

**Ж. С. ШАШОК,
Н. Р. ПРОКОПЧУК**

**ПРИМЕНЕНИЕ
УГЛЕРОДНЫХ
НАНОМАТЕРИАЛОВ
В ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИЯХ**



Минск 2014

УДК 678.4.043

Шашок, Ж. С. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук. – Минск : БГТУ, 2014. – 232 с. – ISBN 978-985-530-317-7.

В монографии обобщены результаты исследований в области использования углеродных наноматериалов в составе эластомерных и лакокрасочных материалов, выполненных в БГТУ. Дан обзор основ классификации наноматериалов и типов их структур, а также особенностей свойств и основных направлений использования наноматериалов. Представлены экспериментальные данные исследований свойств резиновых смесей и резин, содержащих нанодобавки отечественного производства, рассмотрено влияние их на технологические и технические свойства эластомерных композиций, а также основные возможные механизмы взаимодействия нанодобавок с компонентами резиновой смеси и эластомерной матрицей. Показана эффективность применения установленных оптимальных дозировок углеродных наноматериалов определенной структуры в области повышения эксплуатационных характеристик резин и пропиточных составов, используемых для обработки текстильных кордов. Приведены результаты исследования применения нанодобавок в лакокрасочных материалах, позволившие разработать композиции с улучшенными адгезионными и физико-механическими свойствами. Установлено, что введение нанодобавок в грунтовки и краски естественной сушки заметно снижает время формирования покрытий. Предложен ряд способов введения нанодобавок, позволяющих получать однородные лакокрасочные покрытия.

Монография может быть использована научными, инженерно-техническими работниками, аспирантами, магистрантами, специализирующимися в области переработки эластомеров и технологии лакокрасочных материалов.

Табл. 68. Ил. 37. Библиогр. – 307.

Рассмотрена и рекомендована к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета.

Р е ц е н з е н т ы :

Шутилин Ю. Ф. доктор технических наук, профессор кафедры технологии переработки полимеров ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», заслуженный изобретатель, академик Международной академии наук экологии, безопасности человека и природы;

Кошевар В. Д. доктор химических наук, заведующий лабораторией химии лакокрасочных и вяжущих материалов ГНУ «Институт общей и неорганической химии» НАН Беларуси

ISBN 978-985-530-317-7

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2014
© Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р., 2014

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в различных областях науки, промышленности и строительства используют материалы, объединенные размерными особенностями, а именно нанокристаллы, нанопористые материалы, наноструктуры, нанокомпозиты. Ассортимент нанообъектов чрезвычайно широк и непрерывно увеличивается, что позволяет получать новые каталитические системы в химии, машиностроительные материалы с уникальными материаловедческими характеристиками, структуры с нанометровой геометрией для записи информации, преобразователи различных видов энергии, сверхпроводниковые материалы в физике, новые лекарственные препараты и их носители в медицине. Сегодня различного рода материалы, структурные элементы которых имеют размеры порядка миллионных долей миллиметра, начинают широко применяться во всем мире для придания улучшенных электротехнических, магнитных, оптических и других потребительских качеств.

Расширение сферы применения изделий из полимерных материалов приводит к повышению требований к их качеству, что обуславливает интерес к разработкам, посвященным различным методам улучшения свойств исходного сырья и применению новых ингредиентов. К основным способам изменения свойств относится химическое модифицирование, которое может осуществляться как на стадии синтеза исходных компонентов, так и непосредственно в процессах их переработки, а также совершенствование составов. Наиболее эффективным является последнее направление, поскольку корректировка рецептуры позволяет без изменения конструкции и технологических режимов производства изделий достичь улучшения комплекса их технических характеристик.

В общем случае теория нанокомпозитов предсказывает достижения значительных результатов в улучшении свойств при наполнении матрицы полимера небольшим количеством высокоактивного нанодисперсного компонента. Таким образом, использование наноразмерных добавок, введенных в небольших количествах в полимерные материалы, позволяющие улучшить технологические и эксплуатационные свойства изделий на их основе, является перспективным направлением в области создания новой конкурентоспособной продукции.

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ, СТРУКТУРЫ И ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Разработка новых материалов, технологий их получения и переработки представляет собой один из важнейших экономических аспектов и приоритетных направлений развития современного научно-технического прогресса. Развитие фундаментальных и прикладных знаний о наноматериалах и нанотехнологиях может привести к кардинальным изменениям в различных сферах человеческой деятельности, таких как машиностроение, материаловедение, информатика, медицина, экология и др.

К наноматериалам условно относят дисперсные и массивные материалы, содержащие структурные элементы (зерна, кристаллиты, блоки, кластеры), геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками. К нанотехнологиям можно отнести технологии, обеспечивающие возможность контролируемым образом создавать и модифицировать наноматериалы, а также осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба [1].

Среди основных составляющих науки о наноматериалах и нанотехнологиях можно выделить следующие:

1) фундаментальные исследования свойств материалов на наномасштабном уровне;

2) развитие нанотехнологий как для целенаправленного создания наноматериалов, так и поиска и использования природных объектов с наноструктурными элементами, создание готовых изделий с применением наноматериалов и интеграция наноматериалов и нанотехнологий в различные отрасли промышленности и науки;

3) развитие средств и методов исследования структуры и свойств наноматериалов, а также методов контроля и аттестации изделий и полуфабрикатов для нанотехнологий [1].

Уникальные свойства соединений в нанокристаллическом состоянии позволили не только создать совершенно новые поколения материалов и устройств, но и изменить фундаментальные представления об окружающем нас мире [2].

1.1. Классификация наноматериалов

Термин «наночастица» или «наноразмерная частица» вошел в научную литературу более 20 лет назад, однако до сих пор нет единого мнения, какого размера частицы следует считать наноразмерными. В литературе встречаются самые различные определения наноразмерности – от единиц нанометров до нескольких сот нанометров. Иногда определение наночастиц связывают не с их размером, а с проявлением у них новых свойств, отличных от свойств объемной фазы. Считается, что размер наночастиц соизмерим с корреляционным радиусом того или иного физического явления (например, с длиной свободного пробега электронов или фононов, с длиной когерентности в сверхпроводнике, с размерами магнитного домена или зародыша твердой фазы) [3]. В этом случае частицы характеризуются квантоворазмерными эффектами, появление которых зависит как от природы вещества, так и от его свойств. Большинство исследователей считают, что предельный (максимальный) размер наночастиц соответствует 100 нм, хотя признают, что эта величина является чисто условной и необходима только для формальной классификации.

Согласно рекомендации 7-й Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004 г.), выделяют следующие типы наноматериалов:

- нанопористые структуры;
- наночастицы;
- нанотрубки и нановолокна;
- нанодисперсии (коллоиды);
- наноструктурированные поверхности и пленки;
- нанокристаллы и нанокластеры.

Последние представляют собой частицы упорядоченного строения размером от 1 до 5 нм, содержащие до 1000 атомов. Собственно наночастицы диаметром от 5 до 100 нм состоят из 10^3 – 10^6 атомов. Нитевидные и пластинчатые частицы могут содержать гораздо больше атомов и иметь один или даже два линейных размера,

превышающих пороговое значение, но их свойства остаются характерными для вещества в нанокристаллическом состоянии. Соотношение линейных размеров наночастиц позволяет рассматривать их как одно-, двух- или трехмерные (соответственно 1D-, 2D- и 3D-наночастицы) [4–6]. Если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического рассматривают не линейный размер частицы в целом, а размер ее структурного элемента. Такие частицы, как правило, называют наноструктурами, причем их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм. В зависимости от того, какую преимущественную анизотропию имеют структурные элементы наноструктур, последние также подразделяют на одно-, двух- и трехмерные (нульмерные) [5].

В настоящее время отсутствует единая терминология и классификация наноматериалов в зависимости от размера частиц [7], но с недавних пор стали различать геометрическую и физическую размерность наночастиц [8].

Наноматериалы можно также подразделить на четыре категории [1] (рис. 1.1).

Первая категория включает материалы в виде твердых тел, размеры которых в одном, двух или трех пространственных координатах не превышают 100 нм. К таким материалам можно отнести наноразмерные частицы (нанопорошки), нанопроволоки и нановолокна, очень тонкие пленки (толщиной менее 100 нм), нанотрубки и т. п. Такие материалы могут содержать от одного структурного элемента или кристаллита (для частиц порошка) до нескольких их слоев (для пленки). В связи с этим первую категорию можно классифицировать как наноматериалы с малым числом структурных элементов или наноматериалы в виде наноизделий.

Вторая категория включает в себя материалы в виде малоразмерных изделий с характеризующим размером в примерном диапазоне от 1 мкм до 1 мм. Обычно это проволоки, ленты, фольги. Такие материалы можно классифицировать как наноматериалы с большим числом структурных элементов (кристаллитов) или наноматериалы в виде микроизделий.

Третья категория представляет собой массивные (или, иначе, объемные) наноматериалы с размерами изделий из них в макродиапазоне (более нескольких миллиметров). Такие материалы состоят из очень большого числа наноразмерных элементов (кристаллитов)

и фактически являются поликристаллическими материалами с размером зерна 1–100 нм. В свою очередь третью категорию наноматериалов можно разделить на два класса.



Рис. 1.1. Классификация наноматериалов

В первый класс входят однофазные материалы (в соответствии с терминологией [9] – микроструктурно однородные материалы), структура и/или химический состав которых изменяются по объему материала только на атомном уровне. Их структура, как правило, находится в состоянии, далеком от равновесия. К таким материалам относятся, например, стекла, гели, пересыщенные твердые растворы. Ко второму классу можно отнести микроструктурно неоднородные материалы, которые состоят из наноразмерных элементов (кристаллитов,

блоков) с различной структурой и/или составом. Это многофазные материалы, например, на основе сложных металлических сплавов.

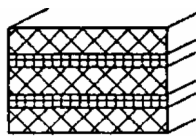
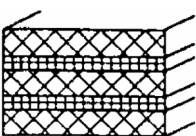
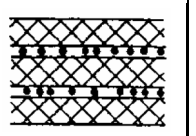
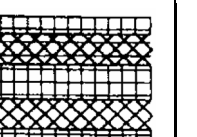
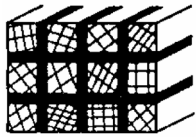
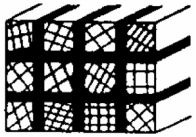
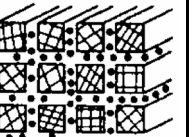
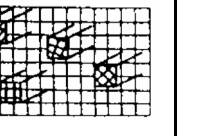

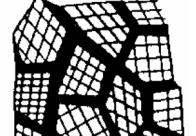

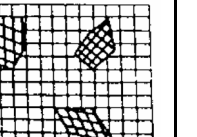
Вторая и третья категории наноматериалов подпадают под более узкие определения *нанокристаллических* или *нанофазных материалов* [9–12].

К четвертой категории относятся композиционные материалы, содержащие в своем составе компоненты из наноматериалов. При этом в качестве компонентов могут выступать наноматериалы, отнесенные к первой категории (композиты с наночастицами и/или нановолокнами, изделия с измененным ионной имплантацией поверхностным слоем или тонкой пленкой) и второй категории (например, композиты, упрочненные волокнами и/или частицами с наноструктурой, материалы с модифицированным наноструктурным поверхностным слоем или покрытием). Можно выделить также композиционные материалы со сложным использованием наноконпонентов.

Свойства наноматериалов в значительной степени определяются характером распределения, формой и химическим составом кристаллитов (наноразмерных элементов), из которых они состоят. В связи с этим целесообразно классифицировать структуры наноматериалов по этим признакам (см. таблицу). По форме кристаллитов наноматериалы можно разделить на слоистые (пластинчатые), волокнистые (столбчатые) и равноосные [9–11, 13]. Разумеется, толщина слоя, диаметр волокна и размер зерна при этом принимают значения около 100 нм и менее. Исходя из особенностей химического состава кристаллитов и их границ обычно выделяют четыре группы наноматериалов [9–11].

К первой относят такие материалы, у которых химический состав кристаллитов и границ раздела одинаковы. Их называют также однофазными. Примерами таких материалов являются чистые металлы с нанокристаллической равноосной структурой и слоистые поликристаллические полимеры. Ко второй группе относят материалы, у которых состав кристаллитов различается, но границы являются идентичными по своему химическому составу. Третья группа включает наноматериалы, у которых как кристаллиты, так и границы имеют различный химический состав. Четвертую группу представляют наноматериалы, в которых наноразмерные выделения (частицы, волокна, слои) распределены в матрице, имеющей другой химический состав. К этой группе относятся, в частности, дисперсно-упрочненные материалы.

Основные типы структуры наноматериалов [8, 10, 13]

Характер распределения	кристаллитное			матричное
	состав кристаллитов и границ одинаковый	состав кристаллитов различен при одинаковом составе границ	состав кристаллитов и границ различный	
Химический состав				кристаллиты распределены в матрице другого состава
Форма кристаллитов: Слоистая				
Волокнистая				
Равноосная				

К наноматериалам, используемым в той или иной области, предъявляют различные требования. Так, например, материалы, предназначенные для радиоэлектроники, должны, прежде всего, характеризоваться физическими свойствами и обеспечивать миниатюризацию устройств. Наноматериалы конструкционного назначения предназначены в основном для изготовления массивных изделий, и их оценивают уровнем механических свойств [14–15].

1.2. Основные типы углеродных наноматериалов

Наночастицы благодаря их уникальным физико-химическим свойствам находят широкое применение при создании функциональных наноматериалов [2, 4]. Это связано с тем, что уменьшение размеров частиц до нанометровых приводит к значительному

изменению свойств полученных с их использованием материалов, таких как температура плавления, теплоемкость, электропроводность и др. Кроме того, у таких материалов появляются новые оптические, магнитные и электронные свойства. Эти изменения проявляются тем сильнее, чем меньше размеры частиц [16].

Отличие свойств наночастиц от объемных материалов при одном и том же химическом составе связано со значительным увеличением доли поверхности. В нанобъектах отношение площади поверхности к объему деталей намного больше, чем у деталей обычных размеров [7].

Для наночастиц доля атомов, находящихся в тонком поверхностном слое (примерно 1 нм), по сравнению с микрочастицами заметно возрастает [1, 3]. У поверхностных атомов задействованы не все связи с соседними атомами. Для атомов, находящихся на выступах поверхности, ненасыщенность связей еще выше. В результате в приповерхностном слое возникают сильные искажения кристаллической решетки, и даже может происходить смена типа решетки. Другим аспектом является тот факт, что свободная поверхность – это место сосредоточения (стока) кристаллических дефектов. При малых размерах частиц их концентрация заметно возрастает за счет выхода большинства структурных дефектов на поверхность. Установлено, что процессы деформации и разрушения протекают, в первую очередь, в тонком приповерхностном слое с опережением по сравнению с внутренними объемами металлического материала, что во многом определяет механические свойства (прочность, пластичность) [1].

Следующей причиной специфики свойств наноматериалов является увеличение объемной доли границ раздела с уменьшением размера зерен или кристаллитов в наноматериалах. Экспериментальные исследования [17] показали, что границы зерен носят неравновесный характер, обусловленный присутствием высокой концентрации зернограницных дефектов.

Эта неравновесность характеризуется избыточной энергией границ зерен и наличием дальнедействующих упругих напряжений. В то же время границы зерен имеют кристаллографически упорядоченное строение, а источниками упругих полей выступают зернограницные дефекты. Неравновесность границ зерен вызывает возникновение искажений кристаллической решетки, изменение межатомных расстояний и появление значительных

смещений атомов, вплоть до потери упорядоченности. Результатом является значительное повышение микротвердости. Важным фактором, действующим в наноматериалах, является также склонность к появлению кластеров (скоплений атомов, молекул). Облегчение миграции атомов (групп атомов) вдоль поверхности и по границам раздела, а также наличие сил притяжения между ними часто приводят к процессам самоорганизации островковых, столбчатых и других кластерных структур. Этот эффект уже используют для создания упорядоченных наноструктур в оптике и электронике.

Технологические аспекты получения наноразмерных частиц существенным образом влияют на их состав и структуру [18, 19]. При одном и том же химическом составе наноразмерных частиц в зависимости от применяемой технологии можно получить различные по структуре и активности частицы. Морфология углеродных наноматериалов чрезвычайно разнообразна и в значительной степени определяется методами их получения [20].

Анализ состояния и тенденций развития nanoиндустрии в настоящее время позволяет сделать вывод о том, что наиболее перспективными являются следующие виды углеродных наноматериалов (УНМ) [21]:

– углеродные нанотрубки – протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей (графенов) и заканчивающиеся обычно полусферической головкой;

– фуллерены – молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм углерода (другие – алмаз, карбин и графит) и представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из четного числа трехкоординированных атомов углерода;

– графен – монослой атомов углерода, полученный в октябре 2004 года в Манчестерском университете (The University Of Manchester). Графен можно использовать как детектор молекул (NO_2), позволяющий детектировать приход и уход единичных молекул. Графен обладает высокой подвижностью при комнатной температуре, благодаря чему он рассматривается как перспективный материал, который может заменить кремний в интегральных микросхемах.

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой жесткие упорядоченные углеродные структуры с отношением длины к диаметру ≈ 1000 , так что их можно рассматривать как квазиодномерные объекты [22] (рис. 1.2).

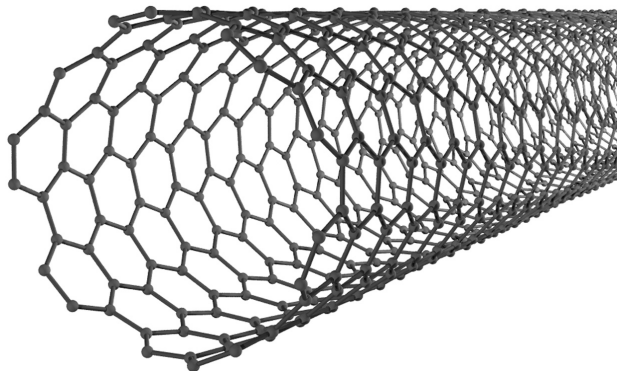


Рис. 1.2. Схематическое изображение нанотрубки

УНТ могут состоять из двух отдельных поверхностей с различными физическими и химическими свойствами. Первая – боковая (цилиндрическая) часть трубки, вторая – закрытый торец, по форме напоминающий половину молекулы фуллерена.

В зависимости от способа свертывания графенов существуют три формы цилиндрических углеродных нанотрубок (рис. 1.3): ахиральные типа «кресло» (две стороны каждого гексагона ориентированы перпендикулярно оси УНТ), ахиральные типа «зигзаг» (при параллельном положении к оси) и хиральные (любая пара сторон гексагона расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 или 90°) [23, 24].

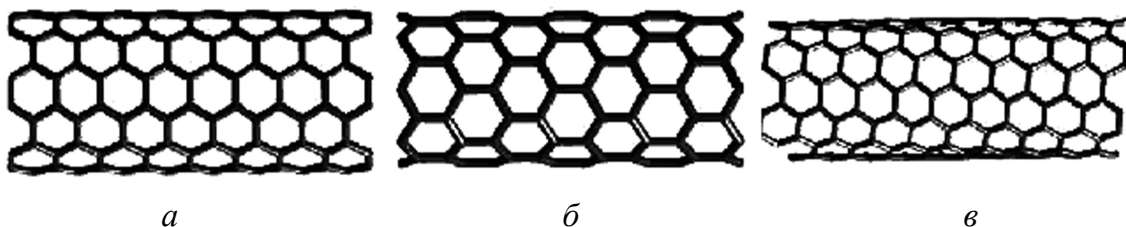


Рис. 1.3. Типы углеродных нанотрубок:
a – типа «кресло»; *б* – типа «зигзаг»; *в* – хиральная УНТ

Углеродные нанотрубки могут быть как однослойными, так и многослойными. В особую группу выделяют двухслойные углеродные нанотрубки (переходный вариант) [23]. Однослойные

нанотрубки встречаются достаточно редко, чаще при получении образуются многослойные нанотрубки [25, 26]. Как правило, в многослойных нанотрубках больше дефектов, чем в однослойных. Дефекты могут существенно влиять на электронные, механические и химические свойства нанотрубок. В сформировавшихся нанотрубках под действием механических или иных воздействий могут появиться точечные дефекты [27].

Углеродные нанотрубки обладают высокой прочностью, которая проявляется в их способности сопротивляться деформированию и разрушению под действием внешних нагрузок. Особенно высока их прочность на растяжение, значение которой характеризуется модулем Юнга. Чем больше модуль Юнга, тем менее податлив материал действию приложенной к нему нагрузки. Можно предположить, что углеродные нанотрубки, обладая столь большой прочностью, должны быть очень жесткими и трудно сгибаемыми, однако в действительности это не так из-за того, что они являются весьма тонкими. Углеродные нанотрубки проявляют высокую гибкость при изгибе: под действием нагрузки они способны гнуться как соломинки, не ломаясь, и распрямляться без повреждений после снятия нагрузки. Нанотрубки можно многократно изгибать без разрушения, что свидетельствует об их высокой эластичности. Особенно большой гибкостью обладают однослойные нанотрубки: их можно завязывать в узел и снова выпрямлять, не причиняя им вреда. Более жесткими являются многослойные нанотрубки [23].

УНТ обладают рядом уникальных свойств, обусловленных упорядоченной структурой их нанофрагментов: хорошая электропроводность и адсорбционные свойства, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, диамагнитные характеристики, химическая и термическая стабильность, большая прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации. Материалы, созданные на основе УНТ, могут успешно использоваться в качестве структурных модификаторов конструкционных материалов, аккумуляторов водорода, элементов радиоэлектроники, добавок в смазочные материалы, лаки и краски, высокоэффективных адсорбентов, газораспределительных слоев топливных элементов. Широко обсуждается возможность использования углеродных наноструктур в тонком химическом синтезе, биологии и медицине [28, 29].

Модификация углеродных наноматериалов и создание на их основе новых композитов позволяет расширять диапазон применения уже существующих полимеров. На базе таких композитов создаются материалы не только с улучшенным комплексом физико-механических свойств, но и обладающие новыми свойствами (электропроводные композиты, композиты для защиты от электромагнитных излучений, ударопрочные композиты и др.) [30–35].

Одной из структурных разновидностей наноматериалов на основе углерода являются углеродные нановолокна, к которым принято относить нитевидные наноразмерные углеродные частицы, не имеющие ярко выраженной цилиндрической ориентации графеновых слоев, а также внутренней полости [36]. Углеродные нановолокна представляют собой нитевидные частицы диаметром до 150–200 нм и длиной от нескольких до сотен микрометров. Их стенки состоят из графенов – углеродных сеток, в котором атомы углерода расположены в соединенных между собой углах шестиугольников. К нановолокнам относятся моно- и поликристаллические волокна нанометровых поперечных размеров [7].

Производство углеродсодержащих продуктов в виде ультрадисперсных алмазов (УДА) и ультрадисперсного алмазографита (УДАГ) основано на использовании высокоэнергетических методов синтеза. При этом получают новый класс синтетических материалов с повышенной поверхностной активностью и структурообразующими свойствами в ультрадисперсном состоянии с размерами единичных частиц от 3 до 10 нм и удельной поверхностью 350–500 м²/г. Синтез УДА и алмазосодержащей шихты освоен в промышленном масштабе в Республике Беларусь, Украине и Российской Федерации. В Беларуси производят несколько модификаций УДА, отличающихся строением, степенью чистоты и другими характеристиками [37].

Согласно современным представлениям [20, 38], нанодисперсные структуры, полученные методом детонационного синтеза, представляют собой кластеры типа C_n, где $n = 10^4$ – 10^5 атомов углерода. Наиболее часто ультрадисперсная углеродная шихта характеризуется как алмазно-графитовая смесь, содержащая от 50 до 85% алмаза [38–40]. Геометрия частиц ультрадисперсного алмазографита и морфология их поверхности определяется технологией синтеза.

По мнению авторов работ [38–41], моночастицы углеродных продуктов детонационного синтеза состоят из алмазного ядра, покрытого оболочкой различных аллотропических модификаций углерода. Так, расчет дифрактограмм углеродной шихты и ультрадисперсного алмаза показал, что размеры кристаллических образований в моночастицах, представленных алмазо- и графитоподобной структурой, лежат в пределах 6–8 нм. Проведенные с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) исследования морфологии высокодисперсных порошков на основе углерода, осажденных из суспензий в воде и нефтяном масле, показали близкие размеры образующихся агрегатов. Вместе с этим установлено, что углеродная шихта представляет собой механическую смесь кластерных образований с размерами от 30–50 до 1500 нм. Наличие широкого спектра фракций исследуемых модификаторов обусловлено, по всей видимости, технологией их синтеза и практически не зависит от способа обработки.

В соответствии с технологией получения углеродных ультрадисперсных порошков, заключающейся в термическом разложении взрывчатых веществ в результате их детонации в среде с отрицательным кислородным балансом, можно говорить о незавершенности процессов структурообразования углеродных нанокластеров. Об этом свидетельствует одновременное наличие алмазо- и графитоподобной кристаллических и аморфной сажеподобной фаз в их составе. Поэтому вполне вероятно, что ядро образующихся моночастиц, включающих алмазо- и графитоподобную составляющую, наряду с сажеподобной модификацией углерода и различными органическими и оксидными соединениями [42] содержит слой карбонизированных углеводородов, что подтверждается данными ИК-спектроскопических исследований [43], являющихся фрагментами макрорадикалов исходных продуктов – источников получения углеродной шихты.

Результаты [44] теплофизических исследований показали наличие ряда тепловых эффектов, характеризующих высокую активность добавок. Учитывая высокую термостойкость алмазов природного происхождения, следовало ожидать, что и УДА будет иметь близкую к ним термическую стойкость. Однако при термообработке на воздухе уже в диапазоне 373–393 К на кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) появляется слабый эндоэффект, обусловленный потерей адсорбированных низкомолекулярных веществ. Существенные потери массы шихты проявляются

при повышении температуры до 700 К. Промышленный углеродный продукт – графит коллоидной дисперсности и технический углерод – имеют существенно более высокую термостойкость, чем УДАГ. Термическая относительная нестабильность поверхности шихты и УДА свидетельствует о высокой активности данной ультрадисперсной добавки, в частности, в условиях термообработки в присутствии кислорода воздуха.

В 1985 году в масс-спектрах паров графита, полученных при лазерном облучении твердого образца, были обнаружены интенсивные пики с максимальной амплитудой, соответствующие кластерам, состоящим из 60 и 70 атомов углерода [8]. Данные пики отвечают молекулам C_{60} (имеет форму футбольного мяча) и C_{70} (имеет дынеобразную форму). Все фуллерены содержат гексагональные (шестиугольные) и пентагональные (пятиугольные) кольца из атомов углерода (рис. 1.4).

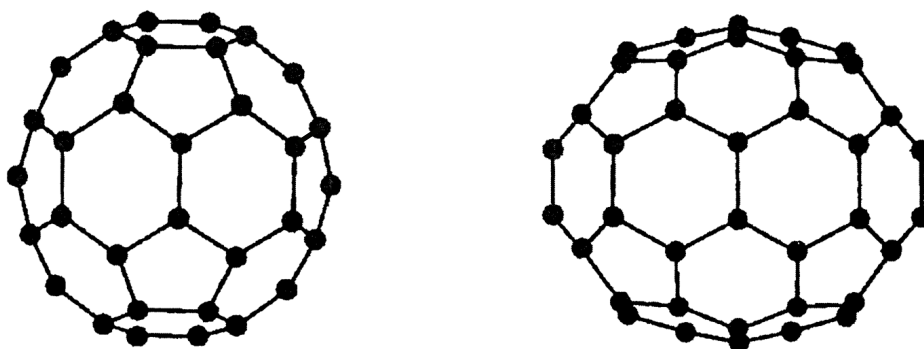


Рис. 1.4. Фуллерены C_{60} и C_{70}

Единственным способом получения фуллеренов в настоящий момент является их искусственный синтез. В течение ряда лет эти соединения интенсивно изучали в лабораториях разных стран, пытаясь установить условия их образования, структуру, свойства и возможные сферы применения. Установлено, в частности, что фуллерены в значительном количестве содержатся в саже, образующейся в дуговом разряде между графитовыми электродами.

Прочность химических связей фуллерена обуславливает их высокую ударную прочность. Так, если разогнать положительный ион C_{60} до скорости 20 000 км/ч, то при соударении с твердой инертной поверхностью, исключая химическое взаимодействие, он практически не разрушается, «отскакивая» как резиновый мяч [45].

Фуллерены обладают высокой термической стабильностью. Они без разложения сублимируются при 700 К, а также сохраняют стабильность в инертной среде до 1700 К, но в присутствии кислорода окисляются при 500 К. Кроме того, фуллерены чувствительны к действию ультрафиолетовых лучей. В связи с этим образцы необходимо хранить в темноте под вакуумом или в среде азота [46, 47].

Фуллерены, в отличие от графита и алмаза, обладают способностью растворяться в различных органических растворителях (бензол, гексан, ксилол, толуол) [48].

Большие перспективы практического применения фуллеренов связаны с исследованием новых свойств, которые они приобретают при взаимодействии с другими веществами, образуя различные производные. Основными производными фуллеренов являются:

- а) заполненные (эндоэдральные) фуллерены, образующиеся при внедрении атомов других веществ в полость фуллеренов [49];
- б) фуллереновые аддукты (экзоэдральные фуллерены), образующиеся при присоединении к фуллеренам атомов других веществ [50];
- в) гетерофуллерены (легированные фуллерены), образующиеся в результате замещения углеродных атомов фуллеренов атомами других веществ [51].

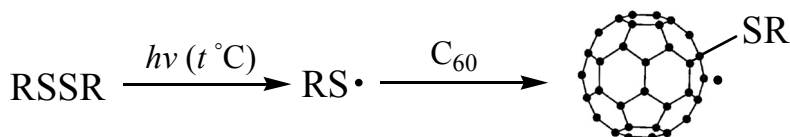
Фуллеренсодержащие композиции можно разделить на две группы [7]. К первой группе относятся нерастворимые полимеры, имеющие сетчатую структуру с ковалентно-связанным фуллереном C_{60} ; ко второй группе – полимерные материалы, удерживающие фуллерен только физическими силами.

Присутствие ковалентно-связанного фуллерена оказывает влияние на размеры и форму полимерного клубка. Разработаны эффективные методы синтеза, позволяющие получать различные соединения фуллеренов с высокими выходами [7].

Электронодефицитный полиен – фуллерен C_{60} – проявляет склонность к реакциям радикального, нуклеофильного и циклоприсоединения. Большое число радикалов присоединяется к фуллерену-60, образуя диамагнитные и парамагнитные аддукты. Фуллерены в этом случае действуют подобно ловушке радикалов. Органические радикалы, способные присоединиться к молекуле фуллерена, генерируют *in situ* фотохимически или термически [52].

Возможно также введение в фуллереновый каркас алкилтио-радикалов $RS\cdot$. Радикалы $RSC_{60}\cdot$ крайне не устойчивы. Интенсив-

ность сигналов в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) уменьшается при повышении температуры до комнатной, что указывает на обратимость присоединения алкилтиорадикалов из-за слабости связи фуллерен – сера [53]:



В некоторых случаях наблюдается расщепление связи углерод – сера, ведущее к образованию радикалов $\text{RC}_{60}\cdot$, которые могут образовывать димеры $\text{RC}_{60}\text{C}_{60}\text{R}$ или вступать в реакции с другими соединениями по радикальному механизму. Сравнение температурного поведения различных радикальных аддуктов $\text{RC}_{60}\cdot$ показывает, что прочность связи в димерах в значительной степени зависит от размера вводимого радикала R·.

Участие фуллерена в химических реакциях с ингредиентами резиновых смесей подтверждается и исследованиями, проведенными на базе Воронежской государственной технологической академии [54]. Авторами было проведено экстрагирование толуолом растворимых компонентов из вулканизатов резиновых смесей с последующим анализом экстрактов методами инфракрасной и масс-спектрологии.

1.3. Основные методы получения углеродных наноматериалов

Одним из перспективных направлений получения материалов с улучшенными свойствами является создание нанокомпозитов – композиционных материалов, содержащих в качестве одного или нескольких компонентов нанодисперсные наполнители. В связи с этим интенсивно развиваются исследования, посвященные как синтезу, так и изучению нанодисперсных веществ [55].

Для синтеза углеродных наноструктур используются различные методы: высоковольтного разряда атмосферного давления [56], каталитического пиролиза этилена и метана, высоковольтного импульсного разряда наносекундной длительности, пиролиза углеводородов в плазмохимическом дуговом реакторе атмосферного

давления, высокочастотного диодного распыления мишени [57], а также на полимерных матрицах с помощью катализаторов [58].

Существуют два основных способа получения углеродных нанотрубок. Первый состоит в испарении графита и последующей конденсации продукта при охлаждении паров (дуговой способ). Второй основан на термическом разложении углеродсодержащих газов (chemical vapour deposition), сопровождающемся газофазным химическим осаждением [59] кристаллического наноуглерода на металлических катализаторах. Указанный способ также известен как CVD-процесс [60, 61].

Известен способ получения углеродных нанотрубок разложением углеводорода на железосодержащем катализаторе при повышенной температуре, отличающийся тем, что для получения углеродных нанотрубок используют разложение метана в присутствии катализатора, содержащего железо, кобальт и оксид алюминия [62].

Также существует способ получения нанотрубок, включающий напыление углеродных пленок в вакуумной камере в атмосфере инертного газа, отличающийся тем, что напыление углеродных пленок, содержащих нанотрубки, производится путем магнетронного распыления при постоянном токе, при этом процесс распыления проводят при давлении инертного газа в камере 0,01–0,05 торр и силе постоянного тока питания мишени 40–100 мА [63].

Оценивая эти способы получения УНТ с позиции перспектив промышленного производства, следует констатировать преимущества каталитического синтеза УНТ в процессе пиролиза углеводородов. В качестве аргументов в пользу этого вывода следует отметить: сравнительно низкую энергоемкость процесса; применение дешевого и доступного углеродсодержащего сырья; сравнительно «мягкие» технологические параметры синтеза; простоту конструкций и технологичность изготовления используемой аппаратуры; отсутствие необходимости дорогой очистки от примесей.

Опыт мировых производителей УНТ, среди которых лидируют США, Япония, Китай и Южная Корея, свидетельствует, что CVD-метод синтеза углеродных наноструктур является наиболее адаптированным к промышленному использованию.

Известно, что неравновесная плазма высоковольтного разряда способна эффективно стимулировать многие физико-химические процессы [64]. Активация обусловлена образованием в плазме электронно- и (или) колебательно-возбужденных компонентов и

радикалов, которые возникают при соударении молекул с высокоэнергетическими электронами. В результате, за счет инициирования промежуточных реакций с более низким активационным барьером, аналогично тому, как это имеет место в гомогенном классическом катализе, изменяется кинетический механизм общей цепи преобразования. Сотрудниками Института тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси была создана установка для синтеза углеродного наноматериала (рис. 1.5), в которой реализованы активационные свойства неравновесной плазмы.

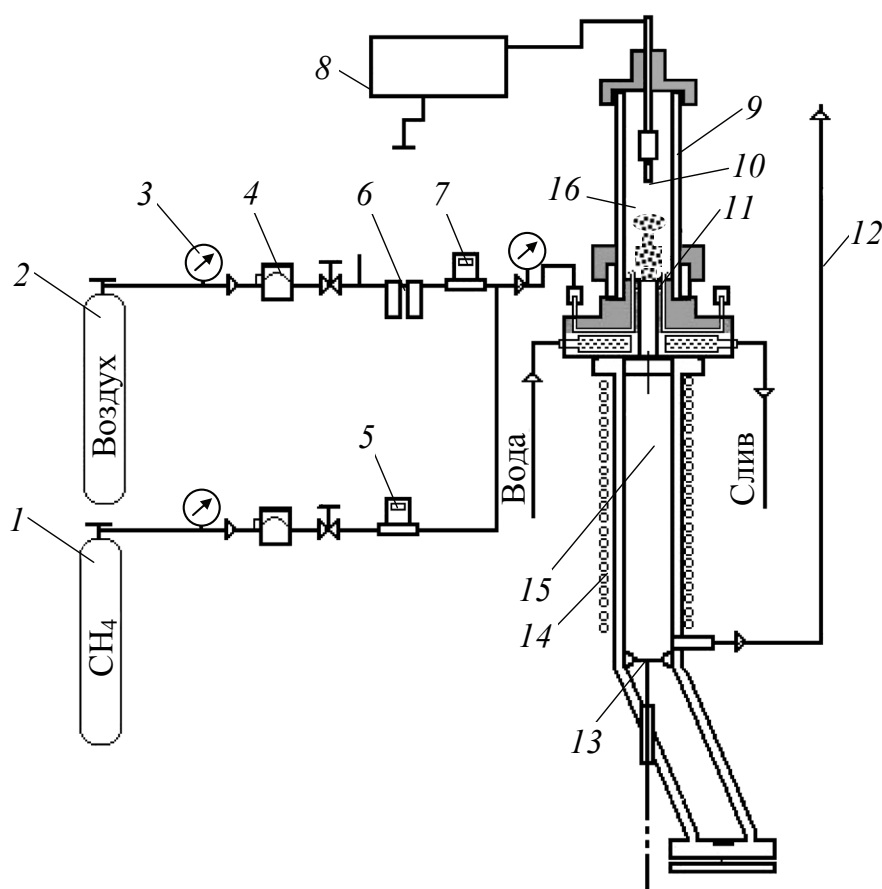


Рис. 1.5. Схема экспериментальной установки:

- 1 – линия подачи метана; 2 – линия подачи воздуха; 3 – манометры;
- 4 – регуляторы давления; 5 – запорные краны; 6 – система фильтров;
- 7 – расходомеры; 8 – высоковольтный источник питания;
- 9 – кварцевая трубка; 10 – сменный катод; 11 – анодная вставка;
- 12 – выход продуктов процесса; 13 – система очистки; 14 – нагреватель;
- 15 – секция синтеза УНМ; 16 – плазмохимический реактор

Установка содержит плазмохимический реактор, состоящий из кварцевой трубки с катодом, подключенным к источнику энер-

гии, и анодом с центральным отверстием, связанным с камерой осаждения, снабженный системой автоматического сбора получаемого углеродного наноматериала, а также систему газоснабжения, отличающуюся тем, что система автоматического сбора получаемого углеродного наноматериала выполнена в виде поршня с приводом возвратно-поступательного движения, снабженного радиальными пластинами с наклонными поверхностями, образующими V-образные выемки по периферии, в которые помещены плавающие сегменты-скребки треугольного сечения, одной поверхностью примыкающие к стенке камеры осаждения, а двумя другими контактирующие с наклонными поверхностями V-образных пазов пластин [65].

В последующие годы велись работы по усовершенствованию технологии и установки для получения УНМ [66–69].

Развитие и оптимизация такого подхода представляет интерес, в первую очередь, благодаря простоте управления энергетическими параметрами при достаточно высокой производительности, высокой энергетической эффективности, обусловленной направленным вложением энергии в необходимые физико-химические превращения. В перспективе метод может быть адаптирован для использования любого доступного углеродсодержащего сырья.

