

УДК 678.4.04

Ж. С. Шашок¹, Н. Р. Прокопчук¹, Е. П. Усс¹, С. А. Жданок²**ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ
С ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ДОБАВКАМИ**

Исследовано влияние трех различных наноматериалов (нефункционализированного и функционализированных амино- и кислородсодержащими группами) на межфазные взаимодействия каучуков различной природы с активным и полуактивным техническим углеродом в эластомерных матрицах, в качестве которых использовались резиновые смеси на основе натурального каучука марки SMR-10 и бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-18. Для определения степени влияния добавок наноматериалов на свойства полученных смесей и на взаимодействие добавок с техническим углеродом были проведены исследования по определению связанного каучука и качественных характеристик распределения наполнителя в таких смесях (модуля эластичности при малых амплитудах деформации, модуля сдвига при большой деформации, разности между этими модулями — комплексного динамического модуля), а также их вязкости по Муни.

Ключевые слова: *натуральный каучук, бутадиен-нитрильный каучук, связанный каучук, модули эластичности и сдвига, комплексный динамический модуль, вязкость по Муни, углеродные наноматериалы.*

Введение. Применение в составе резиновых смесей модифицирующих добавок в незначительных дозировках, оказывающих положительное влияние на их основные технологические и технические свойства, является перспективным направлением в области рецептуростроения эластомерных композиций различного назначения. Особое место среди компонентов резиновой смеси занимает технический углерод, который способствует улучшению физико-механических и технологических свойств полимера, а также увеличению объема его материала (разбавление полимера), т. е. снижению его стоимости [1–3]. В процессе смешения эластомера с техническим углеродом происходит адсорбция эластомера на поверхности углерода, причем адсорбированный эластомер не может быть полностью удален с поверхности частиц углерода с использованием растворителей, что свидетельствует о хемосорбции полимера на этих частицах. Образованию прочных связей между макромолекулами каучука и частицами наполнителя способствует механодеструкция каучука, возникающая в процессе его смешения с наполнителем и приводящая к возникновению свободных радикалов, которые могут взаимодействовать с техническим углеродом. В результате, при смешении каучука с техническим углеродом образуется нерастворимый углеродокаучуковый гель, содержание в котором связанного каучука зависит от содержания в смеси технического углерода, от марки этого углерода (определяемой его дисперсностью, структурностью и поверхностными свойствами), от природы эластомера и условий его смешения с техническим углеродом [4–7].

Целью настоящей работы является изучение влияния углеродных наноматериалов (УНМ) на межфазное взаимодействие каучука с поверхностью наполнителя и частиц наполнителя друг с другом.

Методы исследования. В работе использовался высокодисперсный углеродный наноматериал (ТУ ВУ690654933.001-2011), полученный на предприятии "Перспективные исследования и технологии" (г. Минск), трех типов, представляющих собой нефункционализированную широкодисперсную смесь углеродных нанотрубок и нановолокон с примесями аморфного углерода, металлов и их окислов (УНМ 1) и высокодисперсные углеродные наноматериалы, функционализированные кислородсодержащими группами (УНМ 2) и аминогруппами (УНМ 3). Исследовались эластомерные композиции на основе натурального каучука марки SMR-10 и бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-18. В эти композиции вводился

¹Белорусский государственный технологический университет. 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а; э-почта: uss@belstu.by; ²ООО "Передовые исследования и технологии". Беларусь, 220012, г. Минск, ул. Толбухина, 2а; э-почта: ceo@art-pte.com. Поступила 29.06.2018.

активный технический углерод марки N 134 и малоактивный технический углерод марки N 772 в дозировках 25.0 и 50.0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Определение связанного каучука проводилось методом экстракции невулканизированной резиновой смеси бензолом в течение 24 ч при комнатной температуре [8]. Качественные характеристики распределения наполнителя в резиновой смеси определялись на основе расчета эффекта Пейна на приборе RPA 2000 в соответствии со стандартом ASTM D6601-02 [9]. Комплексный динамический модуль смеси определялся как разность между ее модулем эластичности и модулем сдвига и использовался для определения качества распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы [10]. Вязкость резиновой смеси по Муни определялась на сдвиговом дисковом вискозиметре MV2000 в соответствии с ГОСТ Р 54552-2011 [11].

