

УДК 678.074 + 678.046

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ УСИЛЕНИЯ КАУЧУКОВ ТЕХУГЛЕРОДОМ

Куперман Ф.Е.

*ООО Научно-производственный коммерческий центр ВЕСКОМ, г. Москва,
Россия*

РЕЗЮМЕ

Рассмотрены экспериментальные данные и классические представления об усилении каучуков активными наполнителями. Рассмотренные результаты показывают, что в основе усиления лежит связь полимера с поверхностью частиц наполнителя независимо от идеи «псевдостеклования».

Ключевые слова: резина; активный наполнитель; усиление, каучук-техуглеродные структуры

ABOUT MECHANISM OF RUBBER REINFORCEMENT BY FILLERS

Kuperman F.E.

Scientific Technical Centre “The Tire Research Institute”, Moscow, Russia

SUMMARY

Considered the experimental data and classical views about reinforcement of rubbers by active fillers. The data showing that the primary cause of strengthening is the effectiveness of the interaction of rubber with filler particles and the formation of thermo-resistant rubber-filler structure.

Key words: rubber; active filler; reinforcement; rubber-carbon black structures

Явление усиления каучуков техуглеродом было открыто в начале прошлого века. С этого времени большим числом ученых были проведены обширные фундаментальные исследования природы и механизма усиления [1,2].

Как известно, усиление тонкодисперсным техуглеродом проявляется в увеличении на порядок прочности наполненных вулканизатов по сравнению с ненаполненными, резком повышении модулей упругости, твердости, сопротивления раздиру и износостойкости. Оно сопровождается увеличением гистерезисных потерь.

Кратко резюмируя основные результаты проведенных исследований, можно представить следующую картину.

Наполненный техуглеродом вулканизат представляет собой сочетание вулканизационной сетки, образованной химическими связями, и каучук-техуглеродной сетки, образованной, в основном, дисперсионными связями (имеются в виду неполярные углеводородные каучуки типа НК, СКИ, СКД, БСК и другие, им подобные). Наличие каучук-техуглеродной сетки четко выявляется

при измерении зависимости от температуры эластического восстановления образцов наполненных невулканизованных смесей на основе цис-бутадиенового каучука (СКД) и его смесей с изопреновым (НК) и бутадиен-стирольным каучуком (рис.1,2) [3]. Рост эластического восстановления с температурой указывает на наличие в наполненных образцах сетки связей наиболее термомеханически устойчивых в случае СКД, когда сетка сохраняется до температуры 120°C, в то время как для комбинаций с НК и БСК она разрушается при температурах ниже 70°C.

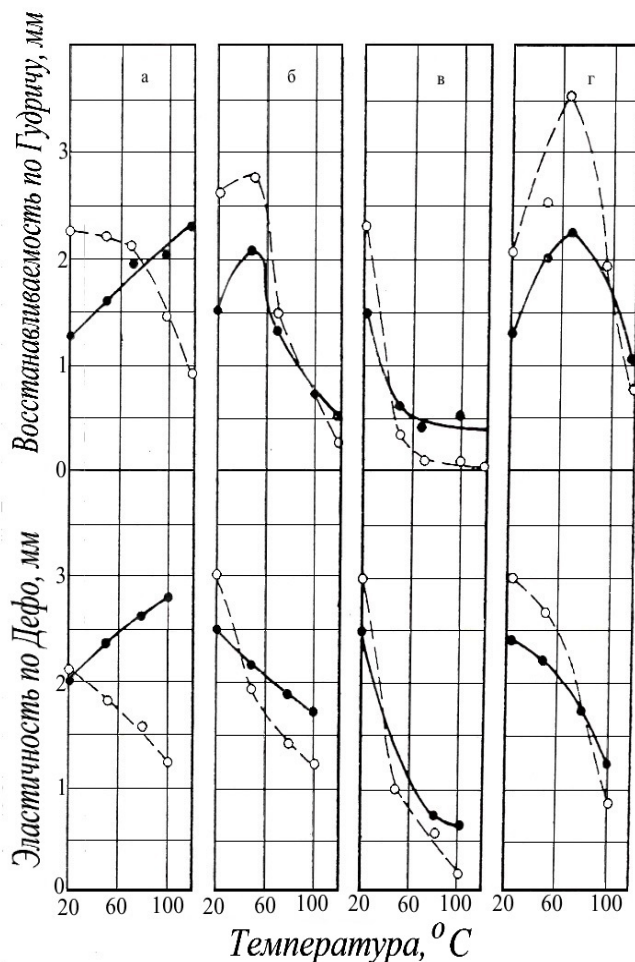


Рис.1. Зависимость эластической восстанавливаемости по Гудричу и эластичности по Дефо от температуры для смесей ненаполненных и содержащих 50 м. ч.техуглерода типа N330 на основе различных каучуков: а - СКД; б - СКБ; в - НК; г - БСК [3]. - - - - - ненаполненные смеси, - - - - - наполненные смеси.

Образование прочных связей СКД с техуглеродом и наличие устойчивой каучук-техуглеродной сетки подтверждается при определении каучук-техуглеродного геля: образцы смеси на основе СКД после экстракции растворителем сохраняют свою первоначальную форму в то время как образцы из НК и СКБ превращаются в бесформенную массу (табл.1) [4].

Узлы каучук-техуглеродной сетки являются полифункциональными узлами. Простой расчет, исходящий из статистических представлений, принимающий, что на одну полимерную цепь приходится 2 узла, показывает, что функциональность техуглеродных узлов достигает сотни и тысячи цепей. Площадь частицы,

занимаемая одной цепью (s), составляет в среднем 137 \AA^2 [4]. Из расчетов эффекта Маллинса Ф.Бики определил для вулканизата БСК с 30 м. ч. техуглерода ХАФ с примерно равной 130 \AA^2 [5], по другим данным s лежит в пределах 28-124 \AA [6]. По данным, полученным из равновесного набухания и другими методами, обобщенными в [7], концентрация поверхностных сцеплений для разных типов техуглерода в БСК, НК и бутилкаучуке составляет величину от $0,7 \cdot 10^{13}$ до $12 \cdot 10^{13}$ на см^2 .