Разработанный реактор установки состоит из двух частей (рис. 1.6).

Верхняя часть, в которой организовывается разряд, представляет собой кварцевую трубу с внутренним диаметром 18 мм и длиной 100 мм. В нижней, металлической, части реактора происходит охлаждение газового потока и там устанавливается подложка, на которой осаждается получаемый углеродный материал.

Перемещаемый катод 3 размещается в верхней части кварцевого корпуса реактора 1, а в нижней – заземленный анод 5 в форме диска с центральным отверстием, имеющим острую кромку для надежной привязки разряда. Отверстие предназначено для выхода газовой смеси из зоны реакции. Диаметр катода 4 мм, длина – 220 мм. Его нижний рабочий конец имеет сменный наконечник, позволяющий использовать различные материалы при изготовлении рабочей части электрода. Механизм перемещения катода позволяет изменять межэлектродное расстояние в диапазоне 0–60 мм.

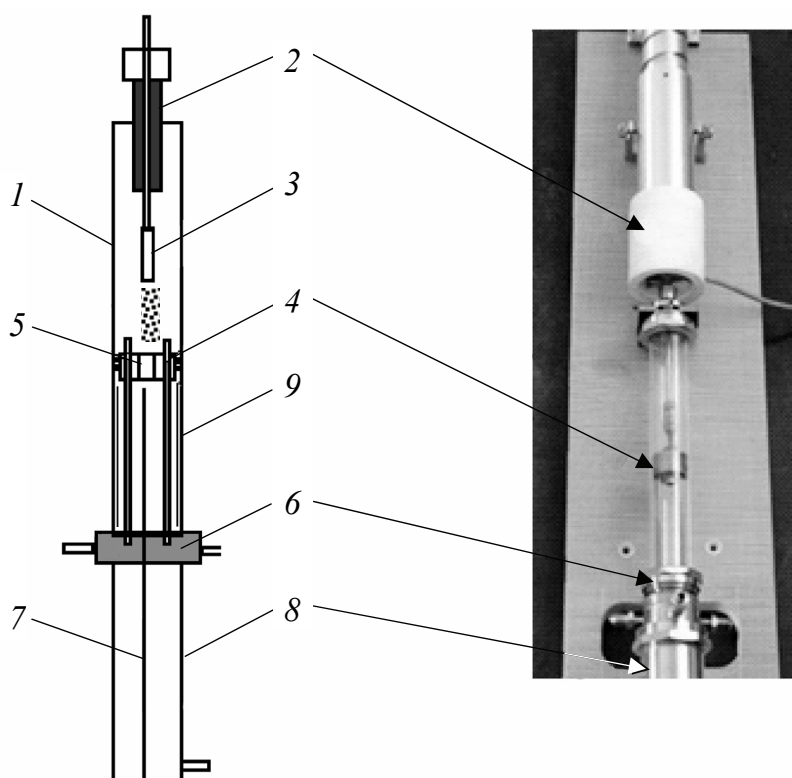


Рис. 1.6. Схема реактора:

- 1 – кварцевая труба; 2 – механизм перемещения катода; 3 – катод;
 4 – система тангенциального вдува газа; 5 – анод;
 6 – охлаждаемый фланец; 7 – термопара;
 8 – металлическая часть реактора; 9 – никелевая фольга

Вдув газовой смеси производится тангенциально в анодной части реактора 4. При этом в разрядной зоне создается вихревой поток, стабилизирующий разряд и охлаждающий стенку реактора. Охлаждение выходящего газового потока происходит непосредственно за анодом в металлической части корпуса реактора 8. В верхней части зоны охлаждения устанавливается фланец 6 для осаждения углеродных наноматериалов.

При использовании процесса предварительной конверсии метано-воздушной смеси на платиновом катализаторе на вход каталитического реактора подавалась смесь метана с воздухом в соотношении 1 : 2,5. В результате конверсии образовывалась смесь $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 2 : 2$, которая затем подавалась в разрядную зону. Общий расход газовой смеси в экспериментах поддерживался на уровне 350 л/ч.

Поскольку получаемый углеродный наноматериал содержит аморфный углерод и частицы металла, испаряющегося с катода,

его перед использованием в составе композита подвергали очистке. Применялся наиболее распространенный метод – окисление на воздухе при температуре 500°C с последующей обработкой в соляной кислоте [70, 71].

Наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита в соответствии с ранее рассмотренной схемой сборки молекулы фуллерена. При оптимальных условиях генерации молекул фуллеренов нагревание графита должно быть умеренным, в результате чего продукты его распада будут состоять из фрагментов, являющихся элементами структуры молекул фуллерена. При этом разрушаются связи между отдельными слоями графита, но не происходит разложения испаряемого углерода на отдельные атомы. При таких условиях испаряемый графит состоит из фрагментов, включающих шестиугольные конфигурации атомов углерода. Из этих фрагментов и происходит сборка молекулы C_{60} и других фуллеренов.

Для разложения графита при получении фуллеренов используется как электрический нагрев графитового электрода, так и лазерное облучение поверхности графита. Эти процессы проводятся в буферном газе, в качестве которого обычно используется гелий. Основная роль гелия, по-видимому, связана с охлаждением фрагментов, которые имеют высокую степень колебательного возбуждения, что препятствует их объединению в стабильные структуры. Кроме того, атомы гелия уносят энергию, выделяющуюся при объединении фрагментов. Преимущество гелия перед другими типами буферного газа связано с характерной для этого атома высокой эффективностью тушения колебательно возбужденных молекул. Ясно, что существует оптимальное давление буферного газа, ибо при высоких давлениях затруднена агрегация фрагментов углерода. Опыт показывает, что оптимальное давление гелия находится в диапазоне 50–100 торр [72].

Наиболее удобный и широко распространенный метод экстракции фуллеренов из продуктов термического разложения графита (фуллеренсодержащей сажи), а также последующей сепарации и очистки фуллеренов основан на использовании растворителей и сорбентов. Этот метод включает в себя несколько стадий. На первой стадии фуллеренсодержащая сажа обрабатывается с помощью неполярного растворителя, в качестве которого используется бензол, толуол и другие вещества. При этом фуллерены,

обладающие значительной растворимостью в указанных растворителях, отделяются от нерастворимой фракции, содержание которой в фуллеренсодержащей фазе составляет обычно 70–80%. Типичное значение растворимости фуллеренов в растворах, используемых для их синтеза, равняется нескольким десятым долям мольного процента. Выпаривание полученного таким образом раствора фуллеренов приводит к образованию черного поликристаллического порошка, представляющего собой смесь фуллеренов различного сорта. Сепарация фуллеренов, входящих в состав экстракта, основана на идеях жидкостной хроматографии. Экстракт фуллеренов, растворенный в одном из растворителей, пропускается через сорбент, в качестве которого может быть использован алюминий, активированный уголь либо другой материал с высокими сорбционными характеристиками. Фуллерены сорбируются этим материалом, а затем экстрагируются из него с помощью чистого растворителя. Эффективность экстракции определяется сочетанием сорбент – фуллерен – растворитель и обычно при использовании определенного сорбента и растворителя заметно зависит от типа фуллерена. Поэтому растворитель, пропущенный через сорбент с сорбированными в нем фуллеренами, экстрагирует из сорбента поочередно фуллерены различного сорта, которые тем самым легко могут быть отделены друг от друга [72].

Получение высших фуллеренов требует последующей достаточно сложной процедуры экстракции, основанной на идеях жидкостной хроматографии. Этот способ позволяет не только отделить C_{60} от C_{70} , но и накопить более редко встречающиеся фуллерены C_{70} , C_{84} , C_{90} и C_{94} . Данные процессы идут параллельно получению фуллерена C_{60} , отделение которого позволяет обогатить смесь высшими фуллеренами [72].

Также существуют следующие способы получения фуллеренов: путем металлотермического восстановления углеродсодержащих соединений, отличающийся тем, что тетрахлорид углерода восстанавливают магнием при соотношении 3,1–3,2 : 1 и 800–1000°C [73], способ, включающий возгонку углеродсодержащего материала за счет воздействия на него высокотемпературного поля, отвод продуктов возгонки из зоны реакции и их разделение осаждением и аккумулялированием частиц [74].

В промышленных масштабах фуллерены можно получать с помощью способа, включающего образование углеродных кластеров

с плоской гексагональной структурой путем нагревания твердой углеродсодержащей заготовки и последующий синтез из них молекул фуллеренов. Этот метод отличается тем, что нагревание заготовки ведут до температуры эмиттирующей поверхности (4300 ± 100)°C и синтез молекул фуллеренов производят во встречно направленных и/или пересекающихся потоках углеродных кластеров [75].

Также существует метод, включающий образование углеродных кластеров с плоской гексагональной структурой путем пиролиза ароматических углеводородов в вакууме или инертном газе, синтез из них молекул фуллеренов и сбор молекул фуллеренов [76].

Известно достаточно много различных способов получения УДП, различающихся технологическими возможностями, качеством порошка, производительностью и экономичностью. В начале 1980-х годов в Институте гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН был разработан и доведен до промышленной реализации детонационный метод синтеза ультрадисперсного алмазографитового порошка из взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом, разлагающихся с выделением свободного углерода [77]. Этот метод достаточно подробно изучен, определены соотношения между основными параметрами – массой ВВ, объемом камеры и теплоемкостью газа, позволяющие оптимизировать процессы синтеза и сохранения алмазной фазы. Получение углеродной композиции необходимого фазового состава осуществляют детонацией ВВ в охлажденной газовой среде (например, CO_2) при наличии в ней свободного кислорода не более 2 об. %. В некоторых системах синтеза применяют охлаждение водой или льдом. Изменением состава охлаждающей среды и состава исходного сырья регулируют содержание алмазной модификации (от 0 до 80%) при требуемой дисперсности алмаза и графита. Изменение содержания CO_2 в охлаждающей атмосфере позволяет регулировать количество сохранившихся алмазов, так как скорость охлаждения влияет на процесс графитизации: чем больше содержание CO_2 , тем выше содержание алмазов в углеродной композиции.

Выявлено, что при содержании в охлажденной среде CO_2 менее 40 об. % содержание алмазной модификации в углеродной композиции становится ниже 18 мас. %. При содержании CO_2 выше 60 об. % содержание алмазов в углеродной композиции увеличивается до 38% и выше [77].

В условиях опытно-промышленного и промышленного производства могут быть получены порошки, обладающие следующими свойствами:

– алмазографитовый порошок (УДП-АГ) – высокопористый порошок матово-черного цвета с размером частиц 2–12 нм, удельной поверхностью 200–600 м²/г, массовой долей углерода в шихте не менее 85% и массовой долей несгораемых примесей не более 10% [78];

– ультрадисперсный алмазный порошок (УДП-А) (полученный удалением графита из шихты кипячением в кислотах, нагреванием в присутствии катализатора и другими способами) – порошок серого цвета без посторонних включений с размером частиц 2–12 нм, удельной поверхностью 200–400 м²/г, содержанием кубической фазы углерода не менее 90%, содержанием металлических примесей Ca, Cu, Al, Cr, Si и др. не более 2% [78].

Первое промышленное производство УДП-АГ и УДП-А было организовано в 1980-х годах в НПО «Алтай» (г. Бийск). Там же был выполнен комплекс научно-исследовательских и опытно-технологических работ в области создания технологий и материалов различного назначения с добавками УДП-АГ и УДП-А [79].

В Республике Беларусь производят 8 модификаций УДА, отличающихся кристаллическим состоянием, степенью чистоты и знаком заряда [37].

Кристаллографический анализ структур графита и алмаза показывает, что для формирования алмазной решетки прежде всего необходимо сближение углеродных слоев графита, что достигается воздействием на материал высокого давления. Затем необходим сдвиг слоев на определенную величину и «гофрировка» углеродных связей в слое. Для повышения эффективности метода статсинтеза и расширения его возможностей при получении субмикро- и нанопорошков алмаза, снижения параметров синтеза следует искать новые подходы. Одним из таких подходов является механическая активация исходной шихты в атриторе. Известно, что механическое воздействие на исходный материал приводит не только к изменению его исходной структуры, но и к формированию и накоплению в нем дефектов различной природы. Механическую активацию можно рассматривать как один из методов получения твердых веществ в метастабильной, активной форме. В результате последующий переход из метастабильного в стабильное состояние будет осуществляться при более низких энергетических параметрах по сравнению с неактивированным веществом [37].

1.4. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях

1.4.1. Использование углеродных наноматериалов в составе эластомерных композиций

Использование углеродных нанотрубок и волокон, обладающих чрезвычайно высокой реакционной способностью, для улучшения эксплуатационных свойств эластомерных материалов представляет большой интерес [80, 81]. Основные исследования [82–86] направлены на определение влияния углеродных нанотрубок на технологичность и эксплуатационные характеристики эластомерных композиций. Установлено [85], что определяющее значение на свойства вулканизатов имеет величина удельной поверхности УНВ и их способность образовывать при модификации самостоятельные структуры, влияя впоследствии на формирование контактов полимер – наполнитель и количество окклюдированного каучука. При использовании модифицированных многостенных углеродных нанотрубок [86] наблюдается увеличения условной прочности при растяжении и рост модуля Юнга, что, по мнению исследователей, может быть связано с тем, что нанотрубки препятствуют росту трещин.

Создание эластомерных композиций с углеродными наноматериалами возможно не только на стадиях приготовления резиновых смесей, но и на стадии получения каучуков. Так, при введении углеродных нанотрубок в бутадиен-нитрильные латексы на стадии коагулирования каучука [87] удалось повысить твердость по Шору А, модуль упругости, условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве.

В настоящее время ведутся исследования, связанные с модификацией [86, 88, 89] углеродных материалов с целью повышения их реакционной способности или придания им специальных свойств. Например [89], многостенные углеродные нанотрубки подвергались обработке концентрированными азотной и серной кислотами, окисленные УНТ реагировали с 2-бром-2-метилпропионилбромидом в среде гликоля и тионилхлорида. На полученные макроинициаторы (УНТ-Br) посредством радикальной полимеризации переносились атомы монометакрилата глицерина. Содержание функциональных групп в конечном продукте можно регулировать

в пределах 50–90 мас. % (при молекулярной массе фрагментов от 3 до 17 тыс.) посредством регулирования подачи мономера. В последующем проводилось окисление функциональных групп до карбонильных и введение ионов металлов (при необходимости изменения диэлектрических свойств).

Важным аспектом при использовании наноматериалов в качестве технологических добавок в полимерных композициях является изучение влияния размерных характеристик частиц на свойства как самих высокодисперсных порошков, так и композитов, их содержащих [90–92]. Начат цикл исследований [93] по изучению принципов физической и химической модификации углеродными наноматериалами технического углерода – базового наполнителя эластомерных композиций на основе каучуков общего и специального назначения.

Исследования механических характеристик ненаполненных эластомерных композитов на основе сополимера бутадиена и стирола, содержащих углеродные нанотрубки в дозировке 0,3 мас. ч., полученные методом CVD на катализаторах Fe/Al₂O₃ и Co/Al₂O₃ [94, 95], выявили увеличение условной прочности при растяжении резин во всем диапазоне нагрузок. Присутствие нанотрубок, по мнению авторов, может приводить к изменениям в структуре вулканизационной сетки образцов, что и подтверждается различными значениями тангенса угла механических потерь. При этом также наблюдалось снижение относительного гистерезиса. Исследования композиций, наполненных микрошунгитом, выявило повышение упруго-прочностных свойств резин, что объясняется высокой фрактальностью поверхности агломератов УНТ. В то же время при добавлении малых дозировок УНТ в системы, наполненные наноразмерным наполнителем (наношунгит), данные эффекты практически не наблюдаются [94, 95].

С каждым годом углеродные нанотрубки находят все большее распространение, причем в самых разнообразных сферах научной и производственной деятельности человека. На сегодняшний день выделяют следующие основные области их применения [96]: конструкционные, инструментальные материалы, производственные технологии, триботехника, электромагнитная и электронная техника, защита поверхности материалов, медицина, биотехнология, военное дело и многие другие.

Работы по получению композиций на основе полимерных матриц с различным содержанием высокодисперсных углеродных

добавок детонационного синтеза интенсивно ведутся в течение последних лет. При этом особое внимание уделяется применению в качестве модифицирующей добавки ультрадисперсного алмаза марки УДАГ [97–99], с содержанием в композициях в пределах 0,01–1,00 мас. %, что позволяет повысить их механическую прочность и жесткость, также добавки УДАГ приводят к изменению кристалличности и термоокислительных свойств полимеров [97]. Введение добавки данного типа увеличивает абразивную стойкость материалов и адгезионную прочность покрытий из термоэластопластов на металлах [99]. Установление точных механизмов взаимодействия УНМ с полимерной матрицей может привести к созданию полимерных нанокомпозитов с заданными свойствами [97–99].

Введение активных соединений является перспективным методом модификации резин [100–102]. Исследования влияния наноразмерного алмазосодержащего порошка с содержанием алмаза 45 и 87% на свойства резин на основе бутадиен-стирольного каучука СКМС-30 АРКМ-15 и бутадиен-нитрильного каучука СКН-26, содержащих только традиционные минеральные наполнители (мел, каолин) и не содержащих технического углерода, показало [102], что введение исследуемого порошка в резиновые смеси в количестве 0,5–1,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука приводит к незначительному повышению вязкости по Муни резиновых смесей и к увеличению физико-механических свойств резин: сопротивления раздиру и относительного удлинения при разрыве. При введении алмазосодержащего порошка в резиновые смеси для производства шинных резин и резинотехнических изделий, содержащих технический углерод, установлено [102], что дополнительное введение добавки в количестве 0,5–1,0 мас. ч. приводит к повышению сопротивления раздиру, износостойкости, сопротивления разрастанию трещин.

Введение наноалмазов в эластомерные композиции увеличивает коэффициенты теплопроводности и температуропроводности, что существенно улучшает температурные условия вулканизации и отсутствие локальных перегревов [103–105]. Кроме того, они положительно влияют на триботехнические свойства полиуретанового каучука. Так, введение модифицирующих добавок детонационных наноалмазов (0,5 мас. %) приводит к значительному улучшению антифрикционных и противоизносных свойств при граничном трении скольжения по стали и смазывании водой [106].

Проведенные исследования [107, 108] по определению влияния ультрадисперсного алмазографита (в дозировках до 10 мас. ч.) на свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-18, используемых для изготовления морозостойких уплотнительных резин, позволили установить, что введение ультрадисперсного алмазографита в эластомерные композиции улучшает такие важные эксплуатационные характеристики резин, как эластичность, коэффициент трения и морозостойкость. Кроме того, исследуемые резины имеют меньшие гистерезисные потери в условиях динамического режима нагружения, что обуславливает более высокую долговечность изделий из них. По мнению авторов [107, 108], преимущество ультрадисперсных порошков перед обычными активными органическими наполнителями резин типа технического углерода состоит в том, что такое улучшение свойств происходит при очень небольших степенях наполнения и без образования цепочечных структур наполнителя в каучуковой матрице. Это обусловлено их уникальными свойствами: малым размером частиц, большой удельной поверхностью и повышенной структурной активностью.

Положительные результаты от введения высокодисперсных углеродных добавок в бутадиен-нитрильные каучуки были получены и в случае введения как очищенных УДА, так и неочищенных [109]. При этом выявлено, что применение неочищенного УДА в смеси с продуктами распада углеводородной взрывчатки более эффективно, поскольку улучшение физико-механических свойств выражено в большей степени.

В качестве перспективной высокодисперсной добавки для эластомерных композиций практический интерес представляет технический алмазный углерод (ТАУ), введение которого осуществлялось в резиновые смеси на основе СКИ-5, силоксановых и фторированных каучуков. Синтез ТАУ разрабатывался в рамках программы синтеза ультрадисперсных алмазов, где ТАУ являлся полупродуктом. Объектами исследования [110] были резины на основе полиизопренового каучука СКИ-5, полученного с применением редкоземельного катализатора, а также резины на основе силоксановых и фторированных каучуков. Для наполнения каучуков ТАУ использовали совместно с техническим углеродом; степень наполнения по ТАУ составляла 0–5 мас. %. Авторами данной работы показано, что физико-механические показатели резин на

основе полиизопренового каучука, которые измеряются в области предельных деформаций при 20°C, не зависят от степени наполнения, а в области начальных деформаций зависимость физико-механических параметров от степени наполнения весьма существенна. При повышенных температурах (100°C) может быть найдена оптимальная степень наполнения по ТАУ, составляющая 2 мас. %, приводящая к увеличению сопротивления разрыву и относительного удлинения при разрыве. В резинах на основе силикоанового каучука наблюдалась аналогичная зависимость. Макромолекулы фторэластомеров менее активно взаимодействуют с наполнителем по сравнению с полиизопреном и полисилоксаном, поэтому для достижения эффекта усиления необходима более высокая степень наполнения каучуков ТАУ.

Исследования по установлению влияния ТАУ на свойства резин проводились и на композициях на основе комбинации СКИ-3, СКМС-30 АРКМ-15, СКД в соотношении 12 : 70 : 18, наполненных неактивными марками технического углерода [111]. Авторами работы отмечено, что при введении ТАУ в интервале дозировок 0–0,6 мас. ч. наблюдается увеличение прочностных показателей и значений остаточного удлинения. При этом происходит снижение вязкости композиций, что приводит к улучшению технологичности смесей. Делается предположение, что под действием частиц меняется надмолекулярная организация, что способствует гомогенизации ингредиентов по объему смеси и достижению высоких упруго-прочностных свойств.

ТАУ имеет низкую насыпную плотность, поэтому для повышения эффективности и улучшения экологических условий их транспортировки предлагается [112, 113] производство полимер-наноалмазных концентратов.

Применение ТАУ позволило повысить прочностные характеристики резин при сохранении упруго-эластических свойств. Также увеличилось сопротивление раздиру, особенно при повышенных температурах [114].

В [115] отмечено, что применение ТАУ повышает коэффициент теплового старения. Этот эффект обусловлен высокой поверхностной энергией составляющих его частиц, которые выполняют роль мощного акцептора отщепляющихся молекул галогенводородов.

В результате проведенных авторами [116] исследований разработан класс резин, стойких к взрывной декомпрессии, которые

содержат углерод детонационного синтеза в комбинации с другими наполнителями. В данной работе показано, что введение от 0,14 до 1,67 мас. % высокодисперсной добавки в серийные резины на основе полимеров разной природы с модулем упругости в пределах 2,5–8,0 МПа существенно увеличивает сопротивление раздиру (на 60%) и истиранию (на 40%). По мнению авторов, это связано с развитой поверхностью углерода детонационного синтеза и объясняется образованием разветвленной сетки физических связей за счет адсорбционного взаимодействия полимера с функциональными группами на поверхности добавки.

Возможности улучшения упруго-прочностных свойств резин при помощи детонационной алмазосодержащей шихты (АШ) продемонстрированы на примере широко используемых полиизопренового и бутадиен-стирольного каучуков [117]. Резины на основе полиизопрена с 0,5–2,0 мас. ч. АШ имеют более высокие прочностные показатели: условное напряжение этих резин при 300%-ном удлинении на 12–35% выше, повышается усталостная выносливость резин при нормальных условиях, в 1,5 раза увеличивается сопротивление раздиру, а максимальная степень набухания в толуоле снижается на 20–30% по сравнению с контрольными образцами. Введение АШ в резиновые смеси на основе бутадиен-стирольного каучука с содержанием стирольных звеньев 30 мас. % позволило повысить когезионную прочность в 1,5–2,0 раза. При этом у вулканизатов с алмазосодержащей шихтой сопротивление раздиру увеличилось в 2 раза.

Проведенные исследования по установлению влияния АШ на полисилоксаны и пенополиуретаны [118] показали эффективность ее использования в качестве модифицирующей добавки. При использовании модифицированной АШ (силицирование) прочностные параметры пленок повышаются на 20–30% при сохранении эластических свойств. Введение 0,2–0,3 мас. % алмазосодержащей шихты в полиуретаны [119] приводит к увеличению условной прочности, эластичности и прочности на сжатие при улучшении технологичности полимера.

Эластомерные композиции с высокодисперсными углеродными добавками в рамках современных представлений [120] рассматриваются как некоторые иерархически построенные системы с выраженными размерными уровнями. В качестве нижнего уровня принимают объем полимера, включающего хотя бы одну частицу

наполнителя с прилегающим к ней слоем матрицы. При этом чем выше поверхностная активность частицы, тем большее количество матрицы будет входить в структурный элемент первого уровня и, соответственно, тем больше отношение объемов соответствующих структурных единиц.

Объяснение эффекта упрочнения полимеров структурными изменениями, приводящими к упорядочению взаиморасположения макромолекул при допировании фуллереном, может заключаться в том, что для придания прочности полимеру необходима предпосылка к образованию некоторого порядка, способствующего ориентации молекул. В резинах из натурального каучука соответствующую роль играют участки кристаллической фазы, возникающие при деформации, в резинах из карбоксилатных каучуков – гетерогенные солевые «узлы». Высокие физико-механические свойства достигаются в том случае, когда создается «узел», от которого отходят пучки участков цепей, ориентирующихся при растяжении. В качестве таких «узлов» могут выступать гомогенные олигомерные частицы, растворенные в массе полимера, гетерогенные нерастворимые включения. При допировании полимеров фуллереном, по-видимому, именно его молекулы (кластеры, кристаллиты) становятся предпосылкой к ориентации макромолекул и, как следствие, к упрочнению полимерного материала [121].

Известно [122, 123], что одним из способов введения высокодисперсных добавок в эластомерную композицию является их предварительное совмещение с техническим углеродом в водной фазе. При совмещении технического углерода с водной дисперсией добавки частицы последней более однородно, чем при смешении в порошкообразном виде, распределяются в массе технического углерода. В работе [124] были проведены различные физико-механические испытания, которые показали, что введение УДА целесообразно не только в дозировках 1–10 мас. %, но и до 1 мас. % по техническому углероду. Данный способ введения добавок, однако, предполагает установку дополнительного оборудования, что связано со значительными материальными затратами.

В работе [125] предполагается, что C_{60} является ингибитором цепных радикальных реакций термораспада и разветвленных цепных реакций термоокислительной деструкции полимеров. Авторами установлено, что фуллерен полностью подавляет низкотемпературную термодеструкцию полиметилметакрилата, а эффективность

его действия при высокотемпературной термоокислительной деградации выше, чем эффективность традиционных антиоксидантов – пространственно затрудненных аминов и фенолов, серо- и фосфорсодержащих соединений. Следует отметить, что известные антиоксиданты теряют ингибирующую способность при 270–290°C, разрушаясь вследствие интенсивного окисления кислородом, в то время как температурный предел стабилизирующего действия фуллерена лежит в интервале 335–340°C. Для каждой бинарной системы фуллерен – полимер характерен температурный предел, определяемый химическим строением полимера [126, 127].

Увеличение прочности клеевого соединения на основе фенольной смолы в 2,7 раза, прочности на разрыв пленки из бутадиен-стирольного сополимера в 2–4 раза, адгезионной прочности эпоксидного герметика в 1,6 раза, прочности углепластика при межслоевом сдвиге и сжатии в 1,6 и 1,4 раза соответственно получено при введении в полимерные композиции 0,01–3,60 мас. % фуллерена [128]. По мнению авторов работы, упрочнение при модификации полимерных материалов различной химической природы связано с изменением структуры связующего в межфазной зоне наполнитель – матрица. Фуллерен, равномерно распределяясь в полимере, производит упорядочивающее воздействие на макромолекулы. Механизм ориентирующего действия модификатора «связан с его высокой поляризуемостью, способностью придать направленность действию значительных по величине дисперсионных сил. Через сильное дисперсионное взаимодействие молекулы фуллерена способны создавать вокруг себя высокоориентированные слои полимерных молекул» [128].

В работе [129] изучено влияние 0,065–0,750 мас. % C_{60} на свойства резин из НК. В результате применения фуллерена увеличивается модуль эластичности при удлинении, повышается твердость, существенно замедляется процесс старения, увеличивается гидрофобность резин, полученных на его основе без изменения обычной технологии производства.

Полученные в работе [130] результаты ИК-спектроскопии пленок этилен-пропилен-диенового каучука с фуллеренами свидетельствуют о наличии уширения и появлении пика в области валентных колебаний C-H, сдвинутых в область с большей π -ненасыщенностью. По мнению авторов, это говорит об «ароматизации» связей под действием фуллеренов. Исследования методом

дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) выявили повышение термостабильности испытуемых образцов. Авторы данной работы высказали предположение о влиянии смеси фуллеренов на микроблочную структуру полимера.

Исследования по определению влияния C_{60} и C_{70} , их производных и смесей C_{60} , C_{70} с их производными, а также высших фуллеренов на физические и физико-химические свойства различных полимеров показали, что в некоторых случаях достигаются результаты, несколько лучшие, чем при использовании фуллерена C_{60} , однако предпочтение порой отдается последнему из-за его меньшей стоимости по сравнению с его производными.

Эффективность применения углеродных наноматериалов в полимерных композициях подтверждена многочисленными исследованиями [131–134].

Таким образом, одним из перспективных направлений улучшения эксплуатационных свойств изделий на основе полимерных материалов является использование высокодисперсных углеродных наноматериалов. При этом анализ литературных сведений показывает, что механизм влияния нанодобавок не отвечает классической теории усиления, которая напрямую связывает эффект усиления с площадью поверхности и высокой поверхностной энергией наполнителя и предполагает, что для улучшения комплекса упруго-прочностных свойств композиционного материала важно учитывать не только дисперсность и природу высокодисперсного вещества, но и в целом систему добавка – сшивающий агент – среда. Расширение знаний в области свойств высокодисперсных порошков и создание новых материалов с их использованием являются важнейшими из современных задач.

1.4.2. Применение наноматериалов в лакокрасочной промышленности

Лакокрасочные покрытия широко используются в различных отраслях промышленности для защиты изделий и сооружений от коррозии и с целью придания им декоративного вида. Стремительное развитие авиационной техники, судо- и машиностроения, а также ряда других отраслей промышленности выдвигает проблему создания новых типов полимерных покрытий с комплексом свойств, которыми не обладают известные на сегодняшний день защитные покрытия. Эту проблему экономически нецелесообразно

разрешать только синтезом новых пленкообразующих веществ. Широкие перспективы открывают методы модификации уже существующих полимеров, позволяющие максимально полно раскрыть потенциальные возможности новых пленкообразующих систем и ускорить процесс внедрения их в промышленное производство.

Химическое строение эпоксидных и меламиналкидных смол дает широкие возможности для регулирования их свойств путем введения модифицирующих добавок, что позволяет добиваться максимального соответствия свойств получаемого материала предъявляемым требованиям. Покрытия на основе вышеуказанных пленкообразующих веществ обладают ценными эксплуатационными свойствами, поэтому работы в области их модификации и отверждения по-прежнему продолжают привлекать внимание многих исследователей. Вместе с тем имеется ряд нерешенных вопросов по улучшению механических, адгезионных и защитных свойств лакокрасочных материалов на основе эпоксидных смол, которые ограничивают их более широкое использование в авиационной технике, машино- и судостроении, а также в качестве покрытий для химической аппаратуры. С целью устранения указанных недостатков прибегают к методам модификации пленкообразующих, которые позволяют придать материалу новый комплекс ценных технических свойств за счет введения различных веществ, способных регулировать структуру и свойства получаемых покрытий.

В настоящее время весьма актуальны исследования, направленные на модификацию пленкообразующих систем и лакокрасочных материалов наноразмерными модификаторами. Это направление является перспективным благодаря высокой эффективности, экономичности и, что особенно важно, благодаря возможности реализации на имеющейся в Беларуси технологической базе [135, 136].

Наряду с проблемами модификации в условиях развития судостроительной и машиностроительной техники исключительное значение приобретают вопросы повышения водостойких свойств пленкообразующих для создания новых высококачественных защитных покрытий. Использование наномодификаторов позволяет увеличивать антикоррозионные характеристики, тем самым продлевать долговечность лакокрасочных покрытий, а это, в свою очередь, равноценно увеличению срока службы покрываемых изделий.

Под нанотехнологиями применительно к лакокрасочной промышленности понимают использование в лакокрасочных материалах (ЛКМ) свойств мельчайших частиц с размерами порядка нанометров. При этом могут достигаться упрочнение как у покрытий, стойких к царапанью и истиранию, фото- и термокаталитический эффект в ЛКМ для внутренних и наружных работ и в лакокрасочных материалах промышленного назначения. Это могут быть также эффекты цвета в тончайших слоях «эффектных» пигментов либо обусловленные частицами наноразмеров биоцидные или барьерные свойства покрытий [135].

Известно, что наноструктурированные материалы широко распространены в лакокрасочной промышленности Западной Европы в связи с тем, что самые развитые отрасли нуждаются в новом инструментарии для решения различных проблем, достижения новых эффектов и разработки концепций с инновационным потенциалом [135, 136].

Возможности наноструктурированных материалов изучаются в исследовательских лабораториях многих лакокрасочных предприятий, однако на пути их широкого распространения есть определенные препятствия. Главными проблемами являются недостаток знаний об опасностях, связанных с этими материалами, о мерах, обеспечивающих безопасное обращение с ними, а также цены на эти материалы.

Наночастицы в лакокрасочных материалах используются лишь в связанной, суспензионной форме, поэтому переработчики и потребители не имеют дела со свободными наночастицами. В промышленности уже десятилетиями перерабатываются такие известные сырьевые материалы с частицами наноразмеров, как промышленные сажи, аэросилы, золи кремниевой кислоты, полимерные дисперсии, и при этом широко используются технологии безопасного с ними обращения [135].

Классический пример – углеродные нанотрубки. Преимущества, связанные с размерами и формой частиц, определяют их огромный потенциал в лакокрасочной промышленности, тогда как токсикологическая опасность и ограниченные возможности диспергирования являются большими недостатками при разработке рецептур лакокрасочных материалов с их применением. В конце 2005 года фирма Bayer объявила о том, что планирует начать выпуск нанотрубок «Baytubes» в промышленных масштабах. Это,

по мнению экспертов, приведет к снижению цены в течение года с 1000 до 200 евро/кг. В целом же лакокрасочные материалы, имеющие в своем составе наночастицы, в зависимости от их количества и способа производства могут быть на 15–200% дороже, чем ЛКМ, не содержащие наночастиц [135].

Лакокрасочные материалы с фотокаталитическим действием марки «Ecopaint» фирмы Millennium Chemicals, очищающие воздух от вредных примесей, были первыми, способствующими популярности нанотехнологии.

Фирма Sto – пятый в «первой десятке» производитель лакокрасочных материалов в Германии – в 2006 году увеличивает поставки ЛКМ с эффектом самоочистки («эффектом лотоса») в Великобританию. Фирма Maxit поставляет с конца 2005 года на рынки Скандинавии и Соединенного Королевства «штукатурки свежего воздуха» с фотокаталитическим эффектом на базе TiO_2 . Фирма Saraol выпускает краски для внутренних работ «Sara San», которые при помощи фотокаталитического действия способны уничтожать бактерии.

В секторе лакокрасочных материалов промышленного назначения главным достижением является разработанный одним из ведущих производителей – PPGIndustries – и фирмой Mercedes-Benz непигментированный ЛКМ – для отделки автомобилей.

Опыт практического использования нано-ЛКМ позволил выявить такие их преимущества, как стойкость к царапанью и устойчивость к УФ-излучению, водоотталкивающие и антимикробные свойства. Такие материалы хорошо проявили себя в условиях морского климата, в сферах быта и жилища, в строительстве.

Разработаны лакокрасочные материалы для антикоррозионной защиты, покрытия на основе которых отличаются гидрофобными свойствами, легко очищаются. Хорошими антикоррозионными свойствами обладают даже тонкослойные покрытия на легких металлах и стали (теплообменники, молдинги в автомобилестроении, элементы фасадов и душевых кабин из алюминия и др.) [135].

Известны нано-ЛКМ для стекла и керамики (легко очищаемые покрытия для душевых кабин, сантехники), металлических поверхностей (антикоррозионная защита, антиадгезионные покрытия в производстве форм), а также пластмасс (бактериостатические системы для сополимера акрилонитрил – бутадиен – стирол).

Фирма Nano-X-GmbH предлагает около 50 видов различных продуктов: для антикоррозионной защиты металла, а также для получения нанопокровов на поверхностях из металла и пластмасс, стойких к царапанию и истиранию, с эффектом каталитической очистки и легко очищаемых покрытий для санитарного и кухонного оборудования. Кроме того, фирма производит системы покрытий, предотвращающие образование отпечатков пальцев на специальной стали и поверхностях из поливинилиденхлорида, незапотевающие покрытия для стекла и пластмасс, а также покрытия, поглощающие или отражающие ИК- или УФ-излучение.

Фирма PPG Industries Lacke GmbH еще в 2003 году внедрила систему «CeramiClear» автомобильных непигментированных лаков на основе наночастиц как для серийной окраски и линий исправления дефектов на автозаводах, так и для авторемонтных мастерских. В запатентованных технологиях успешно используют одно- и двухкомпонентные материалы. Последние разработаны совместно с Mercedes Car Group. Такими материалами окрашены более 1 млн. автомобилей фирмы Mercedes. Разработана и поставляется в США система «SunClean» для самоочищающихся стеклянных поверхностей.

Нано-ЛКМ для противоударных и стойких к царапанию, а также невосприимчивых к грязи и антимикробных покрытий поставляет фирма Genthe-X-Coatings. Они используются в производстве автомобилей (фары), мотоциклов (кожух спидометра, ветровой щиток), бытовых приборов и медицинской техники.

Также успешно разрабатываются непигментированные лакокрасочные материалы на водной основе и двухкомпонентные органорастворимые полиуретановые лаки с использованием в качестве биоцидного биологически активного вещества нано-серебра. Благодаря высокой прозрачности этих лаков, обеспеченной малыми размерами наночастиц, оказалось возможным получать биоцидные лаковые покрытия по древесине.

Совместно с партнерами фирма Celeton Nanotechnik GmbH разработала способ модификации поверхности наночастиц SiO_2 , при которой до 50% неорганического компонента связывается с акриловым полимером. Полученные таким образом нанокомпозитные материалы образуют при УФ-отверждении покрытия с хорошими механическими и вязкоупругими свойствами. Предлагаемые фирмой акрилатные нанокомпозитные лаки «Cetosil» содержат

до 30% нано-SiO₂ и могут наноситься вальцами, глубокой печатью, распылением, окунанием или наливом.

Лакокрасочные материалы с использованием наночастиц выпускают и крупнейшие немецкие производители. Так, фирма Sto разработала и производит фотокаталитические фасадные краски с применением каталитически действующих фотоактивных наночастиц. Для аналогичных целей используются нанокompозитные дисперсии крупнейшего в мире химического концерна BASF AG [135].

Кроме того, у некоторых наноматериалов есть еще одно удивительное свойство. Оно позволяет создавать лакокрасочные материалы, которые образуют самоочищающиеся покрытия. Это связано с тем, что на поверхности наночастиц под действием ультрафиолетовых лучей происходит генерация свободных радикалов, способных окислять органические соединения до воды, углекислого газа и к тому же уничтожать микроорганизмы. А именно органические соединения, находящиеся, например, в городской пыли, и способствуют прилипанию грязи [137].

