



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ПОЛИМЕРНО ИНЖЕНЕРСТВО“

инж. Драгомир Иванов Пишинков

**ПЛАЗМОХИМИЧНА МОДИФИКАЦИЯ НА ПЪЛНИТЕЛИ ЗА
ЕЛАСТОМЕРНИ КОМПОЗИТИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

представена за присъждане на образователната и научна степен „доктор“
по научната специалност 5.10. Химични технологии (Технология на каучук и гума)

Научен ръководител: проф. д-тн инж. Николай Дишовски

Научно жури:

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

София, 2013

Дисертационният труд е написан на 133 страници, съдържа 71 фигури и 21 таблици. Цитирани са 129 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и допуснат до защита на заседание на катедрения съвет на катедра „Полимерно инженерство” при Химикотехнологичния и металургичен университет, състояло се на 17 декември 2012г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 20 май 2013 година от 11,00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

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

Изказвам сърдечна благодарност и дълбока признателност на:

- ✓ **Семейството ми за постоянната подкрепа, търпение и обич в трудните моменти;**
- ✓ **Научния ми ръководител проф. Дишовски за интересната тема и ценните съвети и знания;**
- ✓ **Проф. Салвадор Борос, Университет „Рамон Лул”, Химичен институт „Сария”, Барселона, Испания, за възможността да изработя част от дисертационната си работа в неговата лаборатория.**
- ✓ **Aș dori să-i mulțumesc colegilor mei și șefului meu, Florian Costăchel-Baksa, pentru ajutorul acordat. Ei sunt oamenii care m-au format într-adevăr ca om și specialist;**
- ✓ **Доц. д-р Ивайло Найденов за житейската и професионална помощ;**

I. УВОД

Саждите са изградени от миниатюрни формации на въглерода, в които въглеродните атоми са в кристалоподобен строй и въпреки това те не са кристални като диаманта и графита, но не са и толкова аморфни като каменните въглища. За тях не съществува природен аналог. Саждите са известни още от древността като незаменим черен пигмент. На тях дължи славата си китайският туш – суровина, чиято технология на получаване е имитирана и до днес.

В каучуковата индустрия първоначално саждите са използвани за производство на изделия с черен цвят, а по-късно при случайни обстоятелства се открива, че те - прибавени в по-голямо количество към еластомера, увеличават устойчивостта на вулканизатите към изтриване. Това твърде скромно начало много скоро се превръща в присъствие на саждите почти във всяка рецепта за изготвяне на вулканизати. При смесването им с полимери, те трябва да бъдат добре диспергирани и да взаимодействат добре с макромолекулите. Саждите правят каучука твърд, те възпрепятстват раздирането и стареенето, увеличават якостта, издръжливостта на изтриване, скъсяват времето на вулканизация, понижават набъбването. Със саждите вулканизатите могат да бъдат добри изолатори и пак с тях да конкурират добрите проводници и т.н.

Около четиридесетте години на миналия век всичко свързано с използването на саждите за подобряване свойствата на еластомерите изглеждало решено. Все още открит останал само въпросът как взаимодействат частиците на саждите с макромолекулите на еластомера. Осъщественият контакт причина ли е за възникване на химични връзки или всичко се свежда само до един адсорбционен ефект? Или сажените частици се свързват в здрави вериги, които могат да понасят големи механични натоварвания като еластомерните вериги и да провеждат електричен ток и т.н. Търсенето на отговор се налага и от общия технически напредък, поставящ нови изисквания пред каучуковата промишленост.

Модификацията на саждите се провежда с цел да се разшири гамата на свойствата им и възможностите на тяхното приложение. За много автори модификацията е средство за дешифриране на строежа на саждите или за доказване на известни теоретични допускания.

Засега се прилагат два основни метода за модифициране на саждите. Първият засяга процеса на производството им и се състои в прибавяне на вещества към изходните суровини. Вторият, който по-сполучливо отговаря на понятието модификация, е свързан с пряко въздействие върху самите сажди. Това въздействие може да бъде осъществено посредством химически агенти, физически фактори или чрез тяхното комбинирано действие.

Плазмата е подходяща среда за получаване на продукти, чиито качества могат да бъдат вариани в много широки граници. Това е така поради лесното манипулиране на условията, реализиращи плазмата. Тя представлява частично или напълно йонизиран газ (или пари), в които концентрацията на положителните и отрицателните електрически заряди е практически еднаква.

Плазмата се възприема като четвърто агрегатно състояние на веществото, характеризиращо се с частично или пълно йонизиране на средата (атоми, молекули, радикали) в резултат на нееластичен удар между частиците (електрони, атоми, молекули, йони, радикали), като част от кинетичната им енергия преминава във вътешна енергия на частиците – те се възбуждат и йонизират. Най-подходящ тип за модифициране на сажди е студената плазма. При нея не би се достигнало до графитизиране на въглеродния материал.

II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на настоящата работа е получаване и използване на пълнители с повишена ефективност в еластомерни композиции чрез използване на плазмени методи и проучване на възможността за управление на свойствата на смесите и вулканизатите им посредством плазмената модификация.

Дефинирани бяха следните задачи:

- Модифициране на стандартни въглеродни сажди в среда на студена плазма, оптимизиране условията на модификация с цел получаване на обогатена на реактивоспособни групи химическа повърхност или премахване на тези групи и промяна в структурността на пълнителя.
- Провеждане на многофакторен планиран експеримент за всеки от избраните типове сажди целящ оптимизиране на условията за модификацията им в среда на студена плазма, което оптимизиране може да е насочено или към обогатяване повърхността им с различни функционални групи или промяна в тяхната структурност.

- Определяне адсорбционната способност на модифицирания пълнител непосредствено след обработка и провеждане на допълнителни определяния с цел изследване вероятната промяна тази адсорбционна активност във времето.
- Изследване и структурата на саждите посредством адсорбцията на азотен слой.
- Изследване химическото състояние на повърхността на саждите посредством електронна спектроскопия за химичен анализ. Възможно е количествено определяне на кислорода, водорода и азота, съдържащи се на повърхността.
- Изготвяне на смеси и вулканизати, съдържащи модифициран пълнител и определяне на техните физикомеханични, динамични и реологични показатели.
- Търсене на възможни приложения на двете групи материали като силноактивни пълнители, като пълнители, не обуславящи високо топлообразуване, а е възможно и ползуването им като абсорбери на електромагнитни лъчения.

III. ИЗПОЛЗВАНИ РЕЦЕПТУРНИ СЪСТАВИ

Табл. 1. Схема на рецептурните състави според оптималния композиционен план за пробите, третирани с плазма при атмосферно налягане (в дис. 4.5).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SBR 1500, phr	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Въглероден пълнител phr, тип, кV	70,00 N220 10	30,00 N220 10	70,00 N550 10	70,00 N220 6	30,00 N550 10	30,00 N220 6	70,00 N550 6	30,00 N550 6	70,00 N330 8	30,00 N330 8	50,00 N220 8	50,00 N550 8	50,00 N330 10	50,00 N330 6
Цинков оксид, phr	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Стеаринова киселина, phr	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Сяра, phr	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
TBBS, phr	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Табл. 2. Рецептурни състави на модифицираните с реализирана във вакуум плазма въглеродни пълнители(в дис. 4.6.).

Суровина	Количество phr
SBR 1500	100,00
Въглероден пълнител (N134, N220, N550, P-1250)	50,00
Цинков оксид	3,00
Стеаринова киселина	1,00
Сяра	1,75
TBBS	1,00

Суровина	Количество phr
NBR (18ACN)	100,00
Въглероден пълнител (N134, N220, N550, P-1250)	50,00
Цинков оксид	3,00
Стеаринова киселина	1,00
Сяра	0,75
TBBS	1,25
TMTD	1,65
DPG	0,30

IV. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

1. Модификация с атмосферна плазма

Като обекти на изследване бяха подбрани три основни типа пълнители – N220, N 330 и N 550 поради нуждите на планирания експеримент за пълнители различаващи се един от друг (с всеки съседен) с приблизително еднаква специфична повърхност. Освен това те са най-широко използваните в световен мащаб въглеродни пълнители за каучуци, чиито приложения изчерпват над 90% от каучуковите приложения. Очаквано бе посредством третирането им със студена плазма при атмосферно налягане да се получат стабилни повърхностни структури, които осигуряват по-ясно изразени усилващи свойства на тези пълнители по този начин да се разработи метод, осигуряващ възможност за придаване на пълнителите на екстра-усилващи свойства.

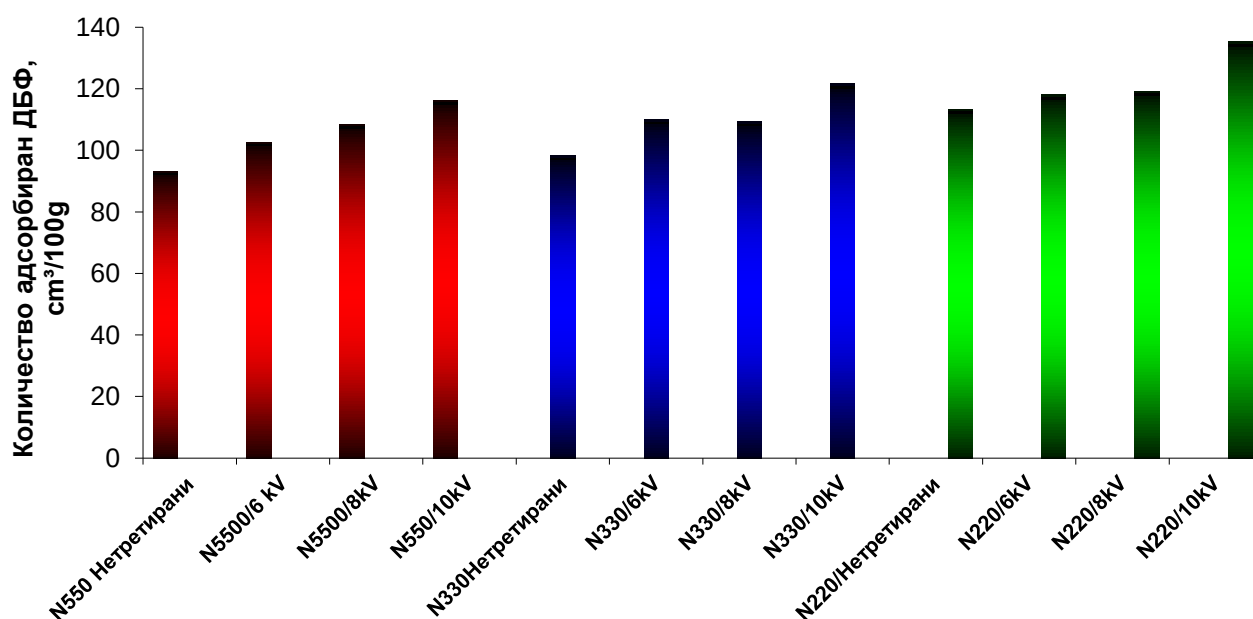
За еластомер на изследването бе избран SBR1500 поради няколко основни причини – природата на полимера осигурява ясно изразен ефект от напълване с активни пълнители по отношение на редица негови параметри като твърдост, физикомеханика, вулканизация, абразия, атмосферно стареене и други. Друга причина е, че SBR 1500 е и най-разпространеният и произвеждан в световен мащаб еластомер. Възможните ефекти от третираните с плазма пълнители могат да доведат както до по-добро усилване, така и до по-висока

степен на стареене – при условие, че SBR1500 бива най-често пълнен именно с тези три типа пълнители, би било добре да се провери влиянието на модификацията.

1.1. Маслено число

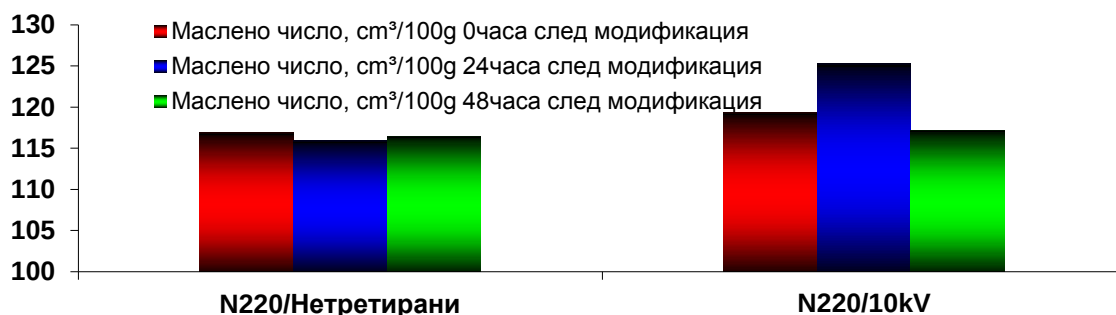
Масленото число е един типичен метод за охарактеризиране на въглеродни пълнители. Чрез този анализ се определя адсорбционната им способност към дибутилфталат – пропорционално на него – адсорбционната им способност към полимера в каучуковата смес. Този показател е един от използваните от всеки производител на сажди за охарактеризиране и контрол на продукцията си. Ето защо той бе избран като един от показателите на пълнителите, чийто стойности ще бъдат сравнени преди и след плазмено третиране.

Въз основа на плана за оптимизация на условията на модификация със студена плазма бяха изработени четиринадесет различно третирани пълнителя, на които им бе измерено масленото число, а резултатите от експеримента са представени по-долу.



Фиг. 1. Маслено число на третираните със студена плазма и нетретиран N 220, N 330 и N 550 (в дис 5.1.).

