

УДК 678.043.046.2 + 678.07.074

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ В СОЧЕТАНИИ СО СВЯЗУЮЩИМ АГЕНТОМ

**Ю.В. Корнев, научный сотрудник, ** А.М. Буканов, профессор,*

**О.Б. Юмашев, младший научный сотрудник, *В.А. Жогин, научный сотрудник,*

**** Ю. А. Гамлицкий, заведующий лабораторией*

**Институт Прикладной Механики РАН*

*** кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева*

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

**** ООО «НТЦ «НИИШП»*

e-mail: yurikornev@mail.ru

П оказана возможность взаимодействия связующего агента (силана) с модифицированным предложенным способом техническим углеродом, что позволяет оптимизировать гистерезисные свойства эластомерных композитов, в то время как модифицированный технический углерод позволяет улучшить их упруго-прочностные свойства.

Ключевые слова: технический углерод, модифицированный технический углерод, связующий агент, силан, эластомерные композиты, вулканизаты.

Возрастание требований к эксплуатационным характеристикам эластомерных материалов, расширение областей их применения, значительное повышение внимания вопросам экономики и экологии производства вызывает необходимость поиска новых путей получения эластомерных материалов и изделий. Наибольший вклад в формирование свойств эластомерных композитов вносят активные наполнители и, в первую очередь, широко применяемый в резиновой промышленности технический углерод [1, 2].

В связи с этим важное значение имеет получение новых типов технического углерода, направленных на улучшение технологических свойств резиновых смесей и обеспечение необходимого комплекса свойств эластомерных материалов и изделий. Одним из направлений для регулирования и повышения комплекса свойств наполненных эластомерных материалов является модификация поверхности активного наполнителя (как химическая, так и физическая), а также включение в их состав (рецептуру) различных технологических и модифицирующих добавок.

Литературные данные [2–5] говорят о возможности повышения активности (потенциала) поверхности технического углерода направленным регулированием на ней содержания функциональных групп, что ведёт к увеличению акцепторных и активных центров на поверхности технического углерода [2, 3], особенно это справедливо для хинонных групп [5]. Тем самым возможно смещение баланса

химических/физических связей техуглерод-эластомерная матрица в сторону химических, что придаёт вулканизатам преимущества в ряде свойств: улучшаются технологические и прочностные свойства, понижается температура смешения, уменьшается склонность резиновых смесей к подвулканизации [5].

Функциональные группы на поверхности технического углерода (при определённой их концентрации) могут взаимодействовать и со связующими агентами, например, такими соединениями как органосиланы [6, 7]. Через связующий агент макромолекулы каучука могут химически взаимодействовать с поверхностью технического углерода, что ведёт к увеличению взаимодействия техуглерод – эластомерная матрица. Применение окисленного технического углерода в сочетании со связующим агентом ведёт к улучшению физико-механических свойств вулканизатов. Улучшается диспергирование технического углерода в резиновых смесях. Вулканизаты обладают пониженным уровнем тепловыделения при многократном растяжении, а также пониженным уровнем гистерезисных потерь [6].

Целью данной работы являлось исследование возможности применения агента сочетания органосилана (бис-3-триэтоксисилпропилтетрасульфид) – Struktol SCA 98 с модифицированным техническим углеродом и исследование влияния данного взаимодействия на технологические и физико-механические свойства эластомерных материалов.

В качестве исходного образца был выбран

технический углерод марки N220. В качестве модификатора использовали лапрамол 294 – *N,N,N',N'*-тетрагидроксипропилэтилендиамин – продукт взаимодействия окиси пропилена с этилендиамином. Процесс модификации проводили как по методике, разработанной в «НТЦ НИИШП», так и по методу, разработанному на кафедре ХИТЭ в МИТХТ. Суть методов заключается в нанесении модификатора на поверхность техуглерода, а затем проведении процесса его термообработки [8, 9].

В ходе процесса модификации технического углерода (ТУ) увеличивается количество функциональных групп на поверхности модифицированного технического углерода [8, 9], поэтому, интересно было проверить действие связующего агента в сочетании с модифицированным техническим углеродом. Данный эксперимент так же позволяет дополнительно подтвердить изменение химии поверхности модифицированного техуглерода по сравнению с исходным, т.к. известно, что органосилан – бифункциональное соединение и взаимодействует с функциональными группами на поверхности наполнителя и с макромолекулами каучука [3, 10].

Исходный технический углерод N220, модифицированный лапрамолем 294 техни-

ческий углерод N220, соединение лапрамол 294 и органосилан Struktol SCA 98 вводились в модельные резиновые смеси следующего состава (табл. 1.). Смеси сделаны на основе бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации, т. к. в нём мало примесей, которые могут дополнительно повлиять на взаимодействие наполнитель – эластомерная матрица. Это каучук SE SLR-4400 производства DOW-Chemical с содержанием стирола и виниловых звеньев, соответственно – 25% и 35%.