Впервые такая фотокаталитическая активность была обнаружена на наночастицах (размер 10–15 нм) диоксида титана. С использованием частиц, которые прозрачны для видимого света, уже производят в мире не только фасадные краски, но и лаки, которыми окрашивают оконные стекла.

Наночастицы диоксида титана начали использовать и для защиты от воздействия солнечного света изделий из древесины, а для защиты изделий из этого материала от биопоражения предложено применять наноэмульсии биоцидов, нерастворимые в воде. Биоциды в такой форме, проникая в древесину, обратно из нее уже не вымываются в отличие от водорастворимых [137].

Использование нанопокровтий постепенно становится все более обычным явлением на строительных площадках. Ингредиенты с наноструктурой намного легче вступают в прочное соединение с основанием. Подобный материал характеризуется рядом отличительных особенностей. Он обеспечивает очень высокую адгезию покрытия не только к минеральным типам подложек, но и к органическим основаниям – грязь на такой окрашенной поверхности легко распадается под воздействием света благодаря уникальной комбинации пигментов наполнителей в сочетании с микроструктурой поверхности.

Сочетание новой микроструктуры и светостойких пигментов обеспечивает как высокую насыщенность цвета, так и УФ-устойчивость покрытия в целом, что позволяет фасаду сохранять первоначальный внешний вид в течение долгого времени.

Низкий коэффициент влагопоглощения гарантирует защиту от дождя. Краска имеет малый коэффициент паропроницаемости, что обеспечивает максимальную степень «дыхания» стен, полностью поддерживая естественный влажностный режим здания. Благодаря наличию альгицидных и фунгицидных добавок такая краска противостоит поражению поверхностей грибком и плесенью. Она отличается высокой CO₂-проницаемостью, что крайне необходимо для процессов карбонизации извести. Это свойство нанотехнологий обеспечивает беспрепятственный набор прочности и сохранение известковых штукатурок, а также старых кладочных растворов, что позволяет использовать этот инновационный материал в реставрации [137].

В Германии разработаны «неорганно-органические гибридные полимеры», которые при использовании их в качестве пленкообразователей лакокрасочных материалов (для обеспечения высоких защитных свойств) достаточно нанести тонким нанослоем. Молекулярный состав является продуктом силикатной и уретановой структуры с короткой цепью.

Уже сегодня на мировом рынке имеются сотни строительных материалов, изготовленных с помощью нанотехнологий. Производством нанопродукции занято свыше тысячи предприятий в различных сферах человеческой жизни. Последние достижения в области нанотехнологий позволили внедрить в молекулярную структуру связующего средства лака частицы керамики, размер которых менее одной миллионной доли миллиметра. Эти частицы сначала беспорядочно плавают в жидком лаке, а в процессе высушивания в лакокрасочном цехе образуют структурную сетку. При этом на поверхности лакового покрытия образуется очень плотная сетчатая структура. Наночастицы повышают прочность лака в 3 раза и обеспечивают более интенсивный блеск покрытия [137].

Энтузиасты нанотехнологий считают, что работа с объектами сверхмалых размеров даст ключ к решению многих проблем в строительной отрасли. Особенно сегодня актуальными, на взгляд профессионалов, являются лакокрасочные материалы, способные образовывать покрытия, превращающиеся при пожаре в толстый

слой негорючей пены с низкой теплопроводностью. Их называют интумесцентными, или вспучивающимися. Такие покрытия способны на десятки минут замедлить процесс нагревания строительной конструкции до критической для нее температуры. Иными словами, они оттянут время начала пожара.

Некоторые фирмы уже выпускают нанопокрытия с высокой степенью устойчивости к возгоранию благодаря нанокompозитной структуре и содержанию специальных смол. Такие покрытия можно легко наносить на бетон и дерево. При контакте с огнем такая краска быстро набухает, расширяется и препятствует проникновению тепла в основной нижний слой. Так она обеспечивает 15-минутную защиту при пожаре. Окрашивается любыми пигментами. Для большей прочности прилипания образующейся пены к металлу в состав такой краски можно вводить фуллерены в количестве до 0,7%, что способствует сохранению высокой адгезии.

При строительстве подводных сооружений используются противообледенительные эмали и экологически безопасные противобрастающие краски [137].

В качестве примеров нанотехнологий, которые могут использоваться в лакокрасочной промышленности, следует отметить методы молекулярного наслаивания со структурой «ядро – оболочка». Формирование тонких покрытий на поверхности твердого тела или ядра происходит в вакууме путем плазмохимической полимеризации, полимеризации мономера, нанесения покрытий из газовой фазы и т. д. [138].

Известно изготовление по этому способу ядерных пигментов, например перламутровых [139], а также материалов с различными свойствами, когда в качестве ядра используются дешевые наполнители, а на поверхность осаждаются вещества, обладающие необходимыми свойствами [140, 141]. На основе дисперсий фторполимеров по типу «ядро – оболочка» предлагается изготовление порошковых красок [142].

Одним из перспективных направлений является золь-гель-технология, основанная на методе синтеза из растворов органических и неорганических веществ [143]. Сущность метода заключается в превращении золя в гель. При этом образуется трехмерная жесткая сетка, содержащая связанные между собой поры, заполненные жидкостью. В зависимости от сушки геля различают ксерогель, аэрогель. Золь-гель-технология позволяет приго-

товлять нанокомпозиты, в которых поры заполняются необходимой фазой [143].

Известно использование нанотехнологии в лакокрасочной промышленности путем получения органо-неорганических грунтовок «золь-гель»-методом [136]. Такие грунтовки способны заменять хроматсодержащие грунтовки в покрытиях для рулонного металла (coil-coating) в автомобильной промышленности, авиационной и других областях техники [144].

Покрытия с наночастицами обладают более высокой прозрачностью, что, в соответствии с законом Ламберта – Бера, связано с интенсивностью поглощения света [139]. Исследования кремнезоль показали эти изменения на уровне наноразмерных частиц [145].

С использованием нанотехнологий разработана грунтовка ПЭ-0701 для рулонного проката, внедрение которой осуществлено на Новолипецком металлургическом комбинате [137].

Исследование свойств наноматериалов проводят ученые из многих стран. Английскими учеными было изучено влияние модифицирования триалкоксиланами нанодисперсных наполнителей на реологические свойства акриловых лаков радиационного отверждения. Показано, что гидролиз аттриалкоксиланами формирует на поверхности наночастиц олигомеров местную структуру из 20 мономерных силановых звеньев [146]. Немецкими исследователями рассмотрены свойства и применение силиконовых окрасочных систем с использованием наноразмерного наполнителя Genioper1 [147].

Исследованы также нанодисперсные органические пигменты, которые имеют степень прозрачности 90% и пик светопоглощения в диапазоне видимого спектра 400–500 нм, причем 60% от общей величины светопоглощения приходится в пределах от –50 до +50 нм от средней величины пика светопоглощения. Для приготовления колеровочных составов обычно используют смеси из 2–10 пигментов указанного класса [148].

В основном наноматериалы используют в качестве модификаторов для лакокрасочных материалов и пластмасс [149]. Рассмотрено влияние наноразмерных наполнителей Au, Al₂O₃, ZnO, TiO₂ на реологические свойства, твердость, газопроницаемость и УФ- и ИК-поглощение лакокрасочными покрытиями и пластмассами [150]. Фирмой BASF разработаны водные дисперсии композиционных частиц размером 100–150 нм. Эти частицы имеют сердцевину SiO₂ (их диаметр 10–20 нм) и наружную оболочку из олигоакрилата [151].

Наличие наноразмерных композиций в покрытиях также изучается исследователями из разных стран. Китайскими учеными изучено влияние функциональных групп латексных акриловых сополимеров на физико-механические свойства нанокomпозиционных покрытий с наполнителем из слоистого алюмосиликата (монтморрилонит) [152].

Разработаны вододисперсионные окрасочные системы, которые содержат в качестве стабилизатора наноразмерный сшитый полимерный гранулят с частицами 2–9 нм. Гранулят получают сополимеризацией полиненасыщенного мономера, ненасыщенного сомономера из группы соединений со способностью реакции с альдегидами, аминосоединений со способностью активирования процесса воздушной сушки, фторосоединений, акриловой кислоты и ее производных, производных полиалкеленоксидов и т. д. [153].

Англичанами изучено влияние размера частиц (14–60 нм) и состояния поверхности (гидрофильная или гидрофобная) наноразмерного наполнителя (диоксида кремния) на модуль Юнга и стойкость к царапанью силиконовых покрытий. Показано, что наноразмерный диоксид кремния способствует повышению модуля Юнга и практически не влияет на стойкость к царапанью при некотором снижении стойкости к образованию мелких царапин [154].

Авторы [155] исследовали композиции для нанесения гидрофобных покрытий. Такие составы содержат 10–100% металлоксидных частиц (оксиды Si, Al, Zn, Sn, Ce) размером <350 нм. Присутствующий адсорбат имеет реакционноспособные группы (акриловые, метакриловые, виниловые, эпоксидные). КМ могут также содержать реакционный разбавитель, смешивающий агент и т. д. [155].

Среди основных методов формирования тонких органических покрытий в вакууме наиболее распространенными являются полимеризация мономера на поверхности твердого тела под действием концентрированного потока энергии (КПЭ), нанесение покрытий из активной газовой фазы, формируемой диспергированием исходного материала КПЭ, а также комбинированные способы, активно развивающиеся в последние годы. Данные методы позволяют формировать многослойные и нанокomпозиционные покрытия [138].

Особый интерес представляет собой и технология получения нанокomпозиционных материалов. Китайские исследователи рас-

смотрели способы приготовления наноразмерных материалов, их свойства и возможности использования в лакокрасочной промышленности и биоинжиниринге [156]. Разработана наноконпозиционная водоэмульсионная система в качестве основы фасадных красок [138, 156, 157].

В производстве лакокрасочных материалов, применяемых в промышленности, постоянно растет спрос на черные сажевые пигменты, обеспечивающие высокую насыщенность и синий оттенок покрытий. Хорошие пигменты также должны обладать высокой стойкостью к действию воды и растворителей и атмосферостойкостью. Пигменты, отвечающие этим требованиям, выпускает компания «Дегусса» по уникальной технологии производства газовой сажи.

Насыщенность черных углеродных пигментов, как правило, снижается при увеличении среднего размера частиц. Черные сажевые пигменты Printex® U и Printex® V характеризуются средним размером частиц 25 нм и узким распределением частиц по размерам. Концентрация Printex® U 5% от массы пленкообразователя в алкидно-меламиновых ЛКМ обеспечивает насыщенность покрытий 246, в то время как пигмент SpecialBlack 100 со средним размером частиц 50 нм позволяет достичь насыщенности только около 217.

Технология производства газовой сажи компании «Дегусса» предусматривает дополнительную поверхностную обработку пигмента, оцениваемую для Printex® U/V по потерям при обжиге (температура 950°C) в 5%. Это обеспечивает более низкую вязкость составов при диспергировании и лучшее распределение в алкидно-меламиновом ЛКМ. Получаемый ЛКМ обладает высокой агрегативной стабильностью, а образующееся покрытие – насыщенным черным цветом с ярко выраженным голубым оттенком и однородностью окраски. Перечисленные свойства являются существенным преимуществом газовой сажи, в частности Printex® U/V, по сравнению с традиционной печной сажой.

Пигменты Printex® U/V могут применяться в составе органоразбавляемых и водно-дисперсионных ЛКМ, так как умеренная поверхностная обработка этих марок газовой сажи обеспечивает стабильность дисперсий, обладающих склонностью к седиментации. Углеродные пигменты Printex® U/V характеризуются отличной диспергируемостью в различных ЛКМ, поэтому они идеально

подходят для большинства черных материалов промышленного назначения [158].

Использование нанотехнологий дает возможность получать покрытия, сочетающие такие свойства, как эластичность и высокую твердость, а также материалы, стойкие к большинству агрессивных сред и в то же время обладающие высокой гидрофобностью. При этом можно контролировать гомогенность распределения органических и неорганических частиц на молекулярном уровне. Неорганическими компонентами таких материалов являются нанопорошки металлов, диоксида кремния, диоксидов титана, сульфата бария, оксидов алюминия, циркония. В качестве наполнителей могут использоваться полимерные порошки фуллеренов, равномерно распределенных в пленкообразующем веществе.

В отличие от других форм углерода, фуллерены растворяются в органических растворителях, образуя истинные растворы. На основании фуллеренов возможно создание покрытия с высокими физическими свойствами, которые снижают массивность покрытий в 10 раз и более [137].

Высокая совместимость золь-гель-материалов с органическими соединениями позволяет синтезировать на их основе новые материалы. Интересным примером является включение фуллеренов и их производных в золь-гель-процесс, что открывает большие перспективы в получении продуктов с новыми свойствами. Благодаря своей структуре фуллерены могут на разных стадиях синтеза формировать новые молекулы с желаемыми свойствами. Но при включении фуллеренов в твердые материалы возникают сложности в получении нанокompозита на их основе. Такие системы формируются по типу «хозяин – гость», когда молекулы фуллеренов принудительно вводятся в матрицу. Еще более сложным вариантом является ситуация, когда существует связь между фуллереном и материалом матрицы. Основная трудность заключается в низкой растворимости C_{60} и ограничении включения больших количеств фуллерена в твердую матрицу без кластерообразования [159].

Золь-гель-процесс является важным инструментом получения фуллереновых нанокompозитов благодаря низкой температуре синтеза и многовариантности химического процесса, что дает возможность выбрать оптимальные условия синтеза. Необходимой ступенью является комбинирование золь-гель-процесса с хи-

мическими превращениями производных фуллерена, что позволяет решить многие вопросы, связанные с низкой растворимостью фуллеренов, а также задачу получения новых фуллерен-золь-гель-композитов.

Золь-гель-фуллереновые нанокомпозиты можно классифицировать на три группы:

- фуллерены в золь-гель-оксидах. Эта группа может быть расширена включением аэрогелей и пористых золь-гель-стекол;
- фуллерены в гибридных органо-неорганических материалах;
- фуллерены в мезоструктурных материалах.

Нанокомпозиты фуллеренов в золь-гель-оксидах изготавливают по схеме «хозяин – гость». Гостевые органические молекулы растворяют в прекурсор-золе во время синтеза и в результате на конечной стадии включают в оксидную решетку. Низкая растворимость фуллерена ограничивает количество включенных в матрицу молекул и гомогенность внутри матрицы.

Альтернативный путь включения фуллеренов в золь-гель-оксиды – это пропитка матрицы. Мезопоры золь-гель-оксида SiO_2 с типичным диаметром пор 3,7 нм и объемом пор $0,5 \text{ г/см}^3$ обеспечивают хорошую дисперсию фуллеренов внутри матрицы [159].

Другой тип нанокомпозитов – фуллереновые производные: метанофуллерены и фуллеродендримеры. Они лучше растворимы в полярных растворителях, но в то же время имеют тенденцию образовывать мицеллы. Фуллеродендримеры являются альтернативным классом производных фуллерена, который используют в золь-гель-процессе для получения нанокомпозитов. Эти соединения обладают очень высокой растворимостью в тетрагидрофуране.

Аэрогели также применяются как матрицы для включения фуллеренов C_{60} и смеси молекул C_{60} и C_{70} . Эти фуллерены просто добавляют в прекурсор-золь до суперкритической экстракции. В конце процесса фуллерены присутствуют в виде кластеров. С повышением содержания фуллеренов в золь-гель-матрице спектр электронной абсорбции показывает красный пик, что предполагает образование фуллереновых кластеров [159].

Фуллерены в гибридных органо-неорганических материалах обладают определенными преимуществами, заключающимися в возможности введения больших количеств фуллеренов при большей гомогенности продукта, а также в отсутствии неконтролируемого кластерообразования. В этом случае можно получать пленки

и покрытия в несколько микрон при низких температурах. Гибридные материалы, дающие эти преимущества, вместе с фуллеренами образуют новые нанокompозиты.

Первый тип гибридных материалов, содержащих фуллерены, получен с применением таких органомодифицированных алкоксидов, как метилтриэтоксисилан, фенилтриэтоксисилан и винилтриэтоксисилан. Эти соединения подвергают гидролизу вместе с тетраэтоксисиланом. Когда органические группы служат модификаторами неорганической структуры SiO_2 , образуются пленки толщиной до 1 мкм, однако в низкотемпературном процессе трудно достичь полного уплотнения пленки. Введение фуллеренов разрешает эту проблему. Кроме того, применение производных фуллерена позволяет получать материалы с более широким диапазоном концентраций фуллеренов, ковалентно связанных с сеткой диоксида кремния [159].

Фуллерены в мезоструктурных материалах (мезоструктурные оксиды и гибриды с пористостью 2–50 нм) синтезируют самоорганизацией наноструктурных строительных блоков на поверхности темплатных мицелл. Супрамолекулярный темплат, обычно ионный ПАВ или неионный блок-сополимер, применяют в комбинации с золь-гель-превращениями, что позволяет получать разные типы материалов (пленки, порошки и мембраны) с контролируемой и упорядоченной пористостью. Размер пор и возможность создания 2D- и 3D-организованных и связанных пор создают идеальную матрицу для включения фуллеренов. Химический способ приготовления мезоструктурных материалов дает возможность включения фуллерена на разных стадиях синтеза. Существуют два основных пути:

- включение фуллеренов после образования матрицы и удаления темплата;
- синтез, в котором фуллерены в виде осадка вводят в самоорганизующийся материал и затем добавляют в раствор прекурсора на начальной стадии синтеза [159].

Углеродные нанотрубки обладают уникальными свойствами (очень высокий модуль Юнга, низкая плотность, высокая теплопроводность). Однако трубки благодаря сильному ван-дер-ваальсову взаимодействию образуют агрегаты и затрудняют гомогенное распределение в матрице. Золь-гель-процесс получения нанокompозитов с углеродными нанотрубками успешно применяется в

SiO₂-стеклах, пленках на основе диоксида титана и в гибридных матрицах. Введение 5% (по объему) нанотрубок в гель-золь-материалы в присутствии бромида цетилтриметиламмония в качестве диспергатора позволило значительно увеличить гибкость и стойкость к излому [159].

Таким образом, приведенные примеры применения наноматериалов в лакокрасочных материалах свидетельствуют об огромных возможностях при создании новых наноматериалов и наноструктур, включая наноразмерные функциональные добавки, новые покрытия, новые виды пигментов, полимерные нанокомпозитные и пленочные материалы различного назначения, полимеры для защитных пассивирующих, отражающих и других покрытий.



ЛИТЕРАТУРА

1. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Б. М. Балоян [и др.]. – М.: Международный ун-т природы, общества и человека «Дубна», филиал «Угреша», 2007. – 124 с.
2. Андриевский, Р. А. Наноструктурные материалы / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 124 с.
3. Бобровский, С. О нанокомпозитах / С. Бобровский // PC Week. – 2003. – № 44. – С. 52.
4. Наноструктурные материалы – 2004: Беларусь – Россия / П. А. Витязь [и др.]. – Минск: Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2004. – 289 с.
5. Третьяков, Ю. Д. Проблема развития нанотехнологии в России и за рубежом / Ю. Д. Третьяков // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 1. – С. 13–19.
6. Нанотехнологии. Азбука для всех / под общ. ред. Ю. Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 368 с.
7. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: НППА «Истек», 2009. – 500 с.
8. Роко, М. К. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития / М. К. Роко, Р. С. Уильямс, П. Аливисатос; пер. с англ. А. В. Хачояна, под ред. Р. А. Андриевского. – М.: Мир, 2002. – 292 с.

9. Алымов, М. И. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов / М. И. Алымов, В. А. Зеленский. – М.: МИФИ, 2005. – 52 с.
10. Gleiter, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H. Gleiter // *Acta mater.* – 2000. – Vol. 48. – P. 1–29.
11. Алымов, М. И. Механические свойства нанокристаллических материалов / М. И. Алымов. – М.: МИФИ, 2004. – 32 с.
12. Новые материалы / под ред. Ю. С. Карабасова – М.: МИСИС, 2002. – 736 с.
13. Головин, Ю. И. Введение в нанотехнологию / Ю. И. Головин. – М.: Машиностроение-1, 2003. – 112 с.
14. Быков, Ю. А. Конструкционные наноматериалы / Ю. А. Быков // *Металлургия машиностроения.* – 2011. – № 1. – С. 9–19.
15. Быков, Ю. А. Конструкционные наноматериалы / Ю. А. Быков // *Металлургия машиностроения.* – 2011. – № 2. – С. 27–36.
16. Анищик, В. М. Наноматериалы и нанотехнологии / В. М. Анищик, В. Е. Борисенко, Н. К. Толочко. – Минск: Изд. центр БГУ, 2008. – 375 с.
17. Получение и изучение углеродных нанотрубок / Д. С. Сидоренко [и др.] // *Вестник МИТХТ.* – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 52–59.
18. Утехина, А. Ю. Органические наночастицы / А. Ю. Утехина, Г. Б. Сергеев // *Успехи химии.* – 2011. – Т. 80, № 3. – С. 233–248.
19. Структурные особенности углеродных нанотрубок, выращенных различными методами / Ф. Ф. Комаров [и др.] // *Доклады НАН Беларуси / НАН Беларуси.* – 2004. – Т. 48, № 6. – С. 39–42.
20. Физико-химические свойства фракций, изолированных от ультрадисперсных алмазов / С. И. Чухаев [и др.] // *Сверхтвердые материалы.* – 1998. – № 4. – С. 29–36.
21. Высокодисперсные металлы и интерметаллические соединения: получение, свойства и применение / Б. П. Тарасов [и др.] // *Наночастицы и нанохимия: сб. трудов Всероссийского семинара / под ред. проф. В. Ф. Разумова.* – Черногловка, 2000. – С. 78.
22. The wondrous world of carbon nanotubes / M. Daenen [et al.]. – Eindhoven: Eindhoven university of technology, 2003. – 96 p.
23. Мищенко, С. В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев. – М.: Машиностроение, 2008. – 172 с.
24. Харрис, П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века / П. Харрис. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.

25. Караева, А. Р. Получение углеродных нановолокон и нанотрубок каталитическим пиролизом метана / А. Р. Караева, В. З. Мордкович, В. Х. Третьяков // Химия твердого топлива. – 2005. – № 5. – С. 67–83.

26. Получение углеродных наноматериалов в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления / С. А. Жданок [и др.] // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: тезисы докладов II Междунар. симпозиума, Минск, БГУ, 4–8 июля 2002 г. – Минск, 2002. – С. 151–155.

27. Кривенко, А. Г. Электрохимия наноструктурированного углерода / А. Г. Кривенко, Н. С. Комарова // Успехи химии. – 2008. – № 7. – С. 995–1010.

28. Баранов, Д. А. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза / Д. А. Баранов, С. П. Губин // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2009. – Т. 1, № 1–2. – С. 129–147.

29. Волостнов, Б. И. Анализ и тенденции развития нанотехнологических исследований в России и за рубежом / Б. И. Волостнов, В. В. Поляков // Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2011. – № 1. – С. 3–23.

30. Бадамшина, Э. Р. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием / Э. Р. Бадамшина, М. П. Гафурова, Я. И. Эстрин // Успехи химии. – 2009. – Т. 79, № 11. – С. 1027–1064.

31. Устименко, Л. Г. Применение наноматериалов для поглотителей электромагнитных волн / Л. Г. Устименко, Е. Н. Хандогина, Д. Н. Владимиров // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2009. – № 2. – С. 81–84.

32. Рыбин, В. В. Наноматериалы конструкционного и функционального класса / В. В. Рыбин // Вопросы материаловедения. – 2006. – № 1. – С. 169–177.

33. Сусяев, В. И. Поглощающие электромагнитное излучение материалы для защиты от вредного влияния мобильных телефонов / В. И. Сусяев, Г. Е. Кулешов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – Т. 53, № 9-2. – С. 215–216.

34. Углеродные нанотрубки – основа материалов будущего / М. М. Тимошко [и др.] // Нанотехника. – 2004. – № 1. – С. 10–15.

35. Катасонов, А. С. Магнитные свойства нанотрубок, полученных методом дугового разряда при различных условиях /

А. С. Катасонов, Д. В. Шило, А. П. Моравский // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44, № 4. – С. 641–642.

36. Фурсиков, П. В. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок / П. В. Фурсиков, Б. П. Тарасов // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – № 10. – С. 24–40.

37. Витязь, П. А. Состояние и перспективы использования наоалмазов детонационного синтеза в Белоруссии / П. А. Витязь // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 591–595.

38. Структура суспензий ультрадисперсных алмазов взрывного синтеза / Л. В. Агибалова [и др.] // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 4. – С. 87–95.

39. Структура алмазного нанокластера / А. Е. Алексенский [и др.] // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, № 4. – С. 740–743.

40. Богатырева, Г. П. Характеристика и некоторые свойства алмазных порошков, получаемых с использованием технологии взрыва / Г. П. Богатырева, М. Н. Волошин // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 4. – С. 82–86.

41. Андреев, В. Д. Структура ультрадисперсных алмазов / В. Д. Андреев, Ю. И. Созин // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, № 10. – С. 1890–1893.

42. Петров, Е. А. Условия сохранения алмазов в процессе детонационного превращения / Е. А. Петров, Г. В. Сакович, П. Н. Брыляков // Доклады АН СССР. – 1990. – Т. 313, № 4. – С. 862–866.

43. Долматов, В. Ю. Опыт и перспектива нетрадиционного использования ультрадисперсных алмазов взрывного синтеза / В. Ю. Долматов // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 4. – С. 77–81.

44. Долматов, В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение / В. Ю. Долматов // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 7. – С. 687–708.

45. Елецкий, А. В. Фуллерены и структуры углерода / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165, № 9. – С. 977–1006.

46. Determination of sublimation pressures of a fullerene (C₆₀/C₇₀) solid solution / C. Pan [et al.] // J. Phys. Chem. – 1992. – Vol. 96 (16). – P. 6752–6755.

47. Prato, M. Fullerene chemistry for materials science applications / M. Prato // J. Mater. Chem. – 1997. – No. 7. – P. 1097–1109.

48. Гусев, А. И. Наноматериалы, наоструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 401 с.

49. Intercalation of sodium heteroclusters into the C₆₀ lattice / T. Yildirim [et al.] // *Nature*. – 1992. – Vol. 360. – P. 568–571.

50. Highly Thermally-Stable Diels-Alder Adducts of [60] Fullerene with 2-Cycloalkenones and Their Acetals / H. Takeshita [et al.] // *Chem. Lett.* – 1995. – Vol. 24, No. 5. – P. 377–378.

51. Hummelen, J. C. Isolation of the Heterofullerene C₅₉N as Its Dimer (C₅₉N)₂ / J. C. Hummelen // *Sci.* – 1995. – Vol. 269, No. 5230. – P. 1554–1556.

52. Фуллерены: учеб. пособие / Л. Н. Сидоров [и др.]. – М.: Экзамен, 2005. – 688 с.

53. Some well characterized chemical reactivities of buckminsterfullerene (C₆₀) / P. J. Fagan [et al.] // *Carbon*. – 1992. – Vol. 30, No. 8. – P. 1213–1226.

54. Игуменова, Т. И. Анализ химических взаимодействий фуллеренов в резиновых смесях / Т. И. Игуменова, В. И. Герасимов // *Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XVII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 23–27 мая 2011 г. / НТЦ «НИИШП»*. – М., 2011. – С. 99–100.

55. Нанокompозиты на основе полисилоксановых блок-сополимеров. Нанодисперсные кремнеземы / А. Ю. Неверовская [и др.]. // *Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология: тез. докл. IX Российской науч.-практ. конф., Москва, 13–17 мая 2002 г. / НТЦ «НИИШП»; редкол.: А. А. Брелин [и др.]*. – М., 2002. – С. 143–145.

56. Способ получения гранул, имеющих структуру коллоидных кристаллов, из микро- или нанопорошка: пат. 10559 Респ. Беларусь, МПК В 82В 3/00, В 01J 2/00 / В. П. Новиков; заявитель Государственное научное учреждение «Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси». – № 20050796, заявл. 04.08.05, опубл. 30.04.07 // *Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці*. – 2008. – № 8. – С. 12.

57. Способ получения углеродных наноструктур: пат. 11283 Респ. Беларусь, МПК (2006) В 82В 3/00, С 01В 31/00, В 01J 19/08, Н 05Н 1/24 / А. А. Галиновский, А. В. Горбунов, А. Ф. Бублиевский, С. А. Жданок, В. А. Коваль, Д. С. Скоморохов; заявитель Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси». – № 20070247, заявл. 06.03.07, опубл. 30.10.08 // *Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці*. – 2008. – № 3. – С. 15.

58. Способ получения наноалмазов в полимерподобной углеводородной матрице: пат. 2302369 Российской Федерации, МПК 8 В 82В 3/00 / Р. К. Яфаров, В. В. Муллин, В. К. Семенов; заявитель Р. К. Яфаров, В. В. Муллин, В. К. Семенов. – № 2005124867/28; заявл. 04.08.05; опубл. 30.04.07 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 2008. – № 4. – С. 25.

59. Способ получения углеродного наноматериала: пат. 2307068 Россия; МПК(51) С 01 В 31/02, В 82 В 3/00 / Н. И. Алексеев [и др]; заявитель ЗАО «ИЛИП». – № 200507598/15; заявл. 06.03.07; опубл. 30.10.08 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 2005. – № 3. – С. 21.

60. Базуев, Г. В. Химия летучих β -дикетонатов и их использование при синтезе тонких высокотемпературных сверхпроводящих пленок / Г. В. Базуев, Л. Д. Курбатова // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 10. – С. 1037.

61. Gram-Scale CCVD Synthesis of Double-Walled Carbon Nanotubes / E. Flahaut [et al.] // Chemical Communications. – 2003. – Т. 9, № 12. – P. 1442–1443.

62. Способ получения углеродных нанотрубок: пат. 2146648 Российской Федерации, МКИ В 82 В 3/00 / Л. Б. Авдеева, В. А. Лихолобов; заявитель Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАИ. – № 98121568/12; заявл. 30.11.98; опубл. 20.03.00 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 2000. – № 8. – С. 55.

63. Способ получения углеродных нанотрубок: пат. 2218299, МКИ В 82 В 3/00 / С. В. Антоненко, С. Н. Мальцев; заявитель Московский инженерно.-физ. ин-т. – № 2002119440/02; заявл. 17.07.02; опубл. 10.12.03 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 2003. – № 34. – С. 48.

64. Русанов, В. Д. Физика химически активной плазмы / В. Д. Русанов, А. А. Фридман. – М.: Наука, 1984. – 415 с.

65. Установка для синтеза углеродного наноматериала: пат. 4915 Респ. Беларусь, МПК 8 В 82В 3/00 / С. А. Жданок, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, Р. А. Лозников, В. М. Волжанкин; заявитель Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена им. А. М. Лыкова Национальной академии наук

Беларуси». – № 20080361; заявл. 30.04.08; опубл. 30.12.08 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 8. – С. 15.

66. Установа для получения углеродного наноматериала: пат. 4717 Респ. Беларусь, МПК 6 В 82В 3/00 / С. А. Жданок, А. В. Крауклис, Е. Я. Дечко, К. О. Борисевич; заявитель Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена им. А. М. Лыкова Национальной академии наук Беларуси». – № 20080210; заявл. 17.03.08; опубл. 30.10.08 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 9. – С. 155.

67. Установа для синтеза углеродного наноматериала: пат. 5169 Респ. Беларусь, МПК (2006) В 82В 3/00 / С. А. Жданок, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, А. И. Лозников; заявитель Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси». – № 20080674; заявл. 28.08.08; опубл. 30.04.09 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 9. – С. 155.

68. Установа для синтеза углеродного наноматериала: пат. 4755 Респ. Беларусь, МПК (2006) В 82В 3/00 / С. А. Жданок, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, Р. А. Лозников; заявитель Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси». – № 20080264; заявл. 01.04.08; опубл. 30.10.08 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 6. – С. 28.

69. Установа для синтеза углеродного наноматериала: пат. 4983 Респ. Беларусь, МПК (2006) В 82В 3/00 / А. В. Крауклис, П. П. Самцов, А. И. Лозников; заявитель Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси». – № 20080507; заявл. 20.06.08; опубл. 28.02.09 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 6. – С. 66.

70. Получение углеродных наноматериалов в электрическом разряде и их применение в полимерных композитах / С. А. Жданок [и др.] // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: тез. докл. II Междунар. симпозиума, Минск, 4–8 июля 2002 г. / ГНУ «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси». – Минск, 2002. – С. 151–152.

71. Кислотная активация углеродных нанотрубок / Е. В. Алексашина [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11, № 2. – С. 101–105.

72. Елецкий, А. В. Фуллерены и структуры углерода / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов / Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165, № 9. – С. 977–1006.

73. Способ получения фуллеренов: пат. 2146647 РФ; МПК 51 С01В31/02 / С. В. Александровский; В. М. Сизяков; заявитель Санкт-Петербургский гос. технич. ун-т. – № 98115206/12; заявл. 05.08.98; опубл. 20.03.00 // Офиц. бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 2000. – № 9. – С. 58.

74. Способ получения фуллеренов: пат. 2178766 РФ; МПК 51 С01В31/02 / А. М. Азизов, И. М. Асланов, А. Г. Курицын, А. И. Плугин, М. В. Сильников; заявитель А. И. Плугин. – № 2000103375/12; заявл. 10.02.00; опубл. 27.01.02 // Офиц. бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 2002. – № 3. – С. 31.

75. Способ промышленного производства фуллеренов: пат. 2086503 РФ; МПК 51 С01В31/00, С01В31/02 / В. И. Петрик, заявитель В. И. Петрик. – № 97102325/25; заявл. 21.02.97; опубл. 10.08.97 // Офиц. бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 1997. – № 23. – С. 18.

76. Способ промышленного производства фуллеренов методом пиролиза: пат. 2109682 РФ; МПК 51 С01В31/00, С01В31/02 / В. И. Петрик; заявитель В. И. Петрик. – № 97106312/25 / заявл. 25.04.97; опубл. 27.04.98 // Офиц. бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 1998. – № 11. – С. 41.

77. Получение алмазов из взрывчатых веществ / А. И. Лямкин [и др.] / ДАН СССР. – 1988. – Т. 302, № 3. – С. 611–613.

78. Получение ультрадисперсных порошков / А. И. Лямкин, В. Е. Редькин // Наука – производству. – 2000. – № 3. – С. 59.

79. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф. Г. Ловшенко [и др.]; под общ. ред. В. А. Струка. – М.: Энергоатомиздат; Гомель: БелГУТ, 2004. – 519 с.

80. Раков, Э. Г. Химия и применение углеродных нанотрубок / Э. Г. Раков // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 11. – С. 934–973.

81. Морфология пиролитических углеродных нанотрубок с малым числом слоев / Э. Г. Раков [и др.] // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78, № 12. – С. 2222–2227.

82. Wang, T. Importance of molecular friction in a soft polymer-nanotube nanocomposite / T. Wang, A. B. Dalton, J. L. Keddie // *Macromolecules*. – 2008. – No. 41 (20). – P. 7656–7661.

83. Li, Y. Toward a stretchable, elastic, and electrically conductive nanocomposite: morphology and properties of poly[styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene] multiwalled carbon nanotube composites fabricated by high-shear processing / Y. Li, H. Shimizu // *Macromolecules*. – 2009. – No. 42 (7). – P. 2587–2593.

84. О применении углеродных наноструктур для модификации эластомерных композиций / И. А. Мансурова [и др.] // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54, № 7. – С. 92–94.

85. Влияние углеродных нановолокон на структуру и свойства эластомерных композиций на основе каучуков общего и специального назначения / И. А. Мансурова [и др.] // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XVII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 23–27 мая 2011 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2011. – С. 121–122.

86. Tensile Strength and Young's Modulus of Polyisoprene/Single-Wall Carbon Nanotube Composites Increased by High Pressure Cross-linking / Bounphanh Tonpheng [et al.] // *Macromolecules*. – 2010. – No. 43 (18). – P. 7680–7688.

87. Likozar, B. Morphology, mechanical, cross-linking, thermal, and tribological properties of nitrile and hydrogenated nitrile rubber/multi-walled carbon nanotubes composites prepared by melt compounding: the effect of acrylonitrile content and hydrogenation / B. Likozar, Z. Major // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 257, No. 2. – P. 565–573.

88. Наполнитель для каучуков, резин и других эластомеров: пат. 2151781 РФ, МПК7 С 08 К 3/04, С 08 L 21/00 / В. И. Петрик; заявитель В. И. Петрик. – № 97116878/04; заявл. 20.10.97; опубл. 27.06.00 // Российские патенты (патенты РФ). – Режим доступа: <http://www.ru-patent.info>. – Дата доступа: 21.04.2011.

89. Multihydroxy Polymer-Functionalized Carbon Nanotubes: Synthesis, Derivatization, and Metal Loading / C. Gao [et al.] // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38, No. 21. – P. 8634–8648.

90. Effect of aspect ratio of multiwall carbon nanotubes on resistance-pressure sensitivity of rubber nanocomposites / Mei-Juan Jiang [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 91, No. 7. – P. 2907–2909.

91. Лиопо, В. А. Теорема Блоха и геометрический критерий наноразмерности / В. А. Лиопо // *Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф. ФТТ-2007, Минск, 23–26 окт. 2007 г.: в 3 т. / НАН Беларуси. – Минск, 2007. – Т. 2. – С. 65–71.*

92. Лиопо, В. А. Геометрические параметры наночастиц / В. А. Лиопо // *Низкоразмерные системы – 2: сб. науч. работ / ГрГУ. – Гродно, 2003. – Вып. 2. – С. 4–11.*

93. Модифицирование технического углерода углеродными наноструктурами и их влияние на структуру и свойства эластомерных композиций / И. А. Мансурова [и др.] // *Механика композиционных материалов и конструкций. – 2010. – Т. 16, № 2. – С. 155–165.*

94. Влияние малых добавок углеродных нанотрубок на свойства эластомерных материалов на основе каучуков общего назначения (каучук СКС-30 АРК) / О. В. Бойко [и др.] // *Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XVII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 23–27 мая 2011 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2011. – С. 123–126.*

95. Влияние углеродных нанотрубок на свойства эластомерных материалов на основе сополимера бутадиена и стирола (каучук СКС-30 АРК) / Ю. В. Корнев [и др.] // *Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XVIII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 21–25 мая 2012 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2012. – С. 110–111.*

96. Третьяков, Ю. Д. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов / Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин // *Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 9. – С. 867–888.*

97. Исследование термопластичных полимерных композитов, содержащих ультрадисперсный алмазосодержащий графит / А. Я. Валендо [и др.] // *Поликомтриб-98: тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. / ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 1998. – С. 103–104.*

98. Скаскевич, А. А. Прочностные характеристики малонаполненных композиционных материалов, модифицированных высокодисперсными частицами / А. А. Скаскевич, Ю. С. Кулак //

тез. докл. VII Респ. науч. конф. студ. и асп. по ФКС, Гродно, 20–22 апр. 1999 г. / ГрГУ. – Гродно, 1999. – С. 231–232.

