

УДК 678.044:678.063

К.В. Шевцова, А.С. Игнатенко, М.Н. Терещук

НАНОКОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ С ТЕХНИЧЕСКИМ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИМ УГЛЕРОДОМ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепрпетровск

Исследовано влияние нанодобавок – технического алмазосодержащего углерода (ТАУ) – на свойства эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения. Показано положительное влияние на комплекс физико-механических показателей. Определены оптимальные дозировки и режимы введения ТАУ в резиновую смесь.

Модификация эластомерных композиций за счет использования различных ультрадисперсных материалов (нанодобавок) в настоящее время является общепризнанным эффективным путем создания композиционных материалов (нанокomпозиций) с высоким комплексом свойств [1,2].

К нанодобавкам относят вещества с размером частиц 1–100 нм. При таких размерах существенный вклад в физико-химические свойства частиц вносят поверхностные атомы, относительное количество которых при этих размерах значительно увеличивается. Высокая доля поверхностных атомов и поверхностных соединений вносит изменения в элементный состав и термодинамические характеристики нанодобавок по сравнению со свойствами массивного кристалла [3].

В полимерном материаловедении такие материалы используются давно и широко. Исторически первыми ультрадисперсными материалами являлись оксид цинка и технический угле-

род. Эффект усиления при ведении высокодисперсного (с размерами частиц от 10 до 30 нм) технического углерода позволил создавать эластомерные композиции высокими прочностными свойствами на основе аморфных каучуков [4–6]. В связи с повышением требований к экологической безопасности резиновых изделий (в частности – шин) последние 40 лет активно ведутся работы по применению минеральных наполнителей как синтетических (белая сажа, аэросил), так и природных (бентониты, монтмориллониты и др.) [6–9]. Многочисленными исследованиями доказано, что эффективность действия нанодобавок зависит от дисперсности, морфологии (площади поверхности и структуры), физико-химических свойств и химии поверхности. С этой точки зрения несомненный интерес для создания нанокomпозиций с новыми свойствами может представлять ультрадисперсный технический алмазосодержащий углерод – ТАУ.

© К.В. Шевцова, А.С. Игнатенко, М.Н. Терещук, 2013

Первые наноалмазы были синтезированы в Советском Союзе; промышленное производство началось в конце 1980-х. [10–11]. ТАУ получают путем детонации (взрыва) специальных смесевых взрывчатых веществ, обладающих избытком атомов углерода (по отношению к окислителю) в молекуле взрывчатых веществ, в неокислительной среде (газовой, жидкой, твердой). Алмазная шихта, которая получается после взрыва, содержит 30–60 мас.% алмазов с размером 1–120 нм (средний размер 4–6 нм) и подвергается химической очистке. Микрокристаллы алмаза образуются в крайне нестационарном режиме во фронте детонационной волны и в очень короткое время (менее 10–6 с), поэтому обладают большим количеством поверхностных дефектов. Поверхностные атомы углерода кристалликов алмаза не успевают стабилизировать свою электронную оболочку стандартным образом – замыканием своих неспаренных электронов на соответствующие связи внутри кристалла с внутренними атомами углерода. Поэтому стабилизация возмущенной электронной оболочки поверхностных

атомов углерода в кристалликах алмаза происходит за счет образования «бахромы» различных кислородсодержащих групп из кислорода и водорода, содержащихся в молекулах исходных взрывчатых веществах. Таким образом, кристаллы ТАУ, имея химически пассивное ядро классического кубического алмаза круглой или овальной формы без режущих кромок, в то же время имеют и достаточно химически активную поверхность «бахрому», состоящую из окси-, карбокси-, карбонильные и других функциональных групп. Кроме того, каждый кристаллик имеет громадное число неспаренных электронов $(3-7) \times 10^{19}$ спин/см³ и представляет по сути мощный множественный радикал. ТАУ имеют еще ряд существенных отличий от алмазов любой другой природы, в частности, аномально высокие адсорбционные характеристики – от 1 до 10 мкг-экв/м², очень большую удельную поверхность – до 450 м²/г [11].

