

УДК 539.3: 678,4:678.046/.047

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ РЕЗИН С НЕТРАДИЦИОННЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ УСИЛЕНИЯ

Литвинова И.А.^{1,2}, Веселов И.В.², Гамлицкий Ю.А.²¹*«Российский технологический университет – МИРЭА», Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия*²*ООО Научно-производственный коммерческий центр ВЕСКОМ, г. Москва, Россия*

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты испытаний резин для массивных шин с различными типами наполнителей. На основе молекулярно-феноменологической модели явления усиления объясняются особенности поведения кривых растяжения и гистерезисных потерь.

Одним из основных компонентов резиновых смесей, влияющих на выходные характеристики изделия, является наполнитель.

В качестве исследуемых наполнителей были выбраны:

1. железооксидные наполнители (немодифицированные и модифицированные фуллеренами) с разным размером частиц;
2. наполнитель Таунит (углеродные нанотрубки).

Было выявлено, что модифицированные таунитовые нанотрубки и фуллеренсодержащий железооксидный наполнитель (ЖОН) в определённых концентрациях приводят к повышению прочности и снижению гистерезисных потерь. Это свидетельствует о возможности причисления данного наполнителя при таких концентрациях к числу активных. При добавлении в резину для массивных шин ЖОН, модифицированного фуллереном, в количестве 20 м.ч., не падает прочность и уменьшается теплообразование на 24%. Добавление других наполнителей в таком же количестве всегда сопровождается существенным ухудшением показателей.

В работе также объяснены особенности кривых растяжения для резин с различными типами наполнителя на основе модели усиления. В модели используется представление о наличии на поверхности частиц активного наполнителя тонкого слоя каучуковой матрицы, находящейся в псевдостеклообразном состоянии, которое по мере удаления от поверхности наполнителя переходит в высокоэластическое состояние. При деформировании композита наиболее натянутые макромолекулы не рвутся, а вытягиваются из псевдостеклообразного слоя по механизму, близкому к явлению вынужденной эластичности (хладотекучести). Основные тепловые потери в композите происходят в переходной зоне от псевдостеклообразного в высокоэластическое состояния.

Ключевые слова: резина; усиление; прочность; активный наполнитель

INTERPRETATION OF TEST RESULTS RUBBER WITH NON-TRADITIONAL FILLERS USING THE STRENGTH THEORY

Litvinova I.A.^{1,2}, Veselov I.V.², Gamlitsky Y.A.²¹*“Russian University of Technology – MIREA”, ITHT by M.V. Lomonosov, Moscow, Russia*

ABSTRACT

The report presents the results of testing rubber for massive tires with different types of fillers. Based on the molecular-phenomenological model of the phenomenon of amplification, the behavior of the stretching curves and hysteresis losses are explained.

One of the main components of rubber compounds, affecting the output characteristics of the product, is a filler.

As the investigated fillers were selected:

1. iron oxide fillers (modified by fullerenes and unmodified) with different particle sizes;
2. Taunit filler (carbon nanotubes).

In the course of the work, it was revealed that modified taunit nanotubes and fullerene-containing iron oxide filler (JON) in certain concentrations lead to an increase in strength and a decrease in hysteresis losses. When added to rubber for massive tires JON, modified with fullerene, in an amount of 20 mph, strength does not decrease and heat generation decreases by 24%. Adding other fillers in such quantities is always accompanied by a significant deterioration in performance. When adding this JON in the amount of 5 m. there is an increase in strength and a decrease in heat generation, which indicates the possibility of including this filler as an active.

The article also explains the features of the stretching curves for rubbers with different types of filler based on the enhancement model. The model uses the idea of the presence on the surface of active filler particles of a thin layer of a rubber matrix that is in a pseudo-glassy state, which, as it moves away from the surface of the filler, becomes a highly elastic state. When the composite is deformed, the most stretched macromolecules are not torn, but are pulled out of the pseudoglass layer by a mechanism close to the phenomenon of forced elasticity (cold flow). The main thermal losses in the composite occur in the transition zone from the pseudo-glass to the highly elastic states.

Keywords: rubber; reinforcement; strength; active filler

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа посвящена исследованию влияния новых наполнителей на свойства резин для массивных шин. В статье излагаются результаты исследований упругопрочностных и гистерезисных свойств резин для массивных шин с применением вместе с основным углеродным наполнителем добавок на основе железооксидных материалов и углеродных таунитовых модифицированных нанотрубок. Также в работе объясняются особенности поведения кривых растяжения и гистерезисных потерь на основе молекулярно-феноменологической модели явления усиления.

1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ УСИЛЕНИИ

Усиление эластомеров дисперсными наполнителями интенсивно изучалось в прошлом веке, особенно в 1960-70-ые годы. Первая причина научного интереса к явлению усиления заключается в существенном положительном изменении механических свойств вулканизата, которые происходят при введении в резиновую смесь активных наполнителей. Основное, это рост уровня прочностных показателей, в том числе износостойкости и усталостной выносливости. Другая причина, как нам кажется, заключается в «тайне»

механизма усиления, который очень интересует многих учёных и остаётся сегодня, несмотря на их попытки, непонятым до конца.

1.1. Теория усиления Б.А. Догадкина.

В теории усиления Б.А. Догадкина [1] большое значение придаётся непрерывной структуре наполнителя, образующегося в каучуке. Автор утверждает, что в смесях каучука с техническим углеродом могут существовать структуры двух типов:

1. частицы технического углерода или их агрегаты, беспорядочно распределённые в массе каучука и изолированные друг от друга более или менее толстыми (в зависимости от степени наполнения) прослойками каучука;
2. частицы активных наполнителей, которые соединяясь, образуют сетку, пронизывающую всю массу каучука в различных направлениях, т.е. непрерывную структуру.

Далее утверждается, что при высокой степени наполнения не все частицы наполнителя образуют цепочки, некоторые остаются в виде отдельных частиц или агломератов. Такие вкрапления снижают механическую прочность вулканизатов. Этим автор главным образом и объясняет уменьшение прочности при растяжении и сопротивления раздиру вулканизатов при наполнении их выше оптимума. Чем выше дисперсность наполнителя, тем больше его частиц содержится в единице объёма, и поэтому образование непрерывной фазы наполнителя возможно при его меньшем количестве.

Основным недостатком данной теории является предположение о существовании цепочечных структур наполнителя и образование пространственной сетки наполнителя. Агрегаты, связанные жёстко между собой, разрушились бы при 1-2% деформации и не смогли бы держать нагрузку, т.к. сетка наполнителя не обладает свойством высокоэластичности (в отличие от вулканизационной сетки). Это соображение сразу исключает влияние сетки наполнителя на повышение прочности наполненной резины.

1.2. Теории усиления Александрова и Лазуркина и Данненберга.