99. Струк, В. А. Ультрадисперсные модификаторы полимерных материалов / В. А. Струк, А. А. Скаскевич // Поликомтриб-98: тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 29–30 сент. 1998 г. / ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 1998. – С. 198–199.

100. Ершов, Д. В. Нанонаполнители для эластомерных композиций / Д. В. Ершов, В. М. Гончаров // Нанотехника. – 2007. – № 9. – С. 15–19.

101. Влияние углеродного нанонаполнителя на динамический модуль упругости натурального каучука / Г. В. Козлов [и др.] // Доклады НАН Беларуси. – 2006. – Т. 50, № 3. – С. 116–118.

102. Крынкина, В. Н. Композиционные эластомерные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / В. Н. Крынкина; Московский гос. открытый ун-т. – М., 2009. – 20 с.

103. Куличихин, В. Г. Детонационные наноалмазы как модификаторы конструкционных пластиков / В. Г. Куличихин, В. В. Карбушев // Белая книга по нанотехнологиям: исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокомпозитов в РФ / под ред. В. Я. Шевченко. – М.: Изд. ЛКИ, 2008. – С. 69–70.

104. Детонационный наноуглерод. Модификация каучуков общего назначения / А. П. Возняковский [и др.] // Сырье и материалы для резиновой промышленности: тез. докл. VII Российской науч.-практ. конф., Москва, 15–19 мая 2000 г. – М., 2000. – С. 151–152.

105. Влияние наноразмерного алмазосодержащего порошка на свойства эластомерных материалов / О. Н. Шевердяев [и др.] // Энергосбережение и водоподготовка. – 2008. – № 2. – С. 78–79.

106. Структура, механические и трибологические свойства полиуретана, модифицированного наноалмазами / А. П. Возняковский [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2010. – Т. 52, № 10. – С. 1790–1796.

107. Адрианова, О. А. Применение ультрадисперсного алмазографита в качестве модификатора морозостойких уплотнительных эластомеров / О. А. Адрианова, М. Д. Соколова, С. Н. Попов // Каучук и резина. – 1999. – № 6. – С. 11–15.

108. Соколова, М. Д. Применение ультрадисперсного алмазографита в качестве модификатора морозостойких уплотнительных эластомеров / М. Д. Соколова, О. А. Адрианова, С. Н. Попов //

Сырье и материалы для резиновой промышленности: тез. докл. VI Российской науч.-практ. конф., Москва, 14–18 мая 1999 г. – М., 1999. – С. 99–100.

109. Грянко, И. Ю. Перспективы применения углеродных наночастиц в получении полимерных композитов / И. Ю. Грянко // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XIV Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 19–23 мая 2008 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2008. – С. 62–65.

110. Получение, свойства и применение детонационного наноуглерода в эластомерных композициях // А. И. Лямкин [и др.] // Каучук и резина. – 2005. – № 5. – С. 16–19.

111. Полимерные нанокompозиты для кабельной промышленности / А. П. Возняковский [и др.] // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XVI Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 24–28 мая 2010 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2010. – С. 142–144.

112. Design and Preparation of Cross-Linked Polystyrene Nanoparticles for Elastomer Reinforcement / Ming Lu [et al.] // Journal of Nanomaterials. – 2010 // Режим доступа: <http://www.hindawi.com/journals>. – Дата доступа: 15.08.2011.

113. Возняковский, А. П. Микрокапсулирование наноуглеродов – этап создания композиционных материалов / А. П. Возняковский, А. С. Гаврилов // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XIV междунар. науч.-практ. конф., Москва, 19–23 мая 2008 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2008. – С. 84–87.

114. Перспектива использования технического алмазного углерода взрывного синтеза для усиления изопреновых каучуков / А. П. Возняковский [и др.] // Каучук и резина. – 1996. – № 6. – С. 27.

115. Исследование взаимодействия каучуков с техническим алмазным углеродом взрывного синтеза / А. П. Возняковский [и др.] // Каучук и резина. – 1998. – № 1. – С. 6–10.

116. Получение резин, стойких к взрывной декомпрессии, с использованием углерода детонационного синтеза / Л. А. Акопян [и др.] // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 722–724.

117. Модифицирующее влияние детонационной алмазосодержащей шихты на свойства резин на основе полиизопренового и бутадиен-стирольного каучуков / В. Ю. Долматов [и др.] //

Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. ст. / Ин-т сверхтвердых материалов НАН Украины; под ред. Н. В. Новикова [и др.]. – Киев, 2005. – С. 160–165.

118. Наноккомпозиты на основе полиблочных полисилоксановых сополимеров и наноалмазов. Особенности топологии распределения и свойства / А. П. Возняковский [и др.] // Сверхтвердые материалы. – 2003. – № 4. – С. 27–37.

119. Долматов, В. Ю. Композиционные материалы на основе эластомерных и полимерных матриц, наполненных наноалмазами детонационного синтеза / В. Ю. Долматов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 7–8. – С. 19–37.

120. Возняковский, А. П. Полимерные композиционные материалы на основе наноуглеродов / А. П. Возняковский // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 22–26 мая 2006 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2006. – С. 60–64.

121. Бадамшина, Э. Р. Модификация свойств полимеров путем допирования фуллереном C_{60} / Э. Р. Бадамшина, М. П. Гафурова // Высокомолекулярные соединения. – 2000. – Т. 50, № 8. – С. 1572–1584.

122. Гончаров, В. М. Оценка эффективности применения нанодисперсных наполнителей в эластомерных композициях / В. М. Гончаров, Д. В. Ершов // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 22–26 мая 2006 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2006. – С. 65–67.

123. Гончаров, В. М. О возможности применения нанодисперсных наполнителей различной природы в эластомерных композициях / В. М. Гончаров, Д. В. Ершов // Каучук и резина. – 2007. – № 1. – С. 16–19.

124. Науменко, Л. С. Ультрадисперсные частицы как модифицирующая добавка для эластомерных композиций / Л. С. Науменко [и др.] // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XVII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 23–27 мая 2011 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2011. – С. 116–119.

125. Масс-спектрометрическое исследование термостойкости полиметилметакрилата в присутствии фуллерена C_{60} / Л. А. Шибачев [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1997. – Т. 23, № 18. – С. 81–86.

126. Термическая и термоокислительная деструкция полиметилметакрилата в присутствии фуллерена / Л. А. Шибяев [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2002. – Т. 44, № 5. – С. 815–823.

127. Температурный предел для фуллерена C₆₀ как антиоксиданта при термоокислении полимеров / Б. Б. Троицкий [и др.] // Пластические массы. – 2005. – № 7. – С. 26–28.

128. Модификация свойств полимерных материалов малыми концентрациями фуллероидов / И. С. Епифановский [и др.] // Перспективные материалы. – 2006. – № 2. – С. 15–18.

129. Properties of fullerene-containing natural rubber / В. Jurkowska [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – Vol. 100, No. 1. – P. 390–398.

130. Игуменова, Т. И. Анализ структурных переходов ЭПДК при введении модификаторов фуллеренового ряда / Т. И. Игуменова, А. В. Чичварин // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XVIII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 21–25 мая 2012 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2012. – С. 90–91.

131. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / П. А. Витязь [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2011. – 282 с.

132. Цыпкина, И. М. Влияние детонационного наноуглерода на свойства смесей на основе каучуков СКИ-5 и СКИ-3 / И. М. Цыпкина, А. П. Возняковский // Каучук и резина. – 2003. – № 1. – С. 10–12.

133. Лямкин, А. И. Получение, свойства и применение детонационного наноуглерода в эластомерных композициях / А. И. Лямкин // Каучук и резина. – 2005. – № 5. – С. 16–19.

134. Корчагина, С. Б. Наноструктурные материалы из нанодиамаза / С. Б. Корчагина, С. К. Гордеев // Наноструктурные материалы: получение и свойства: сб. статей / НАН Беларуси. – Минск, 2000. – С. 183.

135. Стокозенко, В. Н. Нанотехнологии сегодня и завтра / В. Н. Стокозенко // Промышленная окраска. – 2006. – № 3. – С. 22–24.

136. Нанотехнологии: ищем решение проблем // Farbe and Lack. – 2003. – Vol. 109, No. 8. – P. 47–50.

137. Использование нанотехнологий в лакокрасочных материалах / Г. И. Агафонов, А. С. Дринберг, Э. Ф. Ицко // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2007. – № 4. – С. 10–14.

138. Казаченко, В. П. Технологические методы формирования наноразмерных полимерных покрытий в вакууме / В. П. Казаченко // Нанотехника. – 2004. – № 1. – С. 48–54.

139. Стойе, Д. Краски, покрытия и растворители / Д. Стойе. – СПб.: Профессия, 2007. – 245 с.

140. Ермилов, П. М. Диспергирование пигментов / П. М. Ермилов. – М.: Химия, 1971. – 134 с.

141. Ермилов, П. И. Пигменты и пигментированные ЛКМ / П. И. Ермилов. – Л.: Химия, 1987. – 233 с.

142. Core-shell fluoropolymer dispersions: пат. США 6841594 / С. W. Jones, W. T. Krakowiak; заявитель E. I. Du Pont De Nemours and Company. – Заявл. 13.03.02; опубл. 11.01.05 // Патенты. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/US6841594>. – Дата доступа: 15.08.2011.

143. Teipel, U. Energetic Materials: particle processing and characterization / U. Teipel. – Weinheim: Wiley-VCH, 2005. – 621 p.

144. Дринберг, А. С. Антикоррозионные грунтовки / А. С. Дринберг. – СПб.: ООО «НИПРОИНС ЛКМ и ПсОП», 2006. – 342 с.

145. Айлер, Р. Химия кремнезема. В 2 ч. Ч. 2. / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. – 341 с.

146. Модификация поверхности частиц нанодисперсных наполнителей для акриловых лаков радиационного отверждения / F. Bauer [et al.] // Nucl. Instrum and Meth Phys. Res. – 2003. – P. 267–270.

147. Ebenhoch, J. Nanoskalige silicone – trojanische pferde im Nanometermastab / J. Ebenhoch // Welt Farben. – 2005. – N. 5. – S. 14–19.

148. Use of nanoparticulate organic pigments in paints and coatings: пат. 6875800 США, МПК⁷ С 08K9110, НПК 523/210 / N. Vanier, H. Mulko Calum, E. Wehrle Hatthen (США). – № 10/165056; заявл. 07.06.02; опубл. 05.04.05 // Патенты. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/US6875800>. – Дата доступа: 20.08.2011.

149. Coutelle, H. Nanoskalige Additive mit hydrophobierender Eigenschaft / H. Coutelle // Welt Farben. – 2005. – N. 4. – S. 22–23.

150. Sawitowski, T. Nano-additive der intelligente Weg zur Optimierung von Lack- und Kunststoffeigenschaften / T. Sawitowski // Welt Farben. – 2004. – N. 10. – S. 14–17.

151. Wascher, U. Beitrag uber wassrige Nanokomposite als neue Bindemittel fur Anstriche ausgezeichnet / U. Wascher // *Galvanotechnik*. – 2005. – В. 96, N. 2. – S. 429–430.

152. Jingwu, L. A study on rheological behavior of MWCNTs/epoxy composites / L. Jingwu, D. Shaoming, H. Xiebao // *J. Chem. Ind. And Eng.* – 2005. – Vol. 56, No. 7. – P. 1355–1359.

153. Hydrophobic coatings comprising reaktivenanoparticles: заявка 1479738 ЕРО, МПК С 09 Д7/12 DSM Jozefina Wilhelmus. – № 030765093; заявл. 20.05.03; опубл. 24.11.04 // Патенты. – Режим доступа: <http://www.patents.ipexl.com/EP/1479738ZZDASHZZA1.html>. – Дата доступа: 18.08.2011.

154. Dause, J. Effect of filler size and Surface Condition of nano-sized silica particies in polysiloxane coatings / J. Dause // *Thin Solid Films*. – 2004. – Vol. 466, No. 1–2. – P. 114–122.

155. Coating and coating composition: пат. 6939922 США, МПК⁷ C08 F120/02, НПК 525/329 / R. S. Beckley, M. R. Winkle. – № 10/097256; заявл. 15.03.02; опубл. 06.09.05 // Патенты. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/US6939922>. – Дата доступа: 05.08.2011.

156. Xing Xi. Нанотехнологии в лакокрасочной промышленности / Xing Xi, Li Shufen Goofenzi // *Polym. Mater. Sci.* – 2003. – Vol. 19, No. 6. – P. 10–12.

157. Tsutomu, M. Kagaku to hogyo / M. Tsutomu // *Sci. and Ind.* – 2005. – Vol. 79, No. 5. – P. 230–234.

158. Головин, Ю. И. Введение в нанотехнологию / Ю. И. Головин. – М.: Машиностроение, 2003. – 267 с.

159. Калининская, Т. В. Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности / Т. В. Калининская, А. С. Дринберг, Э. Ф. Ицко. – М.: ЛКМ-пресс, 2011. – 184 с.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Расширение сферы применения резиновых изделий приводит к повышению требований к их качеству, что обуславливает интерес к разработкам, посвященным различным методам улучшения свойств резин. К основным способам изменения свойств можно отнести: химическое модифицирование, которое может осуществляться как на стадии синтеза до выделения каучука из латекса, так и непосредственно в процессах переработки каучуков, и совершенствование рецептур. Наиболее доступным является последнее направление, поскольку корректировка рецептуры позволяет без изменения конструкции и технологических методов производства изделий достичь улучшения комплекса их технических характеристик.

Перспективным направлением получения эластомерных композиций с улучшенными свойствами является создание композиционных материалов, содержащих углеродные наноматериалы. Применение таких высокодисперсных добавок даже в небольших дозировках позволяет повышать технические характеристики или придавать специальные свойства резинам. Это обусловлено характерными особенностями подобных веществ, к которым относятся: высокая реакционная способность, определяемая малым размером частиц, и наличие на поверхности большого числа функциональных групп.

В Республике Беларусь производят несколько модификаций ультрадисперсного алмаза, отличающихся кристаллическим строением (кубический алмаз, аморфный углерод), степенью чистоты, величиной и знаком заряда [1]. Существует также опытное производство углеродных нанотрубок и фуллеренов в Институте тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси [2]. Промышленное освоение конструкционных и функциональных материалов с отечественными высокодисперсными углеродными добавками будет

способствовать внедрению новых импортозамещающих материалов и расширит области применения резиновых изделий за счет производства продукции, характеризующейся улучшенным комплексом эксплуатационных свойств и повышенной долговечностью.

2.1. Характеристика углеродных наноматериалов отечественного производства

С точки зрения полимерного материаловедения непосредственный интерес представляют только наноматериалы, доступные в количествах, необходимых для реального промышленного производства [3]. К таким продуктам относится алмазосодержащая шихта (продукт ША-А ТУ РБ 100056180.003-2003 производства НПО «СИНТА»), а также углеродный наноматериал различного состава (разработка начата в ИТМО НАН Беларуси, выпускается ИЧП «Перспективные исследования и технологии» под маркой «АРТ-НАНО» ТУ ВУ 690654933.001-2011).

Продукт ША-А является полупродуктом при синтезе наноалмазов, его получают детонационным способом из промышленного тротила (70 мас. %) и цементированного гексогена (30 мас. %). Алмазосодержащая шихта представляет собой порошок черного цвета с насыпной плотностью 0,04–0,15 кг/м³ (пикнометрическая плотность 2,6–2,7 кг/м³) и площадью удельной поверхности 350–450 м²/г.

В состав алмазосодержащей шихты кроме собственно наноалмазов входят графитоподобные структуры, аморфный углерод, примеси металлов и их соединений. Причинами возникновения аморфного углерода в продукте ША-А, по мнению автора [4], может быть неидеальность детонации в некоторых частях объема заряда (в зоне инициирования, граничных областях), где значения давления и температуры низки и углерод конденсируется в соответствии со схемой пар – аморфный углерод, а также вследствие образования метана, который разлагается до аморфного углерода.

Температура начала окисления алмазосодержащей шихты на воздухе составляет 150°C, интенсивное окисление наблюдается при температуре выше 400°C. Продукт ША-А взаимодействует с жидкофазными окислителями при повышенных температурах

(150–300)°С, при этом неалмазный углерод частично или полностью газифицируется, а алмазный – сохраняется.

Согласно технологическим условиям продукт ША-А контролируется по следующим параметрам:

- массовая доля общего углерода в пересчете на сухое вещество – не менее 87%;
- массовая доля алмазного углерода – 32–55%;
- зольность – не более 3%;
- массовая доля влаги – не более 2%;
- рН водной суспензии – 7,5–9,0.

Результаты, полученные при исследовании элементного состава добавки [5], приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Элементный состав алмазосодержащей шихты

Элемент	Содержание элемента, мас. %
Углерод	89,99
Кислород	7,92
Кремний	0,02
Хлор	0,13
Кальций	0,11
Железо	0,09
Медь	1,74

На рис. 2.1 представлено изображение поверхности алмазосодержащей шихты, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

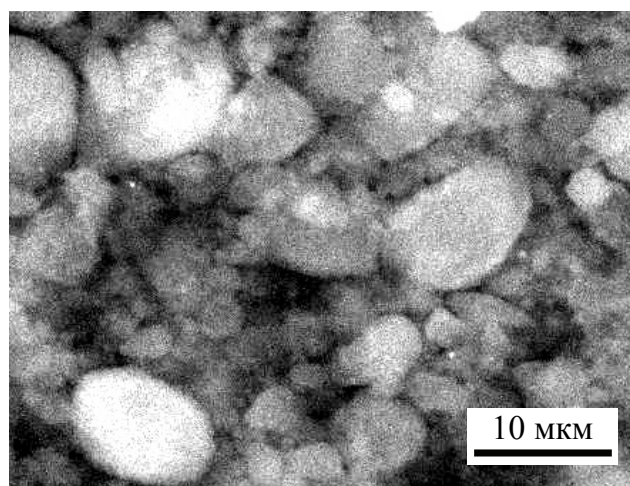
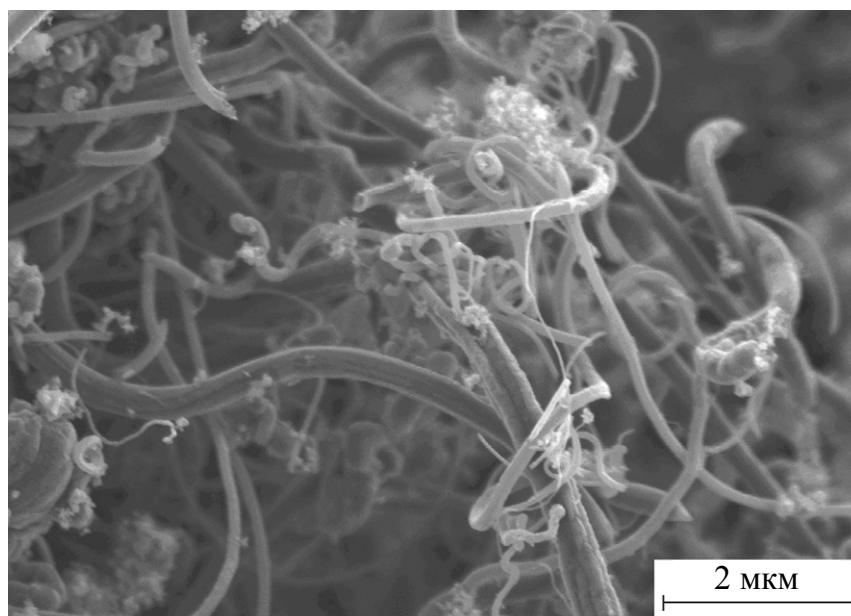
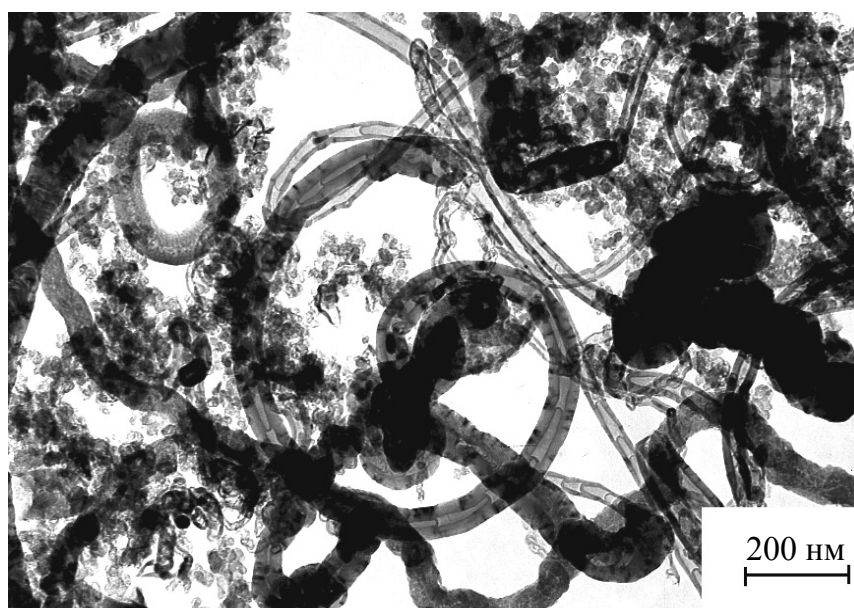


Рис. 2.1. СЭМ-изображение алмазосодержащей шихты



a



б

Рис. 2.2. Изображения депозита УНМ, полученные с помощью атомно-силового (*a*) и просвечивающего электронного (*б*) микроскопов

Углеродный наноматериал получают в плазме высоковольтного разряда из смеси газообразных реагентов (H_2 , CO и N_2) [6]. Особенности получения УНМ с помощью плазмы электрического разряда таковы, что он представляет собой смесь различных структурированных форм углерода и поэтому является полидисперсным. Обра-

ботанный минеральными кислотами углеродный наноматериал (депозит) представляет собой сложную смесь довольно крупных образований (электронные фотографии представлены на рис. 2.2), среди которых клубки углеродных нановолокон и нанотрубок, графитоподобные образования, частицы аморфного углерода и т. п.

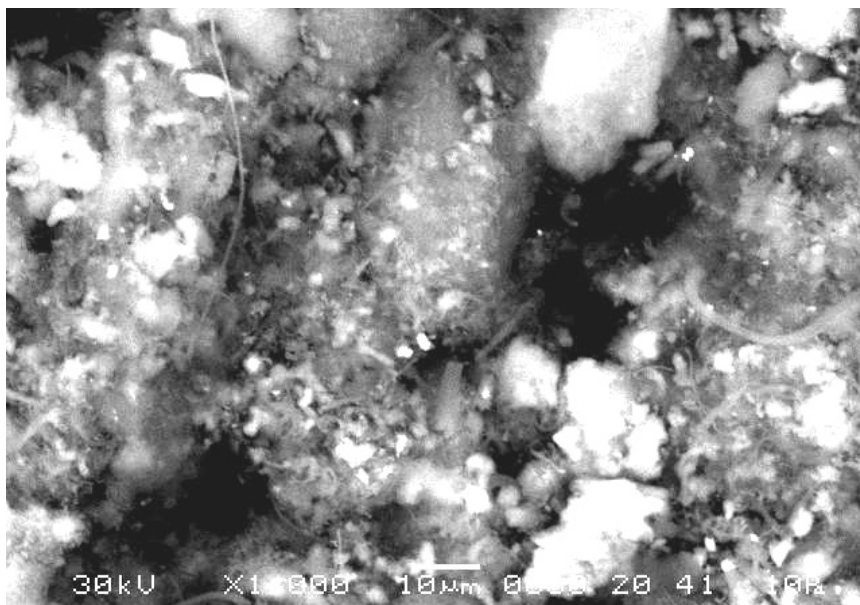
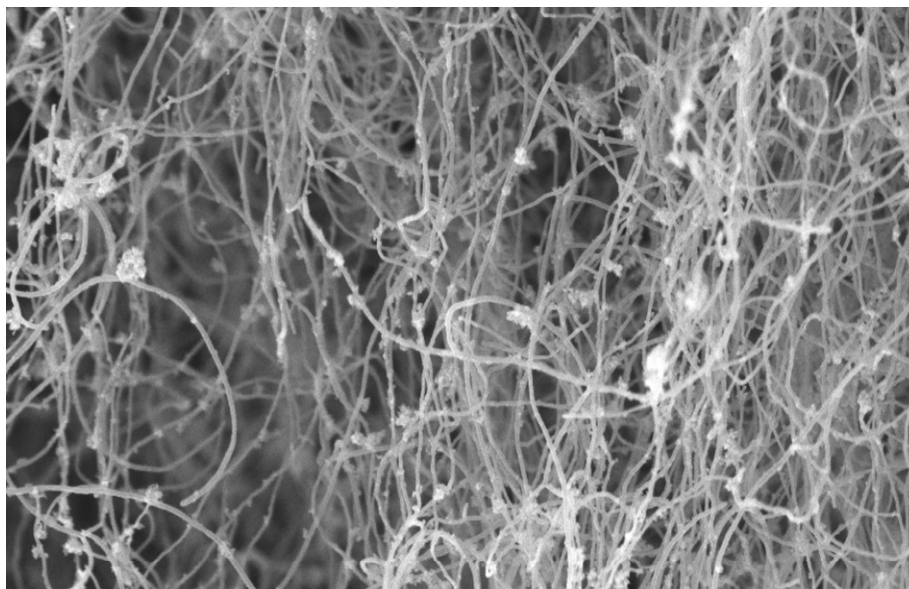
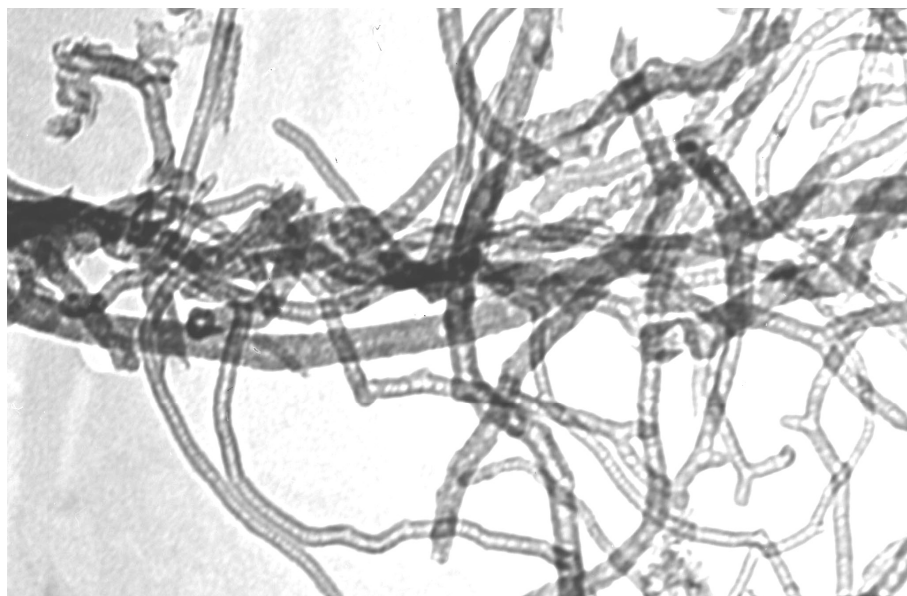
*a**б*

Рис. 2.3. Изображения фракции «пленка» УНМ, полученные с помощью сканирующего (*a*) и просвечивающего (*б*) электронных микроскопов

Депозит углеродного наноматериала с помощью ультразвука можно разделить на фракции: «пленка» – частицы графита и аморфного углерода, относительно крупные сплетения трубок и волокон, «суспензия» – отдельные углеродные нанотрубки и «осадок» – сплетения углеродных нанотрубок и волокон с примесями катализатора (рис. 2.3–2.5).



a



б

Рис. 2.4. Изображения фракции «суспензия» УНМ, полученные с помощью атомно-силового (*a*) и просвечивающего электронного (*б*) микроскопов

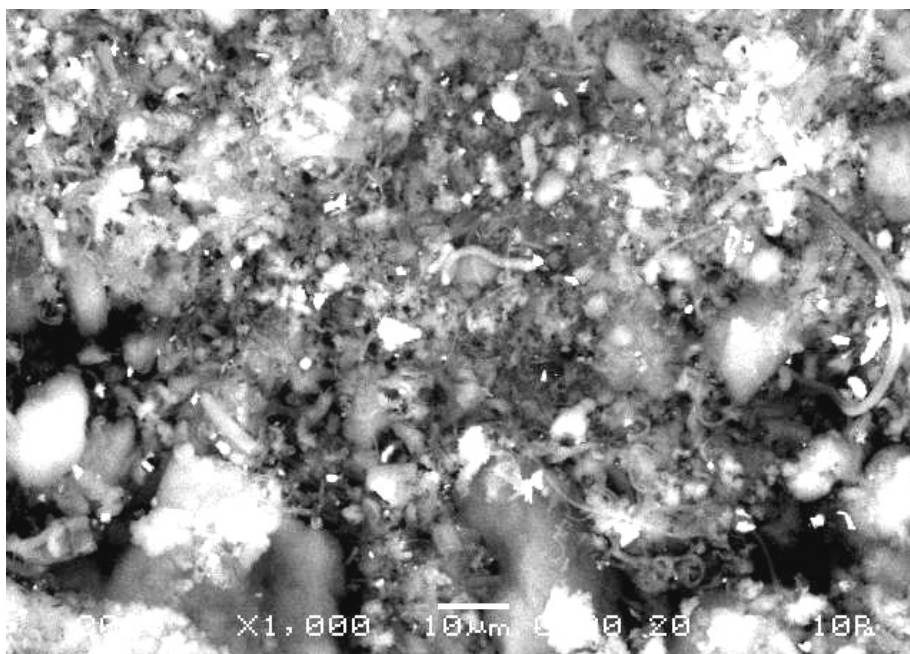
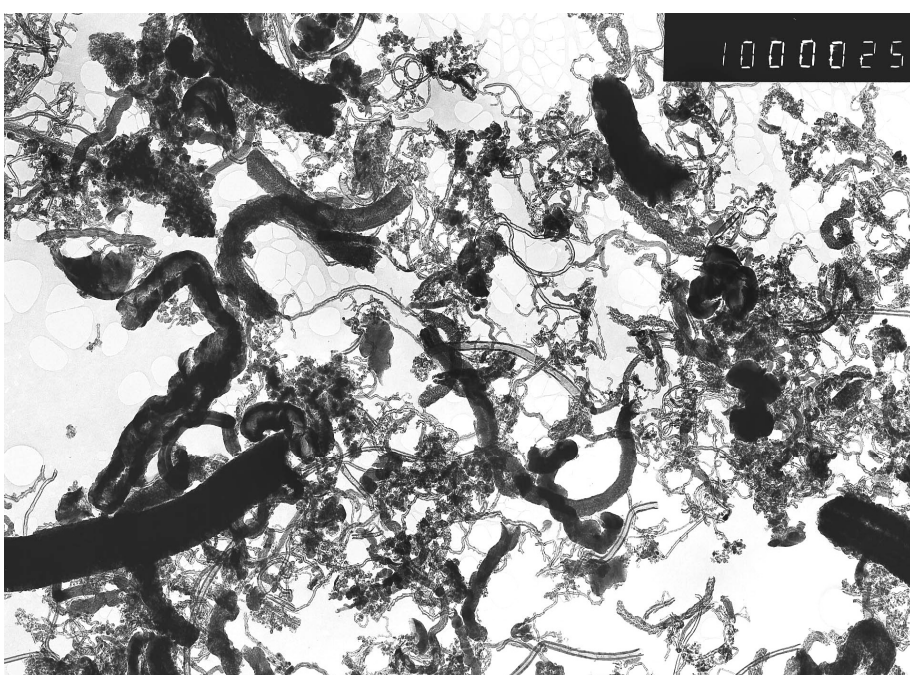
*a**б*

Рис. 2.5. Изображения фракции «осадок» УНМ, полученные с помощью сканирующего (*a*) и просвечивающего (*б*) электронных микроскопов

Углеродные нанотрубки, получаемые описанным способом, являются в большинстве своем многостенными и имеют большое количество структурных дефектов. Часть материала представляет

собой нановолокна (рис. 2.6) со структурой, называемой «рыбий хребет» [7]. В рамках модели образования УНМ по карбидному циклу [8] такие структуры получаются при «сползании» графеновых плоскостей с наночастиц металла или локальных выпуклостей металлической поверхности.

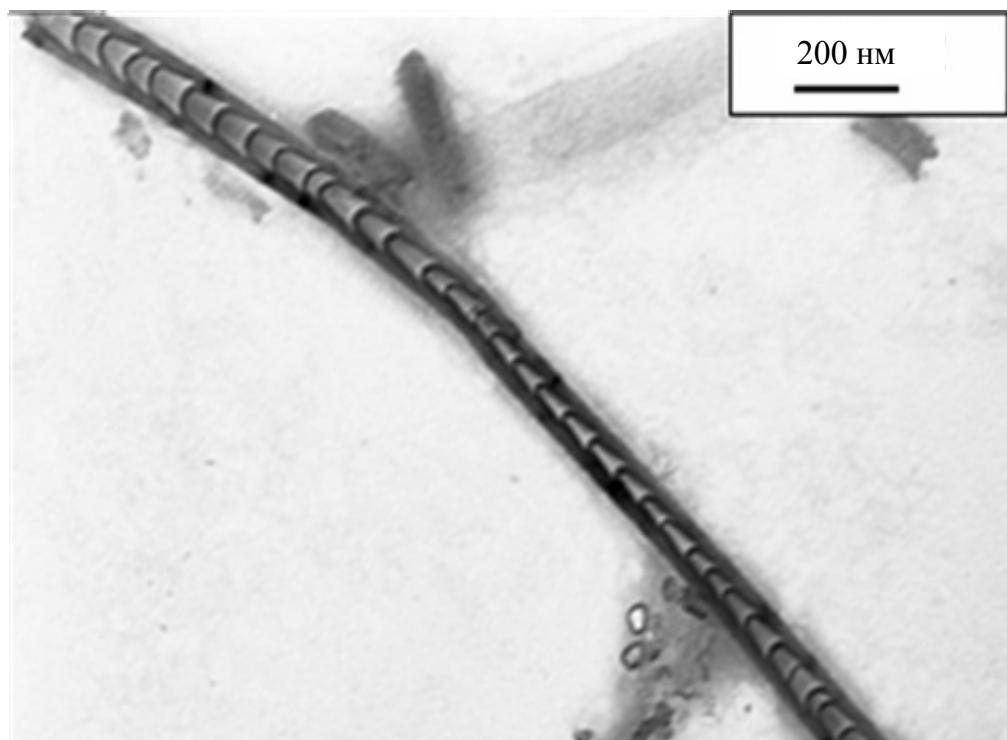


Рис. 2.6. Изображение нановолокна УНМ, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа

Значения удельной внешней поверхности и элементный состав депозита и фракций углеродного наноматериала представлены в табл. 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2

Удельная внешняя поверхность углеродного наноматериала

Наименование УНМ	Удельная внешняя поверхность по адсорбции азота, м ² /г	Удельная внешняя поверхность по многоточечной адсорбции азота, м ² /г
Депозит	110–115	220
Фракция «пленка»	120–125	228
Фракция «суспензия»	138–145	246
Фракция «осадок»	102–110	213

Таблица 2.3

Элементный состав поверхности углеродного наноматериала

Элемент	Наименование УНМ / Содержание элемента, мас. %			
	Депозит	Фракция «пленка»	Фракция «суспензия»	Фракция «осадок»
Углерод	74,54	75,30	73,85	74,47
Кислород	22,57	21,89	23,63	22,19
Алюминий	0,04	0,02	0,08	0,03
Кремний	0,06	0,08	0,09	0,02
Хлор	0,13	0,15	0,14	0,10
Хром	0,94	0,76	0,54	1,53
Железо	0,99	1,13	0,76	1,09
Медь	0,43	0,48	0,57	0,23
Титан	0,06	–	0,10	0,01
Марганец	0,03	0,02	0,01	0,07
Никель	0,21	0,15	0,23	0,24

Проведенная ИК-спектроскопия на спектрометре с Фурье-преобразованием NEXUSE.S.P исследуемых добавок [5] выявила полосы поглощения, отвечающих валентным колебаниям гидроксильных (область $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) и карбонильных групп (область $1720\text{--}1750\text{ см}^{-1}$), наличие которых обусловлено методами получения, очистки и хранения высокодисперсных углеродных добавок. Подобная картина характерна для всех углеродных мелкодисперсных материалов [9]. По утверждению авторов [9], поверхность синтетических углеродных порошков покрыта кислородсодержащими функциональными группами, концентрация которых тем больше, чем больше площадь активной поверхности, хорошо адсорбируются и различные поверхностно-активные вещества, которые также дают вклад в спектры ИК-поглощения высокодисперсных углеродных порошков.

2.2. Особенности изготовления эластомерных композиций с углеродными нанодобавками

Смешение каучуков с компонентами резиновых смесей, имеющими разнообразную форму, агрегатное состояние, различающимися растворимостью и скоростью распределения в каучуке, представляет сложную техническую задачу. Технологически

введение углеродных наноматериалов, имеющих высокую дисперсность, связано с проблемой обеспечения равномерного распределения малого количества добавки в объеме эластомерной композиции, поскольку высокая однородность физико-химических характеристик смеси достигается только при равномерном распределении ингредиентов в объеме резиновой смеси. В связи с этим в ненаполненные резиновые смеси добавки вводились как на начальном этапе смешения в виде порошка совместно с другими ингредиентами и сплава со стеарином, так и на заключительном этапе смешения в порошкообразном виде совместно с вулканизирующей группой. Результаты испытаний ненаполненных эластомерных композиций на основе СКМС-30 АРКМ-15 с алмазосодержащей шихтой [5] представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

**Свойства ненаполненных эластомерных композиций
на основе СКМС-30 АРКМ-15, содержащих алмазосодержащую шихту**

Наименование показателя	Порошок с компонентами первой стадии загрузки		Порошок с вулканизирующей группой		Сплав со стеарином	
	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3
Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3
Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	23,0	21,8	23,3	22,0	22,9	22,1
Время достижения оптимума вулканизации, мин	28,7	25,9	29,1	26,1	28,4	25,7
Условная прочность при растяжении, МПа	1,2	1,4	1,3	1,3	1,2	1,3
Относительное удлинение при разрыве, %	590	490	560	500	570	510

Анализ характеристик эластомерных композиций, представленных в табл. 2.4, содержащих алмазосодержащую шихту, показал, что свойства ненаполненных резиновых смесей и резин на их основе практически не изменяются. Для эластомерных композиций на основе СКИ-3 и бутадиен-нитрильных каучуков при введении алмазосодержащей шихты, депозита и фракций УНМ были выявлены аналогичные зависимости [5].

