

УДК 678.074
ББК 35.71

Гришин Б. С.

Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития : монография / Б. С. Гришин; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2016. – 420 с.

ISBN 978-5-7882-1918-9

Рассматривается современное состояние и направления развития теории и практики усиления каучуков общего назначения традиционными и перспективными усиливающими материалами.

Монография может быть рекомендована для инженерных, научных работников, специалистов в области технико-экономических и маркетинговых исследований, аспирантов и магистрантов соответствующих высших учебных заведений, работающих в области разработок инноваций и производства СК, усиливающих материалов и других материалов резинового производства, производства шин и РТИ, а также производителей оборудования и технологий для изготовления и переработки усиленных эластомерных композитов.

Подготовлена на кафедре технологии синтетического каучука.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Рецензенты: доктор химических наук, профессор

Е. Э. Потапов

кандидат химических наук *В. И. Аксёнов*

ISBN 978-5-7882-1918-9

© Гришин Б. С., 2016

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ	7
ПРЕДИСЛОВИЕ	9
ВВЕДЕНИЕ	10
ГЛАВА 1. СТРУКТУРНО-ДИСПЕРСНЫЕ ПАРАМЕТРЫ УСИЛИВАЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ	15
1.1 Технический углерод	15
1.2 Кремнекислотные наполнители	27
Литература	32
ГЛАВА 2. АКТИВНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ УСИЛИВАЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ	34
Литература	51
ГЛАВА 3. СВЯЗАННЫЙ КАУЧУК	53
3.1 Связанный каучук в резиновых смесях с техническим углеродом	54
3.2 Связанный каучук в смесях с кремнекислотными наполнителями	63
Литература	68
ГЛАВА 4. РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РЕЗИНАХ С УСИЛИВАЮЩИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ	70
4.1 Каплинг реакции и каплинг агенты в эластомерах, наполненных кремнекислотными наполнителями	70
4.2 Регулирование процессов межфазного взаимодействия в резинах с техническим углеродом	89
4.2.1 «Химические промоторы» усиления межфазного взаимодействия в резинах со стандартными марками технического углерода	89
4.2.2 Функционализация технического углерода для регулирования процессов межфазного взаимодействия	100
4.2.3 Комбинирование функционализированных марок технического углерода с функционализированными марками каучуков	104
Литература	110

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА, МАКРО- И МИКРОСТРУКТУРЫ КАУЧУКОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОСТИ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ	112
5.1 Показатели перерабатываемости каучуков	112
5.2 Развитие «интегральных» каучуков	118
Литература	126
ГЛАВА 6. ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ КАУЧУКОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ РЕЗИН	127
6.1 НК – функционализированный полиизопрен. Сравнительный анализ состава, структуры и свойств синтетического и натурального полиизопренов	132
6.2 Функционализация каучуков анионной полимеризации по концам цепей макромолекул	142
6.2.1 ДССК, функционализированный разветвляющими агентами	144
6.2.2 Комбинированные системы модификации ДССК	150
6.2.3 Li-ПБ, функционализированный комбинацией разветвляющих агентов с аминоксодержащими модификаторами	159
6.2.4 Влияние типа функциональных групп на структуру и свойства наполненных резин	161
6.3 Функционализация каучуков стереоспецифической полимеризации по концам цепей макромолекул (функционализированный ПБ в смесях с ДССК)	163
6.4 Радикальная модификация по двойным связям в растворах каучуков по завершении процесса полимеризации (функционализация по основной цепи)	167
6.5 Введение эпоксидных групп в каучуки эмульсионной и растворной полимеризации	171
6.5.1 Эпоксидирование латекса НК	173
6.5.2 Эпоксидирование ПБ	175
6.6 Применение функционализированных мономеров при производстве каучуков эмульсионной полимеризации	179
6.7 Функционализация каучуков в процессах производства резиновых смесей	180
6.7.1 ПНДФА, аддукты малеинового ангидрида	181
6.7.2 Азодикарбонамид	182
6.7.3 Глицидилметакрилат	184