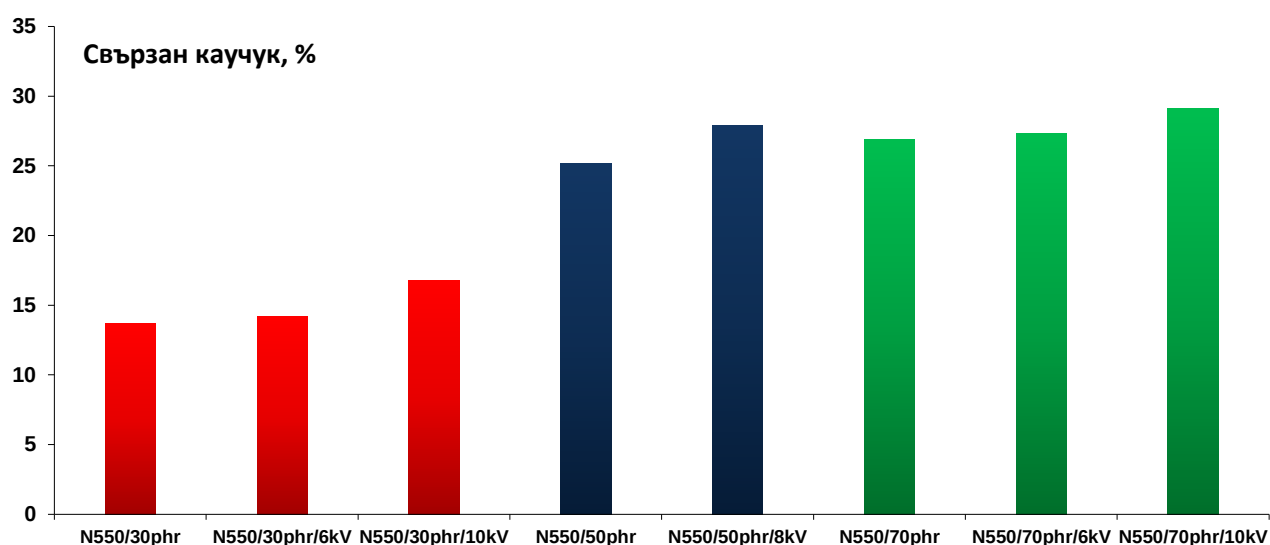
Влиянието на плазмата е видно при всички пълнители във вариантът и – 10kV напрежение. При 6 и 8 kV стойностите са почти еднакви помежду си, както и с това на нетретираната проба. Именно тези резултати ни доведоха на мисълта колко стабилен е този ефект на активация във времето.



Фиг. 2.Промяна на масленото число на третираните N220/10kV във времето(в дис. 5.2.).

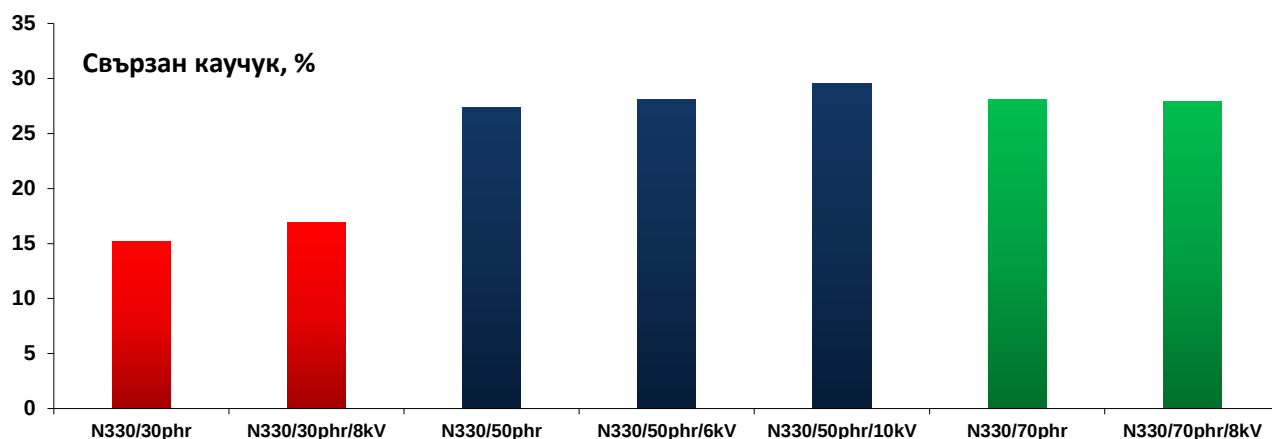
1.2. Свързан каучук

За да се изследва промяната във взаимодействието между пълнителите, били те модифицирани с плазма или сравнителни-нетретирувани проби, бе използван методът за определяне на количеството на свързан каучук. Резултатите от експеримента и коментарите по тях са представени на следващите фигури.

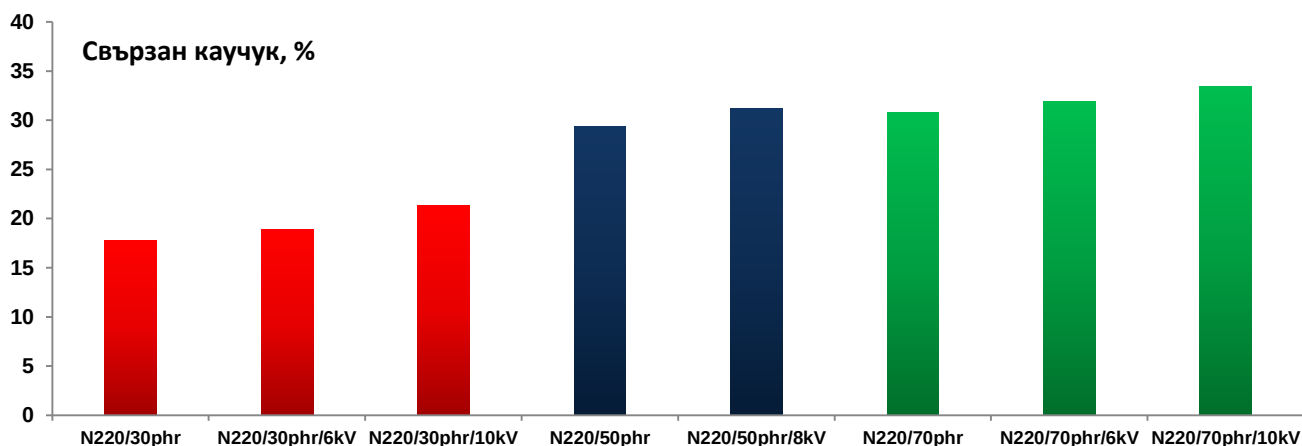


Фиг. 3. Количество на свързания каучук в композициите, съдържащи модифицирани при различни условия и немодифицирани „еталонни“ проби от N 550 (в дис. 5.3.)

На фигурата са представени количествата на свързан каучук според изисканите от оптималния композиционен план условия на модификация. С цел сравнителен анализ на графиката са поместени и еталонните смеси, съдържащи еквивалентни количествата нетретирувани N 550. За по-лесно ползване различните количества на пълнителя са представени с различен цвят - 30phr – с червен, 50phr – със син и 70phr със зелен. Този тип представяне е валидно и за останалите две фигури – на N 330 и N 220.



Фиг. 4. Количество на свързания каучук в композициите, съдържащи модифицирани при различни условия и немодифицирани „еталонни“ проби от N 330 (в дис. 5.4.)



Фиг. 5. Количество на свързания каучук в композициите, съдържащи модифицирани при различни условия и немодифицирани „еталонни“ проби от N 220 (в дис.5.5.)

При така проведеня експеримент бе установено, че модификацията със студена плазма води до повишаване на количеството на свързан каучук при и при трите вида пълнители, като то е най-високо при 10kV-та плазма. Поради нестабилността на продукта от модификацията във времето извън каучукови смеси възникна и въпросът дали ефектът от третиране ще бъде запазен в еластомерни смеси при условие, че са изработени в оптималното време съгласно резултатите от масленото число – 24 часа след модификация. Именно поради това определянето на свързан каучук бе извършено 168 часа след изработване на композициите и въз основа на представените по-горе резултати може да се твърди, че ефектът от третирането на въглеродни пълнители, по отношение на количеството на свързан каучук, се запазва при внасянето им в каучуковата композиция в оптимален за тях момент.

1.3. Физикомеханични показатели

Табл. 3. Физикомеханични показатели на вулканизатите, съдържащи модифицирани според оптималния композиционен план въглеродни пълнители и нетретирани еталонни проби (в дис. 5.1.).

		M ₁₀₀ ,	M ₃₀₀ ,	Якост на опън,	Отн. удълже- ние,	Твърдост,	
		MPa	MPa	MPa	%	°ШорА	
N 550	N550/30phr	1,3	6,8	13,6	470	52	30 phr
	N550/30phr/6kV	1,7	7,2	14	450	53	
	N550/30phr/10kV	1,9	10,9	14,4	440	53	
	N550/50phr	2,6	12,7	19,5	420	65	50 phr
	N550/50phr/8kV	2,8	15,5	20,3	395	68	
	N550/70phr	3,4	---	20,8	280	75	70 phr
	N550/70phr/6kV	3,9	---	22,4	260	75	
	N550/70phr/10kV	4,1	---	21,9	255	77	
N 330	N330/30phr	1,4	7,1	14,3	490	53	30 phr
	N330/30phr/8kV	1,6	8,1	14,9	450	55	
	N330/50phr	2,6	14,7	19,8	390	67	50 phr
	N330/50phr/6kV	2,8	16,1	20,1	390	69	
	N330/50phr/10kV	2,9	17,3	20	365	70	
	N330/70phr	3,9	---	20,4	290	77	70 phr
	N330/70phr/8kV	4,5	---	19,9	300	79	
N 220	N220/30phr	1,8	11,8	15,1	420	55	30 phr
	N220/30phr/6kV	2,1	13,2	16,4	400	55	
	N220/30phr/10kV	2,4	14,8	15,9	400	58	
	N220/50phr	3,3	15,3	19,8	370	68	50 phr
	N220/50phr/8kV	3,9	17,5	19,4	360	71	
	N220/70phr	4,8	---	21,2	270	75	70 phr
	N220/70phr/6kV	5,6	---	22,5	250	76	
	N220/70phr/10kV	5,9	---	21,9	255	77	

Якостно-еластичните свойства на напълнените със сажди вулканизати са едно добро „мерило“ за усилващите свойства на активния пълнител. Именно затова тези резултати се считат от нас за най-меродавни за преценка дали и до каква степен модификацията със студена плазма при атмосферно налягане води до промяна в активността на въглеродните пълнители. В таблицата по-горе са отразени механичните свойства на композициите, съдържащи модифицирани според композиционния план N 220, N330 и N550, както и нетретирани им референтни проби (отбелязаните в сив цвят редове).

Като сигнал за наличие на повишена активност на пълнителите считаме най-вече модулите при 100 и 300 % деформация. Такъв сигнал едностранчиво

се наблюдава при всички модификати в сравнение с еталоните като тези, третирани при 10kV са с най-висока стойност. Якостта на опън, относителното удължение и твърдостта също търпят слаби изменения, но те са в рамките на статистическата грешка и не са счетени за значими.

Табл. 4. Коефициенти на стареене на вулканизатите от планирания експеримент
(в дис. 5.2.)

		$K_{M_{100}}$	$K_{M_{300}}$	K_{σ}	K_{ϵ}	K_{T_B}		
		%	%	%	%	°ШорА		
N 550	N550/30phr	+39	---	-33	-42	+7	30 phr	
	N550/30phr/6kV	+45	----	-42	-47	+8		
	N550/30phr/10kV	+50	---	-48	-48	+10		
	N550/50phr	+33	---	-34	-45	+6	50 phr	
	N550/50phr/8kV	+42	---	-31	-45	+4		
	N550/70phr	+32	---	-26	-32	+3	70 phr	
	N550/70phr/6kV	+39	---	-30	-40	+5		
	N550/70phr/10kV	+48	---	-39	-38	+5		
N 330	N330/30phr	+44	---	-32	-44	+7	30 phr	
	N330/30phr/8kV	+42	---	-32	-48	+7		
	N330/50phr	+40	---	-28	-40	+5	50 phr	
	N330/50phr/6kV	+50	---	-36	-50	+7		
	N330/50phr/10kV	+54	---	-38	-48	+7	70 phr	
	N330/70phr	+38	---	-28	-36	+4		
	N330/70phr/8kV	+48	---	-38	-44	+5		
N 220	N220/30phr	+42	---	-30	-40	+9	30 phr	
	N220/30phr/6kV	+40	---	-35	-46	+11		
	N220/30phr/10kV	+50	---	-41	-52	+12		
	N220/50phr	+45	---	-31	-33	+6	50 phr	
	N220/50phr/8kV	+46	---	-38	-41	+6		
	N220/70phr	+39	---	-24	-34	+4	70 phr	
	N220/70phr/6kV	+47	---	-32	-40	+6		
	N220/70phr/10kV	+55	---	-33	-40	+6		

Счетено бе, че съществува възможността обработването на въглеродните пълнители със студена плазма в среда на атмосферен въздух да доведе до увеличаване на различни кислород-съдържащи групи по тяхната повърхност, което може да се окаже обективна причина за протичане в по-висока степен на атмосферно и озонно стареене. Техническите ни възможности позволиха провеждането само на ускорено топлинно стареене, чийто резултати са представени в таблицата по-горе. Видно е, че вулканизатите, съдържащи модифицирани пълнители търпят промяна на механичните си показатели в по-висока степен спрямо нетретирания образци. Налично е повишение на M_{100} ,

пад на якостта и относителното удължение, както и повишение на твърдостта. Явно третирането на въглеродни пълнители в среда на студена плазма води до промяна в механичните свойства на съдържащите ги SBR вулканизати, както и протичането в по-дълбока степен на ускорено термоокислително стареене. В рамките на чисто теоретичните разбирания така представените резултати могат да бъдат интерпретирани по следният начин: Процесът на модификация със студена въздушна плазма, реализирана при атмосферно налягане, води до промяна в усилващите свойства на стандартни пълнители N220, N330 и N 550, както и е причина за по-високата степен на стареене на съдържащите ги вулканизати. Съществува възможността тези ефекти да се дължат на появата на допълнителни полярни области или кислородсъдържащи функционални групи по повърхността на пълнителите – резултат от плазмената обработка. Тези нови т.нар. „активни центрове“ са причината за повишените усилващи свойства и за по-високата степен на термоокислително стареене. Поради произхода на плазмата – въздух – съществува вероятността това да са кислородсъдържащи групи, вследствие на които да се образуват хидропероксиди – причина за високата степен на стареене.