Исследования по определению влияния способа введения исследуемых нанодобавок на свойства наполненных эластомерных

композиций показали, что совместное введение с техническим углеродом увеличит запыленность производства компонентами. Кроме того, при этом, вероятно, происходит адсорбционное взаимодействие активных высокодисперсных углеродных добавок с техническим углеродом, что уменьшает взаимодействие добавок с эластомером и другими ингредиентами резиновой смеси. В бутадиен-нитрильных каучуках используется полярный пластификатор дибутилфталат, поэтому в наполненные композиции на основе БНКС-18 добавки вводили как ранее описанными методами, так и в виде суспензии с пластификатором (табл. 2.5). По имеющимся в литературе данным [10], введение добавок более эффективно до ввода наполнителей и вулканизирующей группы, поскольку в резиновой смеси еще не сформировалась надмолекулярная структура «каучук – наполнитель».

Таблица 2.5

Свойства наполненных эластомерных композиций на основе БНКС-18, содержащих алмазосодержащую шихту

Наименование показателя	Порошок с компонентами первой стадии загрузки		Порошок с вулканизирующей группой		Суспензия с дибутилфталатом		Сплав со стеарином	
	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	72,8	74,7	72,7	74,3	72,5	74,4	72,9	75,0
Время достижения оптимума вулканизации, мин	10,8	11,4	11,0	11,7	10,7	11,3	10,6	11,5
Условная прочность при растяжении, МПа	12,1	12,7	12,2	12,5	12,0	12,7	12,1	12,6
Относительное удлинение при разрыве, %	210	200	210	210	210	200	210	210
Твердость по Шору А, усл. ед. Шор А	71,4	72,6	72,1	72,4	71,1	71,8	71,2	72,0

Сравнительный анализ характеристик наполненных эластомерных композиций с алмазосодержащей шихтой показал, что свойства композиций изменяются незначительно, аналогичная

зависимость была выявлена для всех исследуемых добавок. В наполненные эластомерные композиции предложено вводить добавки в виде порошка до ввода наполнителей в композицию.

Таким образом, как в случае наполненных, так и в случае ненаполненных композиций на основе каучуков общего и специального назначения установлено, что введение высокодисперсных углеродных добавок возможно осуществлять в порошкообразном виде на начальном этапе смешения до введения наполнителей и вулканизирующей группы [5, 11, 12].

2.3. Свойства модельных ненаполненных эластомерных композиций, содержащих углеродные нанодобавки

Эластомерные композиции, содержащие большое количество ингредиентов, в том числе и технический углерод, являются весьма сложными системами. Это затрудняет изучение механизма взаимодействия частиц вводимых высокодисперсных добавок с макромолекулами каучука, поэтому предварительная оценка влияния наноматериалов на свойства резиновых смесей и резин проводилась с использованием ненаполненных композиций на основе каучуков общего и специального назначения.

Характеристика поведения каучуков и резиновых смесей при их переработке является первостепенной проблемой в производстве, связанном с этими материалами [13].

2.3.1. Технологические свойства и кинетика вулканизации ненаполненных эластомерных композиций с углеродными наноматериалами

Специфику переработки каучуков и резиновых смесей определяют их вязкоупругие свойства. Существует большое количество различных методов исследования молекулярной массы и разветвленности макромолекул каучуков. Одним из важнейших методов в этом отношении является испытание по Муни [14–16].

В табл. 2.6 представлены результаты определения вязкости по Муни ненаполненных резиновых смесей с алмазосодержащей шихтой (продукт ША-А) и депозитом углеродного наноматериала

[5, 17, 18]. Из данных таблицы видно, что введение алмазосодержащей шихты во всех дозировках в эластомерные композиции на основе каучуков общего назначения приводит к увеличению их вязкости на 12–25% [18]. При этом дальнейшее увеличение содержания продукта ША-А способствует снижению вязкости эластомерных композиций. Влияние алмазосодержащей шихты на вязкость, вероятно, связано с большой поверхностной энергией, которая обусловлена ультрадисперсностью частиц, способствующей адсорбционному взаимодействию добавки с эластомером, структурой [19] и формой частиц.

Таблица 2.6

Вязкость по Муни ненаполненных резиновых смесей с алмазосодержащей шихтой и депозитом углеродного наноматериала

Наименование высокодисперсной добавки	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Резиновая смесь на основе / Вязкость по Муни, усл. ед. Муни			
		СКИ-3	СКМС-30 АРКМ-15	БНКС-18	БНКС-40
Без добавок	–	19,5	21,5	52,5	29,4
Алмазосодержащая шихта	0,05	24,2	24,3	53,2	29,6
	0,10	22,5	23,0	53,4	29,8
	0,15	21,6	22,1	53,9	30,1
	0,20	21,0	21,6	53,4	30,0
	0,30	20,7	21,8	53,9	30,1
Депозит УНМ	0,05	19,8	21,6	51,7	29,6
	0,10	19,5	21,5	51,2	29,1
	0,15	20,4	22,1	50,6	29,2
	0,20	20,7	21,9	51,3	29,5
	0,30	21,0	21,9	52,0	29,6

В случае резиновых смесей на основе каучуков специального назначения значительного изменения показателя вязкости резиновых смесей при введении продукта ША-А не выявлено. Значения вязкости по Муни эластомерных композиций на основе БНКС-18 и БНКС-40 находятся в пределах 52,5–53,9 и 29,4–30,1 усл. ед. Муни соответственно.

Депозит углеродного наноматериала представляет собой сложную смесь довольно крупных образований (рис. 2.2, с. 68), среди

которых клубки углеродных нановолокон и нанотрубок, графитоподобные образования, куски аморфного углерода и т. п. Результаты исследований показали, что введение депозита углеродного наноматериала в эластомерные композиции не оказывает значительного влияния на показатель вязкости по Муни всех исследуемых эластомерных композиций [15, 20–23].

Слабое взаимодействие между добавкой и эластомерной матрицей связано, по-видимому, с неоднородным полидисперсным составом данной добавки и наличием различных примесей [5, 21]. Разделение структурированных форм углерода на отдельные компоненты позволяет получать углеродный наноматериал с более однородным дисперсионным составом.

В табл. 2.7 представлены результаты по определению вязкости по Муни резиновых смесей с фракциями углеродного наноматериала [5, 24–26].

Таблица 2.7

Вязкость по Муни ненаполненных резиновых смесей с фракциями углеродного наноматериала

Наименование фракции УНМ	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Резиновая смесь на основе / Вязкость по Муни, усл. ед. Муни			
		СКИ-3	СКМС-30 АРКМ-15	БНКС-18	БНКС-40
Без добавок	–	19,5	21,5	52,5	29,4
«Пленка»	0,05	20,4	22,6	51,2	28,7
	0,10	21,0	23,1	49,5	27,9
	0,15	21,9	22,4	49,9	28,0
	0,20	22,2	21,8	50,5	28,0
	0,30	21,7	21,9	51,2	28,2
«Суспензия»	0,05	20,7	20,5	51,8	28,4
	0,10	21,9	18,9	51,1	28,2
	0,15	22,5	19,6	50,6	27,9
	0,20	21,9	20,5	50,1	27,5
	0,30	22,2	20,7	50,2	27,7
«Осадок»	0,05	21,9	20,8	51,8	29,7
	0,10	21,6	20,3	51,6	29,3
	0,15	21,3	20,6	51,7	29,5
	0,20	20,7	20,4	51,5	29,2
	0,30	21,0	20,5	51,8	29,6

Результаты исследований показали, что введение фракции «пленка» приводит к повышению вязкости по Муни резиновых смесей на основе каучуков общего назначения и к незначительному снижению данного показателя для эластомерных композиций на основе полярных каучуков. При этом наиболее значительные изменения показателя вязкости по Муни наблюдаются в интервале дозировок 0,1–0,2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Выявлено, что введение фракции «суспензия» в резиновые смеси на основе СКИ-3 приводит к повышению их вязкости по Муни до 15%, причем наибольшее значение показателя наблюдается при дозировке 0,15 мас. ч. Эластомерные композиции на основе бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных каучуков, содержащие данную фракцию УНМ, характеризуются меньшим значением вязкости по Муни по сравнению с образцами без добавки.

При введении фракции «осадок» в эластомерные композиции на основе каучуков общего и специального назначения вязкость ненаполненных резиновых смесей практически не изменяется.

Следует отметить, что с изменением структуры добавки изменяется и характер зависимости вязкости от дозировки фракции УНМ. Так, максимальное значение данного показателя резиновой смеси на основе СКИ-3, содержащей фракцию «суспензия», наблюдается при дозировке 0,15 мас. ч., а для фракции «осадок» – при 0,05 мас. ч. В случае фракции «пленка» наблюдается увеличение вязкости эластомерных композиций на всем интервале изменения количества нанодобавки. Введение данной фракции в резиновые смеси на основе бутадиен-стирольного каучука также приводит к некоторому повышению показателя вязкости. Рост вязкости в данных случаях обусловлен образованием физических связей за счет адсорбционного взаимодействия макромолекул каучука с функциональными группами на развитой поверхности нанодобавок [27]. При этом наиболее ярко адсорбция проявляется у более однородных по составу фракций «пленка» и «суспензия». В резиновых смесях на основе бутадиен-стирольного каучука наблюдается снижение структурирующей способности добавок, возможно, это связано с содержанием масла в каучуке, которое несколько дезактивирует поверхность УНМ. Таким образом, введение фракций, состоящих из углеродных нанотрубок, а также скоплений волокон и нанотрубок в резиновые смеси на основе маслосодержащего каучука приводит к некоторому снижению вязкости по Муни. Видимо, нанотрубки в некоторой степени облегчают

ориентацию и способствуют увеличению гибкости макромолекул каучука [28].

Для смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука различных марок прослеживается схожее влияние УНМ на пластоэластические характеристики. Установлено, что введение всех фракций УНМ приводит к некоторому снижению вязкости по Муни эластомерных композиций. Следует отметить, что введение фракции «пленка» в дозировках от 0,05 до 0,10 мас. ч, приводит к снижению вязкости, однако при дальнейшем увеличении количества УНМ данной фракции наблюдается повышение вязкости резиновых смесей. Из приведенных данных видно, что более однородная по составу (структуре) фракция «суспензия» практически линейно снижает вязкость резиновых смесей с увеличением дозировки. Фракция «осадок» не оказывает значительного влияния на вязкость резиновых смесей на основе данных каучуков.

Изменение вязкости резиновых смесей свидетельствует о возможном взаимодействии частиц добавок с макромолекулами эластомерной основы. Снижение сопротивления течению эластомерной композиции, по видимому, связано с уменьшением напряжений сдвига, необходимых для смещения центров тяжести соседних макромолекул, вследствие облегчения ориентации сегментов макромолекул в направлении течения и их движения относительно друг друга под действием нанодобавок. В результате улучшаются технологические свойства резиновых смесей и снижаются энергозатраты на переработку. Меньшее взаимодействие фракции «осадка» с полимерной основой, возможно, обусловлено его неоднородным составом и структурой [5, 24].

Таким образом, установлено, что введение высокодисперсных добавок приводит к увеличению на 8–25% вязкости по Муни резиновых смесей на основе каучуков общего назначения. Это, возможно, связано с взаимодействием между макромолекулами каучука и частицами добавок, благодаря наличию у последних большой удельной поверхности и активных центров [24, 27, 28], приводящим к образованию физической сетки, препятствующей смещению центров тяжести соседних макромолекул. Особенности влияния фракций УНМ на вязкость по Муни резиновых смесей на основе СКМС-30 АРКМ-15 могут быть связаны с маслонаполненностью данного каучука, когда масло выступает в качестве пластификатора, снижающего межмолекулярные взаимодействия.

Выявлено, что вязкость по Муни резиновых смесей на основе каучуков БНКС-18 и БНКС-40 при введении алмазосодержащей шихты и депозита УНМ практически не изменяется, введение же фракций углеродного наноматериала приводит к снижению на 4–6% вязкости эластомерных композиций на основе БНКС различных марок. Это, вероятно, связано с облегчением ориентации и движения относительно друг друга полярных макромолекул каучука, которое обеспечивается нанотрубками в малых количествах, недостаточных для формирования физической пространственной сетки, и другими схожими структурами [5, 24, 27–29].

Специфику переработки каучуков и резиновых смесей определяют их вязкоупругие свойства, проявляющиеся в развитии высокоэластических деформаций, нарастающих до максимума и реализующих структурную релаксацию напряжений [13]. Испытания по определению вязкости по Муни в подобных случаях оказываются недостаточными для определения всех особенностей переработки эластомерных композиций, поэтому применяют релаксационные показатели.

Вискозиметр MV2000 позволяет в течение минуты после остановки ротора фиксировать показания остаточного крутящего момента через небольшие промежутки времени. На основании полученных данных рассчитывается коэффициент релаксации (K_p), который является критерием оценки перерабатываемости каучуков и резиновых смесей. Тангенс угла наклона касательной к графику релаксации через 1 с после остановки ротора ($\operatorname{tg}\alpha'$) или наклон кривой релаксации в логарифмических координатах (α) являются мерой скорости релаксации. На наклон кривой релаксации могут оказывать влияние процесс полимеризации, молекулярно-массовое распределение, разветвление, средняя молекулярная масса, микроструктура, содержание наполнителей, размер их частиц и др. [30].

Испытание на релаксацию напряжения проводится на тех же образцах сразу после завершения измерений вязкости. Так, после испытания образца резиновой смеси $M_L 1 + 4$ (1 мин предварительного прогрева, 4 мин испытания) в течение 1 мин до конца испытания регистрируются данные по релаксации напряжений. Общее время испытания составляет 6 мин. Испытание на релаксацию напряжения по Муни проводится автоматически после последнего измерения вязкости путем очень быстрой остановки вращения ротора и измерения падения итоговой вязкости по Муни с течением

времени по степенному закону. Математически это может быть представлено в виде уравнения [30]

$$M = kt^{-\alpha}, \quad (2.1)$$

где M – величина крутящего момента, усл. ед. Муни; k – величина крутящего момента на первой секунде, усл. ед. Муни; t – время, с; α – скорость релаксации (наклон кривой релаксации).

В логарифмических координатах это выражение имеет вид

$$\log M = -\alpha \log t + \log k. \quad (2.2)$$

На основании полученных данных рассчитывался коэффициент релаксации (K_p):

$$K_p = \frac{M_L(1+4) - k}{M_L(1+4)} 100\%. \quad (2.3)$$

Испытания проводили в соответствии с ASTM D1646-07 [31].

В табл. 2.8 представлены результаты определения релаксации напряжений сдвига резиновых смесей с алмазосодержащей шихтой и депозитом углеродного наноматериала.

Таблица 2.8

Показатели релаксации напряжений резиновых смесей, содержащих алмазосодержащую шихту и депозит углеродного наноматериала

Наименование высокодисперсной добавки	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Резиновая смесь на основе / Показатели релаксации резиновых смесей							
		СКИ-3		СКМС-30 АРКМ-15		БНКС-18		БНКС-40	
		$\operatorname{tg}\alpha'$	$K_p, \%$	$\operatorname{tg}\alpha'$	$K_p, \%$	$\operatorname{tg}\alpha'$	$K_p, \%$	$\operatorname{tg}\alpha'$	$K_p, \%$
Без добавок	–	–1,163	70,8	–0,929	57,7	–0,368	49,7	–0,551	68,0
Алмазосодержащая шихта	0,05	–1,213	72,4	–0,934	57,8	–0,373	50,3	–0,552	68,0
	0,10	–1,249	75,3	–0,944	57,5	–0,375	50,2	–0,553	68,2
	0,15	–1,239	74,5	–0,960	57,4	–0,367	50,6	–0,552	68,3
	0,20	–1,222	72,8	–0,970	57,1	–0,361	50,2	–0,554	68,2
	0,30	–1,210	72,3	–0,982	57,3	–0,365	50,8	–0,554	68,1
Депозит углеродного наноматериала	0,05	–1,172	70,8	–0,941	58,0	–0,370	49,9	–0,559	67,8
	0,10	–1,178	70,8	–0,958	57,8	–0,374	50,7	–0,563	69,1
	0,15	–1,184	70,5	–0,969	58,8	–0,382	51,8	–0,565	69,7
	0,20	–1,193	70,8	–0,962	58,1	–0,380	51,9	–0,570	69,2
	0,30	–1,196	69,8	–0,947	58,5	–0,376	52,3	–0,569	69,0

Примечание. $\operatorname{tg}\alpha'$ – тангенс угла наклона касательной к кривой релаксации через 1 с после остановки ротора; K_p – коэффициент релаксации, %.

Исследования релаксации напряжений резиновых смесей с продуктом ША-А выявили, что при введении данной добавки во всех дозировках в ненаполненные смеси на основе СКИ-3 увеличивается скорость релаксации напряжений. В случае эластомерной композиции на основе СКМС-30 АРКМ-15 с повышением содержания алмазосодержащей шихты наблюдается увеличение наклона релаксационной кривой. Время релаксации напряжений резиновых смесей на основе каучуков специального назначения, содержащих продукт ША-А, остается практически неизменным по сравнению с эластомерными композициями без добавки.

Введение депозита углеродного наноматериала в эластомерные композиции на основе всех исследуемых каучуков не оказывает значительного влияния на коэффициент релаксации напряжений резиновых смесей. Изменение данного показателя не превышает 2%.

Метод определения релаксации напряжений сдвига позволяет оценить молекулярно-структурные характеристики эластомерных композиций, а также технологические свойства резиновых смесей [30]. Изменение значений релаксационных характеристик при введении депозита УНМ может косвенно свидетельствовать о равномерном распределении добавки в объеме эластомерной матрицы, а увеличение коэффициента релаксации в случае продукта ША-А – о дополнительном участии частиц добавки в релаксационных процессах, протекающих в эластомерной матрице [5, 24].

В табл. 2.9 представлены результаты по определению релаксации напряжений сдвига резиновых смесей, содержащих фракции углеродного наноматериала. Резиновые смеси, содержащие высокодисперсные углеродные наноматериалы, характеризуются меньшим временем релаксации напряжений (о чем свидетельствуют значения тангенса угла наклона касательной к графику релаксации и коэффициента релаксации). Наилучшим комплексом релаксационных свойств обладают образцы резиновых смесей на основе БНКС и СКИ-3, содержащие фракции «пленка» и «суспензия» в дозировках 0,10 и 0,15 мас. ч.

В случае каучуков БНКС-18 и БНКС-40 влияние на релаксационные показатели оказывает содержание связанного акрилонитрила, что, вероятно, обуславливает увеличение межмолекулярного физического взаимодействия. Введение фракций углеродного наноматериала, возможно, способствует уменьшению физического

взаимодействия макромолекул каучука (что косвенно подтверждается снижением вязкости по Муни эластомерных композиций, содержащих фракции УНМ) и тем самым приводит к ускорению релаксационных процессов.

Таблица 2.9

Показатели релаксации резиновых смесей, содержащих фракции углеродного наноматериала

Наименование фракции УНМ	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Резиновая смесь на основе / Показатели релаксации резиновых смесей							
		СКИ-3		СКМС-30 АРКМ-15		БНКС-18		БНКС-40	
		$\text{tg}\alpha'$	$K_p, \%$	$\text{tg}\alpha'$	$K_p, \%$	$\text{tg}\alpha'$	$K_p, \%$	$\text{tg}\alpha'$	$K_p, \%$
Без добавок	–	–1,163	70,8	–0,929	57,7	–0,368	49,7	–0,551	68,0
«Пленка»	0,05	–1,261	75,4	–0,941	60,6	–0,370	49,8	–0,554	70,3
	0,10	–1,275	78,1	–0,948	61,9	–0,377	50,1	–0,568	71,3
	0,15	–1,261	75,7	–0,943	60,7	–0,389	51,3	–0,574	72,1
	0,20	–1,262	76,6	–0,940	60,1	–0,381	51,3	–0,578	71,4
	0,30	–1,268	76,9	–0,940	60,0	–0,379	51,2	–0,569	71,3
«Суспензия»	0,05	–1,253	76,8	–0,959	59,5	–0,383	51,0	–0,576	73,1
	0,10	–1,293	77,4	–0,978	61,9	–0,395	53,6	–0,595	73,8
	0,15	–1,274	75,4	–0,975	61,2	–0,414	53,4	–0,618	75,1
	0,20	–1,268	74,3	–0,965	60,5	–0,411	52,1	–0,613	74,5
	0,30	–1,261	73,6	–0,951	59,9	–0,408	51,8	–0,609	74,6
«Осадок»	0,05	–1,206	71,8	–0,944	57,7	–0,377	49,6	–0,569	70,1
	0,10	–1,263	74,7	–0,937	56,7	–0,369	49,3	–0,570	70,0
	0,15	–1,248	73,2	–0,938	58,3	–0,374	49,5	–0,575	70,5
	0,20	–1,205	73,9	–0,945	58,8	–0,372	49,6	–0,571	70,2
	0,30	–1,180	72,8	–0,940	58,5	–0,370	49,4	–0,573	71,0

Примечание. $\text{tg}\alpha'$ – тангенс угла наклона касательной к кривой релаксации через 1 с после остановки ротора; K_p – коэффициент релаксации, %.

Таким образом, введение высокодисперсных углеродных добавок, особенно в небольших количествах, облегчает переход конформаций макромолекул каучуков из вытянутых в свернутые состояния и снижает время релаксации. Это обеспечивает улучшение перерабатываемости и снижение внутренних напряжений в эластомерных композициях, что в свою очередь будет оказывать влияние на технические свойства и эксплуатационные характеристики вулканизатов [5, 26].

Вулканизация – это комплекс физико-химических процессов, протекающих в резиновой смеси, основным из которых является сшивание макромолекул каучука химическими связями различной энергии и природы в пространственную вулканизационную сетку. Помимо основного процесса образования поперечных связей в результате взаимодействия полимера с вулканизирующим агентом происходят и побочные химические процессы – циклизации, перегруппировки образовавшихся вулканизационных связей, термической и окислительной деструкции цепей полимера и вулканизационных связей [32].

На данные процессы оказывают влияние все ингредиенты резиновой смеси. Углеродные наноматериалы, характеризующиеся большими значениями удельной поверхности и наличием функциональных групп, могут участвовать в процессе вулканизации с образованием химических и физических связей на различных этапах процесса, а также во взаимодействиях с компонентами вулканизационной системы.

Результаты исследования эластомерных композиций с алмазосодержащей шихтой и депозитом углеродного наноматериала [5, 17, 18, 20] на виброреометре ODR 2000 представлены в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Кинетика вулканизации резиновых смесей с алмазосодержащей шихтой и депозитом УНМ

Наименование высокодисперсной добавки	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Резиновая смесь на основе / Показатели кинетики вулканизации резиновых смесей							
		СКИ-3		СКМС-30 АРКМ-15		БНКС-18		БНКС-40	
		$t_c(90)$, мин	R_h , мин ⁻¹	$t_c(90)$, мин	R_h , мин ⁻¹	$t_c(90)$, мин	R_h , мин ⁻¹	$t_c(90)$, мин	R_h , мин ⁻¹
Без добавки	–	5,2	11,8	24,8	1,4	22,4	4,4	15,4	5,0
Алмазосодержащая шихта	0,05	6,1	11,9	28,5	1,0	22,6	4,2	15,1	5,1
	0,10	6,0	10,2	28,7	1,1	23,1	4,1	15,3	5,0
	0,15	5,6	10,6	27,6	1,2	22,9	4,2	15,7	4,8
	0,20	5,4	10,9	26,2	1,3	22,7	4,3	15,2	5,0
	0,30	5,5	11,1	25,9	1,3	23,2	4,0	15,5	4,9
Депозит углеродного наноматериала	0,05	5,1	13,4	23,4	1,4	22,1	4,4	14,8	5,1
	0,10	5,4	13,7	22,5	1,5	21,4	4,6	14,5	5,3
	0,15	5,2	13,5	23,0	1,4	20,6	4,8	15,2	5,2
	0,20	5,3	13,7	23,7	1,4	20,7	4,7	15,3	5,0
	0,30	5,3	13,5	23,4	1,4	21,5	4,6	15,4	5,0

Примечание. $t_c(90)$ – время достижения оптимума вулканизации, мин; R_h – скорость вулканизации, мин⁻¹.

Из данных таблицы видно, что для ненаполненных резиновых смесей на основе каучуков общего назначения оптимальное время вулканизации при введении алмазосодержащей шихты увеличивается до 17%. Такая зависимость наблюдается как для резиновой смеси на основе СКИ-3, так и для смеси на основе СКМС-30 АРКМ-15. Изменение параметров кинетики вулканизации свидетельствует об участии частиц добавок в процессе вулканизации [5, 20, 21].

Введение алмазосодержащей шихты во всех исследуемых дозировках в эластомерные композиции на основе БНКС-18 и БНКС-40 практически не оказывает влияния на кинетику вулканизации [5, 24].

В ходе исследований установлено, что при введении депозита углеродного наноматериала значения показателей кинетики вулканизации эластомерных композиций на основе СКИ-3 изменяются в пределах 4%. Такая же зависимость параметров кинетики вулканизации эластомерных композиций от дозировки депозита углеродного наноматериала выявлена и в случае каучуков специального назначения.

Сокращение времени достижения оптимальной степени вулканизации, по-видимому, связано с одновременным взаимодействием нанотрубок и нановолокон с ингредиентами вулканизирующей системы и двойными связями в макромолекулах каучука, что в итоге и позволяет ускорить процесс образования пространственной сетки.

В табл. 2.11 представлены данные по кинетике вулканизации ненаполненных резиновых смесей с фракциями углеродного наноматериала [5, 20, 24].

При исследовании резиновых смесей на основе СКИ-3, содержащих фракцию «пленка» углеродного наноматериала, установлено, что введение добавки во всех дозировках приводит к увеличению времени достижения оптимума вулканизации: так, при дозировке 0,05 мас. ч. оно составило 21%. Введение «пленки» в эластомерные композиции на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15 в минимальных дозировках приводит к увеличению времени достижения оптимальной степени вулканизации при дозировке 0,1 мас. ч. Введение данной фракции в дозировках выше 0,15 мас. ч. не оказывает влияния на кинетику вулканизации смесей на основе этого каучука.

При введении фракции «пленка» в эластомерные композиции на основе БНКС-18 выявлено, что время достижения оптимума вулканизации уменьшается, а в случае каучука БНКС-40 введение данной фракции УНМ практически не оказывает влияния на кинетику вулканизации.

Таблица 2.11

**Кинетика вулканизации резиновых смесей, содержащих фракции
углеродного наноматериала**

Наименование фракции УНМ	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Резиновая смесь на основе / Показатели кинетики вулканизации резиновых смесей							
		СКИ-3		СКМС-30 АРКМ-15		БНКС-18		БНКС-40	
		$t_c(90)$, мин	R_h , мин ⁻¹	$t_c(90)$, мин	R_h , мин ⁻¹	$t_c(90)$, мин	R_h , мин ⁻¹	$t_c(90)$, мин	R_h , мин ⁻¹
Без добавки	–	5,2	11,8	24,8	1,4	22,4	4,4	15,4	5,0
«Пленка»	0,05	6,3	10,6	25,6	1,4	20,3	4,3	15,2	5,2
	0,10	6,2	11,1	26,3	1,3	18,9	4,3	14,9	5,3
	0,15	6,0	10,8	25,7	1,2	19,1	4,4	14,8	5,0
	0,20	5,5	11,2	24,1	1,4	19,4	4,4	14,6	5,2
	0,30	5,6	10,4	24,7	1,4	19,8	4,3	14,8	5,3
«Суспензия»	0,05	5,8	10,9	22,3	1,6	21,5	4,2	15,1	5,1
	0,10	6,0	10,6	21,7	1,9	19,6	4,1	14,7	5,2
	0,15	6,2	10,3	22,1	1,7	19,3	4,3	14,5	5,3
	0,20	6,2	10,5	23,1	1,5	18,6	4,4	14,2	5,3
	0,30	6,1	10,4	23,0	1,6	18,9	4,3	14,7	5,2
«Осадок»	0,05	5,5	11,4	23,1	1,7	21,5	4,3	15,3	5,0
	0,10	5,6	10,8	23,4	1,8	21,1	4,3	15,2	5,1
	0,15	5,5	10,9	22,3	1,7	21,7	4,2	15,4	5,0
	0,20	5,7	10,9	21,5	1,9	21,9	4,2	15,3	5,1
	0,30	5,8	11,0	22,5	1,8	22,0	4,1	15,6	4,9

Примечание. $t_c(90)$ – время достижения оптимума вулканизации, мин; R_h – скорость вулканизации, мин⁻¹.

Анализ полученных данных кинетики вулканизации показал, что введение фракции «суспензия» в эластомерные композиции на основе СКИ-3 на 19–20% увеличивает время достижения оптимума вулканизации. Эластомерные композиции на основе СКМС-30 АРКМ-15, содержащие фракцию «суспензия», характеризуются меньшим временем достижения оптимальной степени вулканизации по сравнению с образцами без добавки.

Введение «суспензии» в резиновые смеси на основе БНКС приводит к сокращению времени достижения оптимума вулканизации. Наименьшие значения $t_c(90)$ наблюдаются при дозировке 0,2 мас. ч. и составляют для БНКС-18 и БНКС-40 соответственно 18,6 и 14,2 мин.

В ходе проведения исследований выявлено, что введение фракции «осадок» не оказывает значительного влияния на кинетику вулканизации резиновых смесей на основе СКИ-3. В случае введения данной фракции в резиновые смеси на основе СКМС-30 АРКМ-15 сокращение времени достижения оптимума вулканизации составило 16% (дозировка 0,2 мас. ч.).

При введении фракции «осадок» в эластомерные композиции на основе полярных каучуков установлено, что время достижения оптимальной степени вулканизации резиновых смесей на основе БНКС-18 и БНКС-40 практически не изменяется.

Таким образом, обладая большой удельной поверхностью и функциональными группами, добавки в процессе вулканизации могут участвовать во взаимодействиях с ингредиентами резиновых смесей. При этом большое влияние оказывают как параметры самих частиц (форма, размеры, состав), так и природа эластомерной матрицы [24].

Шарообразные частицы алмазосодержащей шихты, представляющие собой смесь углерода, графита и алмаза, достаточно инертны в полярной эластомерной матрице, о чем свидетельствуют данные, полученные при исследовании кинетики вулканизации резиновых смесей на основе БНКС (табл. 2.11). При этом частицы продукта ША-А активно вступают во взаимодействие с компонентами вулканизирующей группы в эластомерных композициях на основе неполярных каучуков общего назначения (о чем косвенно свидетельствует увеличение до 17% времени достижения оптимума вулканизации резиновых смесей на основе СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15).

Различия в характере влияния депозита и фракций УНМ, возможно, связаны с различиями в составе и размерах частиц. Результаты исследований показали, что введение фракций углеродного наноматериала в каучук с большой неопределенностью (СКИ-3) приводит к увеличению времени достижения оптимума вулканизации. Такой характер влияния фракций УНМ на кинетику вулканизации резиновых смесей на основе СКИ-3 связан, по-видимому, со способностью высокодисперсных добавок участвовать в реакциях распада и рекомбинации радикалов вулканизирующей группы [33]. Образующиеся в процессе распада вулканизирующих агентов радикалы могут вступать во взаимодействие с активными добавками, при этом сшивка макромолекул проходит через ряд промежуточных

реакций, что и замедляет процесс вулканизации композиций на основе высоконепредельного каучука СКИ-3 [24].

Меньшая непредельность (по сравнению с СКИ-3), а также маслonaполненность каучука СКМС-30 АРКМ-15 обуславливают более слабое взаимодействие депозита и фракции «осадок» с компонентами вулканизирующей системы. Различия в характере влияния фракций «суспензия» (сокращает время достижения оптимальной степени вулканизации) и «пленка» (несколько увеличивает значение $t_c(90)$) связаны, по-видимому, с морфологией добавок [5, 23, 24].

На основании экспериментальных данных установлено, что введение всех фракций углеродного наноматериала приводит к уменьшению времени достижения оптимальной степени вулканизации резиновых смесей на основе БНКС при дозировках от 0,1 до 0,2 мас. ч. В данном случае наиболее вероятно взаимодействие добавок не только с каучуками, но и с вулканизирующей группой. Частицы добавок, возможно, способствовали более равномерному распределению компонентов вулканизирующей системы в объеме полярной матрицы и соответственно более интенсивному взаимодействию с эластомерной основой [5, 24].

С наличием большого количества различных структурированных форм углерода с широким диапазоном размеров частиц в составе депозита и наличием повышенного содержания примесей во фракции «осадок», по-видимому, связана малая зависимость параметров кинетики вулканизации резиновых смесей от их дозировки [5, 21–25].

Таким образом, исследование кинетики вулканизации эластомерных композиций показало, что введение всех высокодисперсных углеродных добавок увеличивает до 20% время достижения оптимума вулканизации резиновых смесей на основе СКИ-3. Для смесей на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15 увеличение времени достижения оптимума вулканизации наблюдается только при использовании шихты и фракции «пленка». При введении депозита и фракций УНМ «суспензия» и «осадок» в композиции на основе бутадиен-стирольного каучука наблюдается сокращение до 16% времени достижения оптимума вулканизации. Введение алмазосодержащей шихты в эластомерные композиции на основе полярных каучуков не оказывает значительного влияния на параметры их вулканизации. Для резиновых смесей на основе БНКС-18

и БНКС-40, содержащих фракции УНМ, установлено, что введение фракций «пленка» и «суспензия» в дозировках 0,05–0,20 мас. ч. приводит к сокращению времени достижения оптимума вулканизации до 17%, что, возможно, связано с участием углеродных наноматериалов в процессе вулканизации [24, 25, 28].

2.3.2. Упруго-прочностные показатели вулканизатов на основе ненаполненных резиновых смесей с углеродными нанодобавками

Поведение сшитых эластомеров при деформировании характеризуется преобладанием упругой и высокоэластической деформации над пластической. Для сравнительной оценки упруго-прочностных показателей при введении в состав резиновых смесей новых ингредиентов определяют такие основные характеристики, как условную прочность при растяжении (f_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p). Изменение кинетики вулканизации эластомерных композиций, содержащих исследуемые углеродные наноматериалы, позволяет предполагать возможное влияние нанодобавок на пространственную сетчатую структуру резин и, возможно, природу поперечной связи, что будет проявляться в стойкости резин к тепловому старению. Причина изменения свойств каучуков под действием температуры – окисление и образование радикалов, приводящие к цепному радикальному процессу деструкции, сопровождающемуся падением молекулярной массы каучуков и, как следствие, снижению высокоэластических свойств. Этот процесс может быть охарактеризован по степени изменения физико-механических показателей [14, 32]. Стойкость резин на основе ненаполненных резиновых смесей к тепловому старению оценивается по изменению относительного удлинения при разрыве (S_ϵ) и условной прочности при растяжении (S_σ) после старения в воздушной среде.

Результаты исследования упруго-прочностных показателей и стойкости к тепловому старению резин с алмазосодержащей шихтой и депозитом углеродного наноматериала [5, 20, 34–36] приведены в табл. 2.12.

Введение алмазосодержащей шихты в эластомерные композиции на основе СКИ-3 приводит к небольшому повышению условной прочности при растяжении, при этом значительного влияния добавки на показатель относительного удлинения при разрыве не выявлено.

Таблица 2.12

Упруго-прочностные показатели и их изменение после проведения теплового старения резин, содержащих шихту и депозит УНМ

Наименование высоко-дисперсной добавки	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Резиновая смесь на основе / Физико-механические показатели резины																							
		СКИ-3						СКМС-30 АРКМ-15						БНКС-18						БНКС-40					
		ϵ_p , %	f_p , МПа	S_{ϵ_s} , %	S_{σ_s} , %	ϵ_{p_2} , %	f_{p_2} , МПа	S_{ϵ_s} , %	S_{σ_s} , %	ϵ_{p_2} , %	f_{p_2} , МПа	S_{ϵ_s} , %	S_{σ_s} , %	ϵ_{p_2} , %	f_{p_2} , МПа	S_{ϵ_s} , %	S_{σ_s} , %	ϵ_{p_2} , %	f_{p_2} , МПа	S_{ϵ_s} , %	S_{σ_s} , %				
Без добавок	–	820	14,0	-14,6	42,9	450	1,1	-55,6	-19,1	470	1,4	-57,7	-55,0	670	3,1	-28,9	-12,9								
	0,05	800	15,6	-13,9	43,0	590	1,3	-55,2	-18,9	480	1,4	-57,9	-54,8	660	3,1	-28,6	-12,6								
	0,10	840	15,3	-13,6	44,0	590	1,2	-55,0	-18,8	470	1,4	-57,8	-55,0	660	3,2	-28,8	-12,7								
	0,15	850	15,1	-13,1	43,9	580	1,2	-54,4	-19,0	460	1,5	-57,5	-54,9	670	3,2	-28,5	-12,7								
	0,20	860	15,1	-13,3	43,5	560	1,3	-54,1	-18,9	460	1,5	-57,2	-55,1	650	3,3	-28,4	-12,6								
Депозит углеродного наноматериала	0,30	830	15,2	-13,0	44,1	490	1,4	-54,0	-19,1	450	1,5	-57,3	-55,4	650	3,3	-28,1	-12,7								
	0,05	810	14,4	-14,0	43,5	470	1,1	-52,8	-18,2	480	1,4	-56,8	-54,8	660	3,2	-26,1	-12,6								
	0,10	800	14,1	-12,0	45,1	490	1,2	-52,2	-18,0	480	1,5	-56,1	-53,6	660	3,3	-25,1	-12,4								
	0,15	810	14,4	-11,0	44,3	470	1,2	-51,6	-18,0	490	1,6	-55,6	-53,7	670	3,2	-26,4	-12,6								
	0,20	820	14,3	-11,7	43,9	450	1,2	-53,1	-18,4	480	1,6	-55,9	-54,9	660	3,2	-27,1	-12,6								
0,30	810	14,5	-12,6	43,6	450	1,0	-52,9	-18,7	480	1,5	-56,3	-55,0	650	3,1	-27,9	-12,7									

Примечание. ϵ_p – относительное удлинение при разрыве, %; f_p – условная прочность при растяжении, МПа; S_{ϵ} – изменение относительного удлинения при разрыве после теплового старения, %; S_{σ} – изменение условной прочности при растяжении после теплового старения, %.

Для резин на основе СКМС-30 АРКМ-15 установлено, что введение продукта ША-А в минимальных дозировках приводит к увеличению относительного удлинения при разрыве резин в 1,3 раза.

Дальнейшее увеличение дозировки данной нанодобавки приводит к снижению относительного удлинения при разрыве при одновременном повышении условной прочности при растяжении. Исследования влияния алмазосодержащей шихты на упруго-прочностные свойства эластомерных композиций на основе каучуков специального назначения показали, что введение данной добавки практически не оказывает влияния на прочностные свойства резин.

При определении стойкости резин к тепловому старению установлено, что введение в рецептуру всех исследуемых эластомерных композиций алмазосодержащей шихты в дозировках от 0,05 до 0,30 мас. ч. не повлияло на указанный показатель вулканизатов на их основе. Значения показателей S_e и S_o находятся в пределах погрешности измерения метода по определению стойкости резин к тепловому старению [34, 35].

