

УПРУГО-ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН, СОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРОМ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

И.А. Мансурова, О.Ю. Исупова, А.А. Бурков, К.Е. Гаврилов

Ирина Алексеевна Мансурова*, Ольга Юрьевна Исупова, Андрей Алексеевич Бурков
Кафедра химии и технологии переработки полимеров, Вятский государственный университет,
ул. Московская 36, Киров, Российская Федерация, 610000
E-mail: I.A.Mansurova@yandex.ru*, samaya11111@mail.ru, andrey_burkov@mail.ru

Константин Евгеньевич Гаврилов
Кафедра микробиологии, Вятский государственный университет, ул. Московская 36, Киров, Российская
Федерация, 610000
E-mail: konstantin745@yandex.ru

В работе исследовано влияние функционализированных углеродных нанотрубок (УНТ) на комплекс упруго-прочностных и упруго-гистерезисных свойств вулканизатов на основе СКИ-3, наполненных техническим углеродом. По данным просвечивающей электронной микроскопии установлено, что процесс функционализации УНТ из водного раствора поливинилпирролидона (ПВП, 0,5 г/100 мл) сопровождается формированием на поверхности частиц «защитного» слоя из макромолекул полимера. Данные ИК-Фурье спектроскопии («Инфралюм ФТ-08», техника МНПВО) указывают на возникновение межмолекулярного взаимодействия между УНТ и макромолекулами функционализатора. Вулканизаты, модифицированные добавкой УНТ-ПВП, отличаются повышенной усталостной выносливостью в условиях одноосного растяжения ($\epsilon=150\%$, 250 циклов в минуту), а в режиме сдвиговых деформаций после предварительной тренировки (100 циклов, 70 °С, 10 Гц, RPA2000 ф. «Alpha Technologies») существенным снижением гистерезисных потерь. В результате дополнительного исследования теплопроводящих свойств вулканизатов (ИТЭМ-1М ф. «Эталон»), их механических свойств в условиях ускоренного термоокислительного старения (100 °С, 24 ч), структуры вулканизатов в области микроскопического разрыва методом сканирующей электронной микроскопии (GSM 6510 LV ф. JEOL, режим SEI) выявлены предпочтительные причины роста усталостной выносливости. Так, вероятнее всего, рост усталостной выносливости вулканизатов и снижение в них гистерезисных потерь обусловлены способностью макромолекул ориентироваться вдоль тела УНТ в процессе многократной циклической деформации, а также пластифицирующим действием наночастиц, функционализированных полярным полимером по механизму действия межструктурного пластификатора.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, функционализация, гистерезисные потери, усталостная выносливость, теплопроводность

ELASTIC-HYSTERESIS PROPERTIES OF RUBBER CONTAINING CARBON NANOTUBES FUNCTIONALIZED BY POLYMER

I.A. Mansurova, O.Yu. Isupova, A.A. Burkov, K.E. Gavrilov

Irina A. Mansurova*, Olga Yu. Isupova, Andrey A. Burkov

Department of Chemistry and Technology of Polymer Processing, Vyatka State University, Moscovskaya st., 36, Kirov, 610000, Russia

E-mail: I.A.Mansurova@yandex.ru*, samaya11111@mail.ru, andrey_burkov@mail.ru,

Konstantin E. Gavrilov

Department of Microbiology, Vyatka State University, Moscovskaya st., 36, Kirov, 610000, Russia

E-mail: konstantin745@yandex.ru

The paper investigates the influence of functionalized carbon nanotubes (CNTs) on the range of elastic-strength and elastic-hysteresis properties of vulcanizates based on SKI-3. It is established that during the functionalization of CNT (0.5 g) from an aqueous solution of polyvinylpyrrolidone (0.5 g / 100 ml) macromolecules are adsorbed on the nanoparticle surface, that is reflected in the intensity of intermolecular interaction and conformation of macromolecules according to IR spectroscopy (FTIR spectrometer «Infracum FT-08», ATIR methods). According to the transmission electron microscopy (JEM 2100, «JEOL» company) the functionalization of CNTs does not change the structure of the multi-walled nanotubes, but accompanied by the formation of «protective» layer on their surface. Its thickness varies from a few nanometers to a state where the nanotube «immersed» into the polymer. According to rheometer studies on Rheo-line Moving Die vibrorheometer «Prescott» (150 °C), RPA2000 (170 °C), such kind of additive in the rubber compound based on SKI-3 (0.1 phr) has almost no effect on the kinetics of vulcanization and the degree of macromolecules crosslinking. Vulcanizates are characterized by high fatigue endurance under uniaxial tension conditions ($\varepsilon = 150\%$) without significant change in the elastic-strength properties (conventional stress at an elongation of 100 and 300%, conventional stress at break). In addition to the above the glass transition temperature, the macromolecular segmental mobility defrosts interval corresponding to standard sample according to thermal analysis (DSC analyzer «Shimadzu», temperature rise rate is 2 °C/min). At the shear deformation mode from 0.3 to 10% (RPA2000, 70 °C, 10 Hz), change in dynamic characteristics (modulus, loss modulus, mechanical loss angle tangent) is traditional and generally corresponds to the standard sample. However, the study of dynamic characteristics of the vulcanizates after pre-training (100 cycles, 70 °C, 10 Hz), that in the best way represents the behavior of rubber during the operation, showed that the introduction of a modifying additive significantly reduces hysteresis loss with increasing deformation. As a result of the additional study of the thermal conductive properties of vulcanizates (ITEM-1M f. Etalon), their mechanical properties under conditions of accelerated thermal-oxidative aging (100 °C, 24 h), the structure of vulcanizates in the region of microscopic ruptures by scanning electron microscopy (GSM 6510 LV f. JEOL, SEI mode) reasons for the growth of fatigue endurance were established. So, most likely, the growth of fatigue endurance of vulcanizates is due to the ability of macromolecules to orient themselves relative to the body of CNTs in the process of repeated cyclic deformation, as well as the plasticizing action of nanoparticles, functionalized by a polar polymer by the mechanism of an interstructural plasticizer.

