

УДК 678.4.04

**Ж. С. Шашок<sup>1</sup>, Н. Р. Прокопчук<sup>1</sup>, К. В. Вишневецкий<sup>1</sup>, А. В. Крауклис<sup>2</sup>,  
К. О. Борисевич<sup>2</sup>, И. О. Борисевич<sup>2</sup>**

## ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ С ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ДОБАВКАМИ

*Исследовано влияние трех различных наноматериалов: исходного, а также функционализированных амино- и кислородсодержащими группами, на свойства эластомерных композиций на основе каучуков специального назначения. В качестве эластомерной матрицы в одном случае использовалась резиновая смесь на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-18, в другом — комбинация двух марок бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-18+БНКС-28 в соотношении 50:50), которые отличались количеством связанного нитрила акриловой кислоты. Для определения степени взаимодействия добавок с эластомерной матрицей были проведены комплексные испытания резиновых смесей. При этом были определены как показатели пласто-эластических свойств резиновых смесей и качественные характеристики распределения наполнителя (модуль эластичности при малых амплитудах деформации, модуль сдвига при большой деформации), так и разность данных показателей — комплексный динамический модуль.*

**Ключевые слова:** бутадиен-нитрильный каучук, модуль эластичности, модуль сдвига, комплексный динамический модуль, вязкость по Муни, углеродные наноматериалы, нанотрубки, нановолокна, функционализация.

**Введение.** Перспективным направлением модификации свойств эластомерных композиций является применение в составе резиновых смесей высокодисперсных углеродных добавок. Введение их в небольших количествах оказывает влияние на технологические свойства смесей и технические свойства готовых изделий [1–7]. Это обусловлено характерными особенностями данных добавок ввиду их высокой реакционной способности, определяемой малым размером частиц и наличием на поверхности большого числа функциональных групп. При этом наиболее актуальными вопросами, связанными с применением высокодисперсных углеродных добавок в составе резиновых смесей, являются проблема их равномерного распределения, а также установление механизма модифицирующего действия данных компонентов. Применение углеродных наноматериалов позволяет оказывать влияние как на реологические, так и на эксплуатационные свойства эластомерных композиций.

Резина представляет собой многокомпонентную систему, состоящую из полимерной основы и различных ингредиентов [8]. Особое место среди компонентов резиновых смесей занимает технический углерод, введение которого в эластомерные композиции позволяет изменять технологические и технические свойства резин в широких интервалах. Поверхность техуглерода химически и энергетически неоднородна. Наличие на поверхности функциональных групп, свободных валентностей и остаточного водорода оказывает влияние на усиливающее действие наполнителя и равномерность его диспергирования в объеме эластомера [9]. Следует отметить, что высокодисперсные углеродные добавки и технический углерод имеют схожую природу, но различаются морфологией, количественным и качественным составами функциональных групп, а также содержанием в эластомерной композиции. В связи с этим практически важным является установление зависимостей изменения пластоэластических свойств высоконаполненных резиновых смесей от природы и содержания углеродных наноматериалов.

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет. 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13А; э-почта: zhanna-shashok@mail.ru, insipm@belstu.by, Vik@belstu.by; <sup>2</sup>ООО "Перспективные исследования и технологии". Беларусь, 220141, г. Минск, ул. Толбухина, 2А; э-почта: avkrauklis@gmail.com. Поступила 23.03.2017.

**Методы исследования.** Целью данной работы являлось изучение влияния высокодисперсных углеродных добавок, функционализированных амино- и кислородсодержащими группами, на реологические свойства наполненных эластомерных композиций на основе каучуков специального назначения.

