

НАНОСТРУКТУРЫ

УДК 678.4.04

*Ж. С. Шапок¹, Н. Р. Прокопчук¹, Е. П. Усс¹, С. А. Жданок², А. В. Крауклис²***ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ДОБАВКАМИ**

Исследовалось влияние на релаксационные свойства эластомерных композиций трех различных наноструктурированных углеродных материалов: нефункционализованного и функционализированных кислород- и аминокислотсодержащими группами. В качестве эластомерных матриц использовались резиновые смеси на основе натурального каучука и бутадиен-нитрильного каучука. Определение релаксационных свойств резиновых смесей и резин на их основе проводилось на основании расчетов коэффициента релаксации напряжения и условно-равновесного модуля. Установлено, что функционализированные углеродные наноматериалы оказывают наиболее существенное влияние на ускорение релаксационных процессов в резиновых смесях на основе полярного каучука ввиду возможного уменьшения межмолекулярного взаимодействия его полярных групп. В композициях на основе натурального каучука введение функционализированных наноматериалов повышает скорость протекания релаксационных процессов только в композициях с полуусиливающим техническим углеродом, что обусловлено меньшими взаимодействиями макромолекул эластомера с цепочечными структурами наполнителя. Выявлено, что в композициях на основе бутадиен-нитрильного каучука применение углеродных наноматериалов приводит по сравнению с резиной без нанодобавки к увеличению условно-равновесного модуля в вулканизатах как с полуусиливающим, так и с высокоусиливающим техническим углеродом в дозировке 50.0 мас. ч. Резины на основе неполярного каучука, содержащие углеродные наноматериалы, характеризуются повышенными значениями условно-равновесного модуля только в случае композиций с полуусиливающим техуглеродом в дозировке 50.0 мас. ч.

Ключевые слова: каучук, резина, углеродные наноматериалы, коэффициент релаксации, условно-равновесный модуль.

Введение. Включение в состав эластомерных композиций модифицирующих наноразмерных добавок позволяет получать материалы с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами [1–3]. В результате использования даже относительно небольших дозировок наноматериалов происходят изменения характера межфазного взаимодействия полимера с наполнителем [4–7] и межагрегатных взаимодействий частиц наполнителя друг с другом [8, 9], что в итоге позволяет получать композит с повышенными эксплуатационными характеристиками. В то же время при переработке эластомерных композиций в объеме эластомерной матрицы протекают релаксационные процессы, определяющие механизмы вязкого течения и возможность придания полимеру требуемой формы. Особенности релаксационных свойств полимерных композитов учитываются при выборе метода переработки, установлении конструктивных и технологических параметров работы оборудования, а также в формировании эксплуатационных характеристик изделия.

Методы исследования. Целью данной работы являлось изучение влияния на релаксационные свойства эластомерных композиций на основе каучуков общего и специального назначения трех различных наноматериалов: нефункционализованного и функционализированных амино- и кислородсодержащими группами.

¹Белорусский государственный технологический университет. Беларусь, 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а; э-почта: uss@belstu.by; ²ООО "Перспективные исследования и технологии". Беларусь, Минская обл., Минский р-н, д. Лесковка, ул. Совхозная, 1, ком. 4; э-почта: avkrauklis@gmail.com. Поступила 09.03.2022.

Высокодисперсный углеродный наноматериал (УНМ) получен на предприятии "Перспективные исследования и технологии" (г. Минск) (ТУ BY690654933.001-2011). В работе использовались три типа наноматериала. Первый (УНМ 1) — нефункционализированный материал, представляющий собой смесь углеродных нанотрубок и нановолокон с примесями аморфного углерода, металлов и их окислов. На основании УНМ 1 были получены второй и третий материалы, которые прошли специальную обработку (функционализацию) для прививки кислородсодержащих групп (УНМ 2) и аминогрупп (УНМ 3) [10].