Key words: multiwalled carbon nanotubes, functionalization, hysteresis loss, fatigue endurance, thermal conductivity

Для цитирования:

Мансурова И.А., Исупова О.Ю., Бурков А.А., Гаврилов К.Е. Упруго-гистерезисные свойства резин, содержащих функционализированные полимером углеродные нанотрубки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 4-5. С. 76–83

For citation:

Mansurova I.A., Isupova O.Yu., Burkov A.A., Gavrilov K.E. Elastic-hysteresis properties of rubber containing carbon nanotubes functionalized by polymer. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 4-5. P. 76–83

ВВЕДЕНИЕ

Функционализация поверхности УНТ является одним из способов снижения их высокой склонности к агломерированию и повышения сродства с компонентами гетерофазных материалов. Преимуществом нековалентной функционализации УНТ полимерами является более высокая степень содержания функциональных групп при меньшей степени дефектности наноструктур, неизбежно возникаемой в процессе ковалентной функционализации. Очевидно, что выбор среди потенциальных функционализаторов необходимо осуществлять с учетом их способности одновременно взаимодействовать как с компонентами композиционного материала, так и с внешней поверхностью УНТ.

Известно, что молекулы амидных растворителей, таких как N-винилпирролидон, N,N-диметилформамид, обладают сродством к графеновой плоскости, что проявляется в отрицательной свободной энергии смешения компонентов и растворимости УНТ в растворителе [1,2]. Однако устойчивая дисперсия реализуется только в сильноразбавленных растворах из-за повышенной склонности УНТ к агломерированию посредством сил Ван-дер-Ваальса. В свою очередь установлено, что макромолекулы водорастворимого поливинилпирролидона (ПВП) эффективно стабилизируют индивидуальные УНТ после обработки массива нанотрубок ультразвуком [3]. При этом механизм взаимодействия компонентов описывается как «обертывание» или «накручивание» полимерной цепочки на цилиндрическую поверхность нанотрубки. Предполагается, что в основе механизма «обертывания» лежат электронодонорные взаимодействия, благодаря наличию неподеленной электронной пары у атома азота амидного цикла полимера.

УНТ имеют много общего в строении с техническим углеродом (ТУ), одним из основных наполнителей резин. Частицы ТУ также построены из графеновых плоскостей, уложенных параллельно друг другу с образованием кристаллитов (рис. 1). Содержание углерода в частицах ТУ не превышает 95% [4], т.к. краевые атомы углерода в кристаллитах насыщены кислородсодержащими функциональными группами, минеральными остатками. Таким образом, ТУ и функционализированные УНТ имеют близкое химическое строение и теоретически способны к физическим взаимодействиям в эластомерной матрице. Целью настоящей работы является исследование влияния УНТ, функционализированных в водном растворе ПВП, на структуру и свойства наполненных резин на основе каучука общего назначения.

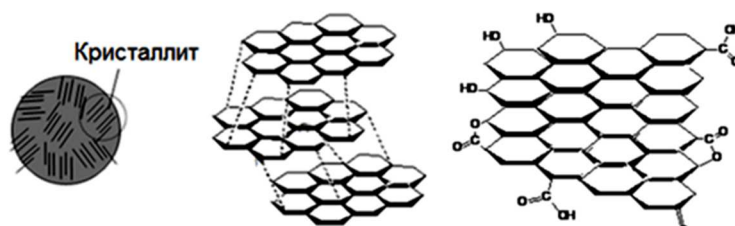


Рис. 1. Структура частицы ТУ и химия поверхности графеновых плоскостей

Fig. 1. The structure of carbon black particles and surface chemistry of graphene planes

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являются многослойные УНТ серии «Таунит-М» («НаноТехцентр, г. Тамбов»), подвергнутые производителем газофазному окислению с образованием -ОН групп на поверхности. Перед функционализацией УНТ подвергали очистке в виде последовательной кислотной обработки в мягких условиях (6М HNO₃, 48 ч, 20 °С) и термообработки в условиях, недостаточных для термодеструкции -ОН групп (380 °С, 3 ч). Функционализацию УНТ (0,5 г) осуществляли из водного раствора ПВП (0,5 г/100 мл).

