



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ПОЛИМЕРНО ИНЖЕНЕРСТВО“

инж. Ивайло Валентинов Трайков

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

ВЛИЯНИЕ НА ОРГАНОСИЛАНИ И ТЕХНОЛОГИЧНИЯ РЕЖИМ НА СМЕСВАНЕ ВЪРХУ СВОЙСТВАТА НА ЕЛАСТОМЕРНИ КОМПОЗИТИ, НАПЪЛНЕНИ СЪС СИЛИЦИЕВ ДИОКСИД

за придобиване на образователната и научна степен „доктор“

по научна специалност

5.10 Химични технологии

(Технология на каучук и гумата)

Научен ръководител: доц. д-р инж. Милчо Иванов

Научно жури:

1. проф. д-тн Николай Дишовски - председател, рецензент
2. проф. д-тн Евгения Джагарова - рецензент
3. доц. д-р Милчо Иванов
4. доц. д-р Генади Ценков
5. доц. д-р Ивайло Димитров

София, 2013

Дисертационният труд е написан на 113 страници и съдържа 53 фигури и 25 таблици. Цитирани са 93 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на катедрен съвет на научното звено на катедра „Полимерно инженерство“, състояло се на 11.12.2012г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 22.04.2013г. от 11:00 часа в зала 424, етаж 4, сграда „А“ на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности“, стая 406, етаж 4, сграда „А“ на ХТМУ.

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

KK - каучуков композит

eSBR – бутадиенстиренов каучук, получен в емулсия

sSBR – бутадиенстиренов каучук, получен в разтвор

IR – изопренов каучук

BR – бутадиенов каучук

SiO₂ – силициев диоксид

ДЕГ – ди-етиленгликол

APTES – *γ*-аминопропил-3-етокси силан

TESPT (Si 69) – бис(триетоксисилилпропил) тетрасулфид

TESPD (Si 266) – бис(триетоксисилилпропил) дисулфид

Меркапто силан – 3-(триметоксисилил)-1-пропантиол

MBTS – димеркаптобензотиазолилдисулфид

TMTD – тетраметилтиурамдисулфид

τ - напрежение на срязване

k – коефициент на консистентност

$\dot{\gamma}^n$ – скорост на деформация

n – индекс на течене

ML1+4(100°C), вискозитет по Муни(Mooney), ME

ML – минимален въртящ момент, dNm

MH – максимален въртящ момент, dNm

ΔM – разлика между MH и ML, dNm

M_c – молекулна маса на междувъзлов сегмент, получен чрез определяне на равновесната степен на набъбване в органичен разтворител

n – среден брой напречни връзки на една макромолекула

T_{s2} – индукционен период, min:sec

T_{90} – оптимално време за вулканизация, min:sec

M_{100} – напрежение при 100% деформация, МПа

M_{300} – напрежение при 300% деформация, МПа

σ – якост на опън, МПа

$\epsilon_{отн}$ – относително удължение, %

$\epsilon_{ост}$ – остатъчно удължение, %

ShA - Твърдост по Шор А, измерена в относителни единици

E^* - комплексен динамичен модул, МПа

УВОД

В наши дни все повече се обръща внимание на икономичността на автомобилите, което се налага от високите екологични изисквания и постоянно нарастващите цени на петролните продукти в световен мащаб. При движението на автомобила част от енергията се изразходва за преодоляване на съпротивлението при търкаляне. Ето защо в последните години усилено се работи върху т.н. "Green Tires" – зелени гуми, като името им произлиза именно от това, че те имат намалено съпротивление при търкаляне, което от своя страна води до намален разход на гориво и намаляване на отделените вредни емисии. За намаляване съпротивлението при търкаляне, изтриваемостта и подобряване сцеплението с мокър път в протекторите на леките автомобилни гуми се използва смес от два каучука, като въглеродните сажди са заменени със силициев диоксид. Получаването на такива протектори е възможно благодарение на използването на двуфункционални органосилани, чието използване се налага от факта, че по повърхността на силициевия диоксид има -ОН групи, което води до образуването на водородни връзки между отделните частици, а това силно затруднява разделянето им по време на смесване. Недоброто диспергиране на пълнителя води до намаляване на усилващия ефект и най-вече до повишаване на топлообразуването на каучуковите вулканизати при динамични натоварвания, което пряко зависи от динамичните им свойства.

Общо прието динамичните свойства на вулканизатите да се характеризират от намаляването на комплексния модул спрямо нарастване на амплитудата на деформацията. Този ефект е изучен основно от Рауне върху саждено напълнени еластомери и по-късно този ефект е наречен на неговото име.

За подобряване диспергирането на пълнителя, респективно подобряване динамичните свойства на вулканизатите, се използват множество различни нискомолекулни вещества, но най-вече органосилани. Такива силани по време на смесване реагират само с повърхността на пълнителя, а реакцията с полимера протича чак по време на вулканизацията поради високата активизираща енергия на C-S-C връзката. Така силаните образуват „мост“ между частиците на пълнителя и каучуковите макромолекули, което води до усилващ

ефект. От друга страна известно е, че технологичният режим на смесване, особено, когато имаме смес от два и повече полимера, както и наличието на химически реагенти, реагиращи с каучуците и пълнителите по време на смесване също влияе върху свойствата на вулканизатите им.

ТЕЗА

При смеси на два и повече каучука, напълнени със силициев диоксид, би могло да се избере подходящ технологичен режим на смесване и химически агенти, в резултат на което пълнителя да е преобладаващо разпределен във фазата на единия еластомер, в резултат на което да се подобрят физикомеханичните и динамични свойства на вулканизатите.

ЦЕЛ

Да се изследват различни технологични режими на смесване на еластомери, напълнени със силициев диоксид, използвани при производството на автомобилни гуми, както и модифицирането на единия от еластомерите с цел задържане на пълнителя в неговата фаза и подобряване на физикомеханичните и динамични свойства на вулканизатите.

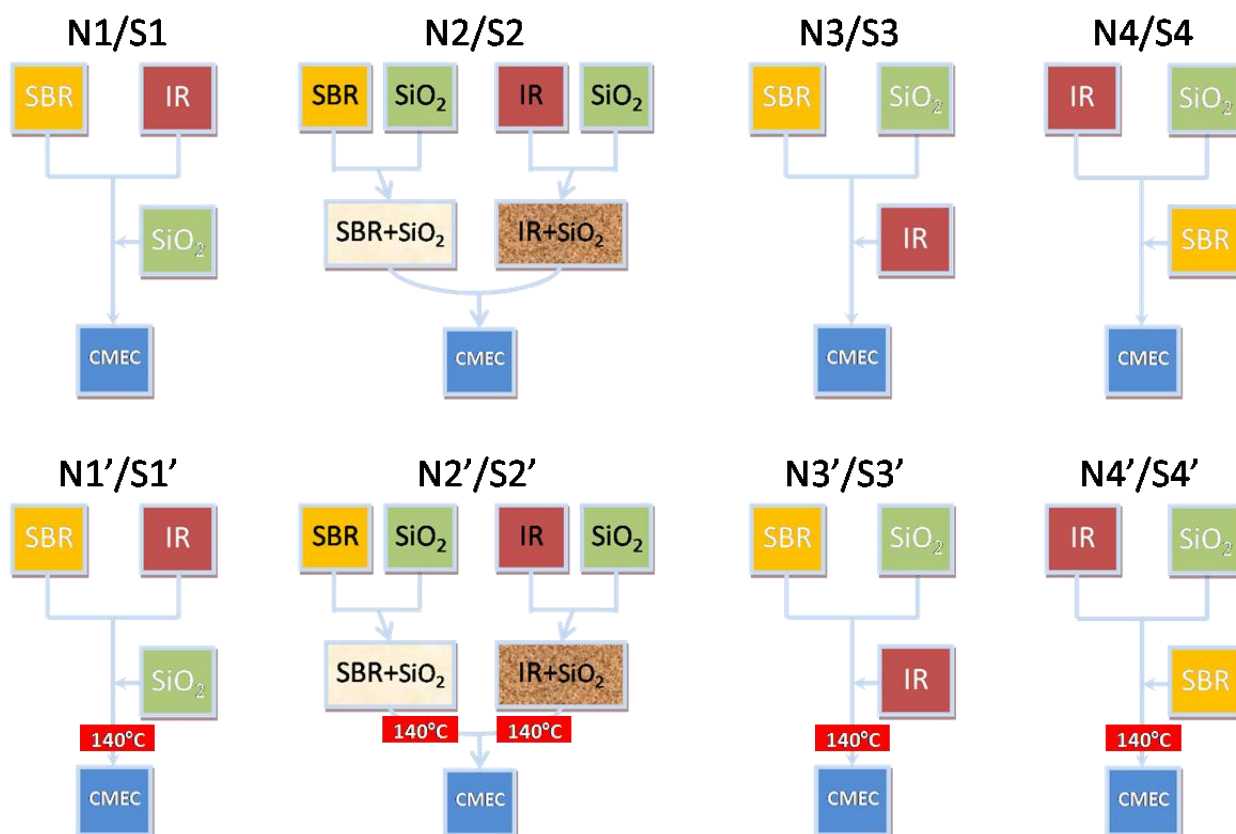
ЗАДАЧИ

За постигането на тази цел са поставени за решаване следните задачи:

- Да се изследва влиянието на технологичния режим на смесване, в присъствие и отсъствие на органосилани на напълнени със SiO_2 еластомерни смеси на основа IR/SBR;
- Да се изследва влиянието на технологичния режим на смесване, в присъствие и отсъствие на органосилани на напълнени със SiO_2 еластомерни смеси на основа BR/eSBR;
- Да се модифицира eSBR с органосилани;
- Да се изследва влиянието на технологичния режим на смесване (на открит лабораторен каучуков смесител) на смеси от модифициран eSBR и BR, напълнени със силициев диоксид;
- Да се изследва влиянието на технологичния режим на смесване (на закрит лабораторен каучуков смесител) на смеси на основата на модифициран eSBR и BR, напълнени със силициев диоксид

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

1. Изследване влиянието на технологичния режим на смесване и присъствието на сяросъдържащи силици на върху свойствата на напълнени със SiO_2 еластомерни смеси на база бутадиенстиренов каучук и изопренов каучук.



Фиг. 1. Схеми на различните технологични режими на смесване на каучукови композити, на основа eSBR и IR.

1.1. Вулканизационни характеристики на смесите на основа SBR и IR.

В таблица 1 са показани вулканизационните на смесите на основа SBR и IR, несъдържащи TESPT. Вижда се, че няма съществени разлики във времената за оптимум на вулканизация T_{90} и начало на вулканизация T_{s2} , обусловени от различния технологичен режим на смесване.

Табл. 1. Вулканизационни характеристики на изследваните каучукови смеси

Смес, №	N1	N1'	N2	N2'	N3'	N3''	N4'	N4''
Показател								
ML, dN.m	22	19	17	15	17	15	16	18
MH, dN.m	63	59	60	60	49	58	51	50
ΔM , dN.m	41	40	43	45	32	33	35	32
T_{s2} , dN.m	5'00"	6'00"	4'00"	5'00"	6'00"	5'00"	6'00"	6'00"
T_{90} , dN.m	10'00"	10'00"	9'00"	9'00"	10'00"	9'00"	10'00"	9'00"
Mc	8900	9350	4700	5000	9975	9900	9100	9100
Смес, №	S1	S1'	S2	S2'	S3'	S3''	S4'	S4''
Показател								
ML, dN.m	13	8	22	19	9	6	7	8
MH, dN.m	52	51	63	59	51	50	50	50
ΔM , dN.m	39	43	41	40	42	44	43	42
T_{s2} , dN.m	4'00"	4'30"	5'00"	6'00"	4'30"	4'00"	4'30"	4'30"
T_{90} , dN.m	8'00"	10'00"	10'00"	10'00"	9'00"	9'00"	11'00"	11'00"
Mc	2750	3000	8900	9350	4700	3800	4700	3600

Максималният въртящ момент, минималният въртящ момент, както и разликата между тях намаляват при смесите, които са термично обработвани, което по всяка вероятност се дължи на намаляването на молекулната маса на полимера по време на смесването при високи температури.

По друг начин изглеждат резултатите, получени в присъствие на TESPT (таблица 1).

И тук няма съществени промени във вулканизационните характеристики, предизвикани от различните технологични режими на смесване.

ML на тези смеси е по - нисък от съставите, несъдържащи силани и това вероятно се дължи на молекулното взаимодействие „полимер-пълнител“ в

следствие присаждането на силан по повърхността на последния.

Във всеки случай се наблюдава формиране на два пъти по-плътна вулканизационна мрежа в сравнение с несъдържащите силан състави ($M_c=4000$). Възможно е TESPT да действа като втори ускорител или като донор на сяра, но е възможно също връзката, която се формира от този силан между полимера и пълнителя по време на вулканизация да се отчита като междумолекулна връзка.

1.2. Физикомеханични характеристики

Физикомеханичните характеристики на вулканизатите от изследваните каучукови композити са показани в таблица 2.

Табл. 2. Физикомеханични показатели на изследваните вулканизати

Смес, № Показател	N1	N1'	N2	N2'	N3'	N3''	N4'	N4''
M_{100} , МПа	1.8	1.5	1.4	1.6	1.4	1.4	1.2	1.4
M_{300} , МПа	3.9	3.2	3.1	3.2	2.9	3.0	1.7	2.8
σ , МПа	15.0	14.0	12.0	10.0	11.2	12.1	13.2	15.6
$\epsilon_{отн.}$ %	590	615	660	580	610	625	660	615
$\epsilon_{ост.}$ %	25	35	20	25	25	35	35	30
Твърдост, ShA	64	60	56	58	62	60	60	62
Изтриваемост, mm ³	188	216	269	273	341	402	355	315
Смес, № Показател	S1	S1'	S2	S2'	S3'	S3''	S4'	S4''
M_{100} , МПа	3.4	3.5	1.8	1.5	2.5	3.0	3.0	2.9
M_{300} , МПа	11.8	11.7	3.9	3.2	7.8	9.6	10.8	11.0
σ , МПа	17.5	17.5	15.0	14.0	15.8	16.9	16.5	16.7
$\epsilon_{отн.}$ %	390	400	590	615	480	445	395	375
$\epsilon_{ост.}$ %	10	15	25	35	20	20	15	15
Твърдост, ShA	65	60	64	60	60	65	65	62
Изтриваемост, mm ³	121	114	188	216	128	123	118	109

Във физикомеханичните характеристики на вулканизатите се наблюдават значителни промени в зависимост от технологичния режим на смесване. Якостта на опън е повишена в случаите, когато пълнителят е въведен в предварително смесените каучуци в SBR преди смесването с IR. Най-ниски са

показателите, когато пълнителят е въведен в IR и след това е добавен SBR. Термичната обработка не оказва съществено влияние върху тези показатели.