Результаты и их обсуждение. Наполнение каучука техническим углеродом приводит к образованию связанного каучука в результате адсорбции углеродом каучука, хемосорбции каучука и механического взаимодействия углерода с каучуком [12]. Химическая реакционная способность печного технического углерода объясняется наличием нескольких функциональных групп на его поверхности [13]. Морфология поверхности технического углерода, в частности, площадь этой поверхности, играет важную роль в усилении эластомера по сравнению с химической энергией, доступной на поверхности наполнителя, при этом химическое взаимодействие между техническим углеродом и каучуком во многих случаях способствует наиболее высокому эффекту усиления каучука [14, 15].

В табл. 1 приведены данные по содержанию связанного каучука в эластомерных композициях, содержащих углеродные наноматериалы. Определено, что эластомерные композиции с 25.0 мас. ч. технического углерода марки N 772, полностью растворились в используемом растворителе. Этот результат свидетельствует об отсутствии прочных связей наполнителя с каучуком на границе раздела фаз, что обусловлено, прежде всего, структурой технического углерода, а именно размером его частиц и площадью поверхности наполнителя. Введение в эластомерную матрицу технического углерода указанной марки в дозировке 50.0 мас. ч. приводит к увеличению площади контакта наполнителя с полимером, что способствует образованию связанного каучука. Известно [14], что полярные каучуки, например бутадиен-нитрильный каучук, взаимодействуют с техническим углеродом сильнее, чем неполярные олефиновые каучуки. Из представленных данных видно, что содержание связанного каучука в эластомерных композициях на основе БНКС-18 составляет от 29.4% (для смеси с УНМ 2 в дозировке 0.2 мас. ч.) до 33.8% (для смеси с УНМ 1 в дозировке 0.1 мас. ч.), а для композиций на основе натурального каучука данный показатель находится в пределах от 24.4% (смесь с УНМ 3 в дозировке 0.2 мас. ч.) до 26% (смесь с УНМ 1 в дозировке 0.1 мас. ч.). Технический углерод N 772 характеризуется достаточно большим средним диаметром частиц и небольшой удельной поверхностью [16], поэтому введение в композицию с таким углеродом нанодобавки в небольших дозировках не оказывает существенного влияния на межфазное взаимодействие наполнителя с полимером ввиду недостаточного контакта

Таблица 1. Содержание связанного каучука в эластомерных композициях с углеродными наноматериалами

Добавка	Дозировка добавки, мас. ч.	Содержание связанного каучука, %					
		Углерод N 134 50.0 мас. ч.		Углерод N 134 25.0 мас. ч.		Углерод N 772 50.0 мас. ч.	
		SMR-10	БНКС-18	SMR-10	БНКС-18	SMR-10	БНКС-18
Без добавки	–	70.2	70.1	57.5	60.0	25.5	30.7
УНМ 1	0.1	69.0	69.8	59.0	63.2	26.0	33.8
	0.2	70.2	69.0	58.4	62.2	24.8	32.5
УНМ 2	0.1	70.7	69.3	58.1	67.3	24.9	30.5
	0.2	71.8	70.0	59.4	66.5	25.2	29.4
УНМ 3	0.1	70.4	70.1	60.7	67.3	25.6	31.3
	0.2	71.0	69.7	59.2	67.4	24.4	33.3

