

УДК 678-036 (075.8)

Ю.Н. Никитин

ОСНОВЫ УСИЛЕНИЯ РЕЗИНЫ ТЕХУГЛЕРОДОМ

Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского» в г. Омске, Россия

На основе новых представлений о природе печного техуглерода и механизмах его диспергирования в эластомерах выявлены большие возможности повышения его качества путём оптимизации микроструктуры, а также его роль в формировании многоуровневой структуры резины. Разработаны новые методы оценки структуры резины и способы направленного изменения её с целью получения резин с уникальным комплексом свойств. Представлена новая модель деформирования резины в части последовательности происходящих процессов на молекулярно-коллоидном уровне.

Введение

Канальный техуглерод нашёл широкое применение около 90 лет назад как усиливающий наполнитель натурального каучука (НК) в производстве шин [1] и в 1932 г. обеспечил СССР успешную замену его натрий-бутадиеновым каучуком СКБ. Его отсутствием объясняют неудачи Германии в 1915 г. в освоении близкого по свойствам к СКБ первого заменителя НК – метилкаучука [2,3]. С началом массового применения печного техуглерода и органических ускорителей вулканизации [1,4] резина превратилась в уникальный конструкционный материал, обеспечивший технический прогресс мирового автомобилестроения. В конце XX века на Западе печной техуглерод отнесли к канцерогенсодержащим материалам и на 75% заменили в протекторе легковых «зелёных» шин коллоидной кремнекислотой [5]. На Востоке серно-углеродная технология шин продолжает успешно развиваться, а научные достижения в усилении резины техуглеродом могут востребоваться и в других современных техноло-

гиях [6].

Усиление резины долго рассматривалось как самостоятельное явление на межфазной границе [7] или в межфазной области [8], печной техуглерод продолжают оценивать как углеграфитовый материал по геометрическим показателям структуры, а его диспергирование объясняют «луковичным» механизмом скалывания агрегатов эластомером [9]. Однако результаты оценки его качества часто не согласуются со свойствами резины, и их вынуждены дополнять сравнительными испытаниями с контрольным техуглеродом IRB. Сложившиеся представления не учитывают также гетерогенности ньютоновского течения эластомеров [10] и снижения их сегментальной подвижности техуглеродом [11], природы взаимодействий полисопряжённых структур [12] и влияния их на экстрагируемость аминами [13] и другие свойства техуглерода.

Экспериментальная часть

Печной техуглерод представляет собой недосформировавшийся ароматический полимер с

© Ю.Н. Никитин, 2013

широким молекулярно-массовым распределением и электронообменной природой взаимодействия молекул, в которой малые акцептируют электроны больших (графитоподобных плоскостей) [14,15]. Пористый техуглерод П267Э из-за особенностей технологии отличается от серийного П245 высокими значениями удельной поверхности, отсутствием алкилароматики и дефицитом олигомерной ароматики (табл. 1). С укрупнением графитоподобных плоскостей при порообразовании снижается удельное объёмное электрическое сопротивление (ρ_v) его порошка и наполненной им резины, что приводит к росту межагрегатного взаимодействия в его фазе, затрудняет процессы диспергирования и снижает эффект усиления. Однако олигомерная и плейномерная ароматика сохраняется внутри пористых агрегатов, а при длительной термообработке в инертной среде (110 ч и около 1000°C) выходит на их поверхность, частично заполняя поры. Рост прочности и снижение ρ_v стандартных резин на основе бутадиен-стирольного каучука (БСК) после термообработки пористого техуглерода указывает на повышение качества его диспергирования, развитости цепочечной структуры электропроводящих частиц и уменьшение толщины эластомерных прослоек между ними. Термообработка П245 газифицирует его алкилароматику, не изменяет количества олигомеров и плейномеров и снижает прочность и ρ_v резин. Таким образом, пористость влияет на микроструктуру техуглерода и характер её изменения при термообработке.

В развитие представлений Г.В. Виноградова о гетерогенизации ньютоновского течения эластомеров вынужденными переходами наименее подвижной их части в застеклованное состояние [12] предложен релаксационный механизм диспергирования техуглерода [16]. Агломераты техуглерода связывают и окклюдируют свободные сегменты эластомера, которые в зоне сдвиговых напряжений застекловываются и помогают перенапряжённым цепям матрицы растаскивать их на углерод-каучуковые частицы, уменьшающиеся с

каждым циклом стеклования (рис. 1). Самоизоляции в частицах техуглерод провоцирует снижением сегментальной подвижности связываемых форм эластомера [13], вынуждая этим их стекловаться и упрочнять растаскиваемые частицы. Перенапряжённые цепи матрицы, которые начинают уступать по прочности частицам, отрываются от них на границе с застеклованными участками, а возникающие макрорадикалы инициируют процессы сшивания, упрочняющие их эластомерными переходными слоями. Механохимический механизм формирования пространственно сшитых эластомерных переходных слоёв вокруг углерод-каучуковых частиц и является основной причиной нарушения корреляции между исходным значением молекулярной массы эластомера и степенью её снижения при смешении с техуглеродом [17,18]. Плотные переходные слои связывают частицы в цепочечные структуры, армирующие матрицу, а рыхлые – набухают в матрице и могут разрушаться при вальцевании [19,20].

Роль полярных групп в структуре резин с каналным техуглеродом выявляют эмульсионные бутадиен-стирольные каучуки с пероксидными и фениламиноэфирными функциональными группами, которые статистически распределены по длине макромолекул и позволяют осуществить их бессерное сшивание [20–22]. Резины на основе каучука СКС-30П-2 с 2% пероксидных групп или каучука СКМС-30АРК с дикумилпероксидом по прочности аналогичны резине на основе комбинации (1:4) каучука СКМС-30АРК и полимерного вулканизирующего агента – СКС-20П-10 с 10% пероксидных групп (табл. 2). Прочность резин увеличивается на 20–30% при замене неполярных поперечных С–С-связей на полярные фрагменты алкилфенол-формальдегидной (АФФС) или эпоксидной (ЭД-5) смолы, присоединяемые по фениламиноэфирным (ФАЭ) группам СКС-25ФАЭ-5АРК, или замене СКМС-30АРК на полярный бутадиен-нитрильный каучук СКН-26М. Это свидетельствует о высокой способности углеродной поверхности избирательно сорбировать

Таблица 1

Влияние термообработки пористого (П267Э) и серийного (П245) техуглерода на его микроструктуру и свойства стандартных резин при степени наполнения 40 мас.ч. на 100 мас.ч. СКМС-30АРК

Наименование показателей		П267Э		П245	
		исходный	термообработанный	исходный	термообработанный
Удельная общая поверхность, м ² /г		329	240	118	121
Удельная внешняя поверхность, м ² /г		157	138	115	118
Логарифм ρ_v , Ом·м		-2,37	-2,58	-1,82	-2,05
Микро- структура ТУ	алкилароматические углеводороды, %	нет	нет	3,25	нет
	олигомерн. ароматика (экстракт в ДМФА), %	2,12	5,23	3,72	3,63
	плейномерная ароматика, %	2,85	4,86	1,39	1,39
Свойства резин	прочность при растяжении, МПа	23,6	25,5	27,0	23,4
	логарифм ρ_v , Ом·м	0,13	-0,56	1,28	-0,32

