

УДК 541(127+64):547.313

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА СШИВАНИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА И ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

© 2021 г. М. В. Миронова^{а,*}, Г. А. Шандрюк^а, А. А. Шабеко^а,
И. Б. Мешков^б, В. Г. Куличихин^а, А. М. Музафаров^б

^а Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

^б Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117999 Москва, ул. Профсоюзная, 70, Россия

*e-mail: mvmironova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.01.2021 г.

После доработки 01.02.2021 г.

Принята к публикации 09.02.2021 г.

Изучена кинетика формирования трехмерной структуры в композициях на основе бутилкаучука и кремнийсодержащих сверхсшитых полиметилсилсесквиоксанов и MQ-сополимеров в сравнении с композициями, содержащими традиционные дисперсные фазы – технический углерод и кремнезём. Особенности химического строения синтезированных кремнийорганических полимеров позволяют рассматривать морфологию их элементарных частиц как ядро–оболочка. Роль неорганического “ядра” играют кремнеземные структуры, в то время как метильные оболочки должны обеспечивать совмещение с карбоцепной матрицей каучука. В качестве сшивающего агента по двойным связям изопреновой части каучука использовали хиноловый эфир. Процесс сшивания проводили в режиме непрерывного нагревания композиций с регистрацией тепловых эффектов методом дифференциальной сканирующей калориметрии и динамических модулей методом осцилляционной реометрии. С помощью различных моделей рассчитаны значения кажущейся энергии активации процесса химической сшивки в неизотермических условиях. Показано, что кажущаяся энергия активации сшивки снижается для наполненных систем. Это отражает частичную потерю макромолекулами каучука участия в химическом сшивании в результате адсорбции и потери релаксационной подвижности. По разнице величин энергии активации для исходного каучука и наполненных композиций оценили адсорбционную активность наполнителей, которая оказалась минимальной для полиметилсилсесквиоксанов.

DOI: 10.31857/S2308113921030116

ВВЕДЕНИЕ

Резиновая промышленность начала свое активное развитие еще в начале XX века, когда на смену натуральному каучуку пришли каучуки синтетические. Традиционно резиновые смеси состоят из каучука и активных наполнителей, таких как технический углерод, диоксид кремния и т.д. [1]. Введение наполнителей в эластомеры приводит к улучшению их механических характеристик, а также свойств резин на их основе. Традиционный и наиболее популярный наполнитель – технический углерод (ТУ). Однако современной тенденцией развития шинной промышленности является частичная или полная замена ТУ на диоксид кремния, знаменующая переход к более экологичным “зеленым” шинам, вследствие снижения вредных выбросов при производстве ТУ и устранения черных тормозных следов на дорогах. Таким образом, наряду с техническим углеродом

диоксид кремния используется в технологии производства многих резиновых изделий в качестве высокоактивной усиливающей добавки [2, 3].

Тем не менее, кремнезем не является 100%-ной альтернативой ТУ и по некоторым эксплуатационным характеристикам уступает ему, поэтому поиск кремнийсодержащих наполнителей продолжается. Один из перспективных путей развития химии кремнекислотных наполнителей состоит в модификации поверхности соединениями с активными функциональными группами [4–7]. Не меньший интерес представляет и другое направление – синтез новых кремнийорганических соединений, которые потенциально могут быть использованы в качестве усиливающих добавок. В качестве таких наполнителей каучуков можно рассматривать MQ-сополимеры, силиказоли и другие кремнийорганические продукты [8–13]. Для них был введен термин “наногели” – сшитые

полимерные системы, имеющие наноразмеры [14]. При сохранении усиливающего кремнеземного “ядра” такие соединения демонстрируют достаточно высокую совместимость с карбоцепными и силиконовыми каучуками за счет варьирования состава периферийных групп (“оболочки”) [15, 16].

Конечные свойства материалов на основе наполненных каучуков проявляются на стадии образования сшитых структур, т.е. их превращения в резины за счет вулканизации или отверждения. При этом большое значение имеет эволюция реологических характеристик в процессе формирования композита, поскольку именно вязкоупругие характеристики непосредственно связаны с плотностью поперечных связей в образующейся сетке [17–20]. По изменению механических характеристик наполненной системы в процессе отверждения можно косвенно судить о кинетике химических превращений и таким образом оценить влияние активного наполнителя на химизм процесса сшивки. Более строго, следует дополнить кинетику изменения реологических характеристик данными термодинамического метода, в качестве которого использовали дифференциальную сканирующую калориметрию.

Именно поэтому в настоящей работе особенности процесса сшивки наполненного бутилкаучука оценивали не только реологическим, но и калориметрическим методом. В качестве активного наполнителя были рассмотрены как новые кремнийорганические соединения MQ-сополи-

меры и полиметилсилсесквиоксан, так и традиционные диоксид кремния и технический углерод.

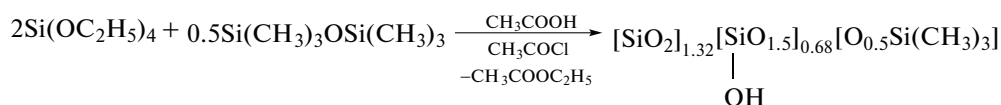
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

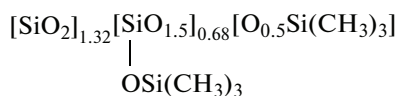
Полимерной матрицей в работе служил бутилкаучук марки Kalene 1300 (“Royal Elastomers”, Индия) с содержанием ненасыщенных изопреновых звеньев 3.5%. Данный сополимер характеризуется небольшими значениями молекулярной массы (4.2×10^4) и сдвиговой вязкости (1300 Па с при $T = 60^\circ\text{C}$). Указанные характеристики полимера позволили создавать модельные композиции с высоким содержанием наполнителя и проводить реологические исследования в удобном температурном диапазоне.