1.4. Резултати от проведения многофакторен експеримент

Като основни величини, описващи най-ясно усилващите свойства на един въглероден пълнител, бяха оптимизирани: модулът при 100% деформация, якостта на опън, твърдостта по ШорА и относителното удължение. За всички от тях бе търсен максимумът на техните стойности – т.е. при каква комбинация от нивата на трите фактора те ще са максимални. Модулът при 100% деформация бе избран именно като една от най-важните точки по кривата „напрежение – деформация“, която дава информация за природата на пълнителя. Якостта на опън и твърдостта също са в пряка връзка както с количеството така и с активността на саждите.

Оптимумите на факторния експеримент по отношение на M_{100} , якостта, относителното удължение и твърдостта са представени в таблица.

Табл. 5. Оптимуми от планирания експеримент на целевите функции (в дис. 5.3.)

Фактор Показател	X ₁ Количество на пълнителя, phr		X ₂ , Специфична повърхност на пълнителя, m ² /g		X ₃ , Електрическо напрежение на плазмата, kV		Предсказана стойност	Експериментално проверена стойност
	Кодиран	Некодиран	Кодиран	Некодиран	Кодиран	Некодиран		
M ₁₀₀ , МПа	0,00	50	1,00	100(N220	0,00	6	4,6	4,7
Якост на опън, МПа	1,00	70	0,27	81*	1,00	10	19,9	19,1
Отн. удължение, %	0,26	55	-1	50 (N550)	-1	6	560	520
Твърдост ШорА, отн. ед.	1	70	1	100(N220	-1	6	69	69

*поради липсата на стандартен пълнител със специфична повърхност 81m²/g бе използвана комбинация от ¼ N330 и ¾ N220 от необходимото количество пълнител – 70phr.

От представените резултати за оптимални условия на модификация със студена въздушна плазма бе избрана следната комбинация от нива на фактори:

- X₁ – количество на пълнителя - 55phr
- X₂ – специфична повърхност на пълнителя – 100m²/g (N220)
- X₃ – Електрическо напрежение, реализиращо плазмата – 10kV.

Близките стойности между предсказаните и реално проверените нива на показателите, както и проверката на адекватността на използваните модели потвърждават избора на оптимални условия на третиране на въглеродни пълнители със студена атмосферна плазма според гореупоменатите условия.

Въз основа на проведените експерименти би могло да се заключи, че методът на модификация със студена плазма води до известно увеличаване на активността на използваните въглеродни пълнители, както в така и извън каучукови смеси. Като доказателства за това се изтъкват повишените адсорбция на дибутилфталат и якостни показатели на третираните проби. Условията на обработка са точно определени посредством изпълнение на оптимален композиционен план като проверката за адекватност и проведените изпитания потвърждават тяхната достоверност.

Не се наблюдава влияние върху процеса на протичане на вулканизацията, което бе проверено чрез определяне на вулканизационните изотерми на каучуковите смеси, съдържащи модифицирани и нетретиран

пълнители, и освен това бяха определени параметрите на вулканизационната мрежа по метода на набъбване на вулканизат в органичен разтворител.

Като голям недостатък на метода се изтъква намаляване на ефективността на третираните пълнители във времето – 48 часа след обработка тя изчезва почти напълно. Ефектът се установи с определяне на масленото число 24 и 48 часа след обработка.

Друг един негативен ефект бе склонността на вулканизатите, съдържащи модифицирани пълнители да предизвикват по-висока склонност към термоокислително стареене. Тук твърдим, че вследствие на плазменото третиране с въздушна плазма повърхността на пълнителите придобива допълнително количество кислородсъдържащи образувания, които стават причина за образуване на допълнително количество хидропероксиди – причина за по-високата степен на стареене.

2. Модификация със студена плазма, реализирана във вакуум

Третирането на прахообразни пълнители с плазма, реализирана във вакуум е сравнително нов и необследван подробно метод на модификация. Популярен е при обработката на повърхностите на активен силициев диоксид с цел присаждане на функционални групи, имащи възможността да се прикрепят химически към полимерната матрица.

С цел максимална ефективност на метода на третиране на въглеродни пълнители и въз основа на предишния опит, открит в литературата, бе извършена оптимизацията на условията на третиране. Посредством пълен факторен експеримент за три фактора, варирани на три нива, бяха определени оптималните условия за третиране и в тях бяха обработени различни по произход въглеродни пълнители, чиито свойства бяха изследвани в и извън еластомерни композиции.

Въглеродният пълнител – N134, който послужи за обект на оптимизацията, бе избран да бъде с голяма специфична повърхност поради съществуващата вероятност вследствие на обработката с плазма тя да нарастне. Освен това възможността повърхността му да бъде обогатена на даден елемент, свързан в различни групи, е по-голяма. При пълнител с по-

малка специфична повърхност ефектът от третиране би бил по-слаб и незначителен.

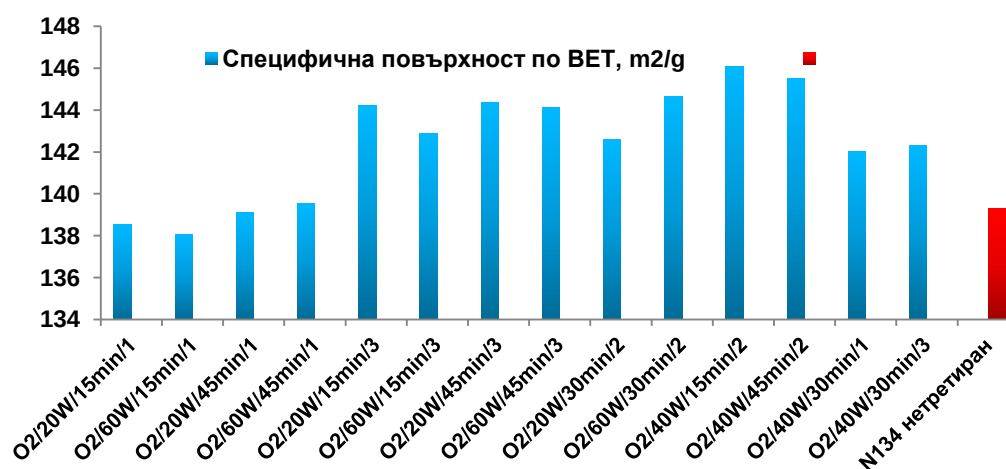
Като среди, от които се образува плазмата, бяха избрани кислород и последователно третиране с кислород и амоняк. В литературата именно тези две среди са лансирани като условие за повишаване на ефективността на въглеродните пълнители. Кислородното третиране води до увеличаване на хидрофилността на пълнителя, а от там и до по-добрата диспергируемост в матрицата на полимера. Пак в литературата последователната обработка на саждите първо с кислород води до образуване както на кислородсъдържащи групи, така и до високоактивни за кратък период от време центрове, способни да приемат полярни структури и функционални групи. По този начин последващото третиране с амонячна плазма, без да се прекъсне процеса, води до получаване на саждена повърхност с азотсъдържащи групи. Тези групи придават добри адхезивни спрямо полимера свойства. Като най-удачно съотношение на времената на третиране с кислород и амоняк, бе определено – две-трети от времето да е предназначено за плазмена обработка с кислород, а останалото време с амоняк – също в плазмено състояние.

Основните параметри, които са използвани за определяне на оптималните условия са специфична повърхност на пълнителя по BET, pH на водната суспензия и един нетипичен метод, чиято методика е описана в експерименталната част – адсорбция на полимер в разтворено състояние. Специфичната повърхност бе избрана, защото е пряко свързана с активността на даден пълнител. Вследствие на обработката с кислород бе очаквано обогатяването на саждената повърхност с групи, които биха променили характерът на пълнителя по отношение на неговото pH. Именно затова индексът на водородния експонент на водната суспензия на саждите бе избран за фактор за оптимизация. Освен това при евентуално получаване на достатъчно ниска стойност на този параметър и при висока концентрация на пълнителя в дадена каучукова смес – киселата среда би довела до забавяне на вулканизационния процес и до намаляване на гъстотата на тримерната мрежа. Третият параметър – обект на оптимизация - е полимерната адсорбция в разтвор. Метод, непопулярен в каучуковата практика, но даващ задоволителни резултати с добра повтаряемост при проверка на адсорбционна способност на пълнителите спрямо полимери в разтвори, които са силно разреждени. Именно

високата степен на разреждане води до ясно интерпретируемите резултати и употребата на методиката за целите ни.

2.1. Определяне на оптималните условия на модификация с плазма за постигане на максимална специфична повърхност на пълнителите.

Въз основа на оптималния композиционен план, бяха определени специфичните повърхности по BET на пробите от N134, модифицирани както с кислородна, така и с кислиридна и амонячна плазма.



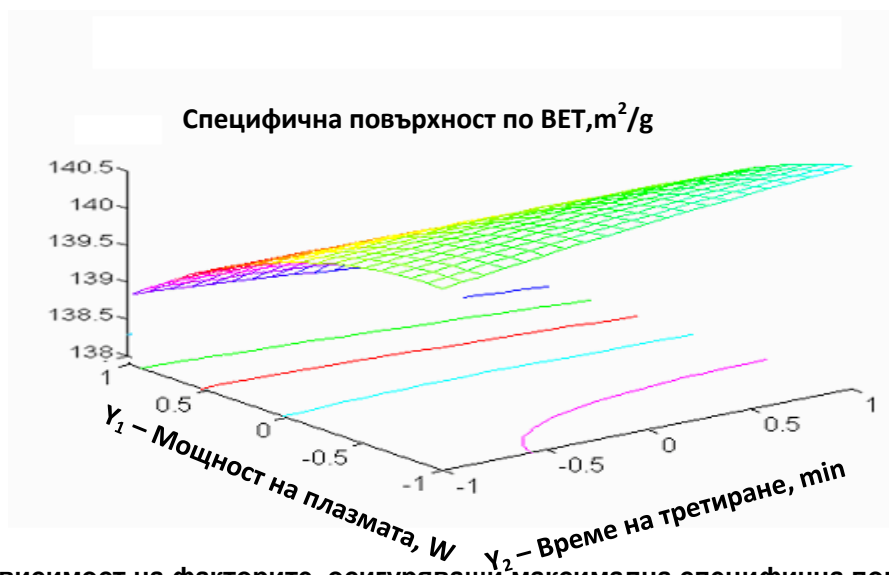
Фиг. 6. Специфична повърхност по BET на третираните с кислородна плазма образци от N134 при условия съгласно оптималния композиционен план(в дис. 5.17).



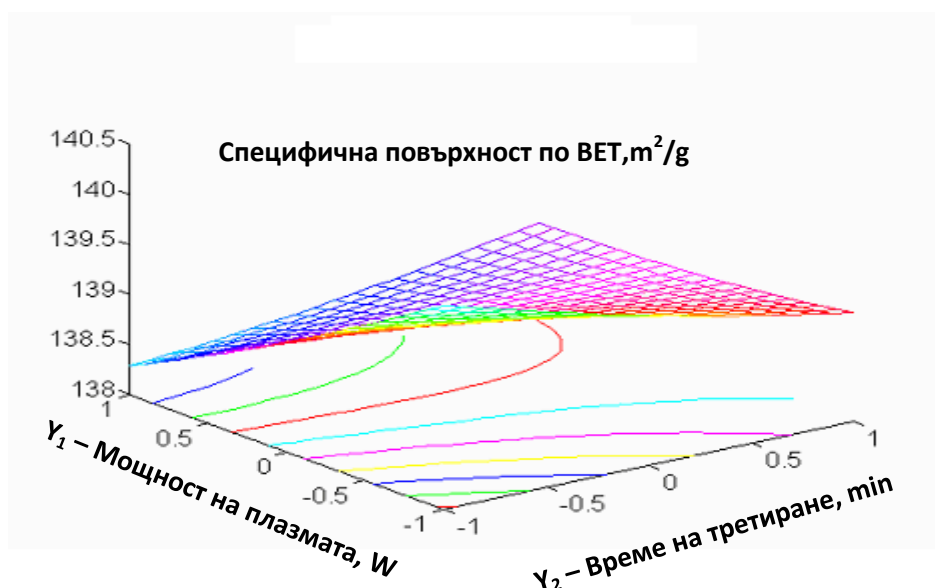
Фиг. 7. Специфична повърхност по BET на третираните с кислородна и амонячна плазма образци от N134 при условия съгласно оптималния композиционен план(в дис. 5.18).

Влиянието на обработката с плазма, макар и с малки разлики спрямо нулевата проба е ясно различимо както за кислородната, така и за

комбинацията от кислородна и амонячна плазми. Въз основа на резултатите от определянето бяха оределени условията на модификация, които водят до максимална специфична повърхност на пълнителя.



Фиг. 8. Зависимост на факторите, осигуряващи максимална специфична повърхност на третираните с кислородна плазма N134 (в дис. 5.19).



Фиг. 9. Зависимост на факторите, осигуряващи максимална специфична повърхност на третираните с кислородна и амонячна плазма N134(в дис. 5.20).

Максимална специфична повърхност, вследствие на плазменото третиране с кислородна плазма, се осигурява при нива на фактиорите:

- Мощност на плазмата - 60W;
- Време на третиране - 30 min;
- Брой третираня – еднократно,

а стойността на екстремума е $147m^2/g$.