Вначале было исследовано влияние связующего агента на вязкость резиновых смесей при температуре смешения 150 °С по сравнению с температурой смешения 100 °С. В качестве сравнения, в том числе, был выбран канальный технический углерод, который отличается большим количеством функциональных групп на его поверхности.

Наблюдается увеличение вязкости при температуре смешения 150 °С в смесях с модифицированным техническим углеродом со связующим агентом и канальным техническим углеродом со связующим агентом, по отношению к смешению при 100 °С (табл. 2). В смесях без связующего агента с увеличением температуры смешения наблюдается, наоборот, некоторое уменьшение вязкости.

Таблица 1. Составы резиновых смесей.

Наименование ингредиентов	Номер образца/ Содержание ингредиентов, масс. ч.				
	1	2	3	4	5
SE SLR-4400 (ДССК)	100	100	100	100	100
Стеариновая кислота	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Сульфенамид Ц	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Оксид цинка	3	3	3	3	3
Struktol SCA 98	-	-	3.5	-	3.5
Техн. углерод N220	50	-	-	-	-
Техн. углерод N220 модиф. лапрамолем	-	50	50	-	-
Техн. углерод канальный К-354	-	-	-	50	50
Сера	2	2	2	2	2
Всего	158	158	161.5	158	161.5

Таблица 2. Вязкость, определённая на визкозиметре Муни (ед. Муни) на 4-ой минуте при 100 °С для образцов № 1 – 5.

Температура смешения	Номер образца				
	1 Исходный ТУ	2 Мод. ТУ	3 Мод.ТУ с силаном	4 Канальный ТУ	5 Канальный ТУ с силаном
100 °С	126	118	100	110	90
150 °С	121	109	109	106	118

Добавление связующего агента в смеси с наполнителем, содержащим большее количество функциональных групп (модифицированный технический углерод, канальный технический углерод), чем исходный техни-

ческий углерод, как минимум, не приводит к уменьшению вязкости при температуре смешения 150 °С (табл. 2). А в случае с канальным техническим углеродом наблюдается увеличение вязкости.

Приведённые выше данные свидетельствуют о том, что связующий агент взаимодействует на стадии смешения при 150 °С с модифицированным техническим углеродом и с канальным техническим углеродом.

В представленных результатах (табл. 3)

можно отметить снижение стойкости к подвулканизации резиновых смесей со связующим агентом, также уменьшение скорости вулканизации, но большую степень сшивания (выше M_H), по сравнению с исходными смесями.

Таблица 3. Вулканизационные характеристики образцов № 1 – 5.

Наименование показателя	Номер образца				
	1 Исходный	2 Мод. ТУ	3 Мод.ТУ с силаном	4 Канальный ТУ	5 Канальный ТУ с силаном
Реометр Монсанто, 150 °С					
M_L , дН·м	8.0	7.0	6.0	6.0	7.0
t_s , мин	7.5	7.5	5.5	8	6.5
M_H , дН·м	47	47	49	39	43
t_{90} , мин	25	26	33	25	33
V , мин ⁻¹	5.7	5.4	3.6	5.8	3.7
Визкозиметр Муни, 120 °С					
t_5 , мин	41	47	34	51	33
t_{35} , мин	46	53	51	59	59

Для вулканизатов со связующим агентом (образцы 3, 5) характерно некоторое увеличение показателей условного напряжения при заданном удлинении, небольшое снижение прочности, уменьшение относительного удлинения, снижение количества циклов при испытании на изгиб с проколом, увеличение сопротивления истиранию, по отношению к исходным смесям с модифицированным техуглеродом (образец 2) и канальным ТУ (образец 4), табл. 4.

Так же можно отметить некоторое увеличение сопротивления раздиру в случае канального технического углерода со связующим агентом по отношению к исходной смеси (образец 4, табл. 4).

Удельное объёмное электрическое сопротивление для канального технического углерода практически не меняется, а для модифицированного технического углерода со связующим агентом данный показатель возрастает по отношению к смеси с модифицированным техуглеродом без связующего агента, что может говорить о несколько лучшем диспергировании модифицированного техуглерода со связующим агентом.

Также для образцов 1–5 был определён показатель удельной работы деформации на разрушение образца (рис. 1). Полученные зависимости $P(\epsilon)$ (нагрузка – деформация) на разрывной машине UTS-10 интегрировались. Найденный интеграл для зависимости нагрузка (в МПа) – деформация (%) является значением удельной работы деформации на разрушение образца (определяется в МДж/м³), которое характеризует способность материала сопротивляться действию ударных нагрузок.