Кремнийорганические соединения MQ-сополимеры и сверхразветвленный полиметилсилсесквиоксан были выбраны в качестве “активных” наполнителей. MQ-сополимеры – гибридные наноразмерные органо-неорганические материалы, состоящие из неорганической ($\text{SiO}_{4/2}$) и органической ($\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$) компонент. В работе исследовали MQ-сополимеры с соотношением звеньев M и Q, равным 1 : 2.

Синтез MQ-сополимеров осуществляли по методу гетерофункциональной поликонденсации в активной среде тетраэтоксисилана и гексаметилдисилоксана в присутствии хлористого ацетила [11]:



Гидроксильные группы сополимера были блокированы триметилхлорсиланом с формированием следующей повторяющейся единицы:



Полиметилсилсесквиоксан общей формулы $[\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}]_\infty$, получали смешением 178.3 г (1 моль) метилтриэтоксисилана и 142 г 96%-ного этанола. К смеси добавляли раствор 9.1 г (0.23 моля) гидроксида натрия в 284 г воды. Полученный раствор перемешивали в течение 30 минут на магнитной мешалке и выдерживали в течение 15 часов при комнатной температуре. Образовавшийся созревший гель отмывали на фильтре до нейтральной реакции промытых вод (по фенолфталеину). В результате получили 700 г геля с сухим остатком 6%. Далее гель разбавляли ацетоном до 2%-ного раствора и сушили в распылительной су-

шилке. Полученный продукт представляет собой мелкодисперсный порошок белого цвета с удельной поверхностью 520 м²/г [21]. Полимер не растворяется в известных органических растворителях и термостабилен до температуры 300°C. Указанные свойства полимера объясняются плотной сетчатой структурой, аналогичной широко известному метилкремнегелю.

Выбранные наполнители являются гидрофобными, и, следовательно, должны хорошо совмещаться с карбоцепной полимерной матрицей.

Для проведения сравнительного анализа реологического поведения наполненных систем использовали известные промышленные наполнители – пирогенную двуокись кремния (белая сажа) марки HDK H2000 (“Wacker Chemi AG”, США) и технический углерод (Lamp Black 101, “Orion Engineered Carbons”, Германия). Данные наполнители также гидрофобные.

В качестве вулканизирующего агента Kalene1300 выбрали хиноловый эфир ЭХ-1 – 0,0-*бис*-(1,3,5-три-*трет*-бутил-4-оксо-2,5)циклогексадиенил-*n*-бензохинондиоксима (Общество с ограниченной ответственностью “Ангара-Реактив”, Россия) [22]. Производные *n*-хинондиоксима способны совмещаться с полимером и являются эффективными низкотемпературными сшивающими агентами композиций на основе непереломных каучуков [23, 24]. Порошок ЭХ-1 вводили в композицию в количестве 5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Методы исследования

В работе исследовали композиции с содержанием наполнителя 20 мас. %. Такое значение выбрано на основе результатов предыдущего исследования [25], в котором было показано, что характер изменения реологических параметров для высоконаполненных систем с различным содержанием наполнителя идентичен. Концентрация наполнителя 20 мас. % приводит к заметному улучшению механических свойств композиций по сравнению с ненаполненным полимером. При этом реологические параметры композиций позволяют вести эксперимент с помощью ротационного реометра, не применяя узкоспециализированное оборудование для резиновой промышленности.

Для приготовления композита использовали два метода смешения: в растворе и в расплаве. MQ-сополимер вводили в полимерную матрицу из раствора с применением вакуумного роторного испарителя. Методика смешения заключалась в предварительном растворении каучука в органическом растворителе (метил-*трет*-бутиловом эфире) на ультразвуковой бане ПСБ-Галс (рабочая частота 60 кГц). К полученному раствору добавляли раствор MQ-сополимера в том же растворителе. Растворитель отгоняли и вакуумировали смесь при 60°C в течение 2 часов на роторном испарителе “Rotavapor” (“Buchi”, Швейцария). Растворное смешение обеспечивает равномерное распределение компонентов в полимерной матрице.

Достаточно однородное распределение полиметилсилесквioxсана (ПМСО), белой сажи (БС) и ТУ в полимерной матрице Kalene1300 (БК) достигалось в ходе длительного механического смешения на трехвалковом лабораторном смесителе (“ЕХАКТ”, “Otto Herrmann”, Германия).

Для измерения теплового эффекта процесса сшивки регистрировали тепловой поток методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе совмещенного термического анализа ДСК – DSC823^e (“Mettler Toledo”, Швейцария) с охлаждением жидким азотом (сенсор FRS5). Тер-

мограммы получали в неизотермическом режиме при скорости нагревания 2.5, 5.0, 10.0 и 20.0 град/мин в температурном диапазоне 25–280°C. Измерения вели в атмосфере азота, расход 50 мл/мин.

Реокинетику процесса сшивки композита изучали на ротационном реометре “RheoStress600” (“Thermo Haake”, Германия). Использовали измерительную ячейку плоскость–плоскость (диаметр 20 мм). Изменение динамических модулей наполненного композита регистрировали при непрерывном повышении температуры в интервале 25–225°C. Скорость нагревания составляла 1, 2, 5, и 10 град/мин. Эксперимент проводили при постоянной амплитуде деформации 1% и частоте 1 Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Калориметрические измерения кинетики отверждения

Дифференциальная сканирующая калориметрия – один из методов, широко используемых для изучения кинетики вулканизации. Регистрация изменения теплового потока в процессе реакции отверждения позволяет оценивать степень, а в некоторых случаях и природу химических сшивок. По мере увеличения скорости нагревания пики на термограммах, соответствующие процессу сшивки ненаполненного бутилкаучука, смещаются в сторону более высоких температур (рис. 1). Изменение скорости нагревания от 2.5 до 20.0 град/мин приводит к сдвигу максимума тепловыделений от 133 до 166°C.

Аналогичная ситуация наблюдается и для наполненных систем (рис. 2). С увеличением скорости нагревания максимумы на термограммах смещаются от 129–133°C при скорости 2.5 град/мин до 162–166°C при скорости 20 град/мин.