В качестве объектов исследований использовались наполненные эластомерные композиции на основе каучуков специального назначения БНКС-18 и комбинации БНКС-18 + БНКС-28 (в соотношении 50:50). Композиции различались составом вулканизирующей системы, а также типом и дозировкой технического углерода. В составе резиновой смеси на основе БНКС-18 использовалась эффективная вулканизирующая система и полуактивная марка технического N772 (119.0 мас. ч., pts. wt.), а в резиновой смеси на основе комбинации каучуков БНКС-18 + БНКС-28 — полуэффективная вулканизирующая система и комбинация (активного и полуактивного) марок техуглерода N220 + N772 (30.0 + 85.0 мас. ч. соответственно). Высокодисперсные углеродные добавки вводились в рецептуры резиновых смесей в дозировках 0.1 и 0.2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Образцами сравнения являлись эластомерные композиции, не содержащие добавки. Дозировки углеродной добавки были выбраны с учетом проводимых ранее исследований [7].

В экспериментах использовался высокодисперсный углеродный наноматериал (УНМ), полученный на предприятии "Перспективные исследования и технологии" (г. Минск) (ТУ ВУ690654933.001-2011). Было испытано три типа наноматериалов. Первый (УНМ1) — материал, полученный непосредственно с установки, представляющий собой высокодисперсную смесь углеродных нанотрубок и нановолокон с примесями аморфного углерода, металлов и их окислов. Второй и третий материалы прошли специальную обработку (функционализацию) для прививки кислородсодержащих групп (УНМ2) и аминогрупп (УНМ3) с целью увеличения эффективности взаимодействия частиц добавки с матрицей.

Пластоэластические свойства резиновых смесей определяли на сдвиговом дисковом вискозиметре MV2000 в соответствии с ГОСТ Р 54552-2011 [10]. Определение качественных характеристик распределения наполнителя в резиновой смеси осуществлялось на основании расчета эффекта Пейна на приборе RPA 2000 в соответствии с ASTM D6601-02 [11]. Испытание проводилось в течение 3.0 мин при температуре 100°C. В ходе испытания определялись: модуль эластичности при малых амплитудах деформации  $G_0'$  (1%) и модуль сдвига при большой деформации  $G_\infty'$  (100%). Разность данных показателей — комплексный динамический модуль  $G'$ , который количественно характеризует эффект Пейна и отображает качество распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы [12].

**Результаты и их обсуждение.** Достижение высокой степени диспергирования наполнителей в процессах изготовления и переработки резиновых смесей является важнейшим условием реализации возможностей усиления резин. Уровень реологических и других технологических свойств наполненных резиновых смесей определяется показателями диспергирования наполнителя, межфазного взаимодействия и молекулярно-структурными характеристиками каучука [13].

Одним из показателей качества распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы является эффект Пейна. Это расчетный показатель, характеризующий наличие в резиновых смесях и вулканизатах связей между частицами наполнителя в полимере и интенсивность взаимодействия между частицами наполнителя (оценка уровня сетчатой структуры наполнителя в объеме матрицы полимера) [14, 15]. В резинах, наполненных техническим углеродом, эффект Пейна увеличивается с ухудшением показателей макро- и микродиспергирования наполнителей, с ростом содержания наполнителей и ростом удельной поверхности и показателей структурности наполнителей (при одинаковой степени наполнения) [13].

Результаты исследований распределения наполнителей в резиновых смесях на основе бутадиен-нитрильных каучуков представлены в табл. 1. Анализ полученных результатов показал, что введение в резиновые смеси высокодисперсных углеродных добавок приводит к улучшению распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы, т. е. снижению взаимодействия частиц наполнителя друг с другом и повышению взаимодействия наполнителя с каучуком при смешении. Так, для резиновой смеси на основе БНКС-18, не содержащей наноматериал, значение комплексного динамического модуля составляет 267.02 кПа, а для смесей с УНМ значение  $G'$  находится в пределах 199.34–242.14 кПа. Следует отметить, что использование в составе композиций углеродных наноматериалов в минимальной дозировке

Таблица 1. Качественные характеристики распределения наполнителей в объеме эластомерных матриц исследуемых резиновых смесей