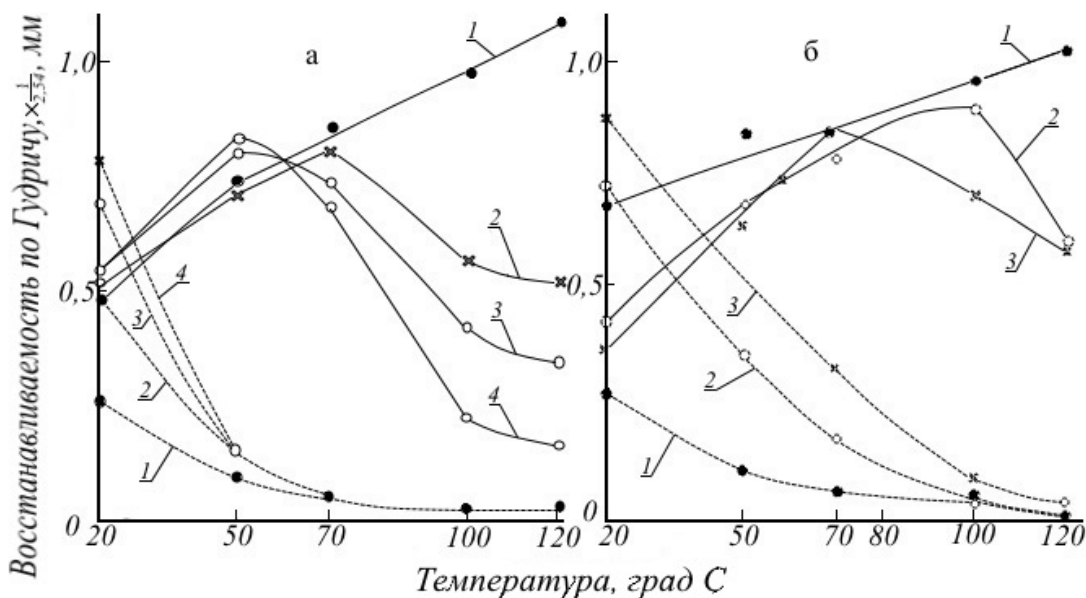


Рис.2. Зависимость восстанавливаемости по Гудричу($\times 1/2,54$) мм от температуры для ненаполненных (---) и содержащих 50 масс.ч. техуглерода типа N330 (-----) смесей на основе комбинаций СКД с НК (а) и БСК (б): 1 – 90:10, 2 – 75:25, 3 – 50:50, 4 – 25:75 [3,33,51].

Таблица 1.

Каучук-техуглеродный гель в смесях на основе различных каучуков [4] *).

Каучук	Вязкость каучука по Муни	Дозировка техуглерода типа N330, м.ч. на 100 м.ч. каучука	Количество связанного каучука, %	Степень набухания каучука в геле, % объемн.	Внешний вид каучук техуглеродного геля после экстракции
СКД	40	50	23,8	2700	Кусочки, сохранившие первоначальную форму
	40	60	23,0	1750	
	90	50	34,5	2720	
СКБ-50 ср	21	50	19,8	2150	Бесформенная расплывшаяся масса
НК П-3	53	25 N330 + 25 канального техуглерода	23,3	2240	

*) Определение каучук-техуглеродного геля производилось путем холодной экстракции хлороформом завернутых в бумажный патрон мелко нарезанных образцов (2 г) смесей в течение 28 ч с последующим высушиванием геля до постоянного веса.

Таким образом, частицу техуглерода в каучук-техуглеродной сетке можно рассматривать как некий клубок, составленный сцепленными с ее поверхностью звеньями цепей и исходящими из них полимерными цепями.

В образованном таким образом межфазном слое стерическое взаимодействие между ответвляющимися цепями молекул, зависящее от плотности посадки звеньев или концов цепей на поверхности частиц приводит к изменению их конформации и ограничению подвижности [8-10].

Мысль о том, что слой полимера, прилегающий к поверхности наполнителя, по своим свойствам несколько отличается от свойств материала в объеме и что это локальное различие может служить причиной усиления, была высказана Спиром уже в 1923 году. Маллинс и Тобин [11] постулировали наличие вокруг частицы наполнителя межфазного слоя, состоящего из недеформируемой связанной с частицей твердой зоны и деформируемой мягкой зоны.

Наличие вокруг поверхности частиц техуглерода повышенной концентрации вулканизационных связей можно было бы предположить, исходя из способности частиц адсорбировать компоненты вулканизирующей группы и создавать их повышенную концентрацию у поверхности. Наличие градиента концентрации поперечных связей в поверхностном слое было показано в работах [12-15], слоя с повышенной плотностью сшивок в работах А.С. Лыкина и Э.А. Анфимовой [16].

Особенностью наполненных вулканизатов является их размягчение после первого цикла деформации. Это явление было впервые описано в начале прошлого века. В. Холтом было показано [17], что оно имеет место как для наполненных, так и для ненаполненных резин и для сырого НК. Эффект несколько возрастает с увеличением скорости деформации. Отдых и нагревание образцов после растяжения способствуют частичному приближению кривой повторного растяжения к первоначальной кривой. Описание этого явления содержится в главе, написанной Г.А. Патрикеевым для «Общей химической технологии», опубликованной в 1946 году [18]. В ней показано, что оно имеет место также для наполненных резин из синтетического каучука. Явление размягчения было позднее подробно обследовано Л. Маллинсом [19] и получило в мировой литературе название «эффект Маллинса». Это явление наблюдается для вулканизатов с наполнителями различной природы: техуглеродом, каолином, мелом, тонкодисперсной кремнекислотой [19].

Характерная черта явления состоит в том, что при повторной после размягчения деформации вулканизата кривая растяжения на половине заданного растяжения сливается с кривой ненаполненного вулканизата [19].

Эффект размягчения может быть связан с разрушением связей между полимером и наполнителем, скольжением цепей по поверхности частиц наполнителя, разрушением агрегатов наполнителя и разрушением сетки [20]. Исходное состояние (до размягчения) восстанавливается со временем и более быстро при повышении температуры.

Аналогично объясняется эффект Маллинса для вулканизатов с кремнекислотными наполнителями, содержащих полидиметилсилоксановые сетки [21].

Релаксационный характер явления особенно четко выступает при испытании вулканизатов на многократное растяжение в режиме заданной деформации. Остаточное удлинение образцов после растяжения и разрыва заметно уменьшается со временем (табл.2).

Таблица 2.

Изменение остаточного удлинения в процессе отдыха после многократного растяжения на 200% образцов резин на основе цис-бутадиеновых каучуков различной структуры, наполненных 50 м. ч. техуглерода N330 [22].

Каучук	Звенья 1,4-цис, %	Выносимость, кц	Остаточное удлинение после отдыха, %		
			0	1 час	24 часа
Асаден 55	35	118	19	15	11
Эуропрен-цис	92	20	11	10	7
БР-11	96	26	8	8	5

Другой особенностью наполненных вулканизатов является их размягчение в процессе динамической деформации с увеличением амплитуды деформации (эффект Пейна) [23]. Эффект состоит в асимптотическом уменьшении динамического модуля сдвига G' наполненных резин от высоких значений G'_0 при малых амплитудах деформации (0,01-0,1%) до относительно малых значений G'_∞ при повышенных амплитудах деформации (50-100%). Эффект возрастает с увеличением степени наполнения и имеет место также для вулканизатов с кремнекислотными наполнителями. Одновременно, динамический модуль потерь G'' изменяется по кривой с максимумом, приходящимся на амплитуду максимальной скорости снижения G' . Характерной чертой эффекта Пейна является наличие тиксотропии: восстановление исходных (начальных) значений G' после отдыха образца [24] и незначительная петля гистерезиса при обратном ходе кривой от больших амплитуд деформации к малым [25].

Согласно [23] эффект Пейна определяется следующими взаимозависимыми факторами:

- 1) структурным эффектом – техуглеродной структурой, обуславливающей жесткость наполненных вулканизатов при малых деформациях;
- 2) гидродинамическим эффектом частиц техуглерода, распределенных в вязкоупругой среде;
- 3) адгезией между частицами техуглерода и каучуком, роль которой возрастает с увеличением амплитуды деформации.

Решающим является структурный фактор. Дробление техуглерода (N330) и обработка смеси с дробленным техуглеродом на горячих вальцах полностью устраняют эффект Пейна. Аналогичный результат наблюдается в случае применения тонкодисперсной кремнекислоты, подвергнутой тепловой обработке в присутствии полимерных мыл [23].

Изменение G'' в зависимости от амплитуды деформации связано с процессами разрушения и рекомбинации техуглеродной структуры [26]. Наличие экстремума на кривой G'' согласно объяснению, данному Пейном, и общепринятому в настоящее время, объясняется тем, что при малых деформациях структура разрушается незначительно и, следовательно, G'' мало.