Значения температур, соответствующих максимуму теплового потока (T_m) при различных скоростях нагрева, а также значения энтальпии приведены в табл. 1.

Энтальпия реакций сшивания не зависит от скорости нагревания и воспроизводится с точностью ± 1.2 Дж/г. Значения энтальпии процесса сшивки для систем с наполнителями оказываются меньше, чем для ненаполненного эластомера. Интересно, что для систем, наполненных ТУ, значения энтальпии процесса сшивки заметно ниже, что указывает на меньшую интенсивность химических превращений. Это, по всей видимости, связано с тем, что часть каучука адсорбирована на частицах активного наполнителя, что снижает подвижность макромолекул и их доступность к взаимодействию с отвердителем. Другими словами, некоторая доля реакционноспособных диеновых двойных связей не участвует в реакции сшивки [26]. Значения температур, соответствующие максимуму экзотермы T_m , для наполнен-

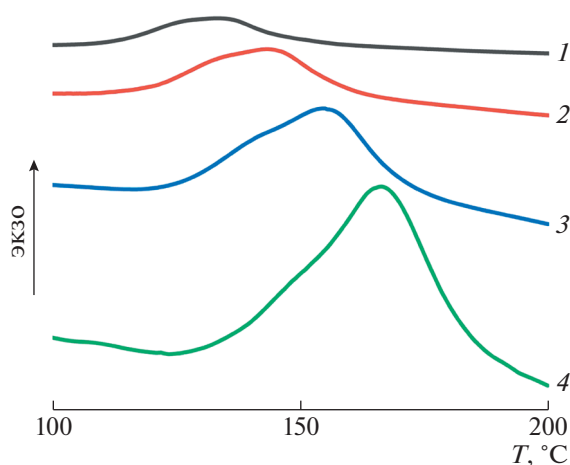


Рис. 1. Термограммы, отражающие процесс сшивки БК, полученные при скорости нагревания 2.5 (1), 5 (2), 10 (3) и 20 град/мин (4). Для наглядности ДСК-кривые смещены по вертикали. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ных систем сдвинуты в область более низких температур. Наименьшие значения T_m зафиксированы для систем, наполненных БС, что свидетельствует об активизации химического взаимодействия бутилкаучука с отвердителем в присутствии диоксида кремния.

Для анализа кинетики процесса был применен метод “безмодельной кинетики”. Данная методика широко используется в программном обеспечении оборудования “Mettler Toledo” [27–29]. Метод подходит для описания кинетики сложных реакций в многокомпонентных системах, в частности, процессов отверждения каучуков в резинах [30]. При этом никаких априорных знаний о механизме реакции не требуется, что позволяет избежать ошибок из-за неправильного выбора модели [31]. В основе метода заложено уравнение Аррениуса:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \cdot e^{-\frac{E(\alpha)}{RT}} \cdot f(\alpha), \quad (1)$$

где $d\alpha/dt$ – скорость реакции, k_0 – константа скорости реакции, α – степень конверсии, $E(\alpha)$ – энергия активации как функция степени

конверсии, $f(\alpha)$ – модель реакции, R – универсальная газовая постоянная, T – температура образца.

Еще одним распространенным уравнением, наиболее часто применяемым для оценки данных термического анализа в неизотермическом режиме, является уравнение Киссинджера. Метод основан на определении положения максимумов теплового потока на шкале температур с учетом скорости нагревания. Энергия активации рассчитывается с применением следующего уравнения [32–34]:

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = -\left(\frac{E}{R}\right) \frac{1}{T_m} + \ln \left(\frac{A \cdot R}{E}\right) \quad (2)$$

Здесь E – энергия активации реакции, A – предэкспоненциальный множитель, R – универсальная газовая постоянная, T_m – температура максимума теплового потока, β – скорость нагревания.

Исходные данные для расчета энергии активации в координатах уравнения Киссинджера приведены на рис. 3.

Величины энергии активации наполненных композиций, рассчитанные по методу “безмодельной кинетики” с использованием программного обеспечения “Mettler Toledo”, практически не зависели от степени конверсии. В табл. 2 приведены значения энергии активации, полученные с применением методов “безмодельной кинетики” и Киссинджера.

Данные методов “безмодельной кинетики” и Киссинджера хорошо согласуются. Наблюдается общая тенденция – снижение энергии активации для наполненных систем по сравнению с ненаполненной полимерной матрицей. При этом композиты с разными наполнителями отличаются по абсолютным значениям энергии активации E_a . Так, наименьшие изменения наблюдаются для системы с ПМСС (значение E_a практически не отличается от полимерной матрицы). Существенное снижение E_a характерно для систем, наполненных ТУ. Можно предположить, что для композитов с ТУ имеет место частичная иммобилизация (“связывание”) каучука, и исключение некоторой доли эластомера из процесса вулканизации, т.е. для осуществления химической реак-

Таблица 1. Характеристики неизотермического процесса вулканизации, полученные методом ДСК

Наполнитель	T_m , 2.5 град/мин	T_m , 5 град/мин	T_m , 10 град/мин	T_m , 20 град/мин	ΔH , Дж/г
БК	133.4	143.1	154.5	166.2	34.3
БК/ПМСС	132.7	141.9	153.5	166.0	24.5
БК/МҚ	130.6	141.1	152.0	164.3	26.7
БК/БС	129.9	138.6	151.6	162.0	27.1
БК/ТУ	131.3	141.3	154.3	165.8	19.4