Наименование добавки	Дозировка добавки, мас. ч.	Эластомерная основа					
		БНКС-18			БНКС-18 + БНКС-28		
		$G'_0$ , кПа	$G'_\infty$ , кПа	$G'$ , кПа	$G'_0$ , кПа	$G'_\infty$ , кПа	$G'$ , кПа
Без добавки	—	318.57	51.55	267.02	1218.00	95.03	1122.97
УНМ1	0.1	245.06	45.72	199.34	909.49	86.16	823.33
	0.2	258.21	47.13	211.08	974.44	87.86	886.58
УНМ2	0.1	273.16	49.95	223.21	1003.80	89.92	913.88
	0.2	292.87	50.83	242.04	1149.60	96.73	1052.87
УНМ3	0.1	290.37	48.97	241.40	992.59	88.74	903.85
	0.2	292.87	50.73	242.14	1018.70	88.81	929.89

(0.1 мас. ч.) приводит к более качественному распределению техуглерода в смеси. В данном случае при введении УНМ2 в дозировке 0.2 мас. ч. значение комплексного модуля составляет 242.04 кПа, в то время как для смесей с 0.1 мас. ч. данного материала — 223.21 кПа. Аналогичные зависимости выявлены и для композиций с другими высокодисперсными добавками. В то же время наименьшее влияние дозировки углеродного наноматериала на качественные показатели распределения наполнителя установлено в смесях с аминированным УНМ3 (различие в значениях  $G'$  составляет 3.1%). Исходя из полученных данных, видим, что функционализация углеродного наноматериала несколько снижает его влияние на качество диспергирования наполнителя в полимере по сравнению с материалом, не подвергавшимся специальной обработке (УНМ1), т. е. наблюдается увеличение эффекта Пейна.

Результаты исследований эластомерных композиций на основе комбинации полярных каучуков БНКС-18 + БНКС-28 показали, что и в данном случае применение высокодисперсных углеродных добавок позволяет улучшить качество диспергирования технического углерода в объеме полимера. При этом наиболее низкие значения комплексного динамического модуля выявлены для смесей, содержащих нефункционализированный углеродный наноматериал: 823.33 кПа для композиции с 0.1 мас. ч. и 886.33 для композиции с 0.2 мас. ч. (для смеси без добавки значение  $G'$  составляет 1122.97 кПа). Из представленных данных видно, что, как и для смесей на основе БНКС-18, более низкие значения эффекта Пейна наблюдаются при введении добавок в минимальной дозировке. Композиция с 0.1 мас. ч. УНМ2 имеет значение  $G'$ , равное 913.88 кПа, а в случае с 0.2 мас. ч. — 1052.87 кПа. С увеличением содержания в составе резиновых смесей высокодисперсной аминированной добавки (УНМ3) не наблюдается значительного различия в качественных характеристиках распределения наполнителей в объеме полимера (различие в значениях  $G'$  составляет 2.9%).

Известно [16], что при введении наполнителя в эластомер между ними возникает адсорбционное, а иногда и химическое взаимодействие. При этом наряду с диспергированием техуглерода в процессе смешения происходит разрушение углеродных цепочечных структур, обуславливающих взаимодействие частиц наполнителя друг с другом [17]. Взаимодействие на границе полимер–наполнитель обусловлено смачиванием поверхности наполнителя и образованием физической связи. В основе процессов смачивания и взаимодействия между полимером и наполнителем находится процесс адсорбции каучука на твердой поверхности наполнителя. Адсорбция полимера зависит от сродства между макромолекулами каучука и центрами адсорбции, расположенными на поверхности наполнителя. Для системы полимер–наполнитель сродство означает способность к поляризации сегментов полимерных молекул, способность образовывать слабые или сильные физические связи (Ван-дер-Ваальса, диполь–диполь, водородная связь и др.), а также вклад, который вносят адсорбционные центры наполнителя [18]. Введение в состав высоконаполненных резиновых смесей на основе полярных каучуков высокодисперсных углеродных добавок, вероятно, может оказывать влияние на образование и трансформацию сеточных структур наполнителя в процессе

