

Ж. С. Шашок, доцент; Н. П. Побединская, инженер;  
Н. Р. Прокопчук, член-кор. НАН Беларуси, профессор; О. С. Тозик, студентка

## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

The influence of carbon nanomaterials on technical properties of butadiene-nitrile rubbers is investigated. It is revealed, that introduction of nanoadditions in elastomer compound promotes the increase of resistance of rubbers to thermal ageing. The greatest change of properties of rubbers is observed at compositions based on BNRS-28 AM in dosage of powder substances of 0,1 weight part. It is established, that introduction of nanomaterial in form of dispersion results in decrease in degree of swelling of rubbers. Definition of wearability and abrasion of investigated rubbers has shown, that application of carbon nanomaterial allows increasing wear resistance of vulcanizer at what the best effect is observed at introduction of nanoaddition in powder form.

**Введение.** Сегодня различного рода материалы, структурные элементы которых имеют размеры порядка миллионных долей миллиметра (наноматериалы), начинают широко применяться во всем мире для придания изделиям сверхтвердых, огнеупорных свойств, улучшенных электротехнических, магнитных, оптоэлектронных и конструкционных потребительских качеств. Материалы с наноразмерной микроструктурой называют наноразмерными. Принятый критерий наноразмерности – меньше 100 нанометров (нм).

**Основная часть.** Проблемы создания наноматериалов и технологий их производства сегодня остро стоят перед каждой из передовых стран мира, в том числе перед Беларусью и Россией. По мнению академика П. А. Витязя [1–2], успешное освоение производства наноматериалов в нашей республике должно позволить перейти к промышленным технологиям их применения в ключевых для страны отраслях: машиностроении, транспорте, электронике, энергетике, производстве товаров народного потребления.

Цель работы состояла в оценке влияния исследуемых нанодобавок на технические свойства резин на основе каучука специального назначения.

Объектами исследования были резиновые смеси на основе каучуков БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40, различающиеся содержанием связанного нитрилакрила в макромолекуле полимера. Исследуемые добавки вводились в резиновую смесь в виде порошкообразного продукта и дисперсии с дибутилфталатом (ДБФ) в дозировках 0,01; 0,05; 0,1 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Образцами сравнения являлись вулканизаты, не содержащие исследуемых добавок.

Бутадиен-нитрильные каучуки являются каучуками специального назначения и используются в основном для производства изделий, работающих в среде масла и бензина. При длительном соприкосновении с растворителями резина набухает, сопротивление ее надрезу, истиранию и старению ухудшается и резко снижается механическая прочность.

В табл. 1 представлены результаты исследований изменения физико-механических показателей резин при воздействии отработанного машинного масла (120 ч при температуре 70°C) и в случае термического старения (120 ч при температуре 100°C).

Таблица 1  
Коэффициенты старения резин после воздействия агрессивной среды и термического старения

Содержание добавки	Коэффициенты старения по относительному удлинению при разрыве $K_e$		Коэффициенты старения по условной прочности при растяжении $K_G$	
	после воздействия агрессивной среды	после термического старения	после воздействия агрессивной среды	после термического старения
<b>Резина на основе БНКС-18А</b>				
Без добавки	0,91	0,50	1,18	1,12
0,01	0,95	0,57	1,14	1,20
0,05	0,83	0,48	1,14	1,15
0,1	0,83	0,55	1,17	1,23
0,01 с ДБФ	0,81	0,50	1,12	1,14
0,05 с ДБФ	0,95	0,55	1,16	1,18
0,1 с ДБФ	1,10	0,52	1,12	1,16
<b>Резина на основе БНКС-28АМ</b>				
Без добавки	0,82	0,53	0,96	0,88
0,01	0,80	0,43	1,06	0,89
0,05	0,82	0,55	1,05	0,90
0,1	0,87	0,42	1,08	0,95
0,01 с ДБФ	1,05	0,91	1,02	1,06
0,05 с ДБФ	0,77	0,68	1,00	0,85
0,1 с ДБФ	0,84	0,80	1,10	1,03
<b>Резина на основе БНКС-40АМ</b>				
Без добавки	1,04	0,50	1,14	1,35
0,01	1,07	0,48	1,20	1,41
0,05	0,89	0,46	1,13	1,32
0,1	0,88	0,44	1,09	1,22
0,01 с ДБФ	0,97	0,52	1,14	1,28
0,05 с ДБФ	0,83	0,43	1,15	1,25
0,1 с ДБФ	1,06	0,67	1,07	1,18