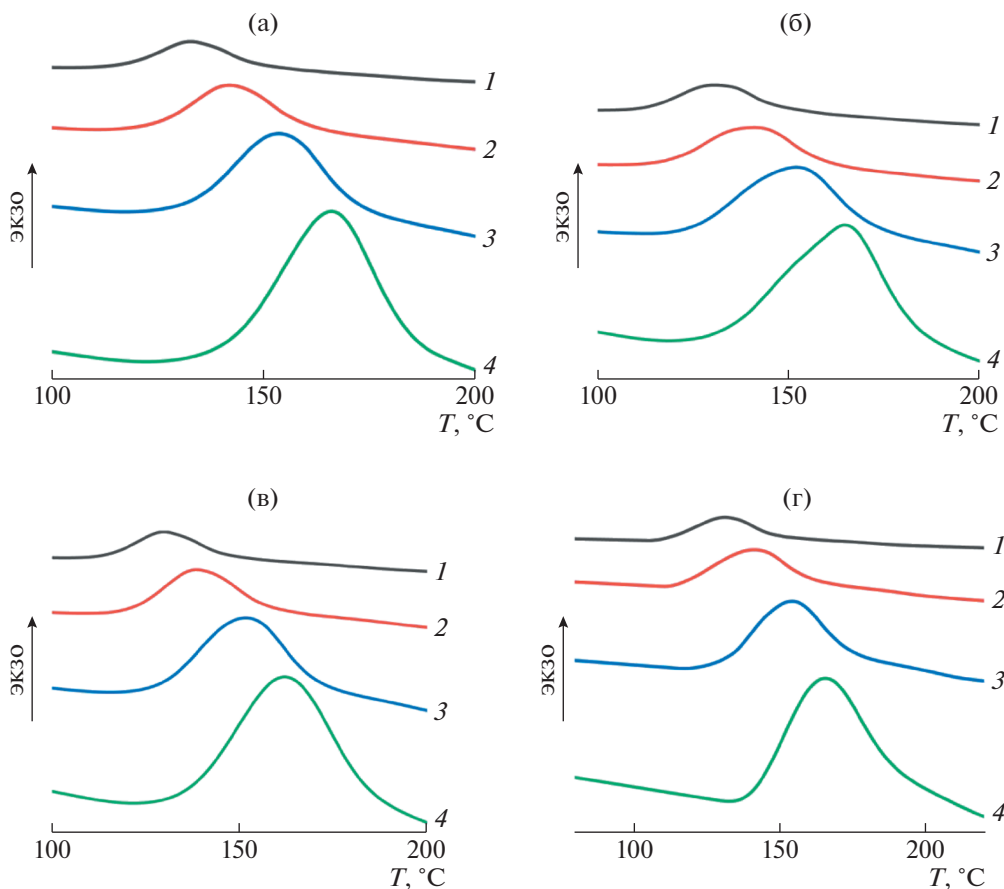


Рис. 2. Термограммы процесса отверждения наполненных композиций на основе БК, полученные при скорости нагрева 2.5 (1), 5 (2), 10 (3) и 20 град/мин (4) с наполнителями ПМСС (а), MQ-сополимер (б), БС (в) и ТУ (г).

ции требуются меньшие энергетические затраты. Аналогичное предположение было высказано и при анализе температур начала химической сшивки.

Реокинетика процесса образования сшитого полимера

Методом ротационной реометрии была проанализирована кинетика изменения динамического модуля в процессе сшивания композиций на основе БК с различными наполнителями в режиме постоянного нагрева.

Для бутилкаучука без наполнителей наблюдается следующая реокинетическая картина (рис. 4). При постепенном повышении температуры модуль упругости начинает резко уменьшаться, что объясняется снижением вязкоупругих характеристик полимерной матрицы. На начальном участке температурной зависимости снижение модуля упругости происходит линейно в соответствии с экспоненциальной температурной зависимостью, характерной как для диссипативных, так и для упругих характеристик. В некоторый момент

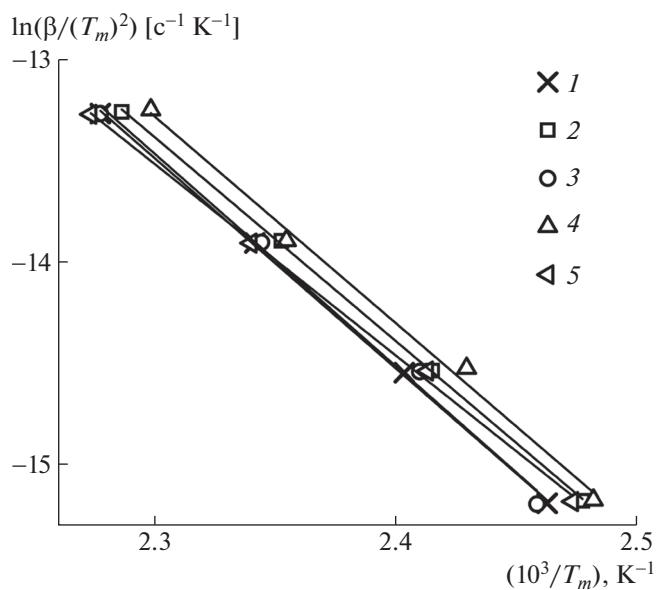


Рис. 3. Определение энергии активации процесса сшивания наполненных композиций на основе БК (1) с применением метода Киссинджера. Наполнитель – MQ (2), ПМСС (3), БС (4), ТУ (5).

Таблица 2. Сравнение значений энергии активации композиций, рассчитанных различными методами

Метод	Энергия активации, кДж/моль				
	БК	БК/ПМСС	БК/МQ	БК/БС	БК/ТУ
Безмодельная кинетика	91	88	90	82	73
Уравнение Киссинджера	86	87	84	85	79

времени, зависящий от природы системы и скорости нагревания, угол наклона прямолинейного участка зависимости резко снижается, после чего происходит нарастание модуля вследствие начала процесса химической реакции сшивания.

Температура, соответствующая началу подъема модуля, зависит от величины тепловой энергии, переданной образцу в процессе нагревания. Согласно уравнению теплопередачи, приведение системы к состоянию равновесия (при прочих равных условиях) определяется временем, а в нашем случае – скоростью подъема температуры:

$$Q = K \cdot F \cdot \Delta T \cdot t, \quad (3)$$

где K – коэффициент теплопередачи, F – площадь поверхности теплообмена, ΔT – разность температур между нагревателем и объектом, t – время.