Влияние алмазосодержащей шихты на прочностные свойства эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения, возможно, связано с ее структурой, а большая удельная поверхность обеспечивает достаточное взаимодействие даже при малых дозировках [36]. Полярность каучуков БНКС-18 и БНКС-40 обуславливает сильное межмолекулярное взаимодействие в эластомерной матрице, что, возможно, препятствует взаимодействию частиц продукта ША-А с компонентами эластомерных композиций.

Введение депозита УНМ в эластомерные композиции на основе каучуков общего назначения не оказывает значительного влияния на их прочностные показатели (табл. 2.12). Не выявлено большого влияния депозита УНМ и на стойкость к термоокислительному старению эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения. Так, образцы резин на основе СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 без добавки имели значения S_e , равные $-14,6$ и $-55,6\%$, а при дозировке депозита 0,15 мас. ч. изменение относительного удлинения при разрыве после теплового старения составило $-11,0$ и $-51,6\%$ соответственно.

В ходе исследования влияния депозита УНМ на упруго-прочностные показатели и стойкость резин к тепловому старению резин

на воздухе на основе БНКС-18 установлено, что наилучшим комплексом свойств характеризуются вулканизаты, содержащие данную добавку в дозировке 0,15 мас. ч. Исследования прочностных свойств эластомерных композиций на основе БНКС-40 показали, что введение депозита УНМ не оказывает значительного влияния на условную прочность и относительное удлинение. В то же время введение депозита в рецептуру данной эластомерной композиции в дозировке 0,1 мас. ч. приводит к повышению стойкости к термоокислительному старению образцов на 13% по относительному удлинению при разрыве. Характер влияния депозита УНМ на технические свойства резин, по-видимому, обусловлен полидисперсным составом, достаточно неоднородной структурой и наличием примесей [5, 21, 23].

Результаты исследования физико-механических показателей и стойкости к тепловому старению резин с фракциями углеродного наноматериала приведены в табл. 2.13.

Испытания резин по определению условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве показали, что введение всех фракций УНМ не оказывает значительного влияния на упруго-прочностные свойства эластомерных композиций на основе каучуков общего и специального назначения.

Поскольку изменения в структуре вулканизатов могут происходить и без значительного изменения прочностных свойств, интерес представляли испытания по определению стойкости исследуемых резин к тепловому старению на воздухе. Анализ данных, полученных при исследовании стойкости резин к теплоокислительному старению на основе каучуков общего назначения, выявил, что введение фракции «пленка» в резины на основе СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 способствует повышению стойкости образцов к тепловому старению [5, 24].

В ходе исследований установлено, что введение «пленки» в эластомерные композиции на основе полярных каучуков БНКС-18 и БНКС-40 приводит к повышению в 1,5–1,6 раза стойкости резин к тепловому старению [5, 24].

Введение фракции «суспензия» во все исследуемые эластомерные композиции приводит к повышению их стойкости к термоокислительному старению. Так, в случае композиций на основе СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 наилучшей стойкостью к тепловому старению обладают образцы резин, содержащие 0,2 мас. ч. добавки.

Таблица 2.13

Упруго-прочностные показатели резин с фракциями УНМ и их изменение после теплового старения

Наименование фракции УНМ	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Резиновая смесь на основе / Упруго-прочностные показатели резин и их изменение после теплового старения																			
		СКИ-3					СКМС-30 АРКМ-15					БНКС – 18					БНКС - 40				
		ϵ_p , %	f_p , МПа	S_σ , %	S_σ , %	ϵ_p , %	f_p , МПа	S_σ , %	S_σ , %	ϵ_p , %	f_p , МПа	S_σ , %	S_σ , %	ϵ_p , %	f_p , МПа	S_σ , %	S_σ , %	ϵ_p , %	f_p , МПа	S_σ , %	S_σ , %
Без добавок «Пленка»	–	820	14,0	-14,6	42,9	450	1,1	-55,6	-19,1	470	1,4	-57,7	-55,0	670	3,1	-28,9	-12,9				
	0,05	760	14,0	-5,3	59,3	490	1,2	-49,0	-16,3	460	1,4	-47,9	-45,8	650	3,2	-24,6	-11,0				
	0,10	800	14,2	-7,5	58,5	510	1,3	-43,4	-13,8	440	1,4	-36,6	-36,1	660	3,2	-18,6	-8,7				
	0,15	860	14,6	-9,3	42,5	500	1,2	-48,5	-22,4	440	1,3	-42,5	-41,2	650	3,2	-21,8	-9,9				
	0,20	880	14,7	-9,1	42,4	480	1,2	-53,3	-31,7	430	1,3	-48,8	-46,5	640	3,1	-25,0	-11,2				
«Суспензия»	0,30	870	14,6	-9,4	44,6	480	1,1	-56,5	-18,3	450	1,4	-50,2	-49,8	650	3,1	-25,6	-11,9				
	0,05	820	13,9	-6,5	50,4	440	1,2	-52,3	-17,5	485	1,4	-48,5	-44,8	650	3,2	-24,3	-10,7				
	0,10	840	14,1	-4,9	56,8	450	1,2	-48,8	-22,4	450	1,5	-40,0	-37,0	640	3,3	-20,1	-8,8				
	0,15	860	13,9	-3,5	47,1	460	1,3	-41,8	-26,9	445	1,6	-38,2	-40,1	640	3,4	-19,2	-9,6				
	0,20	870	13,8	-1,1	51,5	480	1,3	-35,4	-25,5	440	1,5	-36,4	-46,8	650	3,3	-18,3	-11,6				
«Осадок»	0,30	860	14,0	-2,8	48,9	470	1,2	-40,5	-31,8	450	1,4	-38,6	-50,0	650	3,2	-20,1	-12,3				
	0,05	720	13,2	-12,8	49,3	430	1,1	-52,9	-25,7	460	1,4	-52,2	-46,4	660	3,0	-27,6	-11,5				
	0,10	730	13,5	-10,7	51,1	400	1,1	-50,8	-20,0	450	1,4	-55,6	-48,9	650	3,1	-29,4	-12,1				
	0,15	730	13,4	-9,7	59,3	460	1,2	-53,8	-16,3	460	1,3	-54,3	-45,8	670	3,1	-28,8	-11,0				
	0,20	720	13,1	-9,8	58,5	450	1,2	-51,1	-13,8	460	1,3	-52,4	-36,1	660	3,1	-27,9	-8,7				
0,30	730	13,2	-10,5	42,5	460	1,1	-52,0	-22,4	460	1,4	-53,5	-41,2	660	3,2	-28,0	-9,9					

Примечание. ϵ_p – относительное удлинение при разрыве, %; f_p – условная прочность при растяжении, МПа; S_σ – изменение относительного удлинения при разрыве после теплового старения, %; S_σ – изменение условной прочности при растяжении после теплового старения, %.

При введении в резиновые смеси на основе каучуков специального назначения нанодобавки «суспензия» в дозировке 0,1 мас. ч. увеличивается стойкость эластомерных композиций к тепловому старению на воздухе на 30–35%.

Использование фракции «осадок» в эластомерных композициях на основе каучуков общего назначения показало, что данные вулканизаты характеризуются большей стойкостью к тепловому старению. Однако указанный показатель в этом случае возрастает в меньшей степени по сравнению с резинами, содержащими фракции «пленка» и «суспензия». В случае резин на основе СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 наилучшей стойкостью к действию повышенных температур характеризуются образцы, содержащие 0,15–0,20 мас. ч. «осадка».

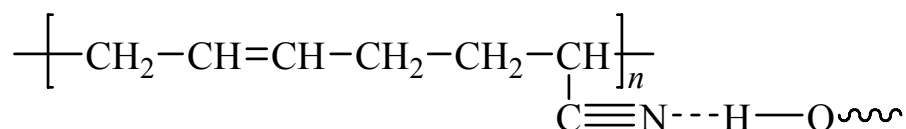
В ходе испытаний эластомерных композиций на основе БНКС выявлено, что введение фракции «осадок» не оказывает значительного влияния на стойкость резин к тепловому старению, видимо, это связано с составом и структурой данной фракции.

Таким образом, установлено, что введение фракций УНМ приводит к повышению стойкости эластомерных композиций к тепловому старению на воздухе [5, 24]. Возможной причиной подобного действия УНМ может быть их способность являться акцепторами свободных радикалов, образующихся в процессе старения резин, и тем самым замедление самого процесса [37]. Принимая во внимание тот факт, что наночастицы могут взаимодействовать с компонентами вулканизирующей системы, можно предположить, что они способствуют снижению полисульфидности и образованию более прочных химических связей в пространственной сетке вулканизатов [38].

Выявлено, что при введении высокодисперсных углеродных добавок в дозировках от 0,05 до 0,20 мас. ч. большей стойкостью к термоокислительному старению характеризуются вулканизаты на основе полярных каучуков, содержащие фракции «пленка» и «суспензия». Сравнительный анализ данных по изменению упругопрочностных характеристик показал, что стойкость к действию температур при введении «пленки» и «суспензии» в дозировках 0,10 и 0,15 мас. ч. увеличивается более чем в 1,3 раза для образцов на основе БНКС-18 и в 1,2–1,3 раза для образцов на основе БНКС-40 [5, 24].

Выявленная зависимость изменения свойств эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения от структуры

и дозировки углеродных наноматериалов объясняется изменениями в пространственной сетке вулканизатов за счет взаимодействия активных центров добавок с ингредиентами резиновой смеси. При использовании полярных каучуков возможно дополнительное взаимодействие с нитрильными группами, входящими в состав макромолекул бутадиен-нитрильных каучуков:



По-видимому, участвуя в процессе вулканизации, исследуемые добавки способствуют образованию в пространственной сетке вулканизатов более стойких к действию температур поперечных связей [5, 24]. Некоторое увеличение условной прочности при растяжении эластомерных композиций с фракциями УНМ до и после проведения теплового старения позволяет предположить, что частицы не участвуют в иницировании процессов окисления и деструкции макромолекул каучука.

Таким образом, результаты исследований показали, что введение исследуемых добавок различной природы оказывает незначительное влияние на прочностные свойства резин. В то же время стойкость эластомерных композиций, содержащих фракции «пленка» и «суспензия» в дозировках 0,05–0,20 мас. ч., к тепловому старению на воздухе повышается до 20%. Данная особенность характерна для резин на основе всех исследуемых каучуков, однако в большей степени проявляется в случае полярных каучуков БНКС-18 и БНКС-40.

Изменение свойств эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения, вероятно, связано с изменением пространственной сетки вулканизатов [39] за счет взаимодействия активных центров углеродных наноматериалов с ингредиентами резиновой смеси. В случае полярных каучуков функциональные группы добавок могут дополнительно вступать во взаимодействие с нитрильными группами макромолекул каучука, образуя дополнительно к вулканизационной химической сетке сетку физическую. Это снижает кинетическую энергию звеньев макромолекул каучука при подводе к ним тепловой энергии, что, в свою очередь, снижает количество радикалов, образующихся в единицу времени, т. е. повышает термостабильность резин. В ходе исследований

выявлено, что неоднородный полидисперсный с примесями состав депозита обуславливает более слабое, по сравнению с фракциями УНМ, взаимодействие с эластомерной матрицей и другими ингредиентами резиновой смеси, что определяет меньшую зависимость технологических параметров резиновых смесей и упруго-прочностных свойств вулканизатов на их основе от дозировки данного вида углеродного наноматериала [36, 40].

Результаты проведенных исследований ненаполненных резиновых смесей и резина на основе каучуков общего и специального назначения позволили установить, что введение углеродных наноматериалов целесообразно осуществлять в дозировках 0,05–0,20 мас. ч., поскольку дальнейшее увеличение их содержания не оказывает значительного влияния на свойства эластомерных композиций [5].

2.4. Свойства промышленных эластомерных композиций на основе каучуков общего и специального назначения при введении углеродных наноматериалов

Эластомеры в чистом виде практически не используются (исключением являются клеи), а синтетические каучуки не применяются без усиливающих наполнителей. Наполнители играют важную роль во взаимодействии ингредиентов и в формировании технологических свойств резиновых смесей: в процессах смешения, шприцевания и вулканизации. Необходимо также учитывать влияние наполнителя на свойства получаемых вулканизатов. В промышленных резиновых смесях чаще других в качестве наполнителя используется технический углерод различных марок [32].

2.4.1. Технологические свойства наполненных резиновых смесей

Вязкость перерабатываемого материала определяет динамику процесса переработки, служит мерой усилия, которое необходимо приложить к материалу для осуществления течения его с заданной скоростью на той или иной стадии процесса [41].

На рис. 2.7 представлена зависимость вязкости по Муни шинных резиновых смесей на основе различных каучуков от дозировки депозита наноматериала [42]. Исследования показали, что введение нанодобавки изменяет вязкость эластомерной композиции, при этом не наблюдается строгой зависимости значения вязкости по Муни от дозировки вводимого наноматериала [42, 43]. Такой характер технологических свойств резиновых смесей связан с физико-химическими и структурными особенностями наноматериала, что позволяет обеспечивать ориентацию молекул в направлении деформации [22, 42, 44].

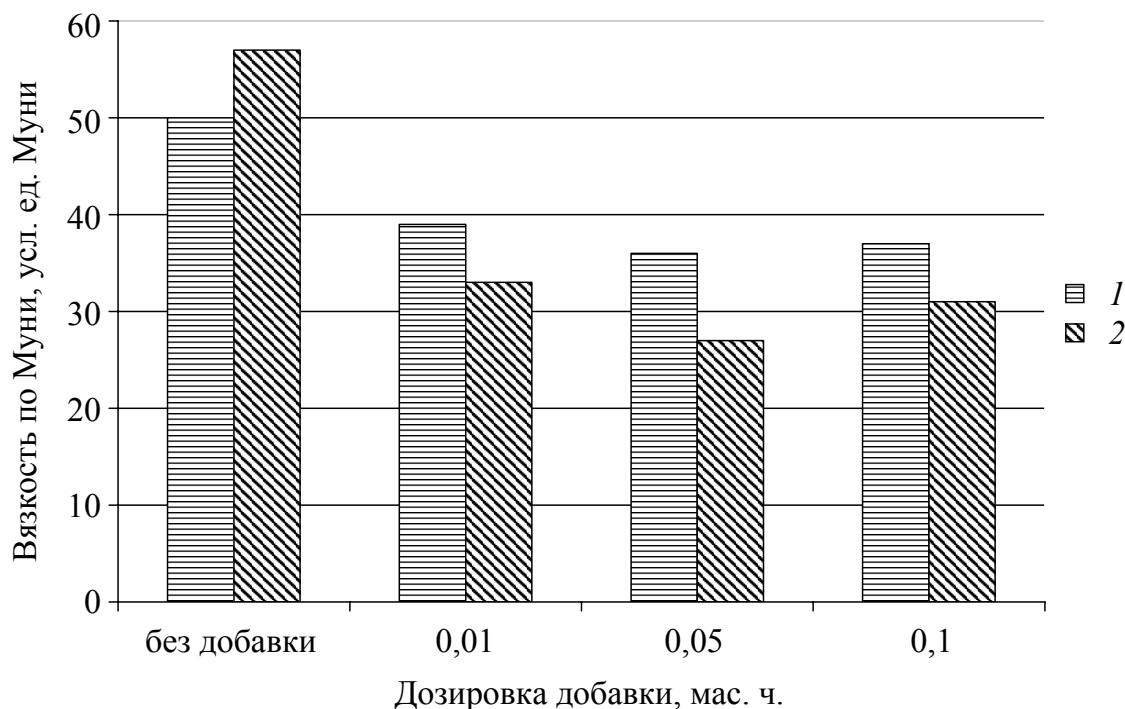


Рис. 2.7. Изменение вязкости по Муни резиновых смесей на основе НК (техуглерод N650) (1) и НК + СКМС-30 АРКМ-15 (техуглерод N220) (2) в зависимости от дозировки депозита углеродного наноматериала

В табл. 2.14 приведены результаты исследований по определению вязкости по Муни эластомерных композиций с углеродным наноматериалом [5, 45, 46].

Исследования вязкости резиновых смесей на основе комбинации СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 с активной маркой технического углерода (N330) показали, что введение углеродных добавок не оказывает значительного влияния на показатель вязкости по Муни эластомерных композиций. Изменение вязкости по Муни композиций

с фракциями УНМ не превышает 3%. В данном случае это, вероятно, связано с составом и особенностями взаимодействия наноматериалов с компонентами резиновой смеси в присутствии активного технического углерода, обладающего большой удельной поверхностью и активными центрами, как и нанодобавка. Ее присутствие «теряется» в композициях.

Таблица 2.14

**Вязкость по Муни наполненных резиновых смесей
с высокодисперсными углеродными добавками**

Наименование высокодисперсной углеродной добавки	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Эластомерная основа резиновой смеси / Вязкость по Муни, усл. ед. Муни		
		СКИ-3, СКМС-30 АРКМ-15 (N330)	СКИ-3, СКД СКМС-30 АРКМ-15 (N650)	СКИ-3, СКД (П-234, П-803, мел, цинковые белила)
Без добавок	–	35,6	28,7	19,2
Алмазосодержащая шихта	0,05	37,1	32,0	20,3
	0,10	36,8	36,1	22,4
	0,15	36,2	33,2	23,1
	0,20	36,5	32,3	22,8
Фракция УНМ «пленка»	0,05	36,0	29,8	22,2
	0,10	36,7	31,3	22,1
	0,15	36,3	30,5	21,5
	0,20	36,4	29,9	19,4
Фракция УНМ «суспензия»	0,05	35,7	28,0	15,8
	0,10	34,6	26,8	17,5
	0,15	34,8	25,2	18,5
	0,20	35,2	26,0	19,5
Фракция УНМ «осадок»	0,05	35,9	27,9	18,3
	0,10	35,7	28,5	19,6
	0,15	36,2	29,0	20,5
	0,20	36,7	29,6	21,0

Примечание. В скобках указаны применяемые наполнители

Введение продукта ША-А во всех дозировках в эластомерную композицию на основе СКИ-3, СКД и СКМС-30 АРКМ-15, в которой в качестве наполнителя применяется технический углерод полуактивной марки N650, приводит к увеличению вязкости по Муни резиновых смесей. Наибольшее значение вязкости наблюдается при дозировке алмазосодержащей шихты 0,1 мас. ч.

Применение фракции «пленка» во всех дозировках в композиции на основе СКИ-3, СКД и СКМС-30 АРКМ-15 приводит к увеличению вязкости по Муни резиновых смесей. Максимальное значение вязкости наблюдается при дозировке 0,1 мас. ч. и составляет 31,3 усл. ед. Муни. При этом введение фракции «суспензия» приводит к снижению вязкости по Муни композиций данного состава, это, по-видимому, связано с тем, что в составе фракции «суспензия» преобладают углеродные нанотрубки, которые облегчают ориентацию макромолекул каучука в направлении деформации.

Введение фракции «осадок» не оказывает значительного влияния на вязкость резиновой смеси с полуактивной маркой технического углерода, что может быть связано с ее неоднородным составом и наличием примесей.

В ходе исследований выявлено, что повышение дозировки до 0,15 мас. ч. продукта ША-А в резиновых смесях на основе СКИ-3, СКД с комбинацией органических и минеральных наполнителей ведет к увеличению вязкости.

Введение фракции «пленка» во всех исследуемых дозировках также приводит к незначительному увеличению вязкости данной эластомерной композиции. Применение фракции «суспензия» в минимальной дозировке 0,05 мас. ч. приводит к снижению вязкости по Муни резиновых смесей на 17%, а дальнейшее повышение дозировки выявило увеличение вязкости по Муни до значения 19,5 усл. ед. Муни при содержании фракции 0,20 мас. ч.

Введение фракции «осадок» в композицию с комбинацией наполнителей практически не оказывает влияния на показатель вязкости по Муни резиновых смесей.

Неоднозначный характер зависимости вязкости по Муни эластомерных композиций на основе СКД и СКИ-3 с фракциями УНМ связан, видимо, с различной структурой высокодисперсных углеродных добавок и их взаимодействием с наполнителями, в том числе с активной маркой технического углерода и мелом [5, 46, 47].

Специфика промышленности резинотехнических изделий (РТИ) определяется разнообразием техники, где используются резинотехнические детали, и жесткими условиями эксплуатации (физические и энергетические воздействия, широкий диапазон температур, агрессивные среды и т.д.). В связи с этим важнейшим направлением технического прогресса в современном мировом

производстве РТИ является стремительный рост объемов выпуска и потребления каучуков специального назначения.

В табл. 2.15 приведены результаты исследований резиновых смесей на основе каучуков специального назначения БНКС-18А, БНКС-28АМ и БНКС-40АМ, содержащие депозит углеродного наноматериала, введенного в виде порошка и дисперсии с дибутилфталатом (ДБФ) [48].

Таблица 2.15

**Вязкость по Муни резиновых смесей на основе каучуков
специального назначения**

Содержание добавки	Резиновая смесь на основе БНКС-18А	Резиновая смесь на основе БНКС-28АМ	Резиновая смесь на основе БНКС-40АМ
Без добавки	72,2	73,8	49,5
0,01	65,8	73,9	32,1
0,05	64,4	78,6	30,7
0,1	65,0	76,9	27,5
0,01 с ДБФ	65,4	63,7	28,8
0,05 с ДБФ	62,2	68,8	37,7
0,1 с ДБФ	62,4	69,7	37,1

Анализ данных показал, что введение нанодобавки в эластомерные композиции на основе БНКС-18А и БНКС-40АМ во всех исследуемых дозировках приводит к снижению вязкости по Муни резиновых смесей. Композиция на основе БНКС-28АМ содержит комбинацию марок технического углерода (П-803+П-234), что, вероятно, и приводит к неоднозначному изменению показателя перерабатываемости резиновой смеси [48–50]. Применение дисперсии углеродного наноматериала с пластификатором не оказывает значительного влияния на вязкость резиновой смеси в сравнении с композициями, содержащими нанодобавку, введенную в виде порошка [49, 51].

Результаты исследования вязкости по Муни эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков с углеродными добавками представлены в табл. 2.16 [5, 47].

Все исследуемые резиновые смеси предназначены для производства РТИ и являются высоконаполненными. В качестве наполнителя в рецептурах резиновых смесей для производства резинотехнических изделий используются в основном неактивные марки

(обладают малыми удельной поверхностью и структурностью) технического углерода. В этом случае возможно высокое наполнение при сохранении высоких эластических показателей без значительного повышения твердости.

Таблица 2.16

**Вязкость по Муни эластомерных композиций
с углеродными наноматериалами**

Наименование добавки	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Резиновая смесь на основе / Вязкость по Муни, усл. ед. Муни			
		БНКС-18 (П-803)	БНКС-28 (П-514, П-803)	БНКС-28 (П-234, П-803)	БНКС-40 (П-803)
Без добавок	–	72,2	73,8	62,9	49,5
Алмазосодержащая шихта	0,05	71,6	74,1	63,3	49,3
	0,10	72,8	74,4	63,4	50,1
	0,15	73,5	74,8	63,8	50,6
	0,20	74,7	75,3	64,0	51,2
Фракция УНМ «пленка»	0,05	65,8	68,3	60,0	44,9
	0,10	64,4	67,6	58,9	42,1
	0,15	64,8	67,5	58,3	41,9
	0,20	65,0	68,0	58,6	40,6
Фракция УНМ «суспензия»	0,05	64,4	69,2	59,6	41,6
	0,10	63,0	66,5	58,6	40,8
	0,15	61,9	66,1	57,1	40,1
	0,20	62,7	65,9	57,6	39,6

Примечание. В скобках указаны применяемые марки технического углерода.

Исследования вязкости резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука различных марок показали, что с повышением дозировки алмазосодержащей шихты незначительно (до 4%) увеличивается вязкость по Муни эластомерных композиций.

Введение фракции УНМ «пленка» (частицы графита и аморфного углерода, относительно крупные сплетения трубок и волокон) во всех исследуемых дозировках в эластомерные композиции на основе бутадиен-нитрильных каучуков приводит к снижению до 12% вязкости по Муни. Наименьшая вязкость резиновых смесей на основе БНКС-18 наблюдается при дозировке данной фракции углеродного наноматериала 0,1 мас. ч. Для эластомерных композиций на основе БНКС, содержащих 27–30 мас. % связанного

нитрилакриловой кислотой (НАК), наибольшее снижение вязкости выявлено при дозировке 0,15 мас. ч. Установлено, что применение «пленки» в резиновых смесях на основе БНКС-40 в дозировке 0,2 мас. ч. приводит к уменьшению вязкости по Муни до 18%.

В ходе исследований установлено, что введение фракции «суспензия» в эластомерные композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука всех марок приводит к снижению вязкости исследуемых резиновых смесей. Так, минимальная вязкость по Муни резиновых смесей на основе БНКС-18 и БНКС-28 (с комбинацией активной и неактивной марок технического углерода) выявлена при дозировке 0,15 мас. ч. В случае эластомерных композиций на основе БНКС-28 (наполненной неактивными марками технического углерода) и БНКС-40 минимальные значения вязкости наблюдались у образцов, содержащих 0,2 мас. ч. указанной фракции УНМ.

Вязкость по Муни наполненных эластомерных композиций в зависимости от дозировки алмазосодержащей шихты, как и в случае резиновых смесей на основе БНКС-18, не содержащих наполнителей, изменяется незначительно. Уменьшение вязкости эластомерных композиций на основе БНКС при введении депозита УНМ и фракций углеродного наноматериала, вероятно, связано с облегчением ориентации и движения относительно друг друга полярных макромолекул каучука, которое обеспечивается нанотрубками и другими схожими структурами. В меньшей степени изменение реологических свойств резиновых смесей выявлено для эластомерных композиций на основе каучука с большим содержанием НАК (БНКС-40), а также наполненных комбинацией активной и неактивной марок технического углерода (на основе БНКС-28 с П-234+П-803) [5, 47].

Установление зависимостей свойств эластомерных композиций от структуры и дозировки углеродных наноматериалов позволили провести комплексные испытания эластомерной композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука с содержанием связанного акрилонитрила 17–23 мас. % марки БНКС-18, в рецептуру которой вводились фракции «пленка» и «суспензия» углеродного наноматериала [5, 52–54]. Основу наполненной резиновой смеси составлял каучук БНКС-18, в качестве наполнителя использовался технический углерод неактивной марки – П-803. Серная вулканизирующая система содержала ускорители вулканизации – дибензотиазолдисульфид (альтакс) и дифенилгуанидин (ДФГ).

В табл. 2.17 представлены результаты определения вязкости эластомерных композиций с фракциями УНМ на роторном вискозиметре MV2000 [5, 55].

В ходе исследований выявлено, что введение фракций УНМ в эластомерную композицию на основе БНКС-18 приводит к снижению до 14% вязкости исследуемых резиновых смесей. Минимальные значения вязкости по Муни исследуемых резиновых смесей выявлены при введении фракции «суспензия» в дозировке 0,1 мас. ч., а в случае фракции «пленка» – в дозировке 0,2 мас. ч. [5, 56].

Таблица 2.17

**Результаты исследования эластомерных композиций
на роторном вискозиметре MV2000**

Наименование фракции УНМ	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Наименование показателя		
		Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	$tg\alpha'$	K_p , %
Без добавок	–	57,3	–0,386	49,7
«Пленка»	0,05	55,4	–0,395	50,2
	0,10	53,1	–0,400	51,0
	0,15	51,2	–0,403	50,6
	0,20	50,1	–0,406	50,8
«Суспензия»	0,05	51,5	–0,410	50,9
	0,10	49,5	–0,417	51,7
	0,15	49,8	–0,411	51,2
	0,20	49,9	–0,405	50,8

Примечание: $tg\alpha'$ – тангенс угла наклона касательной к кривой релаксации через 1 с после остановки ротора; K_p – коэффициент релаксации, %.

Анализ данных, полученных при исследовании релаксации напряжения сдвига, показал, что образцы исследуемых эластомерных композиций, обладающие минимальной вязкостью по Муни, характеризуются большей скоростью релаксации напряжений. Так, для образцов резиновых смесей, содержащих фракцию «суспензия» в дозировке 0,1 мас. ч., значения тангенса угла наклона касательной к кривой релаксации и коэффициента релаксации составили –0,417 и 51,7% (образец сравнения характеризуется значениями $tg\alpha' = -0,386$ и $K_p = 49,7\%$). Сравнение значений скорости релаксации напряжений и коэффициента релаксации эластомерных композиций, содержащих фракцию «суспензия» с другими исследуемыми

резиновыми смесями, показало, что композиции с данной добавкой обладают лучшей обрабатываемостью.

Аналогичные зависимости по изменению скорости релаксации напряжений сдвига от дозировки и типа углеродного наноматериала были получены и в случае ненаполненных резиновых смесей на основе БНКС-18 [5, 24]. Введение фракций углеродного наноматериала, вероятно, способствует облегчению ориентации полярных макромолекул в направлении деформации (что косвенно подтверждается снижением вязкости по Муни эластомерных композиций, содержащих фракции УНМ), которое обеспечивается нанотрубками, и приводит к ускорению релаксационных процессов.

Таким образом, исследования технологических свойств производственных резиновых смесей на основе каучуков общего и специального назначения показали, что введение углеродных наноматериалов в наполненные эластомерные композиции необходимо проводить с учетом не только состава и структуры добавок, но и используемого наполнителя. Технический углерод активных марок, обладая большой удельной поверхностью, оказывает определяющее влияние на свойства эластомерных композиций, при этом снижается интенсивность взаимодействия вводимых нанодобавок с полимерной матрицей и компонентами композиции. Введение высокодисперсных углеродных добавок в эластомерные композиции, содержащие активную марку технического углерода, не оказывает значительного влияния на их вязкость по Муни. Характер влияния добавок на вязкость резиновых смесей с менее активными наполнителями определяется структурой самих добавок. Так, применение алмазосодержащей шихты в эластомерных композициях с полуактивной маркой технического углерода (N650) и композициях, содержащих комбинацию активной и неактивной марок технического углерода (П-234, П-803) и минеральные наполнители, приводит к увеличению вязкости до 25%. Введение фракции «пленка» в данные эластомерные композиции повышает вязкость по Муни, а фракции «суспензия» снижает данный показатель до 15%. По-видимому, это связано с тем, что в составе фракции «суспензия» преобладают углеродные нанотрубки, которые облегчают ориентацию макромолекул каучука в направлении деформации, а более крупные частицы, входящие в состав пленки, напротив, препятствуют этому процессу [5, 42, 47, 50–56].

Введение фракций УНМ позволяет улучшить технологические свойства резиновой смеси на основе БНКС-18. Выявлено, что

наилучшим комплексом реологических и вулканизационных характеристик обладают эластомерные композиции, содержащие фракции «суспензия» и «пленка» в дозировках 0,10 и 0,15 мас. ч. Введение добавок в данных дозировках снижает вязкость резиновых смесей на 12–14%, при этом увеличивается скорость релаксации напряжений из-за снижения межмолекулярных взаимодействий в каучуковой фазе [5, 55].

2.4.2. Кинетика вулканизации производственных резиновых смесей с углеродными наноматериалами

В процессе вулканизации между макромолекулами каучука образуются связи различных типов [29]. Образование поперечных связей осуществляется с помощью ряда химических реакций, обычно с участием агента вулканизации и ускорителей. Именно эти низкомолекулярные компоненты резиновой смеси могут адсорбироваться на техуглероде в процессе смешения [57], поэтому введение дополнительного количества высокодисперсного вещества может оказать значительное влияние на оптимум и скорость вулканизации. Влияние техуглерода на количество и тип поперечных связей, образующихся при вулканизации, осуществляется несколькими путями. Одним из них является адсорбция серы и ускорителей в процессе получения и переработки смесей. При нагревании вулканизуемых смесей по мере повышения температуры физически адсорбированные сера и ускорители десорбируются и вступают во взаимодействие с каучуком. Поэтому скорость реакций взаимодействия в значительной степени контролируется скоростью десорбции [57]. В то же время на кинетику вулканизации оказывает большое влияние и состав вулканизирующей группы [31].

В табл. 2.18 приведены результаты исследований резиновых смесей с депозитом УНМ на виброреометре ODR-2000. Резиновые смеси отличались эластомерной матрицей, а также типом и составом вулканизирующей системы [58]. Полученные данные показали, что для смеси на основе каучука БНКС-28АМ с «эффективной» вулканизирующей системой, содержащей углеродный наноматериал, при температурах 143, 153, 163°C увеличивается скорость вулканизации, при этом сокращается время достижения оптимума. Использование нанодобавки, вероятно, способствует образованию активных комплексов вулканизирующего агента дитиодиморфолина с ускорителями вулканизации, что инициирует процесс поперечного сшивания макромолекул.

Таблица 2.18

Кинетика вулканизации резиновых смесей, содержащих депозит углеродного наноматериала

Содержание добавки	Результаты испытаний при 143°C		Результаты испытаний при 153°C		Результаты испытаний при 163°C	
	Оптимальное время вулканизации, мин	Скорость вулканизации, дН · м/мин	Оптимальное время вулканизации, мин	Скорость вулканизации, дН · м/мин	Оптимальное время вулканизации, мин	Скорость вулканизации, дН · м/мин
Резиновая смесь на основе БНКС с «эффективной» вулканизирующей системой						
Без добавки	24,81	4,47	18,93	7,74	6,97	17,37
0,01	25,83	5,21	14,63	8,78	6,66	17,14
0,05	22,62	5,68	14,18	9,26	6,80	18,69
0,1	22,22	6,22	11,57	9,02	6,70	19,43
Резиновая смесь на основе БНКС с «полуэффективной» вулканизирующей системой						
Без добавки	34,53	1,89	20,57	3,71	11,12	6,45
0,01	34,19	1,94	19,55	3,37	10,65	5,79
0,05	34,89	1,88	21,43	3,30	11,05	5,54
0,1	35,12	1,81	19,60	3,39	10,99	6,29
Резиновая смесь на основе НК+ХБК (60 : 40) со смоляной вулканизирующей системой						
Без добавки	34,08	0,52	22,15	1,17	12,80	1,96
0,01	33,61	0,58	22,02	1,01	12,78	1,84
0,05	33,59	0,52	22,20	1,03	12,67	1,87
0,1	33,60	0,51	22,31	0,99	12,46	1,96
Резиновая смесь на основе НК с серной вулканизирующей системой						
Без добавки	18,40	3,24	11,23	6,15	6,87	9,58
0,01	15,89	3,45	9,80	6,63	6,69	10,12
0,05	18,09	3,40	10,78	6,24	6,71	10,32
0,1	19,78	3,47	9,58	6,70	6,93	9,95

Для резиновой смеси на основе каучука БНКС-18А с «полу-эффективной» вулканизирующей системой было выявлено незначительное уменьшение скорости вулканизации. В данном случае вулканизирующая система состоит из комбинации дитиодиморфоллина и серы и такое изменение кинетики вулканизации, вероятно, связано с адсорбцией серы и ускорителей на активных центрах нанодобавки.

Введение углеродного наноматериала в резиновую смесь на основе НК+ХБК практически не оказывает влияния на скорость вулканизации. Такой характер кинетики вулканизации, возможно, связан с тем, что взаимодействие нанодобавки и вулканизирующего агента в данном случае затруднено ввиду того, что молекулярная масса и химическое строение смолы значительно выше и сложнее по сравнению с традиционными агентами вулканизации [32].

Для эластомерной композиции на основе НК, содержащей комбинацию молотой и полимерной серы, установлено, что скорость вулканизации практически не изменяется при 143 и 153°C и увеличивается при 163°C.

Характер изменения кинетики вулканизации может быть связан с особенностями применения полимерной серы, так как, возможно, при более высоких температурах вулканизации переход полимерной серы в ромбическую осуществляется быстрее [58–60].

На основании полученных данных кинетики вулканизации резиновых смесей с различными вулканизирующими системами рассчитаны температурные коэффициенты вулканизации и установлено изменение данного показателя в зависимости от дозировки углеродного наноматериала (табл. 2.19) [58, 61].

Таблица 2.19

Температурный коэффициент вулканизации

Содержание добавки	Температурный коэффициент вулканизации	
	143–153°C	153–163°C
Резиновая смесь на основе БНКС с «эффективной» вулканизирующей системой		
Без добавки	1,31	2,72
0,01	1,52	2,20
0,05	1,60	2,09
0,1	1,73	2,23

Окончание табл. 2.19

Содержание добавки	Температурный коэффициент вулканизации	
	143–153°C	153–163°C
Резиновая смесь на основе БНКС с «полуэффективной» вулканизирующей системой		
Без добавки	1,68	1,85
0,01	1,75	1,84
0,05	1,63	1,94
0,1	1,79	1,87
Резиновая смесь на основе НК с серной вулканизирующей системой		
Без добавки	1,64	1,63
0,01	1,66	1,43
0,05	1,69	1,42
0,1	1,85	1,41
Резиновая смесь на основе НК+ХБК (60 : 40) со смоляной вулканизирующей системой		
Без добавки	1,54	1,72
0,01	1,53	1,73
0,05	1,52	1,75
0,1	1,51	1,79

Представленные результаты свидетельствуют о неоднозначном влиянии депозита углеродного наноматериала на кинетику вулканизации резиновых смесей, причем одним из основных факторов изменения вулканизационных параметров является состав вулканизирующей системы [58, 61].

Одной из основных характеристик образующейся пространственной сетки является концентрация поперечных химических связей в резине, которую можно определять по данным равновесного набухания с применением уравнения Флори – Ренера [61]. Из табл. 2.20 видно, что с введением углеродного наноматериала в резиновую смесь с «эффективной» вулканизирующей системой число поперечных связей в 1 см^3 вулканизата увеличивается при трех температурах.

Например, при 143°C число поперечных связей в 1 см^3 для образца сравнения составило $28,88 \cdot 10^{20}$, а при максимальной дозировке $0,1 \text{ мас. ч.}$ – $33,11 \cdot 10^{20}$, что коррелирует с данными полученными при изучении кинетики вулканизации, т. е. введение углеродного наноматериала приводит к увеличению скорости вулканизации и способствует образованию более плотной пространственной сетки вулканизата.

Таблица 2.20

**Характеристика пространственной сетки вулканизатов
с депозитом углеродного наноматериала**

Шифр смесей	Число поперечных связей в 1 см ³ вулканизата, $n \cdot 10^{-20}$		
	Температура вулканизации 143°C	Температура вулканизации 153°C	Температура вулканизации 163°C
Резины на основе БНКС с «эффективной» вулканизирующей системой			
Без добавки	28,88	27,89	27,22
0,01	29,64	28,45	28,16
0,05	32,35	29,49	28,89
0,1	33,11	29,80	29,16
Резины на основе НК+ХБК (60 : 40) со смоляной вулканизирующей системой			
Без добавки	11,73	11,82	11,26
0,01	11,23	12,00	11,19
0,05	11,72	11,79	11,26
0,1	11,24	11,52	11,11
Резины на основе НК с серной вулканизирующей системой			
Без добавки	19,11	18,29	18,91
0,01	17,54	18,05	17,43
0,05	18,41	17,82	18,66
0,1	18,72	18,41	17,82
Резины на основе БНКС с «полуэффективной» вулканизирующей системой			
Без добавки	25,39	25,85	22,92
0,01	23,99	23,69	22,74
0,05	23,59	23,70	21,22
0,1	23,49	23,89	21,39

Плотность поперечной сшивки резин на основе НК и ХБК со смоляной вулканизирующей системой практически не меняется с введением наноматериала, аналогичная закономерность наблюдается и при рассмотрении кинетики вулканизации исследуемых резиновых смесей.