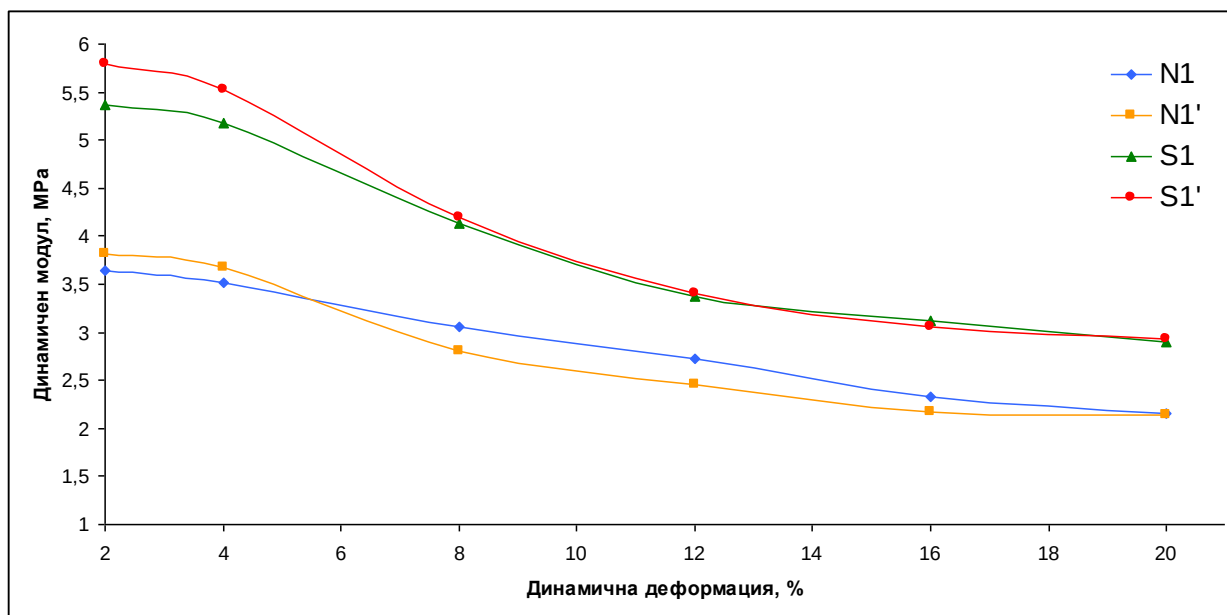
Наи-силно изразено е влиянието на технологичния режим на смесване върху износоустойчивостта на каучуковите вулканизати, където имаме разлики от порядъка на 100%, около 200 mm^3 за смесите, в които пълнителят е въведен след смесването на двата каучука, $350 \div 400 \text{ mm}^3$ за смесите, където SiO_2 е въведен първо в единият каучук след което е добавен другият каучук. Влошаването на износоустойчивостта вероятно се дължи на неравномерното разпределение на пълнителя в масите на двата каучука.

В присъствие на TESPT технологичният режим на смесване не оказва влияние върху физикомеханичните показатели, както при смесите несъдържащи силани.

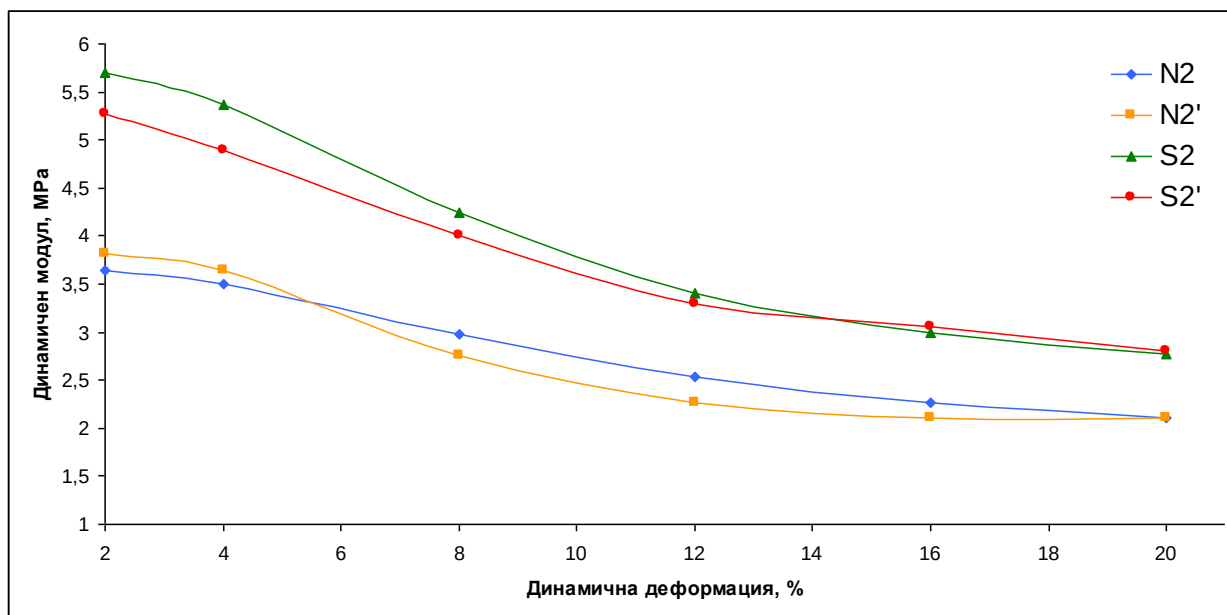
Очевидно е, че TESPT посредством етокси групите си взаимодейства с -ОН групи по повърхността на SiO_2 при всички изследвани технологични режими, което от една страна води до по-лесно разрушаване на агрегатите на пълнителя, а от друга страна до намаляване на взаимодействието „полимер – пълнител“. Посоченото по-горе води както до по-добро диспергиране на пълнителя, така и до по-равномерното му разпределение в масата на двата еластомера. В следствие на това и образуващите се връзки „полимер – пълнител“ по време на вулканизация водят до подобряване на физикомеханичните показатели на тези състави, в сравнение със съставите несъдържащи силани. Напрежението при 300% деформация е три пъти по-високо а изтриваемостта е два пъти по-ниска спрямо съставите, несъдържащи силани, като стойностите на тези показатели са близки с тези на вулканизатите, напълнени с активни сажди.

1.3. Динамични свойства и равновесно топлообразуване

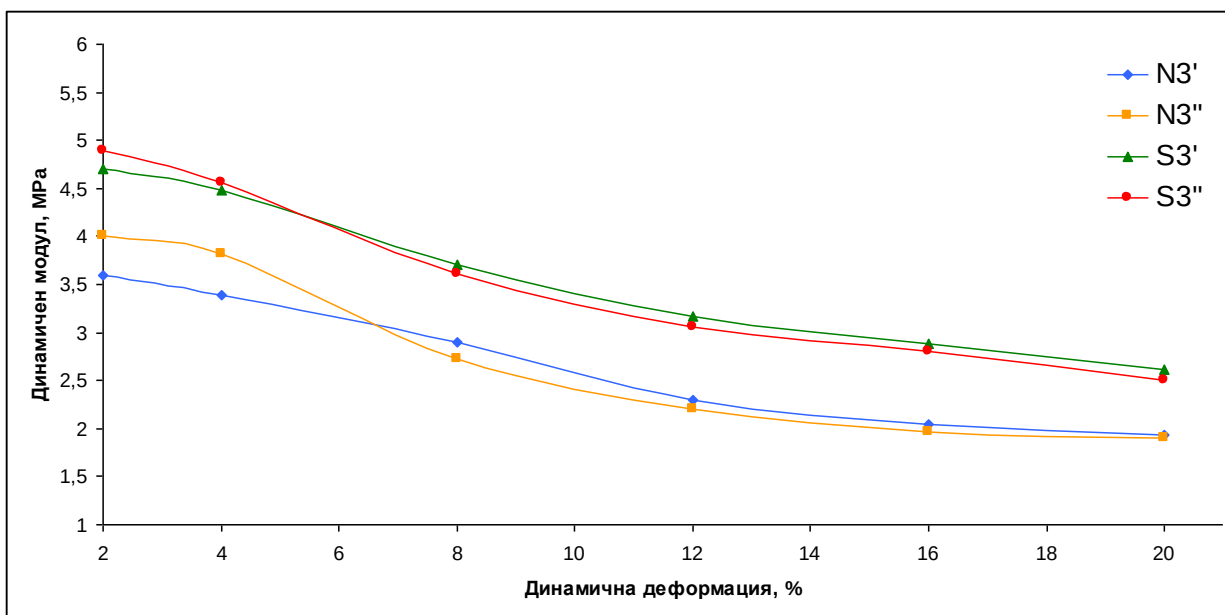
Зависимостите на динамичният модул E^* от големината на динамичната деформация са представени на фигура 2, 3, 4 и 5.



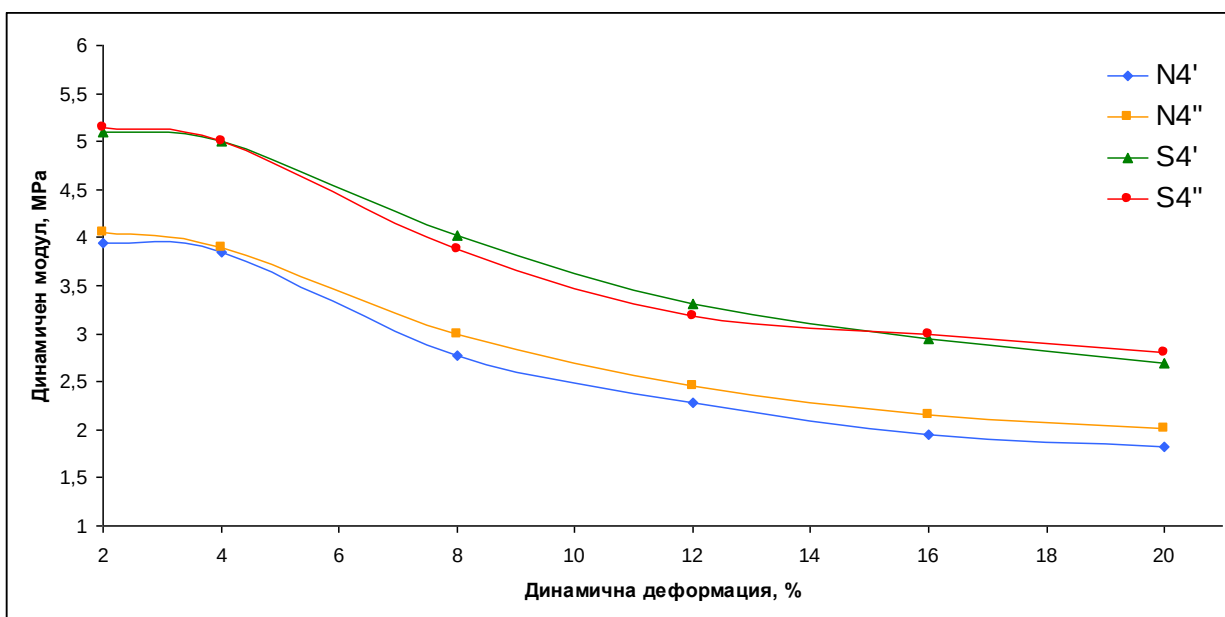
Фиг. 2. Зависимости на динамичния модул от големината на динамичната деформация за състави N1, N1', S1, S1'.



Фиг. 3. Зависимости на динамичния модул от големината на динамичната деформация за състави N2, N2', S2, S2'.



Фиг. 4. Зависимости на динамичния модул от големината на динамичната деформация за състави N3', N3'', S3', S3''.

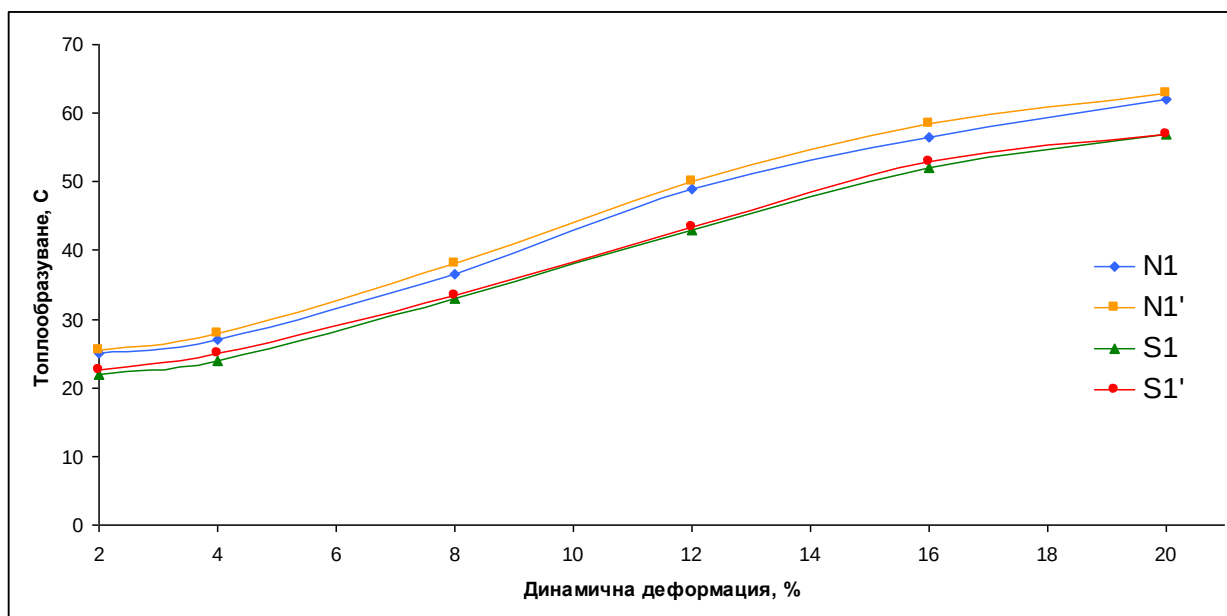


Фиг. 5. Зависимости на динамичния модул от големината на динамичната деформация за състави N4', N4'', S4', S4''.