В работах [12–15] показано положительное влияние на свойства полимерных композиций на основе каучуков специального назначения

Таблица 1
Физико-механические свойства стандартных наполненных резиновых смесей на основе СКИ-3 с ТАУ

Показатель	Резины с ТАУ в дозировке, мас.ч								
	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,5	10,0
№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	7,7	8,5	8,7	10,0	8,5	10,8	10,7	12,3	9,4
Условная прочность при растяжении, МПа	20,5	28,2	22,2	25,9	27,3	25,8	26,3	24,7	25,0
Относительное удлинение при разрыве, %	520	610	530	570	600	530	550	500	570
Сопротивление раздиру, кН/м	139	139	131	148	126	126	125	136	143
Истираемость, м ³ /кВт·ч	120	123	137	123	115	116	124	133	120
Максимальная степень набухания в толуоле, %	3,97	3,09	3,25	2,92	3,02	3,02	2,75	2,87	3,26

Таблица 2
Технологические и физико-механические свойства стандартных наполненных резиновых смесей на основе СКИ-3 с ТАУ, введенным в смесь параллельно с техническим углеродом и композиции с маслом ПН-6

Показатель	Контрольные резины (без масла ПН-6) с ТАУ, мас.ч		Резины с 6,0 мас.ч масла ПН-6 и ТАУ, введенной параллельно с техническим углеродом, мас.ч				Резины с ТАУ в виде композиции с 6,0 мас.ч масла ПН-6					
	дозировка ТАУ, мас.ч, соответственно											
	0	2,0	3,0	0	1,5	2,0	3,0	4,0	1,5	2,0	3,0	4,0
№ опыта	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Кинетика вулканизации на реометре ф. «Монсанто», при 153 ⁰ С, 30 мин												
Время до начала вулканизации, τ _{s, мин}	0,58	0,56	0,59	0,59	0,57	0,58	0,56	0,54	0,57	0,56	0,57	0,59
Минимальный крутящий момент, М _{мин} , дН·м	8,7	8,7	9,5	7,4	7,4	7,7	7,4	7,6	7,9	7,0	7,1	7,3
Время достижения 50%-ной вулканизации, τ ₅₀ , мин	1,49	1,47	1,52	1,50	1,44	1,49	1,51	1,58	1,46	1,43	1,52	1,52
Время оптимальной вулканизации, τ ₉₀ , мин	4,31	4,11	4,14	4,22	3,58	3,49	3,41	3,54	4,04	3,37	3,42	3,58
Максимальный крутящий момент, М _{max} , дН·м	31,2	30,2	31,2	27,5	27,0	27,5	26,7	28,4	28,0	27,3	27,0	28,2
Свойства резин (143 ⁰ С, 20 мин)												
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	6,9	7,4	7,0	5,8	6,3	6,1	6,9	7,2	6,2	7,4	6,3	6,9
Условная прочность при растяжении, МПа	29,9	27,4	26,8	27,9	24,5	26,7	28,2	27,5	29,7	24,8	27,5	28,1
Относительное удлинение при разрыве, %	660	615	613	700	640	660	665	640	685	640	650	675
Сопротивление раздиру, кН/м	140	146	140	108	114	128	131	132	136	145	142	135

ультрадисперсной добавки – детонационной алмазосодержащей шихты (или ТАУ).

Целью данной работы было исследование влияния ТАУ на свойства эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения.

Технический алмазосодержащий углерод был синтезирован и предоставлен для исследований генеральным директором ЗАО «Алмазный Центр», г. Санкт-Петербург, Россия, Долматовым В.Ю.

В качестве объектов исследований выбраны полимерные композиции на основе широко используемых в резиновой промышленности изопренового (товарная марка СКИ-3) и бутадиен-стирольного каучуков (СКМС-30 АРК).

Резиновые смеси изготавливали на лабораторных вальцах по стандартному режиму, на основе СКИ-3 – при температуре валков 80–90°C в течение 25 мин, на основе СКМС-30 АРК – при 40–50°C течение 30 мин. Вулканизацию образцов проводили в вулканизационном прессе при температуре 143°C (СКИ-3) и 153°C (СКМС-30 АРК) течение 20 и 30 мин соответственно. ТАУ вводили в резиновую смесь параллельно с техническим углеродом (№№ опытов – 1–17, табл. 1 и 2) или в смеси с маслом (№№ опытов – 18–21, табл. 2).

Была определена оптимальная дозировка ТАУ в составе резиновых смесей и исследовано влияние способа введения ТАУ в резиновую смесь на его модифицирующую активность, а также типа каучуковой матрицы на модифицирующую активность ТАУ.

С целью определения оптимальной дозировки ТАУ в составе резин сравнивали физико-механические показатели стандартных наполненных резин на основе СКИ-3, содержащих ТАУ в дозировке 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,5; 10,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучука (табл. 1). ТАУ вводили вместе с техническим углеродом. Смеси не содержали масла ПН-6.

