



**ВЛИЯНИЕ ГИБРИДНОГО УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ  
НА НИЖНИЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРЕДЕЛ ЭКСПЛУАТАЦИИ РЕЗИН**

**И. А. Мансурова, И. Б. Шилов, В. С. Белозеров**

*Вятский государственный университет, E-mail: I.A.Mansurova@yandex.ru,  
Московская 36, г. Киров 610000, Россия*

Изучено влияние гибридного наполнителя, состоящего из частиц технического углерода и углеродных нанотрубок (ТУ/УНТ) на релаксационный  $\alpha$ -переход, а также температуру стеклования полимера, которая является мерой сегментальной подвижности макромолекул и, соответственно, теоретической морозостойкости эластичного материала. По данным динамического механического анализа установлено, что включение в наполнитель гибридных частиц ТУ/УНТ приводит к расширению пиков температурных зависимостей тангенса угла механических потерь  $\text{TanD}$  для всех образцов в сторону более низких температур и смещению положения максимума  $\text{TanD}$  на величину от 4 до 16 °С в сравнении с контролем. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии указывают на наличие дополнительных низкотемпературных  $\alpha$ -релаксационных переходов в модифицированных вулканизатах (–123 ÷ –118 °С). Наблюдаемое релаксационное поведение макромолекул обусловлено появлением в материале областей с менее плотной упаковкой макромолекул и, как следствие, расширением их конформационного набора при сегментальном движении в условиях низких температур. Это обеспечивает получение материала с повышенной усталостной выносливостью и морозостойкостью.

*Высокоэластичные материалы, морозостойкость, усталостная выносливость*

**EFFECT OF HYBRID CARBON FILLER ON THE LOWER  
TEMPERATURE LIMIT OF RUBBER OPERATING**

**I. A. Mansurova, I. B. Shilov, and V. S. Belozerov**

*Vyatka State University, E-mail: I.A.Mansurova@yandex.ru,  
ul. Moskovskaya 36, Kirov 610000, Russia*

The effect of a hybrid filler consisting of the particles of carbon black and carbon nanotubes (CB/CNT) on the relaxation  $\alpha$ -transition, as well as polymer glass transition temperature, which is a measure of the segmental mobility of macromolecules and, respectively, theoretical frost resistance of an elastic material was studied. According to the dynamic mechanical analysis data, the inclusion of CB/CNT hybrid particles in the filler leads to broadening of the temperature dependences peaks of the tangent of mechanical loss  $\text{TanD}$  for all samples towards lower temperatures and a shift in the position of the  $\text{TanD}$  maximum by the value from 4 to 16 °C compared to control. The data of differential scanning calorimetry indicate the presence of additional low-temperature  $\alpha$ -relaxation transitions in modified vulcanizates (–123 ... –118 °C). The observed relaxation behavior of macromolecules is caused by the appearance of macromolecules in the material of regions with less dense packing and, as a result, by the expansion of their conformational set during segmental movement at low temperatures. This provides the material with increased fatigue life and frost resistance.

*Highly elastic materials, frost resistance, fatigue endurance*

Использование гибридных наполнителей позволяет достичь улучшенного комплекса свойств у материалов (механических, трибологических и др.). Особое внимание исследователи уделяют гибридным наполнителям на основе аллотропных форм  $\text{sp}^2$ -углерода: ТУ, УНТ, графена или графитового нанонаполнителя, состоящего из нескольких слоев графена. Экспериментальные

результаты показывают, что одновременное использование комбинации ТУ и УНТ приводит к синергетическому эффекту во влиянии на прочность и усталостную выносливость вулканизатов [1 – 6].

Настоящая работа посвящена оценке влияния гибридного наполнителя на релаксационный  $\alpha$ -переход, а также температуру стеклования полимера, которая является мерой сегментальной подвижности макромолекул и, соответственно, теоретической морозостойкости эластичного материала.

Различают структурное и механическое стеклование полимеров. Структурное стеклование осуществляется в отсутствие действия механической нагрузки на образец. Температура структурного стеклования  $T_g$  может быть определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по резкому изменению теплоемкости при нагревании или охлаждении образца полимера. При этом калориметрические измерения малочувствительны к движению таких структурных единиц как звенья, боковые заместители, т. е. меньших по размеру, чем сегмент макромолекулы.

Механическое стеклование происходит при охлаждении в условиях действия на полимерный материал циклической нагрузки. Температуру механического стеклования  $T_{mg}$  можно определить с помощью динамического механического анализа (ДМА). Здесь показателем подвижности цепей каучука служит положение на температурной шкале максимума тангенса угла механических потерь (TanD). Дополнительную информацию дает форма и интенсивность пика зависимости  $\text{TanD} = f(T)$ .