Введение углеродного наноматериала в резиновые смеси на основе БНКС-18А с «полуэффективной» вулканизирующей системой и НК с серной вулканизирующей системой приводит к неоднозначному изменению пространственной структуры вулканизата с увеличением дозировки нанодобавки. Практически во всех случаях наблюдается некоторое уменьшение количества поперечных связей в 1 см³ вулканизата, однако это не приводит к значительному падению прочностных показателей резин [58, 61, 63].

Данные по кинетике вулканизации резиновых смесей, содержащих алмазосодержащую шихту и фракции УНМ, представлены в табл. 2.21 [5, 53, 64, 65].

Таблица 2.21

Кинетика вулканизации резиновых смесей, содержащих высокодисперсные углеродные добавки

Наименование добавки	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Основа резиновой смеси / Показатели кинетики вулканизации резиновых смесей					
		СКИ-3, СКМС-30 АРКМ-15 (N330)		СКИ-3, СКД СКМС-30 АРКМ-15 (N650)		СКИ-3, СКД (П-234, П-803, мел, цинковые белила)	
		$t_c(90)$, мин	R_h , мин ⁻¹	$t_c(90)$, мин	R_h , мин ⁻¹	$t_c(90)$, мин	R_h , мин ⁻¹
Без добавок	–	9,3	10,2	22,1	2,1	6,0	17,6
Алмазосодержащая шихта	0,05	9,5	11,5	20,2	2,4	5,9	17,2
	0,10	8,4	11,9	18,4	3,0	5,7	16,8
	0,15	7,7	12,1	18,0	2,9	5,6	16,3
	0,20	7,0	12,0	18,2	2,8	5,8	16,5
Фракция УНМ «пленка»	0,05	9,5	10,0	22,5	2,1	5,3	18,9
	0,10	9,7	9,9	22,8	2,0	5,7	20,6
	0,15	9,7	9,8	22,5	2,0	5,7	20,8
	0,20	9,8	9,7	22,4	1,9	5,6	21,0
Фракция УНМ «суспензия»	0,05	9,4	9,9	22,2	2,1	5,7	17,1
	0,10	9,5	9,7	20,1	2,4	5,6	19,4
	0,15	9,2	10,0	21,3	2,3	5,5	19,9
	0,20	9,0	10,1	21,7	2,2	5,4	20,2
Фракция УНМ «осадок»	0,05	9,4	9,9	22,0	2,1	5,8	16,7
	0,10	9,6	9,8	22,3	2,0	6,0	16,4
	0,15	9,7	9,7	22,4	2,0	5,8	17,6
	0,20	9,7	9,8	22,1	2,1	5,6	18,4

Примечание. В скобках указаны применяемые наполнители; $t_c(90)$ – время достижения оптимума вулканизации, мин; R_h – скорость вулканизации, мин⁻¹.

Исследование кинетики вулканизации эластомерных композиций на основе комбинации СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 с активной маркой технического углерода показало, что введение алмазосодержащей шихты приводит к сокращению времени достижения оптимума вулканизации резиновых смесей. Минимальное значение $t_c(90)$, равное 7,0 мин, наблюдается при дозировке продукта ША-А 0,2 мас. ч., увеличение скорости вулканизации в данном

случае составило 18%. С повышением дозировки фракции «пленка» в композиции с активной маркой технического углерода незначительно увеличивается время достижения оптимума вулканизации. Применение фракции «суспензия» не оказывает значительного влияния на кинетику вулканизации эластомерных композиций на основе СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15. Некоторое увеличение времени достижения оптимума вулканизации данных эластомерных композиций выявлено в случае введения фракции «осадок». Наибольшее значение $t_c(90)$ наблюдается при дозировке 0,15 мас. ч. Скорость вулканизации исследуемых эластомерных композиций при ведении фракций УНМ практически не изменяется [5], это, вероятно, обусловлено адсорбционным взаимодействием между частицами данной фракции и технического углерода [57].

Анализ реометрических зависимостей показал, что при введении алмазосодержащей шихты в резиновые смеси на основе комбинации СКИ-3, СКД и СКМС-30 АРКМ-15, содержащих в качестве наполнителя технический углерод полуактивной марки (N650), сокращается время достижения оптимальной степени вулканизации эластомерных композиций и при ее дозировке 0,15 мас. ч. составляет 18,0 мин, а у эластомерной композиции без добавок – 22,1 мин.

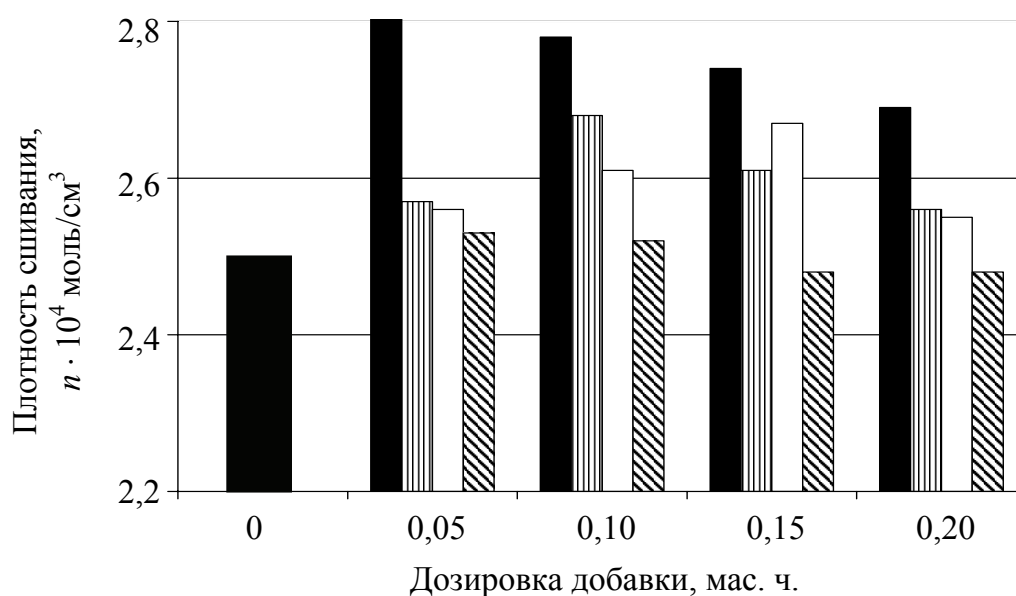
При этом применение в данной композиции фракции «суспензия» приводит к сокращению времени достижения оптимальной степени вулканизации на 9% (при дозировке 0,1 мас. ч.). Значительного изменения параметров кинетики вулканизации резиновых смесей с полуактивной маркой технического углерода при введении фракций «пленка» и «осадок» не наблюдается.

В результате проведения экспериментов установлено, что введение продукта ША-А в резиновые смеси на основе СКИ-3 и СКД с комбинацией органических и минеральных наполнителей приводит к незначительному увеличению времени достижения оптимума вулканизации [5, 64]. Подобное изменение кинетики вулканизации, вероятно, как и в случае ненаполненной резиновой смеси на основе СКИ-3, связано со взаимодействием компонентов вулканизирующей системы с высокодисперсными частицами алмазосодержащей шихты [17]. Применение фракций УНМ приводит к незначительному сокращению времени достижения оптимума вулканизации данных эластомерных композиций. Минимальное значение показателя $t_c(90)$ наблюдается для фракции «пленка» при дозировке 0,05 мас. ч., а для фракций «суспензия» и «осадок» наименьшее время достижения

оптимальной степени вулканизации выявлено при содержании высокодисперсных углеродных добавок в количестве 0,2 мас. ч.

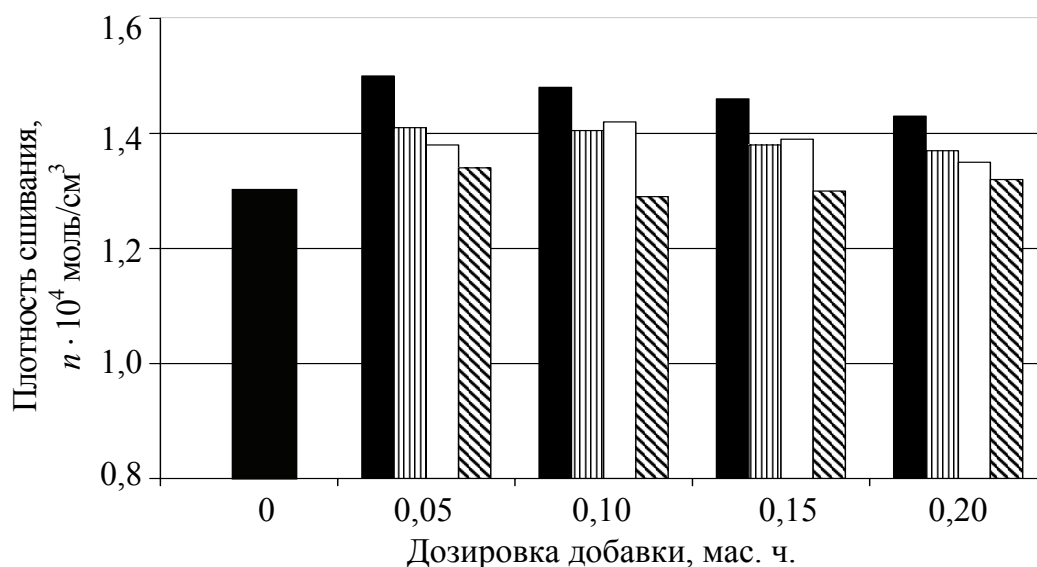
Введение фракций УНМ в эластомерную композицию, наполненную активной маркой технического углерода, практически не оказывает влияния на кинетику вулканизации. В то же время характер взаимодействия фракций углеродного наноматериала с компонентами вулканизационной системы эластомерных композиций с полуактивным техническим углеродом определяется структурой и составом как самих добавок, так и применяемого наполнителя. Изменение значений параметров кинетики вулканизации свидетельствует об участии высокодисперсных углеродных добавок в процессах образования вулканизационной пространственной сетки [5, 45, 52, 66].

Компоненты вулканизирующей группы могут адсорбироваться на поверхности технического углерода в процессе смешения [57], поэтому введение дополнительного количества высокодисперсного вещества может оказать значительное влияние на структуру образующейся пространственной сетки вулканизатов. На рис. 2.8–2.10 представлены зависимости изменения плотности поперечной сшивки вулканизатов на основе каучуков общего назначения от структуры и дозировки углеродного наноматериала [5].



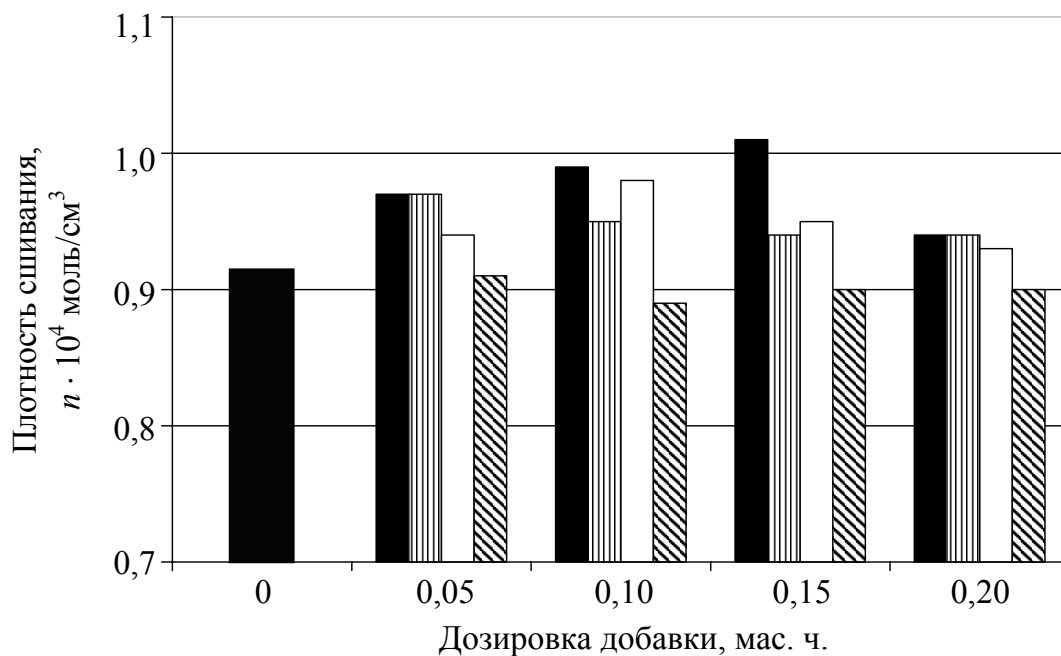
Вводимая добавка: ■ – алмазосодержащая шихта ▨ – фракция УНМ «пленка»
 □ – фракция УНМ «суспензия» ▩ – фракция УНМ «осадок»

Рис. 2.8. Зависимость плотности поперечной сшивки вулканизатов на основе СКИ-3, СКМС-30 АРКМ-15 от структуры и дозировки углеродного наноматериала



Вводимая добавка: ■ – алмазосодержащая шихта □ – фракция УНМ «пленка»
 □ – фракция УНМ «суспензия» ▨ – фракция УНМ «осадок»

Рис. 2.9. Зависимость плотности поперечной сшивки вулканизатов на основе SKI-3, СКД, СКМС-30 АРКМ-15 от структуры и дозировки углеродного наноматериала



Вводимая добавка: ■ – алмазосодержащая шихта □ – фракция УНМ «пленка»
 □ – фракция УНМ «суспензия» ▨ – фракция УНМ «осадок»

Рис. 2.10. Зависимость плотности поперечной сшивки вулканизатов на основе SKI-3, СКД от структуры и дозировки углеродного наноматериала

Анализ данных показал, что введение алмазосодержащей шихты в минимальной дозировке (0,05 мас. ч.) приводит к увеличению плотности поперечной сшивки вулканизатов резиновых смесей на основе СКИ-3, СКМС-30 АРКМ-15 (от $2,54 \cdot 10^4$ до $2,84 \cdot 10^4$ моль/см³), а в случае композиций на основе СКИ-3, СКМС-30 АРКМ-15, СКД – от $1,32 \cdot 10^4$ до $1,50 \cdot 10^4$ моль/см³.

Применение продукта ША-А в композициях на основе СКИ-3 и СКД повышает значения данного показателя на 9–10% при дозировке 0,15 мас. ч. При введении фракций УНМ «пленка» и «суспензия» в дозировках от 0,10 до 0,15 мас. ч. в резиновые смеси с активной и полуактивной марками технического углерода выявлено незначительное повышение плотности поперечной сшивки резин на 4–6%, а в случае композиции с комбинацией наполнителей – на 5–7%.

Результаты исследования кинетики вулканизации резиновых смесей на основе БНКС представлены в табл. 2.22 [5, 45, 47].

Изменение оптимального времени вулканизации $t_c(90)$ при введении продукта ША-А в композиции на основе БНКС-18 и БНКС-28 не превышает 5%. Практически не выявлено влияния алмазосодержащей шихты и на кинетику вулканизации резиновых смесей на основе БНКС-40. Применение фракции «пленка» углеродного наноматериала во всех исследуемых дозировках в эластомерных композициях на основе БНКС приводит к сокращению времени достижения оптимальной степени вулканизации исследуемых резиновых смесей на 9–12%. Минимальное значение данного показателя наблюдалось при дозировках 0,10 и 0,15 мас. ч. Введение фракции «суспензия» в резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука также приводит к сокращению времени достижения оптимума вулканизации на 10–20% по сравнению с эластомерными композициями без добавки.

В случае композиций на основе БНКС-28 с комбинациями неактивной марки технического углерода с полуактивной и активной марками образцы без добавок имеют значения показателя $t_c(90)$ 13,2 и 9,2 мин, а при дозировке 0,1 мас. ч. – 10,4 и 7,8 мин соответственно. Для резиновых смесей на основе БНКС-40 минимальное время достижения оптимальной степени вулканизации выявлено при дозировке 0,1 мас. ч. фракции «суспензия».

Частицы добавок, видимо, участвуют в процессах распада ускорителя и агента вулканизации, что приводит к более интенсивному их совместному действию и изменению структуры вулканизата.

Определения плотности поперечной сшивки вулканизатов проводили с использованием метода равновесного набухания [62], полученные данные представлены на рис. 2.11–2.12 [5].

Таблица 2.22

Кинетика вулканизации резиновых смесей на основе каучуков специального назначения, содержащих высокодисперсные углеродные добавки

Наименование добавки	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Резиновая смесь на основе / Показатели кинетики вулканизации резиновых смесей							
		БНКС-18 (П-803)		БНКС-28 (П-514, П-803)		БНКС-28 (П-234, П-803)		БНКС-40 (П-803)	
		$t_c(90)$, мин	R_h , мин ⁻¹	$t_c(90)$, мин	R_h , мин ⁻¹	$t_c(90)$, мин	R_h , мин ⁻¹	$t_c(90)$, мин	R_h , мин ⁻¹
Без добавок	–	11,3	23,0	13,2	7,1	9,2	13,6	24,0	1,3
Алмазосодержащая шихта	0,05	11,0	23,2	13,0	7,0	8,8	14,0	23,8	1,3
	0,10	10,8	23,4	12,6	7,2	8,5	14,2	23,7	1,3
	0,15	11,1	23,2	12,1	7,3	8,9	13,9	23,2	1,4
	0,20	11,4	23,1	12,4	7,2	9,1	13,4	23,6	1,3
Фракция УНМ «пленка»	0,05	11,0	23,3	12,6	7,2	8,6	13,7	23,2	1,3
	0,10	10,2	23,5	11,8	7,5	8,2	14,0	22,5	1,4
	0,15	10,4	23,4	12,0	7,3	8,4	13,9	22,0	1,4
	0,20	10,4	23,3	12,1	7,3	8,7	13,7	22,2	1,4
Фракция УНМ «суспензия»	0,05	10,5	23,5	11,4	7,1	8,4	14,2	22,9	1,4
	0,10	10,0	23,7	10,4	7,3	7,8	14,6	21,6	1,5
	0,15	9,7	23,8	10,5	7,5	8,1	14,5	22,1	1,4
	0,20	9,6	23,8	10,8	7,4	8,3	14,3	22,7	1,4

Примечание. В скобках указаны применяемые марки технического углерода; $t_c(90)$ – время достижения оптимума вулканизации, мин; R_h – скорость вулканизации, мин⁻¹.

Выявлено, что введение алмазосодержащей шихты не оказывает влияния на плотность поперечной сшивки вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков (изменение показателя не превысило 3%). Применение фракций «пленка» и «суспензия» в дозировках от 0,10 до 0,15 мас. ч. приводит к увеличению плотности поперечной сшивки резин на основе БНКС-18 и БНКС-28 на 6–15%. При этом образцы с фракцией «суспензия» характеризуются более плотной пространственной сеткой, увеличение значения данного показателя у резин на основе БНКС-18 при введении «суспензии» составило от $2,54 \cdot 10^4$ до $2,91 \cdot 10^4$ моль/см³.

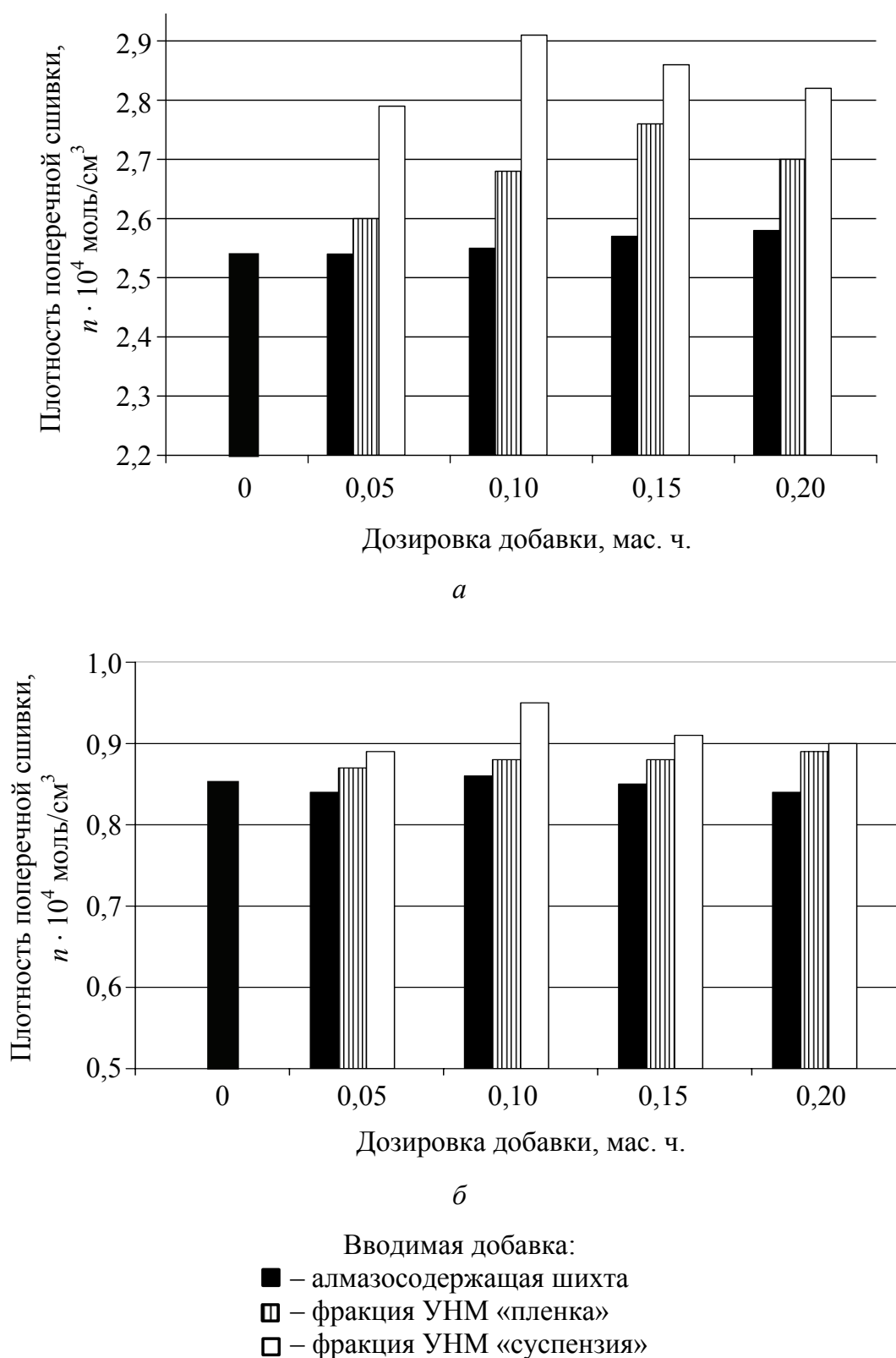
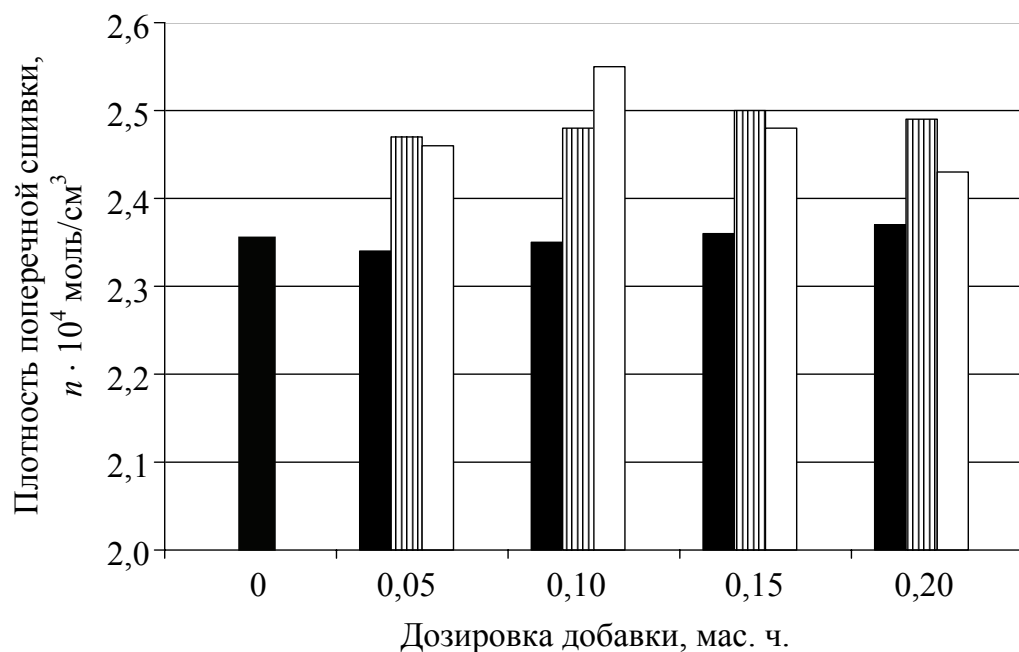
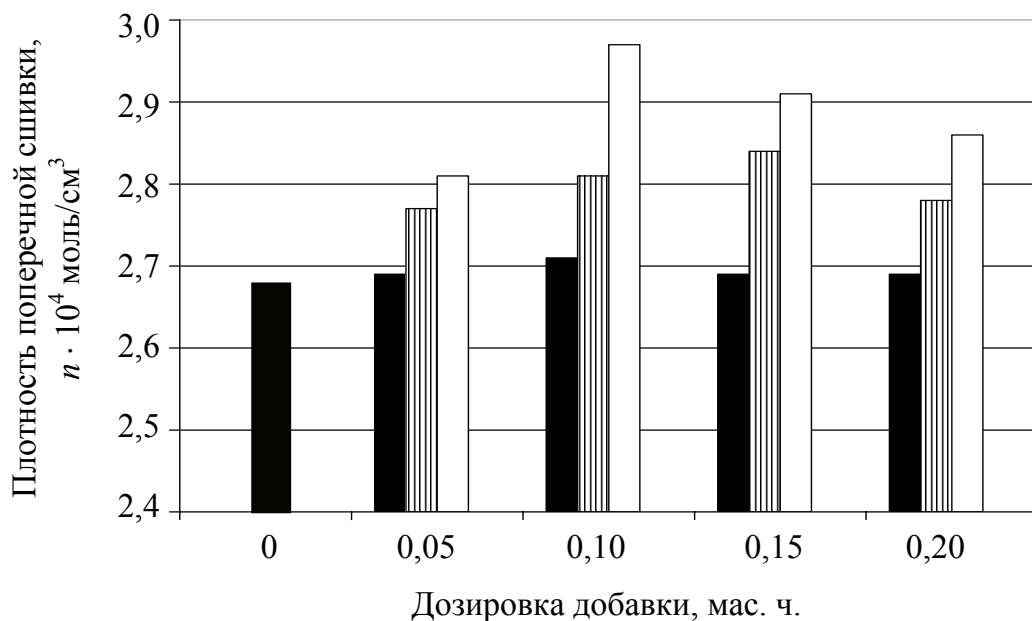


Рис. 2.11. Зависимость плотности поперечной сшивки вулканизатов на основе каучуков специального назначения от структуры и дозировки углеродного наноматериала:
 а – БНКС-18 (П-803); б – БНКС-40 (П-803)



a



б

- Вводимая добавка:
- – алмазосодержащая шихта
 - ▨ – фракция УНМ «пленка»
 - – фракция УНМ «суспензия»

Рис. 2.12. Зависимость плотности поперечной сшивки вулканизатов на основе каучуков специального назначения от структуры и дозировки углеродного наноматериала:
a – БНКС-28 (П-514, П-803); *б* – БНКС-28 (П-234, П-803)

Введение исследуемых высокодисперсных углеродных добавок в эластомерные композиции на основе БНКС-40 практически не оказывают влияния на структуру их пространственной сетки. Особенности взаимодействия добавок с ингредиентами и каучуком резиновых смесей на основе БНКС-40, возможно, связаны с более низкой неопределенностью, а также высокой полярностью данной эластомерной основы [5].

Частицы добавок в процессе вулканизации могут взаимодействовать с эластомерной основой, вулканизирующей системой и другими ингредиентами резиновых смесей. Характер и структура вулканизационной пространственной сетки определяет широкий спектр технических свойств эластомерных композиций. В ходе исследования кинетики вулканизации эластомерных композиций на основе каучука БНКС-18 с серной вулканизирующей системой (табл. 2.23) установлено, что введение фракций углеродного наноматериала приводит к сокращению времени достижения оптимума вулканизации.

Таблица 2.23

Кинетика вулканизации резиновых смесей на основе БНКС-18, содержащих фракции углеродного наноматериала

Наименование добавки	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Наименование показателя	
		$t_c(90)$, мин	R_h , мин ⁻¹
Без добавок	–	11,4	11,2
Фракция УНМ «пленка»	0,05	11,0	11,4
	0,10	10,2	11,7
	0,15	10,1	11,5
	0,20	10,3	11,5
Фракция УНМ «суспензия»	0,05	10,6	11,6
	0,10	10,0	11,8
	0,15	9,9	11,7
	0,20	9,7	12,0

Наименьшие значения данного показателя выявлены для резиновых смесей, содержащих 0,15 мас. ч. фракции «пленка» и 0,2 мас. ч. «суспензии» [5, 53, 66].

В состав вулканизирующей группы исследуемой композиции входит комбинация ускорителей: альтакс и ДФГ. На основании проведенных в математическом пакете Hyperchem® квантово-химических расчетов установлено, что ДФГ обладает дипольным моментом, наличие которого может обуславливать его взаимодействие

с функциональными группами добавки. При этом, по-видимому, снижается его склонность к агломерации, что способствует лучшему диспергированию ДФГ в объеме смеси [67], это приводит к более интенсивному совместному действию ускорителей и доли вступившего в реакцию вулканизирующего агента, при этом возможно изменение структуры образующей пространственной сетки вулканизатов.

Результаты исследований плотности поперечного сшивания вулканизационной сетки резин с углеродными наноматериалами представлены на рис. 2.13 [5, 53, 66]. Показатель определяли по данным равновесного набухания с применением уравнения Флори – Ренера [62].

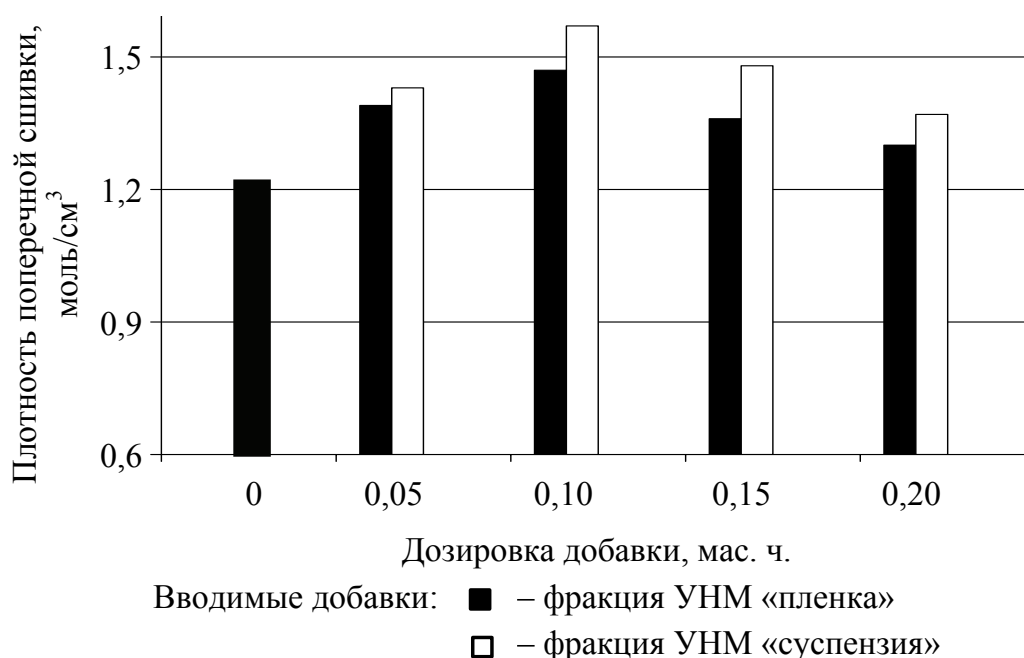
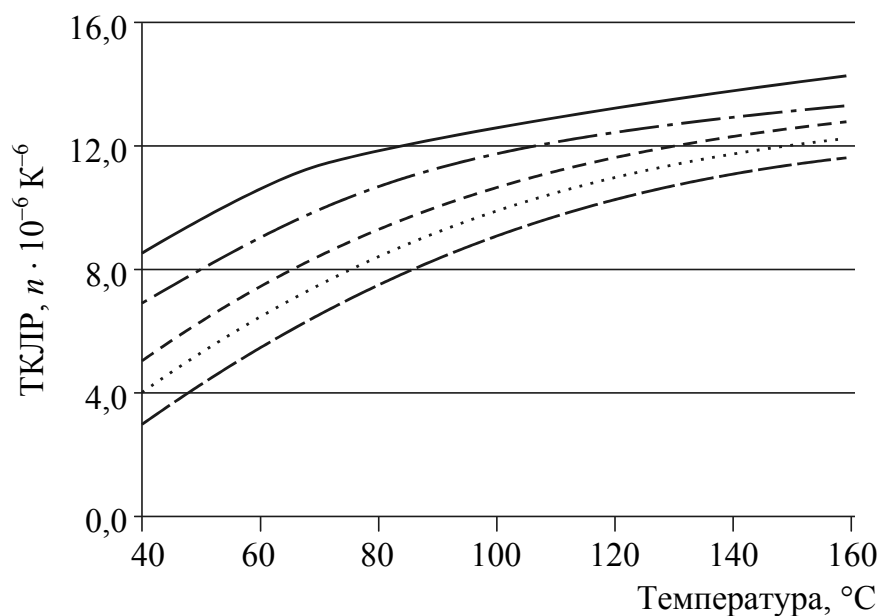
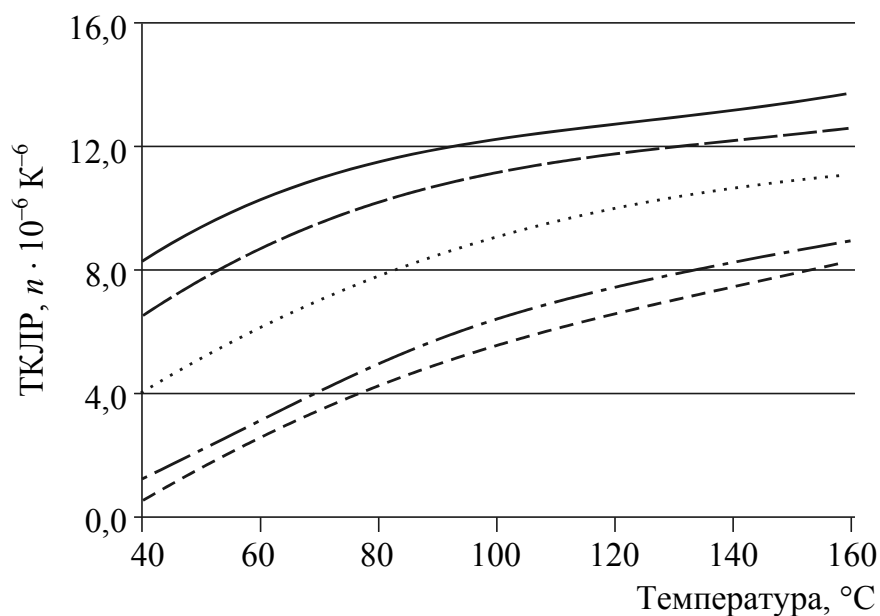


Рис. 2.13. Зависимость плотности поперечной сшивки вулканизатов на основе БНКС-18 от структуры и дозировки углеродного наноматериала

В результате проведения экспериментов установлено, что введение исследуемых фракций углеродного наноматериала приводит к увеличению плотности поперечной сшивки вулканизатов. Наибольшие значения данного показателя при применении «пленки» составляют $1,46 \cdot 10^4$ и $1,57 \cdot 10^4$ моль/см³ при введении «суспензии» в дозировке 0,1 мас. ч.

Для исследования структуры полимерных материалов широко используется определение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Данный показатель является

достаточно чувствительным к структурным и фазовым изменениям в материале, происходящим при изменении температуры [67]. На рис. 2.14 представлены зависимости изменения значений ТКЛР вулканизатов от температуры.

*a**б*

Дозировка вводимых добавок: — — — без добавок, — — — — 0,05 мас. ч.
— — — — 0,1 мас. ч., ······ — 0,15 мас. ч., — — — — 0,2 мас. ч.

Рис. 2.14. Зависимость температурного коэффициента линейного расширения образцов резины на основе БНКС-18 от температуры при введении фракции «пленка» (а) и «суспензия» (б)

Согласно полученным данным, применение фракций «пленка» и «суспензия» приводит к снижению значений ТКЛР образцов резин в интервале температур $(40 \pm 2) - (120 \pm 2)^\circ\text{C}$. Это может свидетельствовать об уменьшении перегруппировки сегментов макромолекул полимера при нагревании в результате формирования пространственной сетки с более плотной структурой. При увеличении температуры значения ТКЛР образцов без добавок и с фракцией «суспензия» повышаются в равной степени, а в случае «пленки» несколько больше, что, возможно, объясняется образованием менее прочных связей.

Таким образом, участие частиц добавок в процессе вулканизации приводит к увеличению до 30% плотности поперечной сшивки вулканизатов и снижению значений температурного коэффициента линейного расширения [5, 69].

Проведенные исследования кинетики вулканизации эластомерных композиций с углеродными наноматериалами показали, что характер влияния высокодисперсных углеродных добавок связан с адсорбционным взаимодействием между нанодобавками и техническим углеродом, а также со способностью частиц добавок влиять на характер распада и рекомбинации радикалов вулканизирующей группы, что приводит к изменению плотности поперечной сшивки вулканизатов [5, 45, 52].

2.4.3. Упруго-прочностные свойства и стойкость к термическому старению резин, содержащих высокодисперсные углеродные добавки

Структура резин, как и других материалов, неоднородна. Местная концентрация напряжений может быть следствием наличия в резине материальных дефектов (микротрещин, полостей, включений, дислокаций, нарушений химической структуры) и структурной неоднородности материалов (неодинаковая длина участков молекулярных цепей, заключенных между узлами вулканизационной сетки, наличие несвязанных в сетку концов молекул, зависящее от молекулярной массы каучука; неравномерное распределение связей по объему вулканизата, наличие упорядоченных областей, кристаллических включений в аморфной фазе каучука, присутствие твердой и мягкой фазы в наполненных резинах, наличие поверхности раздела фаз и др.). Такие микродефекты и микрон неоднородности являются очагами, дающими начало разрушению в материале, находящемся под нагрузкой.