изготовления резиновых смесей [13], тем самым способствуя диспергированию техуглерода в эластомерной матрице, т. е. увеличению степени взаимодействия на поверхности контакта каучука и наполнителя. В то же время функционализация углеродного наноматериала (УНМ2 и УНМ3) не приводит к улучшению степени диспергирования наполнителей в резиновой смеси, а в случае композиций с УНМ2 увеличение дозировки углеродной добавки повышает значение комплексного динамического модуля в 1.15 раза по сравнению с композицией, содержащей минимальное количество данного компонента. В данном случае дополнительная прививка на поверхность высокодисперсного углеродного материала реакционноспособных функциональных групп, возможно, несколько уменьшает степень сродства каучука с техуглеродом, а также оказывает влияние на степень взаимодействия частиц наполнителя друг с другом за счет взаимодействия функциональных групп углеродных наноматериалов с адсорбционными центрами наполнителя. Следует отметить, что характер изменения качественных показателей распределения наполнителей в эластомерной матрице не имеет существенных различий для обеих исследуемых резиновых смесей, различающихся применяемыми наполнителями, что может быть обусловлено более высокой дозировкой полуактивного техуглерода по сравнению с активным.

Наибольшее распространение среди методов оценки реологических и технологических свойств получили вискозиметры Муни [18]. Сущность метода заключается в приложении сдвиговой деформации и установлении связи между крутящим моментом и угловой частотой вращения одной из измерительных поверхностей [13]. Вязкость по Муни косвенно связана со средней молекулярной массой невулканизованного каучука и состоянием смешения или качеством смешения маточной смеси или готовой невулканизованной резиновой смеси [19]. В табл. 2 приведены результаты исследований вязкости по Муни резиновых смесей с различными высокодисперсными углеродными добавками.

При испытаниях наполненных резиновых смесей на ротационных вискозиметрах после прогрева наблюдается пиковый рост крутящего момента с последующим снижением и выходом его значения на стационарный участок, на котором и регистрируется показатель вязкости по Муни. Пиковое значение крутящего момента ( $M_{\max}$ ) рассматривается как проявление эластической деформации сетчатой структуры наполненной резиновой смеси, которая при достижении критических деформаций разрушается на отдельные фрагменты с последующим развитием процессов вязкого течения композиции. В поле сдвиговых деформаций при испытаниях резиновых смесей на ротационном вискозиметре наряду с ориентацией молекулярных клубков макромолекул имеет место ориентация агломератов и агрегатов технического углерода в направлении деформации с образованием так называемых коагуляционных структур, когда частицы наполнителя разделены прослойками каучука [13]. Из табл. 2 видно, что введение высокодисперсных углеродных добавок приводит к снижению начальной вязкости всех исследуемых резиновых смесей. Уменьшение пикового значения вязкости позволит несколько снизить энергетические затраты на производстве при профилировании и переработке эластомерных композиций. При этом минимальные значения начальной вязкости выявлены для композиций, содержащих УНМ1, т. е. углеродный наноматериал,

Таблица 2. Вязкость по Муни резиновых смесей с высокодисперсными углеродными добавками

Наименование добавки	Дозировка добавки (мас.ч.)	БНКС-18		БНКС-18 + БНКС-28	
		$M_{\max}$ , усл. ед. Муни	$ML$ , усл. ед. Муни	$M_{\max}$ , усл. ед. Муни	$ML$ , усл. ед. Муни
Без добавки	–	107.1	57.3	184.4	90.7
УНМ1	0.1	78.9	51.0	140.9	79.2
	0.2	83.1	53.9	143.2	81.7
УНМ2	0.1	86.2	55.1	146.5	81.1
	0.2	88.0	55.7	144.6	81.2
УНМ3	0.1	86.8	54.8	140.7	80.6
	0.2	88.5	56.4	145.4	81.8