При больших амплитудах структура настолько сильно разрушается, что ее восстановление происходит гораздо медленнее, чем продолжается цикл, и G'' опять мало. Максимум G'' наблюдается в промежуточной области, где происходит значительное разрушение структуры, причем восстановление также происходит легко и быстро [26]. Полагают [27] что зависимость эффекта

Пейна от температуры, предварительного растяжения и набухания связаны с адсорбцией цепей полимера на поверхности частиц наполнителя.

При растяжении наполненных вулканизатов происходит отрыв цепей от поверхности частиц с образованием вакуолей и ориентация цепей в направлении растяжения как это продемонстрировано на микрофотографиях, полученных У. Гессом. Добавление к бутадиен-стирольному цис-бутадиенового каучука существенно уменьшает отрыв цепей (рис.3) [28]. Отрыв цепей и образование вакуолей при растяжении вулканизатов карбоксилсодержащих каучуков с оксидом цинка можно видеть невооруженным глазом.

Наполнение приводит к значительной конформационной перестройке полимерных цепей. Методами анализа конечных элементов и трансмиссионной электронной микрофотографии найдено [29], что при растяжении наполненного вулканизата всего на 15% натяжение цепей между агрегатами техуглерода достигает 200%.

Классическое объяснение механизма повышения прочности наполненных резин было дано А.П. Александровым и Ю.С. Лазуркиным [30].

«В эластичном полимере пространственная макромолекулярная сетка построена нерегулярно и поэтому при деформации в некоторых элементах ее возникают значительные перенапряжения, приводящие к возникновению разрыва; большая же часть полимерной сетки при этом либо вовсе не напряжена, либо напряжена очень слабо.

В веществе с активными наполнителями значительная часть пространственной сетки адсорбирована на поверхностях частиц наполнителя, причем сила связи полимерных молекул с частицей наполнителя больше, чем сила взаимодействия полимерных молекул между собой, и меньше, чем прочность их.

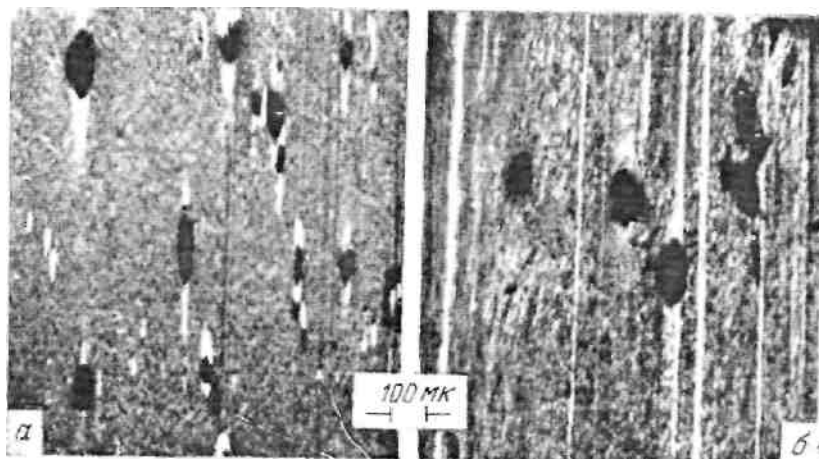


Рис.3. Световые микрофотографии растянутых срезов вулканизатов с техуглеродом LS-ISAF: а – на основе маслонеполненного бутадиен-стирольного каучука; б – на основе смеси маслонеполненного бутадиен-стирольного каучука с цис-полибутадиеном (50:50) [28].

Благодаря такому промежуточному значению сил связи при деформации величина возникающих в полимерной сетке перенапряжений не может быть больше адсорбционных сил. Как только перенапряжение на каком-либо участке достигнет этой величины, начинается десорбция напряженной цепи, благодаря чему напряжение на ней при дальнейшей деформации не возрастает.

Слабо же напряженные и не напряженные цепи сорбируются, и напряжение на них возрастает.

Таким образом, при деформации общее напряжение образца значительно равномернее распределяется между элементами пространственной сетки полимера, что приводит к увеличению модуля и напряжения разрыва. Разрыв наступает тогда, когда возможность выравнивания напряжений благодаря десорбции исчерпана.

Кристаллы играют такую же роль, но поверхностная сорбция заменяется в этом случае упаковкой полимерных молекул в кристалл.»

Многие процессы работы резиновых изделий, в частности шин, протекают в условиях повышенных и высоких температур (износ, сцепление, качение). Результаты поведения резин в этих процессах в значительной степени зависят от прочности связи полимерных цепей с поверхностью частиц наполнителя.

В качестве обобщенной характеристики прочности связи цепей с частицами наполнителя нами в 1964 году были предложены [3] показатели относительной вязкости наполненной и ненаполненной смесей и относительного динамического модуля наполненной и ненаполненной резин, определенные в условиях высоких температур в стационарном режиме (когда временные и температурные зависимости показателей выходят на условно стационарный режим):

$(M/M_0)_\infty^{140^\circ\text{C}}$ – отношение вязкости по Муни наполненной (M) и ненаполненной (M_0) смесей, определенных на 15-ой минуте вращения ротора при 140°C ;

$(E/E_0)_\infty^{120^\circ\text{C}}$ – отношение условно равновесных значений динамического модуля наполненной (E) и ненаполненной (E_0) резин, определенных при 120°C .

В общем, эти показатели отражают баланс процессов адсорбции и десорбции, которым подвергаются звенья цепей каучука на поверхности агрегатов техуглерода [31]. В нашем случае они характеризуют наиболее прочные, термомеханически устойчивые связи каучука с наполнителем.

Было получено, что эти показатели находятся в экспоненциальной зависимости от величины объемной доли наполнителя в смеси (ψ) в соответствии с уравнениями

$$(M/M_0)_\infty^{140^\circ\text{C}} = e^{K\psi} \quad (1)$$

и

$$(E/E_0)_\infty^{120^\circ\text{C}} = e^{K'\psi} \quad (2)$$

Таким образом, натуральные логарифмы показателей являются линейной функцией объемной доли наполнителя (рис.4). Константы K, K' зависят от прочности связи каучука с частицами наполнителя, а также - от размера и формы частиц наполнителя и от взаимодействия частиц наполнителя между собой*).

$$K \cong K' \quad (\text{табл.3}).$$

Как было показано в [3] кривые износа наполненных резин на основе различных каучуков (НК, БСК, СКД) образуют единое сообщество в зависимости от вышеприведенных показателей относительной вязкости и относительного динамического модуля (рис.5), т.е. износостойкость определяется, главным образом, прочностью связи полимера с частицами наполнителя.

*) Уравнение типа (1) было впервые предложено Войтом и Сариани для описания изменений относительной вязкости дисперсий пигментов в разных связующих, и использовано Болтом, Данненбергом, Доббином и Россмэном для описания изменений вязкости по Муни резиновых смесей с наполнением [32].