Таблица 2

Влияние полярных групп на свойства бессерных резин с 50 мас.ч. канального теуглерода К354 на 100 мас.ч. эмульсионных каучуков

Марка каучука	Вулканизирующий агент, мас.ч.	Напряжение при 300% удлинении, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
СКС-30П-2	–	9,1	18,0	450
СКМС-30АРК	СКС-20П-10 (25)	8,7	18,9	470
СКМС-30АРК	Пероксид (2)	13,2	18,5	400
СКС-25ФАЭ-5А	АФФС (8)	19,1	24,8	340
СКС-25ФАЭ-5А	ЭД-5 (8)	22,6	23,8	310
СКН-26М	СКС-20П-10 (25)	20,2	23,8	360
СКН-26М	Пероксид (2)	21,3	23,4	320

Таблица 3

Влияние и содержания эластичных наполнителей и плотности их микрогеля на вязкость и каркасность каучука СКМС-30АРК

Показатели		Образцы эластичных наполнителей									
		1			2			фактис			
Содержание звеньев, %	бутадиена	70,00			70,00			–			
	стирола	29,65			17,00			–			
	дивинилбензола	0,20			10,00			–			
	додецилмеркаптана	0,15			3,00			–			
Средняя вязкостная молекулярная масса		46·10 ⁴			36·10 ²			–			
Содержание микрогеля, %		79,00			78,00			–			
Набухание микрогеля в толуоле, %		18,20			7,70			–			
Когезионная прочность, МПа		0,12			0,28			0,21			
Содержание в каучуке, %		0	10	20	30	10	20	30	10	20	30
Вязкость МБ-1-4-100, усл.ед.		62	66	70	75	61	60	61	60	57	55
Каркасность, %		52	64	73	77	57	63	74	51	55	65

Таблица 4

Влияние содержания пористого (П267Э) и серийного (П245) теуглерода на вязкость и каркасность каучука СКМС-30АРК

Показатели	П267Э						П245				
Содержание теуглерода, мас.%	0	5	10	15	20	30	5	10	15	20	30
Вязкость МБ-1-4-100, усл. ед.	54	56	64	72	86	–	56	61	67	75	–
Каркасность каучука, %	57	58	60	63	69	85	59	62	65	69	77

полярные компоненты и фрагменты эластомерной среды и концентрировать их в углерод-каучуковых частицах.

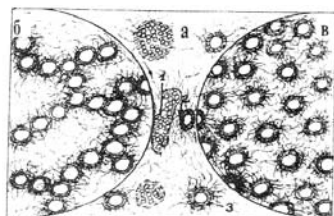


Рис. 1. Схема формирования углеродо-каучуковых частиц (а) и их физических взаимодействий по цепочечному (б) и сегментальному (в) механизму: 1 – растаскивание агломерата на углеродо-каучуковые частицы; 2 – формирование переходного слоя вокруг частицы; 3 – углеродо-каучуковая частица

Физические взаимодействия углерод-каучу-

ковых частиц в эластомере (матрице) моделируются на эластичных наполнителях – эмульсионных бутадиен-стирольных каучуках, сшитых в пределах глобул латекса в ходе регулируемой додецилмеркаптаном сополимеризации с тетрафункциональным мономером – дивинилбензолом [23,24]. Подобно резине, образцы наполнителей сжимаются за счёт эластической деформации глобул, а угол наклона линейной зависимости напряжения сжатия к оси абсцисс коррелирует с плотностью их внутриглобулярного сшивания, оцениваемой степенью набухания микрогеля. Это свидетельствует о сильном межглобулярном взаимодействии, уровень которого оценивали когезионной прочностью образцов (табл. 3). При близкой плотности микрогеля межглобулярное взаимодействие растёт с увеличением его молекулярной массы, но значительно меньше, чем с увеличением плотности. Слабосшитый микрогель даже

при малых концентрациях физически структурирует каучук за счёт набухания в его сегментах, значительно повышая его вязкость. С увеличением плотности сшивки и неактивной части сетки эластичных глобул уменьшается сегментальное взаимодействие их с матрицей, что снижает вязкость каучука. Одновременно цепочечный механизм их взаимодействия формирует пространственную сетку, которая армирует каучук, подобно фактисной сетке в контрольных смесях, что меняет с выпуклой на вогнутую форму кривой изменения каркасности каучука, оцениваемой при 80°C отношением высот цилиндрических образцов после действия нагрузки 150 г в течение 10 мин и 30 с соответственно. Низкий уровень сегментального взаимодействия коллоидных эластичных частиц плотно сшитого геля с цис-полиизопреном подтверждается и увеличением удельного объёма при растяжении вулканизатов в результате эффектов расслоения по межфазной границе с образованием вакуолей [25]. Различия в полярности частиц эластичного наполнителя и эластомерной матрицы дополнительно ослабляют сегментальное взаимодействие между ними.

Печной техуглерод при малых концентрациях также повышает вязкость и каркасность каучука, а при замене серийного П245 на такой же по дисперсности пористый П267Э происходят изменения, идентичные увеличению плотности микрогеля эластичных наполнителей (табл. 4) [20]. Очевидно, пористый техуглерод формирует углерод-каучуковые частицы с более плотными переходными слоями, которые лучше взаимодействуют по цепочечному механизму между собой, чем с эластомером матрицы.

В смесях одностадийного изготовления количество углерод-каучукового геля (УКГ) растёт быстрее с увеличением содержания техуглерода П267Э, обладающего более высокой структурностью и соответственно способностью окклюлировать каучук, чем серийного N330 (табл. 5) [26]. При двухстадийном смешении на первой стадии готовили маточную смесь с 60 мас.ч. техуглерода и ненаполненную смесь такого же состава, а затем первую разбавляли второй до заданной степени наполнения. В смесях с П267Э гель лишь несколько увеличивался за счёт улучшения качества диспергирования техуглерода в маточной смеси, а в смесях с N330 изменялся по кривой с

максимумом. После дополнительного вальцевания смеси с 20 мас.ч. техуглерода N330 в течение 10 мин в батистовом мешочке оставалось всего 5–7% геля, а наибольшая его часть разрушилась, прошла через ткань и окрасила растворитель в чёрный цвет. О формировании рыхлых переходных слоёв, разрушающихся при вальцевании [19] и увеличивающих функциональность узлов пространственной сетки [27] свидетельствует и увеличение оптимума наполнения резины по прочности с 35–45 до 45–60 мас.ч. Очевидно, радикальные продукты разрушения углерод-каучуковых частиц маточной смеси с техуглеродом N330 и инициируют сшивание каучука ненаполненной смеси с образованием УКГ. Пористый техуглерод П267Э формирует в эластомере прочные углерод-каучуковые частицы, которые не разрушаются при вальцевании.