ПЭМ изображения УНТ снимали на микроскопе JEM 2100, ф. JEOL (ускоряющее напряжение 200 кВ). ИК спектры ПВП, УНТ и функционализированных УНТ снимали на ИК-фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-08» (техника МНПВО).

Резиновые смеси изготавливали на лабораторных вальцах. Рецепт резиновых смесей (на 100 масс.ч. каучука): СКИ-3 – 100,0, сера – 2,5, сульфенамид Ц – 1,2, белила цинковые – 5,0, ТУ N550 – 25,0, ТУ N330 – 30,0, стеариновая кислота – 1,0, сантогард РVI – 0,3, гексол – 0,8, модификатор РУ – 1,0, канифоль – 2,0, масло ПН-6ш, асфальтно-смолистый мягчитель – 3,0, диафен – ФП – 1,0, УНТ-ПВП – 0,1.

Вязкость резиновых смесей определяли на вискозиметре фирмы «Prescott» (ГОСТ 10722-76), вулканизационные характеристики – на безроторном виброреометре фирмы «Prescott» (ГОСТ 12535-84). Упруго-прочностные свойства вулканизатов оценивали по ГОСТ 270–75. Для оценки динамических свойств вулканизатов использовали анализатор перерабатываемости резин RPA2000 («Alpha Technologies»). Программа исследований включала вулканизацию резиновых смесей (170 °С, частота колебаний 1,7 Гц, 10 мин); выдержку (10 мин) с целью восстановления материала после вулканизации и достижения терморезима 70 °С; деформирование образцов в режиме сдвиговых деформаций (от 0,3 до 10% при постоянной частоте 10 Гц и 70 °С); тренировку образцов (100 циклов, 70 °С, 10 Гц, деформация 9%); снятие динамических характеристик тренированных вулканизатов (70 °С, 10 Гц, при деформации 3 и 9%).

Термоанализ вулканизатов проводили на DSC анализаторе ф. Shimadzu (скорость подъема температуры 2 °С/мин). Коэффициент теплопроводности вулканизатов измеряли на приборе ИТЭМ-1М ф. «Эталон» с соответствующей калибровкой. Образцы выполняли в виде таблеток диаметром $d = (14 \pm 0,05)$ мм и высотой $h = (2 \pm 0,5)$ мм. Надмолекулярную структуру вулканизатов исследовали методом СЭМ, используя GSM 6510 LV ф. JEOL (режим SEI).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным ПЭМ (в пределах полученных изображений) величина внешнего диаметра функционализированных нанотрубок составляет от 8 до 25 нм, средняя величина аспектного соотношения УНТ (отношение длины нанотрубки к внешнему диаметру) составляет порядка 50 (рис. 2). В процессе функционализации многослойная структура исходных УНТ сохраняется, внешняя поверхность УНТ оказывается покрытой слоем, который при непродолжительном воздействии на него электронного луча очень легко деформируется, горит и испаряется. Очевидно, что основу поверхностного слоя составляет функционализатор, его толщина варьируется от нескольких единиц нанометров до состояния, когда нанотрубка «погружена» в массу полимера (рис. 2).

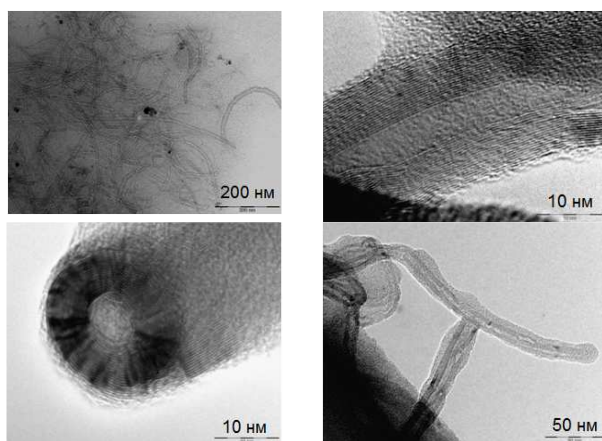


Рис. 2. ПЭМ-изображение УНТ «Таунит-М», функционализированных из водного раствора ПВП
Fig. 2. TEM image of "Taunit-M" CNTs functionalized in aqueous solution of PVP

Как известно, показателем возникновения физических взаимодействий между адсорбатом и адсорбентом, а также конформационных изменений в макромолекулах в процессе адсорбции является смещение характеристических полос поглощения на ИК спектрах [5,6]. На спектре исходного ПВП присутствуют интенсивные полосы поглоще-