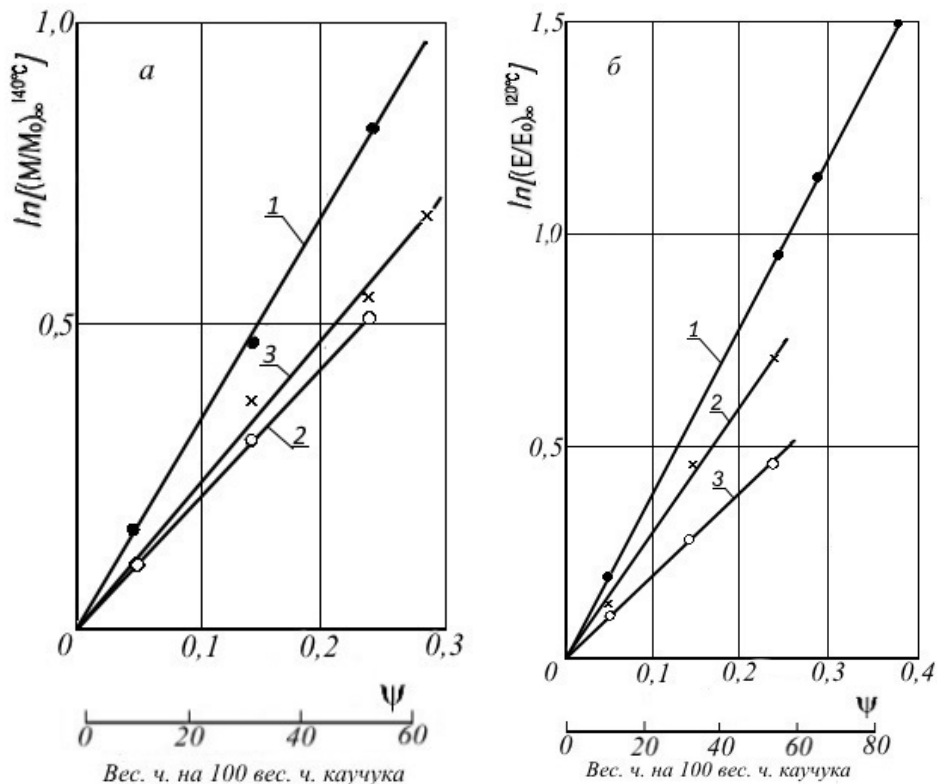


Рис.4. Зависимость логарифма относительной вязкости по Муни (а) и относительного динамического модуля (б) от содержания наполнителя (техуглерода типа N330) для смесей и резин на основе различных каучуков: 1 – СКД; 2 – СКБ; 3 – НК [3,33,51].

Таблица 3.

Значения показателей прочности связи с наполнителем для смесей и резин на основе различных каучуков. Наполнение – 50 м. ч. техуглерода типа N330 [3].

Каучук	K (140°C)	K' (120°C)
СКД	3,4-4,5	3,9-4,6
СКБ	1,9-2,2	1,9-2,0
НК	2,4-3,0	2,7-3,2
БСК	2,7-3,0	3,0-3,3

Соответственно, точки интенсивности износа (V) для резин из разных каучуков при содержании техуглерода более 20 м. ч. на 100 м. ч. каучука ($\varphi > 0,1$) ложатся на единую прямую (рис.6)

$$\ln V = \ln V_0 - bK\psi$$

где $\ln V_0$ – условное значение интенсивности истирания ненаполненной резины (при $\varphi = 0$); b – постоянная, зависящая от условий испытания на истирание.

Таким образом, константа K является универсальной характеристикой, определяющей износостойкость наполненных резин. Ее значения определяют термомеханическую устойчивость каучук-техуглеродных сеток. При $K > 3,5$ они устойчивы до температуры 120°C (СКД), при меньших значениях K они лабильны при комнатной температуре (НК, БСК), что свидетельствует о менее прочных связях цепей этих каучуков с частицами наполнителя.

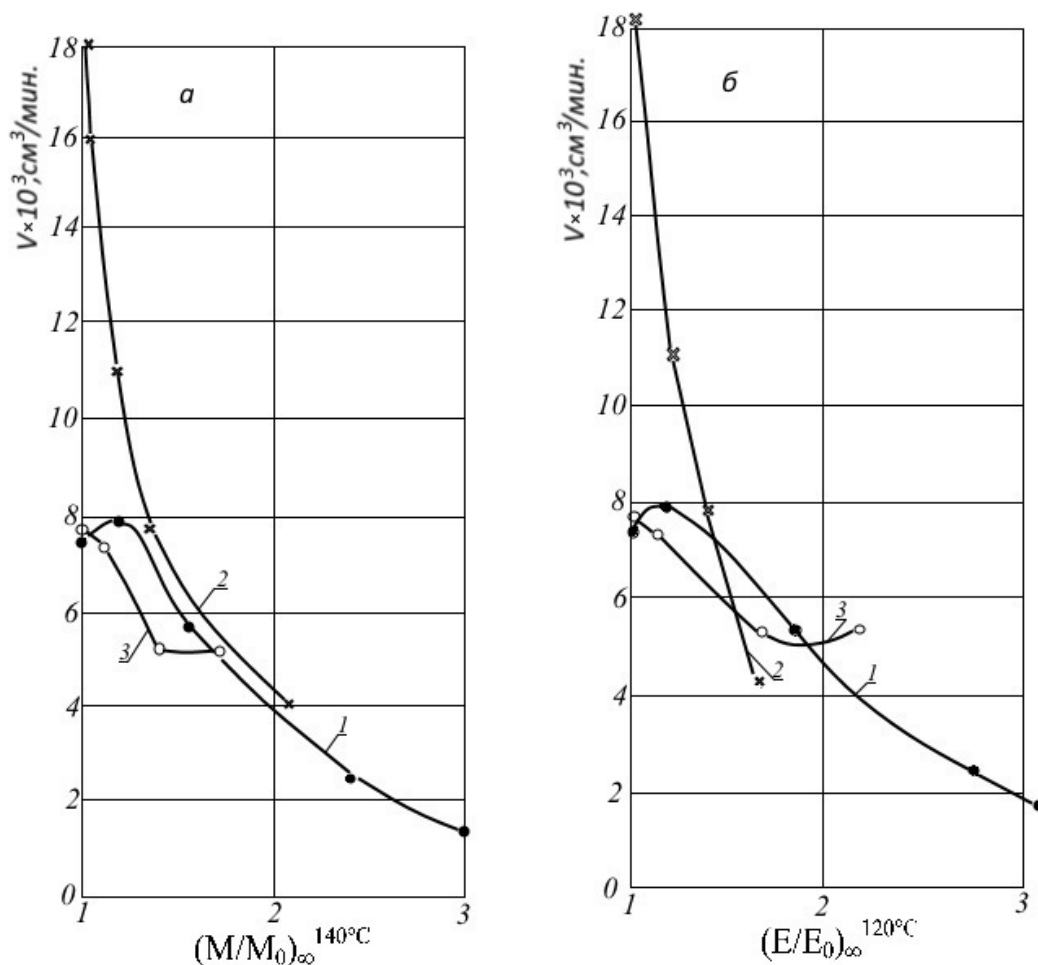


Рис.5. Интенсивность износа (V) при 20°C резин на основе различных каучуков с разным наполнением теуглеродом типа N330 в зависимости от относительной вязкости смесей по Муни при 140°C (а) и относительного динамического модуля резин при 120°C (б): 1 – СКД, 2 – СКБ, 3 – НК [3,33,51].

С начала 70-х годов прошлого века проводилась большая работа по модифицирующим системам, позволившие получить каучуки, содержащие нитрозоаминоароматические, ангидридные, карбоксильные, эпоксидные и другие группы. Главным результатом применения этих каучуков было существенное повышение упругости и когезионной прочности смесей, наполненных активным теуглеродом по сравнению с немодифицированным СКИ-3 [33].