6.7.4 Комбинация галогенов с диенофильными модификаторами	185
Литература	187
ГЛАВА 7. СТРУКТУРНО-ДИСПЕРСНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НАПОЛНЕННЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ	190
Литература	205
ГЛАВА 8. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ, НАПОЛНЕННЫХ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ В ПРОЦЕССАХ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ	206
8.1 Влияние показателей диспергирования усиливающих наполнителей на реологические свойства наполненных резиновых смесей	211
8.2 Образование и трансформация вторичных структур, образуемых техническим углеродом на разных стадиях процесса изготовления резиновых смесей	219
8.3 Образование и трансформация «связанного», «свободного» и «окклюдированного» каучука на разных стадиях процесса изготовления наполненных резиновых смесей	226
8.4 Влияние структурно-дисперсных параметров на реологические свойства наполненных резиновых смесей	231
Литература	238
ГЛАВА 9. ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ В ПРОЦЕССАХ ХРАНЕНИЯ И НА НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЯХ ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ (ФЛОКУЛЯЦИЯ)	240
Литература	262
ГЛАВА 10. ВЛИЯНИЕ УСИЛИВАЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН	263
Литература	279
ГЛАВА 11. ИННОВАЦИОННЫЕ УСИЛИВАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ	280
11.1 Биополимерные наполнители	282
11.2 Полимерные наполнители	289
11.3 Слоистые силикаты	298
11.4 Углеродные наноматериалы	305
11.4.1 Фуллерены	306
11.4.2 Нанотрубки	309
11.4.3 Технический алмазосодержащий углерод	319
11.5 Структурная модификация эластомеров коллоидными	

кластерами (наночастицами)	320
11.6 Структурная модификация эластомеров белково-липидными комплексами	328
Литература	329
ГЛАВА 12. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ УСИЛЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ.	
НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ	334
12.1 Классификация усиливающих наполнителей	338
12.2 Развитие феноменологической теории усиления эластомеров базовыми усиливающими наполнителями	339
12.3 Структура и свойства эластомерных композитов, наполненных техническим углеродом	356
12.3.1 Типы сеточных структур в эластомерах, наполненных техническим углеродом	360
12.3.2 Характеристики зоны «свободного каучука» в эластомерах, наполненных техническим углеродом	364
12.3.3 Характеристика межфазных связей в резинах, наполненных техническим углеродом	367
12.3.4 Роль адсорбции ингредиентов и технологически-активных добавок в формировании структуры и свойств резин, наполненных техническим углеродом	368
12.4 Структура и свойства эластомеров, наполненных кремнекислотными наполнителями	371
12.5 Особенности вулканизационных структур в разных зонах эластомерных композитов, наполненных базовыми усиливающими наполнителями	374
12.6 Структура и свойства эластомерных композитов, наполненных полимерными и биополимерными наполнителями	379
12.7 Регулирование процессов физического структурообразования в эластомерах	382
12.7.1 Структура аморфных эластомеров	382
12.7.2 Структурная пластификация эластомеров	390
12.7.3 Структурная модификация эластомеров нанодисперсными материалами	395
12.8 Направления совершенствования структуры и улучшения свойств усиленных эластомерных композитов	397
12.8.1 Применение комбинированных систем наполнителей	397
12.8.2 Регулирование показателей состава и структуры	

разномасштабных элементов в наполненных эластомерных композитах	399
12.9 Развитие представлений о структуре наполненных эластомерных композитов	406
12.10 Инновационные технологии производства усиленных эластомерных композитов с новым комплексом потребительских свойств	409
Литература	416

СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

AFM – атомно-силовая микроскопия

BIT – «Black Incorporation Time», время, необходимое для внедрения технического углерода; измеряется от начала процесса смешения до достижения второго максимума на диаграмме крутящего момента смесителя

CDLS – «continuous dynamic latex compounding», непрерывная динамическая технология совмещения латексов с дисперсиями наполнителей

CNT – углеродные нанотрубки

COAN – масляное число после разрушения «вторичной» структуры (24M4), см³/100г

CSDPE – углерод-кремнезёмный наполнитель

СТАВ – цетилтриметиламмоний бромид

CV – «conventional silica», стандартный осаждённый кремнекислотный наполнитель (ККН)

DPNR – депротеинизированный натуральный каучук

DSA – двойная амплитуда деформации

DSC – дифференциальная сканирующая калориметрия

ENR – эпоксидированный натуральный каучук

ЕРМ – порог электрической перколяции

ESBR – бутадиен-стирольный каучук эмульсионной полимеризации (БСК)

(F-F) – взаимодействие «наполнитель – наполнитель» в резинах

(F-P) – взаимодействие «наполнитель – полимер» в резинах