Как видно из данных, представленных в табл. 1, резины с ТАУ имеют большую степень вулканизации – условное напряжение при 300%-ном удлинении выше на 12–35%, максимальная степень набухания опытных резин в толуоле ниже на 20–30%. Резины с ТАУ имеют более высокие (на 10–30% выше контрольной без ТАУ) прочностные показатели при нормальных условиях испытаний. Введение ТАУ в данную резиновую смесь не оказывает существенного влияния на сопротивление истиранию. По суммарному влиянию на комплекс физико-механических показателей резин оптимальными являются дозировки ТАУ от 2 до 4 мас.ч.

Несколько не согласуются с общепринятыми понятиями характер изменения относительного удлинения, которое при увеличении модуля тоже увеличивается. Это несогласование мо-

жет указывать на изменение надмолекулярной структуры каучука при введении в него ТАУ. С целью устранения влияния вулканизационной сетки на картину взаимодействия ТАУ с матрицей каучука определяли когезионную прочность контрольной и опытных резин. Представленные на рис. 1 данные свидетельствуют о повышении когезионной прочности опытных резин с увеличением дозировки ТАУ. При небольших дозировках ТАУ когезионная прочность опытных резин ниже контрольной. Критической является дозировка ТАУ, равная 4 мас.ч. Следует отметить, что при изучении влияния концентрации ТАУ на прочностные свойства вулканизатов дозировка 4 мас.ч. также является экстремальной.

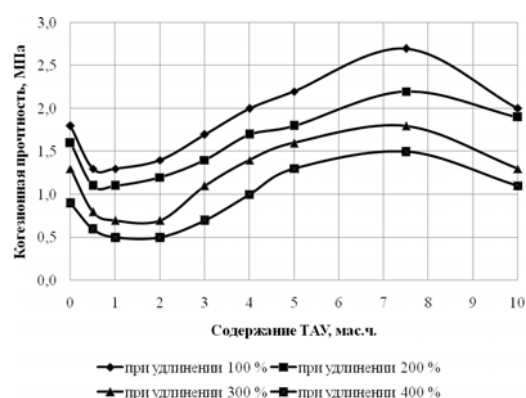


Рис. 1. Влияние содержания ТАУ на когезионную прочность резиновых смесей на основе каучука СКИ-3 при различных удлинениях

Абсолютное большинство резиновых смесей на основе каучуков общего назначения в качестве пластификатора содержит масло ПН-6. Присутствие и порядок введения масла ПН-6 оказывает влияние на характер распределения наполнителей и модифицирующих добавок, а следовательно, и на их активность. Поэтому в исследуемые резиновые смеси сверх стандарта вводили 6 мас.ч. масла ПН-6 двумя способами: в одну группу резин на основе СКИ-3 вводили масло ПН-6 после введения технического углерода и ТАУ (№№ 14–17, табл. 2), а в другую – ТАУ вместе с маслом в виде приготовленной композиции (№№ 18–21, табл. 2). И в первой, и во второй группе резин содержание ТАУ соответствовало оптимальному, а содержание масла ПН-6 составляло 6 мас.ч. Необходимо отметить, что композиции ТАУ с маслом ПН-6 легко вводились в каучук. Изготовление композиции, содержащей ТАУ более 4 мас.ч. на 6 мас.ч. масла, проблематично из-за недостатка масла для образования однородной смеси.

Как видно из представленных в табл. 2 данных испытаний резиновой смеси на приборе фирмы «Монсанто», резины с маслом ПН-6 имеют меньшую вязкость, скорость вулканизации

и величину максимального крутящего момента. Маслосодержащие резины с ТАУ, введенной параллельно с техническим углеродом и в виде композиции с маслом, не отличаются от контрольной по минимальной вязкости, максимальному моменту и кинетике вулканизации. Когезионная прочность резиновых смесей в значительной степени зависит от способа введения ТАУ. У резиновых смесей при введении смеси композиций ТАУ и масла ПН-6 когезионная прочность ниже, чем у контрольной резиновой смеси без ТАУ. У резиновых смесей с ТАУ, введенных параллельно с техническим углеродом, когезионная прочность увеличивается с увеличением содержания ТАУ (рис. 2).