Увеличение когезионной прочности наблюдалось, главным образом, для наполненных смесей и было обусловлено образованием химических (водородных и др.) связей между функциональными группами и активными центрами на поверхности частиц теуглерода, в результате чего повышалась термомеханическая устойчивость каучук-теуглеродной сетки [34-36]. Высокая когезионная прочность достигалась при изготовлении смесей при высоких температурах ($> 90^{\circ}\text{C}$), ниже которых химическое взаимодействие отсутствует [36]. Была показана специфичность влияния на свойства наполненных смесей и резин различных функциональных групп, содержащихся в каучуке (табл.4) [35]. Каучук СКИ-3, модифицированный п-нитрозодифениламино (СКИ-3-01), выпускался в промышленности в течение многих лет.

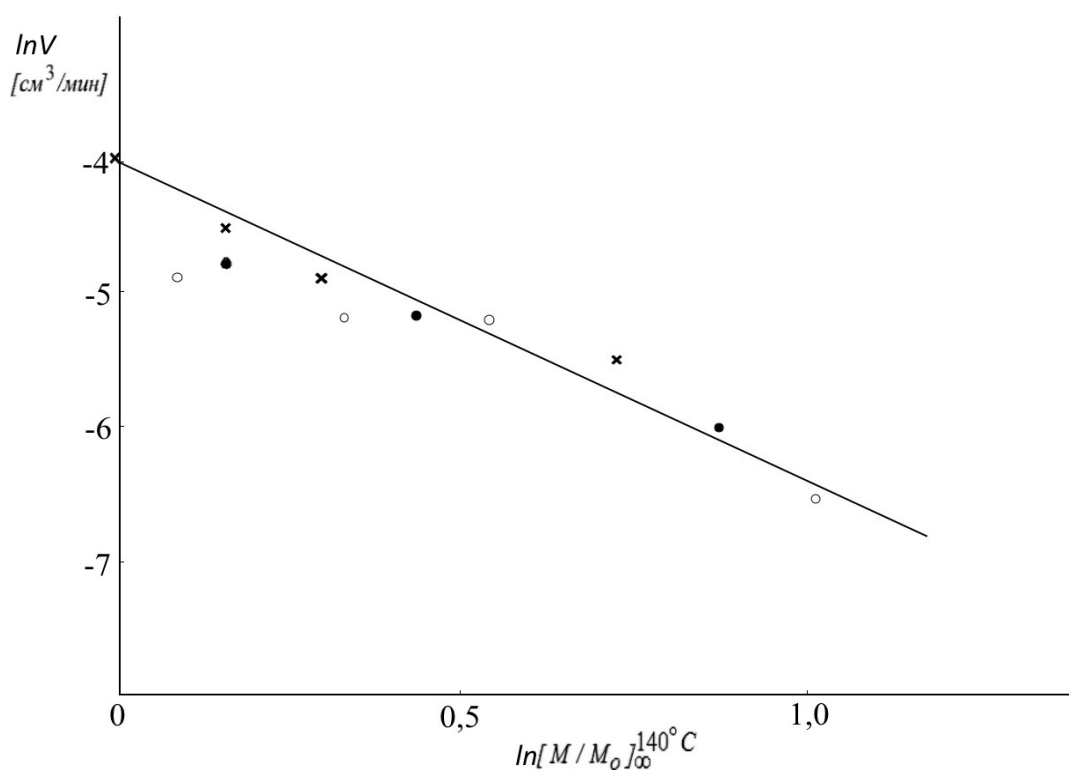


Рис.6. Зависимость интенсивности истирания ($\ln V$) от $\ln [M/M_0]_{\infty}^{140^{\circ}C}$ для резин с различным наполнением теуглеродом типа N330 на основе различных каучуков: ● – СКД; ○ – НК; × – БСК. По данным [3].

Таблица 4.

Влияние химической модификации на свойства наполненных теуглеродом смесей и резин на основе СКИ*) [35].

Показатели	Функциональная группа					
	нитрозо-аминоароматическая	ангидридная	карбоксильная	хлор-гидроксилиная	бром-циклокарбок-сильная	эпоксидная
Свойства смесей						
Когезионная прочность	+	+	+	+	+	+
Обработываемость, склонность к подвулканизации	0	0	-	-	-	-
Свойства резин						
Модуль упругости	+	+	+	+	+	+
Гистерезисные Потери	+	+	+	-	0	+
Сопротивление Раздиру	0	0	+	-	-	0
Стабильность	+	0	+	-	-	+
Усталостная выносливость	+	+	+	-	-	+
Адгезия к корду	0	+	+	0	0	+

*) Обозначение: + положительное влияние; - отрицательное влияние; 0 - отсутствие влияния.

В последние годы проводятся интенсивные разработки модификации бутадиеновых и растворных бутадиен-стирольных каучуков с целью достижения большей прочности связи с поверхностью частиц наполнителя с тем, чтобы обеспечить меньшие потери шин на качение за счет большей устойчивости связей с техуглеродом при повышенных температурах и снижения благодаря этому гистерезисных потерь [37].

В результате взаимодействия каучука с наполнителем участки полимерных цепей, иммобилизованные на поверхности частиц наполнителя, имеют пониженную подвижность по сравнению с матрицей. Это было подтверждено методом ЯМР в ряде работ [38-42], а состояние пониженной подвижности было названо «квазизастеклованным».

В работе [42] при изучении методом ЯМР спин-спиновой релаксации высушенного каучук-техуглеродного геля (при наполнении цис-бутадиенового каучука 50 м.ч. техуглерода типа N110) были зарегистрированы три области полимера с низкой, средней и высокой (в ненаполненном каучуке) подвижностью. Область с низкой подвижностью, близкой к подвижности застеклованного полимера при температурах до 100°C, была отнесена к каучуку, иммобилизованному на поверхности частиц техуглерода. Содержание его было определено как 4% к общей массе каучука в смеси. Эти данные согласуются с результатами, полученными в [3] и приведенными на рис.1 и 2, согласно которым прочные связи цис-бутадиенового каучука СКД с активным наполнителем, образующие каучук-техуглеродную сетку, сохраняются до температуры 120°C.

Область полимера с пониженной подвижностью, близкой к стеклованию, была определена методом ЯМР и для смесей НК с 50 м.ч. техуглерода N330 [40]. Интенсивность линии спин-спиновой релаксации $I(S)$ уменьшалась с повышением температуры (T) в соответствии с уравнением

$$I(S) = I_0(S) \exp [(395 \pm 50)/T]$$

Толщина слоя связанного каучука составляла 8,34 нм и уменьшалась при проведении жесткой экстракции до 3,05 нм.

Согласно представлениям, развиваемым Вонгом [43], участки полимерных цепей, сорбированные на поверхности частиц наполнителя, характеризующиеся пониженной подвижностью, образуют слой с температурой стеклования (T_g'), сдвинутой в область более высоких температур по сравнению с T_g полимера. Соответственно, в область более высоких температур сдвинута переходная зона, в которую могут попадать близлежащие к частице слои полимера, образующие оболочку.

Была рассмотрена сетка наполнителя (очевидно, в высоконаполненной резине), образованная соединением оболочек (via a joint rubber shell mechanism).