не подвергающийся функционализации. Для резиновой смеси на основе БНКС-18, не содержащей высокодисперсной добавки, значение  $M_{\max}$  составляет 107.1 усл. ед. Муни, а для смесей с УНМ1 с увеличением дозировки компонента данный показатель уменьшается в 1.29–1.36 раза. Введение добавок УНМ2 и УНМ3 в эластомерные композиции также снижает начальную вязкость резиновых смесей, но в меньшей степени, чем УНМ1. Аналогичный характер изменения пикового значения вязкости по Муни выявлен и для композиций на основе БНКС-18 + БНКС-28. Однако в данном случае минимальные значения  $M_{\max}$  выявлены для композиций с 0.1 мас. ч. УНМ1 и УНМ3 — 140.9 и 140.7 усл. ед. Муни соответственно.

Анализ полученных данных (табл. 2) показал, что введение углеродных наноматериалов в исследуемые эластомерные композиции приводит к некоторому снижению вязкости по Муни резиновых смесей. При этом наиболее существенные изменения вязкости выявлены для смесей, содержащих минимальные дозировки исследуемых компонентов. Для смесей на основе БНКС-18 наибольшее снижение вязкости (на 5.9–11.0%) установлено при использовании в составе смесей добавки типа УНМ1. Применение в составе резиновых смесей высокодисперсной добавки с кислородсодержащими группами на поверхности (УНМ2) показало, что дозировка данного наноматериала практически не оказывает влияния на характер изменения вязкости резиновых смесей (значение вязкости по Муни для смеси с 0.1 мас. ч. составляет 55.1 усл. ед. Муни, а с 0.2 мас. ч. — 55.7 усл. ед. Муни). Минимальное изменение вязкости (на 1.6%) по сравнению с композицией без добавок выявлено для композиции с 0.2 мас. ч. УНМ3. Практически аналогичный характер изменения вязкости резиновых смесей установлен и для эластомерных композиций на основе комбинации каучуков БНКС-18 + БНКС-28. В данном случае введение УНМ1 приводит к наибольшему снижению вязкости по Муни (на 9.9–12.7%) по сравнению с композицией без добавки. При введении УНМ2 в различной дозировке значение вязкости по Муни практически не изменяется (81.1–81.2 усл. ед.), а при использовании в составе резиновых смесей УНМ3 в дозировке 0.2 мас. ч. выявлено наименьшее снижение показателя вязкости (81.8 усл. ед. Муни, а для смеси без добавки — 90.7 усл. ед. Муни). Уменьшение показателей начальной вязкости и вязкости по Муни резиновых смесей будет способствовать снижению энергетических затрат при профилировании и переработке эластомерных композиций.

**Заключение.** На основании полученных данных установлено, что введение высокодисперсных углеродных добавок в резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильных каучуков способствует повышению качества диспергирования технического углерода в объеме эластомерной матрицы. Улучшение показателей макро- и микродиспергирования наполнителей в резиновых смесях с углеродными наноматериалами, возможно, обусловлено увеличением взаимодействия на границе каучук–техуглерод за счет трансформации сетчатой структуры наполнителя и улучшения смачивания поверхности наполнителя полимером. При этом следует отметить, что функционализация поверхности углеродного наноматериала не всегда оказывает положительное влияние на диспергирование техуглерода, что может быть связано с некоторым уменьшением адсорбционной способности каучука, поскольку высокодисперсные добавки благодаря наличию функциональных групп могут взаимодействовать с реакционноспособными группами поверхности техуглерода, тем самым уменьшая количество адсорбционных центров для взаимодействия с полимером.

Результаты исследований показали, что применение в составе эластомерных композиций высокодисперсных добавок приводит к уменьшению вязкости по Муни резиновых смесей. Такой характер влияния наноматериалов на данный показатель, вероятно, может быть связан как со снижением количества дефектов в объеме эластомерной композиции за счет лучшего диспергирования наполнителя, так и с уменьшением эластической деформации сеточной структуры наполнителя при введении высокодисперсных добавок. При этом уменьшение начальной вязкости и вязкости по Муни резиновых смесей будет способствовать сокращению энергетических затрат при производстве резинотехнических изделий.