макромолекул полимера с твердой поверхностью наполнителя. Установлено, что введение в композицию на основе натурального каучука с 25.0 мас. ч. технического углерода N 134 нефункционализированного наноматериала не оказывает существенного влияния на процесс образования углерод-каучукового геля в ней. В данном случае содержание связанного каучука изменяется в пределах от 0.6 до 3.2%. В то же время, введение функционализированных нанодобавок УНМ 2 и УНМ 3 в состав композиций на основе БНКС-18 с N 134 в указанной дозировке приводит к увеличению содержания углерод-каучукового геля на 6.5–7.4%, при этом нефункционализированный наноматериал увеличивает содержание связанного каучука всего на 2.2–3.2%. Считается [17, 18], что полярные полимеры с реакционноспособными функциональными группами в большей степени способствуют образованию связанного каучука, чем неполярные полимеры, при этом в состав связанного каучука преимущественно переходят высокомолекулярные фракции каучука [10, 19]. Влияние природы исследуемых наноматериалов на взаимодействие полимера с активным наполнителем может быть объяснено увеличением полярности его поверхности за счет прививки amino- и кислородсодержащих групп углеродных наноматериалов, что приводит к облегчению смачивания поверхности высокодисперсного наполнителя каучуком и увеличению степени взаимодействия каучука и наполнителя на поверхности их контакта. Установлено, что введение в композиции на основе натурального каучука и БНКС-18 с 50.0 мас. ч. N 134 всех исследуемых наноматериалов практически не оказывает влияния на образование связанного каучука в них. В данном случае повышение дозировки активного наполнителя приводит к увеличению взаимодействия одной макромолекулы каучука с несколькими частицами наполнителя с образованием углерод-каучукового геля [10], что нивелирует влияние наноматериала на межфазный контакт полимера и технического углерода. Сравнительно небольшое увеличение содержания связанного каучука в композициях с 50.0 мас. ч. усиливающего наполнителя по сравнению с композициями с 25.0 мас. ч. наполнителя позволяет предположить, что в случае превышения оптимальной дозировки наполнения [10, 20, 21], приводящей к уменьшению поверхности соприкосновения каучука с наполнителем, происходит снижение межфазного взаимодействия каучука с наполнителем с участием углеродных наноматериалов, а также увеличение вероятности агломерации технического углерода за счет контактов частиц наполнителя друг с другом. Сохранение сетчатой структуры наполнителя установлено на всех этапах изготовления наполненных резиновых смесей [10]. Уровень сетчатой структуры наполнителя в объеме матрицы полимера может определяться по комплексному динамическому модулю смеси, рассчитываемому как разница между ее модулем эластичности и модулем сдвига.

В табл. 2 приведены данные по качественным характеристикам распределения технического углерода в объеме резиновой смеси на основе БНКС-18. Из представленных данных видно, что комплексный динамический модуль композиций с 25.0 мас. ч. технического углерода N 772 имеет довольно низкие значения. В данном случае G' находится в пределах 2.9–6.0 кПа, при этом резиновые смеси, содержащие УНМ 1, характеризуются наименьшими значениями этого показателя. Относительно малая удельная поверхность технического углерода и его незначительная дозировка позволяют обеспечить диспергирование данного компонента в эластомерной матрице и свести к минимуму образование сетчатой и разветвленной структур вводимого наполнителя, при этом необходимо также учитывать сильное межмолекулярное взаимодействие цепей полимера между собой. Увеличение дозировки указанного углерода до 50.0 мас. ч. обуславливает повышение взаимодействия частиц наполнителя друг с другом, что и выявлено при определении модуля эластичности и модуля сдвига исследуемых резиновых смесей. Установлено, что наименьшими значениями G' характеризуются композиции с УНМ 3, в то время как композиции с УНМ 2 имеют на 9.4–15.9% большие значения данного показателя по сравнению с композицией без добавки. Таким образом, в случае полярного полимера, наполненного малоактивным техническим углеродом в достаточно большой дозировке, природа поверхности углеродного наноматериала оказывает существенное влияние на взаимодействие частиц наполнителя между собой, что может как ухудшать его диспергирование в объеме эластомерной матрицы, так и улучшать равномерность распределения наполнителя. Выявлено, что резиновые смеси с 25.0 мас. ч. технического углерода N 134, содержащие наноматериалы, имеют несколько меньший комплексный динамический модуль по сравнению со смесью без нанодобавки. Так, $G' = 29.1$ кПа для композиции без добавки, а для композиций

Таблица 2. Качественные характеристики распределения наполнителя в объеме резиновой смеси на основе БНКС-18