Чем ниже скорость, тем большее количество тепла передано образцу. Естественно, что началу химической реакции соответствует определенное количество тепловой энергии. Именно по этой причине наблюдается рост температуры начала

подъема модуля с повышением скорости нагревания (рис. 5).

Переход материала из вязкотекучего в высокоэластическое состояние на температурной зависимости регистрируется по достижению максимума G' . Здесь важно еще и то, что положение максимума по оси температур также сдвигается в сторону более высоких температур с повышением скорости нагревания (рис. 5). Другими словами, чем медленнее происходит нагревание, тем большее количество тепловой энергии передается образцу и тем быстрее достигаются как интенсивное сшивание, так и переход модуля через максимум в области высокоэластического состояния вследствие увеличения подвижности участков цепей между сшивками вследствие подъема температуры.

Похожая реокинетическая картина наблюдается и для наполненных систем на основе БК, ПМСС и MQ (рис. 6). Характер изменения динамического модуля с ростом температуры не меняется, изменяются лишь абсолютные значения модулей. При увеличении скорости нагревания системы максимум G' смещается в область более

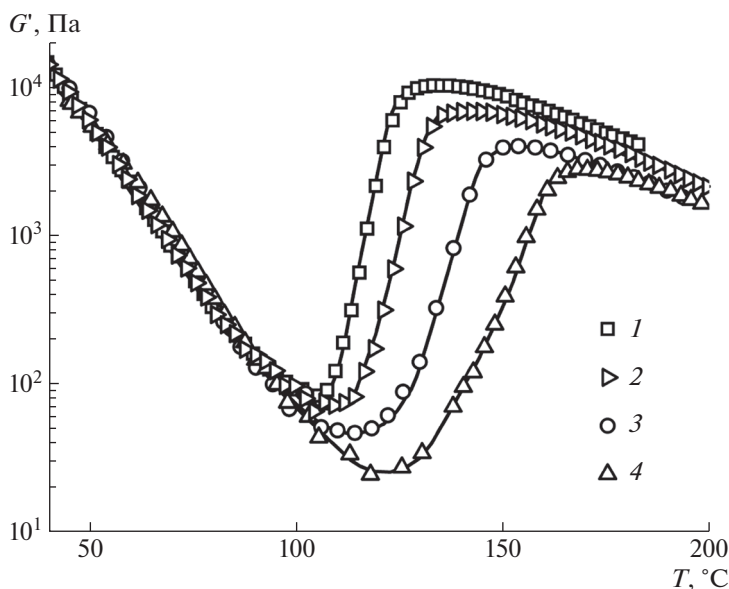


Рис. 4. Температурная зависимость динамического модуля упругости БК в процессе сшивки. Скорость нагревания 1 (1), 2 (2), 5 (3) и 10 град/мин (4).

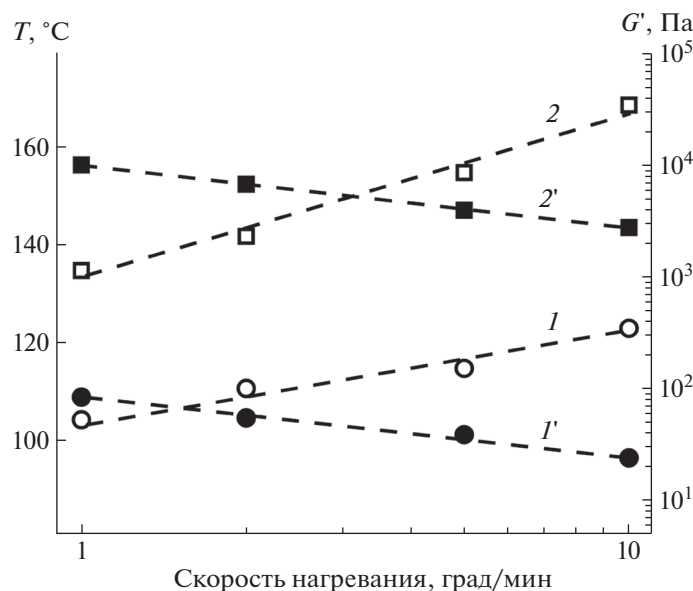


Рис. 5. Зависимость температур, соответствующих минимуму (1, 1') и максимуму (2, 2') модуля упругости и его значений в экстремальных точках, от скорости нагрева БК в процессе сшивки.

высоких температур, при этом абсолютное значение модуля снижается.

Для наглядности графики на рис. 6 были построены в одном масштабе по ординате. Как видно, на начальном участке кривых с ростом температуры наибольшее уменьшение модуля упругости характерно для композиции с MQ (рис. 6б), наименьшее — для систем с БС (рис. 6г). Поскольку можно считать постоянным температурный коэффициент вязкости матрицы, изменение угла наклона температурных зависимостей модуля наполненных композиций на участке “индукционного” периода сшивки связано с различной интенсивностью адсорбции макромолекул каучука на поверхности частиц и снижении ими релаксационной подвижности. Отсюда следует промежуточный вывод: чем активнее протекает адсорбция, тем меньше наклон начальной стадии температурной зависимости модулей. Значения тангенсов угла наклона $\text{tg}\alpha$ кривых на начальном участке температурной зависимости следующие: 0.0405 (БК), 0.0398 (БК/MQ), 0.0376 (БК/ПМСС) и 0.0324 (БК/ТУ). Обращает на себя внимание двухступенчатое изменение угла наклона в случае композиций с белой сажой. В диапазоне температур 45–85°C он равен 0.0053, а при 85–100°C возрастает до величины 0.0486, превышающей найденную для исходного БК. Сейчас трудно достоверно объяснить причины такого поведения композиции с БС, хотя в качестве гипотезы можно рассматривать наличие активных примесей в пирогенной двуокиси кремния, способных взаимодействовать с хиноловым эфиром. Можно полагать, что на первой стадии идет взаимодей-

ствие отвердителя с примесями на частицах белой сажи, а на второй происходит десорбция макромолекул БК с поверхности частиц и активизация процесса сшивания. Таким образом, основываясь на этих данных, можно сделать вывод, что наиболее активно физическая адсорбция протекает на частицах ТУ и наименее интенсивно — на частицах MQ-сополимера. Для выяснения адсорбционной активности БК на частицах БС планируется проведение спектральных исследований.