ния с максимумами 1649, 1272 и ~ 2923 cm^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям $\nu_{\text{C=O}}$ (амид I), $\nu_{\text{C-N}}$, $\nu_{\text{C-H}}$ в СН и CH_2 группах соответственно. На ИК спектре УНТ-ПВП имеются хорошо выраженные пики с максимумами 1657 и 1288 cm^{-1} и широкая полоса поглощения в области ~ 2900 cm^{-1} . При этом максимум 1657 cm^{-1} , который обусловлен валентными колебаниями C=O амидной группы на поверхности УНТ смещен в сторону больших волновых чисел (на 8 cm^{-1}) по сравнению с исходным полимером. Максимум, соответствующий валентным колебаниям связи C-N в пирролидоновом цикле, также смещен в сторону больших волновых чисел (на 16 cm^{-1}). Это может быть обусловлено снижением уровня внутри- и межмолекулярных взаимодействий функциональных групп амидных циклов в макромолекулах полимера, а также изменением конформации макромолекул в результате адсорбции на поверхности УНТ.

Продукт функционализации исследовали в резиновой смеси на основе СКИ-3, наполненной тухуглеродом. В качестве сравнения дополнительно использовали резиновую смесь и вулканизаты, содержащие ПВП в количестве, соответствующем его содержанию в функционализирующем растворе (таблица). Из таблицы видно, что модифицированные резиновые смеси характеризуются ростом вязкости на 62% в случае ПВП и на 21% в случае УНТ-ПВП, что согласуется с полученными реометрическими данными. Показатель минимального значения крутящего момента M_L отражает уровень физических взаимодействий каучук-наполнитель и наполнитель-наполнитель в резиновых смесях до начала момента вулканизации. Очевидно, что введение компонента, содержащего группы, способные к донорно-акцепторному взаимодействию, приводит к росту уровня взаимодействий в структуре вулканизата. В присутствии добавок длительность индукционного периода процесса вулканизации (150 °С) практически не изменяется, в то время как скорость вулканизации в присутствии УНТ-ПВП несколько возрастает. Судя по разности максимального и минимального крутящих моментов ΔM , плотность сшивания макромолекул в присутствии как ПВП, так и УНТ-ПВП мало отличается от контрольного образца.

Вулканизат, содержащий УНТ-ПВП, отличается ростом относительного удлинения при разрыве, остаточного удлинения в условиях одноосного растяжения, существенным ростом усталостной выносливости в условиях синусоидально приложенной нагрузки (таблица). При этом его упруго-прочностные свойства, температура стеклования, интервал размораживания сегментальной

подвижности макромолекул существенным образом не отличаются от контроля.

Таблица

Свойства резиновых смесей и вулканизатов
Table. Properties of rubber mixtures and vulcanizates

Показатель	Контроль	ПВП	УНТ-ПВП
Свойства резиновых смесей			
Вязкость по Муни ус. ед. (МБ 1+4, 100 °С)	29	47	35
Минимальное значение крутящего момента S' (M_L)*, dNm	1,03 0,66	1,77 1,14	1,23 0,91
Максимальное значение крутящего момента, S' (M_H), dNm	17,74 15,47	18,39 15,04	18,35 16,16
Время начала вулканизации, мин	6,45 1,31	6,21 1,16	6,25 1,25
Оптимум вулканизации, мин	28,03 4,74	26,15 4,77	25,57 4,68
Скорость вулканизации, мин ⁻¹ (150 °С)	4,63	5,01	5,17
Разность максимального и минимального крутящих моментов (ΔM), dNm	16,71 14,81	16,62 13,90	17,12 15,25
Свойства вулканизатов**			
Условное напряжение при удлинении 100%, МПа	3,7	3,8	4,0
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	10,6	11,0	9,4
Условная прочность при растяжении, МПа	15,9	17,8	15,6
Относительное удлинение, %	460	430	520
Остаточное удлинение, %	2,0	3,2	18,4
Коэффициент старения по относительному удлинению по разрывной прочности	0,4 0,3	- -	0,4 0,4
Усталостная выносливость, количество циклов ($\epsilon = 150\%$, 250 циклов/мин)	453	1833	10056
Температура стеклования вулканизата, °С	-63,50 4,28	-64,59 4,69	-64,13 4,59
Интервал размораживания сегментальной подвижности, °С			
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,0752 $\pm 0,008$	0,0896 $\pm 0,006$	0,0928 $\pm 0,008$

Примечание: * виброреометр «Prescott» (числитель, 150 °С); виброреометр RPA2000 (знаменатель, 170 °С); ** результат измерений представляет собой среднее арифметическое из серии образцов, погрешность измерений механических свойств вулканизатов составляет 10 %

Note: * vibroreometr «Prescott» (numerator 150 °С); vibroreometr RPA2000 (denominator 170 °С); ** the result of measurements is the arithmetic mean of a series of samples, the error in measuring the mechanical properties of vulcanizates is 10 %

Для получения дополнительной информации о поведении вулканизатов под действием циклической нагрузки резиновые смеси были исследованы на вибрационном реометре RPA2000, который позволяет с использованием одного образца получать информацию о свойствах резиновой смеси в процессе вулканизации и динамических характеристиках вулканизата в широком интервале деформаций (частот, температур).