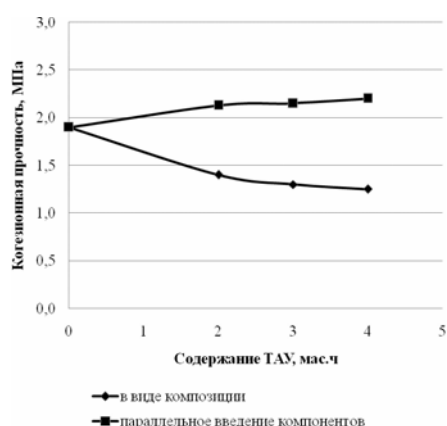


Рис. 2. Влияние способа введения ТАУ и масла ПН-6 на когезионную прочность резиновых смесей на основе СКИ-3

По результатам физико-механических испытаний вулканизатов (табл. 2) можно сделать следующие выводы:

- маслосодержащие резины с ТАУ имеют более высокую степень вулканизации, чем резины без ТАУ (выше условное напряжение при 300%-ном удлинении, ниже относительное удлинение);
- опытные резины с ТАУ, введенных параллельно с техническим углеродом, по сопротивлению раздиру превосходят ту же резину без ТАУ на 25–35%, а резины, содержащие ТАУ в виде композиции с маслом – на 10–20%;
- при любом способе введения ТАУ в ре-

зиновую смесь сопротивление истиранию не-много снижается.

Таким образом, установлено, что модифицирующая активность ТАУ зависит от наличия пластификаторов в составе резин и от способа введения ТАУ в смесь. Показано снижение активности ТАУ при его предварительном смешении с маслом ПН-6.

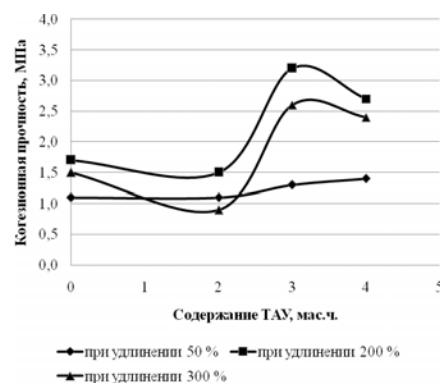


Рис. 3. Влияние содержания ТАУ на когезионную прочность резиновых смесей на основе каучука СКМС-30 АРК

С целью определения влияния типа каучуковой матрицы на модифицирующую активность ТАУ его вводили в дозировке 2, 3 и 4 мас.ч. в стандартную наполненную резиновую смесь на основе бутадиен-стирольного сополимера с содержанием стирольных звеньев 30% (СКМС-30 АРК). Как видно из рис. 3, резиновые смеси с 3 мас.ч. ТАУ имели в 1,5–2,0 раза большую когезионную прочность, чем контрольная (без ТАУ). Вулканизаты с ТАУ отличались большей степенью вулканизации при практически равных с контрольной резиной прочностных показателях (табл. 3). На рис. 4 представлены зависимости прочностных свойств резин от времени теплового старения. Видно, что лучшим сопротивлением тепловому старению обладают резины, содержащие 3,0 мас.ч. ТАУ. Они же в два раза превосходят контрольные резины по сопротивлению раздиру (рис. 5).

Таким образом, установлено, что в каучуковых матрицах различной природы модифицирующая активность ТАУ проявляется в разной степени.

Таблица 3

Физико-механические свойства резиновых смесей на основе СКМС-30 АРК с ТАУ

Показатель	Резины с ТАУ в дозировке, мас.ч.			
	0	2,0	3,0	4,0
№ опыта	22	23	24	25
Свойства резин (153 ⁰ С, 20 мин)				
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	7,9	8,8	7,9	11,4
Условная прочность при растяжении, МПа,	21,0	20,3	19,5	21,5
Относительное удлинение при разрыве, %	518	480	480	485

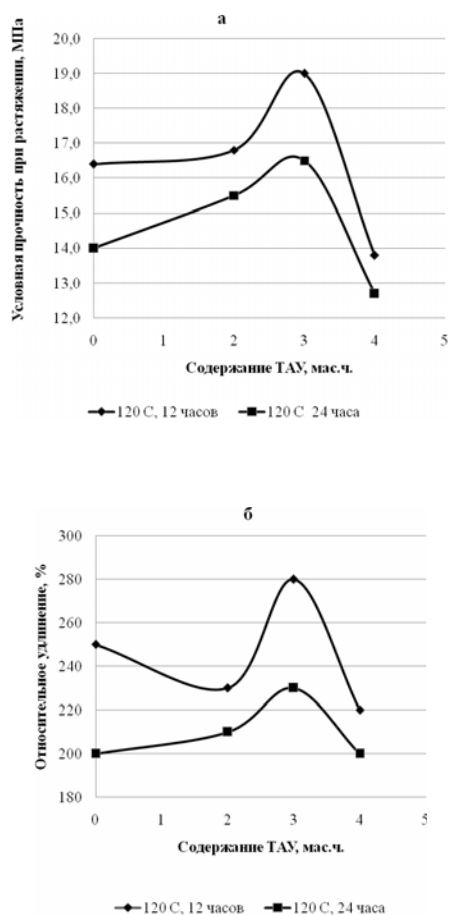


Рис. 4. Влияние содержания ТАУ на условную прочность при растяжении (а) и относительное удлинение (б) резиновых смесей на основе СКМС-30 АРК после теплового старения при 120°С в течение 12 и 24 ч