Для анализа кинетики процесса сшивки, т.е. стадии роста модуля упругости, реологические данные могут быть также рассмотрены в “плоскости” подхода Киссинджера (уравнение (2)). Приложение такого подхода к неизотермическому процессу формирования сетки химических связей, регистрируемому реологическими характеристиками, носит “искусственный” характер, поскольку в этом случае невозможно разделить два неизотермических процесса — вязкого течения и реакции отверждения (сшивки). Однако для количественной оценки некоторой “кажущейся” энергии активации процесса сшивки применение метода Киссинджера является вполне допустимым.

Температуру максимума теплового потока (уравнение (4)) следует выбрать только для стадии роста реологических характеристик.

$$Q = q \cdot F \cdot t, \quad (4)$$

где Q — полное количество тепла, q — плотность теплового потока, F — площадь, через которую тепло передается, t — время.

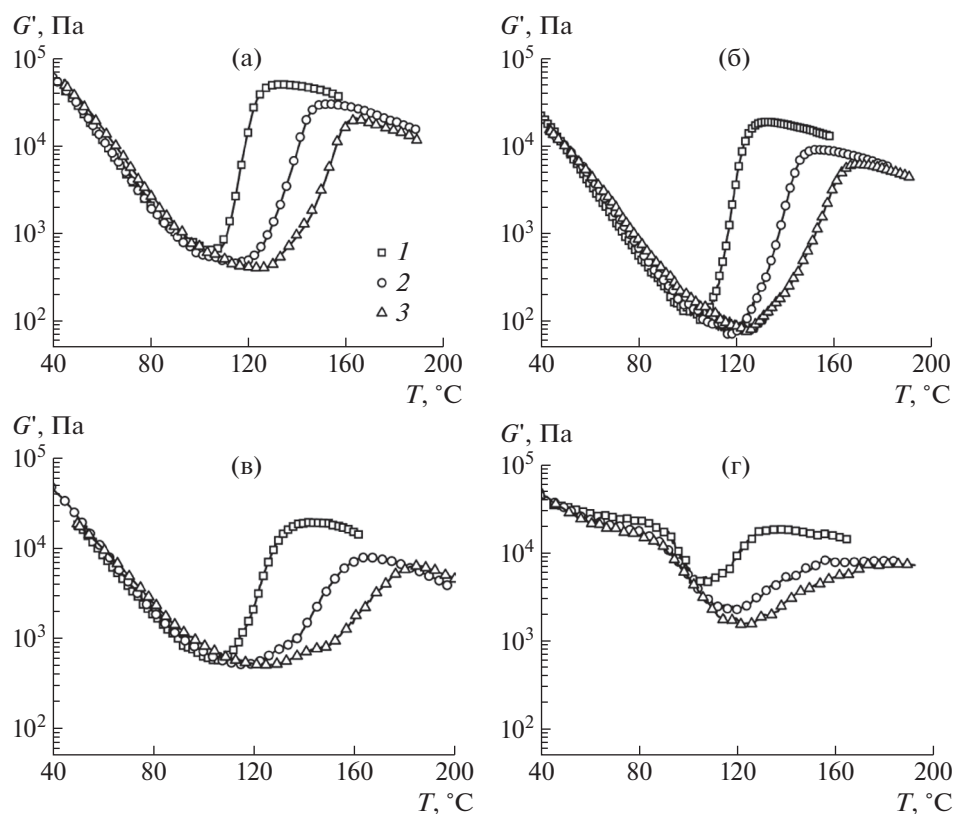


Рис. 6. Температурные зависимости динамических модулей упругости в процессе отверждения композиций на основе БК с наполнителями ПМСС (а), MQ-сополимер (б), ТУ (в) и БС (г). Скорость нагревания 1 (1), 5 (2) и 10 град/мин (3).

Для сравнения T_m для разных композиций должно соответствовать условию постоянства t , т.е. одинаковой скорости нагревания. Учитывая сказанное выше, T_m была выбрана следующим образом. Первый вариант – температура, соответствующая равенству динамических модулей G' и G'' (точка “кроссовера” частотных зависимостей модулей упругости и потерь). В этот момент происходит достижение так называемой гел-точки для многих отверждаемых полимерных материалов, и материал теряет текучесть [35–37]. На рис. 7 приведены участки температурных зависимостей модулей упругости и потерь с точкой “кроссовера” для ненаполненной и наполненных композиций. Второй вариант – в качестве T_m бы-

ла выбрана температура, соответствующая достижению максимума динамического модуля при заданной скорости нагревания. В указанный момент времени материал переходит в высокоэластическое состояние. В случае композиций с белой сажой из-за ее высокой структурированности модули потерь близки к модулям упругости, и пересечение их частотных зависимостей происходит не при фиксированном значении температуры, а в широком температурном диапазоне 80–110 °C, хотя максимум G' проявляется достаточно четко. Это еще раз подчеркивает необычное поведение БС и необходимость дополнительных спектральных исследований.

Соответствующие зависимости в координатах уравнения Киссинджера для обоих вариантов оценки T_m , для всех композиций при скорости нагревания 1, 5 и 10 град/мин представлены на рис. 8. Рассчитанные значения энергии активации приведены в табл. 3.