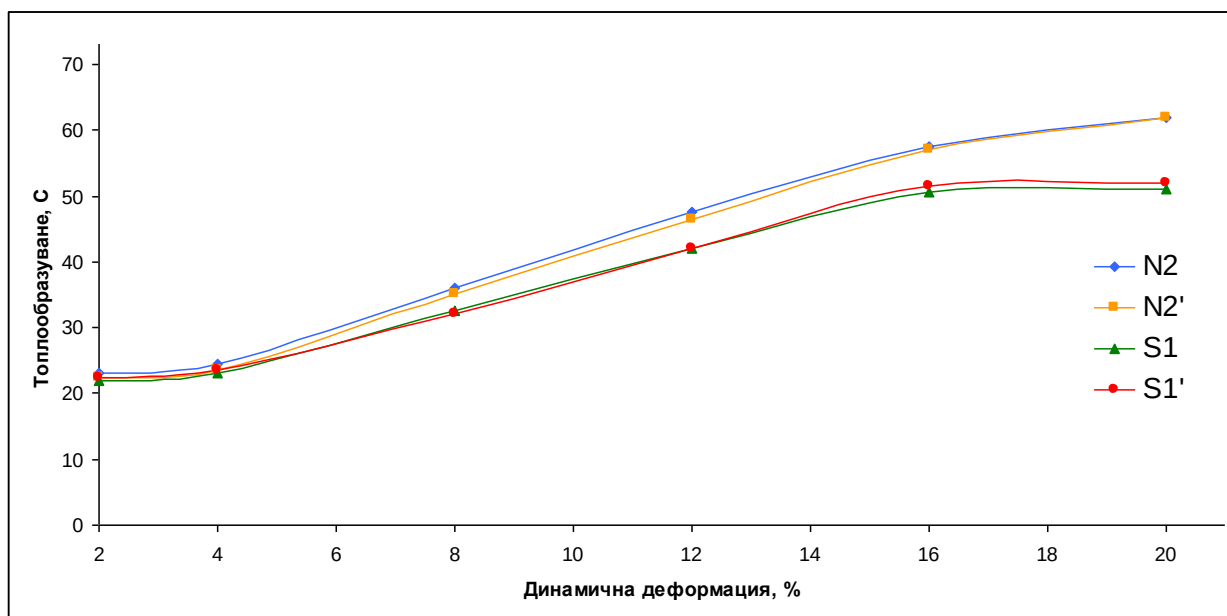
От посочените фигури се вижда, че смесите съдържащи TESPT имат висок комплексен динамичен модул, както при ниски, така и при високи стойности на динамичната деформация, което е в съответствие с напрежението при 300% деформация.

Процентно, намаляването на динамичния модул с нарастване на динамичната деформация, обусловено от степента на диспергирането на пълнителя, е по-малко в присъствието на силан, като може да бъде забелязано влияние и на технологичния режим на смесване.

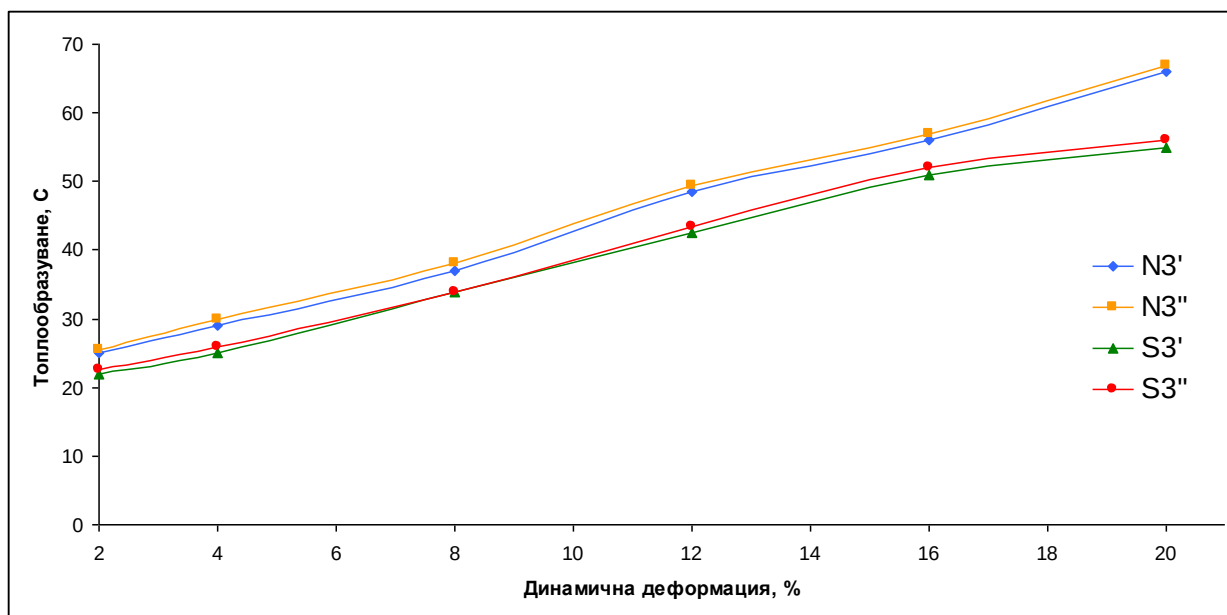
На фигури 6, 7, 8 и 9 са показани Зависимостите на равното топлообразуване (като равновесна температура).



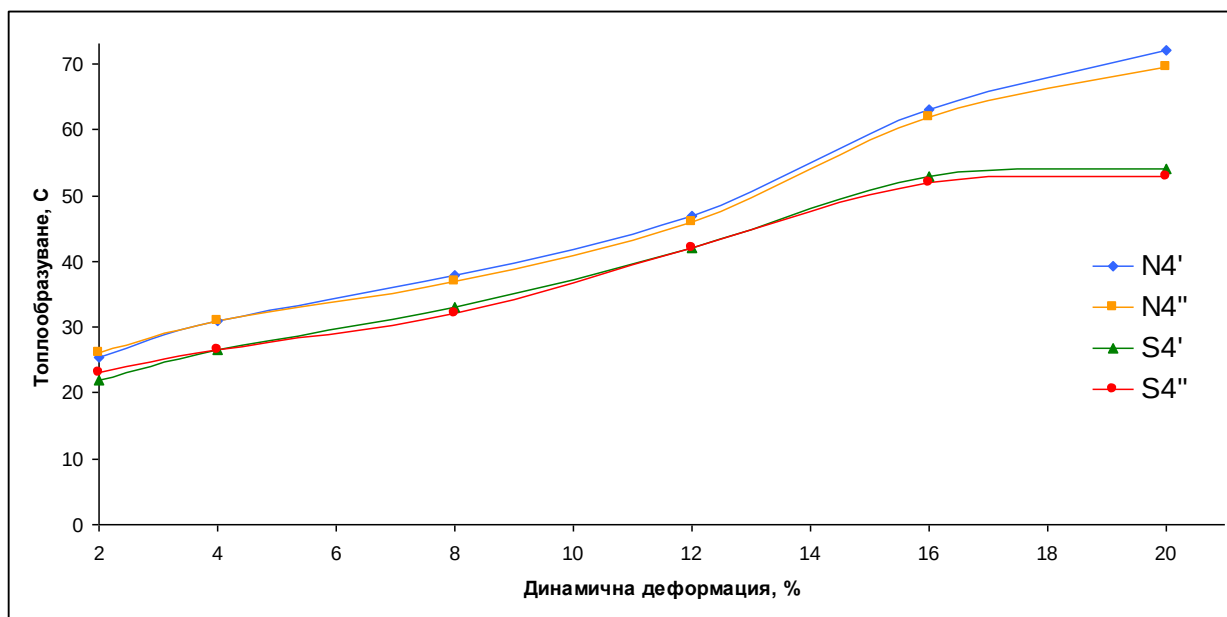
Фиг. 6. Зависимости на топлообразуването от големината на динамичната деформация за състави N1, N1', S1, S1'.



Фиг. 7. Зависимости на топлообразуването от големината на динамичната деформация за състави N2, N2', S1, S1'.



Фиг. 8. Зависимости на топлообразуването от големината на динамичната деформация за състави N3', N3'', S3', S3''.

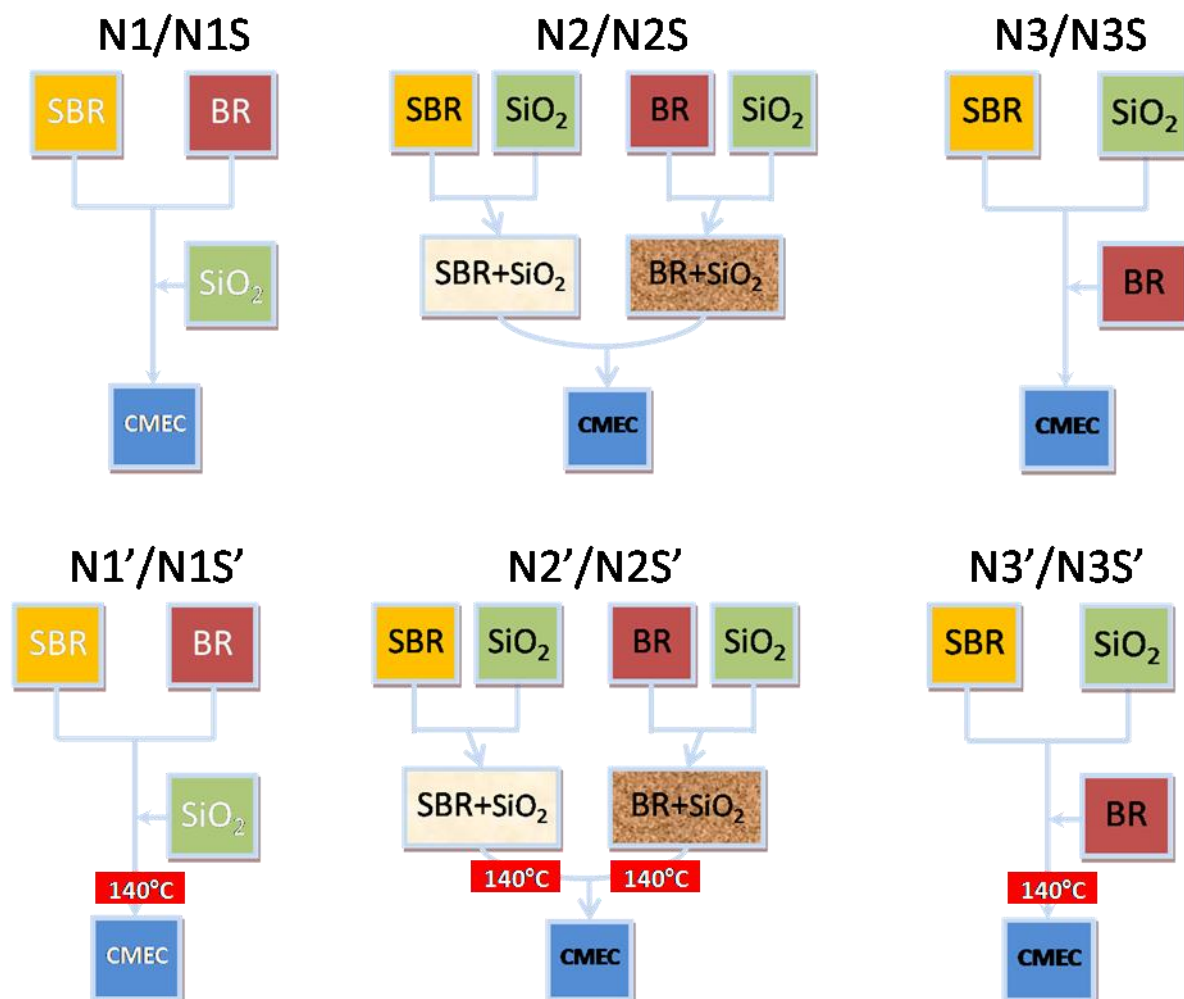


Фиг. 9. Зависимости на топлообразуването от големината на динамичната деформация за състави N4', N4'', S4', S4''.

Стойностите на равновесното топлообразуване на изследваните вулканизати, съответстват напълно с резултатите, получени за динамичния им модул.

Вулканизатите, в които присъства силан, имат значително по-ниско равновесно топлообразуване.

2. Изследване влиянието на технологичния режим на смесване и присъствието на сяросъдържащи силини върху свойствата на напълнени със SiO₂ еластомерни смеси на база бутадиенстиренов каучук и бутадиенов каучук.



Фиг. 10. Схеми на различните технологични режими на смесване, на каучукови композити, на основа eSBR и BR, в отсъствие и присъствие на силиан.

Състав в мас.ч./100 мас.ч. каучук: eSBR – 70, BR – 30, SiO₂ – 50, ZnO – 4, Стеарин – 1,5, MBTS – 1,5, S – 2, означените с N състави не съдържат силиан а, съставите с означение N S съдържат TESPT 5 мас. ч/100 мас. ч. каучук

2.1. Вулканизационни характеристики на смесите на основа eSBR и BR.