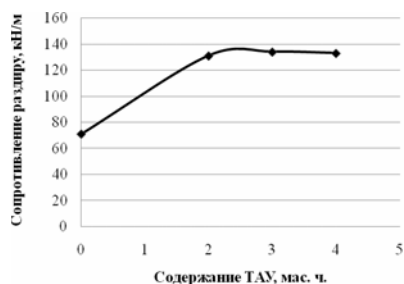


Рис. 5. Влияние содержания ТАУ на сопротивление раздиру резиновых смесей на основе СКМС-30 АРК

Проведенный цикл испытаний позволяет говорить о наличии модифицирующего эффекта при введении ТАУ в резиновые смеси на основе каучуков общего назначения.

Таким образом, показано положительное влияние нанодобавок на свойства резин. Полимерные композиции с ТАУ в оптимальных дозировках (2–4 мас.ч.) имеют большую когезионную прочность, увеличивается степень сшивки и прочность вулканизатов. Установлено, что при применении нанодобавки необходимо выбирать порядок и способ введения мягчителей. Показано, что тип полимерной матрицы не оказывает существенного влияния на модифицирующую активность нанодобавки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Полимерные нанокompозиты: современное состояние вопроса* / А.Ю. Беданов, А.К. Микитаев, В.А. Борисов, М.А. Микитаев. — http://newrusnano.explosion.ru/sadm_files/disk/Docs/2/43/43
2. *Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е.* Полимерные нанокompозиты. Многообразие структурных форм и приложений. — М.: Наука, 2009. — 278 с.
3. *Верещагин А.Л.* Свойства детонационных наноалмазов. — Алт. гос. тех. ун-т, БТИ. — Бийск Из-во Алт. гос. техн. ун-та, 2005. — 134 с.
4. *Липатов Ю.С.* Физико-химические основы наполнения полимеров. — М. Химия, 1991. — 261 с.
5. *Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А.* Производство и использование технического углерода для резин. — Ярославль: изд-во Александр Рутман, 2002. — 512 с.
6. *Жан-Баттист Доннет, Э. Куштордеро* Усиление эластомеров дисперсными наполнителями / Проблемы шин и резинокордных композитов. — 2007. — С.7-44.
7. *Туторский И.А., Покидько Б.В.* Эластомерные нанокompозиты со слоистыми силикатами. I. Структура слоистых силикатов, строение и получение нанокompозитов // Каучук и резина. — 2004. — № 5. — С.23-29.
8. *Туторский И.А., Покидько Б.В.* Эластомерные нанокompозиты со слоистыми силикатами. II. Свойства нанокompозитов / Каучук и резина. — 2004. — № 6. — С.33-36.
9. *Термостойкие нанокompозиты со слоистыми силикатами на основе бутадиен-нитрильного каучука* / И.А. Туторский, В.С. Альтцигер, Б.В. Покидько, В.В. Битт // Каучук и резина. — 2007. — № 2. — С.16-18.
10. *Вуль А.А.* Детонационные наноалмазы. Новые вызовы времени и применения // Нанотехнологии: Тезисы докл. второго междунар. форума. — 2009. — С.67-69.
11. *Долматов В.Ю.* Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. — СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. — 344 с.
12. *Возняковский А.П., Долматов В.Ю., Левинтова Е.А.* Композиционные материалы на основе полифторированных сополимеров и технического алмазного углерода взрывного синтеза // Каучук и резина Rubber-94: Сб. докл. междунар. конф. — Москва. — 1994. — Т.2. — С.80-87.
13. *Долматов В.Ю.* Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии. — 2001. — Т.70. — № 7. — С.687-708.
14. *Андрианова О.А., Соколова М.Д., Попов С.Н.* Применение ультрадисперсного алмазографита в качестве модификатора морозостойких уплотнительных эластомеров // Каучук и резина. — 1999. — № 6. — С.11-15.
15. *Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Криворучко Е.М.* Кремнейорганические нанокompозиты. Композиционные наполнители // Вопр. химии и хим. технологии. — 2004. — № 5. — С.94-101.

Поступила в редакцию 19.07.2013