Из таблицы видно, что кинетика вулканизации модифицированных резиновых смесей (время начала вулканизации, оптимум вулканизации) при температуре 170 °С практически не отличается от контроля.

На рис. 3 приведены зависимости изменения составляющих комплексного динамического модуля вулканизатов (модуль упругости G' и модуль потерь G''), тангенса угла механических потерь ($\tan D$) в зависимости от амплитуды сдвиговых деформаций.

Видно, что с увеличением амплитуды деформации G' резко снижается, в то время как G'' и соответственно $\tan D$ изменяются по кривой с максимумом. Традиционно падение модуля упругости G' связывают с последовательным разрушением структуры наполнителя, т.е. нарушением взаимодействий наполнитель-наполнитель, освобождением окклюдированного каучука, в результате чего снижается динамическая жесткость материала (т.н. эффект Пейна) [4]. Сравнительный анализ показывает, что вулканизат, содержащий добавку УНТ-ПВП характеризуется более высокими значениями модуля упругости в области малых деформаций, что свидетельствует о более высокой степени взаимодействий наполнитель-наполнитель. Значения тангенса угла механических потерь в процессе деформации сдвига в вулканизатах близки к значениям контрольного образца и образца, содержащего добавку ПВП. Однако, после специальной тренировки образцов вулканизатов (100 циклов, 70 °С, 10 Гц), которая позволяет получить более точную информацию о поведении резины в условиях эксплуатации, характер изменения тангенса угла механических потерь с ростом деформации иной (рис. 4).

Видно, что зависимость $\tan D$ от угла сдвига для вулканизата, модифицированного добавкой УНТ-ПВП, отличается наклоном, свидетельствующем о более значительном снижении уровня гистерезисных потерь с ростом деформации и, как следствие, теплообразования в объеме резины по сравнению с контрольным вулканизатом.

В соответствии с традиционными представлениями о структуре и свойствах полимерных материалов [7,8], может быть несколько причин, обуславливающих рост усталостной выносливости вулканизатов, модифицированных добавкой УНТ-ПВП, снижения в них гистерезисных потерь. В частности, теплопроводящие и антиоксидантные свойства УНТ, замедление скорости разрастания трещин, облегчение процессов ориентации макромолекул каучука в процессе многократной циклической деформации, пластифицирующее действие нанотрубок, поверхность которых покрыта макромолекулами ПВП.

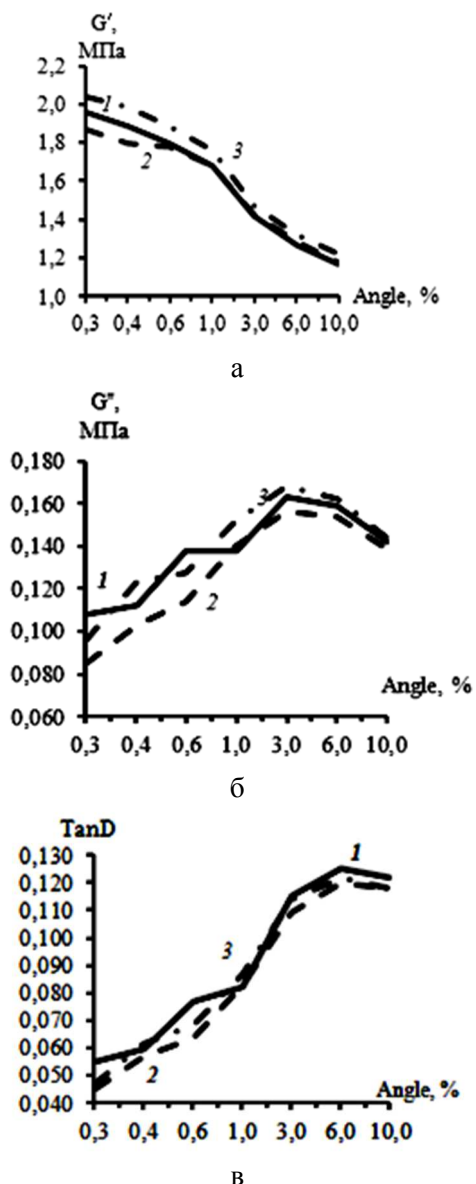


Рис. 3. Зависимости G' , G'' и $\tan D$ от амплитуды сдвиговой деформации: 1 – контрольный образец; 2, 3 – вулканизаты, модифицированные добавками ПВП и УНТ-ПВП соответственно
 Fig. 3. Dependencies G' , G'' and $\tan D$ on shear strain amplitude: 1 - control sample; 2, 3 - vulcanizates modified with additives of PVP and CNT-PVP, respectively