Добавка	Дозировка добавки, мас. ч.	Дозировка технического углерода					
		25.0 мас. ч.			50.0 мас. ч.		
		G'_0 , кПа	G'_{∞} , кПа	G' , кПа	G'_0 , кПа	G'_{∞} , кПа	G' , кПа
Углерод N 772							
Без добавки	–	13.5	7.8	5.7	26.3	12.5	13.8
УНМ 1	0.1	10.3	7.4	2.9	26.2	11.8	14.4
	0.2	10.3	7.0	3.3	25.3	12.0	13.3
УНМ 2	0.1	13.8	8.7	5.1	29.1	13.1	16.0
	0.2	11.3	7.5	3.8	27.4	12.3	15.1
УНМ 3	0.1	13.5	7.5	6.0	23.6	11.7	11.9
	0.2	16.1	11.1	5.0	25.1	13.0	12.1
Углерод N 134							
Без добавки	–	47.0	17.9	29.1	440.8	43.1	397.7
УНМ 1	0.1	41.7	15.3	26.4	477.3	44.4	432.9
	0.2	43.8	15.4	28.4	538.5	47.3	491.2
УНМ 2	0.1	41.8	15.4	26.4	500.8	46.6	454.2
	0.2	40.0	14.7	25.3	522.6	47.9	474.7
УНМ 3	0.1	39.9	14.2	25.7	501.5	49.0	452.5
	0.2	36.5	14.0	22.5	518.5	47.8	470.7

с наноматериалом этот показатель находится в пределах от 22.5 до 28.4 кПа. Следует отметить, что введение УНМ 2 и УНМ 3 в более высокой дозировке, по-видимому, способствует снижению содержания в эластомере вторичных структур наполнителя, а в случае УНМ 1 выявлена обратная зависимость. Полученные данные коррелируют с результатами по определению содержания связанного каучука в резиновой смеси. Введение углеродных наноматериалов в композиции с незначительной дозировкой активного технического углерода, вероятно, способствует усилению адсорбционных процессов, протекающих на границе взаимодействия наполнителя с полимером за счет увеличения межфазной площади контакта и уровня межфазного взаимодействия. Анализ полученных результатов показал, что для резиновых смесей на основе БНКС-18, содержащих 50.0 мас. ч. активного технического углерода, характер изменения комплексного динамического модуля несколько иной, чем для аналогичных смесей с меньшей дозировкой наполнителя. Введение всех исследуемых наноматериалов в резиновую смесь приводит к увеличению степени взаимодействия частиц наполнителя друг с другом: значение G' для композиции без добавки составляет 397.7 кПа, а для композиций с нанодобавкой находится в пределах от 432.9 до 491.2 кПа. При этом с увеличением содержания наноматериала в резиновой смеси увеличивается как модуль эластичности смеси, так и ее модуль сдвига. При значительном наполнении смеси не все частицы наполнителя образуют цепочечные и разветвленные вторичные структуры, некоторые частицы существуют отдельно или образуют агломераты. Такие вкрапления снижают механическую прочность вулканизатов. Чем выше дисперсность наполнителя, тем большее количество его частиц содержится в единице объема смеси, поэтому образование непрерывной фазы наполнителя возможно при меньшем наполнении смеси [2]. Использование в составе резиновых смесей с высокой степенью наполнения активным наполнителем дополнительного количества углеродного материала, вероятно, приводит к повышению прочности межагрегатных связей частиц наполнителя и к частичной дезактивации реакционноспособных центров технического углерода, уменьшая тем самым адсорбцию макромолекул полярного полимера.