В работах Александрова и Лазуркина [2,3] предполагается, что эффект усиления обусловлен, главным образом, процессами адсорбции и десорбции сегментов макромолекул на поверхности наполнителя, а не химической связью между макромолекулами и наполнителем. Из-за низкой энергии и обратимости процессов адсорбции – десорбции может происходить удлинение фрагментов макромолекул, соединяющих соседние частицы наполнителя. По этой причине натянутые цепи не рвутся, а десорбируются и продолжают держать нагрузку. При этом обеспечивается выравнивание натяжений отдельных цепей, что и должно, по мнению авторов, приводить к повышению прочности композита.

Попытка дать молекулярное объяснение особенностям механического поведения резин, наполненных активным наполнителем, предпринята в работах Данненберга [4]. Автор исходит из тех же представлений, что и Александров и Лазуркин, но сформулированных гораздо позже. Смысл модели Данненберга такой же, как и в модели Александрова и Лазуркина: адсорбированные звенья макромолекулы при растяжении резины не рвутся, как в модели с химическими связями (рис.1), а десорбируются, продолжая держать некоторую нагрузку (рис.2). Считается, что по этой причине и происходит проявляемое на практике

значительное повышение прочности композита (резины). Подробно модель описана в работе [5].

При всей своей наглядности, очевидности и физической обоснованности к указанной модели можно предъявить существенные замечания. Первое в том, что сила физического взаимодействия адсорбированных сегментов макромолекулы с активной поверхностью на порядок меньше сил химических взаимодействий, которые и определяют прочность эластомера. Из этого следует, что десорбирующиеся макромолекулы не могут быть натянуты с силой, близкой к прочности одной цепи. Это было продемонстрировано в расчётах модели Александрова, Лазуркина и Данненберга, выполненных Згаевским [6-8] с привлечением методов статистической физики макромолекул, взаимодействующих с активной поверхностью наполнителя.

Второе замечание связано с тем, что вблизи поверхности активного наполнителя каучуковая матрица находится в твёрдом состоянии (рис.3), что делает невозможными элементарные акты конформационных перестроек для реализации десорбции отдельных звеньев.

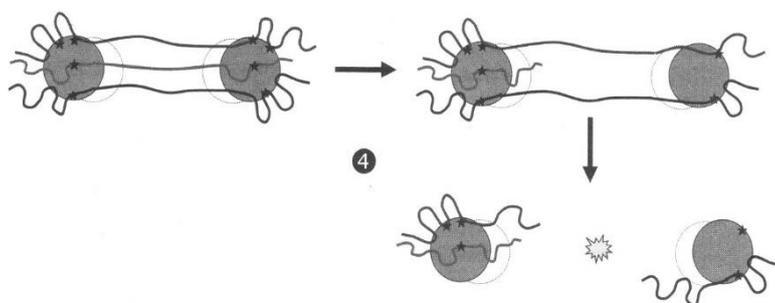


Рис.1. Модель процесса разрушения резины при химической связи макромолекул с поверхностью наполнителя (этот и следующий рисунки взяты из [5]).

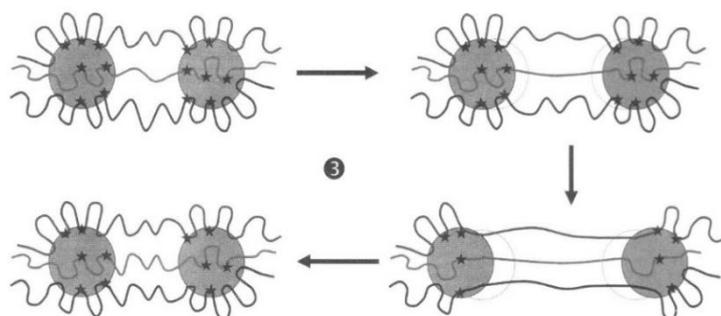


Рис.2. Модель «молекулярного проскальзывания» Александрова и Лазуркина, использованная Данненбергом. Поведение макромолекул при растяжении и сокращении.

1.3. Теория усиления Гамлицкого.

В работах Гамлицкого и др. [9-12] предложена молекулярно-феноменологическая модель явления усиления. В основе модели лежит представление о наличии на поверхности частиц активного наполнителя тонкого слоя каучуковой матрицы, находящейся в псевдостеклообразном состоянии, которое по мере удаления от поверхности наполнителя переходит в высокоэластическое состояние. Впервые об этом слое сказано, видимо,

Липатовым Ю.С. [13]. Указанные представления имеют экспериментальное подтверждение и их нельзя игнорировать [14-18].

Точная толщина этого слоя еще обсуждается, но обычно упоминаются значения в 1-5 нм [5, с.383]. В любом случае, очень существенно, что такая толщина соответствует, по меньшей мере, 3-15% от общей массы эластомерной фазы. Принимая во внимание структуру технического углерода и неровность его поверхности, было предположено, что до 30% от всего количества каучука «чувствует» силы притяжения со стороны активного наполнителя [5].

Строго говоря, эластомерные цепи имеют градиент подвижности по направлению от поверхности технического углерода к массе эластомера. Поэтому понятие о слоях (рис.3) условное. По мере удаления от поверхности начинается размягчение каучука, т.е. начало переходной зоны между стеклообразным и высокоэластическим состояниями.

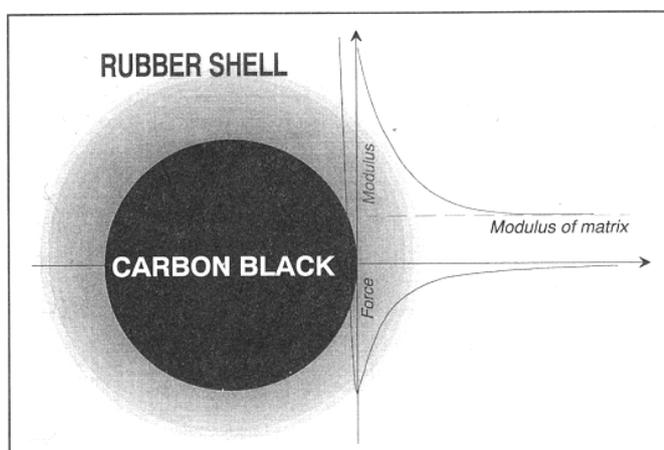


Рис.3. Частица активного наполнителя, окружённая слоями каучука с разной жёсткостью (рис. из [5]).

Переходная зона может быть достаточно широкой. Если для жёсткого слоя характерны размеры до 5 нм и даже более [19], то переходная зона может простираться до 30 нм, в зависимости от активности наполнителя.

По модели Гамлицкого (рис.4) при деформировании композита наиболее натянутые макромолекулы не рвутся, а вытягиваются из псевдостеклообразного слоя по механизму, близкому к явлению вынужденной эластичности (хладотекучести) [18]. На основе модели получают естественное объяснение все эффекты, характеризующие явление усиления (повышение прочности вулканизата и относительного удлинения, повышение гистерезисных потерь, повышение жёсткости резины, эффекты Пейна и Патрикеева-Маллинза).