Электроннообменными взаимодействиями с солями жирных кислот, полярными фрагментами эластомеров и азотсодержащими ускорителями техуглерод локализует в углерод-каучуковых частицах процессы сшивания, превращая их в прочные полифункциональные узлы пространственной сетки резины [19,20]. К структурным изменениям при вулканизации наиболее чувствительны показатель ρ_v исходной резины и отношение показателей ρ_v её деформированных образцов – растянутого и отдыхающего после растяжения (табл. 6). Пероксидные и серно-сульфенамидные резины с цепочечным механизмом взаимодействия узлов сетки через плотные переходные слои характеризуются низким показателем ρ_v , небольшим его увеличением при деформации (в 3,0–3,5 раза) и большим – после деформации (в 12,0–13,5 раз). Поэтому отношение указанных показателей ρ_v у них меньше единицы, что связано с разрушением физических связей, образовавшихся в направлении, перпендикулярном оси растяжения. Это подтверждают и результаты релаксации ρ_v , которая идёт в деформированной резине в три раза медленнее, чем в отдыхающей после снятия растягивающей нагрузки. В смоляной резине с наиритом показатель ρ_v наибольший, увеличение ρ_v при растяжении и отдыхе образцов и скорости их релаксации также самые большие и почти не зависят от состояния образца (отношения их близки к единице), что подтверждает вывод о сегментальных взаимодействиях узлов с матрицей. Замена

Таблица 5

Зависимость количества УКГ в резиновых смесях одностадийного и двухстадийного изготовления и оптимума наполнения по прочности резины на основе СКМС-30АРК от содержания техуглерода

Наименование показателей		П267Э, мас.ч.				N330, мас.ч.			
		20	30	40	60	20	30	40	60
Количество УКГ, %	одна стадия	40,1	45,8	50,2	69,9	37,0	41,6	49,4	63,6
	две стадии	43,2	50,1	55,2	69,9	46,5	69,8	67,4	63,6
Прочность при растяжении, МПа	одна стадия	12,7	19,2	20,0	18,5	12,4	23,2	25,2	24,8
	две стадии	14,3	20,3	20,5	19,4	12,2	18,2	23,5	25,6

Таблица 6

Влияние состава вулканизирующей группы на ρ_v , изменение ρ_v при и после деформации растяжения и релаксацию ρ_v резин с 50 мас.ч. теуглерода П267Э на 100 мас.ч. каучука СКМС-30АРК

Вулканизирующая группа на 100 мас.ч. каучука, мас.ч.	Показатель ρ_v образцов, Ом·м				Относительное уменьшение ρ_v за 20 ч релаксации	
	исходный	через 1 мин после растяжения на 30%	после снятия нагрузки через		растянутые образцы	отдыхающие образцы
			1 мин	100 ч		
Сера(2)+сульфенамид Ц (1)	0,49	1,68	6,62	1,56	24,4	74,0
Дикумилпероксид (3)	0,54	1,67	6,52	1,68	23,4	72,7
АФФС(8)+наирит КР-50 (5)	2,73	61,2	57,5	9,82	57,3	51,5
АФФС(4)+SnCl ₂ ·2H ₂ O (2)	0,51	4,53	2,97	0,81	43,3	67,0

Таблица 7

Зависимость прочностных свойств серно-сульфенамидных резин на основе каучука СКМС-30АРК с теуглеродом П267Э от содержания серы

Наименование показателей	Содержание серы, мас.ч.					
	1	2	3	4	6	9
Оптимум наполнения по прочности, мас. ч.	60–70	30–35	40–45	50–55	60–65	70–80
Максимальн. прочность при растяжении, МПа	10,0	19,8	25,8	26,2	24,7	24,4

Таблица 8

Влияние температуры электроразогрева в массе пористых марок печного теуглерода на свойства стандартных композиций при степени их наполнения 50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука СКМС-30АРК

Наименование показателей	П267Э			П399Э		
	–	300 ⁰ С	1200 ⁰ С	–	300 ⁰ С	1200 ⁰ С
Время начала вулканизации (160 ⁰ С), мин	11	14	9	24	30	8
Оптимальное время вулканизации, мин	39	44	33	62	75	27
Усл. прочность при растяжении, МПа	19,8	18,8	22,1	20,8	19,5	23,6
Показатель ρ_v , Ом·м	3,04	3,02	0,27	0,37	0,33	0,13

наирита двухлористым оловом и введение АФФС перед теуглеродом уменьшают толщину переходных слоев и ρ_v резины, а за счёт их химического связывания формируется блочно-цепочечная структура узлов сетки. Это придавало резине способность быстро восстанавливать свою электропроводность, и после 100 ч отдыха она в два раза превосходила по этому показателю серно-сульфенамидную резину. Относительное увеличение ρ_v образца этой резины после снятия растягивающей нагрузки ниже, чем у серной или пероксидной резины. Таким образом, слабое физическое взаимодействие узлов сетки осуществляется внутри фазы эластомера через переходные слои также по двум механизмам, которые можно изменять составом вулканизирующей группы и условиями получения.

В серно-сульфенамидных резинах от механизма физических взаимодействий и функциональности узлов сетки зависит и оптимум наполнения БСК теуглеродом П267Э по прочности [26,28]. При содержании 1 мас.ч. серы на 100 мас.ч. каучука формируются узлы с сегментальным взаимодействием и большой функциональностью, оптимум наполнения достигается при 60–70 мас.ч. теуглерода, а резины имеют низкую прочность (табл. 7). При содержании 2–

3 мас.ч. серы растёт плотность сшивания и уменьшается степень набухания эластомера переходных слоёв сегментами матрицы, что меняет механизм взаимодействия узлов сетки на цепочечный и уменьшает их функциональность. В результате снижается до 30–45 мас.ч. оптимум наполнения и растёт оптимальная прочность резины. При содержании серы 4–5 мас.ч. функциональность узлов начинает снова расти из-за химического связывания их в блоки, и оптимум наполнения резины повышается при продолжающемся росте оптимальной прочности. При дальнейшем увеличении серы оптимальная прочность уменьшается, а оптимум наполнения достигает области (70–80 мас.ч.), в которой практически не остаётся свободного эластомера. Таким образом, потребность в сере для максимальной прочности резины увеличивается с наполнением, а оптимум наполнения БСК по прочности достигается при содержании 40–60 мас.ч. теуглерода П267Э.

При дефиците олигомерной ароматики крупные графитоподобные плоскости повышают межагрегатное взаимодействие в фазе теуглерода и снижают эффективность серной вулканизации, связывая азотсодержащие ускорители в прочные комплексы с переносом заряда [28]. Резины с наиболее пористым теуглеродом П399Э при близ-

кой прочности уже на порядок превосходят резины с П267Э по электропроводности. Разогрев до 300°C лишь окисляет техуглерод, увеличивая времена начала и оптимума вулканизации смесей и снижая на 5–6% прочность резин. При электропрогреве в массе до 900–1200°C газифицируются алкилсодержащие и окисленные фрагменты его поверхности, а продукты газификации создают в рабочей камере избыточное давление и восстановительную среду для перераспределения ароматики [29]. Это сближает пористый техуглерод по вулканизирующей активности с серийным, дополнительно повышает прочность (на 12–13%) и электропроводность резин. При этом показатель ρ_v резин с П267Э снижается на порядок, а у резин с П399Э – в три раза (табл. 8).