Объект исследования — вулканизаты, содержащие гибридный наполнитель ТУ/УНТ. По данным производителя (OCSiAl, г. Новосибирск) УНТ представляют собой одно-, двухслойные структуры с величиной внешнего диаметра  $\sim 1.5$  нм, длиной более 5 мкм. Удельная поверхность УНТ составляет  $360 \text{ м}^2/\text{г}$ . Предварительно массив УНТ подвергали обработке  $12\text{M HNO}_3$ .

Порошкообразные мастербатчи, состоящие из ТУ N330 и УНТ готовили согласно [7]. Мастербатчи (образцы I–IV) различаются содержанием УНТ и условиями приготовления. Образцы I (0.1 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука) и II (0.5 мас. ч) приготовлены в 10-кратном избытке ТУ, образцы III (0.1 мас. ч.) и IV (0.5 мас. ч.) — в 50-кратном. Вводили мастербатчи в состав резиновых смесей совместно с основным наполнителем ТУ N330. Общее количество наполнителя во всех вулканизатах одинаковое (48.5 мас. ч.). Резиновые смеси на основе комбинации полиизопренового (40.0 мас. ч.) и полибутадиенового каучуков (60.0 мас. ч.) изготавливали на лабораторных вальцах.

Калориметрические измерения выполняли с использованием ДСК анализатора (“Shimadzu”), скорость подъема температуры  $2^\circ/\text{мин}$ . Динамический механический анализ вулканизатов проводили с помощью ДМА анализатора 242С (“Netzsch”), 10 Гц в режиме осцилляции в температурном интервале от  $-100$  до  $+60$   $^\circ\text{C}$ . По полученным данным определяли динамический модуль упругости композиций  $E'$  максимальное значение тангенса угла механических потерь  $\text{TanD}_{\text{max}}$ , положение  $\text{TanD}_{\text{max}}$  на температурной шкале. Механические свойства вулканизатов оценивали на тест-машине AG-5kNX (“Shimadzu”).

ПЭМ изображения частиц гибридного наполнителя снимали на микроскопе JEM2100 (“JEOL”, ускоряющее напряжение 200 кВ), СЭМ изображения получали, используя GSM 6510 LV (“JEOL” в режиме вторичных электронов). На рис. 1 представлены изображения мастербатча ТУ/УНТ (образец I). Видно, что первичные агрегаты ТУ ориентированы относительно пучков УНТ (данные ПЭМ), нитевидные частицы УНТ “вплетены” в структуру наполнителя (данные СЭМ).

Свойства резиновых смесей и вулканизатов, содержащих частицы гибридного наполнителя ТУ/УНТ, приведены в табл. 1. Образцами сравнения служили резиновая смесь и вулканизат, наполненный только ТУ N330. Образцы I и III отличаются повышенной усталостной выносливостью в сравнении с контролем и образцами II и IV. Образцы III и IV характеризуются повышенными значениями напряжения при удлинении 100, 300 %, ростом сопротивления раздиру.

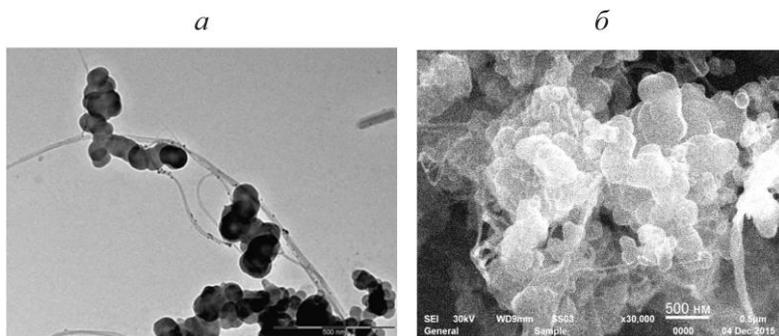


Рис. 1. ПЭМ (а) и СЭМ (б) изображения мастербатча ТУ/УНТ

ТАБЛИЦА 1. Свойства резиновых смесей и вулканизатов, содержащих гибридный наполнитель