Для вулканизатов с модифицированным техническим углеродом отмечается увеличение удельной работы деформации на разрушение образцов, по сравнению с вулканизатами с исходным техническим углеродом (рис. 1). В данном эксперименте для вулканизатов с модифицированным техуглеродом этот показатель является максимальным. Добавление связующего агента приводит к уменьшению удельной работы деформации на разрушение образцов как в случае модифицированного технического углерода, так и в случае канального технического углерода.

Относительный гистерезис в вулканизатах со связующим агентом уменьшается (табл. 4) как для канального, так и для модифицированного техуглерода. Однако в случае с последним относительный гистерезис снижается до уровня вулканизата с исходным техническим углеродом. В целом, представленные данные говорят о взаимодействии связующего агента как с модифицированным техническим углеродом, так и с канальным, а также с каучуком.

Однако можно отметить уменьшение прочности в вулканизатах с канальным техуглеродом и связующим агентом. В случае с модифицированным техуглеродом и связующим агентом прочность находится на близком уровне к образцу с модифицированным техуглеродом.

Возможно, связующий агент в вулканизатах с модифицированным техническим углеродом и с канальным техническим углеродом действует за счёт изменения параметров вулканизационной сетки, некоторого изменения степени диспергирования наполнителя, а также, помимо

указанных процессов, связующий агент, скорее всего, оказывает влияние на свойства эластомерной матрицы с ограниченной подвижностью вблизи поверхности наполнителя [3], изменяя баланс химических/физических связей наполнитель – эластомерная матрица. Косвенно

об этом говорит равное значение относительного гистерезиса для резин с исходным и модифицированным техническим углеродом со связующим агентом при различных значениях удельного объёмного электрического сопротивления (табл. 4).

Таблица 4. Результаты испытаний вулканизатов образцов № 1 – 5.
(температура при смешении 150 °С).

Наименование показателя	Номер образца				
	1 Исходный ТУ	2 Мод. ТУ	3 Мод.ТУ с силаном	4 Канальный ТУ	5 Канальный ТУ с силаном
Твёрдость по Шору, усл. ед.	68	68	69	59	59
Эластичность по упругому отскоку, 20°С	30	28	31	40	40
Эластичность по упругому отскоку, 100°С	48	45	50	58	59
Условное напряжение при удлинении 100%, МПа	3.9	3.3	4.3	2.6	2.9
Условное напряжение при удлинении 200%, МПа	12.4	9.3	11.3	7.9	9.3
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	-	17.4	-	-	-
Условная прочность при растяжении, МПа	18.9	20.2	18.1	15.9	12.5
Относительное удлинение при разрыве, %	260	340	280	300	230
Сопротивление раздиру, кН/м	38.0	45.7	43.0	30.1	37.0
Изгиб с проколом, кол-во циклов	5400	5400	2700	64800	32400
Истираемость, м ³ /ТДж	106.5	112.8	73.7	65.5	58.5
Удельное объёмное сопротивление, Ом·м	7.0	2.4	12.7	6.2·10 ¹⁰	5.9·10 ¹⁰
Удельная работа деформации на разрушение образцов, МДж/м ³	20.0	30.2	22.1	12.5	16.5
Относительный гистерезис, %	12.7	17.0	12.8	6.7	5.3
Стандартное отклонение для показателя отн. гистерезиса	0.7	0.4	0.8	0.3	0.2

Таким образом, установлено взаимодействие модифицированного технического углерода со связующим агентом – органо-силаном, что также подтверждает наличие функциональных групп на поверхности модифицированного технического углерода. При этом модифицированный техуглерод взаимодействует с силаном подобно канальному техуглероду (в обоих случаях наблюдается уменьшение относительного гистерезиса по сравнению с исходными образцами). Наличие функциональных групп на поверхности модифицированного технического углерода делает его подобным канальному техническому углероду, что проявляется в увеличении

относительных удлинений, уменьшении модулей вулканизатов (табл. 4, рис. 1).

В то же время, вулканизаты с модифицированным техническим углеродом по ряду свойств отличаются от канального, например большей прочностью, твёрдостью, удельным электросопротивлением. Возможно, это связано с более высокой концентрацией функциональных групп на поверхности канального техуглерода по сравнению с модифицированным техническим углеродом. Также показано отличие в действии связующего агента в сочетании с исходным и модифицированным техническим углеродом, что проявляется в различном изме-

нении показателей относительного гистерезиса по сравнению с исходными образцами.