Рецептурный вариант уменьшения межагрегатного взаимодействия в фазе техуглерода реализован при его диспергировании в каучуке СКМС-30АРК путём добавки 0,8–1,0 мас.ч. антрацена – белого кристаллического порошка с температурой плавления 216°C [15,26]. Низкомолекулярный акцептор электронов одновременно повышает электропроводность, прочность и сопротивление раздиру резин с любым техуглеродом, включая и серийный N330, который наиболее близок по дисперсности к П399Э (табл. 9). При этом количество углерод-каучукового геля, напряжение при удлинении 300% и твёрдость увеличиваются у резин с техуглеродом пористых марок и уменьшаются – с серийным. Достигнутое повышение прочности резины с N330 при одновременном снижении количества УКГ в смеси указывает на возможность достижения высокой сте-

пени диспергирования техуглерода при меньшем гелеобразовании за счёт ослабления внутрифазного взаимодействия антраценом. Следует особо отметить значительное повышение добавкой антрацена усталостной выносливости при многократных растяжениях резин с серийным техуглеродом. Некоторое снижение этого показателя у резин с П267Э вызвано их повышенной жёсткостью, которую можно легко уменьшить корректировкой вулканизирующей группы.

Наирит КР-50 по сравнению с БСК менее реакционноспособен по отношению к техуглероду, что уменьшает преимущество более химически активного серийного техуглерода перед пористыми марками по прочности стандартных резин с металлоксидной вулканизирующей группой [15]. В отсутствие антрацена наиболее низкую прочность при растяжении имеют вулканизаты с П267Э и наиболее высокую – с П399Э, а добавки антрацена одновременно повышают электропроводность и прочность всех резин (табл. 10). При этом наибольший рост прочности имеет место в резинах с П267Э, а наименьший – с П399Э. В результате этого меняется на обратный порядок расположения резин по прочности при растяжении: самая высокая прочность с П267Э и самая низкая – с П399Э. Контрольные резины с N330 занимают по прочности промежуточное положение, приближаясь к резинам с П399Э. Таким образом, в полиарном каучуке П399Э при меньшей дисперсности превосходит П267Э по прочности резин и на порядок – по их электропроводности. Антрацен как ароматический акцептор электронов снижает межагрегатное взаимодействие подобно термооб-

Таблица 9

Влияние добавки антрацена на содержание УКГ в резиновых смесях с 50 мас.ч. техуглерода на 100 мас.ч. каучука СКМС-30АРК и свойства их вулканизатов

Показатели	П267Э		П399Э		N330	
Количество антрацена, мас.ч.	–	1	–	1	–	1
Содержание УКГ, %	53,97	55,46	69,82	70,20	59,56	58,70
Напряжение при удлинении 300%, МПа	10,9	12,8	10,5	12,9	12,0	9,7
Прочность при растяжении, МПа	16,6	20,4	18,3	19,5	26,4	28,1
Относит. удлинение при разрыве, %	420	390	450	430	440	480
Твёрдость по Шору, усл. ед.	68	70	72	73	63	62
Сопротивление раздиру, кН/м	57	65	59	67	53	59
Выносливость при многократном растяжении с амплитудой 150%, циклы	100,1	86,1	–	–	48,7	697,5
Показатель ρ_v , Ом·м	0,47	0,25	0,047	0,042	735	335

Таблица 10

Влияние добавки антрацена на содержание УКГ в резиновых смесях с 40 мас.ч. техуглерода на 100 мас.ч. наирита КР-50 и свойства их вулканизатов

Показатели	П267Э		П399Э		N330	
Количество антрацена, мас.ч.	–	1,2	–	1,2	–	1,2
Содержание УКГ, %	50,2	54,3	59,5	61,7	47,7	44,5
Прочность при растяжении, МПа	26,2	28,9	27,8	28,1	27,4	28,3
$\lg\rho_v$, Ом·м	0,62	0,31	–0,78	–0,96	2,9	2,3

Таблица 11

Зависимость прочностных свойств резин на основе каучука СКМС-30АРК от структурности пористого техуглерода и состава вулканизирующей группы

Наименование показателей	Марка пористого техуглерода					
	ПЗ66Э		П267Э		ПЗ99Э	
Удельная внешняя поверхность, м ² /г	112		160		310	
Удельная общая поверхность, м ² /г	165		275		498	
Абсорбция ДБФ, мл/г	1,50		1,86		2,40	
Вулканизирующий агент	сера	АФФС	сера	АФФС	сера	АФФС
Оптимум наполнения по прочности, мас.ч.	50	85–90	55–65	80–90	40–100	80–100
Максим. прочность при растяжении, МПа	23,8	20,3	20,1	22,3	21,9	24,8

Таблица 12

Влияние структуры бутадиен-нитрильных каучуков на свойства серно-сульфенамидных резин с 40 мас.ч. печного техуглерода

Марка каучука	Содержание в каучуке, %		Марка техуглерода	Свойства резин		
	нитрильных звеньев	двойных связей		прочность при растяжении, МПа	относительное удлинение, %	ρ_v , Ом·м
БНКС-28 АМН	27,4	72,6	N330	28,7	490	420
			ПЗ99Э	27,4	400	0,113
БНКС-33 АМН	31,35	68,65	N330	29,5	500	294
			ПЗ99Э	27,4	390	0,165
Тербан С3446	34,0	4,0	N330	35,5	460	88,3
			ПЗ99Э	37,7	400	0,832

Таблица 13

Свойства бессерных резин с 40 мас.ч. печного техуглерода на 100 мас.ч. бутадиен-нитрильных каучуков

Марка каучука	Вулканизирующая группа на 100 мас.ч. каучука, мас.ч.	Марка техуглерода	Прочность при растяжении, МПа	ρ_v , Ом·м
БНКС-33 АМН	Смола SP1045 (8)	N330	28,8	147,0
	Наирит КР-50 (5)	ПЗ99Э	29,8	0,26
	Пероксимон (4,5)	N330	23,8	369,0
ПЗ99Э		25,3	0,16	
Тербан С 3446 (4% двойных связей)	Смола SP1045 (8)	N330	35,1	168,0
	Наирит КР-50 (5)	ПЗ99Э	35,8	0,20
	Пероксимон (4,5)	N330	27,1	468,0
ПЗ99Э		31,1	0,32	
Тербан А 4307 (0,9% двойных связей)	Пероксимон (3)	N330	26,4	–
		ПЗ99Э	33,9	1,80
	Пероксимон (4,5)	N330	27,8	–
		ПЗ99Э	34,3	0,74
	Пероксимон (6)	N330	29,9	–
		ПЗ99Э	34,0	0,18

работке, при этом не только в П267Э, но и других марок, включая серийные. Поэтому такие соединения можно рекомендовать как новый класс диспергаторов техуглерода, повышающих эффективность его применения, прочность и электропроводность усиленных резин.

Максимальная прочность серно-сульфенамидных резин в оптимуме наполнения уменьшается в ряду: ПЗ66Э>ПЗ99Э>П267Э [27]. В смоляных же резинах с наиритом техуглерод ПЗ66Э даёт наименьшую максимальную прочность, но она растёт с повышением структурности техуглерода (абсорбция ДБФ), достигая максимума с

ПЗ99Э, а оптимум наполнения по прочности смещается в область 80–100 мас.ч. (табл. 11). При таком содержании техуглерода весь эластомер связывается узлами сетки, а сегментальное взаимодействие из-за отсутствия матрицы преобразуется в блочно-цепочечное. Преимущества ПЗ99Э по максимальной прочности резин указывают на важную роль окклюирования неполярного эластомера в диссипации перенапряжений с межфазной границы за счёт повышения деформируемости узлов сетки. У серных резин большая способность ПЗ99Э повышать деформируемость узлов сетки за счёт окклюирования эластомера реализуется в

расширении области оптимального наполнения. Добавки полярных сополимеров метакриловой кислоты с метакрилатом натрия или бутилметакрилатом снижают деформируемость узлов, существенно повышая динамическую выносливость статически нагруженных изопреновых резин [30].