В условиях динамического растяжения при температурах, когда полимерная матрица находится в каучукоподобном состоянии, а каучук в оболочке – в переходной зоне, каучук в оболочке будет поглощать больше энергии, что выразится в более высоком гистерезисе. С повышением температуры толщина каучуковой оболочки должна уменьшаться и подвижность молекул каучука в оболочке – возрастать, гистерезис должен уменьшаться. С понижением температуры количество каучука, включенного в оболочку, будет возрастать, и подвижность сегментов каучука уменьшаться, так что гистерезис должен возрастать вследствие диссипации энергии в оболочке, как и в полимерной матрице. Когда температура становится достаточно низкой, чтобы каучук

оболочки перешел в стеклообразное состояние, а каучук в матрице находится все еще в каучукоподобном состоянии или в переходной зоне, эффективная объемная доля наполнителя будет существенно возрастать, так как каучук оболочки в стеклообразном состоянии и каучук, поглощенный в «клетках»-агломератах, полностью «мертв» и ведет себя как твердый наполнитель. В этом случае гистерезис наполненной резины будет меньше по сравнению с тем, что ожидается с менее агломерированным наполнителем [43].

Эта концепция развита в ряде работ Ю.А.Гамлицкого [44-46]. Наполнитель в этой концепции представляет собой сумму отдельных частиц с оболочкой, в которой внутренний слой (5-10 нм), непосредственно связанный с поверхностью частиц, находится в псевдостеклообразном состоянии, а внешний слой (до 30 нм) в состоянии переходном к псевдостеклованию.

Эффект Маллинса в этой концепции был объяснен необратимыми изменениями вследствие вынужденной эластичности в псевдозастеклованной оболочке частиц техуглерода, а эффект Пейна – изменениями эффективного объема наполнителя в процессе динамической деформации (уже без вынужденной эластичности). Явлением вынужденной эластичности было объяснено и повышение прочности в результате наполнения каучуков.

Необходимо заметить:

1) В использовании термина «псевдостеклование» наблюдается значительный элемент лукавства, поскольку с ним оперируют как с истинным стеклованием. В отличие от истинного стеклования за слоем полимера, адсорбированного на поверхности частиц, не следует переходная зона аналогично истинному стеклованию, так как дисперсионные силы, связывающие полимер с поверхностью частиц слабы и не действуют на расстоянии более нескольких десятых нм. «Переходная зона» создается вследствие ограниченной подвижности концов молекул, связанных с адсорбированными участками цепей в условиях, когда такая адсорбция имеет место.

2) Концепция наполненного вулканизата, представляющая его в виде собрания отдельных (связанных вулканизационными связями) клубков, в центре которых находится частица наполнителя, может быть реализована только в случае жидкофазного получения смеси при минимальном перемешивании, т.е. такая конструкция не является общим случаем.

3) Образование каучук-техуглеродной сетки при наполнении активным техуглеродом каучуков общего назначения прямо следует из экспериментальных результатов, полученных в работе [3] и продемонстрированных на рис.1 и 2 данными по изменению с температурой эластического восстановления невулканизированных наполненных смесей на основе СКД и смесей СКД с БСК и НК. Именно рост эластического восстановления с температурой указывает на образование сетки, которая разрушается по достижении определенных температурных пределов, более высокого в случае СКД и значительно более низких в случае БСК и НК. Если бы подобная сетка возникала через соединение застеклованных оболочек, то она была бы более устойчивой для смесей из БСК и НК с более высокой температурой стеклования, а не наоборот. Более высокая термомеханическая устойчивость каучук-техуглеродной сетки в смесях с СКД связана с высокими линейностью и подвижностью его цепей, благодаря чему достигается более совершенный их контакт с поверхностью частиц и более высокая степень заполнения пор и полостей частиц и агрегатов. Она не имеет никакого отношения к стеклованию.

Вообще говоря, для явления усиления важно не столько то, в каком состоянии подвижности находится полимер на поверхности частиц наполнителя, а то, насколько прочно он с нею связан. Это особенно важно для шинных каучуков, работающих при повышенных температурах (при износе, качении, торможении). Именно прочная связь молекулярных цепей цис-бутадиеновых каучуков с частицами техуглерода обеспечивает шинным резинам повышенную износостойкость и пониженные потери на качение.

4) Предельная толщина слоя каучука, связанного с частицами техуглерода в каучук-техуглеродном геле, была определена равной 1,33 нм для цис-полибутадиена [41] и 3,05 нм для НК [40]. Расчеты проводились по уравнению Плискина и Токиты [47]

$$BR = \Delta R_0 f / (\varphi A / (1 - \varphi) + G)$$

где BR – доля связанного каучука в каучук-техуглеродном геле по отношению к общему количеству каучука, ΔR_0 – средняя толщина слоя связанного каучука, f – доля поверхности частиц техуглерода, покрытая каучуком ($f = 1$), φ – объемная доля техуглерода в композите, A и ρ – площадь поверхности частиц и плотность техуглерода, соответственно, G – доля гель-фракции в каучуке.

Вообще говоря, данные для каучук-техуглеродного геля, полученные расчетом по уравнению Плискина-Токиты, неправомерно переносить на вулканизат, поскольку в первом случае ответвляющиеся от адсорбированных участков молекул концы накладываются на адсорбированный слой, а во втором случае они входят в вулканизационную сетку. При этом вулканизат содержит много компонентов, влияющих на поведение молекул в межфазном слое.

Если даже принять толщину жесткого (псевдозастеклованного) слоя равной 1-3 нм, то это фактически – поперечный размер одной цепи, т.е. это – мономолекулярный слой, тогда явление псевдовынужденной эластичности должно означать просто отрыв цепей полимера от поверхности частиц, что невозможно без образования вакуолей.

Таблица 5.

Прочность вулканизатов на основе каучуков СКИ с разной температурой стеклования (T_g) при 20°C, ненаполненных (f_z^0) и наполненных 50 м.ч. техуглерода (f_z) типа N330 (f_z). По данным [50].

Каучук	Содержание винильных звеньев, %	$T_g, ^\circ\text{C}$	f_z^0 , МПа	f_z , МПа	f_z / f_z^0
СКИЛ	8	-67	10,0	24,0	2,4
СКИ	67,8	-5	7,5	13,7	1,83
СКИ	70	0	8,6	12,6	1,46
СКИ	77,7	8	11,4	15,4	1,35
СКИ	79,5	9	11,3	14,1	1,25

5) Наполнение каучуков техуглеродом приводит к повышению температуры стеклования (хрупкости) резин на величину до 10°C по сравнению с температурой стеклования каучуков [48, 49]. Для изопреновых каучуков введение 50 м.ч. техуглерода типа N330 повышает температуру стеклования на 3-5°C, для цис-полибутадиенов – на 5-7°C, для бутадиеновых каучуков со средним содержанием 1,2-звеньев повышения нет [49]. По [40] разница в температурах стеклования наполненного и ненаполненного НК составляет не более 1°K. Подобный рост для вышеупомянутых каучуков явно

недостаточен для стеклования, тем более потому, что, как утверждается в работе [44], в наполненных резинах «в истинно высокоэластическом состоянии находится, видимо, меньшая часть каучука». На самом деле слой каучука, связанный с частицами наполнителя, является «живым» слоем, способным к отрыву от частицы, скольжению по ее поверхности, десорбции, сорбции и т.п.

6) Введение активного наполнителя в каучук с повышенной температурой стеклования не приводит к существенному повышению прочности резин по сравнению с тем как это имеет место для каучуков с низкой температурой стеклования (табл.5).

7) Введение теуглерода приводит повышению модуля потерь (К) и относительного гистерезиса (К/Е) резин на основе различных каучуков. Это повышение гистерезисных потерь объясняется как снижением подвижности ответвляющихся участков цепей прочно связанных с частицами теуглерода (СКД), так и, в значительной степени, с процессами десорбции, сорбции и скольжения цепей по поверхности частиц (НК, СКИ, БСК). В первом случае относительное повышение гистерезисных потерь меньше, чем во втором и эта закономерность сохраняется до температуры 100°С (табл.6).