На рис.4 изображены две частицы соседних агрегатов до деформирования (а) и после (б). Размеры зон (рис.4) напрямую зависят от общей площади поверхности активного наполнителя, а также, что весьма существенно, от потенциала физического взаимодействия активной поверхности с макромолекулами каучуковой матрицы.

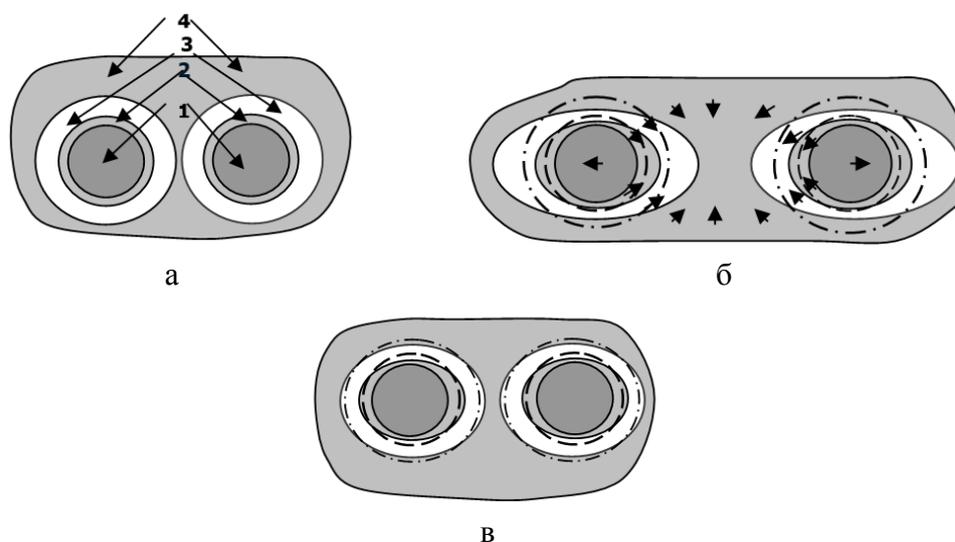


Рис.4. Частицы наполнителя в каучуковой матрице до деформации (а), в деформированном состоянии (б) и после снятия нагрузки (в). 1 – собственно частица; 2 – жёсткий слой каучука (псевдостеклообразное состояние); 3 – переходная зона из стеклообразного в высокоэластическое состояние; 4 – высокоэластическое состояние.

Штриховая линия – исходное (до растяжения) положение матрицы в псевдостеклообразном слое; Штрихпунктирная линия – исходное (до растяжения) положение матрицы в переходной зоне.

Возможные зависимости сил притяжения от расстояния до поверхности приведены на рис.5. В случае зависимости 1 весь каучук, находящийся на расстоянии от поверхности ТУ меньше, чем r_1 , будет находиться в псевдостеклообразном состоянии, т.к. сила, которую надо приложить к макромолекуле, чтобы она начала деформироваться (чтобы в ней начали происходить конформационные перестройки), больше прочности макромолекулы f_1 . На расстояниях от поверхности больше r_1 и меньше r_4 каучуковая матрица будет находиться в переходной зоне от стеклообразного к высокоэластическому состоянию, т.к. сила f_2 уже практически не препятствует свободной конформационной подвижности макромолекул.

Аналогичные рассуждения можно привести для кривой 2, соответствующей силе притяжения сегментов макромолекул к модифицированной поверхности активного наполнителя.

Итак, в случае зависимости, соответствующей кривой 1, переходная зона существенно шире, чем для кривой 2. Следовательно, в случае 1 больше каучука в переходной зоне, и соответственно больше гистерезисные потери. Отсюда формулируется задача: следует использовать активные наполнители с формой зависимости сил притяжения от расстояния до поверхности, близкой к кривой 2. Расчёт потенциала поверхности из первых принципов можно осуществить методами квантовой механики [19].

Теория усиления Гамлицкого представляется наиболее физически обоснованной и объясняющей без умозрительных предположений (сажевая сетка; адсорбция-десорбция отдельной цепи на поверхности наполнителя; непрерывная

структура наполнителя; наличие полифункциональной сетки, и др.) основные проявления эффекта усиления.

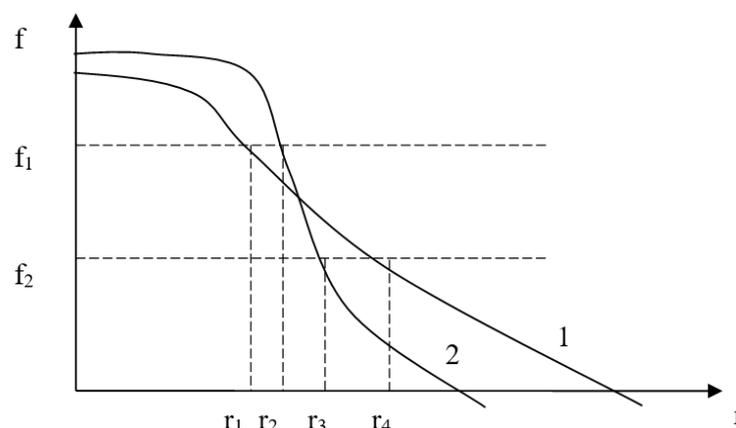


Рис.5. Изменение силы притяжения поверхностью технического углерода сегмента эластомера в зависимости от расстояния сегмента до поверхности частицы технического углерода.

Технический углерод 1 – немодифицированный, 2 – модифицированный; f_1 – сила разрушения макромолекул; f_2 – сила притяжения поверхностью сегмента, ниже которой каучуковая матрица переходит в высокоэластическое состояние; $r_4 - r_1$ – толщина слоя каучуковой матрицы, находящейся в переходной зоне для немодифицированного ТУ; $r_3 - r_2$ – толщина слоя каучуковой матрицы, находящейся в переходной зоне для модифицированного ТУ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исследуемых наполнителей были выбраны:

- 1) наполнитель Таунит, представляющий собой углеродные нанотрубки;
- 2) железоксидные наполнители (модифицированные фуллеренами и немодифицированные) с разным размером частиц.

2.1. Результаты испытаний с наполнителем Таунит.

Одной из разновидностей углеродных наноматериалов являются углеродные нанотрубки (УНТ) или нанотубулены. УНТ обладают рядом уникальных свойств, обусловленных упорядоченной структурой их нанофрагментов: хорошая электропроводность и адсорбционные свойства, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, диамагнитные характеристики, химическая и термическая стабильность, большая прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации.

Ниже (в табл.1) приведены некоторые характеристики УНТ «Таунит».

Данный углеродный наноматериал – одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в форме фрактальных структур микрометрических размеров, представляющие собой многослойные пакетированные нанотрубки с преимущественно конической формой графеновых слоёв, с наружным диаметром 20-40 нм и длиной от двух микрометров (рис.6) – имеет высокую чистоту > 99%.

Таблица 1.

Основные характеристики наполнителя Таунит.