Показатель	Контроль	Резиновые смеси / вулканизаты, содержащие мастербатчи ТУ/УНТ			
		I	II	III	IV
Свойства резиновых смесей					
Вязкость по Муни, усл. ед. (МБ 1 + 4, 100 °С)	56	51	52	51	79
Оптимальное время вулканизации TS90 (150 °С), мин	7.3	8.1	7.4	8.1	8.2
Свойства вулканизатов					
Условное напряжение при 100 %, МПа	1.8	2.0	2.5	2.0	2.9
Условное напряжение при 300 %, МПа	6.8	6.6	7.3	11.0	11.5
Условная прочность при разрыве, МПа	18.0	18.0	15.2	17.0	17.5
Удлинение при разрыве, %	530	580	510	550	430
Усталостная выносливость, количество циклов ( $\epsilon = \text{const}$ , 250 циклов/мин)	670	2120	170	1450	510
Сопротивление раздиру, кН/м	68	72	66	76	79
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2.03	1.75	1.88	1.83	2.04

На рис. 2 показаны температурные зависимости динамического модуля упругости  $E'$  и  $\text{TanD}$ . Видно, что модифицированные вулканизаты характеризуются снижением величины  $E'$  в области стеклообразного состояния. При этом положение  $\text{TanD}_{\text{max}}$  и форма зависимостей существенно изменяются. Так, положение  $\text{TanD}_{\text{max}}$  на температурной шкале смещается в сторону более низких температур на величину от 4 (образец II) до 16 (образец I) градусов Цельсия. В случае образцов I, II, III значение  $\text{TanD}_{\text{max}}$  увеличивается, при этом пик  $\text{TanD}$  расширяется на стеклообразной стороне  $\alpha$ -перехода. Для образца IV значение  $\text{TanD}_{\text{max}}$  снижается в сравнении с контрольным вулканизатом, расширяясь как на стеклообразной, так и высокоэластической стороне относительно максимума  $\alpha$ -перехода.

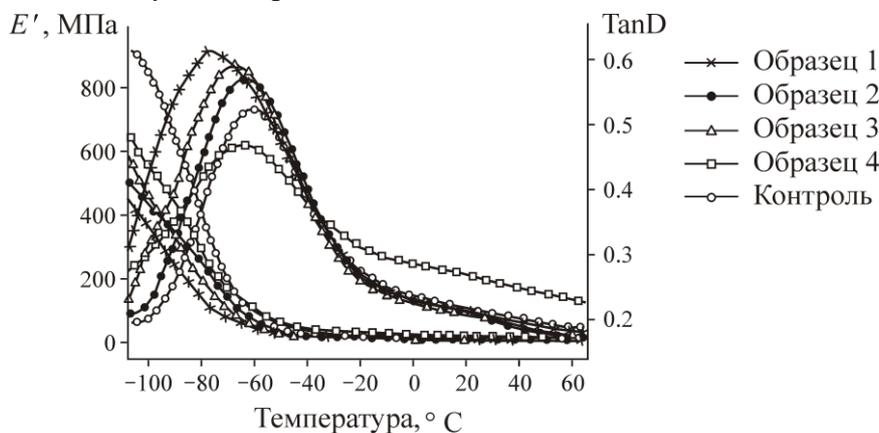


Рис. 2. Температурная зависимость динамического модуля упругости  $E'$  и тангенса механических потерь  $\text{TanD}$  исследуемых вулканизатов

В табл. 2 представлены данные ДСК для вулканизатов, содержащих гибридный наполнитель (образцы I и IV) в сравнении с ненаполненной резиновой смесью на основе комбинации каучуков СКИ и СКД и контрольным вулканизатом.

ТАБЛИЦА 2. Данные ДСК объектов исследования

Температура стеклования, °С	Ненаполненная резиновая смесь	Вулканизаты		
		контроль	образец I	образец IV
СКД	—	—	– 118	– 123
СКИ	– 109	– 104	– 108	– 101
	– 65	– 63	– 63	– 62

Из табл. 2 следует, что с введением в резиновую смесь наполнителя ТУ N330 температура структурного стеклования  $T_g$  композитов смещается в сторону более высоких температур на  $5^\circ$  для СКД-компонента и на  $2^\circ$  для СКИ-компонента. С введением гибридных частиц (образец I) температура структурного стеклования СКД-компонента соответствует величине ненаполненной резиновой смеси и, кроме того, появляется низкотемпературный пик –  $118^\circ\text{C}$ . С введением образца IV, напротив, температура структурного стеклования СКД-компонента смещается в сторону более высоких температур, но при этом также появляется низкотемпературный пик –  $123^\circ\text{C}$  (рис. 3).