В таблица 3 са показани вулканизационните характеристики на смеси на основа SBR и BR. Вижда се, че няма съществени разлики във времената за оптимум на вулканизация T_{90} и начало на вулканизация T_{s2} , обусловени от различния технологичен режим на смесване.

Табл. 3. Вулканизационни характеристики на изследваните състави

Смес, №	N1	N1'	N2	N2'	N3	N3'
Показател						
ML, dN.m	35	28	25	33	30	25
MH, dN.m	85	74	73	65	78	68
ΔM , dN.m	50	46	48	32	48	43
T_{s2} , dN.m	7'00"	10'00"	5'00"	10'00"	7'00"	11'00"
T_{90} , dN.m	12'00"	17'00"	12'00"	17'00"	13'00"	17'00"
Mc	4100	4600	4400	4600	4200	4500
Смес, №	N1S	N1S'	N2S	N2S'	N3S	N3S'
Показател						
ML, dN.m	28	25	23	19	25	20
MH, dN.m	84	77	80	73	82	75
ΔM , dN.m	56	52	57	54	57	55
T_{s2} , dN.m	7'00"	9'00"	7'00"	8'00"	7'00"	9'00"
T_{90} , dN.m	14'00"	17'00"	15'00"	17'00"	15'70"	17'00"
Mc	2000	2100	2000	2300	1900	1800

Вижда се, че няма съществени разлики във времената за оптимум на вулканизация и начало на вулканизация, обусловени от различния технологичен режим на смесване. Максималният въртящ момент, минималният въртящ момент, както и разликата между тях намаляват при смесите, които са термично обработвани, което по всяка вероятност се дължи на намаляването на молекулната маса на полимера по време на смесването при високи температури.

В присъствие на TESPT не се наблюдават съществени промени във вулканизационните характеристики, предизвикани от различните технологични режими на смесване.

Във всеки случай се наблюдава формиране на два пъти по-плътна вулканизационна мрежа в сравнение с несъдържащите силан състави. Възможно е TESPT да действа като втори ускорител или като донор на сяра, но е възможно също връзката, която се формира от този силан между полимера и пълнителя по време на вулканизация да се отчита като междумолекулна връзка.

2.2. Физикомеханични характеристики

Физикомеханичните характеристики на вулканизатите на изследваните каучукови композити са показани в таблица 4.

Табл. 4. Физикомеханични показатели на изследваните вулканизати

Смес, № Показател	N1	N1'	N2	N2'	N3	N3'
M ₃₀₀ , МПа	4.4	3.1	4.0	2.8	3.8	3.5
σ, МПа	15.1	12.1	11.8	11.5	10.5	12.2
ε _{отн.} %	620	780	680	750	650	760
ε _{ост.} %	20	30	30	30	30	30
Твърдост, ShA	71	61	65	62	65	72
Изтриваемост, mm ³	174	183	205	195	177	195
Смес, № Показател	N1S	N1S'	N2S	N2S'	N3S	N3S'
M ₃₀₀ , МПа	10.5	9.2	9.6	9.0	10.0	9.9
σ, МПа	11.0	12.0	10.0	9.0	10.9	11.4
ε _{отн.} %	335	370	320	300	335	355
ε _{ост.} %	10	10	10	10	10	10
Твърдост, ShA	60	70	67	69	70	68
Изтриваемост, mm ³	114	108	146	125	110	102

Във физикомеханичните характеристики на вулканизатите не се наблюдават значителни промени в зависимост от технологичния режим на смесване.

Наи-силно изразено е влиянието на технологичния режим на смесване върху износоустойчивостта на каучуковите вулканизати, в присъствие и отсъствие на силан. Най-висока изтриваемост имат вулканизатите от серия "2",

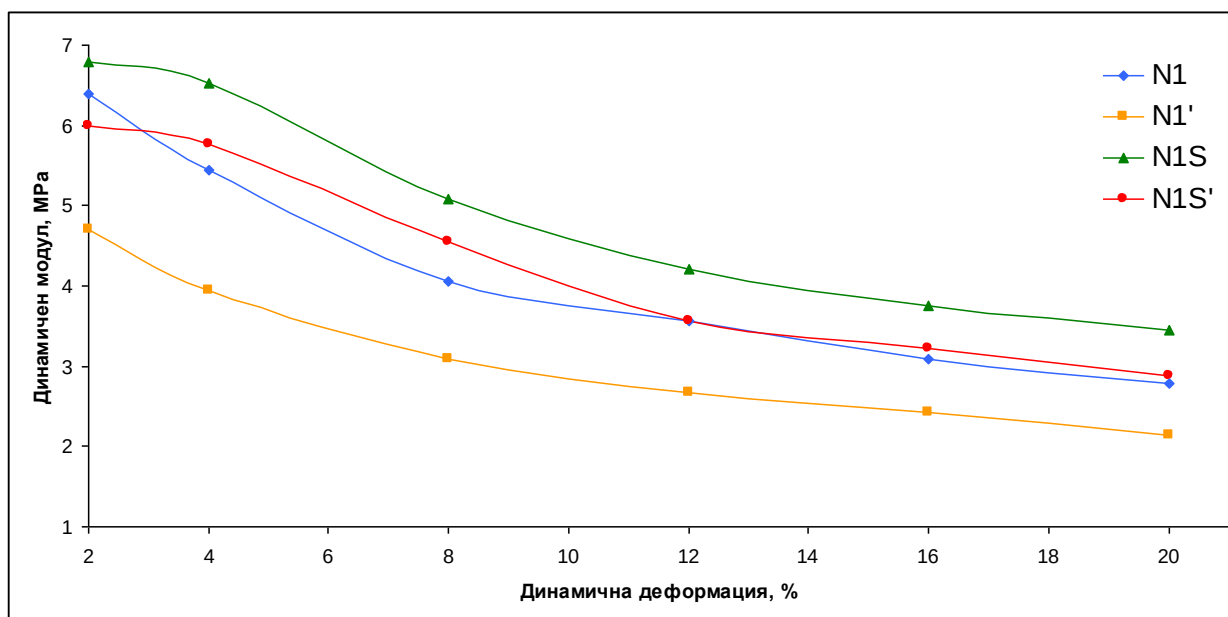
където всеки от каучуците е смесен предварително с пълнителя.

Термичната обработка не води до съществени промени, освен в изтриваемостта, в присъствието на силиан, където тя е по-ниска за съставите, които са термично третирани.

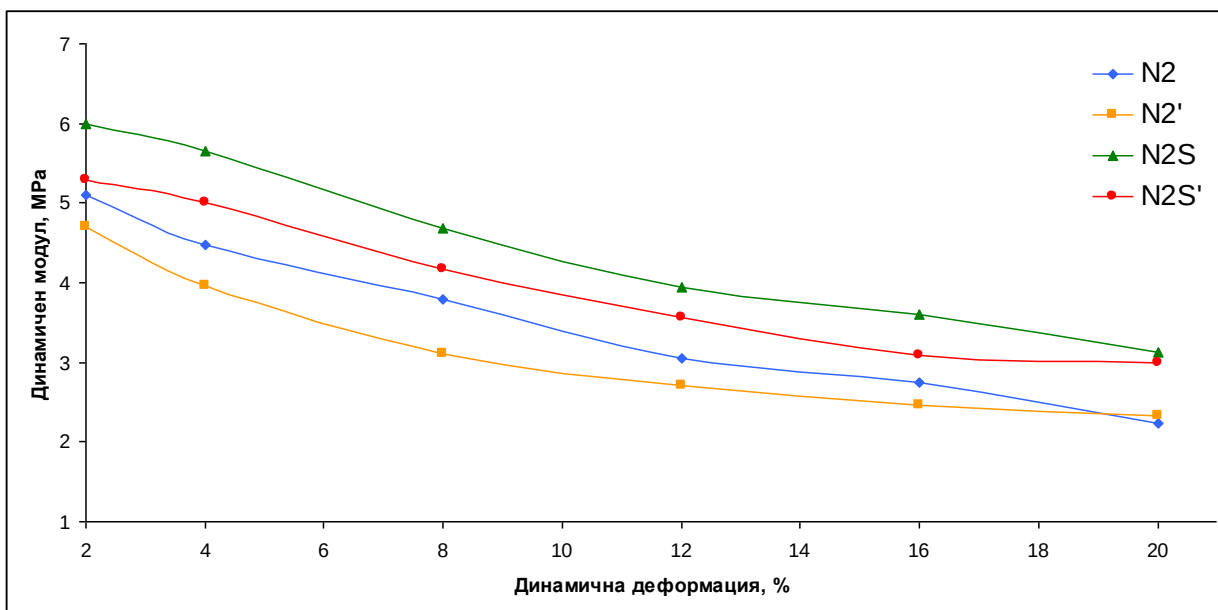
В присъствие на TESPT технологичният режим на смесване не оказва влияние на физикомеханичните показатели, както при смесите, несъдържащи силиани.

2.3. Динамични свойства и равновесно топлообразуване

Зависимостите на динамичният модул E^* от големината на динамичната деформация са представени на фигур 11, 12 и 13.

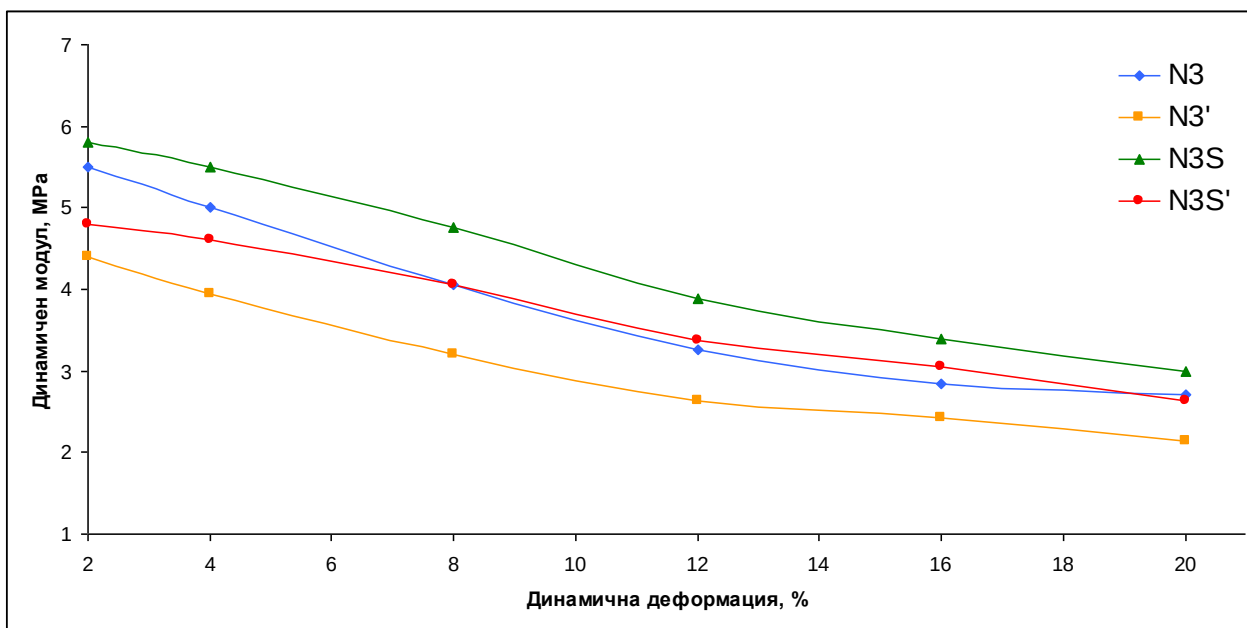


Фиг. 11. Зависимости на динамичния модул от големината на динамичната деформация за състави N1, N1', N1S, N1S'.



Фиг. 12. Зависимости на динамичния модул от големината на динамичната деформация за състави N2, N2', N2S, N2S'.

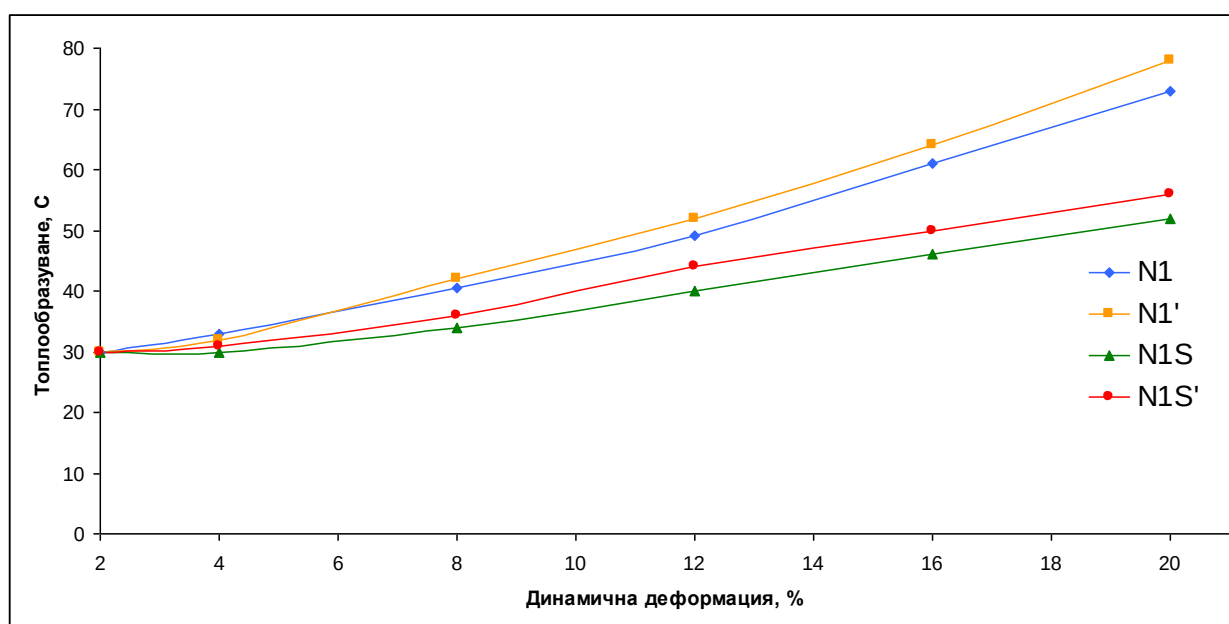
От тях се вижда, че смесите, съдържащи TESPT имат по-висок динамичен модул, както при ниски, така и при високи стойности на динамичната деформация.