Характеристика	
Наружный диаметр, нм	20-60
Внутренний диаметр, нм	10-20
Длина, мкм	2
Средний размер пор, нм	7
Средний объем пор, см ³ /г	0,22
Удельная геометрическая поверхность, (по ВЕТ) м ² /г	120
Общий объем примесей, %, макс.	1,5
в т.ч. аморфный углерод	0,3-0,5
Насыпная плотность, г/см ³	0,4-0,5
Термостабильность, °С, макс.	700
Стоимость, руб./г	10

Рассмотрение материала с меньшим увеличением приближает нас к восприятию УНТ как сыпучего порошка чёрного цвета виде отдельных агломератов (гранул) микрометрических размеров.

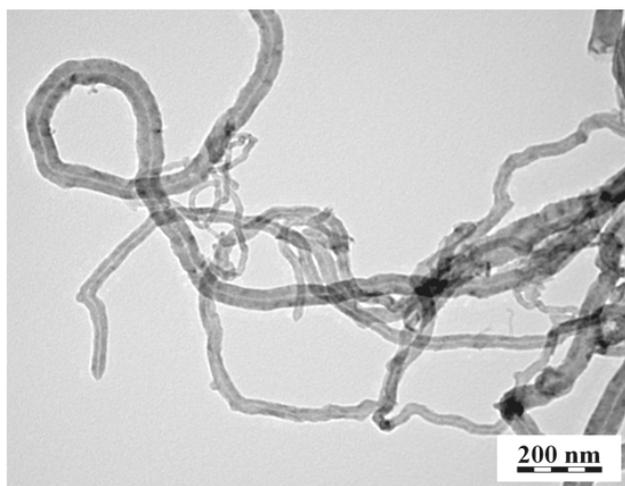


Рис.6. Микроструктура УНТ «Таунит».

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны смеси для массивных шин с тремя типами наполнителей (Таунит, железоксидный наполнитель немодифицированный, железоксидный наполнитель модифицированный) с добавлением их различных количеств. Были выбраны. Рецептуры резин с перечисленными наполнителями приведены в таблицах 2,6,7,8.

Испытания по определению упругопрочностных и гистерезисных свойств проводились на приборе УТС-5. Рецептура исследованной резины приведена в Таблице 2. График испытания по определению прочности при разрыве для резин с наполнителем Таунит представлен на рис.7.

Таблица 2.

Резиновая смесь с наполнителем Таунит.

Наименование ингредиентов	Масс.ч.
1. Каучук бутадиен-метилстирольный СКМС-30АРК	85
2. Каучук цис-бутадиеновый СКД с вязкостью по Муни 40-50 ед.	15
3. Сера	3,6
4. СульфенамидЦ	1,2
5. Гунид Ф (дифенилгуанидин)	0,4
6. Белила цинковые	3,5
7. Кислота стеариновая	2,0
8. Канифоль сосновая	1,0
9. РVI	0,3
10. Пластификатор нефтяной ПН-6ш	6,0
11. Углерод технический П-514	65,0
12. Таунит	0-1

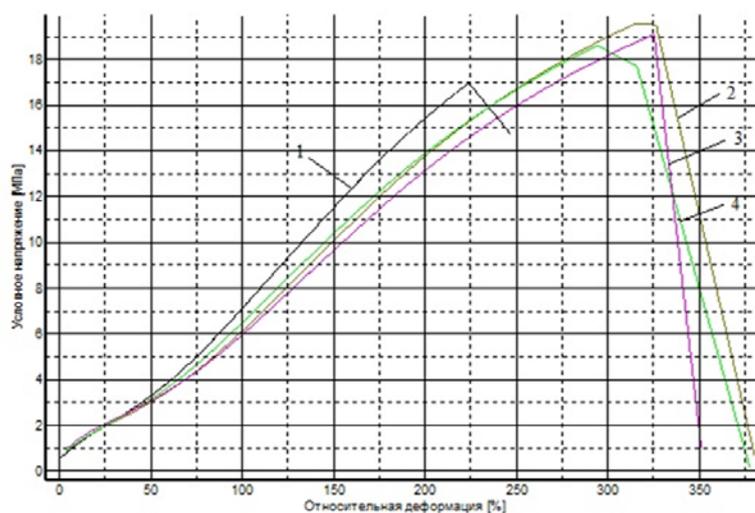


Рис.7. Кривые растяжения для резин с наполнителем Таунит. 1 – без наполнителя; 2 – 0,5 % наполнителя Таунит; 3 – 1% наполнителя Таунит; 4– 0,25% наполнителя Таунит.

Прочность для резины без наполнителя Таунит составляет 17 МПа, относительное удлинение 251%. При добавлении незначительного количества нанонаполнителя, происходит увеличение прочности и относительного удлинения при разрыве. Так как поведение нанонаполнителей в резинах ещё мало изучено, можно лишь предположить, что увеличение прочности резин было обусловлено присутствием на поверхности наполнителя стеариновой кислоты, которая используется в резиновых смесях в качестве ингредиента, улучшающего диспергирование других компонентов смеси. Благодаря введению в резиновую смесь нанонаполнителя, модифицированного стеариновой кислотой, происходит лучшее диспергирование компонентов смеси, за счёт чего и происходит увеличение прочности, а также наблюдается повышение относительного удлинения при разрыве.

Результаты проведенных испытаний для резин с наполнителем Таунит представлены в Таблице 3. Интересным является тот факт, что с увеличением

содержания таунита кривые растяжения в области средних деформаций располагаются ниже (см. рис.7). Это может быть объяснено на основе принятой нами модели усиления тем, что поверхность таунита адсорбирует некоторое количество вулканизующей группы. Из-за этого уменьшается густота вулканизационной сетки в области между частицами наполнителя, и, как следствие, кривая растяжения располагается ниже.

Таблица 3.

Результаты испытаний для резин с наполнителем Таунит.

Наименование показателей	Шифр резины			
	УНВ	УНВ 0,5%	УНВ 1%	УНВ 0,25%
Условная прочность, МПа	17	19	18,7	18,6
Сопротивление раздиру, Н/мм	39,9	30,8	32,8	36,3
Относительное удлинение, %	251	313	292	312
Относительный гистерезис	0,056	0,055	0,064	0,049

2.2. Результаты испытаний с наполнителем ЖОН (модифицированный FerroFlex, немодифицированный – FerroColor).

FerroFlex – комбинированный активный наполнитель армирующего свойства. Он представляет собой комплексную систему, состоящую из высокодисперсного железистоокисного материала, модифицированного органическими кислотами, волокнистыми минеральными наполнителями, активным углеродом.

Наполнитель FerroFlex положительно влияет на следующие характеристики резин: напряжение при растяжении, прочность при разрыве, твёрдость по Шору, эластичность по отскоку, сопротивление истиранию, относительное удлинение при разрыве, стойкость к окислению. Состав наполнителя FerroFlex приведён в Табл.4.

Таблица 4.

Химический состав FerroFlex.