В качестве объектов исследований использовались наполненные эластомерные композиции на основе натурального каучука (НК) марки SMR-10, являющегося неполярным каучуком общего назначения, и на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18, являющегося полярным каучуком специального назначения. В композиции вводился высокоусиливающий технический углерод марки N 134 и полуусиливающий технический углерод марки N 772 в дозировках 25.0 и 50.0 мас. ч. на 100.0 мас. ч. каучука.

Определение релаксации напряжения по Муни в образце резиновой смеси проводилось по ГОСТ Р 54552-2011 [11]. Испытание на релаксацию напряжения выполнялось на вискозиметре MV-2000 автоматически после завершения измерения вязкости путем очень быстрой остановки вращения ротора и регистрации падения итоговой вязкости по Муни с течением времени по степенному закону. Математически это может быть представлено в виде уравнения [11, 12]:

$$M = kt^{-\alpha} . \quad (1)$$

В логарифмических координатах это выражение имеет вид:

$$\log M = -\alpha \log t + \log k . \quad (2)$$

На основании полученных данных рассчитывается коэффициент релаксации напряжений:

$$K_r = \frac{ML(1+4) - k}{ML(1+4)} 100\% . \quad (3)$$

Условно-равновесный модуль (E_∞) резины определялся путем растяжения на 25% образцов исследуемых резин после их предварительного прогрева в течение 5 мин при температуре $70 \pm 1^\circ\text{C}$ с последующей выдержкой в деформированном состоянии в течение 60 мин при этой же температуре. По истечении этого времени определялось равновесное значение напряжения в образце [13]. Испытания проводились на разрывной машине Тензомер Т 220 DC фирмы Alpha Technologies, оснащенной термокамерой.

Согласно кинетической теории высокоэластичности для неидеальных сеток значение условно-равновесного модуля описывается уравнением [12]:

$$E_\infty = \Phi \nu RT . \quad (4)$$

Результаты и их обсуждение. Определение вязкости по Муни является одним из наиболее распространенных методов по установлению качественных показателей каучуков и резиновых смесей. В то же время даже при одинаковых значениях вязкости полимеры могут различаться разветвленностью макромолекул, надмолекулярной структурой, молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением, а резиновые смеси — содержанием наполнителя и пластификатора. В связи с этим испытания по определению релаксационных свойств невулканизированных эластомерных композиций позволяют получать дополнительную информацию об эластической и пластической составляющих деформации материала [14].

Результаты расчета коэффициента релаксации напряжения исследуемых резиновых смесей (табл. 1) показали, что композиции на основе БНКС-18 с полуусиливающим N 772 и высокоусиливающим N 134 марками технического углерода имеют существенно меньшие (в 1.46–1.55 раз) показатели K_r по сравнению с композициями на основе НК. Это обусловлено тем, что, в отличие от натурального каучука, звенья бутадиен-нитрильного каучука содержат полярные нитрильные группы. За счет взаимодействия

Таблица 1. Коэффициенты релаксации напряжений резиновых смесей на основе БНКС-18 и НК с углеродными наноматериалами

Добавка	Дозировка добавки, мас. ч.	Коэффициент релаксации напряжений, %							
		БНКС-18				НК			
		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	—	48.2	49.6	47.3	43.2	74.7	76.9	68.9	64.1
УНМ 1	0.1	49.2	50.4	47.7	43.1	77.5	74.2	68.0	64.3
	0.2	49.6	50.7	46.9	42.9	77.3	73.9	67.8	64.3
УНМ 2	0.1	48.9	51.1	51.6	43.3	77.8	74.6	69.7	64.7
	0.2	48.7	49.9	49.9	43.5	77.2	77.5	68.3	64.4
УНМ 3	0.1	49.5	50.3	51.8	48.3	81.7	75.2	68.8	63.7
	0.2	49.0	50.3	52.5	47.5	78.6	75.8	68.5	64.6

этих групп соседних макромолекул перемещение звеньев из одного равновесного положения в другое затруднено, а следовательно, замедляется переход из вытянутых конформаций макромолекул в свернутые (релаксация замедляется).