#### Обозначения

$G'_0$  — модуль эластичности при 1%, кПа;  $G'_\alpha$  — модуль сдвига при 100%, кПа;  $G'$  — комплексный динамический модуль, кПа;  $M_{\max}$  — начальная вязкость по Муни (пиковое значение крутящего момента после прогрева образца, "пик Муни"), усл. ед. Муни;  $ML$  — вязкость по Муни, усл. ед. Муни.

## Литература

1. Wang T., Alan B. Dalton, Joseph L. Keddie. Importance of molecular friction in a soft polymer–nanotube nanocomposite. *Macromolecules*. 2008. Vol. 41, No. 20. Pp. 7656–7661.
2. Li Y., Shimizu H. Toward a stretchable, elastic, and electrically conductive nanocomposite: morphology and properties of poly[styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene] multiwalled carbon nanotube composites fabricated by high-shear processing. *Macromolecules*. 2009. Vol. 42, No. 7. Pp. 2587–2593.
3. Tonpheng B., Yu J., Andersson Britt M., and Andersson O. Tensile strength and Young's modulus of polyisoprene/single-wall carbon nanotube composites increased by high pressure cross-linking. *Macromolecules*. 2010. Vol. 43, No. 18. Pp. 7680–7688.
4. Likozar Blaž, Major Zoltan. Morphology, mechanical, cross-linking, thermal, and tribological properties of nitrile and hydrogenated nitrile rubber/multi-walled carbon nanotubes composites prepared by melt compounding: the effect of acrylonitrile content and hydrogenation. *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 257, No. 2. Pp. 565–573.
5. Vishnevskii K. V., Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R., Krauklis A. V., Zhdanok S. A. Improvement of the service properties of elastomer compositions by introduction of carbon nanomaterials. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2012. Vol. 85, No. 5. Pp. 1086–1091.
6. Vishnevskii K. V., Shashok Zh. S., and Prokopchuk N. R. Processing behaviour of elastomeric composition with high-disperse carbon additives. *J. Charact. Dev. Novel Mater.* 2015. Vol. 7, No. 4. Pp. 635–642.
7. Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р. *Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях*. Минск: БГТУ, 2014.
8. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шeverдяев О. Н. *Технология эластомерных материалов*. Москва: Истек, 2009.
9. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебков Г. А. *Структура и свойства материалов на основе эластомеров*. Омск: Филиал Российского заочного института текстильной и легкой промышленности, 2003.
10. *Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552-2011*. Москва: Стандартинформ, 2013.
11. *Standard Test Method for Rubber Properties — Measurement of Cure and After-Cure Dynamic Properties Using a Rotorless Shear Rheometer: ASTM D6601-02 (2008)*.
12. Mark J., Erman B. *Science and Technology of Rubber*. USA: Academic Press, 2005.
13. Гришин Б. С. *Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития*. Казань: Изд-во Казанского национального исследовательского технологического университета, 2016.
14. *Усиление эластомеров*. Сб. статей под ред. Дж. Крауса. Москва: Химия, 1968.
15. Гамлицкий Ю. А. Структурно-молекулярное описание явления усиления наполненных эластомеров. *Материалы XXII симпозиума "Проблемы шин и резинорезиновых композитов"*. Москва: Научно-исследовательский центр "НИИШП", 2011.
16. Овчаров В. И., Бурмистр М. В., Тютин В. А. и др. *Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация*. Москва: САНТ-ТМ, 2001.
17. Шутилин Ю. Ф. *Физикохимия полимеров*. Воронеж: Воронежская областная типография, 2012.
18. Limper A. *Mixing of Rubber Compounds*. Munich: Hanser Publishers, 2012.
19. *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*. Ed. John S. Dick. Munich: Hanser Publishers, 2001.