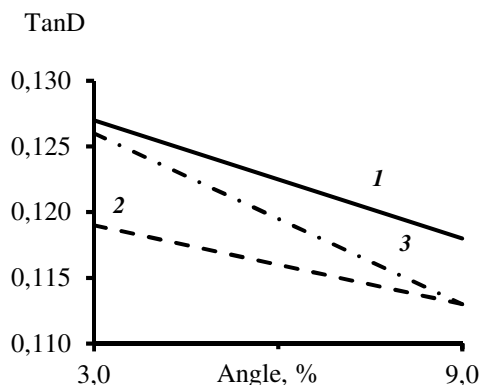


Рис. 4. Зависимость $\tan D$ от амплитуды сдвиговой деформации: 1 – контрольный образец; 2, 3 – вулканизаты, модифицированные добавками ПВП и УНТ-ПВП соответственно
 Fig. 4. Dependence $\tan D$ on shear strain amplitude: 1 - control sample; 2, 3 - vulcanizates modified with additives of PVP and CNT-PVP, respectively

Как известно, в резинах в процессе многократных циклических деформаций происходит повышение температуры в силу неравновесного характера деформирования, перехода части механической энергии в тепло. Разогрев вулканизата приводит к интенсификации деструктивных процессов, прежде всего, окисления под действием кислорода воздуха и сопутствующих физических факторов (свет, радиация), выходу изделий из строя. Особенно это значимо при использовании ненасыщенных каучуков общего назначения, широко применяемых для изготовления шин и разнообразных РТИ. Скорость повышения и установившаяся температура, а также ее распределение в объеме изделия зависят от теплофизических свойств резины. В свою очередь известно, что индивидуальные УНТ, введенные в состав полимерной матрицы в количествах 0,1-0,5%, обладая высокой теплопроводностью, способны изменять теплофизические свойства композитов на основе реакто- и термопластов [9-11]. При этом наиболее высоким потенциалом с этой точки зрения обладают многослойные УНТ, поскольку перенос тепла в этом случае осуществляется преимущественно по внутренним стенкам наночастиц. Измерение коэффициента теплопроводности исследуемых вулканизатов показало, что модификация резиновой смеси многослойными УНТ не приводит к существенному росту теплопроводящих свойств резины, т.к. коэффициент теплопроводности вулканизатов в присутствии УНТ увеличивается всего на 20% в сравнении с контролем (таблица).

Вопрос об антиоксидантных свойствах УНТ в связи с их возможным использованием в технологиях создания лекарственных препаратов адресной доставки, по-прежнему дискутируется.

Результаты исследований противоречивы: от проявления нанотрубками ярких антиоксидантных свойств до, напротив, прооксидантной активности УНТ [12]. Как показывают эксперименты [13,14], нанотрубки серий «Таунит», «Таунит-М», углеродные нановолокна не проявляют ярко выраженной антиоксидантной активности в резинах на основе каучуков общего и специального назначения. И в настоящих экспериментах установлено, что коэффициенты старения модифицированных вулканизатов находятся на уровне контрольного образца (таблица).

Исследование структуры вулканизата, модифицированного добавкой УНТ-ПВП в области микроскопического разрыва методом СЭМ, не выявило влияния УНТ на процесс развития трещин, подобного тому, что описано в работах [15,16], когда нанотрубки связывают «берега» разрастающихся трещин, дополнительно упрочняя композит. Возможно, использование метода СЭМ в нашем случае не обеспечивало высокой разрешающей способности и не позволило зафиксировать изменение структуры вулканизата в области разрыва в виде тяжей, отдельных нитевидных наноструктур или их пучков. Вероятно, наиболее подходящим с этой целью методом исследования вулканизатов является атомно-силовая микроскопия в соответствии с техникой, предложенной в работе [17].

Таким образом, предпочтительными причинами роста усталостной выносливости вулканизатов, модифицированных добавкой УНТ-ПВП, представляются способность макромолекул ориентироваться вдоль тела УНТ в процессе многократной циклической деформации, а также пластифицирующее действие частиц по механизму действия межструктурного пластификатора, учитывая полярный характер функционализатора, располагающегося на поверхности УНТ.

Действительно, ранее [18], при исследовании структуры подвергнутого растяжению вулка-

низата на основе СКИ-3 (атомно-силовая микроскопия, Nano-DST, кратность растяжения равна трем) выявлены нитевидные образования с сечением порядка 10-20 нм, однородно распределенные в объеме каучука (рис. 5). Подобные образования не обнаруживались на сканах трехкратно растянутого контрольного образца, а также на сканах не деформированных контрольного или модифицированного углеродными нановолокнами образцов. Наблюдаемые структурные образования были идентифицированы нами как углеродные нановолокна, которые в недеформированном состоянии находятся в клубкообразной форме и неотличимы от структур ТУ. В процессе растяжения нановолокна раскручиваются в направлении растяжения, облегчая при этом процессы ориентации макромолекул каучука. На роль УНТ в усилении бутадиенстирольного каучука (1 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука) посредством ориентационных эффектов указано в работе [19] по данным атомно-силовой микроскопии, ИК и Рамановской спектроскопии.