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) электрообменным взаимодействием нитрильных групп с пористым техуглеродом ускоряют серносульфенамидную вулканизацию, упрочняют межфазную границу и уплотняют эластомерные переходные слои и в узлах сетки, снижая этим их деформируемость [31,32]. С ростом количества акрилонитрильных звеньев в каучуке повышаются прочность и электропроводность резин, но с сохранением превосходства серийного техуглерода N330 по прочности резин перед П399Э (табл. 12). Снижение химической активности БНК гидрированием до 4% двойных связей приводит к перераспределению процессов сшивания с межфазной границы на весь объём частиц, а с П399Э — даже к выходу их в матрицу, что увеличивает толщину переходных слоёв и функциональность узлов сетки. С этим связано повышение ρ_v резины с 0,165 до 0,832 Ом·м и максимального крутящего момента с 3,2 до 5,1 Н·м при испытании смесей на реометре. В результате оптимизации соотношения физического и химического взаимодействия на межфазной границе повышается на 30% максимальная прочность резины, при этом пористый техуглерод П399Э начинает превосходить по этому показателю серийный техуглерод N330.

Бессерные вулканизирующие системы реализуют преимущества П399Э перед N330 и в серийных бутадиен-нитрильных каучуках, снижая концентрирование химического взаимодействия на межфазной границе по сравнению с серными системами (табл. 13) [33]. Пероксидные резины на основе гидрированного каучука с ненасыщенностью 0,9% превосходят серные резины на основе серийного каучука на 20–25% по максимальной прочности, а при более высокой степени структурирования — и по электропроводности. С ростом ненасыщенности каучука прочность и ρ_v пероксидных резин уменьшаются, что указывает на участие двойных связей в реакциях сшивания, повышающих плотность эластомерных переходных слоёв и снижающих деформируемость узлов сетки.

Важная роль донорно-акцепторных взаимодействий в формировании дисперсной фазы наполнителей иллюстрируется результатами исследования свойств композиций на основе каучука СКМС-30АРК с комбинациями печного техуглерода и элементного графита [34,35]. Из-за большого размера частиц при равном наполнении графит уступает техуглероду по их концентрации в эластомере в 20–30 раз, поэтому его содержание

в маточной смеси увеличено до 120 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Соотношение наполнителей изменяли путём совмещения маточных смесей в заданных количествах.

Частицы графита имеют наиболее развитые системы полисопряжения и поэтому являются сильными донорами электронов техуглерода. Однако в маточной смеси из-за отсутствия более сильных акцепторов они вынуждены акцептировать электроны азотсодержащих ускорителей и сильно замедляют её серную вулканизацию. Поскольку акцепторные свойства систем полисопряжения растут с уменьшением их размеров [12], техуглерод становится сильным акцептором электронов графитовых частиц, а они в свою очередь преодолевают межагрегатное взаимодействие в фазе техуглерода и его агрегатами изолируют себя от эластомерной матрицы. В результате этого время начала вулканизации смесей снижается до уровня маточной смеси с одним техуглеродом (рис. 2) [34]. Из-за конкурирующего процесса растаскивания агрегатов техуглерода на громоздкие графито-углеродные частицы в области малых его содержаний не формируется непрерывная фаза наполнителей и не растут каркасность и вязкость смесей. Дальнейшее снижение доли графита приводит к ускоренному росту каркасности и вязкости смесей и прочности резин по мере формирования техуглеродом углерод-каучуковых частиц. При малом содержании графитоуглеродные частицы выполняют роль слабых полифункциональных узлов в цепочечной структуре углерод-каучуковых частиц, повышая её устойчивость к разрушению при небольших нагрузках. В результате этих взаимодействий каркасность смесей и прочность резин изменяются от соотношения наполнителей по S-образной зависимости, показатель ρ_v — по кривой с минимумом, а выигрыш в электропро-

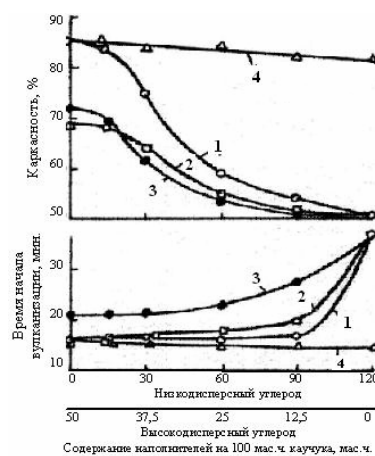


Рис. 2. Изменение свойств резиновых смесей на основе каучука СКМС-30АРК от соотношения углеродных наполнителей: 1 — П267Э и графит; 2 — П245 и графит; 3 — ацетиленовый Р-1250 и графит; 4 — П267Э и П803

Влияние количества и соотношения техуглерода и графита на минимальное значение ρ_v и оптимум наполнения каучука СКМС-30АРК по ρ_v

Марка техуглерода	Содержание в маточной смеси	Положение минимума по ρ_v резин				Минимальное ρ_v , Ом·м
		Содержание техугл., мас.ч.	Содержание графита*, мас.ч.	Общее содер. наполн., мас.ч.	Соотн. ТУ и графита	
П267Э	25	10	80	90	1:8,0	15,00
	30	15	60	75	1:4,0	9,65
	40	22	46	68	1:2,1	3,73
	50	34	38	72	1:1,1	0,89
	70	52	30	82	1:0,6	0,28
П245	50	12	90	102	1:7,5	15,85
	60	20	80	100	1:4,0	9,50
	70	32	65	97	1:2,03	3,98
	80	41	57	98	1:1,39	1,25
	90	52	50	102	1:0,96	0,79

Примечание: * – содержание графита в маточной смеси 120 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука

Зависимость прочности при растяжении и ρ_v резин с 40 мас.ч. техуглерода П267Э на 100 мас.ч. каучука от содержания графита

Показатели	Каучук СКМС-30АРК						Каучук наирит КР-50				
	0	30	60	90	120	150	0	30	60	90	120
Содержание графита, мас.ч.	0	30	60	90	120	150	0	30	60	90	120
Содержание УКГ, %	49,2	53,4	60,1	67,0	–	–	–	–	–	–	–
Вязкость по Муни при 130 ⁰ С	63	62	79	96	–	–	–	–	–	–	–
Прочность при растяжении, МПа	22,8	12,6	10,1	9,7	10,8	13,5	20,9	15,8	17,0	19,2	20,1
$\lg\rho_v$, Ом·м	1,52	-0,45	-0,96	-1,56	-2,05	-2,68	0,14	-0,86	-1,62	-1,97	-2,18

водности резин растёт при замене серийного техуглерода на пористый. Низкодисперсный техуглерод П803 отличается от графита аддитивным изменением указанных свойств от соотношения с высокодисперсным техуглеродом.