Фиг. 13. Зависимости на динамичния модул от големината на динамичната деформация за състави N3, N3', N3S, N3S'.

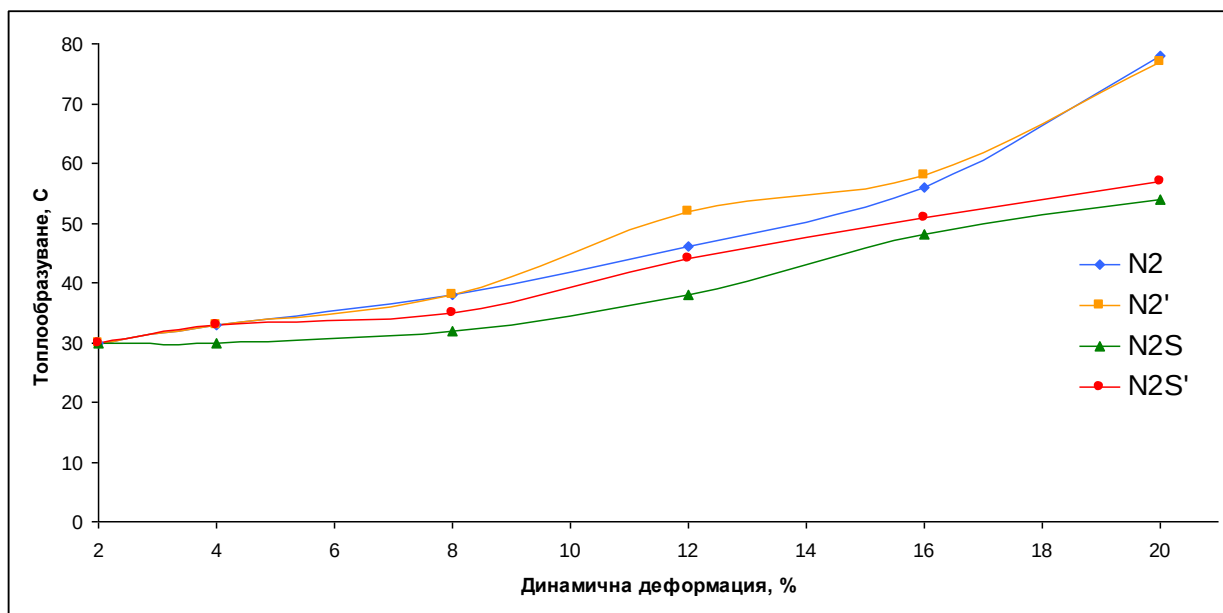
Намаляването на динамичния модул с увеличаване на динамичната деформация, обусловено от диспергирането на пълнителя, което е процентно по-малко при вулканизатите съдържащи силан. Динамичния модул има по-ниски стойности за вулканизатите на термично третираните смеси, както в присъствие, така и в отсъствие на TESPT.

На фигури 14, 15 и 16 са показани зависимостите на равновесното топлообразуване от големината на динамичната деформация.

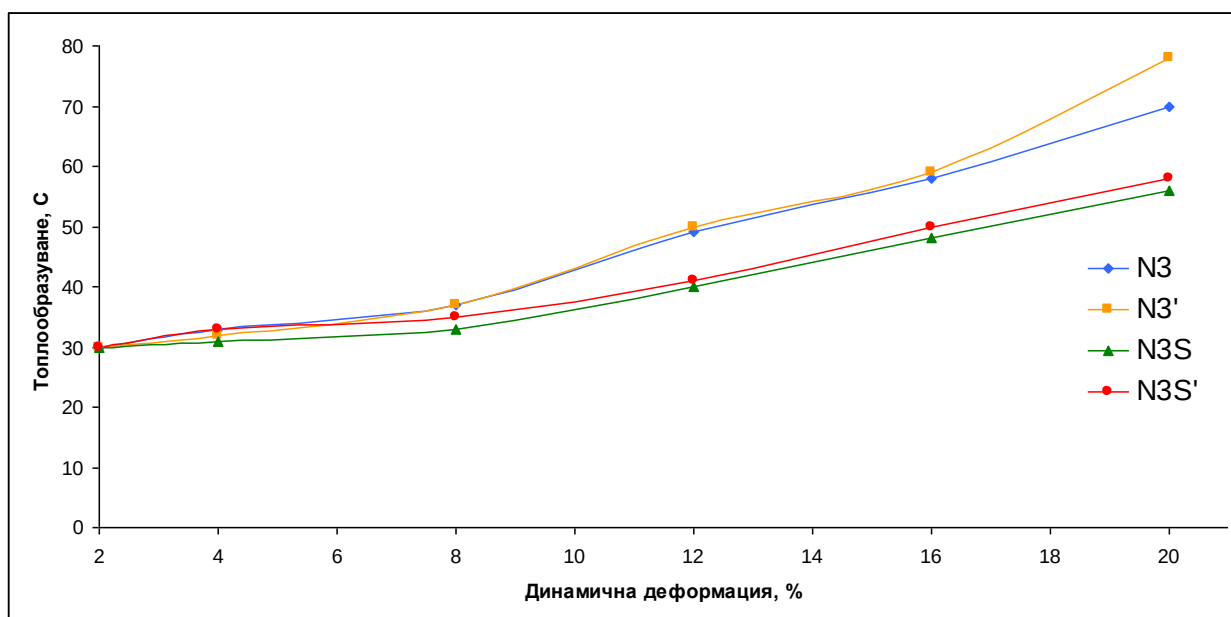


Фиг. 14. Зависимости на топлообразуването от големината на динамичната деформация за състави N1, N1', N1S, N1S'.

Вижда се, че съставите, съдържащи силани имат значително по-ниско равновесно топлообразуване при по-високите динамични деформации.



Фиг. 15. Зависимости на топлообразуването от големината на динамичната деформация за състави N2, N2', N2S, N2S'.



Фиг. 16. Зависимости на топлообразуването от големината на динамичната деформация за състави N3, N3', N3S, N3S'.

Не се наблюдават съществени разлики при топлообразуването на вулканизатите в зависимост от технологичния режим на смесване.

3. Модификация на eSBR, охарактеризиране и изследване свойствата на смеси и вулканизати на основа модифициран eSBR.

Модификацията е извършвана в маса на пластограф „Брабендер“ при скорост на деформация 30 min^{-1} в продължение на 5 минути при температури 100°C , 140°C , 170°C .

3.1. Модификация с различни количества (1 мас. ч./100 мас. ч. каучук, 2 мас. ч./100 мас. ч. каучук, 3 мас. ч./100 мас. ч. каучук) метокси-силан.

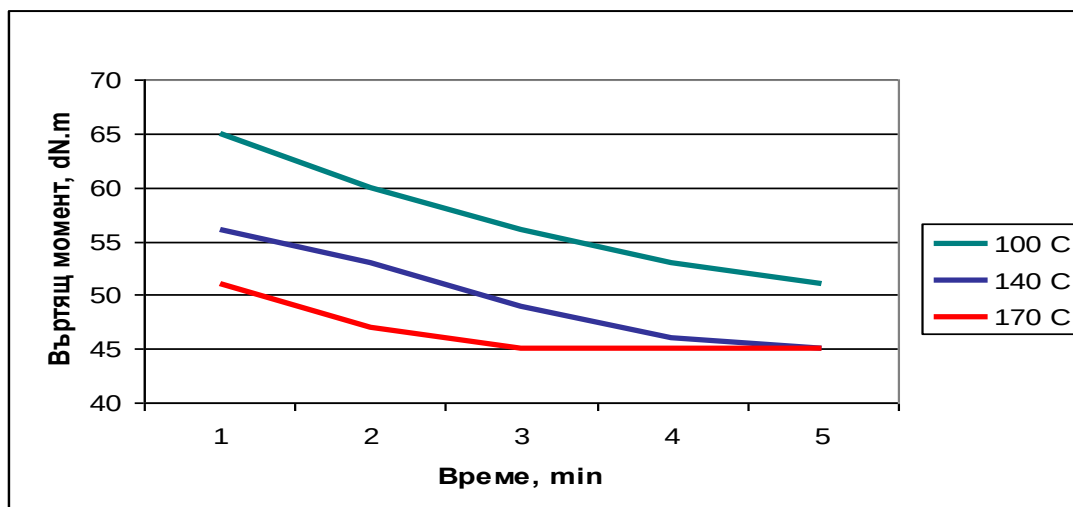
Табл. 5. Количества на меркапто-силана и температура на модификация

Модифициран каучук C, T	N0	N02'	N04'	N06'	N1	N2	N3	N1'	N2'	N3'	N1''	N2''	N3''
Количество силан, мас. ч.	-	0,2	0,4	0,6	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0	1,0	2,0	3,0
Температура, $^\circ\text{C}$	140	140	140	140	100	100	100	140	140	140	170	170	170

Състав: eSBR – 100, ;меркапто силан – според таблицата.

Състав на изследваните смеси и вулканизати: Състав в мас. ч./100 мас. ч. каучук: eSBR – 100,0, SiO_2 – 50, ZnO – 4, Стеарин – 1,5, MBTS – 1,5, S – 2,

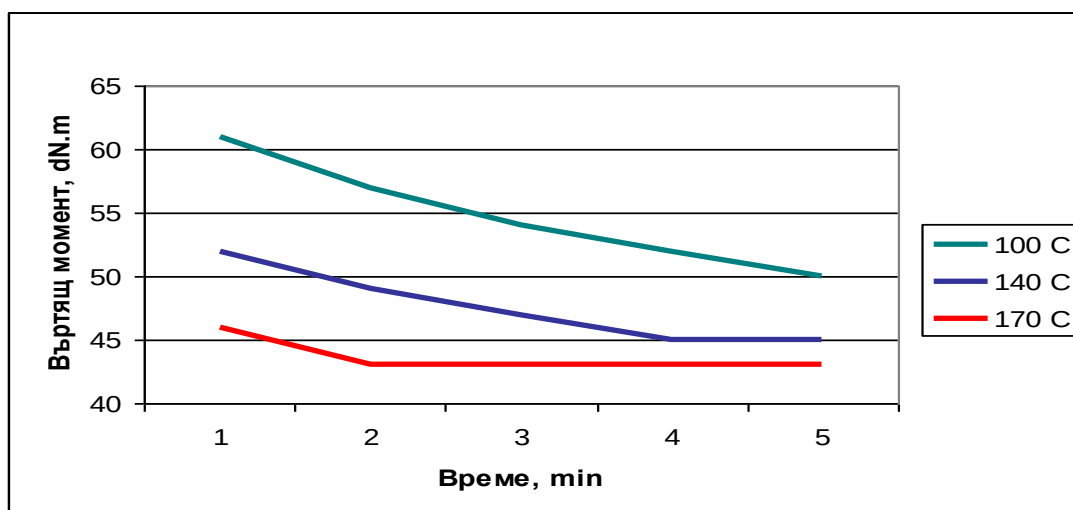
На фигура 17 е показана зависимостта на въртящия момент от времето за концентрация на силан 1 мас. ч./100 мас. ч. каучук при различни температури.



Фиг. 17. Зависимост на въртящия момент от температурата за смеси съдържащи 1 мас. ч./100 мас. ч. каучук силан.

От графиката се вижда, че въртящия момент намалява с времето при всички температури на модификация, което по всяка вероятност се дължи на намаляването на молекулната маса на каучука.

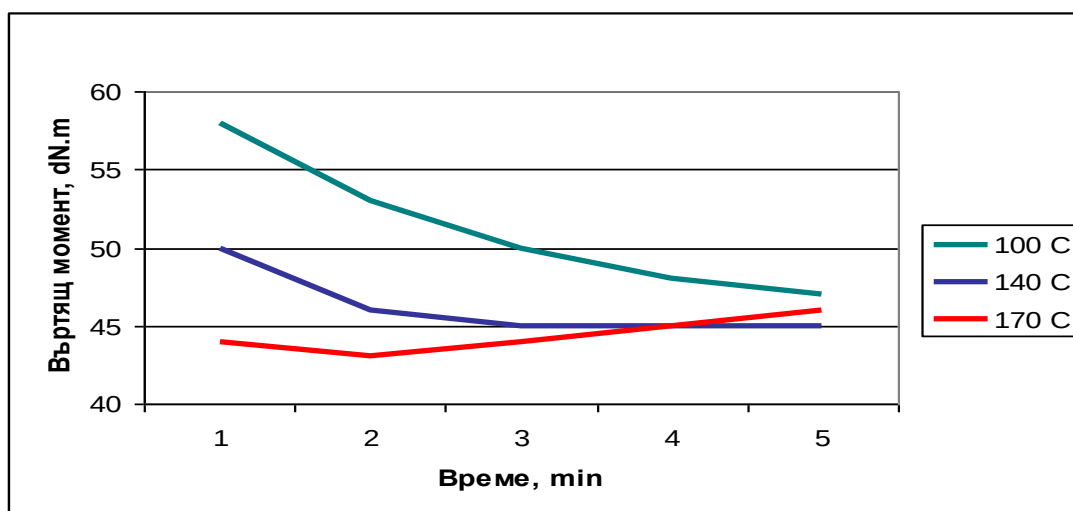
На фигура 18 е показана зависимостта на въртящия момент от времето за концентрация на силан 2 мас. ч./100 мас. ч. каучук при различни температури.