Прежде всего следует отметить, что значения энергии активации отверждения для всех композиций достаточно близки в отличие от стадии “индукционного периода”, обсужденной выше. Кроме того, значения кажущейся энергии активации процесса сшивки, полученные в результате

Таблица 3. Значения кажущейся энергии активации композиций, рассчитанных для двух вариантов определения T_m

Параметр	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль				
	БК	ПМСС	MQ	БС	ТУ
$G' = G''$	79	85	78	–	81
G_{\max}	94	93	86	82	82

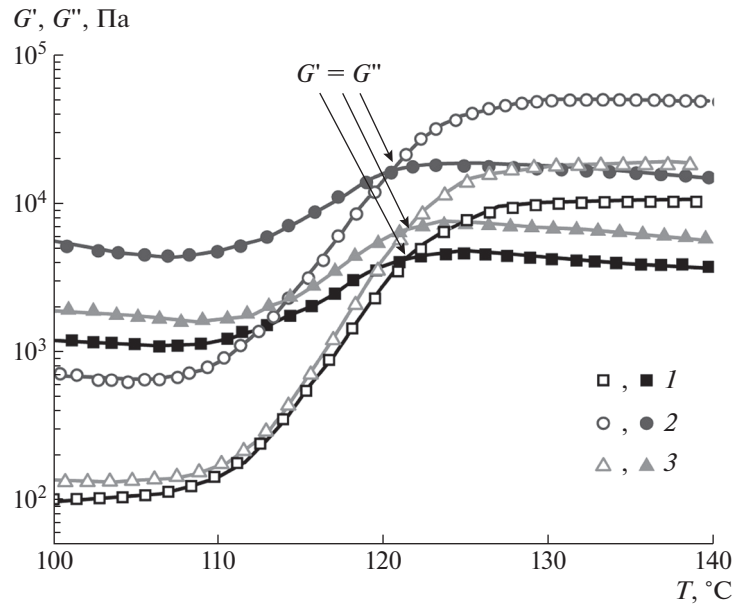


Рис. 7. Температурная зависимость модулей упругости (светлые точки) и потерь (темные) БК (1) с наполнителями ПМСС (2) и MQ (3). Скорость нагрева 1 град/мин.

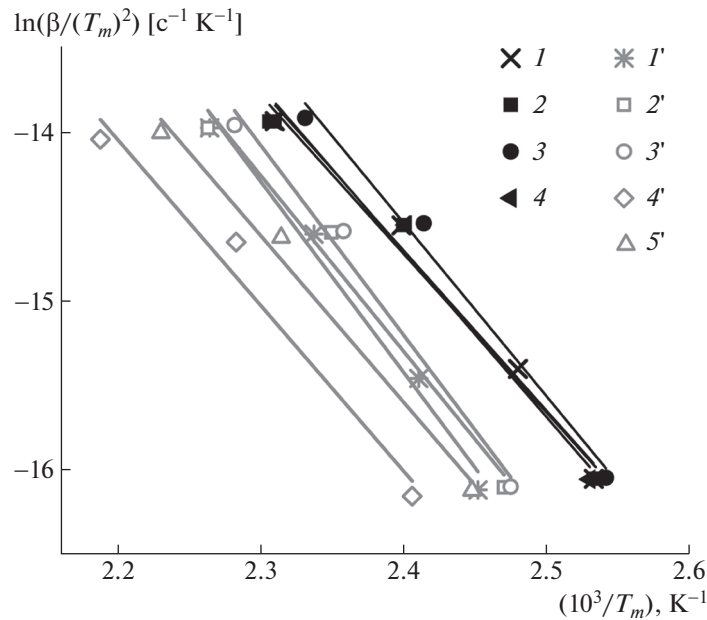


Рис. 8. Определение кажущейся энергии активации процесса сшивания в координатах уравнения Киссинджера для двух вариантов определения T_m . 1, 1' – БК; 2, 2' – БК/MQ; 3, 3' – БК/ПМСС; 4, 4' – БК/ТУ; 5, 5' – БК/БС. Пояснения в тексте.

анализа рекинетических кривых, соответствуют данным ДСК-анализа.

В целом характер изменения энергии активации при использовании обоих критериев достаточно близок, кроме данных, относящихся к сшиванию исходного каучука. В первом случае, когда в качестве T_m выбрана температура, соот-

ветствующая равенству $G' = G''$, для него наблюдается наименьшая E_a , в то время как при T_m , отвечающей максимальному значению G' , для ненаполненного эластомера характерно наибольшее значение энергии активации, сопоставимое с композицией, содержащей ПМСС. Величина E_a значительно снижается для систем с MQ-сополи-

мером и, особенно, для композиций, наполненных белой сажей и ТУ. По-видимому, по разнице величин энергии активации композиций и исходного бутилкаучука можно говорить о доле вовлеченных в сшивку изопреновых звеньев. Такая разница максимальна для композиций с кремнезёмом и техническим углеродом и достаточно велика для композиций с MQ-сополимером. Одновременно это означает, что ПМСС на стадии сшивки наиболее слабо связывает макромолекулы каучука, и интенсивность химической сшивки для таких композиций выше. Можно полагать, что это обусловлено “блокированием” реакционноспособных связей каучука за счет возникновения физических взаимодействий полимер–наполнитель и снижения вследствие этого подвижности адсорбированных на частицах макромолекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены особенности сшивки полимерных композиций на основе бутилкаучука Kalene с кремнийорганическими наполнителями – MQ-сополимерами и полиметилсилсесквиоксаном, а также техническим углеродом и белой сажей. Методами ДСК и реометрии определены основные параметры процесса сшивки. Энергия активации рассчитана с применением “безмодельной кинетики” и подхода Киссинджера к неизотермическим процессам. Энергия активации наполненных систем снижается по сравнению с ненаполненным эластомером. Это, по-видимому, связано с наличием физического взаимодействия полимер–наполнитель. Высокая степень наполнения приводит к частичному подавлению реакции сшивания полимера, поскольку часть адсорбированных макромолекул каучука исключена из химического взаимодействия со сшивающим агентом. В этой связи адсорбционная активность макромолекул каучука к наполнителю снижается в ряду ТУ ~ БС > MQ > ПМСС. Проявление каталитической активности наполнителей в процессе отверждения каучука хиноловым эфиром возможно только для композиции, содержащей БС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-33-20247).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mark J.E., Erman B., Eirich F.R.* // Science and Technology of Rubber. New York: Acad. Press, 2005.
2. *Samaržija-Jovanović S., Jovanović V., Marković G.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 94. № 3. P. 797.
3. *Chen L., Jia Z., Tang Y., Wu L., Luo Y., Jia D.* // Compos. Sci. Technol. 2017. V. 144. P. 11.