Деформирование полимерных систем, находящихся в текучем состоянии, приводит к изменению их внутренней структуры, что сопровождается развитием аномалии вязкости, высокоэластических деформаций, нормальных напряжений [15, 16]. В первый момент после растяжения несшитого эластомера в образце фиксируется начальное напряжение, что соответствует состоянию, когда молекулярные клубки развернулись в процессе деформации, а узлы флуктуационной сетки еще не успели распастыся и перегруппироваться. Постепенно в напряженном образце происходит распад узлов флуктуационной сетки, а макромолекулярные клубки все более свертываются. Чем больше узлов сетки распалось и чем больше свертывание макромолекулярных клубков, тем меньше остающееся в образце напряжение. Через определенный промежуток времени происходит перегруппировка всех напряженных узлов флуктуационной сетки, что дает возможность клубкам макромолекул перейти в прежнее свернутое, термодинамически наиболее выгодное состояние с исчезновением внутренних напряжений в эластомере [17]. В композициях на основе исследуемых каучуков полуусиливающий технический углерод N 772 меньше тормозит релаксационные процессы, чем высокоусиливающий технический углерод N 134. Значение коэффициента релаксации для композиции на основе БНКС-18 с наполнителем марки N 772 при дозировке 25.0 мас. ч. составляет 48.2%, при 50.0 мас. ч. — 49.6%, а для композиций с техуглеродом марки N 134 — 47.3 и 43.2% соответственно. Аналогичная зависимость определена и для композиций на основе НК. Частицы высокоусиливающего технического углерода N 134 в большей степени взаимодействуют с макромолекулами каучука с образованием связанного каучука [6], что приводит к торможению конформационных переходов и увеличению времени релаксации.

Выявлено, что введение нанодобавки УНМ 1 в эластомерные композиции практически не оказывает влияния на коэффициент релаксации исследуемых резиновых смесей (изменение составляет менее 2.0% по сравнению со смесью без нанодобавки). Применение УНМ 2 в составе резиновых смесей приводит к некоторому увеличению K_T для композиции на основе БНКС-18, наполненного техническим углеродом N 134 в дозировке 25.0 мас. ч., с 47.7% — в случае композиции без добавки и до 51.6% — при дозировке 0.1 мас. ч. наноматериала, а также для композиции на основе НК с 25.0 мас. ч. технического углерода N 772 (с 74.7 до 77.8%). Наибольший эффект ускорения релаксации достигается при введении наночастиц УНМ 3, содержащих на своей поверхности аминогруппы. В данном случае для резиновой смеси на основе БНКС-18 с техническим углеродом N 134 коэффициент релаксации, по сравнению со смесью без добавки, увеличивается с 47.3 до 52.5% — при дозировке наполнителя 25.0 мас. ч. и с 43.2 до 48.3% —

при дозировке 50.0 мас. ч., а для композиций на основе НК с техническим углеродом N 772 в дозировке 25.0 мас. ч. значение K_T повышается с 74.7 до 81.7%.

Следовательно, изменения релаксационных свойств эластомерных композиций на основе полярного каучука БНКС-18 при использовании в их составе функционализированных наноструктурированных наноматериалов обусловлены межмолекулярными взаимодействиями цепей каучука друг с другом, взаимодействиями наполнителя с эластомером, дозировкой наполнителя, а также наличием и природой функциональных групп на поверхности углеродного наноматериала, которые могут взаимодействовать с полярными группами каучука, вследствие чего взаимодействие между макромолекулами может уменьшаться, гибкость цепей полимера несколько повышается, а способность к конформационным переходам увеличивается. В случае неполярного полиизопренового каучука введение функционализированных наноструктурированных углеродных материалов оказывает влияние на протекание релаксационных процессов в смесях с полуусиливающим техническим углеродом, что обусловлено малыми межмолекулярными взаимодействиями и высокой кинетической гибкостью цепей эластомера.