Максимумът при комбинацията от третирания с плазма на кислород и амоняк е осигурена от:

- Мощност на плазмата - 60W;
- Време на третиране - 15 min;
- Брой третирания – еднократно,

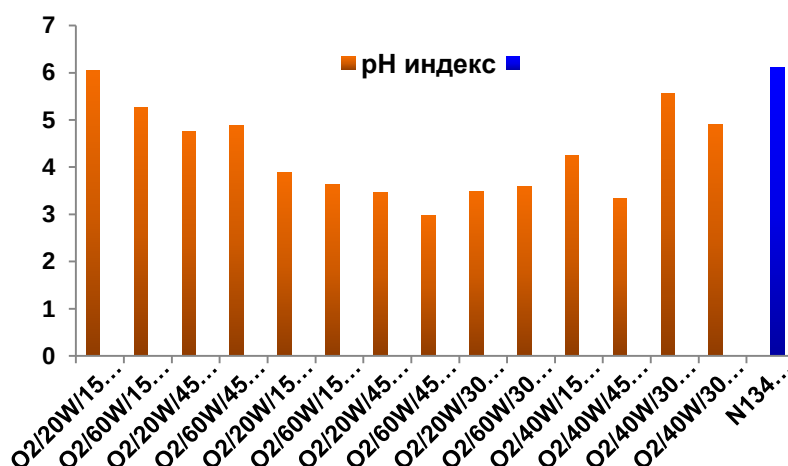
Като стойността на екстремума тук е 142 m²/g.

При анализа на резултатите и двата модела бяха определени като адекватни.

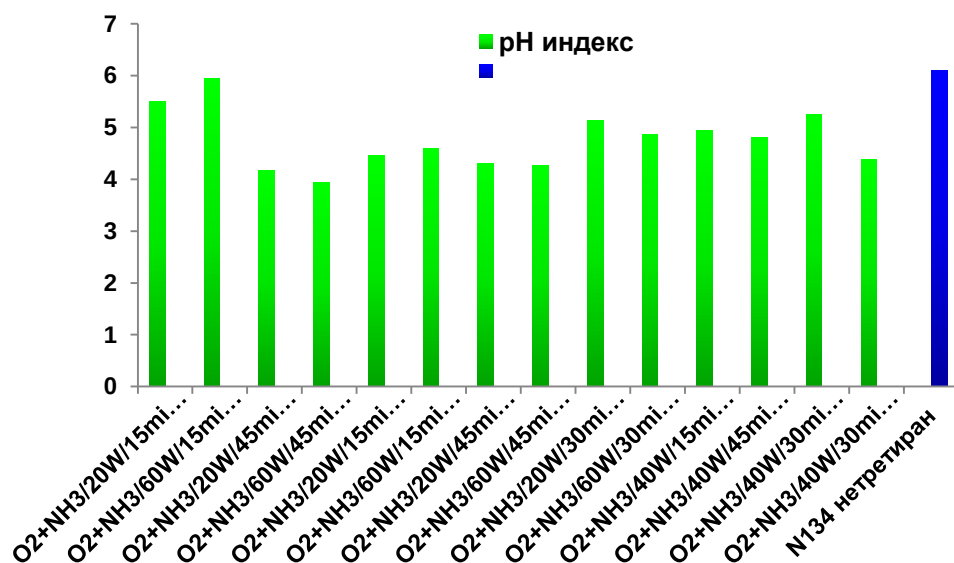
2.2. Определяне на оптималните условия на плазмена модификация за постигане на минимално pH на модификатите спрямо референтните проби

Вследствие на обработката на въглеродните пълнители с кислород и с амоняк е възможно възникването на определени типове химични групи, които да повлияят на киселинно-основния им характер. Целта на оптимизационния процес тук е да се намери максимална разлика спрямо стойностите на нетретираните образци в посока както по-високо, така и по-ниско pH.

На фигурите по-долу са представени стойностите от измерванията на pH на образците от оптималния композиционен план, сравнени с нетретирания образец N 134.

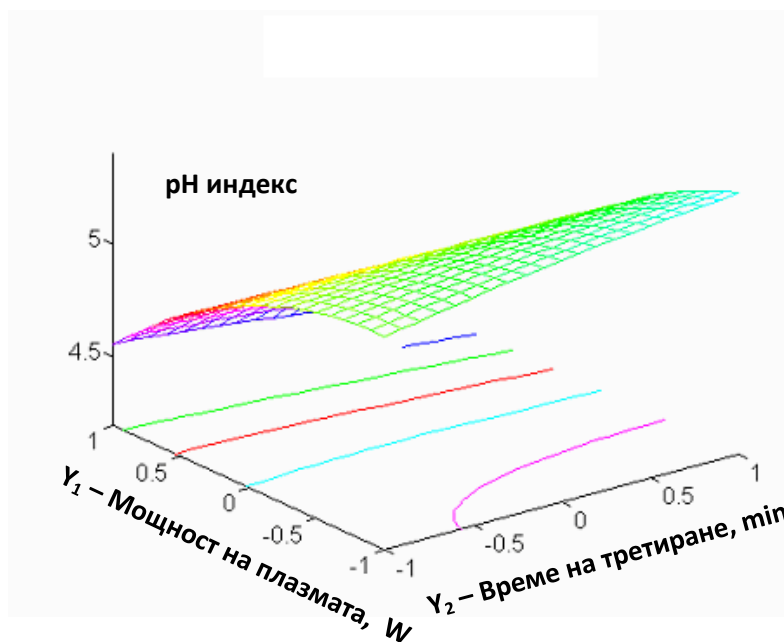


Фиг. 10. Стойности на pH на водната суспензия на образците, третирани с кислородна плазма, от оптималния композиционен план(в дис. 5.21).



Фиг. 11. Стойности на pH на водната суспензия на образците, третирани с кислородна и амонячна плазма, от оптималния композиционен план(в дис. 5.22).

Направеният математичен анализ показва адекватност само на постановката, при която са третирани N134 само с кислородна плазма. Минимална стойност на pH се осигурява от третирането напълнителя с кислородна плазма с реализираща я електрическа мощност - 60W, време на третиране – 45 минути и брой третираня – три. Тази зависимост на факторите е представена на фигурата по-долу.

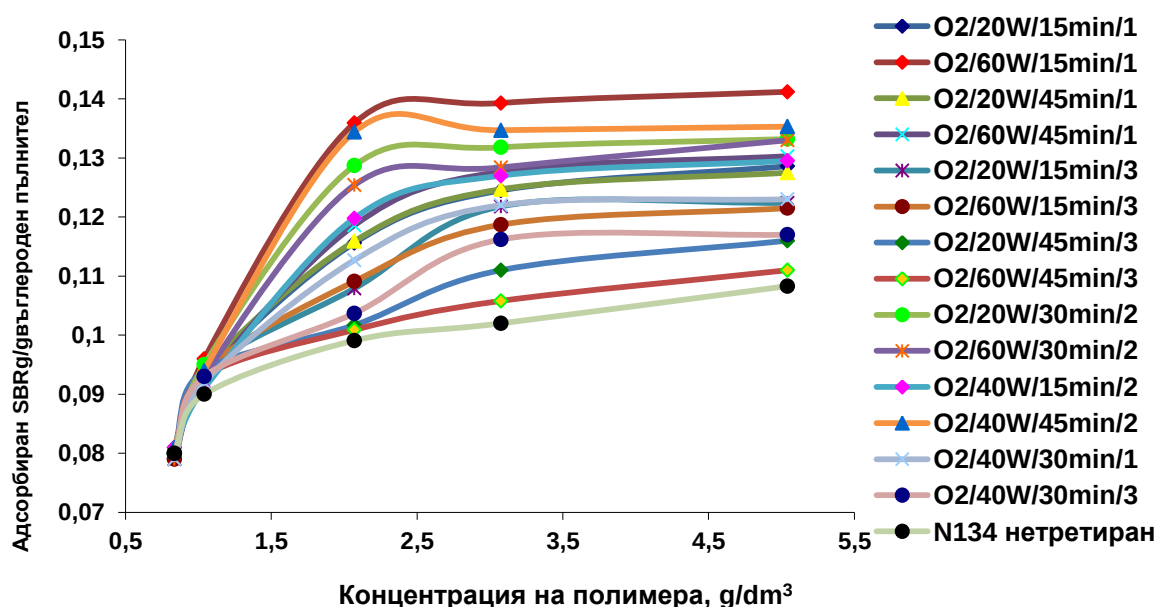


Фиг. 12. Зависимост на факторите, осигуряващи минимален pH на третираните с кислородна плазма N134(в дис. 5.23).

Модификацията с последователно третиране на N134 с кислородна и амонячна плазма не доведе до адекватност на модела на рН на водната им суспензия поради незначимите разлики спрямо нулевия образец. Резултатът обясняваме с факта, че вторичното третиране с амоняк води до появата на алкални групи, противодействащи на киселите, получени при кислородната обработка, в резултат на което разликата с нулевата проба е по малка. Съществува и вероятността амонячната плазма просто да е премахнала новите групи от първичното кислородно третиране и материалът да е придобил свойства – близки до изходните. Тези опасения не се потвърдиха поради направения по-късно анализ на състоянието на повърхността на модифицираните пълнители посредством електронна спектроскопия за химичен анализ, която доказва наличието на голямо количество азот и кислород на повърхността им.

2.3. Определяне на оптималните условия на модификация за постигане на максимална полимерна адсорбция

Резултатите от композиционния план за този нетипичен тест са отразени в двете графики от раздела.

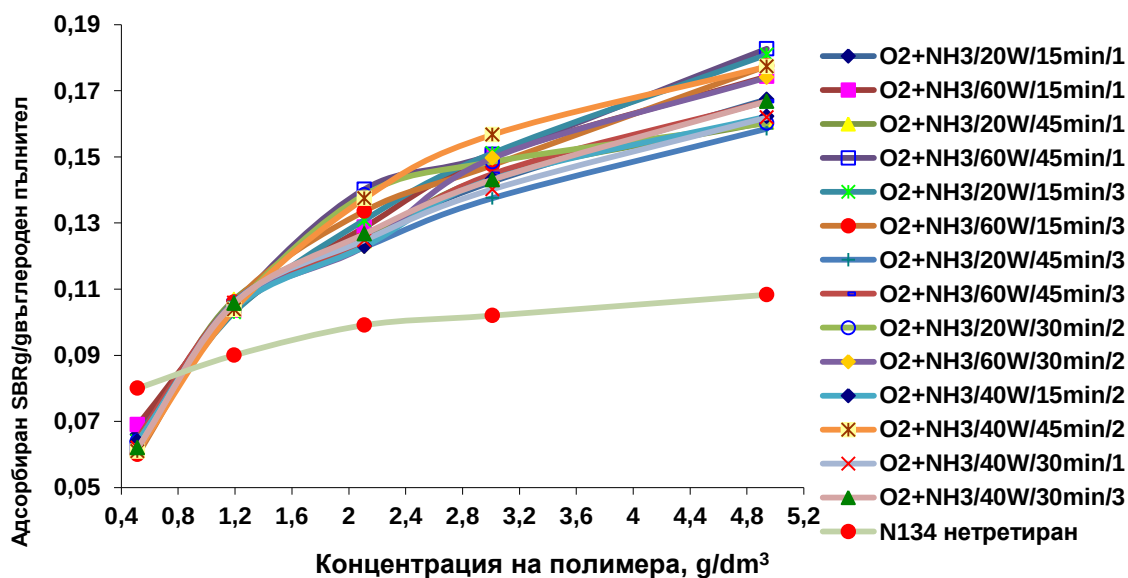


Фиг. 13. Стойности на полимерната адсорбция в разтвор на образците, третирани с кислородна плазма, от оптималния композиционен план (в дис. 5.24).

Макар и нетипичен този метод даде ясни резултати за способността на един пълнител да адсорбира полимер в разтвор. Вероятно яснотата на

результатите се дължи на възможността адсорбцията на полимера да се извърши в среда с вискозитет – многократно по-нисък от този в една каучукова смес, освен това времето на смесване на течната композиция е 24 часа – време многократно по-голямо от това при изработване на реална смес. И скоростта на разбъркване, според нас е третият фактор, отговорен за точността на метода, чрез която се реализира турбулентен режим на смесване. Тези три основни фактора успяват да осигурят възможност на пълнителя да разгърне своя адсорбционен потенциал спрямо полимера (в случая SBR1500) в разтвор.

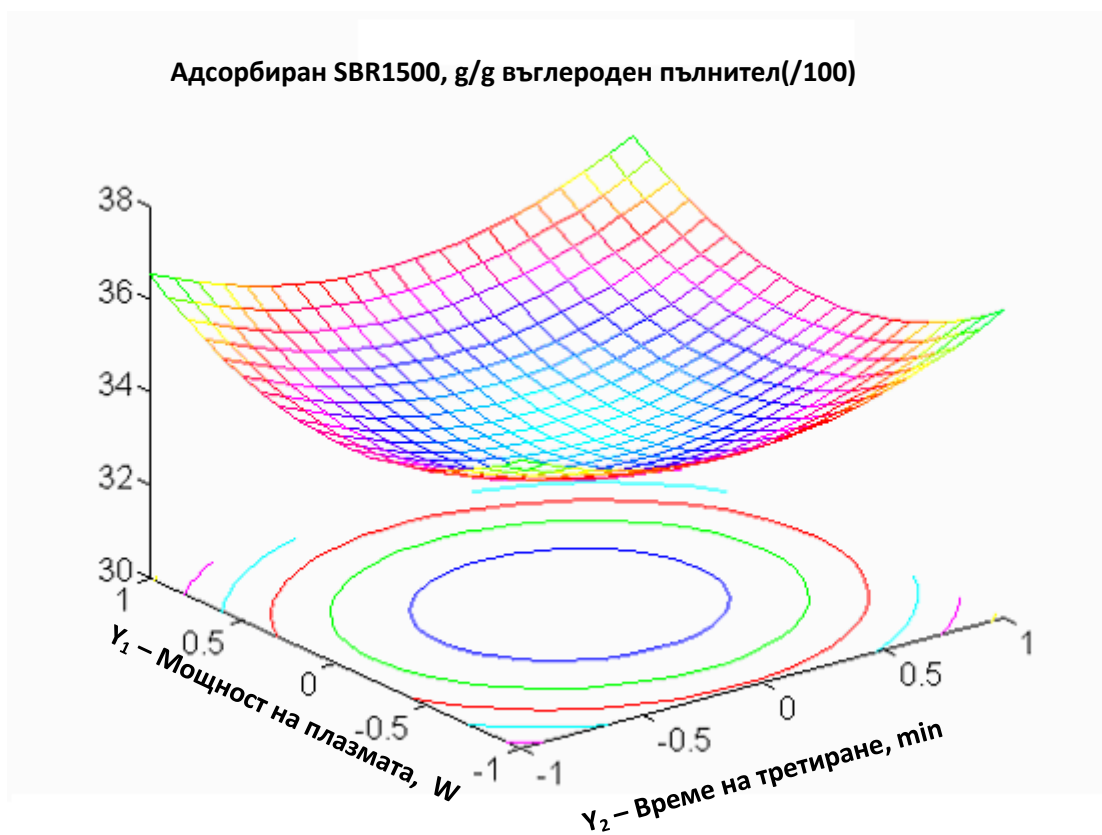
Използвани са разтвори с различни концентрации с цел да се провери дали адсорбционния капацитет на пълнителя е изчерпан при ниските концентрации или има още свободен капацитет – проверено чрез тест с адсорбция при по-високите такива. Така и на двете графики е видно почти пълното изчерпване на адсорбционния капацитет на нулевата проба N134 при ниските и средни концентрации, което личи от малкия наклон на линията му, докато тези на модифицираните образци са с голям наклон. Наблюдението е валидно както за кислородно третираните, така и за комбинирано обработените образци.