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	MnO	C	S
72	0,7	15,5	4,4	16,1	5,10	1,0	0,02

Дополнительно в состав FerroFlex входят:

- Сажа фуллереновая с содержанием фуллеренов фракции C50-C92.
- Волластонит.
- Кислота олеиновая.
- Масло индустриальное И-20А.
- Свободно ориентированное углеродное волокно.

Результаты микроструктурного анализа наполнителя FerroFlex представлены на рис.8.

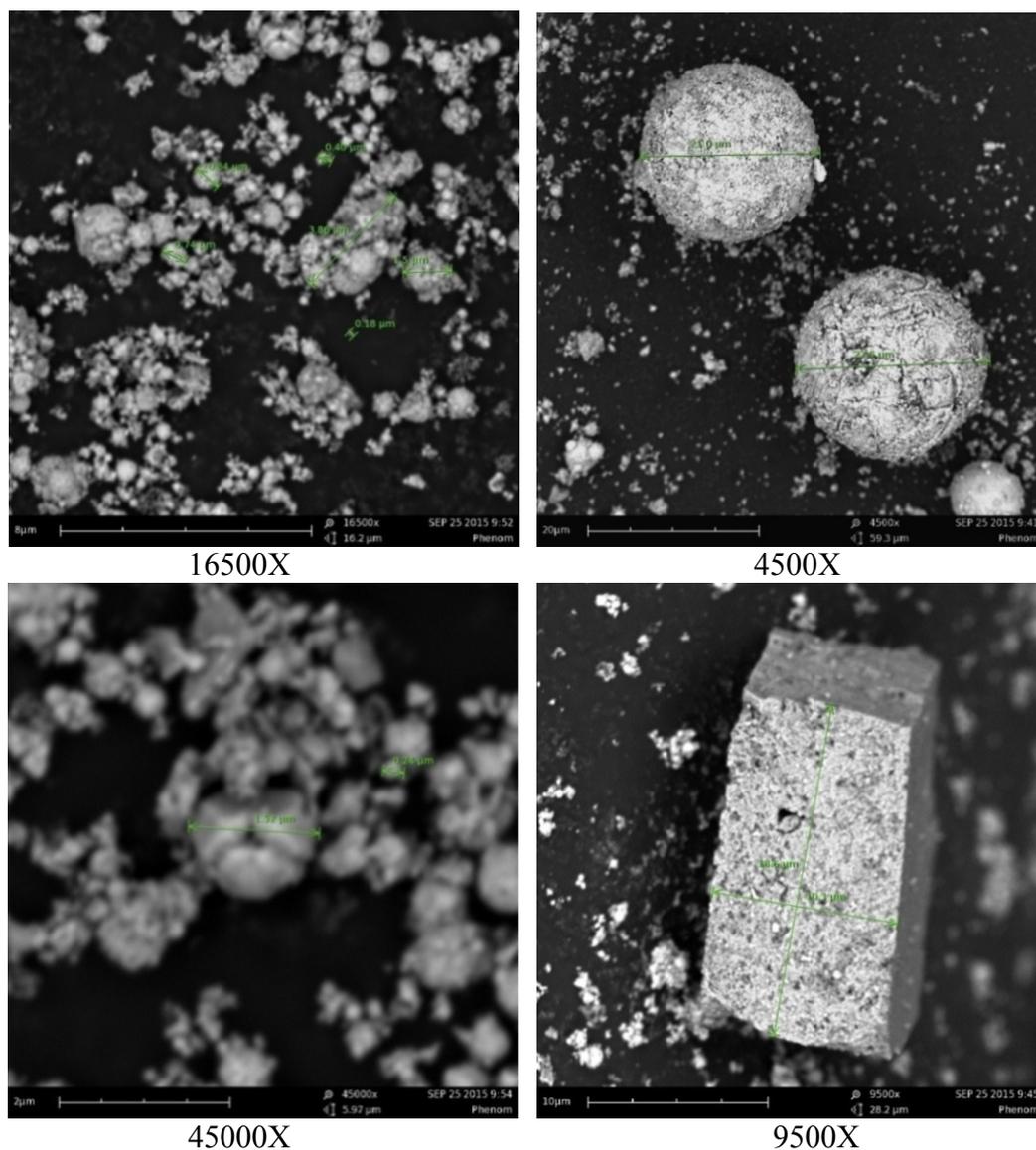


Рис.8. Микроструктурный анализ ЖОН.

Наполнитель FerroColor – представляет собой высокодисперсный железокислый материал аналогичный FerroFlex, отличающийся только тем, что не модифицирован фуллеренами. Его химический состав приведён в Таблице 5.

Таблица 5.

Химический состав FerroColor.

Fe ₂ O _s	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	MnO	C	S
75	0,6	9,5	4,0	5,5	4,6	0,9	0,02

Насыпная (кажущаяся) плотность FerroColor $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$, а истинная плотность $\rho = 3,33 \text{ г/см}^3$. Основная фракция имеет размер 10 мкм.

Рецептуры резиновых смесей с железокислыми наполнителями представлены в таблицах 6,7,8.

Таблица 6.

Резиновая смесь для массивных шин с железоксидным наполнителем FerroFlex.

Наименование ингредиентов	Масс.ч.
1. Каучук бутадиен-метилстирольный СКМС-30АРК	85
2. Каучук цис-бутадиеновый СКД с вязкостью по Муни 40-50 ед.	15
3. Сера	3,6
4. СульфенамидЦ	1,2
5. Гунид Ф (дифенилгуанидин)	0,4
6. Белила цинковые	3,5
7. Кислота стеариновая	2,0
8. Канифоль сосновая	1,0
9. РVI	0,3
10. Пластификатор нефтяной ПН-6ш	6,0
11. Углерод технический П-514	65,0
12. ЖОН FerroFlex	0-40

Таблица 7.

Резиновая смесь для массивных шин с железоксидным наполнителем FerroColor фракции 0-20 мкм.

Наименование ингредиентов	Масс.ч.
1. Каучук бутадиен-метилстирольный СКМС-30АРК	85
2. Каучук цис-бутадиеновый СКД с вязкостью по Муни 40-50 ед.	15
3. Сера	3,6
4. СульфенамидЦ	1,2
5. Гунид Ф (дифенилгуанидин)	0,4
6. Белила цинковые	3,5
7. Кислота стеариновая	2,0
8. Канифоль сосновая	1,0
9. РVI	0,3
10. Пластификатор нефтяной ПН-6ш	6,0
11. Углерод технический П-514	65,0
12. ЖОН FerroColor(0-20 мкм)	0-24

Таблица 8.

Резиновая смесь с железоксидным наполнителем FerroColor фракции 0-100 мкм.