В табл. 3 приведены качественные характеристики распределения технического углерода в объеме резиновой смеси на основе натурального каучука. Видно, что резиновая смесь с 25.0 мас. ч. технического углерода N 772 без добавки имеет несколько большие модули эластичности и сдвига по сравнению со смесями, содержащими наноматериал. Введение наноматериалов и большего количества малоактивного наполнителя (50.0 мас. ч.) в эластомерную матрицу на основе натурального каучука приводит к неоднозначному изменению характера взаимодействия частиц технического углерода друг с другом. Наибольшее увеличение этого взаимодействия выявлено для композиций, включающих УНМ 2, с $G' = 271.0$ кПа при дозировке 0.1 мас. ч. и с $G' = 258.2$ кПа при дозировке 0.2 мас. ч., а также для образца без добавки с $G' = 251.3$ кПа. В случае же композиций с УНМ 1 в количестве 0.2 мас. ч. показатель G' уменьшается на 5.2% по сравнению с композицией, не содержащей нанодобавки. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при введении наноматериалов в композиции с малоактивным техническим углеродом N 772 происходит снижение степени взаимодействия частиц наполнителя друг с другом только в случае использования нефункционализированного наноматериала, что, вероятно, связано с возможностью функциональных групп поверхности нанодобавок участвовать в процессах адсорбции и десорбции макромолекул полимера на поверхности наполнителя [19], а также с увеличением физического взаимодействия относительно крупных частиц малоактивного наполнителя друг с другом. Установлено, что введение наноматериалов УНМ 2 и УНМ 3 в смеси на основе натурального каучука с наполнителем N 134 в дозировке 25.0 мас. ч. приводит к некоторому увеличению взаимодействия частиц наполнителя между собой. При введении усиливающих наполнителей в каучук могут реализовываться различные межфазные взаимодействия с образованием адсорбционных, водородных и хемосорбционных связей [22]. Известно [23], что часть полимера находится в непосредственном контакте с частицами наполнителя, определяемом химической структурой эластомера и поверхностными свойствами наполнителя [19]. Помимо гидродинамического влияния наполнителя на каучук, взаимодействие каучука с наполнителем может зависеть от физических свойств межфазной оболочки полимера, окружающей наполнитель [24], от свойств соединяющих сегментов цепи

Таблица 3. Качественные характеристики распределения наполнителя в объеме резиновой смеси на основе натурального каучука

Добавка	Дозировка добавки, мас. ч.	Дозировка технического углерода					
		25.0 мас. ч.			50.0 мас. ч.		
		G'_0 , кПа	G'_{∞} , кПа	G' , кПа	G'_0 , кПа	G'_{∞} , кПа	G' , кПа
Углерод N 772							
Без добавки	–	238.6	111.4	127.2	386.1	128.8	251.3
УНМ 1	0.1	236.4	111.4	125.0	375.6	127.4	248.2
	0.2	229.5	109.1	120.4	365.5	127.3	238.2
УНМ 2	0.1	223.9	107.3	116.6	401.9	130.9	271.0
	0.2	232.0	109.1	122.9	388.8	130.6	258.2
УНМ 3	0.1	222.0	107.2	114.8	378.8	128.7	250.1
	0.2	220.7	107.2	113.5	384.4	129.9	254.5
Углерод N 134							
Без добавки	–	310.4	122.9	187.5	1043.5	185.2	858.3
УНМ 1	0.1	307.3	121.3	186.0	937.8	176.3	761.5
	0.2	303.9	120.5	183.4	941.1	175.5	765.6
УНМ 2	0.1	332.1	126.5	205.6	1016.2	182.4	833.8
	0.2	316.0	123.9	192.1	1012.1	184.9	827.2
УНМ 3	0.1	312.5	121.8	190.7	997.0	180.3	816.7
	0.2	319.9	123.6	196.3	957.5	177.0	780.5

полимера, которые связывают агрегаты друг с другом [25], и от межагрегатных взаимодействий [26]. В данном случае использование УНМ 2 и УНМ 3, прошедших специальную обработку, вероятно, приведет к увеличению именно межагрегатного взаимодействия частиц наполнителя при его сравнительно небольшом содержании в эластомерной матрице. При этом наибольшие изменения (до 9.7% при дозировке 0.1 мас. ч.) показателя G' , по сравнению с композицией без добавки, установлены для композиций с УНМ 2. Исследование свойств резиновых смесей с 50.0 мас. ч. N 134 показало, что введение всех наноматериалов в эластомерную матрицу приводит к улучшению диспергирования наполнителя в ее объеме, поскольку комплексный динамический модуль резиновых смесей с нанодобавками меньше по сравнению с комплексным динамическим модулем смеси без добавки. Однако функционализация поверхности наноматериалов не всегда улучшает взаимодействие эластомера с каучуком [27], поскольку наименьшими значениями G' обладают композиции с УНМ 1. Введение нанодобавок в резиновые смеси с достаточно высокой степенью наполнения техническим углеродом N 134, вероятно, приводит к тому, что наноматериалы, ввиду схожести природы, взаимодействуют с поверхностью технического углерода и становятся некими "дефектами" вторичных цепочечных структур наполнителя, тем самым уменьшая взаимодействие частиц друг с другом или способствуя увеличению центров адсорбции макромолекул каучука и повышая сродство эластомера с техническим углеродом.