## Изменение степени набухания исследуемых резин

Содержание добавки	Степень набухания, %		
	после 24 ч	после 120 ч	после 168 ч
Резина на основе БНКС-18А			
Без добавки	-1,81	-1,53	-1,93
0,01	-1,87	-2,01	-1,97
0,05	-1,57	-2,07	-1,62
0,1	-2,25	-1,98	-2,04
0,01 с ДБФ	-1,77	-2,41	-2,15
0,05 с ДБФ	-1,99	-2,12	-2,24
0,1 с ДБФ	-1,66	-1,73	-1,69
Резина на основе БНКС-28АМ			
Без добавки	0,98	2,36	4,61
0,01	1,12	2,38	3,85
0,05	1,68	2,33	3,78
0,1	2,14	2,86	3,04
0,01 с ДБФ	0,94	0,83	0,85
0,05 с ДБФ	0,69	1,07	1,23
0,1 с ДБФ	1,08	0,68	1,07
Резина на основе БНКС-40АМ			
Без добавки	0,87	1,12	0,91
0,01	0,47	0,84	0,61
0,05	0,58	2,38	2,01
0,1	0,35	3,43	0,70
0,01 с ДБФ	0,35	1,47	0,52
0,05 с ДБФ	0,78	1,58	2,29
0,1 с ДБФ	0,31	1,29	1,57

Стойкость резин к термическому старению и агрессивным средам определяется по изменению физико-механических показателей вулканизатов и степени набухания резин.

В резинах на основе БНКС-40АМ, как и на основе БНКС-18А, при введении нанодобавок в различных дозировках в виде порошка и дисперсии с ДБФ наблюдается незначительное изменение коэффициентов старения по сравнению с резиной без добавок. Для резины, не содержащей углеродного наноматериала, коэффициенты старения имеют следующие значения: после действия отработанного машинного масла  $K_\epsilon = 1,04$ ,  $K_\sigma = 0,50$ ; после термического старения  $K_\epsilon = 1,14$ ,  $K_\sigma = 1,35$ . Оптимальная дозировка – 0,01 мас. ч. порошкообразного наноматериала, при которой коэффициенты старения по относительному удлинению при разрыве после старения в масле и термического старения соответственно равны 1,07 и 0,48, а по условной прочности при растяжении – 1,20 и 1,41 соответственно.

Анализ данных табл. 1 показал, что наибольшее изменение свойств резин при введении углеродных наноматериалов наблюдается для эластомерных композиций на основе БНКС-28 АМ в дозировке порошкообразного вещества 0,1 мас. ч.

Стойкость резин к действию агрессивных сред можно определить также по изменению степени набухания резин.

Образцы резин находились в среде отработанного машинного масла при температуре 70°C. Массы образцов определялись через 24, 120 и 168 ч. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Из таблицы видно, что для резин на основе каучука БНКС-18А наблюдается вымывание ингредиентов (масса уменьшается), а для резин на основе каучуков БНКС-28АМ и БНКС-40АМ – набухание (масса увеличивается).

В резинах на основе БНКС-18А наименьшее вымывание после 24 и 168 ч наблюдается при дозировке 0,05 мас. ч. нанопорошка (1,57 и 1,62% соответственно), при введении дисперсии с ДБФ в дозировке 0,1 мас. ч. вымывание после 24, 120 и 168 ч составляет 1,66, 1,73 и 1,69% соответственно.

Набухание всех резин на основе БНКС-28АМ, содержащих порошкообразный продукт, происходит практически одинаково.

Введение же дисперсии в дозировке 0,01 мас. ч. приводит к наименьшей степени набухания после 24, 120 и 168 ч на 0,94, 0,83 и 0,85% соответственно. Замечено, что введение наноматериала в виде порошка и в виде дисперсии приводит к снижению степени набухания.

Введение в резины на основе БНКС-40АМ порошкообразного продукта и его дисперсии с ДБФ в дозировке 0,01 мас. ч. снижает степень набухания после 168 ч на 0,61 и 0,52% соответственно, что ниже, чем для резины без добавок (0,91%).