Наименование ингредиентов	Масс.ч.
1. Каучук бутадиен-метилстирольный СКМС-30АРК	85
2. Каучук цис-бутадиеновый СКД с вязкостью по Муни 40-50 ед.	15
3. Сера	3,6
4. СульфенамидЦ	1,2
5. Гунид Ф (дифенилгуанидин)	0,4

6. Белила цинковые	3,5
7. Кислота стеариновая	2,0
8. Канифоль сосновая	1,0
9. PVI	0,3
10. Пластификатор нефтяной ПН-6ш	6,0
11. Углерод технический П-514	65,0
12. ЖОН FerroColor(0-100мкм)	0-30

Физико-механические испытания (построение кривых растяжения, прочностные характеристики, определение величин сопротивления раздиру и относительного гистерезиса) проводили на приборе УТС-5. Эталонной резиной будем называть резину, используемую в производстве массивных шин. Прочность эталонной резины составляет 17,7 МПа, относительное удлинение при разрыве 265%. Основная задача – оценка влияния разного количества добавок на исследуемые характеристики.

2.2.1. Результаты физико-механических испытаний резин с модифицированным ЖОН.

Результаты физико-механических испытаний резин с модифицированным ЖОН приведены в Таблице 9. На рис.9 представлены кривые растяжения.

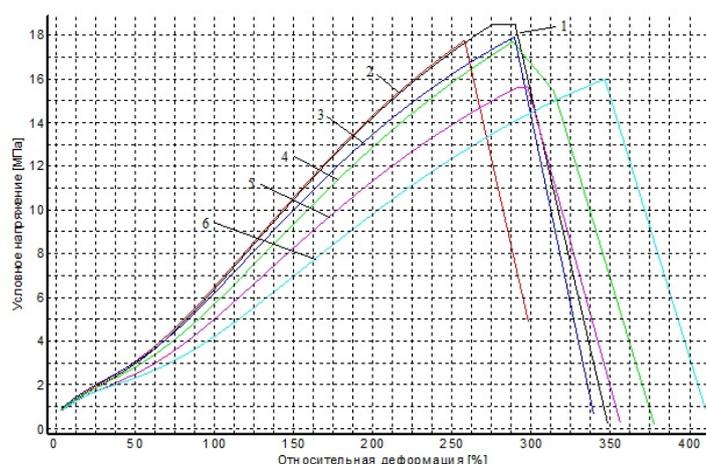


Рис.9. Кривые растяжения для резин с FerroFlex. 1 – эталон; 2 – 5 м.ч. FerroFlex; 3 – 10 м.ч. FerroFlex; 4 – 20 м.ч. FerroFlex; 5 – 30 м.ч. FerroFlex; 6 – 40 м.ч. FerroFlex.

При введении модифицированного ЖОН в эталонную резину в количестве до 20 масс.ч. прочность резин практически не падает (разброс их значений лежит в пределах точности эксперимента), и происходит небольшое увеличение относительного удлинения. Из рис.9 видно, что с увеличением массовой доли наполнителя FerroFlex в резинах, их модуль снижается. Это может быть связано с тем, что, так как поверхность наполнителя модифицирована фуллеренами, он начинает взаимодействовать с серой, снижая тем самым густоту вулканизационной сетки, что приводит к снижению модуля резин.

2.2.2. Физико-механические показатели резин с FerroColor фракции 0-20 мкм.

Кривые растяжения представлены на рис.10.

При введении в резины немодифицированного наполнителя фракции 0-20 мкм эти показатели незначительно снижаются. Также из кривых растяжения, представленных на рис.10, видно, что для некоторых количеств наполнения жёсткость увеличивается (5 и 24 масс.ч.), а для других модуль уменьшается (10 и 20 масс.ч.). Здесь присутствует два фактора: в первом случае преобладает гидродинамический эффект¹ [21], во втором начинается взаимодействие наполнителя с серой, вследствие чего уменьшается густота вулканизационной сетки и происходит уменьшение модуля резин. Для более точной интерпретации этих результатов на основе теории усиления требуются дополнительные исследования.

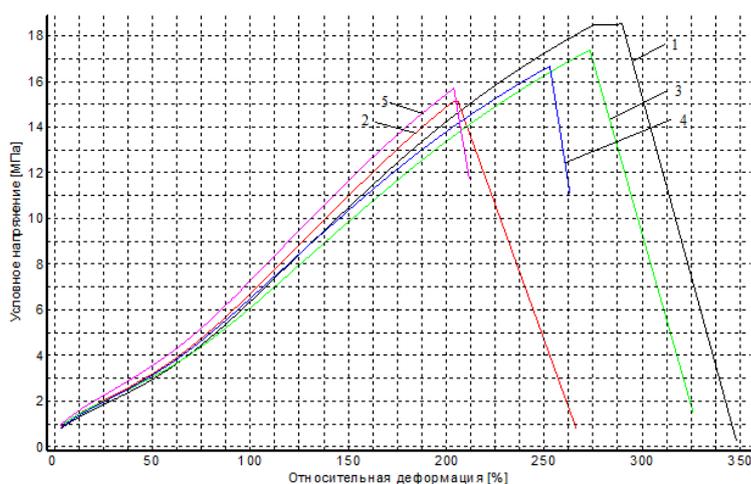


Рис.10. Кривые растяжения серии испытаний резины с ЖОН (0-20 мкм). 1 – эталон; 2- 5 м.ч. ЖОН (0-20 мкм); 3 – 10 м.ч. ЖОН (0-20 мкм); 4 – 20 м.ч. ЖОН (0-20 мкм); 5 – 24 м.ч. ЖОН (0-20 мкм)

2.2.3. Физико-механические показатели резин с FerroColor фракции 0-100 мкм.

В Таблице 9 представлены результаты физико-механических испытаний резин с ЖОН фракции 0-100 мкм. Кривые растяжения приведены на рис.11.

По кривым растяжения, представленным на рис.11 видно, что с увеличением количества наполнителя, прочность постепенно снижается. Жёсткость резин практически не меняется, что можно объяснить взаимной компенсацией влияния на модули гидродинамического эффекта и адсорбцией вулканизирующей группы на поверхности ЖОН.

Увеличение или уменьшение показателя сопротивления раздиру в соответствии с добавлением наполнителя, совпадает с изменениями показателя прочности резин.

¹Вязкие и упругие свойства наполненных материалов можно рассматривать с позиций гидродинамической модели, предложенной Эйнштейном (1905), в которой вязкость и упругость композиционного материала зависят от объемной доли наполнителя

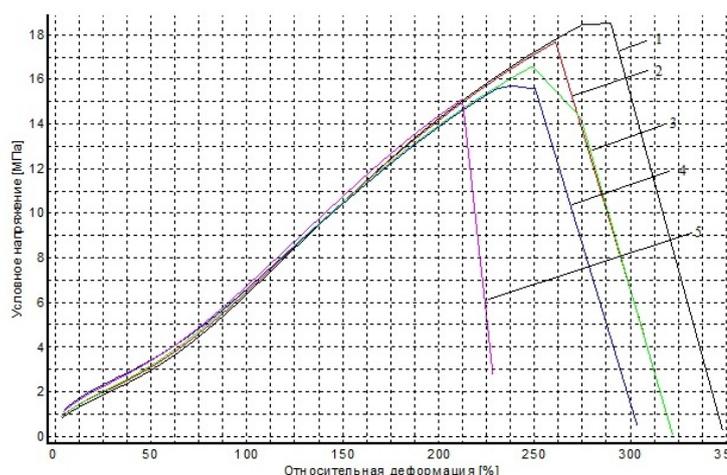


Рис.11. Кривые растяжения для резин с ЖОН 0-100 мкм. 1 – эталон; 2 – 10 м.ч. ЖОН 0-100 мкм; 3 – 20 м.ч. ЖОН 0-100 мкм; 4 – 30 м.ч. ЖОН 0-100 мкм; 5 – 30,5 м.ч. ЖОН 0-100 мкм.

