

А.В. Касперович<sup>1</sup>, В.В. Боброва<sup>1</sup>, А.А. Кадыко<sup>1</sup>, С.А. Ефремов<sup>2</sup>, С.В. Нечипуренко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
Минск, Республика Беларусь, andkasp@mail.ru

<sup>2</sup>Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,  
Алматы, Республика Казахстан

## **КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В МАШИНОСТРОЕНИИ**

### **Аннотация**

В работе представлены результаты исследований кинетических параметров процесса вулканизации резиновых смесей на основе каучуков общего СКИ-3 и специального БНКС-28АМН назначения с углерод-минеральным наполнителем на основе побочных продуктов добычи углистых сланцев, предназначенных для изготовления резинотехнических изделий, эксплуатируемых в машиностроительной отрасли.

*Ключевые слова:* резиновая смесь, углерод-минеральный наполнитель, кинетические характеристики, оптимум вулканизации

### **Введение**

Технический углерод и белая сажа (гидратированный диоксид кремния  $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) традиционно являются наиболее распространенными наполнителями (армирующими добавками) эластомерных композитов на основе натуральных и синтетических каучуков. Введение этих наполнителей в эластомеры существенно улучшает их механические характеристики, особенно прочностные и деформационные характеристики материала. На сегодняшний день эти эффекты хорошо изучены, и можно сказать, что данный подход к модификации свойств резины «достиг своего потолка» [1]. Дальнейший прогресс в этой области требует постоянного поиска новых нетрадиционных наполнителей [2, 3]. Одним из перспективных направлений является использование дисперсных глинистых минералов (монмориллонита, галлуазита, палыгорскита, шунгита и др.) [4–6]. Это позволяет естественным образом варьировать форму частиц наполнителя в зависимости от поставленной задачи и особенностей структуры этих материалов.

Введение глинистых дисперсных частиц в резину позволяет не только улучшить ее физико-механические характеристики, но и придать ей ряд дополнительных важных эксплуатационных свойств: повышенную термическую стабильность, стойкость к горению, низкую диффузионную проницаемость, экологическую чистоту и относительную дешевизну производства резины [7]. По своей сути эти материалы представляют собой сложные структурно-гетерогенные системы, состоящие из низкомолекулярной высокоэластичной матрицы, в которую внедрены гораздо более жесткие и прочные частицы дисперсного наполнителя. Такие материалы характеризуются сложным механическим поведением (конечные деформации, нелинейная упругость, вязкоупругость), что обусловлено разной природой обратимых и необратимых структурных изменений, происходящих при деформировании. В настоящее время эластомерные композиты с различными минеральными

наполнителями являются предметом интенсивных исследований, как экспериментальных, так и теоретических [8, 9]. Что касается применения, то наиболее перспективным направлением использования таких материалов является производство резинотехнических изделий, используемых в различных отраслях промышленности.

### Объекты и методы исследований

Объектом исследования выступали эластомерные композиции на основе каучука специального назначения БНКС-28АМН и на основе каучука общего назначения СКИ-3, предназначенных для изготовления резинотехнических изделий, используемых в машиностроительной отрасли, содержащих углерод-минеральный наполнитель (УМН) на основе побочных продуктов добычи углистых сланцев.

Для получения УМН исходным сырьем является обогащенный углистый сланец месторождения «Балауса» (Республика Казахстан). Полученный после флотации дисперсный материал – УМН, является готовым продуктом для использования в качестве наполнителя для эластомерных композиционных материалов. В таблице 1 представлены физико-химические свойства УМН.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики УМН

Наименование показателя	Значение показателя
Удельная внешняя поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	21
Сорбционный объем, см <sup>3</sup> /г	0,021
Размер частиц, мкм	4,9
рН водной суспензии	8–10
Структура	кристаллическая

Углерод-минеральный наполнитель по элементному составу и структуре сопоставим с таким известным наполнителем как шунгит, но характеризуется более высоким содержанием углерода (не менее 35,0%). Представляло интерес изучить влияние УМН на кинетические характеристики исследуемых эластомерных композиций. Объектом сравнения выступали резины, содержащие в своем составе коммерческий наполнитель – технический углерод марки N772. По кинетическим кривым процесса вулканизации, полученных на реометре марки ODR 2000 по ГОСТ 12535–84 [10], определяли параметры, характеризующие вулканизационные и реологические свойства резиновых смесей.