С увеличением наполнения маточной смеси техуглеродом снижаются минимальное значение ρ_v резин и соотношение наполнителей в минимуме по ρ_v , а общее содержание теуглерода и графита в минимуме по ρ_v изменяется по кривой с минимумом, который достигается при их соотношении 1:2 (табл. 14) [34]. Это указывает на наибольшую непрерывность токопроводящей структуры из графито-углеродных узлов и соединяющих их лабильных цепочек каучуко-углеродных узлов сетки при таком соотношении наполнителей. Например, для достижения ρ_v резины около 4 Ом·м, можно ввести 97 мас.ч. смеси серийного техуглерода П245 с графитом в соотношении 1:2 или 68 мас.ч. (на 30% меньше) смеси пористого техуглерода П267Э с графитом в таком же их соотношении. При равном наполнении выигрыш в электропроводности резин от добавки графита растёт при замене серийного техуглерода П245 пористым П267Э.

Резины с одним графитом имеют низкую прочность (5–7 МПа) из-за слабого сегментального взаимодействия переструктурированных переходных слоёв с матрицей и низкой прочности

связи их с поверхностью частиц [34]. Графит инертен по отношению к каучуку, при небольших концентрациях даже уменьшает его вязкость из-за межфазных расслоений и практически не образует УКГ. Взаимодействие переходных слоёв между собой затруднено из-за большой функциональности и малой подвижности узлов сетки, вследствие чего высокие электропроводящие свойства графита в резине также не реализуются. С увеличением же содержания графита при постоянном количестве техуглерода П267Э растёт содержание УКГ, а после некоторого снижения – и вязкость смесей на основе БСК, что указывает на вхождение его в углеродо-каучуковые структуры. Прочность вулканизатов после некоторого снижения также начинает расти при одновременном снижении их ρ_v (табл. 15). Очевидно, в условиях деформации при большом содержании графита узлы сетки способны агрегироваться в более крупные упорядоченные лабильные структуры, способные упрочнять эластомерную матрицу, подобно кристаллитам вытянутых цепей (КВЦ) при деформации ненаполненных вулканизатов кристаллизующихся каучуков. Эффект упрочнения усиливается и наступает при меньшем содержании графита в наирите КР-50 с появлением его кристаллической фазы, выталкивающей из своей среды углеродные наполнители и повышающие этим их эффективную концентрацию в аморфной части

ге из-за малой его ненасыщенности не реализуется химическая активность наполнителя, поэтому отсутствует минимум по прочности резин, а для низкоструктурных марок — и максимум по показателю их ρ_v . По этой же причине высокий усиливающий эффект канального техуглерода из-за сильной окисленности снижается до уровня N330 в серийном каучуке. При больших соотношениях с П399Э печной техуглерод П161 и канальный КГО-250 по сравнению с техуглеродом N330 снижает показатель ρ_v резин, который в этом случае мало зависит от ненасыщенности полярного каучука. Одновременное применение перечисленных способов повышения деформируемости и прочности узлов сетки (окклюдование, снижение ненасыщенности и усиление полярного каучука вторым техуглеродом) позволяет поднять уровень максимальной прочности серных резин до 45 МПа, то есть в полтора раза превзойти известный уровень.

Обсуждение результатов эксперимента и выводы

Результаты эксперимента подтверждают представления о полимерной природе печного техуглерода и электронообменной природе взаимодействий в его фазе с характерной для всех полимеров неоднородностью микроструктуры. Эти представления дают научное объяснение многочисленным особенностям поведения графита и техуглерода при диспергировании, нарушениям корреляции качества техуглерода со свойствами резин, влиянию его пористости на свойства резин и многому другому [9,41,42]. Совокупность рецептурно-технологических способов изменения структуры и функциональности узлов сетки, природы и уровня межфазного взаимодействия внутри них, толщины и механизма физических взаимодействий эластомерных переходных слоёв и составляет основы управляемого синтеза усиленных резин.

Серийный печной техуглерод с остатками недоразложившегося сырья (алкилароматики) уступает по свойствам резин опытному техуглероду П399Э, который после нормализации микроструктуры электроразогревом сближается с серийным и по эффективности серной вулканизации. Высокая разветвлённость агрегатов П399Э позволяет повышать прочность резин путём комбинирования с низкоструктурным техуглеродом при непревзойдённом уровне их электропроводности. При этом электропроводность резин с комбинацией наполнителей сохраняется на уровне контрольной резины с одним П399Э до его соотношения 3:1 с N326 и 2:3 — с П161. Полученные результаты позволили предложить новый ассортимент наполнителей на комбинированной основе, полученных по классической технологии печного способа и закрывающих весь востребованный диапазон ρ_v высокопрочных резин [43].

Усиление эластомеров начинается с формирования коллоидных углерод-каучуковых частиц в условиях смешения с техуглеродом, а вулканизация превращает эти частицы в полифункциональные узлы, на порядок более прочные по сравнению с тетрафункциональными узлами сетки ненаполненных резин [44]. Высокая функциональность узлов и необратимое уменьшение её при деформации пространственной сетки в результате разрыва единичных перенапряженных цепей и химических связей между ними (эффект смягчения напряжения Патрикеева-Маллинза) — главная особенность структуры усиленных резин. По молекулярно-коллоидной структуре они похожи на продукты привитой вулканизации эластомеров полярными мономерами [45] и деформируются за счёт передислокации узлов путём преодоления их физических связей в цепочечных структурах и с матрицей и разрыва перенапряженных цепей матрицы. Перед разрушением резины деформируются и узлы сетки с изменением взаимного расположения агрегатов и вынужденным скольжением по их поверхности сегментов связанного эластомера, что дополнительно повышает её прочность.

Усиление техуглеродом по молекулярно-коллоидной организации структуры имеет много общего с самоупрочнением при деформации ненаполненных вулканизатов НК дисперсной фазой кристаллитов вытянутых цепей (КВЦ) [46]. Для вулканизации НК выбрали АФФС, совмещающиеся с ним и не диффундирующие в нём [47], а полученные резины характеризовались большим разнообразием структуры, параметры которой поддавались точной количественной оценке [48–53]. Как оказалось, концентрация химических поперечных связей в НК определяет лишь деформацию начала его кристаллизационного самоупрочнения, коррелирующую с количеством временно возникающих физических узлов сетки в виде КВЦ

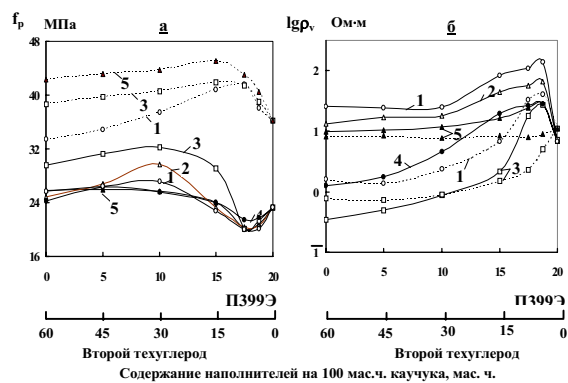


Рис. 4. Зависимость (а) условной прочности при растяжении f_p и (б) $\lg \rho_v$ резин на основе каучука БНК-28АМН (—) и Тербан С3446 (- - -) от соотношения П399Э с другим техуглеродом: 1- N330; 2- N220; 3- П161; 4- П366Э; 5- КГО-250

[48–53]. Далее у поверхности КВЦ формируются переходные слои из вытянутых участков макромолекул и захваченных ими сегментов, которые пополняются при деформации новыми ориентированными участками, а из них вырываются сегменты перенапряжённых цепей и уходит часть ориентированных участков в структуру КВЦ, увеличивая в них количество и длину закристаллизованных участков. В результате этих процессов растут размеры и функциональность КВЦ, а концентрирование сил Ван-дер-Ваальса по длине закристаллизованных участков упрочняет КВЦ до уровня, превышающего прочность единичных перенапряжённых цепей, что превращает их в реальные прочные узлы пространственной сетки. Узлы КВЦ, подобно углеродо-каучуковым, при деформации передислоцируются путём преодоления физических взаимодействий в переходных слоях и разрыва перенапряжённых цепей, но отличаются чисто физической природой и тем, что растут при деформации, увеличивая свои размеры и функциональность.