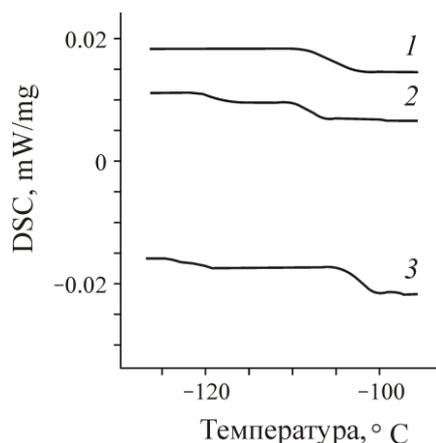


Рис. 3. ДСК кривые контрольного вулканизата (1) и вулканизатов, содержащих образцы I (2) и IV (3)

Согласно существующим представлениям о процессе стеклования полимеров подвижность макромолекул зависит от интенсивности внутри- и межмолекулярных взаимодействий, конформационных возможностей макромолекул, наличия свободного объема в полимере. Детальные исследования сегментальной подвижности макромолекул в наполненных вулканизатах методами ДМА и ДСК [8 – 10] показывают, что температура структурного стеклования практически не зависит от величины удельной поверхности и размеров частиц наполнителей.

В настоящей работе материал, содержащий образец I (0.1 мас. ч. УНТ, соотношение ТУ/УНТ в мастербатче 10 : 1), отличается ростом усталостной выносливости (табл. 1), расширением пика  $\text{TanD}$  на стеклообразной стороне экстремальной зависимости  $\text{TanD} = f(T)$ , существенным смещением  $T_{\text{mg}}$  в область более низких температур в сравнении с контрольным вулканизатом (рис. 2). Это указывает на изменение структуры материала с введением гибридных частиц. Учитывая снижение плотности вулканизата (табл. 1) можно предполагать, что в его объеме появляются области с менее плотной упаковкой макромолекул. Это значит, что макромолекулы обладают более широким набором конформационных возможностей при сегментальном движении в условиях низких температур. Это подтверждается данными ДСК метода — появлением нового релаксационного  $\alpha$ -перехода со средней температурой интервала стеклования  $-118^\circ\text{C}$ .

Характер температурной зависимости  $\text{TanD}$  материала, содержащего образец IV (0.5 мас. ч. УНТ, 50 : 1), указывает на возникновение в объеме вулканизата интенсивных взаимодействий между компонентами, на преодоление которых дополнительно расходуется механическая энергия в области развитого высокоэластического состояния, т. е. в интервале температур от  $-30$  до  $+60$  °С (рис. 2). Возможно, это связано с формированием наполнительной сети, состоящей из гибридных частиц ТУ/УНТ и частиц ТУ. Полученные данные согласуются с результатами работы [1], где по данным электронной микроскопии установлено, что в вулканизатах, наполненных двумя видами углеродных наполнителей — ТУ и УНТ формируется гибридная сеть наполнителей. Она представляет собой связанные посредством нанотрубок агрегаты ТУ, причем появление непрерывной сети наполнителей зависит от содержания в вулканизатах УНТ и ТУ.

Образование сети наполнителя происходит в процессе вулканизации, когда смесь еще сохраняет подвижность и агрегаты наполнителя флокулируют, определяя итоговую структуру материала, механические свойства и особенно диссипацию энергии при циклических деформациях. Эта структура включает области с малоподвижными макромолекулами, находящимися внутри узлов наполнителя (заштрихованная область на рис. 4), так называемый “мертвый каучук”.

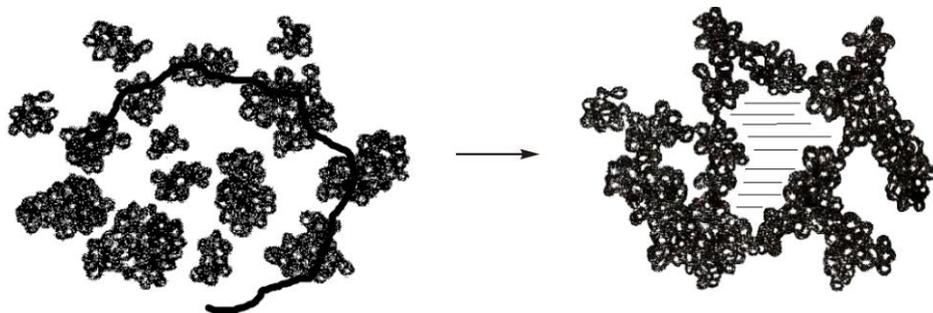


Рис. 4. Схема флокуляции агрегатов наполнителя в процессе вулканизации

Можно полагать, что с одной стороны, длинные, легко деформирующиеся УНТ, на которые “нанизаны” агрегаты ТУ облегчают образование областей с малоподвижным каучуком. Наличие таких областей ведет к росту жесткости материала и сопротивления раздиру (образец IV, табл. 1). С другой стороны, в присутствии УНТ снижается количество взаимодействий наполнитель – полимер, что увеличивает подвижность части макромолекул каучука. Именно им могут соответствовать обнаруженные низкотемпературные  $\alpha$ -переходы (данные ДСК), а также расширение пика  $\text{TanD}$  на стеклообразной стороне зависимости  $\text{TanD} = f(T)$  (данные ДМА).