Фиг. 18. Зависимост на въртящия момент от температурата за смеси съдържащи 2 мас. ч./100 мас. ч. каучук силан.

Зависимостта на въртящия момент в зависимост от времето е подобна на тази от фигура 17, но може да се забележи едно постоянство във въртящия момент при температура на модификация 170°C.

На фигура 19 е показана зависимостта на въртящия момент от времето за концентрация на силан 3 мас. ч./100 мас. ч. каучук при различни температури.



Фиг. 19. Зависимост на въртящия момент от температурата за смеси съдържащи 3 мас. ч./100 мас. ч. каучук силан.

От графиката се вижда, че при температура на модификация 100°C, въртящият момент намалява с времето, докато при температура на модификация 140°C въртящият момент има почти постоянна стойност, а при температура на модификация 170°C въртящият момент се покачва с времето.

От направените изследвания може да се направи предположение, че при температури на модификация 170°C и количество на модифициращия агент 2 мас. ч./100 мас. ч. каучук и 3 мас. ч./100 мас. ч. каучук, вероятно протичат реакции на омрежване на полимера.

3.1.1. Охарактеризиране на модифицирания каучук 24 часа след модификацията.

За установяване реакции на омрежване на полимера в следствие присъствието на 3-(триметоксисилил)-1-пропантиол по време на модификацията бяха определени Моoney вискозитет и междувъзловия отрез (M_c) на модифицираните каучуци. В таблица 6 са показани резултатите от тези изследвания.

Табл. 6. Муни вискозитет и междувъзлов отрез (M_c) на модифицираните каучуци.

Смес, №	N0	N1	N2	N1'	N2'	N3'	N1''	N2''	N3''
Показател									
ML1+4(100°C), ME	56	55	60	55	82	100	78	98	>150
M_c	-	-	-	-	-	22500	22000	20000	9000

Вижда се, че модификацията, с 3 мас. ч./100 мас. ч. каучук меркапто-силан, при 140°C и 1 мас. ч./100 мас. ч. каучук, 2 мас. ч./100 мас. ч. каучук, 3 мас. ч./100 мас. ч. каучук при 170°C води до повишаване на вискозитета, което е в следствие на образуване на рехава вулканизационна мрежа ($M_c=10000 \div 20000$).

3.2. Изследване на модифицираните каучуци напълнени със силициев диоксид в отсъствие на сяра и ускорители.

При напълването със силициев диоксид на модифицираните каучуци предположихме, че е възможно образуване на вулканизационна структура „полимер-пълнител-полимер“, в следствие на модификацията на каучука. За доказване на това предположение, 24 часа след изготвянето на смесите, бе измерена зелената якост и бяха определени вулканизационните характеристики с реометър Монсанто при 160°C. Получените резултати са показани в таблица 7.

Табл. 7. Вулканизационни характеристики и физикомеханични показатели на модифицираните каучуци, напълнени със силициев диоксид в отсъствие на сяра и ускорители.

Смес, №	N1	N2	N3	N1'	N2'	N3'	N1''	N2''	N3''
Показател									
ML, dN.m	70	70	70	70	80	85	80	86	90
MH, dN.m	90	95	100	80	98	102	100	100	100
ΔM , dN.m	20	25	30	10	18	17	20	14	10
Mc	-	-	-	-	-	-	4000	2100	1700
σ , МПа	2,0	2,0	3,5	2,0	4,0	4,0	3,0	3,5	4,0
$\xi_{отн}$, %	270	180	150	150	125	125	150	150	150
$\xi_{ост}$, %	270	180	150	150	125	125	150	150	150

От резултатите се вижда, че минималният въртящ момент е по-висок при смесите (60 dN.m за смесите, съдържащи немодифициран каучук) на всички модифицирани каучуци и нараства с увеличаване температурата на модификация и количеството на модифициращото вещество до 90 dN.m за 3 мас. ч./100 мас. ч. каучук силан и температура на модификация 170°C.

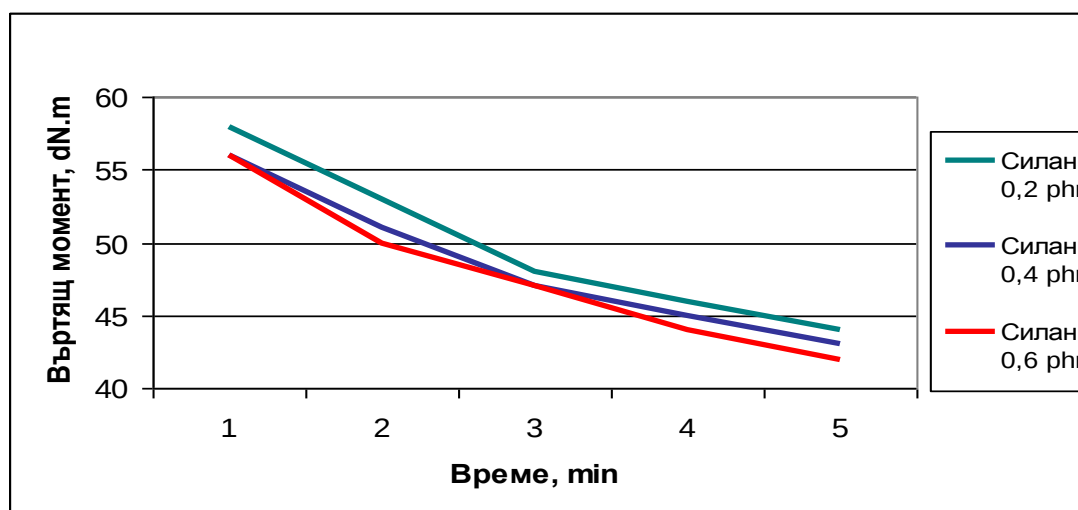
Подобна е тенденцията и при зелената якост и остатъчното удължение на смесите. Зелената якост нараства от 2 МПа за сместа, съдържаща модифициран с 1 мас. ч. силан каучук. при температура на модификация 100°C до 4 МПа за смесите на основа модифицирани с 2 мас. ч./100 мас. ч. каучук и 3 мас. ч./100 мас. ч. каучук силан каучуци, при температури 140°C и 170°C. Получените резултати показват, че действително по време на смесването на модифицираните каучуци със силициевия диоксид се образува вулканизационна мрежа „полимер-пълнител-полимер“, което се доказва и с определеният, по метода на равновесната степен на набъбване, междувъзлов отрез ($Mc=4000 \div 1700$ за съставите на база на каучуци, модифицирани при температура 170°C).

Образуването на вулканизационна мрежа „полимер-пълнител-полимер“ е възможно само, ако по време на модификацията меркапто-силана е реагирал с полимера посредством тиолната си група, а по време на смесването е реагирал

със силанолните групи на силициевия диоксид посредством метокси групите си. Това ни дава основание да твърдим, че при температури на модификация 140°C и 170°C протича реакция между тиолната група на силана и каучука, каквато е целта на модификацията.

Образуването на голямо количество връзки „полимер-полимер” по време на модификацията и връзки „полимер-пълнител-полимер” по време на смесването с пълнителя са нежелателни от технологична гледна точка, поради повишаване вискозитета на смесите.

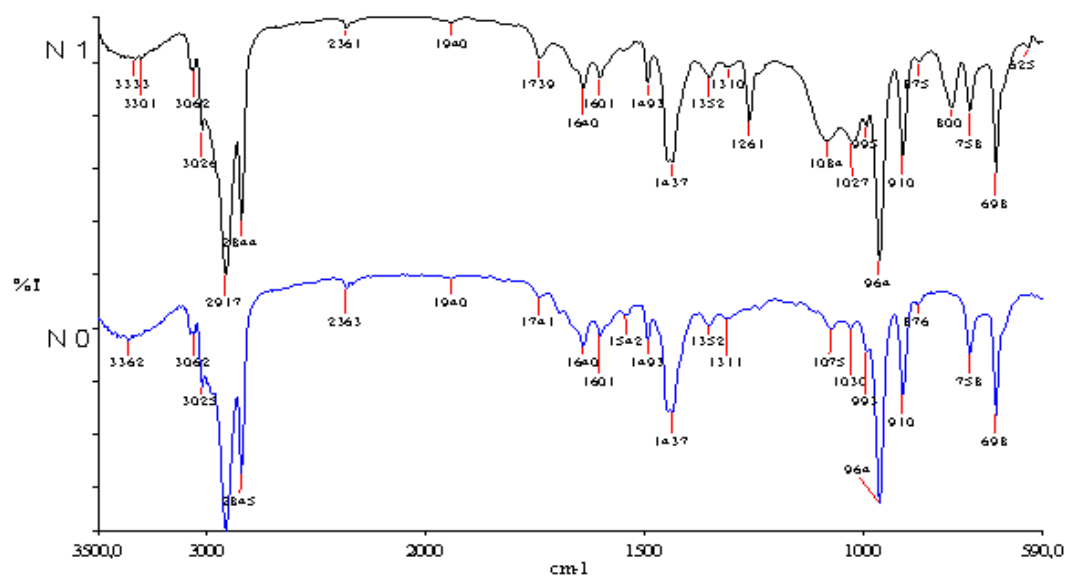
Съобразявайки се с казаното по-горе, беше направен опит за модифициране на каучука с по-малки количества модифициращо вещество (0,2 мас. ч./100 мас. ч. каучук, 0,4 мас. ч./100 мас. ч. каучук, 0,6 мас. ч./100 мас. ч. каучук) при температура 140°C. На фигура 20 са показани зависимостите на въртящия момент от времето за тези концентрации на силана.



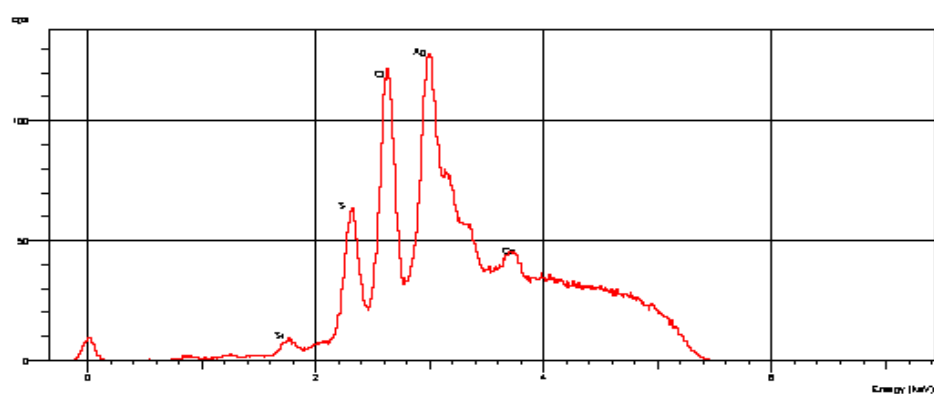
Фиг. 20. Зависимост на въртящия момент от времето за смеси, съдържащи 0,2 мас. ч./100 мас. ч. каучук, 0,4 мас. ч./100 мас. ч. каучук, 0,6 мас. ч./100 мас. ч. каучук силан, при 140°C.

От графиката се вижда, че както и при количество на модифициращия агент 1 мас. ч./100 мас. ч. каучук, въртящият момент намалява с времето, което не предполага реакция на омрежване на полимера.

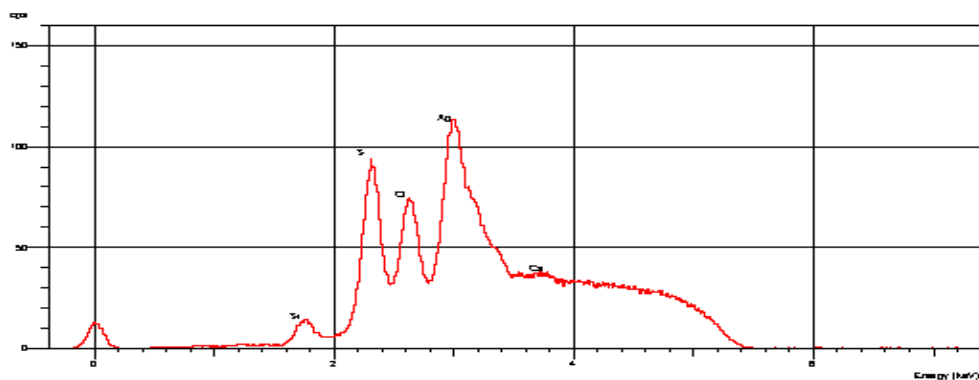
За доказване на реакцията на модификация, след преутаяване на модифицирания каучук, са направени инфрачервена спектроскопия и елементарен анализ, данните от които са показани на фигури 21, 22, 23.



Фиг. 21. Характеристични ивици на потлъщане (ИЧ) на изследваните еластомери.



Фиг. 22. „EDXRF” спектроскопия на каучука преди модификация



Фиг. 23. „EDXRF” спектроскопия на каучука след модификация

От направените анализи може да се заключи, че меркапто-силана, посредством тиолната си група, се е свързал с макромолекулата на полимера, а от друга страна не предизвиква омрежване на каучука, при правилно подбрани условия на модификацията.

3.3. Изследване на модифицираните каучуци, напълнени със силициев диоксид в присъствие на сяра и ускорители.

3.3.1. Вулканизационни характеристики

На реометър "Монсанто", при 160°C и 1° ъгъл на осцилация са снети кинетичните криви на вулканизация на изследваните от нас смеси. Основните вулканизационни характеристики са показани в таблица 8.

Табл. 8. Вулканизационни характеристики на смеси, съдържащи 0,0 мас. ч./100 мас. ч. каучук, 0,2 мас. ч./100 мас. ч. каучук, 0,4 мас. ч./100 мас. ч. каучук, 0,6 мас. ч./100 мас. ч. каучук 1,0 мас. ч./100 мас. ч. каучук и 2,0 мас. ч./100 мас. ч. каучук меркапто-силан.