В процессе вулканизации в результате взаимодействия вулканизирующего агента с каучуком происходит образование пространственной сетки резины, в которой макромолекулы эластомера связаны между собой химическими связями. Запутывание цепей полимера и сшивание могут изменить структуру каучука и, в свою очередь, влиять на скорость релаксации. Релаксационное поведение становится более сложным в наполненной вулканизированной резине. Во время релаксации одновременно могут протекать три процесса, включающие: физическую релаксацию за счет перемещения сегментов цепей полимера и сетки наполнителя; разрушение макромолекул, вызванное теплом, светом или химическими веществами; разрушение или перегруппировка поперечных связей [18]. В связи с этим протекание релаксационных процессов в объеме вулканизата отличается от процессов, протекающих в несшитом полимере.

Если эластомер пространственно сшит, т. е. вулканизирован, то наряду с флуктуационной сеткой в нем образовалась сетка химических связей, которая релаксирует намного медленнее, чем флуктуационная. В вулканизированном образце напряжения релаксируют до тех пор, пока все они не сосредоточатся на узлах химической сетки. Напряжение в образце достигает предела. Химические связи препятствуют необратимому перемещению клубков молекул, но не препятствуют перемещению сегментов [17].

Для установления истинного равновесия в резине требуется весьма длительное время. Если образец резины деформировать с бесконечно малой скоростью, при которой будут успевать проходить релаксационные процессы, то при значениях деформации до 200% обнаруживается зависимость напряжения от деформации, близкая к прямой. В связи с этим определяют условно-равновесный модуль путем измерения напряжения при заданной степени деформации после завершения основных релаксационных процессов [19].

В табл. 2 приведены результаты определения условно-равновесного модуля резин с углеродными наноматериалами. В резинах на основе исследуемых каучуков существенное влияние на протекание релаксационных процессов оказывает дозировка наполнителя и тип используемого углеродного наноструктурированного материала. Установлено, что в резинах с 25 мас. ч. полуусиливающего технического углерода условно-равновесный модуль по сравнению с резиной без нанодобавки уменьшается до 22.9% для вулканизатов на основе НК, а для вулканизатов на основе БНКС-18 увеличивается до 12.9%. При этом с увеличением дозировки функционализированных наноматериалов УНМ 2 и УНМ 3 значения показателя условно-равновесного модуля уменьшаются (с 813 кПа в случае резины без наноматериалов до 766 и 794 кПа для резин с УНМ 2 и УНМ 3 соответственно), в то время как с увеличением содержания нефункционализированного наноматериала УНМ 1 показатель E_∞ несколько возрастает (с 833 до 918 кПа). В композициях с 50.0 мас. ч. технического углерода N 772 использование наноматериалов приводит к увеличению условно-равновесного модуля до 17.6% для резин на основе БНКС-18 (исключение составляет резина с 0.2 мас. ч. УНМ 3) и до 19.2% для композиций на основе НК (за исключением резины с УНМ 1 в дозировке 0.1 мас. ч.). Резины, содержащие в своем составе УНМ 2 и УНМ 3, характеризуются наибольшими значениями условно-равновесного модуля.

Таблица 2. Условно-равновесный модуль резин на основе БНКС-18 и НК с углеродными наноматериалами

Добавка	Дозировка добавки, мас. ч.	Условно-равновесный модуль, кПа							
		БНКС-18				НК			
		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	–	813	1178	1154	1468	999	1014	1138	2183
УНМ 1	0.1	833	1143	912	1437	1001	1071	1170	1789
	0.2	918	1204	828	1504	852	1154	995	2049
УНМ 2	0.1	907	1385	954	1418	797	1200	987	1884
	0.2	766	1226	918	1647	903	1208	950	1848
УНМ 3	0.1	855	1219	764	1641	911	1155	997	2013
	0.2	794	960	842	1318	771	1151	1088	1967