Фиг. 14. Стойности на полимерната адсорбция в разтвор на образците, третиран с кислородна и амонячна плазма, от оптималния композиционен план (в дис. 5.25).

Математическият анализ определи стойностите на факторите, с които би се постигнало максимална полимерна адсорбция. Третирането с кислородна плазма даде резултати, които са неадекватни според модела за оптимизация,

но от комбинираното третиране са адекватни и по-долу е представено графично регресионното уравнение.



Фиг. 15. Зависимост на факторите, осигуряващи максимална полимерна адсорбция на третираните с кислородна и амонячна плазма N134(в дис. 5.26).

Максимумът тук бива осигурен при следните координати на факторите: мощност на плазмата - 60W, време на третиране – 45минути, брой третираня – еднократно.

Използваните нива на факторите бяха подбрани според няколко критерия. Минималната мощността на електрическата енергия, реализираща плазмата е 20W. По-ниска от тази стойност би имала затруднения с превръщането на газовете в плазма. Максималната употребена такава е 60W. По-високи стойности биха могли да се използват, но за по-кратки от изисканите от нас периоди на третиране, в противен случай лабораторната инсталация прегрява и процесът се прекъсва. Времената на третиране – 15, 30 и 45 минути са подбрани въз основа на предишния опит, открит в литературния обзор. Броят на третиранята 1,2 или 3, възникна като идея от опита ни с атмосферната плазма. При нея пълнителят придобиваше максимална активност 24 часа след обработка. Идеята тук бе именно при достигане на

максимална ефективност да се направи повторна и трета обработки, които да доведат до многократно по-висок ефект от модификацията.

Анализирайки трите изследвани показателя – специфична повърхност, рН и полимерната адсорбция можем да обобщим влиянието на всеки един от факторите. Мощността на плазмата осигурява максимален ефект върху трите показателя когато е максимална според възприетите нива на факторите. За максимална ефективност на третирането бе зъзприето време на третиране -45 минути. Очакванията ни за положителен ефект от последователни третираня не се потвърдиха и като най-подходящо ниво на фактора бе взето минималното му ниво – еднократна модификация.

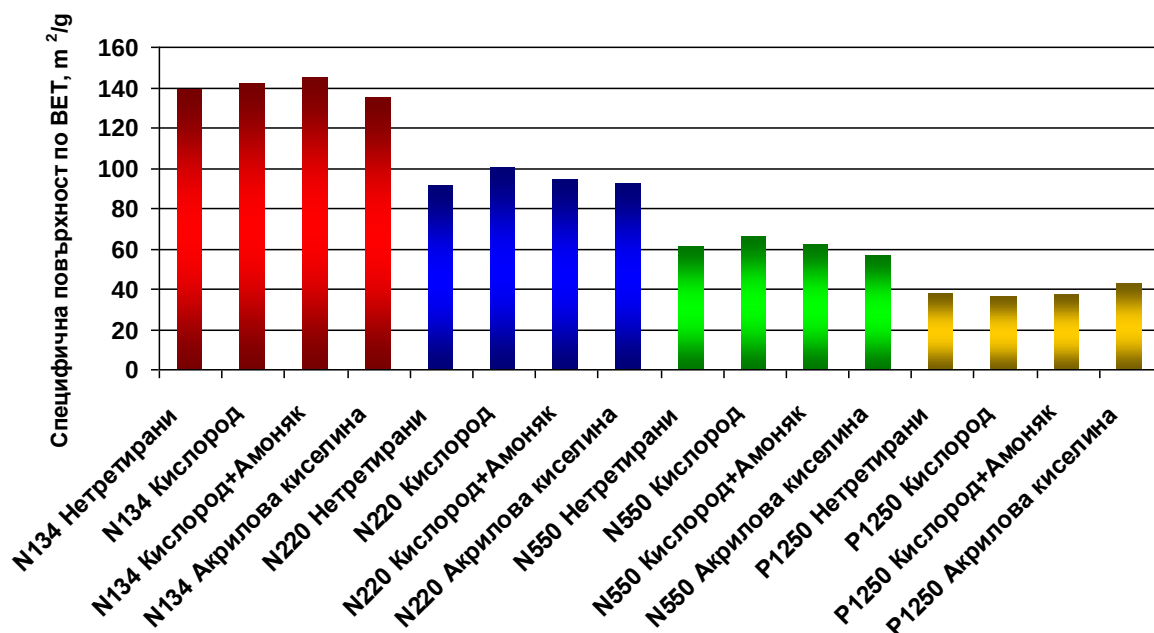
2.4. Изследване на ефектите от третиране на различни въглеродни пълнители, с различни вещества в плазмено състояние, върху свойствана на съдържащите ги каучукови смеси и вулканизати.

Определените според оптималния композиционен план условия на третиране с плазма бяха използвани за обработката на N134, N220, N550 и P1250. Видивете плазма, които бяха употребени са познатите ни кислородна плазма, комбинацията от кислородна и амонячна, и плазма на акриловата киселина. Последнбата такава бе употребена според очакванията ни за получаване на по-добра съвместимост с полимерната матрица и по-добър хомогенитет. Изследвани са различни параметри на модификатите както във – така и в каучукови смеси.

2.4.1. Изследване на специфичната повърхност по BET.

Както се видя от процеса на оптиизация на условията на модификация третирането предизвиква известно нарастване на специфичната повърхност, но тази промяна, макар и да осигурява адекватна оптимизация, не е достатъчно голяма, че да предизвика очаквана значима разлика на тези пълнители по отношение на активността им в каучукови смеси. Увеличаването на повърхността по този начин не е цел на настоящата работа, защото съществуват достатъчно на брой комерсиални търговски продукта, превъзхождащи по този показате продуктите ни от модификацията. На

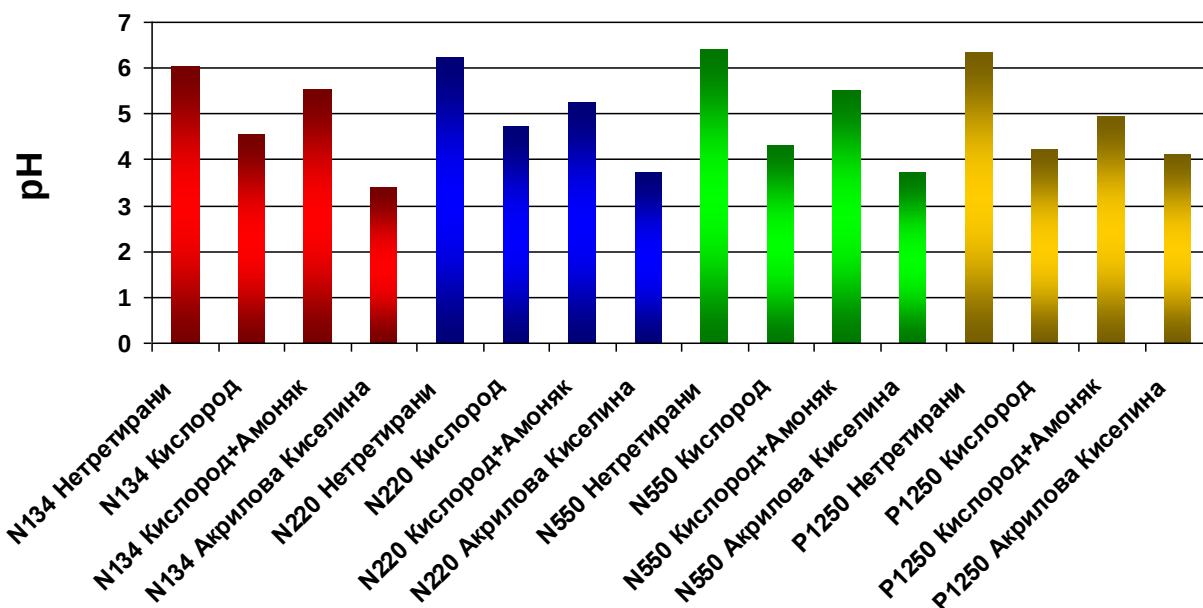
графиката са представени резултатите от определянето на специфичната повърхност по BET.



Фиг. 16. Специфична повърхност по BET(в дис. 5.27).

На графиката в различни цветове са сравнени различните пълнители, нетретиран или модифицирани с различни вещества. Тук не се наблюдава ясно изявен ефект от третирането с която и да било плазма. Постигнатите разлики спрямо нулевите образци са в рамките на толеранса в този параметър, даден от производителя на съответния пълнител. Липса на осезаем ефект се обяснява с малкото количество на енергията, внесена в процеса на модификация, сравнена с енергията, която изисква процесът на производство на пълнителите. Освен това в литературата *Hjelm* [29] доказва, че при опит да се окислят сажди с цел увеличаване на повърхността им – не се наблюдават значими резултати. Той е потвърдил, че процесът протича от вътре навън в елементарните саждени частици като първо изгаря аморфната вътрешност. Ефектът е доказан чрез измерване на размерите на елементарните частички спрямо тяхната маса преди и след окисление. Оказало се, че размерът им се запазва за сметка на масата, която намалява в достатъчно висока степен това да се счете като достоверно доказателство. Именно и затова се счита, че плазмата в тази си форма и условия, не би могла да доведе до съществена промяна в специфичната повърхност на пълнителите.

2.4.2. Изследване на pH на третираните в различни условия въглеродни пълнители



Фиг. 17. pH на водната суспензия на модификатите(в дис. 5.28).

Влиянието на модификацията с кислород и с акрилова киселина е видно, че води до получаване на материали с по-ниско pH от тези на третираните последователно с кислород и амоняк и на нетретираните такива. Вероятно плазмената обработка не води до разкриване на нови повърхности, но служи за придобиване на вещества, чиито характер е кисел в споменатите първи два случая. Както бе обсъдено и по-горе при третирането с кислород и с акрилова киселина е възможно образуването на киселинни групи по повърхността на пълнителя – причина за пониженото pH. При обработката първо с кислород и с амоняк се постига известна компенсация между групите на двата елемента и материалът не търпи съществена промяна във водородният си експонент.

2.4.3. Изследване на полимерната адсорбция на третираните в различни условия въглеродни пълнители

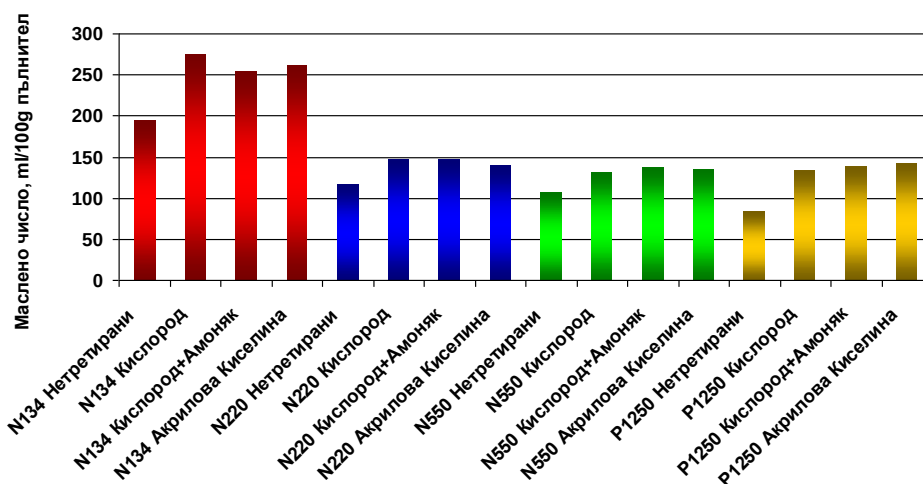
Полимерната адсорбция бе разгледана като един нетипичен, но надежден метод за охарактеризиране на адсорбционните способности на даден пълнител към полимер в разтворено състояние поради ниският вискозитет на системата, високата скорост на разбъркване и достатъчно дългия период на взаимодействие на двата материала. Поради това бяха изследвани

адсорбционните способности на всички плазмено третирани образци, а резултатите са отразени в таблицата по-долу. За всички образци е в сила твърдението, че третираните с плазма образци имат по-висок адсорбционен капацитет спрямо разтворения SBR1500. Кислородната плазма явно е причина за промени, обуславящи максимални стойности при този параметър, а тази с акриловата киселина – най-близки до нулевата проба.