2.3. Относительный гистерезис

Относительный гистерезис – важная эксплуатационная характеристика, характеризующая потери на качение, расход топлива и теплообразование. Определяли относительный гистерезис в соответствии с ГОСТ 252-75.

В Таблицы 9 приведены полученные значения относительного гистерезиса для резин с различными типами ЖОН в сравнении с эталонной.

Из Таблицы 9 видно, что значение относительного гистерезиса для эталонной резины составляет 11,2%. Введение ЖОН снижает относительный гистерезис. Исключение – резина с содержанием модифицированного ЖОН 30 масс.ч., при котором относительный гистерезис растёт. Это можно объяснить (в соответствии с представлениями об усилении, изложенными в начале статьи) за счёт увеличения переходной зоны между частицей наполнителя и матрицей каучука.

Таблица 9.

Сводная таблица результатов испытаний резин с ЖОН.

Наименование показателя	Шифр резины												
	Эталон	FeiroFlex 5 м.ч.	FeiroFlex 10 м.ч	FeiroFlex 20 м.ч	FeiroFlex 30 м.ч	FeiroFlex 40 м.ч	ЖОН (0-100) 10 м.ч.	ЖОН (0-100) 20 м.ч.	ЖОН (0-100) 30.5 м.ч.	ЖОН (0-20) 5 м.ч.	ЖОН (0-20) 10 м.ч.	ЖОН (0-20) 20 м.ч.	ЖОН (0-20) 24 м.ч.
Относительный гистерезис	11,2	9,9	9,7	8,3	12,3	10,4	9,2	9,5	9,6	9,4	8,9	9,9	10,4
Прочность при разрыве, МПа	17,7	17,8	17,3	17,5	16,4	15,7	16,5	16,6	14,9	15,3	16,3	16,2	15,8

Относительное удлинение при разрыве, %	265	262	276	278	312	337	243	245	212	208	253	241	215
Сопротивление раздиру Н/мм	54	51	45	45	57	54	49	52	43	53	56	48	39

ВЫВОДЫ

1. Показано, что модифицированные таунитовые нанотрубки и фуллеренсодержащий железооксидный наполнитель в определённых концентрациях (степень наполнения) приводят к улучшению упруго-прочностных и упруго-гистерезисных показателей.

2. При добавлении в резину для массивных шин таунитового наполнителя в количестве до 1% наблюдается по сравнению с исходной резиной увеличение прочности на ~10%, относительного удлинения на ~20%, и уменьшение относительного гистерезиса на ~11%.

3. При добавлении в резину для массивных шин ЖОН, модифицированного фуллереном, в количестве 20 м.ч., не падает прочность в пределах точности эксперимента и уменьшается теплообразование на 24%. (Добавление других наполнителей в таком количестве всегда сопровождается существенным ухудшением показателей). При добавлении этого ЖОН в количестве 5 м.ч. происходит повышение прочности и понижение теплообразования, что свидетельствует о возможности причисления данного наполнителя к числу активных.

4. Показано, что большое (до 40 м.ч.) количество железооксидного наполнителя, не приводит к критическому ухудшению исследуемых показателей свойств резин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. *Технология эластомерных материалов*. – М.: НППА «Исток», 2009. – 504 с.
2. Александров А.П., Лазуркин Ю.С. *Прочность аморфных и кристаллизующихся каучукоподобных эластомеров* // ДАН СССР. – 1944. – Т.45. – №7. – С.308-312.
3. Александров А.П. *Собрание научных трудов. В пяти томах. Т.1: Физика твёрдого тела. Физика полимеров*. – М.: Наука, 2006. – 333 с.
4. Dannenberg E.M., Brennan J.J. *Strain energy as a criterion for stress softening in carbon-black-filled vulcanizates* // Rubber Chem. Technol. – 1966.
5. *Каучук и резина. Наука и технология*. Монография под ред. Марка Дж., Эрмана Б., Эйрича Ф. (пер. с англ.). – Издательский дом «Интеллект», 2011. – 768 с.
6. Згаевский В.Э. *Механические свойства комплекса макромолекул и коллоидных частиц: монография*. – Черноголовка, 1994. – 8 с.
7. Образцов И.Ф., Яновский Ю.Г., Згаевский В.Э. *Механические свойства межфазных слоев полимерных матричных композитов при больших упругих деформациях* // Доклады академии наук. – 2003. – Т.389. – №5. – С.621-623.
8. Згаевский В.Э. *Механические свойства комплекса макромолекул и коллоидных частиц* // ДАН. – 1995. – Т.341. – №6. – С.757-760.

9. Гамлицкий Ю.А., Басс Ю.П. *К описанию явления усиления наполненных эластомеров* // Инженерно-физический журнал. – 2003. – Т.76. – №5. – С.101-105.
10. Гамлицкий Ю.А., Швачич М.В. *Прочность резины. Модель и расчёт* // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2005. – Т.47. – №4. – С.660-668.
11. Gamlitsky Yu.A. *Nanomechanics of the phenomenon of reinforcement of filled elastomers* // Nanomechanics Science and Technology. An International Journal. – 2013. – Vol.4. – Iss.3. – Pp.179-196.
12. Гамлицкий Ю.А. *Наномеханика явления усиления наполненных эластомеров* // Каучук и резина. – 2017. – №5. – С.308-317.
13. Липатов Ю.С. *Физикохимия наполненных полимеров*. – Киев: «Наукова думка», 1967. – 234 с.
14. Печковская К.А. *Сажка как усилитель каучука*. – М.: Химия, 1968. – 216 с.
15. Анфимова Э. А., Лыкин А. С. *Методы анализа структуры сеток и межфазного взаимодействия в наполненных резинах* // Каучук и резина. – 1984. – №11. – С.39-44.
16. Лыкин А.С., Анфимова Э.А., Шуманов Л.А. *Структура вулканизационных сеток и межфазное взаимодействие в наполненных резинах* / Материалы Международной конференции по каучуку и резине. Препринт А-50. – Москва, 1984.
17. Лазоренко М.В., Баглюк С.В., Рокочий Н.В., Шут Н.И. *Структурные и теплофизические характеристики межфазного слоя наполненных эластомеров* // Каучук и резина. – 1988. – №11. – С.17-20.
18. Meng-Jiao Wang. *Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates* // RubberChem. Technol., RubberReviews. – 1998. – Vol.71. – No.3. – Pp.520-589.
19. Яновский Ю.Г., Мягков Н.Н., Никитина Е.А., Карнет Ю.Н., Валиев Х.Х., Жогин В.А., Гамлицкий Ю.А. *Компьютерное моделирование и наноскопические исследования структуры и свойств шунгита* // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2006 – Т.12. – №14. – С.513-528.
20. Аскадский А.А. *Деформация полимеров*. – М.: Химия, 1973. – 448 с.
21. Эйнштейн А. *Собрание научных трудов в четырех томах. Т.3.* / Под редакцией Тамма И.Е., Смородинского Я.А., Кузнецова Б.Г. – М.: Издательство «Наука», 1966. – 86 с.