При комнатной температуре наибольшую прочность (до 28 МПа) имеют вулканизаты с АФФС и комбинацией двухлористого олова с оксидом цинка, которые содержат, кроме прочных углерод-углеродных, до 29% энергетически более слабых эфирных поперечных связей. При высоких температурах прочность резины начинает больше зависеть от равномерности расположения химических поперечных связей, чем от их концентрации. Прочность при 100°C вулканизатов с АФФС и оксидом цинка или с диметил-трет-бутилфенолом и двухлористым оловом, при получении которых из каждой молекулы вулканизирующего агента образовывалась одна поперечная связь, достигала 170 МПа. При активировании двухлористым оловом каждая молекула АФФС образует локальное концентрирование 3–4 поперечных связей за счёт разрушения диметиленэфирных мостиков, что снижает прочность резины при 100°C до 70 МПа.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность выдающимся учёным-резинщикам нашей некогда общей страны, с которыми в далёких 60-х годах судьба дала мне возможность работать и встречаться. Профессор Блох Г.А. — официальный оппонент по моей кандидатской диссертации, в мае 1968 года я приезжал по этому вопросу в Днепропетровск, а в октябре встречался в Ярославле на моей защите. Профессор Эпштейн В.Г. — человек с тысячей идей, ушедший из жизни в расцвете творческих сил, памяти которого я посвящаю и этот труд, — был научным руководителем моей кандидатской диссертации. Профессор Догадкин Б.А. в 1966 году слушал мой доклад о высокопрочных ненаполненных смоляных резинах на основе НК после появления публикаций

Теламон [54] и его с сотрудниками [55] о низкой их прочности. Остаётся восхищаться мужеством и высокими человеческими качествами этих учёных.

Автор выражает также искреннюю благодарность:

— заслуженному деятелю науки и техники РФ, профессору кафедры химии и технологии переработки эластомеров МГАТХТ имени М.В. Ломоносова, д.т.н., проф. Корневу А.Е. за участие в обсуждении результатов работы и ценные советы;

— заместителю главного редактора журнала «Каучук и резина», д.т.н., проф. Бухиной М.Ф. за научную и методическую помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вулканизация эластомеров / Ред. Г. Аллигера и И. Сьетуна: Пер. с англ. — М.: Химия, 1967. — 428 с.
2. Гаузер Э. Технология резины. — М.: Гл. ред. хим. лит-ры, 1946. — Т.1-2. — 460 с.
3. Агаянц И.М. Пять столетий каучука и резины. — М.: Модерн-А, 2002. — 432 с.
4. Блох Г.А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров. — Л.: Химия, 1973. — 470 с.
5. Stober R. Carbon black and performance silica/silane for tire application. Competition or symbiosis? // Каучук и резина. — 2005. — № 3. — С.2-5.
6. Современные подходы к решению проблемы усиления эластомеров / Ю.Н. Никитин, С.Я. Ходакова, М.М. Гиренко, А.Е. Корнев А.Е // Каучук и резина. — 2008. — № 1. — С.33-39.
7. Усиление эластомеров / Ред. Дж. Крауса: Пер. с англ. — М.: Химия, 1968. — 483 с.
8. Южакова Н.А., Анфимова Э.А., Лыкин А.С. Межфазное взаимодействие в наполненных серных вулканизатах СКИ-3 // Каучук и резина. — 1984. — № 7. — С.12-14.
9. Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А. Производство и использование технического углерода для резин. — Ярославль: Изд-во Александр Рутман, 2002. — 512 с.
10. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология эластомеров // Журн. всеоюз. хим. о-щества им. Д.И. Менделеева. — 1986. — Т.31. — № 1. — С.75-80.
11. Релаксационный переход и сегментальная подвижность в межфазном слое наполненного эластомера / Г.М. Бартнев, Н.И. Шут, В.П. Душенко, М.В. Лазоренко // Высокомол. соед. Сер. А. — 1986. — Т.28. — № 3. — С.463-467.
12. Берлин А.А., Басс С.И. Ингибирование термоокислительных процессов соединениями с системой сопряжения // Старение и стабилизация полимеров. — 1966. — С.129-167.
13. Арутюнян Р.К. Критика существующего представления о поверхности технического углерода // Каучук и резина. — 1982. — № 2. — С.29-31.
14. Никитин Ю.Н., Аникеев В.Н., Никитин И.Ю. О

природе взаимодействий на углеродной поверхности и их роли в усилении эластомеров // Каучук и резина. – 2000. – № 5. – С.10-14.

15. *Никитин Ю.Н., Никитин И.Ю.* О влиянии донорно-акцепторных взаимодействий в фазе теуглерода на усиление эластомеров // Каучук и резина. 2001 – № 3. – С.14-18.

16. *Никитин Ю.Н.* Новые представления о молекулярно-коллоидной организации структуры наполненных резин // Каучук и резина. – 2001. – №3. – С.38-39.

17. *Вольфсон С.И., Гидиятуллин М.М., Карп М.Г.* Влияние наполнителей и условий переработки на механодеградацию полиизопрена // Каучук и резина. – 1984. – № 4. – С.8-11.

18. *О влиянии* молекулярной массы каучука на относительную вязкость углерод-каучуковых композиций / А.В. Подалинский, Б.Д. Бабицкий, Г.В. Холодницкая, Л.Б. Гаврилова // Каучук и резина. – 1984. – № 9. – С.10-12.

19. *Никитин Ю.Н., Никитин И.Ю., Корнев А.Е.* Влияние условий получения резин с печным высокопористым теуглеродом на их электропроводящие свойства // Каучук и резина. – 2003. – № 5. – С.3-6.

20. *Никитин Ю.Н., Никитин И.Ю., Корнев А.Е.* О роли вулканизационных структур в формировании прочностных и электропроводящих свойств резин // Каучук и резина. – 2003. – № 3. – С.9-11.

21. *Никитин Ю.Н., Копылов Е.П.* Бессерное структурирование фениламиноэфирного каучука СКС-25ФАЭ-5АРК // Каучук и резина. – 1976. – № 2. – С.16-17.

22. *Никитин Ю.Н., Копылов Е.П.* Применение пероксидатных бутадиен-стирольных каучуков в качестве структурирующих агентов // Каучук и резина. – 1976. – № 4. – С.18-19.

23. *Никитин Ю.Н., Копылов Е.П.* Изменение свойств структурированного бутадиен- α -метилстирольного каучука СКМС-30РПСН в процессе хранения // Каучук и резина. – 1975. – № 11. – С.28-30.