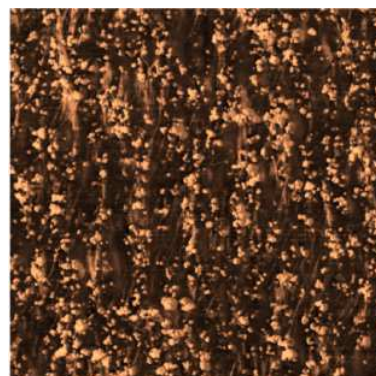


Рис. 5. Надмолекулярная структура вулканизата на основе СКИ-3 и ТУ N220, модифицированного углеродными нановолокнами (5 масс.ч.) и подвергнутого трехкратному растяжению (темное – каучук, светлое – наполнитель) [18]

Fig. 5. The supramolecular structure of vulcanizate based on SKI-3 and CB N220 modified with carbon nanofibres (5 phr) and subjected to three-fold stretching (dark - rubber, light - filler) [18]

ЛИТЕРАТУРА

1. **Huang Y.Y., Terentjev E.M.** Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties. *Polymers*. 2012. V. 4. P. 275-295. DOI:10.3390/polym4010275.
2. **O'Connel M.J., Boul P.J., Ericson L.M., Huffman C.B., Wang Y., Haroz E., Kuper C., Tour J.M., Ausman K.D.** Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 342. I. 3-4. P. 265-271.
3. **Hasan T., Scardaci V., Tan P.H., Rozhin A.G., Milne W.I., Ferrari A.C.** Stabilization and "Debundling" of Single-Wall Carbon Nanotube Dispersions in N-Methyl-2-pyrrolidone

REFERENCES

1. **Huang Y.Y., Terentjev E.M.** Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties. *Polymers*. 2012. V. 4. P. 275-295. DOI:10.3390/polym4010275.
2. **O'Connel M.J., Boul P.J., Ericson L.M., Huffman C.B., Wang Y., Haroz E., Kuper C., Tour J.M., Ausman K.D.** Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 342. I. 3-4. P. 265-271.
3. **Hasan T., Scardaci V., Tan P.H., Rozhin A.G., Milne W.I., Ferrari A.C.** Stabilization and "Debundling" of Single-Wall Carbon Nanotube Dispersions in N-Methyl-2-pyrrolidone