В табл. 4 приведены данные вязкости по Муни исследуемых резиновых смесей. Определение вязкости по Муни резиновых смесей на основе БНКС-18 с техническим углеродом N 772 показало, что введение функционализированных наноматериалов в композиции с 25.0 мас. ч. технического углерода N 772 практически не изменяет показателя вязкости этих смесей. В данном случае изменение вязкости по Муни композиций с УНМ 2 и УНМ 3 составляло менее 1.0%, в то время как изменение этой вязкости смесей с УНМ1 достигало 4.9–3.0% при увеличении дозировки нанодобавки. Пластоэластические свойства смесей с 50.0 мас. ч. технического углерода N 772 изменялись практически аналогичным образом. Введение углеродных наноматериалов в композиции на основе полярного каучука с полуактивным техническим углеродом приводит, вероятно, к некоторому облегчению течения макромолекул полимера в направлении деформации сдвига, при этом нанодобавки УНМ 2 и УНМ 3 в наименьшей степени оказывают влияние на вязкость резиновых смесей по Муни, что может быть обусловлено взаимодействием функциональных групп поверхности нанодобавок с компонентами резиновой смеси и поверхностью наполнителя. Установлено, что введение нанодобавок УНМ 2 и УНМ 3 в композиции на основе БНКС-18 с наполнителем N 134 в дозировке 25.0 мас. ч. приводит к некоторому увеличению их вязкости по Муни (на 1.4–2.2% для композиций с УНМ 2 и на 4.0–4.4% для композиций с УНМ 3). Использование УНМ 1 в составе резиновой смеси в минимальной дозировке уменьшает ее вязкость на 3.4%, а при увеличении содержания нанодобавки показатель вязкости смеси практически не изменяется по сравнению со смесью без добавки. В данном

Таблица 4. Вязкость по Муни резиновых смесей с углеродными наноматериалами

Добавка	Дозировка добавки, мас. ч.	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни							
		БНКС-18				Натуральный каучук			
		N 772		N 134		N 772		N 134	
		25.0	50.0	25.0	50.0	25.0	50.0	25.0	50.0
Без добавки	–	77.1	96.7	94.2	94.4	19.1	23.0	27.7	52.6
УНМ1	0.1	73.3	93.2	91.0	92.1	17.1	22.0	24.9	48.1
	0.2	74.8	91.7	93.9	92.0	16.9	21.9	25.2	49.8
УНМ2	0.1	76.3	94.4	95.5	92.8	17.2	22.6	24.2	48.8
	0.2	76.8	96.3	96.3	87.6	18.3	22.0	24.5	49.3
УНМ3	0.1	76.8	94.9	98.0	91.3	17.1	22.9	25.0	47.7
	0.2	76.2	93.9	98.3	89.5	17.0	22.0	24.7	48.4

случае увеличение вязкости резиновых смесей может быть связано с увеличением количества связанного каучука в них [28], поскольку адсорбция макромолекул каучука на поверхности наполнителя может приводить к уменьшению подвижности цепей [2] и затруднению течения материала в направлении деформации. Изменение вязкости смесей с УНМ 1, вероятно, обусловлено влиянием этой нанодобавки на процессы взаимодействия на границе полимер–наполнитель, а именно на сродство между молекулами каучука и центрами адсорбции, расположенными на поверхности наполнителя. Увеличение в составе резиновых смесей содержания усиливающего наполнителя до 50.0 мас. ч. показало, что в данном случае вязкость по Муни эластомерных композиций с углеродными наноматериалами уменьшается на 1.7–7.2%, что может быть обусловлено снижением влияния гидродинамического фактора наполнителя на резиновую смесь из-за повышения взаимодействия частиц технического углерода друг с другом, что коррелирует с результатами по определению качественных характеристик распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы. Кроме того, при определении вязкости высоковязких резиновых смесей с низким диспергированием наполнителя в них, из-за проскальзывания смеси может наблюдаться эффект так называемого "ложного" Муни [10], что приводит к уменьшению вязкости смеси.