Табл. 6. Полимерна адсорбция на третираните образци(в дис. 5.5).

Изходна концентрация	Концентрация на полимера, g/dm ³			
	1,000	2,000	3,000	5,000
N134 Нетретирани	0,080	0,099	0,102	0,102
N134 Кислород	0,096	0,136	0,139	0,141
N134 Кислород+Амоняк	0,092	0,121	0,127	0,130
N134 Акрилова Киселина	0,087	0,113	0,118	0,121
N220 Нетретирани	0,067	0,085	0,091	0,094
N220 Кислород	0,082	0,102	0,106	0,110
N220 Кислород+Амоняк	0,076	0,095	0,099	0,103
N220 Акрилова Киселина	0,072	0,090	0,094	0,099
N550 Нетретирани	0,059	0,078	0,084	0,088
N550 Кислород	0,072	0,088	0,091	0,094
N550 Кислород+Амоняк	0,065	0,082	0,088	0,092
N550 Акрилова Киселина	0,061	0,080	0,085	0,089
P1250 Нетретирани	0,036	0,047	0,051	0,053
P1250 Кислород	0,058	0,070	0,072	0,074
P1250 Кислород+Амоняк	0,051	0,065	0,069	0,071
P1250 Акрилова Киселина	0,042	0,056	0,061	0,063

2.4.4. Изследване на масленото число на третираните в различни условия въглеродни пълнители

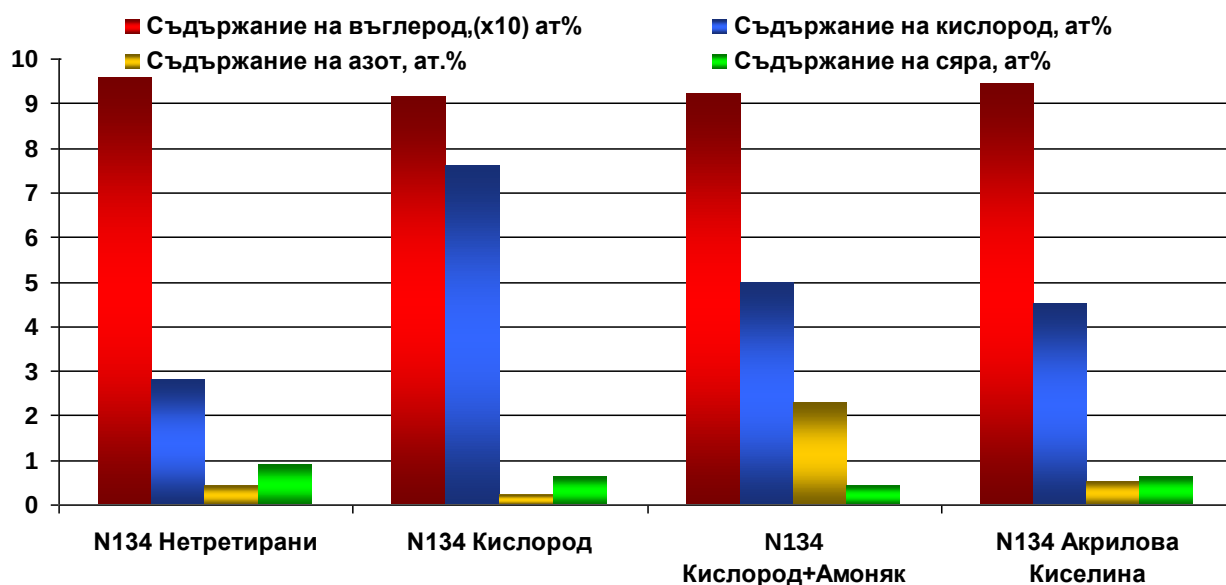


Фиг.18. Маслено число на третираните с различни видове плазма пълнители (в дис. 5.30).

Резултатите при определяне на масленото число показаха по-високи стойности за третираните с различни плазми пълнители. Видно е, че всички пълнители се поддават на този тип обработка, но няма ясна зависимост кой точно тип плазма би довел до най-оптимален резултат. Както най-активния, така и най-слабо активния пълнител увеличават масленото си число с около 40% в сравнение с нулевата проба. Тук е и мястото да отбележим, че определянията на този параметър са извършени след повече от 30 дни от момента на третирането им. Това е важно за нас, защото при третирането с въздушна плазма при атмосферно налягане, масленото число се променяше във времето и след 48 часа бе съизмеримо с нулевата проба. Явно обработката с плазма във вакуум е процес, осигуряващ стабилен по свойства продукт по отношение на времето.

2.4.5. Резултати от електронната спектроскопия за химичен анализ на N134 .

С цел да бъдат обяснени разликите на третираните с различни вещества в плазмено състояние пълнители, спрямо нулевите техни проби, посредством електронна спектроскопия за химичен анализ (ЕСХА), количествено бе определено елементното състояние на повърхността на N134 за всички модифицирани образци и нулевата му проба.



Фиг. 19. Данни от ЕСХА на N 134(в дис. 5.31).

Както бе очаквано - модификацията с различни видове плазма е довело до обогатяване на повърхността на пълнителя с различни елементи в зависимост от типа на модифициращата среда. Обработката с кислородна плазма е довело до нарастване на съдържанието на кислород с повече от 5 % спрямо необработения пълнител. Последващото третиране с кислородна и азотна плазма не доведе до премахване на ефекта от третиране, а резултатът бе на растване както на кислородното, така и на азотното съдържание на повърхността. Обработката с акрилова киселина също доведе до нарастване на съдържанието на кислород с около 3 %. Общовалидно за всички третираня е намаляване на съдържанието на сярата наполовина в сравнение с нулевата проба.

Представените до тук резултати за анализи на пълнителите извън каучукови смеси биха могли да се обобщят с няколко думи по следния начин:

Независимо от произхода и активността на въглеродния пълнител – той се поддава в относително еднаква степен на обработката с различните типове плазма. Увеличените концентрации на различни елементи по тези повърхности най-вероятно са причина за възникване на допълнителни адсорбционни центрове, което е доказано с повишеното маслено число на модификатите. Тук обаче не може да се разграничи ясно коя модифицираща среда има най-голямо влияние. Като мерило за ефективността на различните типове плазма условно може да бъде взета полимерната адсорбция. Там за всички образци е

общовалидно, че кислородната плазма е причина за най-висока адсорбция, а тази на акриловата киселина – най-ниска. Думата „условно „ е употребена умишлено – SBR1500, който е ползван в разтворено състояние може да се окаже подходящ именно за гореспоменатия случай, но замяната му с един например полярен по природа каучук би могъл коренно да промени картината. Потвърждение, че наистина има някаква настъпила промяна по повърхността на модифицираните сажди, идва също от измерените стойности на рН на водната суспензия на пълнителите – ниските стойности на параметъра за кислородно третираните материали, наред с повишеното съдържание на кислород подсказва наличието на допълнителни киселинни групи – резултат от обработката. Съдържанието на допълнително количество азот при третираните с кислород и амонак сажди и по-близкото до нулевата проба рН говори, че са възникнали структури – взаимно компенсиращи се по отношение на този параметър.

2.5. Анализ на ефекта от употреба на модифицирани пълнители в каучукови смеси.

Изследването на различни свойства на саждите извън една каучукова смес само косвено могат да ни ориентират за възможния резултат от влагането им в такива смеси и изследването на техните свойства. За целта на работата бяха подбрани два типа каучуци, с които да бъдат смесени модифицираните пълнители - SBR1500 и NBR (18%ACN). Изборът на SBR1500 бе направен от една страна поради неговата природа – неполярен и некристилизиращ каучук, променящ силно свойствата на смесите и вулканизатите си вследствие на напълване с въглеродни пълнители, и от друга – полимерната адсорбция в разтвор бе проведена и даде окуражителни резултати именно с този полимер. Освен взаимодействието на модификатиите с неполярен каучук бе логично да проверим тяхното поведение в полярен такъв. Бе избран NBR с минимално съдържание на акрилонитрил. Този полимер също ясно променя свойствата си при напълване с въглеродни пълнители. NBR с минимално съдържание на полярен съполимер бе направено вследствие на възможността ефектът от третирането на пълнителите да не бъде достатъчно ефективен, вследствие на ACN. Така по-малкото количество от съполимера би запазило евентуалните разлики в свойствата на смесите и вулканизатите при модифицираните проби.

2.5.1.. Якостно-еластични характеристики на SBR и NBR вулканизатите, и отношението между напрежението и деформацията им при опън

Тъй като целта на настоящата работа е изследване на ефекти на третиране върху пълнители за каучукови смеси, тук ще бъдат обсъдени якостно-еластичните свойства на съдържащите ги вулканизати – група показатели пряко свързани с отразяване на настъпилите от третирането промени, а също така обуславящи възможните приложения на модификатите в практиката на каучуковата технология.

Очакваните от нас промени във физикомеханиката се изразяват основно в нарастване на модулите при 100 и 300% деформация вследствие на повишеното количество на адсорбционни центрове при смесите на база SBR. Явно модифицираните пълнители в NBR базираните смеси изпитват затруднения при адсорбирането на полимера - непромененото спрямо нулевата проба количество на свързан каучук.

Предполагамата допълнителна активност на пълнителите при третирането с различни видове плазма би се проявила най-вече в областта на удължение до 100% - активност – резултат на възникнали допълнителни адсорбционни центрове без да се промени значимо специфичната повърхност на пълнителя. Затова бяха снети кривите „напрежение – деформация” при опън и при една относително ниска скорост на деформация – 200mm/min.

На база опита от третирането на пълнители с въздушна плазма и тук съществува възможността за склонност към по-високо стареене на вулканизатите с третирани сажди - още повече, че процесите на модификация създават стабилни във времето промени в продуктите на процеса, което бе доказано от няколко изследвания, резултатите на които бяха коментирани в предишните части на главата.

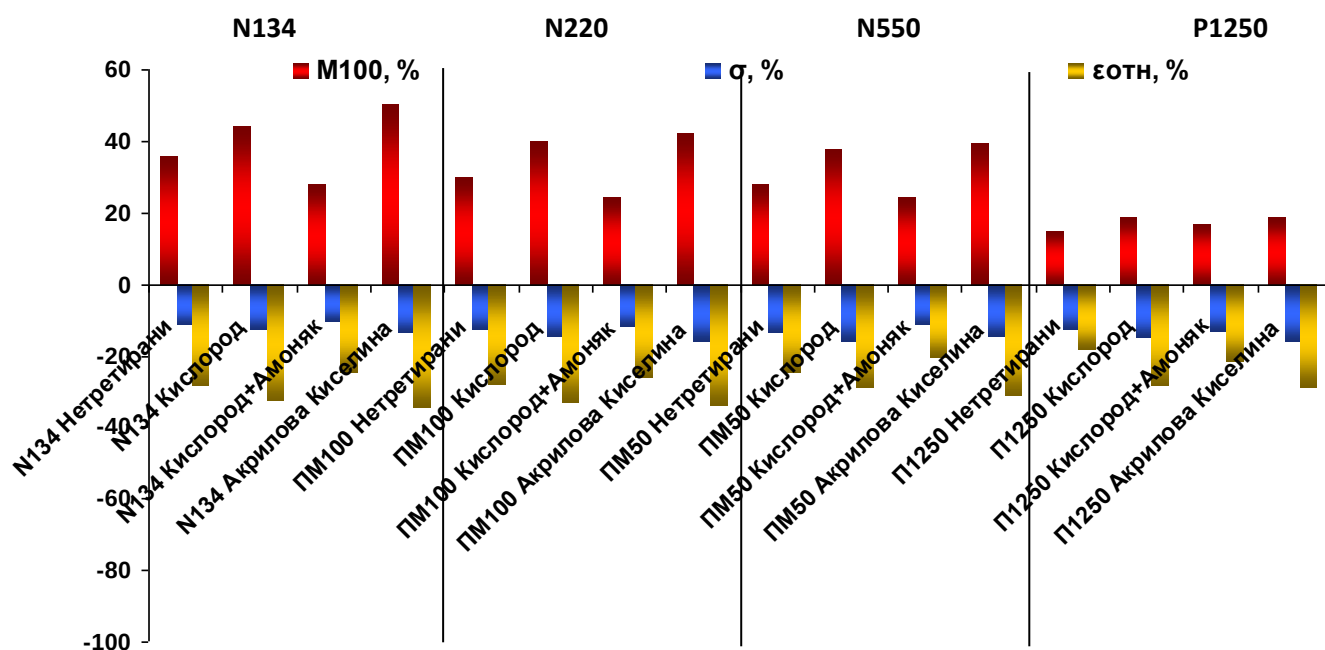
Таблица 7. Физикомеханични показатели(в дис. 5.8).