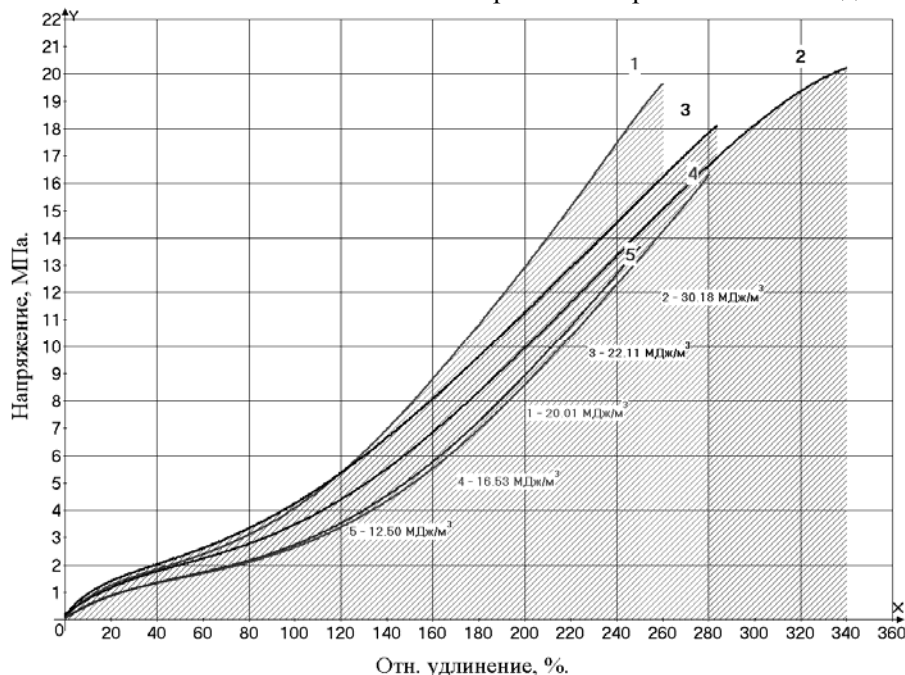


Рис. 1. Удельная работа деформации на разрушение вулканизатов для образцов 1 – 5 (1 – исх. ТУ, 2 – Мод. ТУ, 3 – Мод. ТУ с силианом, 4 – Канальный ТУ, 5 – Канальный ТУ с силианом).

Показано, что взаимодействие модифицированного технического углерода со связующим агентом – органосилианом обеспечивает снижение уровня гистерезисных потерь эластомерных материалов. В то же время применение модифицированного технического углерода без силиана позволяет улучшить их прочностные свойства, а также увеличить сопро-

тивление действию ударных нагрузок. Таким образом, модификация поверхности технического углерода, а также применение связующего агента открывают дополнительную возможность для направленного регулирования свойств эластомерных материалов, что важно при создании новых эластомерных композитов с заданным комплексом свойств.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Donnet, J.-B. Carbon Black physics, chemistry and Elastomer reinforcement / J.-B. Donnet, A. Voet – New York : Marcel Dekker, Inc., 1976. – 351 p.
2. Печковская, К. А. Сажа как усилитель каучука / К. А. Печковская – М. : Химия, 1967. – 216 с.
3. Wang, M.-J. Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates/ M.-J. Wang // Rubber Chem. Technol., Rubber reviews. – 1998. – Vol. 71, № 3. – P. 520–589.
4. Орлов, В. Ю. Производство и использование технического углерода для резин / В. Ю. Орлов, А. М. Комаров, Л. А. Ляпина. – Яр. : Изд. Александр Рутман, 2002. – 512 с.
5. Влияние химической природы поверхности окисленного технического углерода на свойства резин/ В. А. Панкратов [и др.] // Каучук и резина. – 1984. – № 4. – С. 18–20.
6. Пат. 4820751 США, МПК⁴ А, С 08 К 3/04, С 08 К 9/00, С 08 L 21/00. Rubber composition for tires / Michitaka Takeshita Koganei, Uchu Mukai Kodaira, Toshio Sugawara Higashiyamato.: заявитель и патентообладатель Bridgestone Corporation (Tokyo, Japan). – № 07/185745 ; заявлено 25.04.88; опубл. 11.04.89, OPG. – Vol.1101. – № 2.
7. Пат. 6444727 США, МПК⁷ В1, С 08 К 9/06, С 08 К 3/04. Modified carbon black, process for producing the modified carbon black, rubber composition and pneumatic tire / Hiroshi Yamada, Tatsuhiko Ihara.: заявитель и патентообладатель Bridgestone Corporation (Tokyo, Japan). – № 09/670716 ; заявлено 28.09.2000 ; опубл. 3.09.2002, OPG. – Vol. 1262. – № 1.
8. Модификация поверхности технического углерода гидроксил-содержащим олигомером / Ю. В. Корнев [и др.] // Каучук и резина – 2006. – № 5. – С. 13–16.
9. Корнев, Ю. В. Влияние модификации технического углерода на свойства резин / Ю. В. Корневи [и др.] // Каучук и резина. – 2008. – № 1. – С. 14–18.
10. Dick, J. S. Characterizing silica's affect on cured, uncured tire treads/ J. S. Dick, H. Pawlowski // ITEC'96 Select. – 1996. – P. 111–124.