Смес, №	N0'	N02'	N04'	N06'	N1'	N2'
Показател						
ML, dN.m	62	72	77	81	70	68
MH, dN.m	120	125	140	140	128	130
ΔM, dN.m	58	53	63	59	58	62
Ts ₂ , dN.m	8'00"	6'00"	8'00"	6'30"	6'00"	6'30"
T ₉₀ , dN.m	1'30"	1'30"	1'30"	1'30"	0'30"	0'30"
Mc	3000	1500	1700	1300	1250	1000

Вижда се, че минималния въртящ момент ML за смесите изготвени с модифицирани каучуци е с около 10 пункта по-висок отколкото ML за стандартната смес, което предполага наличието на някаква мрежа в тези смеси.

Няма съществени разлики в ΔM.

Плътността на вулканизационната мрежа нараства с увеличаването на количеството на силана (Mc=3000 за сместа с немодифициран каучук, Mc=1000 за сместа на база модифициран с 2 мас. ч. силан каучук).

3.3.2. Физикомеханични показатели.

Определени са основните физикомеханични показатели на вулканизатите, получени в оптимума на вулканизация.

В таблица 9 са отразени техните стойности:

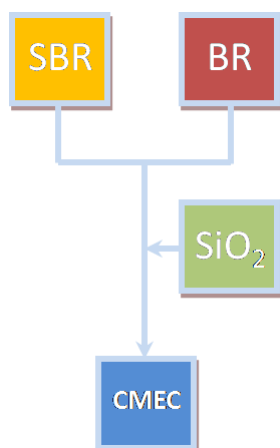
Табл. 9. Физикомеханични показатели на вулканизатите на основа смеси съдържащи 0,0 мас. ч./100 мас. ч. каучук, 0,2 мас. ч./100 мас. ч. каучук, 0,4 мас. ч./100 мас. ч. каучук, 0,6 мас. ч./100 мас. ч. каучук 1,0 мас. ч./100 мас. ч. каучук и 2,0 мас. ч./100 мас. ч. каучук меркапто-силан.

Смес, №	N0'	N02'	N04'	N06'	N1'	N2'
Показател						
M ₁₀₀ , МПа	2.1	2.9	3.7	4.5	3.2	4.8
M ₃₀₀ , МПа	5.4	8.2	10.4	14.4	15.3	-
σ, МПа	15.7	14.4	16.8	15.9	20.0	17.1
ξ _{отн} , %	580	440	450	335	370	230
ξ _{ост} , %	40	25	25	15	15	10
Твърдост, ShA	70	73	75	75	68	71
Изтриваемост, mm ³	170	160	145	140	120	110

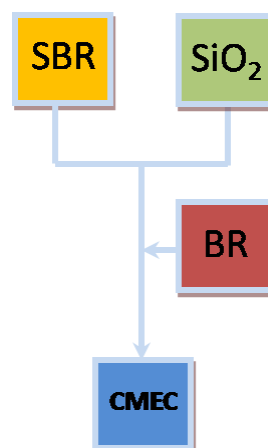
От таблицата се вижда, че няма съществени разлики в крайните якости на вулканизатите, обусловени от модификацията на каучука с различно количество силан, докато напреженията при 100% (M₁₀₀) и 300% (M₃₀₀) деформация нарастват. Напрежението при 300% деформация на вулканизатите на смес N0' е 5,4 МПа, а за вулканизата на смес N1' е 15,3 МПа. Относителното и остатъчното удължение намаляват с увеличаването на количеството на силана при модификацията на каучука.

Най-силно е изразена зависимостта на количеството на силана при модификацията на каучука върху изтриваемостта на вулканизатите. Изтриваемостта на вулканизатите на смес N0' е 170 mm³ и намалява до 110 mm³ за вулканизатите на смес N2', което е близко по стойност до стойностите за изтриваемостта на вулканизати съдържащи активни сажди.

4. Изследване влиянието на различни видове органосилани и технологичния режим на смесване върху свойствата на каучукови композити на основа бутадиенстиренов каучук и полибутадиен, напълнени със SiO₂



**Фиг. 24. Начин на смесване
за смеси 1, 2, 3, 4, 5, 6.**



**Фиг. 25. Начин на смесване
за смеси 1', 2', 3', 4', 5', 6'.**

Табл. 10. Рецептурни състави на изследваните композити, съдържащи различни количества TESPT, TESPД и Меркапто-силан

Смес, №		1, 1'	2, 2'	3, 3'	4, 4'	5, 5'	6, 6'
Ингредиенти	еSBR	70	70	70	70	70	70
	BR	30	30	30	30	30	30
Силан	TESPT	5,0		4,5		4,0	
	TESPD	-	5,0		4,5		4,0
	Меркапто-силан	-		0,5	0,5	1,0	1,0
SiO ₂		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
ZnO		4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Стеарин		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
MBTS		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Сяра		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

4.1. Вулканизационни характеристики

Основните вулканизационни характеристики са показани в таблица 11.

**Табл. 11. Вулканизационни характеристики, снети на реометър
“Monsanto”, M_c .**

Смес, №	1	2	3	4	5	6
Показател						
ML, dN.m	55	30	58	30	45	32
MH, dN.m	81	85	80	90	81	84
ΔM , dN.m	26	55	22	60	36	52
T_{S_2} , dN.m	5'00"	11'00"	15'00"	10'30"	9'00"	9'00"
T_{90} , dN.m	34'00"	23'00"	23'00"	25'00"	28'00"	21'00"
M_c	7100	2500	3300	2000	2800	1800
Смес, №	1'	2'	3'	4'	5'	6'
Показател						
ML, dN.m	54	32	52	36	47	37
MH, dN.m	84	94	85	96	80	94
ΔM , dN.m	30	62	33	60	33	57
T_{S_2} , dN.m	8'30"	11'00"	12'00"	12'00"	8'00"	11'00"
T_{90} , dN.m	22'00"	25'00"	26'30"	25'00"	23'00"	23'30"
M_c	7600	3200	6000	3300	4900	3000

От таблицата се вижда, че няма съществена промяна в оптимума на вулканизация в зависимост от състава на смесите и от технологичния режим на смесване. Значително по-дълго е времето за оптимум на вулканизацията само за смес 1 (34 мин.). Вижда се също, че няма съществени изменения и във времето за начало на вулканизацията в зависимост от състава на смесите и технологичния режим на смесване, като то е най-кратко за смеси 1 и 1'.

Минималният въртящ момент не се изменя, в зависимост от технологичния режим на смесване. В зависимост от вида на силана, обаче, се наблюдават значителни изменения в този показател, като във всички случаи той е по-висок за смесите, съдържащи TESPT, в сравнение със смесите, съдържащи TESPД. Няма съществени колебания в този показател в зависимост от количеството на модифициращия агент, което говори за това, че меркапто-силана, в тези количества, не предизвиква предварително омрежване на смесите, към което по принцип е склонен.

За изясняване какъв дял имат формираната вулканизационна мрежа и диспергирането на пълнителя във формирането на ΔM , бе направена

равновесна степен на набъбване на вулканизатите на изследваните от нас смеси, резултатите от която са представени в табл.24. Вижда се, че съставите, които съдържат TESPT имат по-голям междувъзлов отрез (M_c), в сравнение със смесите, съдържащи TESPД. Не се наблюдава съществена разлика в стойностите на M_c в зависимост от технологичния режим на смесване, като смесите от червената серия имат малко по-рехава вулканизационна мрежа в сравнение със смесите от синята серия. Най-високо е M_c за смеси 1 и 1', а най-ниски са стойностите му за смеси 6 и 6'. Имайки предвид, че при стойностите на ΔM , колебания почти не се наблюдават може да се каже, че една не малка част от взаимодействията „каучук – каучук” се дължат на омрежване през пълнителя,, каквато е и целта на модификацията с меркапто-силана.

4.2. Физикомеханични показатели

Определени са основните физикомеханични показатели на вулканизатите, получени в оптимума на вулканизация.

В таблица 12 са отразени съответните параметри:

Табл. 12. Физикомеханични показатели на вулканизатите

Смес, № Показател	1	2	3	4	5	6
M_{100} , МПа	1,6	3,5	3,3	4,0	3,3	4,1
M_{300} , МПа	3,9	14,6	10,6	15,1	11,8	19,0
σ , МПа	11,0	19,1	18,9	19,1	19,4	20,0
$\xi_{отн. \%}$	770	370	530	330	470	350
$\xi_{ост. \%}$	25	5	10	5	10	5
Твърдост, ShA	68	72	73	74	71	73
Изтриваемост, mm ³	130	83	99	80	93	73
Смес, № Показател	1'	2'	3'	4'	5'	6'
M_{100} , МПа	1,7	3,0	2,3	3,3	2,8	3,8
M_{300} , МПа	3,8	12,3	8,0	13,4	10,3	16,9
σ , МПа	7,5	14,1	18,9	14,8	21,8	21,0
$\xi_{отн. \%}$	630	370	550	330	510	360
$\xi_{ост. \%}$	25	5	10	5	10	5
Твърдост, ShA	64	72	69	72	69	71
Изтриваемост, mm ³	122	95	97	91	81	71

Вижда се, че напреженията при 100% и 300% (M_{100} и M_{300}) деформация за вулканизатите, съдържащи TESPD, са значително по-високи в сравнение с M_{100} и M_{300} на вулканизатите, съдържащи TESPT, но стойностите им почти се изравняват с нарастване количеството на модифициращия агент. В зависимост от технологичния режим на смесване стойностите на M_{100} и M_{300} не се променят значително, но в почти всички случаи те са малко по-ниски за съставите от червената серия.

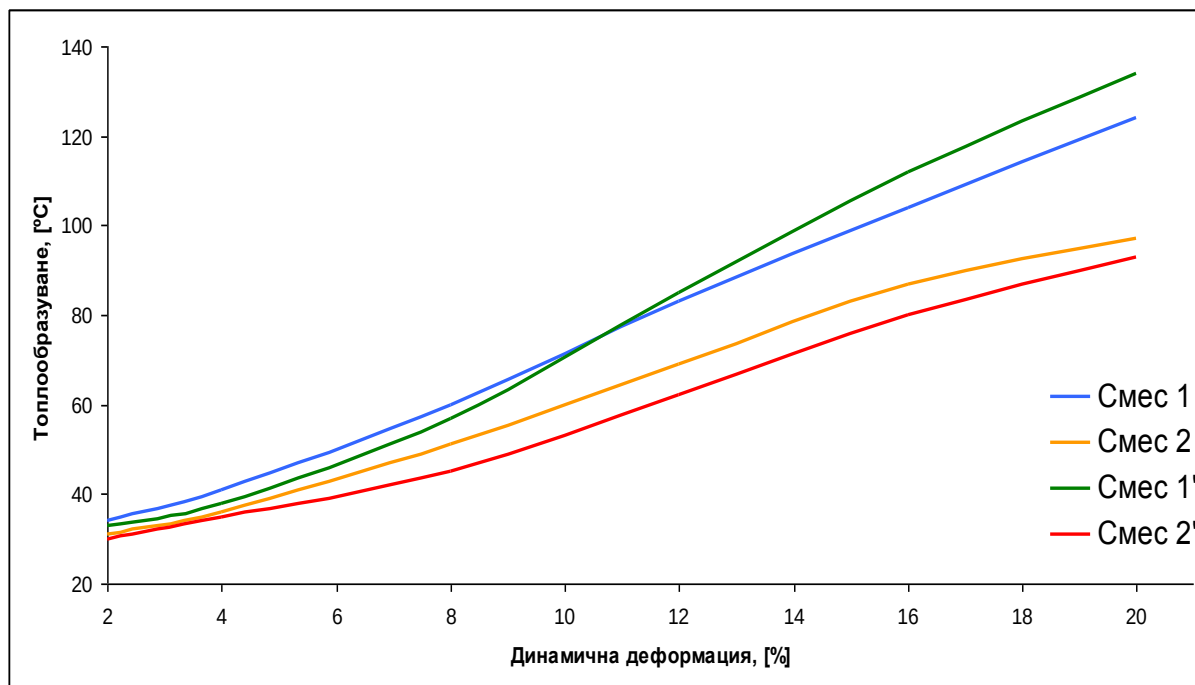
Якостта на опън на вулканизатите, съдържащи TESPT е по-ниска в отсъствието на модифициращ агент, но с увеличаване на количеството на меркапто-силана, крайната якост на тези вулканизати се изравнява до якостта на вулканизатите, съдържащи TESPD. В зависимост от технологичния режим на смесване не се наблюдава съществена разлика в този показател, но трябва да се отбележи, че в отсъствие на модифициращ агент крайната якост е по-ниска за съставите от червената серия, но с увеличаване количеството на меркапто-силана, якостта на тези вулканизати се изравнява и дори превишава крайната якост на вулканизатите от синята серия.

Не се наблюдават съществени разлики в еластичната и остатъчната деформации в зависимост от технологичния режим на смесване. В зависимост от състава на смесите може да се каже, че съставите, съдържащи TESPT имат по-високи стойности на тези показатели в сравнение със съставите, съдържащи TESPD, като с увеличаване количеството на модифициращия агент, относителните и остатъчните удължения на вулканизатите намаляват значително.

Не се наблюдават съществени разлики в изтриваемостта на вулканизатите в зависимост от технологичния режим на смесване. В зависимост от вида на силана и количеството на модифициращия агент изтриваемостта се променя значително, като тя е по-висока за смесите, съдържащи TESPT и намалява с увеличаване количеството на модифициращия агент.

