., 2003. 276 p.
9. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyanye i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of elastomer strengthening. Status and directions of development]. Kazan, KNITU Publ., 2016. 420 p.
10. *Bol'shoy spravochnik rezinshchika. V 2 chastyakh. Ch. 1: Reziny i rezinotekhnicheskiye izdeliya* [Big reference book of a rubber production worker]. Moscow, Tekhinform Publ., 2012. 744 p.
11. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Elastomeric material technology]. Moscow, Istek Publ., 2009. 502 p.
12. GOST 270–75. Rubber. Method for determining elastic tensile properties. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).
13. GOST 9.024–74. Rubber. Test methods for resistance to thermal aging. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 12 p. (In Russian).
14. Averko-Antonovich I. Yu., Bikmullin R. T. *Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov* [Methods of research of structure and properties]. Kazan, KSTU Publ., 2002. 604 p.
15. Boonbumrung A., Saeou P., Sirisinha C. Reinforcement of multiwalled carbon nanotube in nitrile rubber: in comparison with carbon black, conductive carbon black, and precipitated silica. *J. of Nanomaterials*, 2016, pp. 1–8. DOI: 10.1155/2016/6391572.
16. Galimberti M., Infortuna G., Barbera V., Guerra S., Bernardi A., Agnelli S. Mechanical reinforcement of rubber by sp² carbon allotropes such as carbon black and carbon nanotubes: The role of interfacial area and filler orientation. *Rubber World*, 2018, vol. 257, no. 5, pp. 24–29.
17. Valentini L., Bon S. B., Hernández M. Nitrile butadiene rubber composites reinforced with reduced graphene oxide and carbon nanotubes show superior mechanical, electrical and icephobic properties. *Composites Science and Technology*, 2018, vol. 166, pp. 109–114.

Информация об авторе

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Information about the author

Shashok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Поступила 12.04.2021