Исследование резиновых смесей на основе натурального каучука с техническим углеродом N 772 в дозировке 25.0 мас. ч. показало, что введение углеродных наноматериалов в натуральный каучук приводит к снижению (на 4.2–11.5%) его вязкости по Муни. В случае увеличения содержания технического углерода в резиновой смеси ее вязкость уменьшается незначительно (на 1.1 усл. ед. Муни). Влияние углеродных наноматериалов на реологические свойства резиновых смесей, вероятно, обусловлено некоторым увеличением межфазного взаимодействия макромолекул каучука с поверхностью наполнителя. Введение наноматериалов в эластомерные композиции на основе натурального каучука с техническим углеродом N 134 в дозировке 25.0 мас. ч. приводит к снижению их вязкости по Муни в 1.10–1.14 раза, при этом минимальные значения вязкости имеют смеси с УНМ 2. Аналогичным образом изменяется вязкость композиций, содержащих 50.0 мас. ч. технического углерода N 134. Однако в данном случае вязкость снижается в 1.06–1.10 раза, при этом наибольшие изменения установлены для смесей с минимальными дозировками наноматериалов. Снижение вязкости по Муни при введении углеродных наноматериалов в эластомерные композиции на основе натурального каучука с усиливающим наполнителем может быть связано с улучшением диспергирования технического углерода в объеме эластомерной матрицы. В данном случае нанодобавки, вероятно, способствуют повышению смачивания поверхности технического углерода каучуком и усилению взаимодействия между полимером и наполнителем, уменьшая при этом связь между частицами наполнителя, что коррелирует с данными по определению качественных характеристик распределения технического углерода в каучуке.

Заключение. Наши исследования показали, что введение углеродных наноматериалов в состав резиновых смесей на основе каучуков различной природы оказывает влияние на межфазное взаимодействие полимера с наполнителем и частиц наполнителя друг с другом. Установлено, что в композициях на основе полярного каучука с содержанием усиливающего наполнителя в дозировке 25.0 мас. ч. нанодобавки в большой степени способствуют адсорбции макромолекул каучука на поверхности наполнителя за счет наличия у них функциональных групп, способствующих образованию связанного каучука. В исследованных резиновых смесях с достаточно высокой степенью наполнения техническим углеродом влияние углеродных наноматериалов на взаимодействия на границе раздела фаз нивелируется из-за увеличения взаимодействия одной макромолекулы каучука с несколькими частицами наполнителя. В то же время использование наноматериалов в составе эластомерных композиций на основе полярного или неполярного каучука оказывает влияние на взаимодействия частиц наполнителя друг с другом в зависимости от типа технического углерода в композиции, что может быть обусловлено сродством полимера с наполнителем, а также природой углеродной добавки. Уменьшение вязкости резиновых смесей по Муни при введении углеродных наноматериалов в них также может быть связано с взаимодействием нанодобавки с наполнителем, способствующим течению материала в направлении деформации, что обеспечивает снижение затрат энергии на переработку таких материалов и формование заготовок для получения изделий из них.

Обозначения

G_0^* — модуль эластичности резиновой смеси при 1% деформации, кПа; G_∞' — модуль сдвига смеси при 100% деформации, кПа; G' — комплексный динамический модуль смеси, кПа.