Трение резиновых деталей по твердой поверхности вызывает их поверхностное разрушение за счет износа (истирания). В процессе истирания происходит отделение мелких частиц материала с трущихся поверхностей.

Износостойкость резин характеризуется истираемостью, представляющей убыль объема двух образцов резины, приходящуюся на единицу работы трения при заданном режиме испытания образцов специальной формы.

Резиновые смеси на основе БНКС применяются для изготовления резинотехнических изделий, работающих в условиях истирания в агрессивных средах, поэтому представляет практический интерес определить влияние способа введения углеродных наноматериалов на истираемость исследуемых резин.

Результаты определения истираемости и сопрогибания истиранию исследуемых резин приведены в табл. 3.

Таблица 3  
Результаты определения истирания резин

Содержание добавки	Истираемость, $\text{см}^3/\text{Дж} \cdot 10^5$	Сопротивление истиранию, $\text{Дж}/\text{мм}^3$
Резина на основе БНКС-18А		
Без добавки	8,14	12,30
0,01	6,25	15,95
0,05	6,34	15,78
0,1	7,03	14,25
0,01 с ДБФ	5,32	18,95
0,05 с ДБФ	5,22	19,19
0,1 с ДБФ	4,45	22,50
Резина на основе БНКС-28АМ		
Без добавки	4,62	22,10
0,01	2,10	48,01
0,05	3,68	27,35
0,1	2,61	38,96
0,01 с ДБФ	6,67	15,07
0,05 с ДБФ	5,07	19,73
0,1 с ДБФ	3,53	28,60
Резина на основе БНКС-40АМ		
Без добавки	8,62	11,70
0,01	6,80	14,71
0,05	6,79	14,73
0,1	6,78	14,75
0,01 с ДБФ	8,62	11,62
0,05 с ДБФ	7,01	14,28
0,1 с ДБФ	6,91	14,50

Анализом полученных результатов выявлено, что при введении в резиновые смеси на основе БНКС-18А наноматериала в порошкообразном виде и в виде дисперсии с ДБФ наблюдается незначительное увеличение сопротивления истиранию и снижение истираемости.

Для образца сравнения сопротивление истиранию равно  $12,30 \text{ Дж}/\text{мм}^3$ , а истираемость составляет  $8,14 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{Дж}$ .

В резинах на основе БНКС-28АМ, содержащих порошкообразный углеродный наноматериал, наблюдается повышение сопротивления истиранию до  $48,01 \text{ Дж}/\text{мм}^3$  и уменьшение значения истираемости до  $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{Дж}$  (при введении  $0,1 \text{ мас. ч.}$ ). Для образца сравнения сопротивление истиранию равно  $22,1 \text{ Дж}/\text{мм}^3$ , а истираемость –  $4,62 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{Дж}$ . Введение же углеродного наноматериала в виде дисперсии с ДБФ приводит к снижению показателей сопротивления истиранию. Только в случае введения дозировки  $0,1 \text{ мас. ч.}$  наноматериала наблюдается некоторое увеличение сопротивления истиранию и снижение истираемости по сравнению с резиной, не содержащей исследуемую добавку.

Для резин на основе БНКС-40АМ, содержащих порошкообразный углеродный наноматериал и его смесь с ДБФ, наблюдается увеличение сопротивления истиранию и соответственно снижение истираемости по сравнению с резиной без добавок. Исключение составляет резина, содержащая порошкообразный углеродный наноматериал с ДБФ в дозировке  $0,01 \text{ мас. ч.}$  (сопротивление истиранию составляет  $11,62 \text{ Дж}/\text{мм}^3$ , а истираемость –  $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{Дж}$ ).

**Заключение.** Таким образом, в результате исследований выявлено, что углеродный наноматериал может применяться в качестве технологической добавки в рецептурах резиновых смесей в определенной дозировке. При этом происходит некоторое повышение маслбензостойкости резин, а также снижение истираемости вулканизатов.

## Литература

1. Витязь, П. А. Перспективные нанофазные материалы на основе ультрадисперсных алмазов / П. А. Витязь // Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения: сб. науч. тр. – Новополоцк, 2001. – С. 4–8.
2. Прищепов, А. Наноматериаловедение / А. Прищепов // Издание НАН Беларуси. Наука и инновации. – 2005. – № 7. – С. 71–72.