		M ₁₀₀ ,	M ₃₀₀ ,	Якост на опън,	Отн. удължение,	Твърдост,
		МПа	МПа	МПа	%	°Шор А
SBR базирани	N134 Нетретиран	3,0	16,5	22,2	350	70
	N134 Кислород	3,7	21,3	22,6	320	68
	N134 Кислород+Амоняк	3,7	20,1	22,0	320	70
	N134 Акрилова Киселина	3,0	12,3	22,2	360	67
	N220 Нетретиран	3,3	14,9	22,9	355	69
	N220 Кислород	3,7	18,8	23,5	365	70
	N220 Кислород+Амоняк	3,5	17,4	23,8	355	69
	N220 Акрилова Киселина	3,1	12,1	22,2	365	67
	N550 Нетретиран	2,8	12,5	23,0	400	68
	N550 Кислород	2,8	16,5	23,0	375	68
	N550 Кислород+Амоняк	3,0	15,4	22,9	380	68
	N550 Акрилова Киселина	2,6	11,9	22,6	400	65
	P1250 Нетретиран	2,1	13,8	21,0	390	64
	P1250 Кислород	3,8	16,1	20,6	350	67
	P1250 Кислород+Амоняк	3,2	15,8	21,9	375	66
	P1250 Акрилова Киселина	2,0	10,9	20,1	400	63
NBR базирани	N134 Нетретиран	3,8	14,3	17,7	365	67
	N134 Кислород	3,3	12,1	17,3	390	67
	N134 Кислород+Амоняк	3,5	14,3	18,1	350	67
	N134 Акрилова Киселина	2,8	12,9	17,8	395	65
	N220 Нетретиран	2,7	13,4	18,3	350	66
	N220 Кислород	3,1	12,8	18,6	385	66
	N220 Кислород+Амоняк	2,9	12,3	18,4	360	65
	N220 Акрилова Киселина	2,1	12,0	17,3	395	63
	N550 Нетретиран	2,5	10,3	17,2	385	63
	N550 Кислород	2,4	10,0	18,0	380	63
	N550 Кислород+Амоняк	2,6	9,8	18,1	380	62
	N550 Акрилова Киселина	2,0	9,9	17,0	395	61
	P1250 Нетретиран	2,3	9,8	15,0	415	62
	P1250 Кислород	2,6	10,6	15,2	400	61
	P1250 Кислород+Амоняк	2,0	9,1	15,7	395	62
	P1250 Акрилова Киселина	1,9	8,2	14,3	414	60

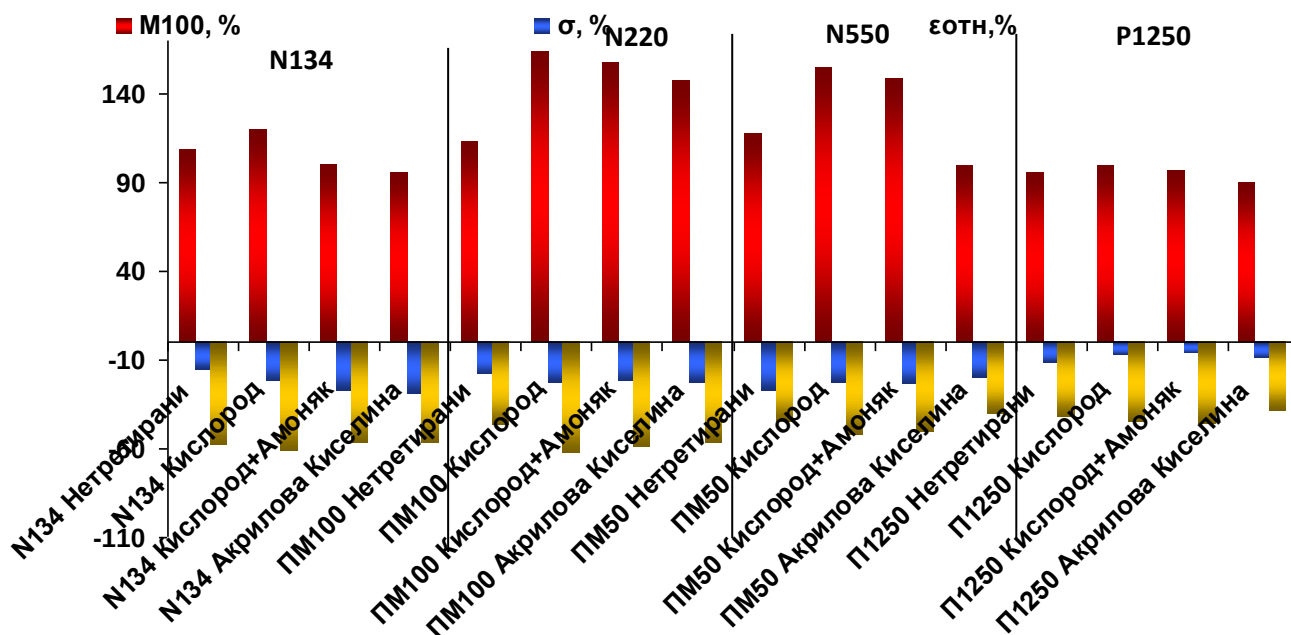
Въз основа на определените механични показатели се наблюдават няколко зависимости по отношение на смесите, чиято полимерна база е SBR1500. Предлената якост, относителното удължение и твърдостта не търпят

значими промени за смесите, съдържащи модифицирани материали. Промяна се наблюдава в модулите при 100 и 300 % на деформация. Те нарастват с около 10% за смесите с модифицирани с кислородна и комбинация от кислородна и амонячна плазма. Наблюдението е валидно както за най-активните пълнители – N134, така и за електропроводящите сажди P1250. Модификатите на плазмата на акриловата киселина де дадоха различни от нулевите проби стойности, както и всички проби на база NBR. Явно полярността на матрицата подтиска промените от модификацията с плазма.

Необходима бе проверка на степента на протичане на ускорено термоокислително стареене вследствие на опита от постановката ни с атмосферна плазма. Умишлено в рецептурните състави не бяха включени стабилизатори и адитиви, които биха повлияли процеса на естествено ускорено стареене. Резултатите от него са поместени на следващите фигури.



Фиг. 20. Термоокислително стареене на SBR смесите(в дис. 5.37).



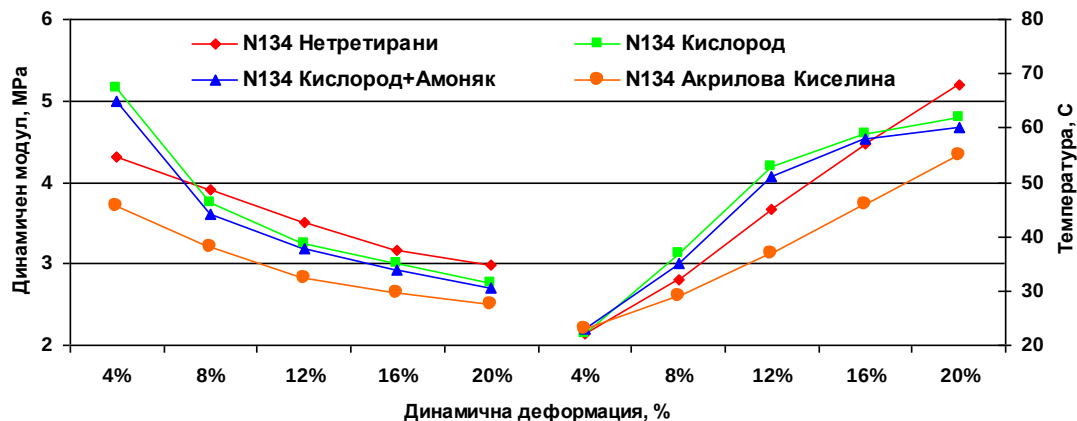
Фиг. 21. Термоокислително стареене на NBR смесите(в дис. 5.38).

Процесът на стареене, подобно на третираните с плазма при атмосферно налягане проби, и тук протича в по-голяма степен за третираните образци. Повишените стойности на модулите и степента на намаляване на относителното удължение на вулканизатите с модифицирани сажди са ясен признак затова. Твърдението е общовалидно за NBR и SBR смесите, а по отношение на различните видове модифициращи среди може да се твърди, че комбинираната обработка с кислород и амоняк води до протичане в по-малка степен на стареенето в сравнение с другите среди, но е по-високо от това на нетретираните пълнители.

2.5.2. Комплексен динамичен модул и топлообразуване в зависимост от динамичната деформация

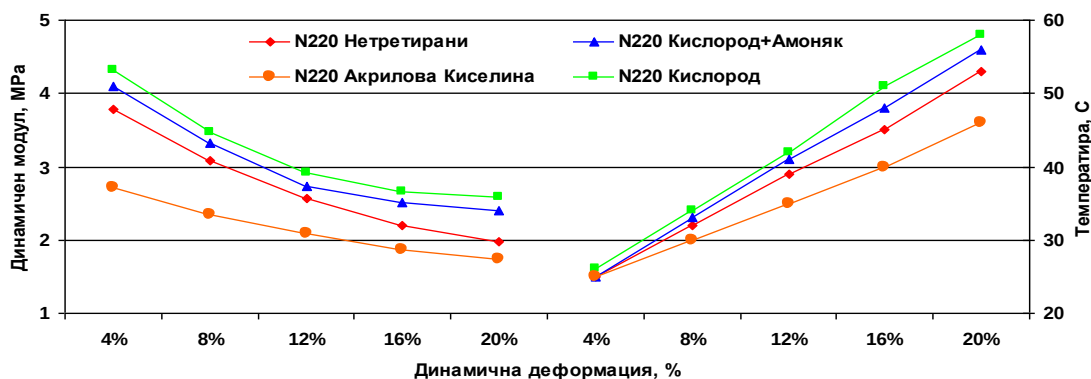
Изследвана бе зависимостта на комплексния динамичен модул и топлообразуването от динамичната деформация. На фигурите по-долу са представени резултатите за всеки пълнител поотделно в SBR и NBR смеси. SBR - вулканизатите, съдържащи модификати на кислородната и комбинираната -кислородна и амонячна плазма – имат по-висок динамичен модул при ниските стойности на динамичната деформация. Ефектът на *Payne*, при който падът на динамичния модул е съпроводен със силно топлообразуване вследствие на разрушаване на връзките „пълнител-пълнител“, е най-ясно изразено при пробата на N134, третиран с кислород и

комбинирано - с кислород и амоняк. В деформационния интервал 4-8% се наблюдава рязък пад на динамичния модул и повишено топлоотдаване. Разликата между пробата, обработена с кислород и комплексно третираната е достатъчно малка, за да може да се даде превес на една от двете модификации, но разликите са достатъчно високи спрямо нулевата проба.

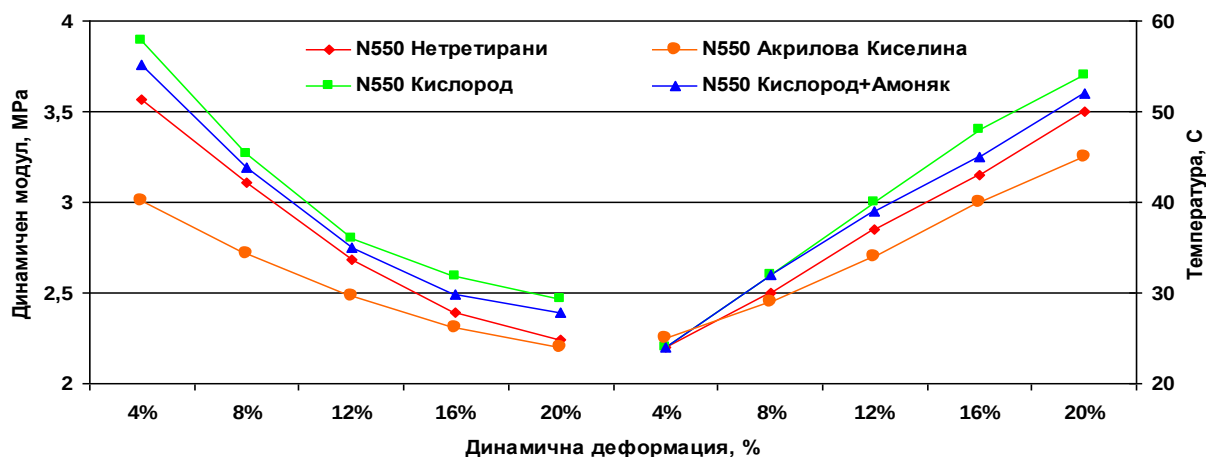


Фиг. 22. Зависимост на динамичния модул и топлообразуването от динамичната деформация за SBR – вулканизатите с N134(в дис. 5.39).

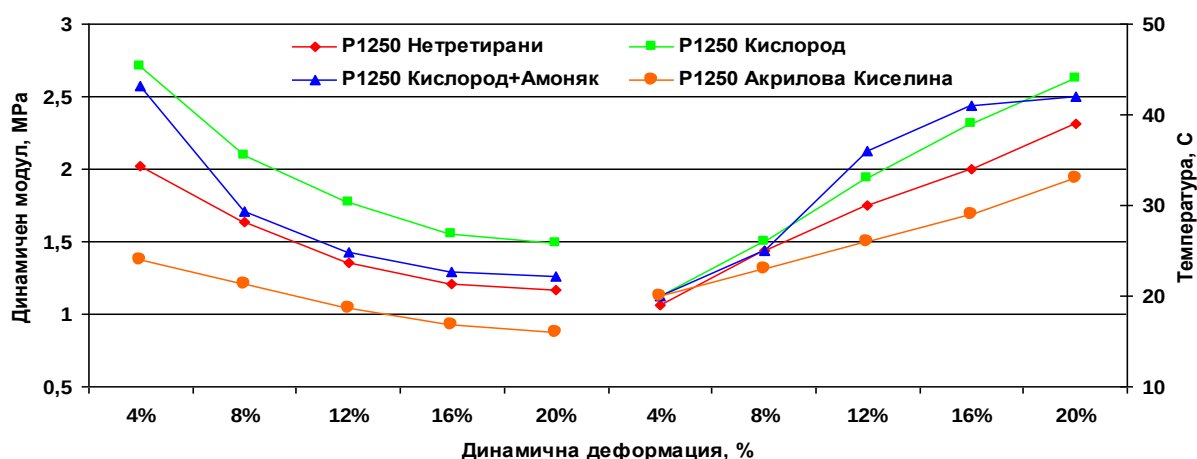
За останалите три SBR проби може да се обобщи, че вулканизатите на модификатите с кислородна и комбинирана плазма имат по-високи модули и температури при всички изследвани деформации спрямо нулевите, а образците, съдържащи пълнители, обработени с акрилова киселина имат най-ниски модули и температури при различните деформации спрямо всички останали. Дискутираните зависимости се отнасят пропорционално на изходната активност на саждите - т.е. те са най-ясно изразени при най-активния пълнител.



Фиг. 23. Зависимост на динамичния модул и топлообразуването от динамичната деформация за SBR – вулканизатите с N220(в дис. 5.40).