REFERENCES

1. Kornev A.E., Bukanov A.M., Sheverdyayev O.N. *Tekhnologiya ehlastomernykh materialov [Technology elastomeric materials]*. Moskva, NPPA "Istok", 2009, 504 p.
2. Aleksandrov A.P., Lazurkin Yu.S. *Prochnost' amorfnykh i kristallizuyushhikhsya kauchukopodobnykh ehlastomerov [The strength of amorphous and crystallizable rubber-like elastomers]*. DAN USSR, 1944, Vol.45, No.7, Pp.308-312.
3. Aleksandrov A.P. *Sobranie nauchnykh trudov. V pyati tomakh. T.1: Fizika tvyordogo tela. Fizika polimerov [Collection of scientific papers, in five volumes]*. Moskva, Nauka, 2006, 333 p.
4. Dannenberg E.M., Brennan J.J. *Strain energy as a criterion for stress softening in carbon-black-filled vulcanizates*. Rubber Chem. Technol., 1966.

5. *Kauchuk i rezina. Nauka i tekhnologiya [Rubber. Science and technology].* Monografiya pod red. Marka Dzh., Ehrmana B., Ehjricha F. (per. s angl.). Izdatel'skij dom "Intellekt", 2011, 768 p.
6. Zgaevsky V.E. *Mekhanicheskie svoystva kompleksa makromolekul i kolloidnykh chastits: monografiya [Mechanical properties of a complex of macromolecules and colloidal particles: monograph].* Chernogolovka, 1994, 8 p.
7. Obraztsov I.F., Yanovsky Yu.G., Zgaevsky V.E. *Mekhanicheskie svoystva mezhfaznykh sloev polimernykh matrichnykh kompozitov pri bol'shikh uprugikh deformatsiyakh [Mechanical properties of interfacial layers of polymer matrix composites with large elastic deformations].* Doklady akademii nauk, 2003, Vol.389, No.5, Pp.621-623.
8. Zgaevsky V.E. *Mekhanicheskie svoystva kompleksa makromolekul i kolloidnykh chastits [Mechanical properties of macromolecules and colloidal particles].* Doklady Akademii Nauk, 1995, Vol.341, No.6, Pp.757-760.
9. Gamlitsky Yu.A., Bass Yu.P. *K opisaniyu yavleniya usileniya napolnennykh ehlastomerov [To the description of the phenomenon of reinforcement filled with elastomers].* Inzhenerno-fizicheskij zhurnal, 2003, Vol.76, No.5, Pp.101-105.
10. Gamlitsky Yu.A., Shvachich M.V. *Prochnost' reziny. Model' i raschyot [Durability rubber. Model and calculation].* Vysokomolekulyarnye soedineniya, Seriya A., 2005, Vol.47, No.4, Pp.660-668.
11. Gamlitsky Yu.A. *Nanomechanics of the phenomenon of reinforcement of filled elastomers.* Nanomechanics Science and Technology. An International Journal, 2013, Vol.4, Iss.3, Pp.179-196.
12. Gamlitsky Yu.A. *Nanomekhanika yavleniya usileniya napolnennykh ehlastomerov [Nanomechanics of the phenomenon of amplification of filled elastomers].* Kauchuk i rezina, 2017, No.5, Pp.308-317.
13. Lipatov Yu.S. *Fizikokhimiya napolnennykh polimerov [Physicochemistry of filled polymers].* Kiev, "Naukova dumka", 1967, 234 p.
14. Pechkovskaya K.A. *Sazha kak usilitel' kauchuka [Carbon black as an amplifier rubber].* Moskva, Khimiya, 1968, 216 p.
15. Anfimova E.A., Lykin A.S. *Metody analiza struktury setok i mezhfaznogo vzaimodejstviya v napolnennykh rezinakh [Methods for analyzing the structure of grids and interphase interaction in filled rubber].* Kauchuk i rezina, 1984, No.11, Pp.39-44.
16. Lykin A.S., Anfimova E.A., Shumanov L.A. *The Structure of Vulcanization network and Interfacial Interaction in Filled Rubbers.* International Rubber Conference, Moscow, 1984, Preprint A-50.
17. Lazorenko M.V., Baglyuk S.V., Rokochiy N.V., Shut N.I. *Strukturnye i teplofizicheskie kharakteristiki mezhfaznogo sloya napolnennykh ehlastomerov [Structural and thermal characteristics of the interfacial layer of filled elastomers].* Kauchuk i rezina, 1988, No.11, Pp.17-20.
18. Meng-Jiao Wang. *Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates.* Rubber Chem. Technol., Rubber Reviews, 1998, Vol.71, No.3, Pp.520-589.
19. Yanovskiy YU.G., Myagkov N.N., Nikitina Ye.A., Karnet YU.N., Valiyev Kh.Kh., Zhogin V.A., Gamlitskiy YU.A. *Komp'yuternoe modelirovanie i nanoskopicheskie issledovaniya struktury i svoystv shungita [Computer simulation and nanoscopic studies of the structure and properties of shungite].* Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruksii, 2006, Vol.12, No.14, Pp.513-528.

20. Askadskiy A.A. *Deformatsiya polimerov. [Deformation of polymers]*. Moskva, Khimiya, 1973, 448 p
21. Eynshteyn A. *Sobranie nauchnykh trudov v chetyrekh tomakh. T.3. Pod redaktsiej Tamma I.E., Smorodinskogo Ya.A., Kuznetsova B.G. [Collection of scientific papers in four volumes. Edited by Tamma I.E., Smorodinsky Ya.A., Kuznetsova B.G.]*. Moskva, Izdatel'stvo "Nauka", 1966, Vol.3, 86 p.

Поступила в редакцию 25 февраля 2019 года.

Сведения об авторах:

Литвинова Инна Андреевна – асп., Российский технологический университет – МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия
Веселов Игорь Владимирович – проф., ген.дир. ООО Научно-производственный коммерческий центр ВЕСКОМ, г. Москва, Россия
Гамлицкий Юрий Анатольевич – к.ф.-м.н., доц., гл.н.с., ООО Научно-производственный коммерческий центр ВЕСКОМ, г. Москва, Россия; e-mail: gamlit48@mail.ru