### Результаты и обсуждение

В таблицах 2 и 3 представлены основные кинетические параметры процесса вулканизации резиновых смесей на основе БНКС-28АМН и СКИ-3, содержащих технический углерод марки N772 и исследуемый УМН.

Определено, что резиновая смесь на основе СКИ-3 с УМН имеет равнозначное значение показателя времени начала вулканизации ( $t_{s2}$ ) по сравнению со смесью с техническим углеродом марки N772. В случае резиновых смесей на основе каучука специального назначения данный показатель увеличивается незначительно (4,8%).

Анализ результатов показал, что введение нового наполнителя в состав эластомерных композиций на основе БНКС-28АМН приводит к увеличению показателя времени достижения оптимальной степени вулканизации ( $t_{c(90)}$ ) в 1,9 раза. Для композиций на основе каучука общего назначения СКИ-3 данный показатель снижается в 5,0 раз, что обусловлено различной полярностью каучуков, на основе которых изготавливались исследуемые резины, и физико-химическими особенностями

УМН, а именно щелочной рН водной суспензии, кристалличностью структуры и наличием примесей металлов в составе [11]. Выявленный характер изменения показателя  $t_{c(90)}$  в исследуемых резинах свидетельствует о том, что в последующих исследованиях при использовании УМН потребуется корректировки состава вулканизирующей системы.

Таблица 2 – Кинетические параметры процесса вулканизации эластомерных композиций на основе БНКС-28АМН с техническим углеродом марки N772 и УМН

Вид наполнителя	$M_L$ , дН·м	$M_H$ , дН·м	$t_{s2}$ , мин	$t_{c(50)}$ , мин	$t_{c(90)}$ , мин	$\Delta M$ , дН·м
N772	5,0	27,6	4,2	5,5	10,1	22,7
УМН	5,4	28,1	4,4	6,7	18,8	21,7

Примечания:  $M_L$  – минимальный крутящий момент, дН·м;  $M_H$  – максимальный крутящий момент, дН·м;  $t_{s2}$  – время начала вулканизации, определяемое увеличением минимального крутящего момента на 2 дН·м, мин;  $t_{c(50)}$  – время достижения заданной степени вулканизации (50, %) при заданной температуре, мин;  $t_{c(90)}$  – оптимальное время вулканизации, мин;  $\Delta M$  – разность между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН·м.

Таблица 3 – Кинетические параметры процесса вулканизации эластомерных композиций на основе СКИ-3 с техническим углеродом марки N772 и УМН

Вид наполнителя	$M_L$ , дН·м	$M_H$ , дН·м	$t_{s2}$ , мин	$t_{c(50)}$ , мин	$t_{c(90)}$ , мин	$\Delta M$ , дН·м
N772	0,52	45,52	1,3	4,32	38,73	45,00
УМН	1,94	43,51	1,3	2,59	7,68	41,57

В то же время определение показателя разности между максимальным и минимальным крутящими моментами ( $\Delta M$ ), который косвенно характеризует плотность сшивания полимера [12] выявило, что использование в составе эластомерных композиций как на основе БНКС-28АМН, так и на основе СКИ-3 углерод-минерального наполнителя, позволяет получать резины, характеризующиеся практически одинаковыми значениями  $\Delta M$  (изменение составляет менее 7,6%).