- (NMP) by Polyvinylpyrrolidone (PVP). *Phys. Chem.* 2007. V. 111. P. 12594-12602.
4. Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А. Производство и использование техуглерода для резин. Ярославль: Александр Рутман. 2002. 512 с.
 5. Дашевский А.Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия. 1982. 272 с.
 6. Довбешко Г.И., Фесенко О.М., Образцова Е.Д., Аллаhverдиев К.Р., Кайя А.Э. Конформационный анализ нуклеиновых кислот и белков при их адсорбции на углеродные одностенные нанотрубки. *Журн. структ. химии.* 2009. Т. 50. № 5. С. 991 – 998.
 7. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Лабиринт. 1994. 367 с.
 8. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. М.: Химия. 1978. 528 с.
 9. Гаркуша О.М., Махно С.Н., Приходько Г.П., Семенов Ю.И. Кинетические свойства композитов политетрафторэтилен – углеродные нанотрубки. *Химия, физика и технология поверхности.* 2008. Вып. 14. С. 140-146.
 10. Гришин А.В., Медведева О.А., Селянина Е.С., Трофимов Д.В. Теплопроводность наномодифицированных полиолефинов. *Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития.* 2015. Вып. VII. С. 56-59.
 11. Bui K., Grady B.P., Papavassiliou D.V. Modeling the Thermal Conductivity of Nanocomposites Using Monte-Carlo Methods and Realistic Nanotube Configurations. *Chem. Phys. Lett.* 2011. V. 508. P. 248.
 12. Galano A. Carbon nanotubes: promising agents against free radicals. *Nanoscale.* 2010. V. 2. N 3. P. 373–380.
 13. Мансурова И.А., Фомин С.В., Ваганов В.Е., Ермолин В.В. О применении углеродных наноструктур для модификации эластомерных композиций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 92 – 94.
 14. Мансурова И.А., Копалина О.Ю., Фомин С.В., Хлебов Г.А., Ваганов В.Е., Дьячкова-Машкова Т.П. Влияние строения и химии поверхности углеродных наноструктур на свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 5. С. 77–81.
 15. Головин Ю.Н., Фарбер Б.Я., Коренков В.В., Тюрин А.И., Шуклинов И.А., Столяров Р.А., Жигачев А.О., Шуварин И.А., Пирожкова Т.С. Механические свойства модифицированных нанотрубками нанокерамик из бадделейта. *Вестн. Тамбов. ун-та. Сер.: Естеств. и технич. науки.* 2012. Т. 17. Вып. 5. С. 1380 – 1383.
 16. Александрова В.М. Наноккомпозиты на основе углеродных нанотрубок. Современная техника и технологии. 14 Междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Т.2. Томск: ТПУ. 2008. С. 299 – 300.
 17. Морозов И.А. Исследование микроструктуры области разрыва наполненного техническим углеродом полиизопрена. Проблемы шин и резинокордных композитов. 22 симпозиум. Т. 2. М.: НТЦ НИИШП. 2011. С. 48 – 53.
 18. Мансурова И.А., Морозов И.А. О структуре эластомерных композиций, модифицированных углеродными нановолокнами. Общество, наука, инновации (НТК-2011): ежегод. открыт. всерос. науч.-технич. конф. Киров: ВятГУ. 2011. № 22953.
 19. Bokobza L. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review. *Polymer.* 2007. V. 48. Issue 17. P. 4907–4920. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.06.046.
 4. Orlov V.Yu., Komarov A.M., Lyapina L.A. Production and usage of carbon black for rubber. Yaroslavl: Aleksandr Rutman. 2002. 512 p. (in Russian).
 5. Dashevskiy A.G. Conformational analysis of organic molecules. M.: Khimiya. 1982. 272 p. (in Russian).
 6. Dovbeshko G.I., Fesenko O.M., Obratsova E.D., Allakhverdiev K.R., Kaya A.E. Conformational analysis of nucleic acids and proteins at their adsorption on carbon single-wall nanotubes. *Zhurn. Strukt. Khimii.* 2009. V. 50. N 5. P. 991–998 (in Russian).
 7. Gul' V.E., Kuleznev V.N. Structure and mechanical properties of polymers. M.: Labirint. 1994. 367 p. (in Russian).
 8. Koshelev F.F., Kornev A.E., Bukanov A.M. General technology of rubber. M.: Khimiya. 1978. 528 p. (in Russian).
 9. Garkusha O.M., Makhno S.N., Prikhotko G.P., Sementsov Yu.I. Kinetic properties of PTFE - carbon nanotubes composites. *Khimiya, fizika i tekhnologiya poverkhnosti.* 2008. N 14. P. 140-146 (in Russian).
 10. Grishin A.V., Medvedeva O.A., Selyanina E.S., Trofimov D.V. The thermal conductivity of nano-modified polyolefins. *Problemy tekhnogennoy bezopasnosti i ustoychivogo razvitiya.* 2015. N VII. P. 56-59 (in Russian).
 11. Bui K., Grady B.P., Papavassiliou D.V. Modeling the Thermal Conductivity of Nanocomposites Using Monte-Carlo Methods and Realistic Nanotube Configurations. *Chem. Phys. Lett.* 2011. V. 508. P. 248.
 12. Galano A. Carbon nanotubes: promising agents against free radicals. *Nanoscale.* 2010. V. 2. N 3. P. 373–380.
 13. Mansurova I.A., Fomin S.V., Vaganov V.E., Ermolin V.V. On the application of carbon nanostructures for the modification of elastomeric compositions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 7. P. 92 – 94 (in Russian).
 14. Mansurova I.A., Kopalina O.Yu., Fomin S.V., Khlebov G.A., Vaganov V.E., Dyachkova-Mashkova T.P. Influence of structure and chemistry of surface of carbon nanostructures on properties of elastomeric compositions on base of butadiene-nitrile rubber. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 5. P. 77–81 (in Russian).
 15. Golovin Yu.N., Farber B.Ya., Korenkov V.V., Tyurin A.I., Shuklinov I.A., Stolyarov R.A., Zhigachev A.O., Shuvarin I.A., Pirozhkova T.S. Mechanical properties of baddeleyite nanoceramics modified by carbon nanotubes. *Vestn. Tambov. Un-ta. Ser.: Estestv. i tekhnich. nauki.* 2012. V. 17. I. 5. P. 1380 – 1383 (in Russian).
 16. Aleksandrova V.M. Nanocomposites based on carbon nanotubes. Modern technology and technology. 14 Intern. Scientific-practical. Conf. Students, graduate students and young scientists V.2. Tomsk: TPU. 2008. P. 299 – 300 (in Russian).
 17. Morozov I.A. Investigation of the microstructure of the region of rupture of polyisoprene filled with carbon black. Problems of tires and rubber-cord composites. 22 Symposium. V. 2. M.: NTTs NIIShP. 2011. P. 48 – 53 (in Russian).
 18. Mansurova I.A., Morozov I.A. On the structure of elastomeric compositions modified with carbon nanofibers. Society, Science, Innovation (SSI-2011): annually. opened. all-Russia. scientific-technical. conf. Kirov: VyatGU. 2011. N 22953 (in Russian).
 19. Bokobza L. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review. *Polymer.* 2007. V. 48. Issue 17. P. 4907–4920. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.06.046.

Поступила в редакцию (Received) 21.11.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 12.03.2018