24. *Никитин Ю.Н.* Влияние технического углерода на эффективность применения эластичных наполнителей // Каучук и резина. – 1982. – № 6. – С.16-19.

25. *Никитин Ю.Н., Копылов Е.П.* Особенности поведения структурированного каучука СКМС-30РПСН и серного фактиса в ненаполненных резиновых смесях различных каучуков // Производство шин, РТИ и АТИ. – 1973. – № 12. – С.23-26.

26. *Никитин Ю.Н., Корнев А.Е.* Влияние микроструктуры поверхности теуглерода на прочностные и электропроводящие свойства резин // Каучук и резина. – 2005. – № 6. – С.16-18.

27. *Никитин Ю.Н.* О влиянии структурности высокопористого печного теуглерода на усиление эластомеров // Каучук и резина. – 2001. – №4. – С.44-45.

28. *Никитин Ю.Н., Родионов В.А., Ходакова С.Я.* Особенности рецептуростроения резин с высокопористым печным теуглеродом // Каучук и резина. – 2003. – № 3. – С.16-19.

29. *Ходакова С.Я., Аникеев В.Н., Никитин Ю.Н.* Повышение эффективности применения пористого печного

теуглерода электроразогревом в массе // Каучук и резина. – 2007. – № 1. – С.28-29.

30. *Никитин Ю.Н.* О роли модификаторов в улучшении свойств наполненных резин на основе СКИ-3 // Каучук и резина. – 2002. – № 6. – С.45.

31. *Никитин Ю.Н.* Роль природы и структуры высокопористого теуглерода и его взаимодействия с матрицей в усилении эластомеров // Каучук и резина. – 2005. – № 4. – С.18-20.

32. *Никитин Ю.Н., Ходакова С.Я., Родионов В.А.* О роли природы межфазного взаимодействия в усилении эластомеров теуглеродом // Каучук и резина. – 2003. – № 4. – С.38-39;

33. *Никитин Ю.Н., Монаева Л.Ф., Ходакова С.Я.* Особенности усиления бутадиен-нитрильных каучуков высокопористым печным теуглеродом // Каучук и резина. – 2005. – № 3. – С.16-17.

34. *Никитин Ю.Н., Аникеев В.Н., Никитин И.Ю.* Влияние элементного графита на свойства эластомерных композиций с печным теуглеродом // Каучук и резина. – 2001. – № 1. – С.8-11.

35. *Никитин Ю.Н., Аникеев В.Н., Никитин И.Ю.* Оптимизация свойств электропроводящих эластомерных композиций с комбинацией печного высокопористого теуглерода и графита // Каучук и резина. – 2002. – № 5. – С.14-16.

36. *Структура* каркаса из агрегатов частиц технического углерода в наполненных эластомерных материалах / И.А. Морозов, А.Л. Свистков, G. Heinrich, B. Lauke // Высокомол. соед. Сер. А. – 2007. – Т.49. – № 3. – С.456-464.

37. *Никитин Ю.Н., Монаева Л.Ф., Ходакова С.Я.* О роли комбинирования наполнителей в усилении эластомеров // Каучук и резина. – 2004. – № 4. – С.47-48;

38. *Никитин Ю.Н., Монаева Л.Ф., Ходакова С.Я.* Эффективность применения высокопористого теуглерода в комбинации с другими наполнителями // Каучук и резина. – 2005. – № 6. – С.19-21.

39. *Ходакова С.Я., Никитин Ю.Н., Корнев А.Е.* Особенности формирования структуры резины с комбинацией кремнекислотного и углеродного наполнителей // Каучук и резина. – 2006. – № 6. – С.24-27.

40. *Оськин В.М., Корнев А.Е., Буканов А.М.* Влияние структурно-механических характеристик модельных дисперсий технического углерода на электрические свойства наполненных резин // Каучук и резина. – 1987. – № 5. – С.17-20.

41. *О роли* пористости печного технического углерода в повышении электропроводности вулканизатов / Ю.Н. Никитин, А.Е. Корнев, Н.Н. Расторгуева, П.И. Червяков // Каучук и резина. – 1983. – № 1. – С.20-23.

42. *Никитин Ю.Н., Корнев А.Е., Устинов В.В.* О факторах, определяющих электропроводящие свойства технического углерода // Каучук и резина. – 1983. – № 3. – С.20-22.

43. *Никитин Ю.Н., Ходакова С.Я., Аникеев В.Н.* К вопросу об ассортименте пористых разновидностей печного теуглерода для антистатических и электропроводящих резин // Каучук и резина. – 2005. – № 4. – С.20-23.

44. Никитин Ю.Н., Ходакова С.Я. О взаимосвязи усиления теухлеродом с вулканизацией эластомеров // Каучук и резина. – 2008. – № 2. – С.14.
45. Донцов А.А. Процессы структурирования эластомеров. – М.: Химия, 1978. – 288 с.
46. Бухина М.Ф. Кристаллизация каучуков и резин. – М.: Химия, 1973. – 240 с.
47. Применение прослоек из пероксидатного каучука для совулканизации резиновых смесей с серной и смоляной вулканизирующими группами // Каучук и резина. – 1974. – № 1. – С.17.
48. Никитин Ю.Н., Эпштейн В.Г., Поляк М.А. Изучение инфракрасных спектров продуктов взаимодействия натурального каучука с алкилфенолформальдегидной смолой // Высокомолекулярное соединение. Сер. А. – 1967. – Т.9. – № 5. – С.1163-1167.
49. Никитин Ю.Н., Эпштейн В.Г., Поляк М.А. Особенности структуры ненаполненных резин из НК, полученных при вулканизации алкилфенолформальдегидной смолой // Каучук и резина. – 1968. – № 4. – С.8-11.
50. Влияние природы химических связей на прочность резин, полученных при вулканизации алкилфенолформальдегидной смолой / Ю.Н. Никитин, В.Г. Эпштейн, Э.И. Коробов, Л.С. Туктарова // Коллоидн. журн. – 1970. – Т.32. – № 3. – С.403-408.
51. Никитин Ю.Н., Эпштейн В.Г., Поляк М.А. Влияние условий вулканизации натурального каучука алкилфенолформальдегидными смолами на структуру и статическую прочность резин // Высокомолекулярное соединение. Сер. Б. – 1970. – Т.12. – № 12. – С.882-887.
52. Никитин Ю.Н., Эпштейн В.Г. Влияние особенностей строения пространственной сетки на температуростойкость ненаполненных резин из НК // Коллоидн. журн. – 1971. – Т.33. – № 6. – С.873-878.
53. Никитин Ю.Н. О влиянии сетки поперечных связей на прочностные свойства ненаполненных резин из НК // Каучук и резина. – 1988. – № 7. – С.11-14.
54. Thelamon C. Die Vulkanisation von Kautschuk durch Harze // Kautschuk und Gummi. 1961, Bd.14, Nr.11. – S.WT347-WT358\$ Rev. Gen. Caout. – 1962. – Vol.39. – № 1. – P.83-93.
55. Шеринёв В.А., Гинзбург Л.В., Догадкин Б.А. О поведении при растяжении вулканизатов из натурального каучука с п-третбутилдиметилфенолом // Коллоидн. журн. – 1963. – Т.25. – № 5. – С.626-627.

Поступила в редакцию 14.09.2012