Механическое поведение вулканизатов, содержащих образцы II (0.5 мас. ч, 10 : 1) и III (0.1 мас. ч, 50 : 1) в целом, соответствует поведению образцов IV и I, указывая, что количество УНТ играет преобладающую роль в образовании непрерывной наполнительной сети и, как следствие, в формировании комплекса свойств вулканизатов, чем соотношение компонентов при приготовлении мастербатчей ТУ/УНТ.

## ВЫВОДЫ

Проведено исследование влияния гибридного наполнителя ТУ/УНТ на молекулярную подвижность цепей каучука, температуру стеклования макромолекул. Гибридные частицы наполнителя (ТУ/УНТ) изменяют итоговую структуру вулканизатов, обуславливая появление областей с менее плотной упаковкой макромолекул, повышенной сегментальной подвижностью в области низких температур. Это открывает возможности для получения резин с повышенной усталостной выносливостью и морозостойкостью, необходимых для стабильной работы оборудования и транспорта в условиях экстремально низких температур.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. **Galimberti M., Coombs M., Riccio P., Riccò T., Passera S., Pandini S., Conzatti L., Ravasio A., and Tritto I.** The role of CNTs in promoting hybrid filler networking and synergism with carbon black in the mechanical behavior of filled polyisoprene, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2013, vol. 298, no. 2, pp. 241–251.
2. **Bin Dong, Chang Liu, Yonglai Lu, and Youping Wu.** Synergistic effects of carbon nanotubes and carbon black on the fracture and fatigue resistance of natural rubber composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, no. 25, DOI 10.1002 / app.42075.
3. **Bin Dong, Chang Liu, Yonglai Lu, Liqun Zhang, and Youping Wu.** Effects of Hybrid Filler Networks of Carbon Nanotubes and Carbon Black on Fracture Resistance of Styrene-Butadiene Rubber Composites. *Polymer Engineering and Science*, 2016, vol. 56, no. 12, pp. 1425–1431.
4. **Ismail H., Ramly A. F., and Othman N.** The Effect of Carbon Black/Multiwall Carbon Nanotube Hybrid Fillers on the Properties of Natural Rubber Nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2011, vol. 50, pp. 660–666.
5. **Bokobza L., Ranmani M., Belin C., Bruneel J.-L., and El Bounia N.-E.** Blends of Carbon Blacks and Multiwall Carbon Nanotubes as Reinforcing Fillers for Hydrocarbon Rubbers, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2008, vol. 46, pp. 1939–1951.
6. **Peddini S. K., Bosnyak C. P., Henderson N. M., Ellison C. J., and Paul D. R.** Nanocomposites from styrenebutadiene rubber (SBR) and multiwall carbon nanotubes (MWCNT) part 2, Mechanical properties, *Polymer*, 2015. vol. 56, pp. 443–451.
7. **Mansurova I., Burkov A., Isupova O., Zagrai I., Khlebov A., Durnev E., and Gavrilov K.** Functionalization of carbon nanotubes by carbon black or polymers to modify the dynamic mechanical properties of rubber, *Inorganic Materials: Applied Research*, 2017, no. 8, pp. 69–80.
8. **Robertson C. G., Lin C. J., Rackaitis M., and Roland C. M.** Influence of Particle Size and Polymer-Filler Coupling on Viscoelastic Glass Transition of Particle-Reinforced Polymers, *Macromolecules*, 2008, vol. 41, no. 7, pp. 2727–2731.
9. **González-Irún Rodríguez J., Carreira P., García-Diez A., Hui D., Artiaga R., and Liz-Marzán L. M.** Nanofiller effect on the glass transition of a polyurethane, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, vol. 87, no. 1, pp. 45–47.
10. **Huang M., Tunnicliffe L. B., Thomas A. G., and Busfield J.** The glass transition, segmental relaxations and viscoelastic behaviour of particulate-reinforced natural rubber, *European Polymer Journal*, 2015, vol. 67, pp. 232–241.