Литература

1. **Vilgis T. A., Heinrich G., and Klüppel M.** *Reinforcement of Polymer Nanocomposites: Theory, Experiments and Applications*. Cambridge University Press, 2010.
2. **Limper A.** *Mixing of Rubber Compounds*. Munich: Hanser Publishers, 2012.
3. **Anqiang Zhang, Lianshi Wang, Yaling Lin, and Xiongfei Mi.** Carbon black filled powdered natural rubber: Preparation, particle size distribution, mechanical properties, and structures. *J. Appl. Polymer Sci.* 2006. Vol. 101. Pp. 1763–1774.
4. **Visakh P. M., Sabu T., Arup K. Ch., and Aji. P. M.** *Advances in Elastomers II: Composites and Nanocomposites*. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
5. **Sabu T., Hanna J. M., Jithin J., Chin H. Ch., and Laly A. P.** *Natural Rubber Materials: Volume 2: Composites and Nanocomposites*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2014.
6. **Jean Le Bras and Eugene Papirer.** The filler–elastomer chemical link and the reinforcement of rubber. *J. Appl. Polymer Sci.* 1978. Vol. 22. Pp. 525–531.
7. **Mai Y.-W. and Yu Z. Z.** (Eds.) *Polymer Nanocomposites*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2006.
8. **Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т.** *Методы исследования структуры и свойств полимеров*. Казань: КГТУ, 2002.
9. **Standard test method for rubber properties — measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer:** in *ASTM D6601–02*, 2008.
10. **Гришин Б. С.** *Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития*. Казань: Изд-во КНИТУ, 2016.
11. **Определение** вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: в *Каучуки и резиновые смеси*. ГОСТ Р 54552-2011. Москва: Стандартинформ, 2013.
12. **Mark J.** *Science and Technology of Rubber*. Academic Press, 2005.
13. **Active Carbon.** Eds. R. C. Bansal, J. B. Donnet, and F. Stoeckli. New York: Marcel Dekker Inc., 1988.
14. **Wang M.-J., Wolff S., and Donnet J.-B.** Filler–elastomer interactions. Part I. Silica surface energies and interactions with model compounds. *Rubber Chem. Technol.* 1991. Vol. 64, No. 4. Pp. 559–576.
15. **Bandyopadhyay Sumanda, De P. P., Tripathy D. K., and De S. K.** Effect of chemical interaction between surface oxidized carbon black and carboxylated nitrile rubber on dynamic properties. *J. Appl. Polymer Sci.* 1995. Vol. 58. Pp. 719–727.
16. **Шутилин Ю. Ф.** *Физикохимия полимеров*. Воронеж: Воронежская обл. типогр., 2012.
17. **Roychoudhury A. and De P. P.** Elastomer–carbon black interaction: Influence of elastomer chemical structure and carbon black surface chemistry on bound rubber formation. *J. Appl. Polymer Sci.* 1995. Vol. 55. Pp. 9–15.
18. **Roychoudhury A., De S. K., De P. P., Ayala J. A., and Joyce G. A.** Chemical interaction between carbon black and elastomers — crosslinking of chlorosulfonated polyethylene by carbon black. *Rubber Chem. Technol.* 1994. Vol. 67, No. 4. Pp. 662–671.
19. **Léopoldès J., Barrès C., Leblanc J. L., and Georget P.** Influence of filler–rubber interactions on the viscoelastic properties of carbon-black-filled rubber compounds. *J. Appl. Polymer Sci.* 2004. Vol. 91. Pp. 577–588.
20. **Белозеров Н. В.** *Технология резины*. Москва: Химия, 1979.
21. **Бартенев Г. М., Зуев Ю. С.** *Прочность и разрушение высокоэластичных материалов*. Москва: Химия, 1964.
22. **Тугорский И. А.** *Введение в коллоидную химию. Ч. 1. Поверхностные явления и адсорбция газа на твердой поверхности*. Москва: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2007.
23. **Donnet J. B., Bansal R. C., Wang M. J.** *Carbon Black*. New York: Marcel Dekker, 1993.
24. **Maier P. G. and Göritz D.** Molecular interpretation on the Payne effect. *Kautsch Gummi Kunstst.* 1996. No. 49. Pp. 18–21.
25. **Gent A. N. and Hwang Y. C.** Elastic behavior of a rubber layer bonded between two rigid spheres. *Rubber Chem. Technol.* 1988. Vol. 61, No. 4. Pp. 630–638.
26. **Wang M. J.** Effect of polymer–filler and filler–filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates. *Rubber Chem. Technol.* 1998. Vol. 71, No. 3. Pp. 520–589.
27. **Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R., Vishnevskii K. V., Krauklis A. V., Borisevich K. O., and Borisevich I. O.** Rheological properties of rubber compounds with finely divided carbon additives. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2018. Vol. 91, No. 1. Pp. 146–151.
28. **Sung-Seen Choi.** Effect of bound rubber on characteristics of highly filled styrene–butadiene rubber compounds with different types of carbon black. *J. Appl. Polymer Sci.* 2004. Vol. 93. Pp. 1001–1006.