Вулканизаты с 25.0 мас. ч. высокоусиливающего технического углерода марки N 134 и углеродными наноматериалами имеют на 16.5–33.8% меньшие значения условно-равновесного модуля по сравнению с резиной без нанодобавки. В то же время при дозировке наполнителя 50.0 мас. ч. в композициях на основе НК выявлено уменьшение условно-равновесного модуля на 6.4–18.1%, а в композициях на основе полярного каучука использование определенных дозировок наноматериалов способствует увеличению указанного показателя на 2.5–12.2%.

Выявленный характер изменения условно-равновесного модуля резин может быть обусловлен рядом факторов, включающих прежде всего различия в вулканизационной структуре вулканизатов, наличие углерод-каучукового геля, образующегося при межфазном взаимодействии эластомера с наполнителем, а также формирующейся вторичной сетки наполнителя за счет межагрегатных взаимодействий частиц наполнителя друг с другом. Уменьшение условно-равновесного модуля связано с образованием более плотной структуры вулканизата и, как следствие, затруднением перемещения сегментов эластомера при действии нагрузки. Увеличение условно-равновесного модуля свидетельствует о меньшей концентрации напряжений в объеме эластомера, что может быть связано с меньшей плотностью поперечного сшивания, большей способностью к ориентации участков макромолекул каучука между узлами вулканизационной сетки и, как следствие, повышением надежности и долговечности резинового изделия.

Вывод. Таким образом, определено, что наиболее существенное влияние на ускорение релаксационных процессов в резиновых смесях на основе полярного каучука БНКС-18 оказывают функционализированные углеродные наноматериалы УНМ 2 и УНМ 3, что может быть обусловлено уменьшением межмолекулярного взаимодействия полярных групп каучука и увеличением скорости конформационных переходов. В композициях на основе НК введение УНМ 2 и УНМ 3 повышает скорость протекания релаксационных процессов только в композициях с полуусиливающим техническим углеродом, что связано с меньшими взаимодействиями эластомера с цепочечными структурами наполнителя.

Полученные результаты по определению условно-равновесного модуля свидетельствуют об участии углеродных наноматериалов в процессах формирования пространственной сетки вулканизата и тем самым о влиянии их на физико-механические свойства резин. Установлено, что в композициях на основе БНКС-18 применение углеродных наноматериалов приводит, по сравнению с резиной без нанодобавки, к увеличению условно-равновесного модуля на 12.9–17.6% в вулканизатах с полуусиливающим техническим углеродом N 772 и до 12.2% в вулканизатах с высокоусиливающим техническим углеродом N 134 в дозировке 50.0 мас. ч. Резины на основе НК, содержащие углеродные наноматериалы, характеризуются повышенными до 19.2% значениями условно-равновесного модуля только в случае композиций с полуусиливающим техуглеродом N 772 в дозировке 50.0 мас. ч. Уменьшение концентрации напряжений в объеме резины при использовании углеродных наноматериалов в определенной дозировке позволит получать резинотехнические изделия с повышенным ресурсом работоспособности.

Обозначения

E_{∞} — условно-равновесный модуль, кПа; K_r — коэффициент релаксации напряжений, %; k — значение крутящего момента через 1 с от начала опыта, усл. ед. Муни; M — крутящий момент, усл. ед. Муни; $ML(1 + 4)$ — вязкость по Муни, усл. ед. Муни; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — температура испытания, К; t — время, с; α — угол наклона касательной к графику релаксации через 1 с от начала опыта (является мерой скорости релаксации); ν — плотность шивки, моль/см³; Φ — коэффициент неидеальности сетки (фронт-фактор).