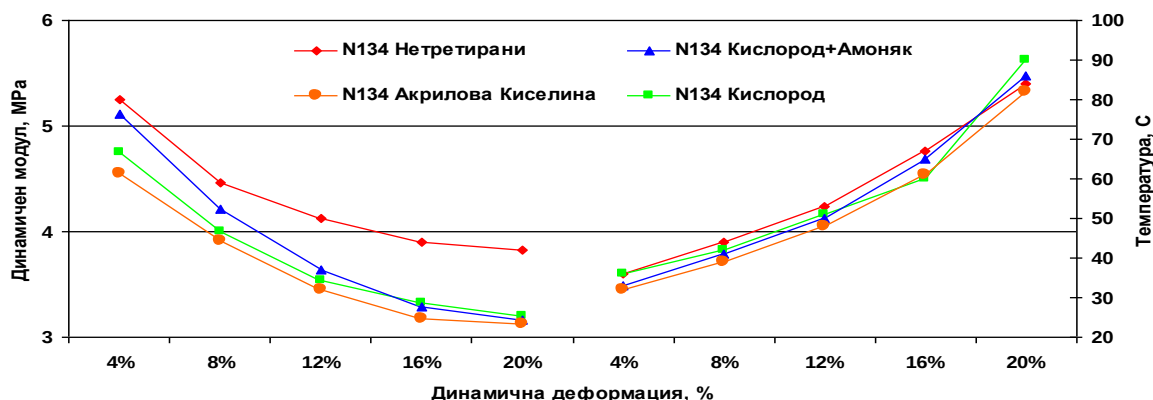
Фиг. 24. Зависимост на динамичния модул и топлообразуването от динамичната деформация за SBR – вулканизатите с N550(в дис. 5.41).



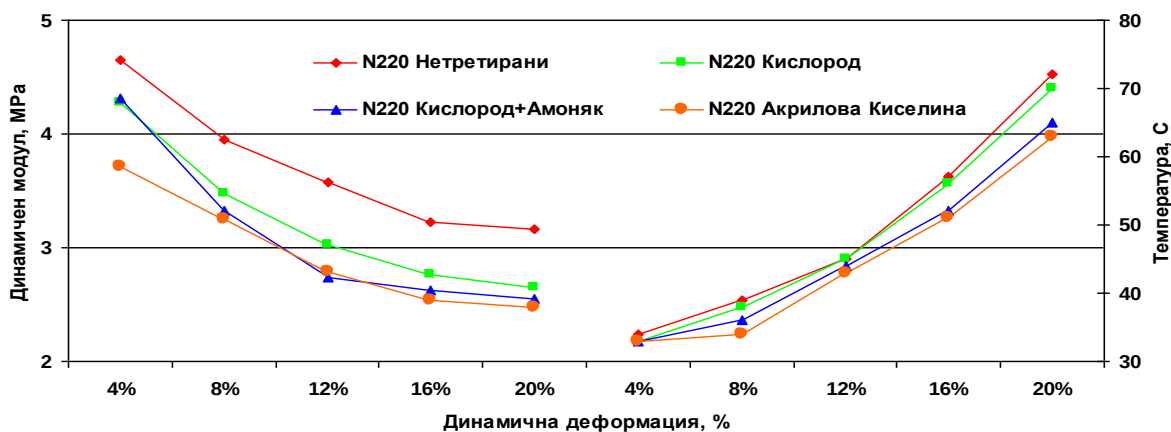
Фиг. 25. Зависимост на динамичния модул и топлообразуването от динамичната деформация за SBR – вулканизатите с P1250(в дис. 5.42).

Предоставените от този метод резултати кореспондират с тези от отразените по-горе изследвания на пълнители, смеси и вулканизати. Явно по-високите модули при 100 и 300% деформация са вследствие на повишената активност на пълнителите, обработени комбинирано или само с кислород. Обработката с акрилова киселина предизвиква по-ниски динамичен модул и топлообразуване, което също кореспондира с якостно-еластичните свойства на тези смеси. Явно тази модификация ще е причина за известно „блокиране” на активните центрове по повърхността на пълнителите, но пониженото топлообразуване предоставя възможност за търсене на продукта в областта на динамично натоварените приложения.

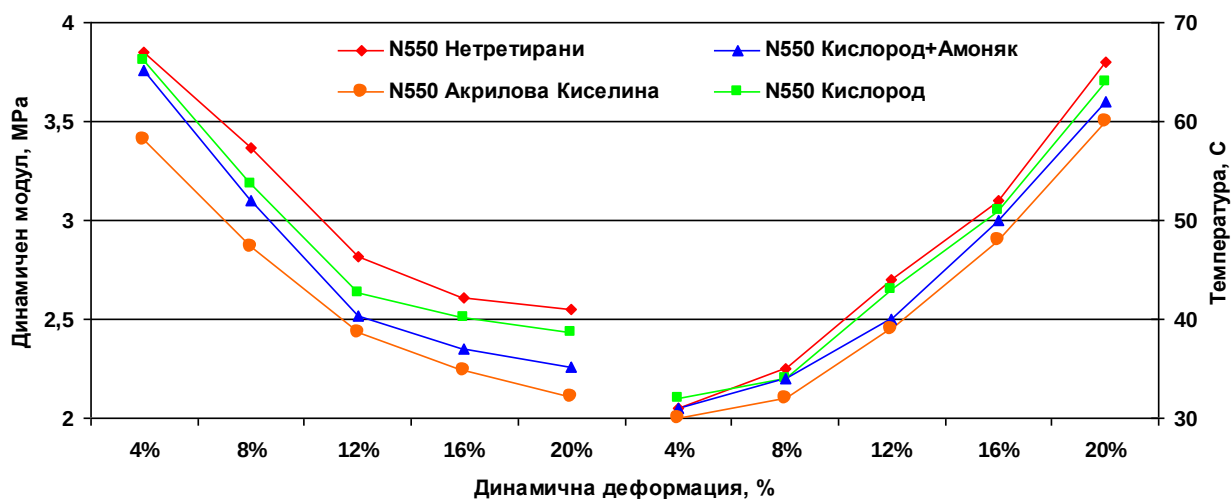
Изследването на динамичните показатели на NBR – вулканизатите потвърди резултатите от физикомеханичните определяния, количеството на свързан каучук и останалите свързани със пробите определяния. За никоя от изследваните проби не е установена значима промяна вследствие на плазмените обработки. Явно полимерната матрица, макар и съдържаща минимално количество акрилонитрил, не взаимодейства с модифицираните пълнители подобно на SBR.



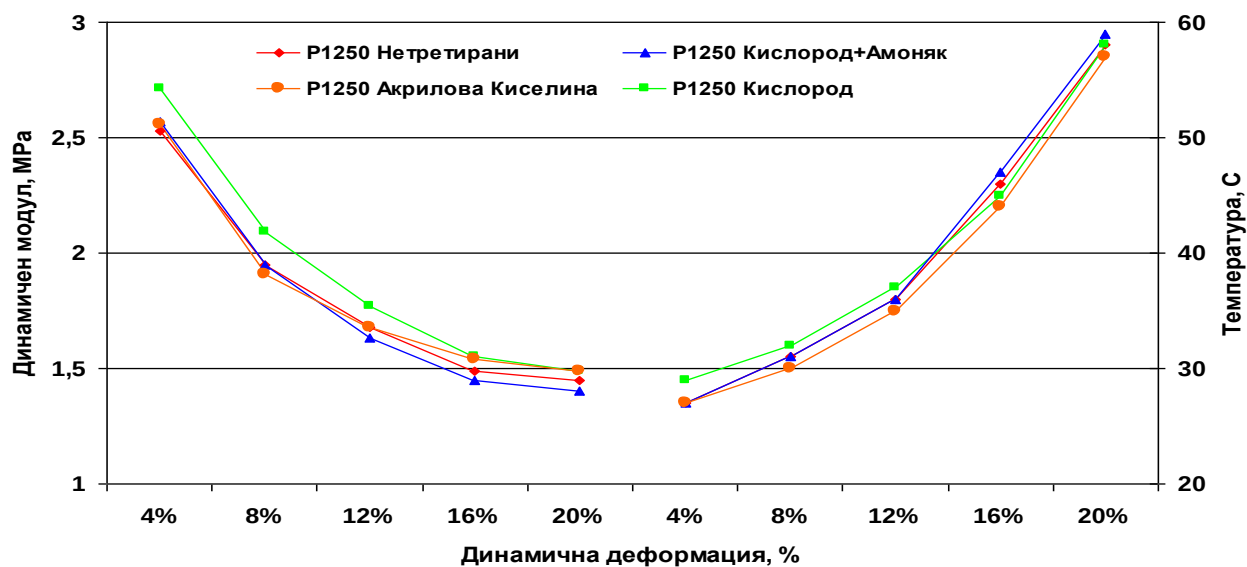
Фиг. 26. Зависимост на динамичния модул и топлообразуването от динамичната деформация за NBR – вулканизатите с N134(в дис. 5.43).



Фиг. 27. Зависимост на динамичния модул и топлообразуването от динамичната деформация за NBR – вулканизатите с N220(в дис. 5.44).



Фиг. 28. Зависимост на динамичния модул и топлообразуването от динамичната деформация за NBR – вулканизатите с N550(в дис. 5.45).



Фиг. 29. Зависимост на динамичния модул и топлообразуването от динамичната деформация за NBR – вулканизатите с P1250(в дис. 5.46).

V. ИЗВОДИ

1. Модификацията с атмосферна плазма осигурява продукт с непостоянни във времето свойства, докато плазмата, реализирана във вакуум създава пълнител с постоянни качества, което я прави по-надеждна и предпочитана среда за третиране на въглеродни пълнители.
2. От сравняването на резултатите от двата метода на плазмена обработка ясно е видна по-голямата активност на пълнителите, обработени с вакуумна плазма, а също така и по-ниската склонност към термоокислително стареене.
3. Третирането с вакуумна плазма не води до промяна във физическото състояние на пълнителите, а само в степента на съдържание на съответните химически елементи. Най-вероятно именно тяхното повишено наличие е причина за подобрената адсорбционна способност спрямо дибутилфталат.
4. Ефектът от модификацията е виден само в SBR – базирани смеси и вулканизати и е незначителен в NBR съдържащите ги композити.
5. Различни по произход и активност въглеродни пълнители се поддават по един и същ начин на плазмената модификация под вакуум. Това унифицира до голяма степен методът на третиране, което би улеснило практическото му прилагане.
6. Методът на модификация с кислородна и комбинирана – кислородна и амонячна плазми, осигурява пълнители, имащи по висока адсорбционна способност към полимери, което е отразено в повишеното количество на адсорбиран дибутилфталат, процент на свързан каучук, по-високите стойности на модулите при 100 и 300 % на деформация, повишеното топлообразуване и по-високия комплексен динамичен модул. Доказаната по висока склонност към

термоокислително стареене за модификатите на кислородната плазма в сравнение на тези с комбинираната утвърждават втория вариант като по –удачен от двата за получаване на сажди с повишена активност в SBR каучукови смеси. Най-вероятно полярните структури от обработката са причина за наблюдаваните ефекти, като във варианта с амоняк явно неговата плазма образува азот-съдържащи групи и съединения, стабилизиращи композита.

7. Обработката на въглеродни сажди с плазма на акриловата киселина води до получаване на материал, който не предизвиква повишена модулност в еластомерните смеси, но създава по-ниско топлообразуване. Причина за наблюдавания резултат би могла да бъде подобрената съвместимост на пълнителя с полимерната матрица и тя да се дължи на прикачени по повърхността фрагменти от веригата на акриловата киселина. Твърдението ни обаче засега няма налични преки доказателства.
8. Разгледаните дотук методи на модификация със студена плазма разкриха възможност, в лицето на комбинираното третиране с кислородна и амонячна плазма, за получаване на въглеродни пълнители, предлагащи повишена модулност в неполярни композити. Практично приложение на този ефект би могъл да се търси в материали изискващи повишена каркасност и най-вече в различните методи на комбинация от екструзия и непрекъсната вулканизация на както на тънкостенни, така и на дебелостенни профили, изискващи напълно запазване на формата на сечението до протичане на вулканизационния процес.
Обработката с плазма на акрилова киселина предлага продукт, имащ възможността да осигури понижено топлообразуване в неполярни еластомерни композити, което го прави подходящ за динамичните приложения – обект на каучуковата промишленост.

VI. СПИСКЪ С ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИЯТА

1. **Title:** Properties of Vulcanizates Containing as a Filler Modified in Cold Plasma Carbon Black; **Pishinkov, D., Dishovsky, N., Dineff, P.**
Source: XIX International Conference "TECHNOMER '05", Chemnitz, Germany, November 14÷16, 2005, Proceeding of papers, 2005, Elastomertechnik, EP7: pp.01-10.
2. **Title:** Reinforcing effect of cold plasma modified carbon black on the reinforcing properties of SBR and NBR based rubber compounds; **Pishinkov, D., Dishovsky, N., Borros, S.**
Source: Sixth International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries; Sixth National Conference on Chemistry; 16th National Symposium „Polymers 2008“, 11-14 September 2008, Sofia, Bulgaria; O-VI-2 .
3. **Title:** New possibilities for cold plasma modification of furnace and acetylene carbon black; **Pishinkov, D., Dishovsky, N., Borros, S.**
Source: KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe
Volume 63, Issue 12, December 2010, Pages 548-553

Забелязан цитат по дисертационната работа

1. **Title:** New possibilities for cold plasma modification of furnace and acetylene carbon black; **Pishinkov, D., Dishovsky, N., Borros, S.**
Source: KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe
Volume 63, Issue 12, December 2010, Pages 548-553

Title: Nitrogen functionalization of carbon black in a thermo-convective plasma reactor; Larouche, N., St-Aubin, E., Balmayer, M., Stansfield, B.

Source: Plasma Chemistry and Plasma Processing
Volume 31, Issue 5, October 2011, Pages 635-647