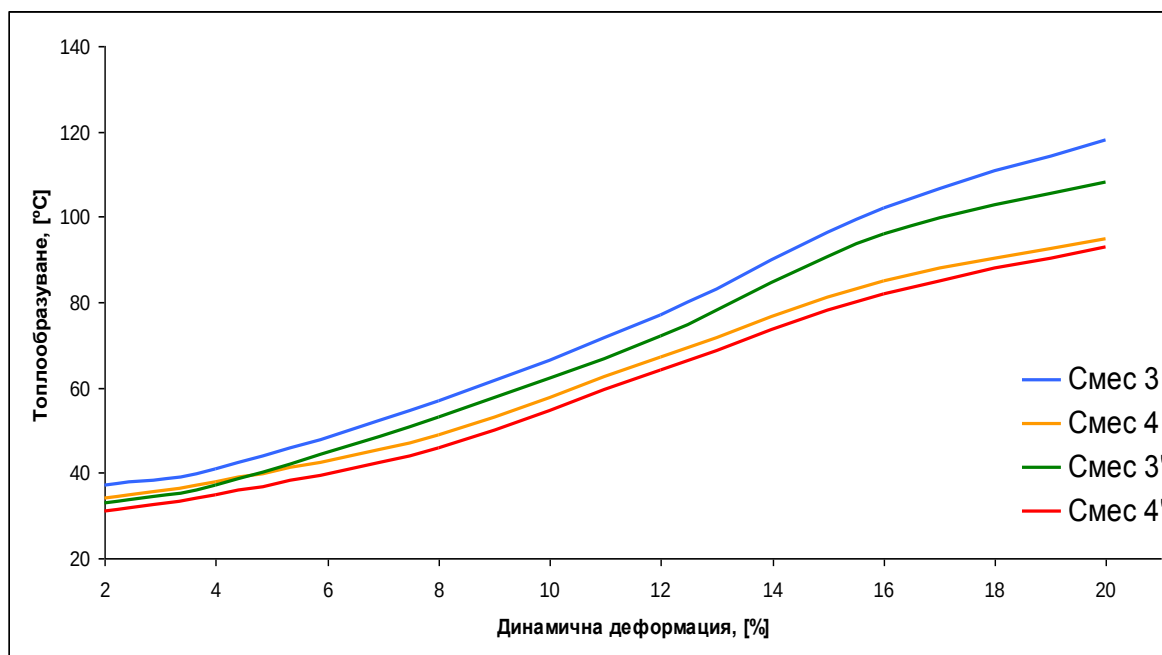
4.3. Динамични показатели

На фигури 26, 27 и 28 са показани стойностите на равновесното топлообразуване (25 минути) в зависимост от големината на динамичната деформация.



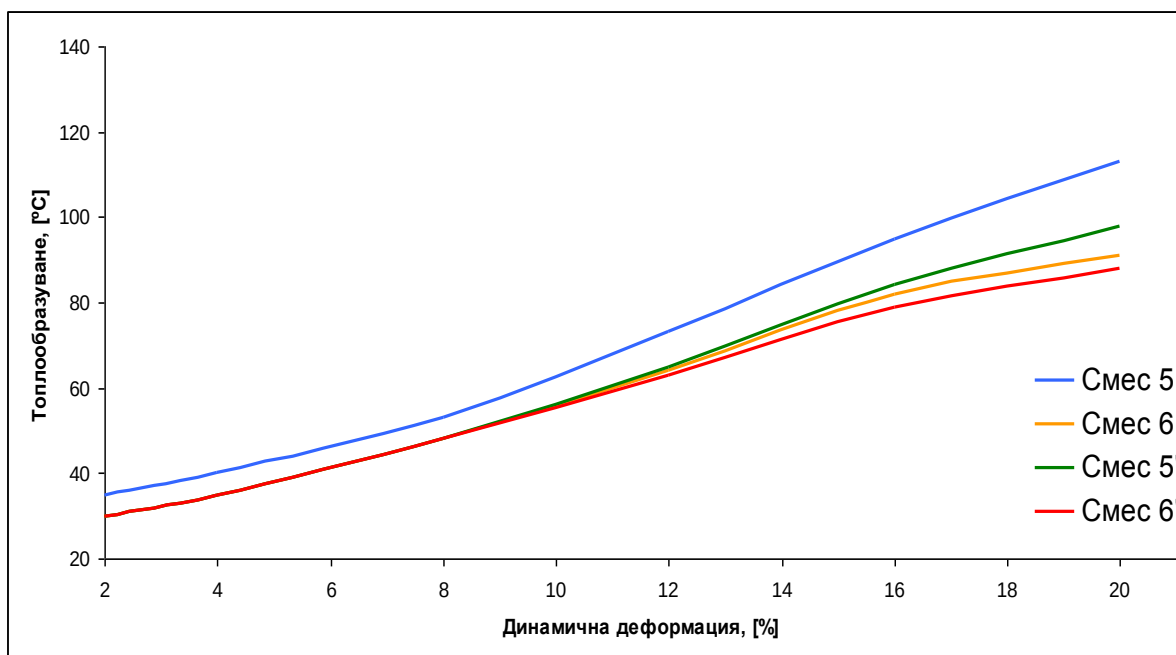
Фиг.26. Зависимост на равновесното топлообразуване от големината на динамичната деформация за смеси 1; 2; 1' и 2'

От графиката се вижда, че смесите, съдържащи TESPT имат значително по-голямо топлообразуване от съставите, съдържащи TESPД. Смес 2 има по-голямо топлообразуване в сравнение със смес 2', което съответства и с разликата в пада на динамичния модул за тези два състава.



Фиг.27. Зависимост на равновесното топлообразуване от големината на динамичната деформация за смеси 3; 4; 3' и 4'

По същият начин изглежда и графиката за смеси 3, 3' 4 и 4', като разликите в топлообразуването съответстват напълно с разликите в пада на динамичния модул в зависимост от големината на динамичната деформация.



Фиг.28. Зависимост на равновесното топлообразуване от големината на динамичната деформация за смеси 5; 6; 5' и 6'

Не така изглеждат зависимостите на топлообразуването от големината на динамичната деформация за смеси 5, 6, 5' и 6'. От фигурата се вижда, че при ниски деформации, освен смес 5, топлообразуването във вулканизатите е еднакво, докато при високите стойности на динамичната деформация линиите на топлообразуването се разделят, като разликите в стойностите на топлообразуването в тези области на деформацията са аналогични на тези от предходните две графики.

Като цяло може да се каже, че с увеличаване на количеството на модифициращия агент, топлообразуването във вулканизатите намалява.

ПРИНОСИ

Показано е, че при смесване на два каучука, бутадиенстиренов и изопренав или бутадиенстиренов и бутадиенов със силициев диоксид, в отсъствието на силани, технологичния режим на смесване оказва влияние върху физикомеханичните свойства на вулканизатите. В присъствие на силани технологичния режим на смесване не оказва влияние върху физикомеханичните свойства на вулканизатите, в следствие по-доброто диспергиране на пълнителя, поради намалените взаимодействия пълнител-пълнител и полимер-пълнител, но физикомеханичните и динамични свойства на тези вулканизати са много по-добри от тези на несъдържащите силан.

Модифициран е бутадиенстиренов каучук с 3-(триметоксисилил)-1-пропантиол в маса, на пластограф „Брабендер“, като са оптимизирани условията на модификация, по отношение на температурата и количеството на силана. Химическата модификация на бутадиенстиреновия каучук с 1мас.ч./100мас.ч.каучук с 3-(триметоксисилил)-1-пропантиол е доказана по методите на инфрачервената спектроскопия с „Фурие“ преобразувател и рентгенофлуоресцентен елементен анализ.

Установено е, че при напълване със силициев диоксид на модифициран с 3-(триметоксисилил)-1-пропантиол бутадиенстиренов каучук, с нарастване на количеството на модифициращия агент от 0,2 до 1,0 мас.ч./100мас.ч.каучук се подобряват и физикомеханичните свойства на вулканизатите. По-големи количества модифициращ агент водят до нежелателни промени на свойствата на невулканизираните смеси.

Показано е, че модификацията на бутадиенстиренов каучук с 3-(триметоксисилил)-1-пропантиол, в присъствие на други силани, води до подобряване на физикомеханичните и динамични свойства на вулканизатите, като технологичния режим на смесване също оказва влияние на тези свойства.

ИЗВОДИ

1. Изследвано е влиянието на водата в силициевия диоксид, в присъствието на силан, върху реологичните, вулканизационните и физикомеханични свойства на SBR, като е установено, че:

- съдържанието на 5% вода в SiO_2 е достатъчно за хидролизиране на етоксигрупите на APTES и последващата им реакция със силанолните групи на повърхността на SiO_2 ;
- добавянето на допълнително количество вода към КК, напълнени със SiO_2 и съдържащи APTES не води до подобряване на реологичните, вулканизационните и физикомеханичните свойства на каучуковите композити.

2. Изследвано е влиянието на технологичния режим на смесване на IR, eSBR и силициев диоксид, в присъствие и отсъствие на силани, като е установено, че:

- в отсъствие на силан, технологичният режим на смесване на SBR, IR и SiO_2 води до промяна на физикомеханичните свойства на вулканизатите, най-вече якостта на опън и устойчивостта на изтриване.

- в присъствието на TESPT начина на смесване не влияе върху посочените по горе показатели. Това вероятно се дължи на намаленото взаимодействие „пълнител – пълнител” и „полимер – пълнител”, при което частиците на пълнителя стават по-мобилни и се диспергират по-добре и по равномерно в масата на двата каучука.

- механичните и динамичните показатели на вулканизатите съдържащи силан са значително по-добри от тези несъдържащи силан и се доближават по стойности до тези на напълнените с активни сажди вулканизати.

3. Изследвано е влиянието на технологичния режим на смесване на BR, eSBR и силициев диоксид, в присъствие и отсъствие на силани, като е установено, че:

- в отсъствие на силан технологичния режим на смесване на SBR, BR и SiO_2 води до известна промяна във вулканизационните характеристики на смесите и физикомеханичните свойства на вулканизатите.
- в присъствието на TESPT начина на смесване не влияе върху посочените по горе показатели.

4. Модифициран е еSBR с меркапто-силан, като модификацията е извършена в маса, като е установено, че:

- модификацията при 170° с 1 мас. ч., 2 мас. ч. и 3 мас. ч. меркапто-силан, води до образуване на рехав мрежа „полимер-полимер” ($M_c=20000$);
- модификацията при по-ниски температури и концентрации на меркапто-силана не води до омрежване на полимера;
- модифицирания, с 1 мас. ч меркапто-силан при 140°C еSBR след разтваряне и преутаяване е охарактеризиран по методите на инфрачервената спектроскопия и рентгено-флуоресцентен анализ, като е доказано химическото свързване на меркапто-силана с каучука.

5. Изследвани са вулканизационните и физикомеханичните свойства на напълнен със силициев диоксид, модифициран еSBR, като е установено, че:

- вулканизационните характеристики на смеси на основа модифициран при 140°C със 0,2 мас. ч., 0,4 мас. ч., 0,6 мас. ч., 1 мас. ч., и 2 мас. ч. силан каучук, не се различават съществено от вулканизационните характеристики на смесите на основа немодифициран каучук;
- вулканизатите на модифицираните, с 1 мас. ч. меркапто-силан, композити имат 250% по-високо напрежение при 300% деформация, 100% по-ниски относително и остатъчно удължение и до два-пъти по-ниска изтриваемост от тези на немодифицираните каучукови композити.

6. Изследвано е влиянието на технологичния режим на смесване на BR и sSBR в отсъствие и присъствие на 1 мас. ч. меркапто силан и различни видове други силани, като е установено, че:

- модификацията на sSBR с 1 мас. ч. меркапто-силан, по време на смесване, не оказва влияние върху вулканизационните и физикомеханични свойства на каучуковите композити в зависимост от различните технологични режими на смесване;
- вероятно 1 мас. ч. меркапто-силан не е достатъчна, за да задържи пълнителя преимуществено в единият от двата каучука.

7. Изследвано е влиянието на технологичния режим на смесване на BR и eSBR в присъствие на 1 мас. ч. меркапто силан в комбинация с други видове силани, като е установено, че:

- якостта на опън, както на вулканизатите, несъдържащи модифициран каучук, така и на тези съдържащи такъв, се влияе от технологичния режим на смесване, като и в двата случая крайната якост на вулканизатите на основа термично нетретираните смеси е по-висока в сравнение с тази на вулканизатите на основа на термично третираните смеси.

- динамичните характеристики на вулканизатите на изследваните състави не се влияят съществено от технологичния режим на смесване, но присъствието на модифициран eSBR води до получаването на вулканизати с по-висок динамичен модул, по-ниско равновесно топлообразуване и по-ниска остатъчна деформация.

Публикации по темата на дисертацията:

1.M. Ivanov, M. Ezekieva, I. Traikov, "Influence of the water and γ -aminopropyl-triethoxy silane on the properties of filled with SiO_2 styrene butadiene rubber", JUCTM, 42, 2, 2007, 147 – 150.

2.M. Ivanov, Iv. Trajkov, Dr. Pishinkov, "Einfluss der Mischweise auf die Eigenschaften von Silica - Mischungen", GAK Gummi Fasern Kunststoffe 2007, 60, № 8, 489.

3.M. Ivanov, Iv. Trajkov, Dr. Pishinkov, "Processing Mixing Dependence Investigation and Adding of bis(trietoxysilylpropyl)tetrasulphane on the Properties of Filled with Silica Butadiene – and Styrene – Butadiene – Based Rubber Compounds", TECHNOMER 2007, Chemnitz, Germany – издадена на CD в пълен текст в сборник с издател и научни редактори.

4.. M. Ivanov, T. Bojurina, I. Traikov, "Influence of a sulfur containing organosilanes on the properties of rubber compounds and vulcanizates filled with silica", Българска асоциация каучукова промишленост. Научно - практическа конференция с международно участие, 18-20 Октомври 2007 – отпечатана в пълен текст в сборник с издател и научни редактори..

5. I. Traikov, T. Bojhurina, M. Ivanov, Influence on the properties of sturene butadiene modified by silane. TECHNOMER 2009, Chemnitz, Germany, 2009– издадена на CD в пълен текст в сборник с издател и научни редактори.

извън темата на дисертацията:

Т. Bojurina, I. Traikov, M. Ivanov, "Syntesis 2-benzothiazole-trimetoxysilylethilsulfide and investigation of its influence on the properties of silica filled styrene-butadiene rubber", JUCTM, 43, 2, 2008.