4. *Каблов В.Ф., Аксёнов В.И.* // Промышленное производство и использование эластомеров. 2018. № 3. С. 24.
5. *Li Y., Han B., Liu L., Zhang F., Zhang L., Wen S., Lu Y., Yang H., Shen J.* // Compos. Sci. Technol. 2013. V. 88. P. 69.
6. *Zhang C., Tang Z., Guo B., Zhang L.* // Compos. Sci. Technol. 2018. V. 156. P. 70.
7. *Zhang C., Tang Z., Guo B., Zhang L.* // Compos. Sci. Technol. 2019. V. 169. P. 217.
8. *Temnikov M.N., Zimovets S.N., Vasil'ev V.G., Buzin M.I.* // INEOS OPEN. 2020. V. 3. I. 3. P. 112.
9. *Migulin D., Tatarinova E., Meshkov I., Cherkaev G., Vasilenko N., Buzin M., Muzafarov A.* // Polym. Int. 2016. V. 65. P. 72.
10. *Amirova A.I., Golub O.V., Migulin D.A., Muzafarov A.M.* // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2016. V. 21. P. 214.
11. *Tatarinova E., Vasilenko N., Muzafarov A.* // Molecules. 2017. V. 22. P. 1768.
12. *Serenko O.A., Shevchenko V.G., Zhiltsov A.S., Zaderenko T.V., Gritsenko O.T., Gorbatshevich O.B., Kazakova V.V., Muzafarov A.M., Chuprakov V.E., Mironova M.V., Kulichikhin V.G.* // Nanotechnol. Russia. 2013. V. 8. P. 81.
13. *Serenko O.A., Muzafarov A.M., Mironova M.V., Kulichikhin V.G., Novozhilova N.A., Strashnov P.V., Getmanova E.V., Shevchenko V.G., Askadskii A.A.* // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 156. P. 16.
14. *Meshkov I.B., Kalinina A.A., Kazakova V.V., Demchenko A.I.* // INEOS OPEN. 2020. V. 3. I. 4. P. 118.
15. *Serenko O.A., Muzafarov A.M.* // Polymer Science C. 2016. V. 58. № 1. P. 93.
16. *Karpukhina E.A., Il'in S.O., Makarova V.V., Meshkov I.B., Kulichikhin V.G.* // Polymer Science A. 2014. V. 56. № 6. P. 798.
17. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г.* Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
18. *Донской А.А., Куличихин С.Г., Шеринёв В.А., Юловская В.Д., Малкин А.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 62.
19. *Dreval' V.E., Emel'yanov S.V., Shershnev V.A., Kulichikhin V.G., Chalykh A.E., Aliev A.D., Vokal' M.V.* // Polymer Science A. 2005. V. 47. № 7. P. 730.
20. *Lipińska M., Imiela M.* // Polym. Test. 2019. V. 75. P. 26.
21. *Meshkov I.B., Mazhorova N.G., Zhemchugov P.V., Kalinina A.A., Vasil'ev S.G., Bystrova A.V., Lyubimov S.E., Tereshchenko A.S., Muzafarov A.M.* // INEOS OPEN. 2019. V. 2. I. 4. P. 140.
22. *Беляев Е.Ю., Гах И.Г., Гареев Г.А., Добронравова З.А., Махова Е.А., Лихошерстов В.М., Шако А.М., Шиннель Я.И.* Пат. 1594173А1 СССР. 1990.
23. *Gan L.M., Chew C.H.* // Rubber Chem. Technol. 1983. V. 56. № 5. P. 883.
24. *Klyuchnikov I.O., Klyuchnikov O.R., Stoyanov O.V.* // Polymer Science D. 2016. V. 9. № 2. P. 157.
25. *Mironova M.V., Meshkov I.B., Shabeko A.A., Shutov V.V., Kulichikhin V.G., Tatarinova E.A.* // INEOS OPEN. 2020. V. 3. I. 1. P. 29.

26. *Samaržija-Jovanović S., Jovanović V., Marković G., Marinović-Cincović M.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. V. 98. P. 275.
27. *Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N.* // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 1867.
28. *Vyazovkin S., Wight C.A.* // Thermochim. Acta. 1999. V. 340–341. P. 53.
29. *Saha B., Ghoshal A.K.* // Thermochim. Acta. 2006. V. 451. № 1–2. P. 27.
30. *Wang Jinwu, Laborie Marie-Pierre G., Wolcott Michael P.* // Thermochim. Acta. 2005. V. 439. № 1–2. P. 68.
31. *Kandelbauer A., Wuzella G., Mahendran A., Taudes I., Widsten P.* // Chem. Eng. J. 2009. V. 152. № 2–3. P. 556.
32. *Kissinger H.E.* // Anal. Chem. 1957. V. 29. № 11. P. 1702.
33. *Sánchez-Jiménez P.E., Criado J.M., Pérez-Maqueda L.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 94. № 2. P. 427.
34. *Schulz H.* // Chem. Text. 2018. V. 4. № 3. P. 9.
35. *Tung C.Y.M., Dynes P.J.* // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. P. 569.
36. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г., Народицкая Е.Я., Поздняков В.Я., Юницкий И.Н., Куреев В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2040.
37. *Слонимский Г.Л., Роговина Л.З.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 6. С. 994.