Таблица 6.

Динамические свойства ненаполненных и наполненных 50 м.ч. теуглерода N330 вулканизатов цис-полибутадиенов и изопреновых каучуков [22].

Каучук	Наполнение	Температура испытания, °С	Е, МПа	К, МПа	К/Е	(К/Е) _{нап} /(К/Е) _{ненап}	
						20°С	100°С
СКД	наполн.	20	7,2	2,06	0,29	2,07	2,27
		100	6,25	1,54	0,25		
	ненап.	20	2,53	0,35	0,14		
		100	2,50	0,27	0,11		
СКИ-3	наполн.	20	5,95	1,88	0,32	3,11	2,88
		100	4,95	0,88	0,21		
	ненап.	20	1,65	0,19	0,103		
		100	1,65	0,12	0,073		
Эуропрен-цис	наполн.	20	5,28	1,88	0,316	1,90	-
	ненап.	20	2,08	0,38	0,166		
НК	наполн.	20	4,22	1,57	0,372	2,93	-
	ненап.	20	1,57	0,20	0,127		

8) Электропроводность наполненных теуглеродом резин увеличивается с повышением температуры [51] и уменьшается с ростом растяжения до уровня ненаполненной резины [19]. Эти эффекты противоречат представлениям о связи электропроводности резин с проводимостью тонких полимерных пленок в стеклообразном состоянии и представлениям о псевдостекловании [44].

9) Эффекты Маллинза и Пейна, повышение прочности резин наблюдаются для систем гидрофобных каучуков с кремнекислотным наполнителем, для которых эффект «псевдостеклования» невозможен.

10) При проведении модификации изопреновых, бутадиеновых и бутадиен-стирольных каучуков показана специфичность влияния на свойства смесей и резин различных функциональных групп, независимо от идеи «псевдостеклования».

11) Высокую прочность имеют ненаполненные вулканизаты карбоксилсодержащих бутадиен-стирольных и бутадиеновых каучуков благодаря образованию полярных (ионных) связей с частицами оксида цинка, отличающихся высокой подвижностью, т.е. способностью к распаду и новообразованию, в результате чего достигаются очень высокие, обратимые остаточные удлинения. Образование вакуолей при деформации таких вулканизатов можно видеть невооруженным глазом.

12) Гёритц, Хофманн и Бисем [52] методом атомно-силовой микроскопии изучали поведение тонких пленок полиизопрена, адсорбированных на поверхности графита. Было обнаружено наличие двухслойной системы. Найдено, что верхний слой был мягким и не застеклованным. Никаких указаний, подтверждающих предположение о наличии под ним стеклообразного слоя, не было получено. Если бы такой слой и существовал, его толщина была бы не более 3 нм. С другой стороны, полистирол, адсорбированный на графите, был застеклован независимо от толщины слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усиление эластомеров/ под ред Дж. Крауса. Пер. с англ. – М.: Химия, 1968. – 483 с.
2. Донне Ж.-Б., Куштадеро Э. Усиление эластомеров дисперсными наполнителями / В кн. Каучук и резина. Наука и технология. Пер. с англ. – М.: Издательский дом «Интеллект», 2011. – Гл.8. – С.370-404.
3. Куперман Ф.Е., Кармин Б.К. О влиянии каучуко-сажевых структур на износостойкость резин из цис-дивинилового каучука СКД. Фрикционный износ резин. – М.: Химия, 1964. – С.107-129; Abrasion of rubber/ Ed. D.J.James, London: Maclaren and Sons Ltd., N.Y.: Palmerton Publishing Co. Inc., 1967. – P.91-112.
4. Куперман Ф.Е., Кармин Б.К. Каучуко-сажевые структуры в смесях на основе СКД и их влияние на технологические свойства смесей. Исследования в области строения и свойств каучуков и резин / Сборник научных трудов НИИШП. – М., 1977. – С.171-181.
5. Бики Ф. Сеточные теории усиления / В кн. Каучук и резина. Наука и технология. Пер. с англ. – М.: Издательский дом «Интеллект», 2011. – Гл.1. – С.15-24.
6. Vieche F. Mullins effect and rubber-filler interaction // J. Appl. Pol. Sci. – 1961. – Vol.5. – N15. – P.271-281.
7. Ренер Дж. Природа связей полимер-наполнитель и их роль в усилении / В кн. Каучук и резина. Наука и технология. Пер. с англ. – М.: Издательский дом «Интеллект», 2011. – Гл.5. – С.141-168.
8. Згаевский В.Э., Яновский Ю.Г., Власов А.Н. и др. Структура и микромеханические свойства межфазных слоев полимерных матричных композитов // Механика композиционных материалов и конструкций. – 1999. – Т.5. – №2. – С.109-122.
9. Образцов И.Ф., Яновский Ю.Г., Згаевский В.Э. Упругие характеристики межфазного слоя полимерных матричных композитов // ДАН. – 2000. – Т.371. – №5. – С.617-620.

10. *Образцов И.Ф., Яновский Ю.Г., Згаевский В.Э.* Механические свойства межфазных слоев полимерных матричных композитов при больших упругих деформациях // ДАН. – 2003. – Т.389. – №5. – С.621-623.
11. *Mullins L., Tobin N.R.* Theoretical model for the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubbers // Rubber Chem. Technol. – 1957. – Vol.30. – N2. – P.555-571.
12. *Gehman S.* Theory of random filler dispersions in rubber// Rubber Chem. Technol. – 1962. – Vol.35. – P.819-832.
13. *Sato Y., Furukawa J.* A Molecular theory of filler reinforcement based on the concept of internal deformation // Rubber Chem. Technol. – 1962. – Vol.35. – P.857-876.
14. *Westlinning H., Butenuth G.* Quellung und netzmaschengröße rußgefüllter naturkautschuk- vulkanisate // Makromol. Chem. – 1961. – Vol.47. – №1. – P.215-227.
15. *Kraus G.* Swelling of filler-reinforced vulcanizates // J. Appl. Polymer Sci. – 1963. – Vol.7. – N3. – P.861-871.
16. *Анфимова Э.А., Лыкин А.С.* Методы анализа структуры сетки и межфазное взаимодействие в наполненных резинах // Каучук и резина. – 1984. – №11. – С.39-44.; *Южакова Н.А., Анфимова Э.А., Шуманов Л.А., Лыкин А.С.* Межфазное взаимодействие в наполненных серных вулканизатах СКИ-3 // Каучук и резина. – 1984. – №7. – С.12-14.
17. *Holt W.L.* Behavior of rubber under repeated stresses // Ind. Eng. Chem. – 1931. – Vol.23. – N12. – P.1471-1475.
18. *Патрикеев Г.А.* Глава XXII. Технология каучука и резины / В кн. Общая химическая технология / под ред. С.И. Вольфковича. – М.-Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1946. – Т.2. – С.361-427.
19. *Mullins L.* Effect of stretching on the properties of rubber //J. of Rubber Research. – 1947. – Vol.16. – N12. – P.245-289; Rubber Chem. Technol. – 1948. – Vol.21. – N2. – P.281-300.
20. *Mullins L.* Engineering with rubber // Rubber Chem. Technol. – 1986. – Vol.59. – N3. – P.G69-G83.
21. *Clement F., Bokobza L., Monnerie L.* On the Mullins effect in silica-filled polydimethylsiloxane networks // Rubber Chem. Technol. – 2001. – Vol.74. – N5. – P.847-870.
22. Данные автора.
23. *Пейн А.* Динамические свойства наполненных резин / В кн. Каучук и резина. Наука и технология. Пер. с англ. – М.: Издательский дом «Интеллект», 2011. – Гл.3. – С.73-114.
24. *Gehman S., Woodford D., Stambaugh R.* Dynamic properties of rubber // Ind. Eng.Chem. – 1941. – Vol.33. – P.1032-1038.
25. *Clamroth R.* Messung der visco-elastischen kennwerte von kautschuk-vulkanisaten als funktion von frequenz, amplitude und mitteldehnung // Kolloid Z. – 1961. – B.177. – S.116-129.
26. *Payne A.* // Rubber J. – 1964. – Vol.146. – N1. – P.36. Пер.: О роли гистерезиса в полимерах // Химия и технология полимеров. – 1965. – №1. – С.121-135.
27. *Göritz D., Raab H., FröJ., Maler P.* Surface structure of carbon black and reinforcement // Rubber Chem. Technol. – 1999. – Vol.72. – N5. – P.929-945.