Литература

1. Song S. H. and Zhang Y. Carbon nanotube/reduced graphene oxide hybrid for simultaneously enhancing the thermal conductivity and mechanical properties of styrene-butadiene rubber. *Carbon*. 2017. Vol. 123. Pp. 158–167.
2. Valentini L., Bon S. B., Hernández M., Lopez-Manchado M. A., and Pugno N. M. Nitrile butadiene rubber composites reinforced with reduced graphene oxide and carbon nanotubes show superior mechanical, electrical and icephobic properties. *Compos. Sci. Technol.* 2018. Vol. 166. Pp. 109–114.
3. Chen T., Pan L., Lin M., Wang B., Liu L., Li Y., Qiu J., and Zhu K. Dielectric, mechanical and electro-stimulus response properties studies of polyurethane dielectric elastomer modified by carbon nanotube-graphene nanosheet hybrid fillers. *Polym. Test.* 2015. Vol. 47. Pp. 4–11.
4. Sokolov A. K., Garishin O. K., and Svistkov A. L. A new hypothesis on the mechanism of nano-filled elastomers reinforcement. *Mech. Adv. Mater. Mod. Process.* 2018. Vol. 4. Article ID 7.
5. Kondyurin A. V., Eliseeva A. Y., and Svistkov A. L. Bound ("glassy") rubber as a free radical cross-linked rubber layer on a carbon black. *Materials*. 2018. Vol. 11, Issue 10. Article ID 1992.
6. Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R., Uss E. P., and Zhdanok S. A. Elastomeric compounds with fine-grained carbonic additives. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2020. Vol. 93, No. 1. Pp. 83–90.
7. Chopra S., Deshmukh K. A., and Peshwe D. Theoretical prediction of interfacial properties of PBT/CNT nanocomposites and its experimental evaluation. *Mech. Mater.* 2017. Vol. 109. Pp. 11–17.
8. Wei L., Fu X., Luo M., Xie Zh., Huang Ch., Zhou J., Zhu Y., Huang G. and Wu J. Synergistic effect of CB and GO/CNT hybrid fillers on the mechanical properties and fatigue behavior of NR composites. *RSC Adv.* 2018. Vol. 8, No. 19. Pp. 10573–10581.
9. Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R., Vishnevskii K. V., Krauklis A. V., Borisevich K. O., Borisevich I. O. Rheological properties of rubber compounds with finely divided carbon additive. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2018. Vol. 91, No. 1. Pp. 146–151.
10. Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R., Vishnevskii K. V., Krauklis A. V., Borisevich K. O., Borisevich I. O., Zhdanok S. A. Properties of elastomeric composites with functionalized carbon nanomaterial. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2017. Vol. 90, No. 2. Pp. 336–343.
11. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни. *Каучуки и резиновые смеси*. ГОСТ Р 54552-2011. Москва: Стандартинформ, 2013.
12. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. *Методы исследования структуры и свойств полимеров*. Казань: КГТУ, 2002.
13. Резина. *Метод определения условно-равновесного модуля*. ГОСТ 11053-75. Москва: Изд-во стандартов, 1975.
14. Ehab E. E., Bonfils F., Aymard C., Akinlabi A. K., Sainte-Beuve J. Modelling of Mooney viscosity relaxation in natural rubber. *Polym. Test.* 2005. Vol. 24, No. 5. Pp. 620–627.
15. Новаков И. А., Вольфсон С. И., Новопольцева О. М. *Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций*. Москва: Академкнига, 2006.
16. Poikelispää M. *Improvements of Nanofiller-Elastomer Systems by Filler Modification and Tailored Mixing Techniques*. Tampere: University of Technology, 2017.
17. Кулезнев В. Н., Шершнева В. А. *Химия и физика полимеров*. Москва: КолосС, 2007.
18. Indrajati I. N., Setyorini I. Relaxation behavior of natural rubber composites based on mooney stress relaxation and rheometer data. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 541. Article ID 012009.
19. Донцов А. А., Канаузова А. А., Литвинова Т. В. *Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий*. Москва: Химия, 1986.