### Заключение

Таким образом, результаты исследований кинетики вулканизации исследуемых резин на основе каучуков общего и специального назначения, содержащих углерод-минеральный наполнитель на основе побочных продуктов добычи углистых сланцев, показали, что наиболее целесообразно применение УМН в рецептурах резиновых смесей на основе СКИ-3, т. к. в данном случае оптимальное время вулканизации снижается в 5,0 раз, что снизит энергоемкость процесса изготовления готовых изделий на их основе.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Micro and nanoshungites – Perspective mineral fillers for rubber composites used in the tires / O.K. Garishin, V. Shadrin, A. Beliaev, Yu.V. Kornev. // Materials Physics and Mechanics. – 2018. – Vol. 40. – No. 1. – P. 56-62.
2. Thermal degradation and flame retarding characteristics of polypropylene composites incorporated with boron mud / Y. Lua, J. Liua, G. Houa [et al.]. // Composites Science and Technology. – 2016. – Vol. 137. – P. 94-102.

3. Zoromba, M.S. Effect of modified kaolinite by using fatty acids on nr- and sbr-reinforced composites / M.S. Zoromba, M. Bassyouni, S.M.-S. Abdel-Hamid. // *Rubber Chemistry and Technology*. – 2015. – Vol. 88. – No. 3. – P. 449-462.
4. Enhanced morphology and mechanical characteristics of clay/styrene butadiene rubber nanocomposites / K.S. Usha Devi, H.J. Maria, S. Thomas [et al.]. // *Applied Clay Science*. – 2015. – Vol. 114. – P. 568-572.
5. Polymer composite for antistatic application in aerospace / R. Yadav, M. Tirumali, X. Wang [et al.]. // *Defence Technology*. – 2019. – Vol. 5. – P. 356-371.
6. Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds / Y.M. Lvov, W. Wang, L. Zhang, R.F. Fakhrullin. // *Advanced Materials*. – 2016. – Vol. 28. – P. 1227-1250.
7. Theng, B.K.G. Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes / B.K.G. Theng. // *Developments in Clay Science*. – 2012. – Vol. 4. – P. 153-162.
8. Pre-intercalation of long chain fatty acid in the interlayer space of layered silicates and preparation of montmorillonite/natural rubber nanocomposites / S. Rooj, A. Das, K.W. Stöckelhuber [et al.]. // *Applied Clay Science*. – 2012. – Vol. 68. – P. 50-56.
9. Formation and properties of clay-polymer complexes / Q. Zhang, Q. Liu, Y. Zhang [et al.]. // *Applied Clay Science*. – 2012. – Vol. 65. – P. 134-142.
10. ГОСТ 12535–84. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре. – Москва: Издательство стандартов, 1985. – 33 с.
11. Углерод-минеральный наполнитель для эластомерных композиций / А.В. Касперович, В.В. Боброва, А.А. Кадыко [и др.]. // *Технология органических веществ : материалы 87-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января – 17 февраля 2023 г. [Электронный ресурс] / Белорус. гос. технол. ун-т. – отв. за издание И.В. Войтов. – Минск: БГТУ, 2023. – С. 146-149.*
12. Овчаров, В.В. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В.В. Овчаров – Москва: Издательский дом «САНТ-ТМ», 2001. – 400 с.

A.V. Kasperovich<sup>1</sup>, V.V. Bobrova<sup>1</sup>, A.A. Kadyko<sup>1</sup>, S.A. Efremov<sup>2</sup>, S.V. Nechipurenko<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus, [andkasp@mail.ru](mailto:andkasp@mail.ru)  
<sup>2</sup>Kazakh National University named after. Al-Farabi, Almaty, Republic of Kazakhstan,

## KINETIC CHARACTERISTICS OF ELASTOMER MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF RUBBER PRODUCTS USED IN MECHANICAL ENGINEERING

### **Abstract**

The paper presents the results of studies of the kinetic parameters of the vulcanization process of rubber compounds based on general purpose rubbers SKI-3 and special purpose BNNKS-28AMN with a carbon-mineral filler based on by-products of the extraction of carbonaceous shale, intended for the manufacture of rubber products used in the engineering industry.

*Keywords:* rubber mixture, carbon-mineral filler, kinetic characteristics, optimum vulcanization