28. *Gess U.* Микроскопические исследования эластомеров, усиленных порошкообразными наполнителями / В кн. Каучук и резина. Наука и технология. Пер. с англ. – М.: Издательский дом «Интеллект», 2011. – Гл.6. – С.169-187.
29. *Akutagawa K., Yamaguchi K., Yamamoto A., Heguri H., Jinnai H., Shinbori Y.* Mesoscopic mechanical analysis of filled elastomer with 3D-finite element analysis and transmission electron microtomography // *Rubber Chem. Technol.* – 2008. – Vol.81. – N2. – P.182-189.
30. *Александров А.П., Лазуркин Ю.С.* Прочность аморфных и кристаллизующихся каучукоподобных эластомеров // *ДАН.* – 1944. – Т.45. – №7. – С.308-311.
31. *Leblanc J.L.* What large amplitude oscillating shear characterization and modeling reveal about carbon-black/rubber interactions // *Rubber Chem. Technol.* – 2013. – Vol.86. – N2. – P.261-285.
32. *Bolt T.D., Dannenberg E.M., Dobbin R.E., Rossmann R.P.* Carbon-black structure effects in synthetic rubbers // *Rubb. Plast. Age.* – 1960. – Vol.41. – N12. – P.1520-1530.
33. *Куперман Ф.Е.* Новые каучуки для шин. Натуральный каучук. Синтетические стереорегулярные изопреновые и бутадиеновые каучуки. Структура, свойства, применение. – М., 2009. – 607 с.
34. *Полуэктова Л.Е., Масагутова Л.В., Сапронов В.А., Лыкин А.С., Евстратов В.Ф.* О модификации синтетического полиизопрена // *Высокомолекулярное соединение.* – 1979. – Сер.А. – Т.21. – №9. – С.1930-1937.
35. *Масагутова Л.В., Полуэктова Л.Е., Сапронов В.А., Евстратов В.Ф.* О комплексном улучшении свойств резин путем химической модификации каучуков общего назначения / Международная конференция по каучуку и резине, Москва, 4-8 сентября 1984 г. Секция А. – Т.2. – Препринт А59.
36. *Masagutova L.V., Poluektova L.E., Troitskaya N.I., Sapronov V.A., Evstratov V.F., Zhakova V.G.* Polyisoprene molecular structure effect on tyre rubber vulcanizate properties / *Int. Rubber Conf. "IRC'79". Proceedings.* – Venice, Milano, 1979. – P.615-626.
37. *Куперман Ф.Е.* Новые каучуки для шин. Растворные каучуки с повышенным содержанием винильных звеньев, альтернативные эмульсионному БСК. Транс-полимеры и сополимеры изопрена и бутадиена. – М., 2011. – 367 с.
38. *O'Brien J., Cashall E., Wardell E.G., McBrierty V.J.* An NMR investigation of the interaction between carbon black and cis-polybutadiene // *Macromolecules.* – 1976. – Vol.9. – N4. – P.653-660; *Rubber Chem. Technol.* – 1977. – Vol.50. – N4. – P.747-764.
39. *Serizawa H., Nakamura T., Ito M., Tanaka K., Nomura N.* Effects of oxidation of carbon black surface on the properties of carbon black-natural rubber systems // *Polymer J. Japan.* – 1983. – Vol.15. – N3. – P.201-206.
40. *Kenny J.C., McBrierty V.J., Rigby Z., Douglas D.C.* Carbon black filled natural rubber. 1. Structural investigations // *Macromolecules* – 1991. – Vol.24. – N2. – P.436-443.
41. *McBrierty V.J., Kenny J.C.* Structural investigations of carbon black-filled elastomers using NMR and ESR // *Kaut. Gummi Kunstst.* – 1994. – Jg.47. – N5. – S.342-348.
42. *Kaufman S., Slichter W.P., Davis D.D.* Nuclear magnetic resonance study of rubber-carbon black interactions // *J. Polymer Sci.* – 1971. – Part A-2. – Vol.9. – P.829-839.

43. Wang M.-J. Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates // Rubber Chem. Technol. – 1998. – Vol.71. – N3. – P.520-589.
44. Гамлицкий Ю.А. Структурно-молекулярное описание явления усиления наполненных эластомеров / Двадцать второй симпозиум «Проблемы шин и резинокордных композитов». Сборник трудов. – М.: Научно-технический центр «НИИШП», 17-21 октября 2011 г. – Т.1. – С.13-31.
45. Gamlitsky Yu.A. Nanomechanics of the phenomenon of reinforcement of filled elastomers // Nanomechanics Science and Technology. An International Journal. – 2013. – Vol.4. – Iss.3. – P.1-18.
46. Гамлицкий Ю.А. Наномеханика явления усиления наполненных эластомеров // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2014. – Т.20. – №2. – С.230-247.
47. Pliskin I., Tokita N. Bound rubber in elastomers: analysis of elastomer-filler interaction and its effect on viscosity and modulus of composite system // J. Appl. Polymer Sci. – 1972. – Vol.16. – N2. – P.473-492.
48. Бойер Р.Ф., Спенсер Р.С. Переходы второго рода в каучуке и других высокополимерах / В сб. «Химия больших молекул»/ Пер. с англ. под ред. В.А Каргина. – М.: ГИИЛ, 1948. – С.9-86.
49. Куперман Ф.Е. Новые каучуки для шин. Приоритетные требования. Методы оценки. М., 2005. – 329 с.
50. Куперман Ф.Е. Влияние содержания винильных звеньев в полиизопрене на свойства шинных резин // Производство и использование эластомеров. – 2000. – № 4. – С.3-14.
51. Догадкин Б., Печковская К., Мильман Ц. Структура и свойства наполненных резиновых смесей. X. Изменение сажевых структур при температурном воздействии // Колл. ж. – 1952. – Т.14. – №5. – С.346-356.
52. Goeritz D., Hofmann R.W.P., Bissem H.H. Mobility of adsorbed polymer chains // Rubber Chem. Technol. – 2010. – Vol.83. – N4. – P.323-330.

Поступила в редакцию 4 декабря 2014 года.

Сведения об авторе:

Куперман Феликс Ефимович – к.х.н., в.н.с., ООО Научно-производственный коммерческий центр ВЕСКОМ, г. Москва, Россия; e-mail: kupermanfe@gmail.com