Из основного положения статистической теории прочности, сформулированной С. Н. Журковым и А. П. Александровым, вытекает важный вывод: поскольку прочность определяется наиболее опасным дефектом, а распределение дефектов в материале носит статистический характер, маловероятно в разных образцах одной и той же резины встретить дефекты одинаковой степени опасности. Следовательно, различные образцы разных геометрических размеров одной и той же резины будут иметь разную прочность [70].

Введение в эластомерную композицию, содержащую технический углерод, дополнительно высокодисперсного вещества, диспергирующегося в объеме эластомерной матрицы, может способствовать образованию микродефектов и созданию очагов напряжений.

Практическое определение прочностных свойств производится в условиях простого растяжения, осуществляемого с постоянной скоростью [35]. Результаты определения упруго-прочностных свойств наполненных резин, содержащих депозит углеродного наноматериала, приведены в табл. 2.24.

Сравнительный анализ показателей, полученных для резин на основе БНКС с «эффективной» вулканизирующей системой при температуре вулканизации 143°C, выявил, что введение добавок в различных дозировках приводит к незначительному увеличению условной прочности при растяжении, а эластические свойства резин при этом практически не изменяются. Для резин на основе НК+ХБК характерно увеличение условной прочности при растяжении с увеличением дозировки углеродного наноматериала, при этом максимальное значение показателя соответствует дозировке 0,01 мас. ч.

Введение углеродного наноматериала в резиновые смеси на основе БНКС с «полуэффективной» вулканизирующей системой и на основе НК с серной вулканизирующей системой не оказывает значительного влияния на прочностные свойства резин, при этом относительное удлинение при разрыве увеличивается на 30–40% [61]. Аналогичные закономерности для исследуемых резин наблюдаются и при температурах 153 и 163°C. Неоднозначный характер влияния депозита углеродного наноматериала на упруго-прочностные свойства вулканизатов прежде всего связан с неоднородным полидисперсионным составом нанодобавки, а также количественным и качественным составом вулканизирующей системы эластомерных композиций [58].

Таблица 2.24

**Упруго-прочностные свойства вулканизатов с депозитом
углеродного наноматериала**

Содержание добавки, мас. ч.	Температура вулканизации 143°C		Температура вулканизации 153°C		Температура вулканизации 163°C	
	Относи- тельное удлинение при раз- рыве, %	Условная прочность при рас- тяжении, МПа	Относи- тельное удлинение при раз- рыве, %	Условная прочность при рас- тяжении, МПа	Относи- тельное удлинение при раз- рыве, %	Условная прочность при рас- тяжении, МПа
Резины на основе БНКС с «эффективной» вулканизирующей системой						
Без добавки	160	11,9	140	11,7	250	11,6
0,01	140	12,4	150	11,0	170	11,0
0,05	140	12,5	150	11,2	160	11,4
0,1	140	12,6	140	13,3	150	12,6
Резины на основе БНКС с «полуэффективной» вулканизирующей системой						
Без добавки	190	8,5	130	8,1	170	7,9
0,01	200	7,4	170	7,2	170	7,7
0,05	210	7,9	190	7,4	170	7,4
0,1	230	8,9	190	7,5	170	7,6
Резины на основе НК+ХБК (60 : 40) со смоляной вулканизирующей системой						
Без добавки	580	11,8	540	12,7	530	12,8
0,01	620	13,6	580	13,2	560	12,7
0,05	600	13,5	560	13,4	560	12,6
0,1	580	13,4	590	14,1	560	12,6
Резины на основе НК с серной вулканизирующей системой						
Без добавки	560	24,5	550	22,2	600	21,6
0,01	570	23,6	560	21,3	590	21,5
0,05	590	23,3	570	22,6	610	20,0
0,1	550	22,6	570	21,2	600	21,4

Исследования, проведенные при введении данного типа углеродного наноматериала в эластомерные композиции на основе каучуков БНКС в виде порошка и дисперсии с дибутилфталатом, показали, что и в данном случае не наблюдается значительного изменения упруго-прочностных свойств резин (табл. 2.25). При этом выявлено влияние нанодобавки на стойкость резин к действию повышенной температуры и углеводородной среды (табл. 2.26) [12, 50]. По-видимому, нанодобавка, участвуя в процессе вулканизации, оказывает влияние на структуру и распределение поперечных связей в объеме эластомерной матрицы, тем самым улучшая технические свойства резин. При этом не выявлено

значительных различий в свойствах эластомерных композиций, введение наноматериала в которые осуществлялось в порошкообразном виде и в виде дисперсии с пластификатором дибутилфталатом [12, 50, 58].

Таблица 2.25

Упруго-прочностные показатели резин на основе БНКС с депозитом углеродного наноматериала

Содержание добавки	Относительное удлинение при разрыве ϵ_p , %			Условная прочность при растяжении f_p , МПа		
	до старения	после воздействия агрессивной среды	после термического старения	до старения	после воздействия агрессивной среды	после термического старения
Резина на основе БНКС-18А						
Без добавки	220	200	110	11,47	13,50	14,05
0,01	210	200	120	11,54	13,21	13,82
0,05	210	175	100	11,56	13,20	13,29
0,1	200	165	110	11,07	12,99	13,67
0,01 с ДБФ	210	170	110	11,67	13,07	13,29
0,05 с ДБФ	210	200	115	11,34	13,55	13,37
0,1 с ДБФ	200	220	100	11,68	13,08	13,52
Резина на основе БНКС-28АМ						
Без добавки	220	180	160	13,10	12,64	11,54
0,01	300	240	130	12,20	13,02	10,89
0,05	220	180	120	12,70	13,43	11,45
0,1	240	210	100	12,00	13,01	11,36
0,01 с ДБФ	220	220	200	13,10	13,33	13,85
0,05 с ДБФ	220	170	150	13,25	13,27	11,32
0,1 с ДБФ	250	210	200	12,25	13,42	12,61
Резина на основе БНКС-40АМ						
Без добавки	240	250	120	9,90	11,33	13,32
0,01	290	310	140	9,68	11,59	13,62
0,05	280	250	130	9,67	11,36	12,73
0,1	300	265	130	10,32	11,28	12,54
0,01 с ДБФ	300	290	155	9,84	11,19	12,54
0,05 с ДБФ	330	275	145	9,91	11,35	12,41
0,1 с ДБФ	260	275	175	10,11	10,78	11,90

Таблица 2.26

Коэффициенты старения исследуемых резин после воздействия агрессивной среды и термического старения

Содержание добавки	Коэффициенты старения по относительному удлинению при разрыве K_ε		Коэффициенты старения по условной прочности при растяжении K_σ	
	после воздействия агрессивной среды	после термического старения	после воздействия агрессивной среды	после термического старения
Резиновая смесь на основе БНКС-18А				
Без добавки	0,91	0,50	1,18	1,12
0,01	0,95	0,57	1,14	1,20
0,05	0,83	0,48	1,14	1,15
0,1	0,83	0,55	1,17	1,23
0,01 с ДБФ	0,81	0,50	1,12	1,14
0,05 с ДБФ	0,95	0,55	1,16	1,18
0,1 с ДБФ	1,10	0,52	1,12	1,16
Резиновая смесь на основе БНКС-28АМ				
Без добавки	0,82	0,53	0,96	0,88
0,01	0,80	0,43	1,06	0,89
0,05	0,82	0,55	1,05	0,90
0,1	0,87	0,42	1,08	0,95
0,01 с ДБФ	1,05	0,91	1,02	1,06
0,05 с ДБФ	0,77	0,68	1,00	0,85
0,1 с ДБФ	0,84	0,80	1,10	1,03
Резиновая смесь на основе БНКС-40АМ				
Без добавки	1,04	0,50	1,14	1,35
0,01	1,07	0,48	1,20	1,41
0,05	0,89	0,46	1,13	1,32
0,1	0,88	0,44	1,09	1,22
0,01 с ДБФ	0,97	0,52	1,14	1,28
0,05 с ДБФ	0,83	0,43	1,15	1,25
0,1 с ДБФ	1,06	0,67	1,07	1,18

Результаты определения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве резин на основе каучуков общего назначения, содержащих алмазосодержащую шихту и фракции углеродного наноматериала, приведены в табл. 2.27 [5].

Анализ полученных данных прочностных показателей композиции на основе комбинаций СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 с техническим углеродом активной марки (N330), а также СКИ-3, СКД

и СКМС-30 АРКМ-15 с полуактивной маркой (N650) показал, что введение 0,05 мас. ч. алмазосодержащей шихты приводит к увеличению условной прочности при растяжении до 18%, при этом практически не оказывая влияния на относительное удлинение резин. В случае резин на основе СКИ-3 и СКД с комбинацией наполнителей выявлен аналогичный характер зависимости прочностных показателей от дозировки алмазосодержащей шихты. Однако максимум условной прочности при растяжении наблюдался при дозировке 0,15 мас. ч. Полученные результаты по условной прочности коррелируют с увеличением на 11–13% плотности поперечной сшивки вулканизатов (рис. 2.8).

Таблица 2.27

**Упруго-прочностные свойства наполненных резин
с высокодисперсными углеродными добавками**

Наименование добавки	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Эластомерная основа резиновой смеси / Прочностные показатели вулканизатов					
		СКИ-3, СКМС-30 АРКМ-15 (N330)		СКИ-3, СКД СКМС-30 АРКМ-15 (N650)		СКИ-3, СКД (П-234, П-803, мел, цинковые белила)	
		ϵ_p , %	f_p , МПа	ϵ_p , %	f_p , МПа	ϵ_p , %	f_p , МПа
Без добавок	–	610	18,9	700	15,0	640	22,2
Алмазосодержащая шихта	0,05	590	22,3	670	17,8	590	23,1
	0,10	550	20,2	590	17,3	580	23,7
	0,15	570	19,4	630	17,1	580	24,3
	0,20	580	18,5	640	17,0	590	23,8
Фракция УНМ «пленка»	0,05	600	19,3	720	14,8	600	19,0
	0,10	590	19,5	740	14,5	630	20,1
	0,15	590	18,8	750	13,9	600	19,3
	0,20	570	18,5	730	14,0	590	18,0
Фракция УНМ «суспензия»	0,05	600	18,5	730	14,3	660	20,7
	0,10	600	18,2	760	14,6	660	21,5
	0,15	610	18,3	750	14,4	620	19,8
	0,20	620	18,1	740	13,9	590	18,1
Фракция УНМ «осадок»	0,05	600	18,3	710	14,3	590	19,4
	0,10	610	17,6	700	13,3	600	18,5
	0,15	610	17,3	690	13,8	600	19,3
	0,20	600	17,1	700	14,0	610	20,6

Примечание. В скобках указаны применяемые наполнители.

Из приведенных данных видно, что применение фракций «пленка» и «суспензия» в резиновых смесях, наполненных активной (N330) и полуактивной (N650) марками технического углерода, не оказывает влияния на прочностные свойства вулканизатов. Введение же фракции «осадок» приводит к незначительному (на 9%) снижению условной прочности при растяжении, которое наблюдается при максимальной дозировке 0,2 мас. ч.

Снижение до 18% условной прочности при растяжении резин наблюдается и при введении фракций углеродного наноматериала в резиновую смесь на основе комбинации СКИ-3 и СКД, причем наименьшие значения выявлены при дозировке 0,2 мас. ч. Наилучшими прочностными свойствами характеризуются композиции, содержащие «пленку» и «суспензию» в дозировке 0,1 мас. ч. Применение фракций углеродного наноматериала в данной эластомерной композиции не приводит к изменению такого показателя резин, как относительное удлинение при разрыве.

Известно [32], что при введении наполнителя в полимер возможно адсорбционное взаимодействие на границе двух фаз. Это взаимодействие зависит от природы полимера и наполнителя, от свойств поверхности наполнителя, наличия на нем функциональных групп. В данном случае в рецептуре эластомерной композиции содержится комбинация органических и неорганических наполнителей, природа которых определяет сложный характер их взаимодействия с поверхностью каучука. Изменение значений прочностных свойств эластомерных композиций, возможно, связано с тем, что введение дополнительно даже малого количества фракций углеродного наноматериала приводит к изменению взаимодействия наполнителей и полимера на границе раздела фаз [5, 57].

Основной причиной повышенного износа шин и сокращения срока службы резинотехнических изделий является разогрев (в случае шин) и эксплуатация при повышенных температурах (в случае РТИ) [70, 71]. Результаты испытаний по определению стойкости к тепловому старению наполненных резин с фракциями углеродного наноматериала представлены в табл. 2.28 [5].

В ходе проведения экспериментов выявлено, что введение продукта ША-А в рецептуру резиновой смеси на основе СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 с техническим углеродом активной марки (N330) не приводит к значительному изменению стойкости вулканизатов к тепловому старению. В случае резин на основе комбинации

СКИ-3, СКМС-30 АРКМ-15 и СКД, в рецептуре которых применяется полуактивная марка технического углерода (N650), изменение относительного удлинения при разрыве до и после теплового старения на воздухе находилось в пределах от $-37,8\%$ (для образца сравнения) до $-41,2\%$ (при максимальной дозировке алмазосодержащей шихты – 0,2 мас. ч.). Применение данной добавки в композиции на основе СКИ-3 и СКД, наполненной комбинацией марок технического углерода, мелом и цинковыми белилами, не приводит к повышению стойкости резин к термоокислительному старению.

Таблица 2.28

Изменение относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении наполненных резин с высокодисперсными добавками после теплового старения

Наименование добавки	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Эластомерная основа резиновой смеси / Изменение упруго-прочностных показателей вулканизатов после теплового старения					
		СКИ-3, СКМС-30 АРКМ-15 (N330)		СКИ-3, СКД СКМС-30 АРКМ-15 (N650)		СКИ-3, СКД (П-234, П-803, мел, цинковые белила)	
		S_{ε} , %	S_{σ} , %	S_{ε} , %	S_{σ} , %	S_{ε} , %	S_{σ} , %
Без добавок	–	–25,6	–33,9	–38,7	–45,7	–55,1	–62,2
Алмазо-содержащая шихта	0,05	–27,6	–35,9	–39,1	–40,3	–52,3	–60,4
	0,10	–31,7	–37,2	–40,4	–41,9	–50,0	–58,6
	0,15	–28,7	–35,5	–42,5	–41,4	–51,6	–57,1
	0,20	–27,1	–38,3	–41,2	–43,3	–53,8	–58,2
Фракция УНМ «пленка»	0,05	–26,8	–32,2	–37,5	–42,3	–55,4	–55,8
	0,10	–28,9	–30,5	–36,6	–40,2	–49,7	–46,8
	0,15	–30,2	–31,2	–34,8	–41,7	–47,6	–43,5
	0,20	–30,0	–30,9	–38,5	–42,0	–43,4	–41,7
Фракция УНМ «суспензия»	0,05	–26,5	–31,5	–38,0	–41,2	–55,2	–52,7
	0,10	–25,9	–29,6	–36,5	–40,6	–55,6	–54,9
	0,15	–25,0	–30,1	–33,4	–42,6	–54,1	–59,1
	0,20	–25,8	–30,4	–36,0	–43,0	–53,7	–61,4
Фракция УНМ «осадок»	0,05	–26,6	–33,5	–39,5	–46,8	–56,5	–56,2
	0,10	–27,3	–34,2	–40,0	–48,3	–59,5	–65,4
	0,15	–27,6	–34,7	–38,5	–47,3	–55,6	–62,3
	0,20	–28,0	–34,0	–39,1	–48,1	–50,3	–58,4

Примечание. В скобках указаны применяемые наполнители; S_{ε} – изменение относительного удлинения при разрыве после теплового старения, %; S_{σ} – изменение условной прочности при растяжении после теплового старения, %.

Анализ данных, полученных при исследовании изменения относительного удлинения при разрыве после старения на воздухе, выявил, что введение фракций «пленка» и «суспензия» в эластомерную композицию на основе комбинации каучуков СКМС-30 АРКМ-15 и СКИ-3 с активной маркой технического углерода не приводит к значительному изменению стойкости образцов к термоокислительному старению (изменение показателя вулканизатов с добавками не превышает 3–5% по сравнению с резиной без добавок). Аналогичная зависимость установлена и в случае введения фракции «осадок» в данную эластомерную композицию.

Исследование вулканизатов резиновых смесей на основе СКИ-3, СКМС-30 АРКМ-15 и СКД на стойкость к воздействию повышенных температур и кислорода воздуха показало, что применение фракций «пленка» и «суспензия» в дозировке 0,15 мас. ч. приводит к увеличению стойкости резин к термоокислительному старению до 15%. Применение фракции «осадок» не оказывает значительного влияния на исследуемый показатель резин.

Введение фракции «пленка» углеродного наноматериала приводит к повышению в 1,15–1,26 раза стойкости резин к тепловому старению на основе комбинации СКИ-3 и СКД. Вулканизаты, содержащие «пленку» в дозировке 0,2 мас. ч., характеризуются наибольшей термостабильностью.

В случае применения в данной резиновой смеси фракций «суспензия» и «осадок» наблюдается незначительное увеличение (до 10%) термостабильности резин.

При действии на эластомеры повышенной температуры происходит сшивание и деструкция макромолекул, деполимеризация, изменение степени насыщенности, выделение летучих продуктов, а на воздухе – также окисление, образование карбонильных и других кислородсодержащих групп. Характер и скорость этих процессов зависят от типа каучука, состава резиновой смеси, температуры [14]. Воздействие температуры и кислорода воздуха приводит к распаду полисульфидных связей, при этом данный процесс происходит несоизмеримо быстрее окислительного распада макромолекул каучука. Термический распад полисульфидных связей сопровождается снижением степени их полисульфидности и выделением серы, которая может в дальнейшем участвовать в образовании новых связей [14, 73]. Введение фракций, возможно, оказывает влияние на процессы изменения сульфидности связи и плотности пространственной сетки

резин как на стадии вулканизации, так при термическом старении. При этом форма частиц, структура, наличие функциональных групп и дозировка высокодисперсной углеродной добавки определяет характер ее взаимодействия с ингредиентами резиновой смеси [74].

Результаты испытаний по определению влияния дозировки и структуры высокодисперсных углеродных добавок на упруго-прочностные свойства резин на основе каучуков специального назначения представлены в табл. 2.29 [5, 45].

Таблица 2.29

Упруго-прочностные свойства резин на основе БНКС, содержащих высокодисперсные углеродные добавки

Наименование добавки	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Резиновая смесь на основе / Прочностные свойства резин							
		БНКС-18 (П-803)		БНКС-28 (П-514, П-803)		БНКС-28 (П-234, П-803)		БНКС-40 (П-803)	
		ϵ_p , %	f_p , МПа	ϵ_p , %	f_p , МПа	ϵ_p , %	f_p , МПа	ϵ_p , %	f_p , МПа
Без добавки	–	220	11,5	200	13,1	260	17,7	240	9,9
Алмазосодержащая шихта	0,05	220	11,7	200	13,3	250	17,9	240	10,1
	0,10	210	12,1	200	13,5	250	18,2	230	10,5
	0,15	210	12,6	190	13,8	240	18,5	230	10,6
	0,20	200	12,7	190	13,9	240	18,6	240	10,6
Фракция УНМ «пленка»	0,05	210	11,3	190	13,0	270	17,8	250	9,8
	0,10	220	11,2	200	12,8	250	17,5	260	9,7
	0,15	210	11,3	210	12,5	250	17,3	260	9,9
	0,20	210	11,1	210	12,7	250	17,4	270	10,0
Фракция УНМ «суспензия»	0,05	210	11,5	200	12,5	280	17,6	290	9,7
	0,10	210	11,6	200	12,7	240	17,3	280	9,8
	0,15	210	11,3	210	12,4	250	17,5	290	10,0
	0,20	220	11,1	210	12,2	240	17,4	280	10,3

Примечание. В скобках указаны применяемые марки технического углерода; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве, %; f_p – условная прочность при растяжении, МПа.

В ходе проведения исследования установлено, что введение алмазосодержащей шихты не оказывает значительного влияния на упруго-прочностные показатели вулканизатов на основе каучуков специального назначения.

В свою очередь, исследование упруго-прочностных свойств вулканизатов выявило, что введение фракций углеродных наноматериалов

практически не влияет на условную прочность при растяжении (изменение показателя не превышает 7%).

Возможно, это связано с высоким содержанием наполнителей. При этом введение фракций УНМ приводит к увеличению до 20% относительного удлинения при разрыве резин на основе полярного БНКС-40. Наибольшее влияние на изменение структуры и ухудшение свойств каучуков оказывают протекающие в них процессы старения, обусловленные, как правило, деструкцией полимерных цепей [75].

Для резин определяющим фактором, наряду со строением макромолекул, является структура вулканизационной сетки. Вводимые углеродные наноматериалы, участвуя в процессе вулканизации, могут оказывать влияние не только на количество, но и на параметры образующихся поперечных связей. Изменение прочностных свойств исследуемых резин после проведения теплового старения в воздушной среде показано в табл. 2.30 [5, 45, 47].

Таблица 2.30

Изменение прочностных свойств резин, содержащих высокодисперсные углеродные добавки, под действием тепла в воздушной среде

Наименование добавки	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Резиновая смесь на основе / Изменение прочностных показателей резин							
		БНКС-18 (П-803)		БНКС-28 (П-514, П-803)		БНКС-28 (П-234, П-803)		БНКС-40 (П-803)	
		S_{ε} , %	S_{σ} , %	S_{ε} , %	S_{σ} , %	S_{ε} , %	S_{σ} , %	S_{ε} , %	S_{σ} , %
Без добавки	–	–50,0	20,1	–43,0	–11,9	–37,8	8,0	–49,8	32,0
Алмазосодержащая шихта	0,05	–50,6	21,7	–42,8	–11,4	–36,5	8,5	–50,6	32,4
	0,10	–50,3	21,8	–42,9	–11,8	–37,2	8,3	–50,1	32,5
	0,15	–49,8	22,2	–43,2	–11,5	–37,9	8,1	–49,8	32,7
	0,20	–50,0	22,4	–43,4	–11,6	–38,1	8,2	–49,6	33,1
Фракция УНМ «пленка»	0,05	–48,1	23,2	–42,2	–11,0	–36,8	8,3	–49,0	33,2
	0,10	–49,9	25,9	–40,1	–8,1	–36,1	8,5	–47,3	35,8
	0,15	–49,5	26,1	–39,7	–8,6	–35,5	8,8	–46,8	36,7
	0,20	–49,0	25,2	–39,2	–9,0	–35,9	9,0	–46,0	38,0
Фракция УНМ «суспензия»	0,05	–47,0	25,0	–37,2	–9,7	–35,5	8,5	–45,2	35,2
	0,10	–42,3	28,0	–38,7	–4,1	–34,1	8,6	–44,3	39,8
	0,15	–43,2	27,4	–39,3	–4,7	–35,6	8,9	–43,7	40,4
	0,20	–44,0	26,8	–39,9	–5,0	–36,4	9,1	–43,2	40,9

Примечание. В скобках указаны применяемые марки технического углерода; S_{ε} – изменение относительного удлинения при разрыве после теплового старения, %; S_{σ} – изменение условной прочности при растяжении после теплового старения, %.

Анализ данных, полученных при исследовании изменения относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении после теплового старения, выявил, что введение алмазосодержащей шихты в исследуемых дозировках в резиновые смеси на основе БНКС-18, БНКС-28 и БНКС-40 практически не влияет на стойкость к термоокислительному старению вулканизатов на их основе.

Введение фракции «суспензия» углеродного наноматериала в дозировке 0,1 мас. ч. приводит к повышению стойкости к термоокислительному старению резин на основе БНКС-18 на 15%. В то же время применение фракции «пленка» не оказывает значительного влияния на термостабильность вулканизатов на основе БНКС-18.

Аналогичные зависимости изменения стойкости эластомерных композиций к термоокислительному старению от дозировки фракции УНМ выявлен и для вулканизатов на основе БНКС-28 с комбинацией марок технического углерода П-514 (средней активности) и П-803 (малоактивная). Введение фракций «пленка» и «суспензия» во всех дозировках приводит к повышению стойкости резин к тепловому старению на воздухе в 1,10–1,15 раза.

Установлено, что применение фракции «суспензия» в резинах на основе БНКС-28, где в качестве наполнителя применяется комбинация активной (П-234) и малоактивной (П-803) марок технического углерода, приводит к увеличению данного показателя на 8–12%. Наилучшей стойкостью к тепловому старению характеризуются образцы, содержащие 0,1 мас. ч. добавки, при этом изменение относительного удлинения при разрыве составило –34,1%, а для образца сравнения $S_{\varepsilon} = -37,8\%$.

Применение фракции «пленка» оказывает меньшее влияние на термостабильность резин: образцы, содержащие 0,2 мас. ч. добавки, имеют значение $S_{\varepsilon} = -39,2\%$.

В ходе исследования влияния фракций УНМ на стойкость эластомерных композиций на основе БНКС-40 установлено, что введение фракций «суспензия» и «пленка» приводит к незначительному повышению данного показателя. Причем фракция «суспензия», которая состоит в основном из углеродных нанотрубок, оказывает более значительное влияние на стойкость резин к тепловому старению для данных эластомерных композиций. Так, относительное удлинение при разрыве после термоокислительного старения композиций повысилось на 13% при введении «суспензии» и только на 7% в случае введения фракции «пленка» в дозировке 0,2 мас. ч.

Повышение термостабильности резин при введении фракций углеродного наноматериала, по-видимому, связано с участием добавок в процессах, протекающих при вулканизации. При этом нанотрубки и нановолокна способствуют образованию в пространственной сетке вулканизатов связей более стойких к действию температур. Высокая активность добавок обуславливает также их способность являться акцепторами свободных радикалов и окисляющих агентов, образующихся в процессе старения резин, и, тем самым, замедлять сам процесс разрушения межмолекулярных и химических связей на участках макромолекул между узлами сетки. Не исключено также образование дополнительных физических взаимодействий между полярными группами $-CN$ в макромолекулах каучука и активными центрами нанодобавки, замедляющих движение звеньев макромолекул и повышающих потенциальный барьер разрыва химической связи, а следовательно, и термостабильность резин [47].

На основании полученных зависимостей и с целью разработки рецептуры эластомерной композиции с повышенной стойкостью к термоокислительной деструкции были проведены исследования вулканизатов на основе БНКС-18, содержащих только фракции «пленка» и «суспензия». Результаты испытаний по определению упруго-прочностных свойств исследуемых резин с фракциями УНМ представлены в табл. 2.31 [5, 52–54].

Таблица 2.31

Упруго-прочностные свойства исследуемых резин

Наименование фракции УНМ	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Наименование показателя	
		ϵ_p , %	f_p , МПа
Без добавок	–	130	14,3
«Пленка»	0,05	130	14,7
	0,10	125	14,5
	0,15	130	15,0
	0,20	135	14,9
«Суспензия»	0,05	140	15,4
	0,10	130	15,8
	0,15	130	14,6
	0,20	125	14,9

Примечание. ϵ_p – относительное удлинение при разрыве, %; f_p – условная прочность при растяжении, МПа.

Исследование упруго-прочностных свойств вулканизатов показало, что введение фракций углеродного наноматериала не оказывает значительного влияния на условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве вулканизатов на основе каучука БНКС-18. Неоднозначный характер зависимости прочностных свойств резин от дозировки углеродного наноматериала связан, по-видимому, с высоким содержанием наполнителя и особенностями взаимодействия частиц добавок с эластомером и техническим углеродом.

Структура вулканизационной сетки является одним из определяющих факторов стойкости резин к старению под действием тепла, поскольку данный процесс связан с деструкцией полимера и разрывом поперечных связей. Фракции углеродного наноматериала, участвуя в процессах, протекающих во время вулканизации, могут оказывать влияние на параметры образующейся вулканизационной сетки. Данные по изменению условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве исследуемых резин после теплового старения представлены в табл. 2.32 [5, 53, 54].

Таблица 2.32

Изменение условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве исследуемых резин после теплового старения на воздухе

Наименование фракции УНМ	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Наименование показателя	
		S_ϵ , %	S_σ , %
Без добавок	–	–50,1	20
«Пленка»	0,05	–48,3	24
	0,10	–50,2	26
	0,15	–49,3	25
	0,20	–49,0	25
«Суспензия»	0,05	–46,8	25
	0,10	–42,1	28
	0,15	–43,6	28
	0,20	–43,8	27

Примечание. S_ϵ – изменение относительного удлинения при разрыве после теплового старения, %; S_σ – изменение условной прочности при растяжении после теплового старения, %.

Анализ данных показал, что применение фракции «суспензия» углеродного наноматериала в исследуемых дозировках приводит к повышению стойкости вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-18 до 17% к термоокислительному старению.

Наибольшей термостабильностью обладают образцы резин, содержащие добавку в дозировке 0,1 мас. ч. Термостабильность вулканизатов при введении фракции «пленка» практически не изменяется.

Таким образом, исследования свойств эластомерных композиций, содержащих различные типы углеродных наноматериалов, показали, что введение высокодисперсных углеродных добавок практически не оказывает влияние на упруго-прочностные свойства вулканизатов. В то же время определение стойкости резин к термическому старению позволило определить оптимальные дозировки и типы нанодобавок, позволяющие повысить термостабильность вулканизатов. Данная особенность свойств исследуемых резин связана с участием наноматериалов в формировании пространственной структуры вулканизата, характеризующейся более плотной вулканизационной сеткой, замедленными сегментальными движениями на участках между узлами сетки, а также различием природы поперечных связей [5, 53, 54].

Установлено, что депозит углеродного наноматериала и фракции «пленка» и «суспензия» наиболее целесообразно применять для рецептур резиновых смесей на основе каучуков БНКС-18 и БНКС-28, так как при этом выявлено значительное повышение теплостойкости резин [76, 77].

2.4.4. Влияние углеродных наноматериалов на технические свойства резин на основе каучуков общего назначения

Каучуки общего назначения применяются в массовом производстве изделий, таких как шины, резинотехнические изделия, обувь и др. [32]. В процессе эксплуатации изделия подвергаются воздействию окружающей среды, температуры, механических сил, циклических деформаций и других факторов. Условия работы и требования к резиновым изделиям учитываются при разработке рецептур резиновых смесей.

Динамическое нагружение материала приводит к изменению его физических и механических свойств и накоплению микродефектов

в его структуре. Такой процесс называется усталостным разрушением материала, а способность материала противостоять разрушению при динамическом нагружении – усталостной выносливостью [78]. Сопротивление резины утомлению, или динамическая выносливость, выражается числом циклов деформации, необходимых для разрушения образца. В табл. 2.33 приведены результаты исследований усталостной выносливости резин на основе комбинации НК и СКД с активной маркой технического углерода (N330), содержащих депозит углеродного наноматериала.

Таблица 2.33

Усталостная выносливость резин на основе НК+СКД ($\epsilon_{ст} = 0$, $\epsilon_{дин} = 200\%$)

Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Количество циклов до разрушения образца, циклы
Без добавки	44 000
0,01	44 000
0,05	37 000
0,1	50 750

Выявлено, что введение нанодобавки в эластомерную композицию приводит к неоднозначному изменению показателей усталостной выносливости вулканизатов.

В табл. 2.34 представлены данные о стойкости резин на основе НК и СКИ-3 к действию многократных циклических деформаций, полученные при режимах нагружения $\epsilon_{ст} = 0$, $\epsilon_{дин} = 100\%$ [79].

Таблица 2.34

Усталостная выносливость резин на основе НК+СКИ-3 ($\epsilon_{ст} = 0$, $\epsilon_{дин} = 200\%$)

Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Количество циклов до разрушения образца, циклы
без добавки	80 000
С углеродным наноматериалом	
0,05	83 000
0,1	108 000
С алмазосодержащей шихтой	
0,05	109 000
0,1	101 000
0,2	109 000

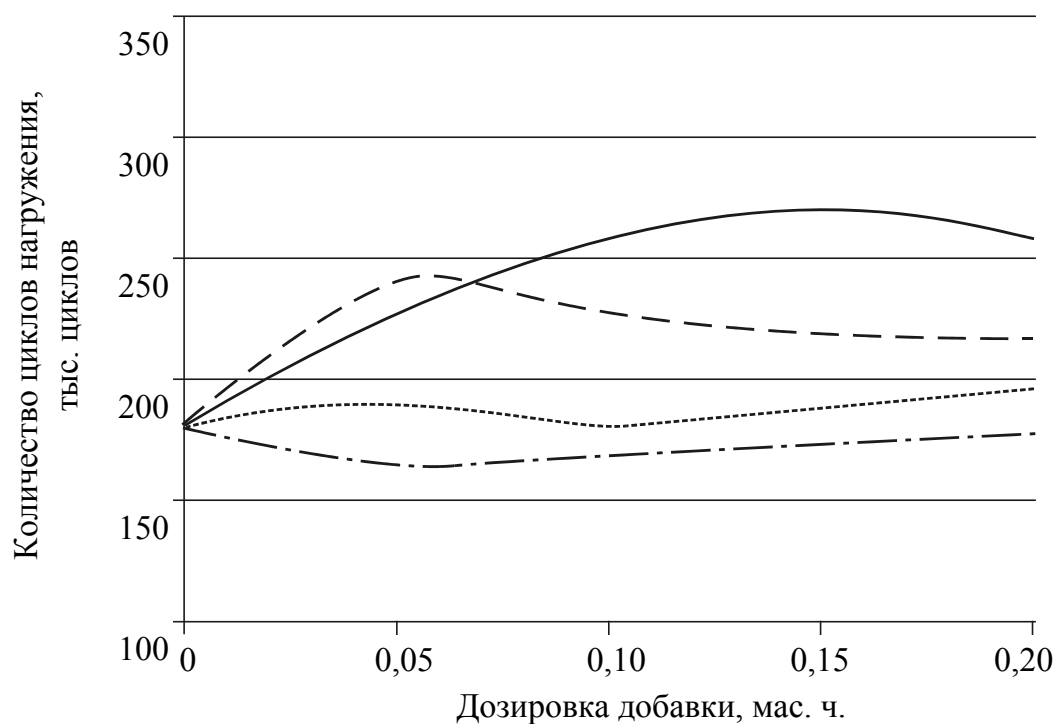
Из таблицы видно, что при использовании исследуемых добавок наиболее высокие показатели усталостной выносливости по сравнению с данными показателями резины без модифицирующей добавки достигаются при введении алмазосодержащей шихты. Причем наибольшее количество циклов до разрушения образца наблюдается у резины, содержащей 0,2 мас. ч. нанодобавки. Существенное увеличение усталостной выносливости наблюдается также при введении 0,1 мас. ч. углеродного наноматериала в резиновую смесь [79].

Депозит углеродного наноматериала ввиду особенностей структуры и возможного адсорбционного взаимодействия с основным наполнителем оказывает неоднозначное влияние на стойкость резин к действию многократных циклических деформаций [60].

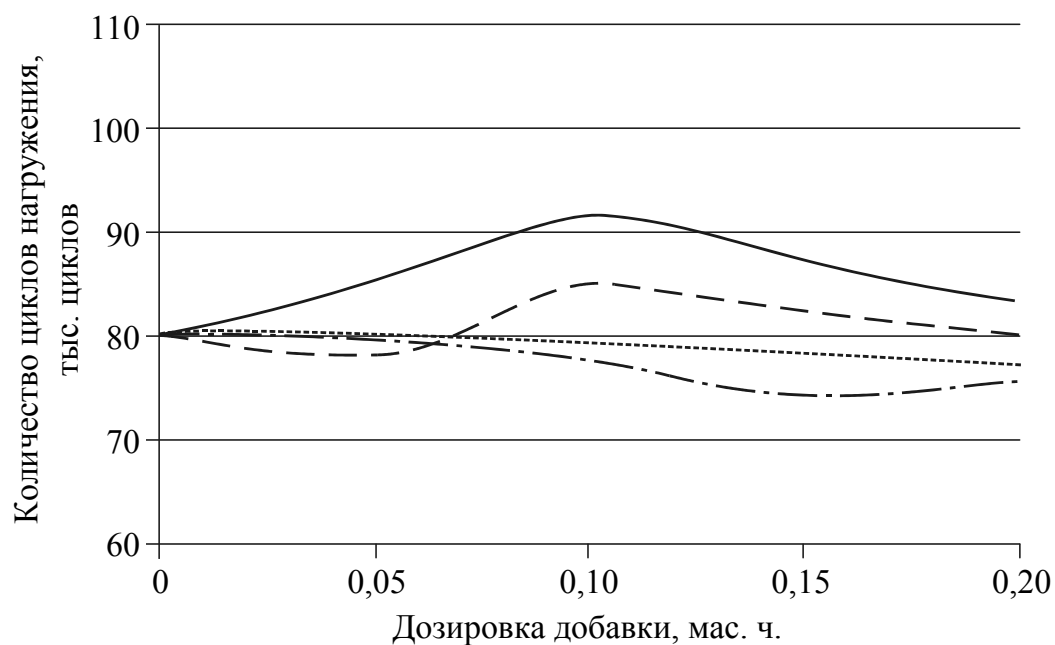
Показатели усталостной выносливости резин с высокодисперсными углеродными добавками при многократном растяжении для композиций, работающих в условиях циклических деформаций, на основе СКИ-3, СКМС-30 АРКМ-15, СКД с полуактивным техническим углеродом и СКИ-3, СКД с комбинацией наполнителей представлены на рис. 2.15.

На основании полученных данных установлено, что применение фракций «пленка» и «суспензия» приводит к увеличению стойкости резин к многократным циклическим деформациям. В случае эластомерной композиции с полуактивной маркой технического углерода наилучшей усталостной выносливостью характеризуются образцы, содержащие фракцию «пленка» в дозировке 0,05 мас. ч. и фракцию «суспензия» в дозировке 0,15 мас. ч. Применение данных фракций в эластомерной композиции с комбинацией наполнителей в дозировке 0,1 мас. ч. приводит к повышению усталостной выносливости на 6% при введении «пленки» и на 14% – «суспензии» [36, 80, 81]. Введение алмазосодержащей шихты и фракции «осадок» не оказывает значительного влияния на усталостную выносливость исследуемых эластомерных композиций.

Энергетические потери в микрообъемах резины при динамическом нагружении связаны с преодолением межмолекулярного взаимодействия и идут на изменение конформаций макромолекул и разрушение связей между наполнителем и каучуком, что приводит к увеличению температуры образца [41].



а



б

Вводимая добавка:

- · — · — алмазосодержащая шихта; — — — фракция УНМ «пленка»;
 — — — фракция УНМ «суспензия»; - - - - - фракция УНМ «осадок»

Рис. 2.15. Зависимость усталостной выносливости резин на основе СКИ-3, СКД, СКМС-30 АРКМ-15 с полуактивным наполнителем (а) и на основе СКИ-3, СКД с комбинацией наполнителей (б) от структуры и дозировки высокодисперсной углеродной добавки

Наилучшей усталостной выносливостью обладают образцы, содержащие фракцию «суспензия» в дозировках 0,10 и 0,15 мас. ч., состоящую преимущественно из углеродных нанотрубок, которые, по-видимому, облегчают ориентацию макромолекул эластомера и снижают накопления остаточных деформаций в объеме эластомерной матрицы, уменьшая тем самым его нагрев.

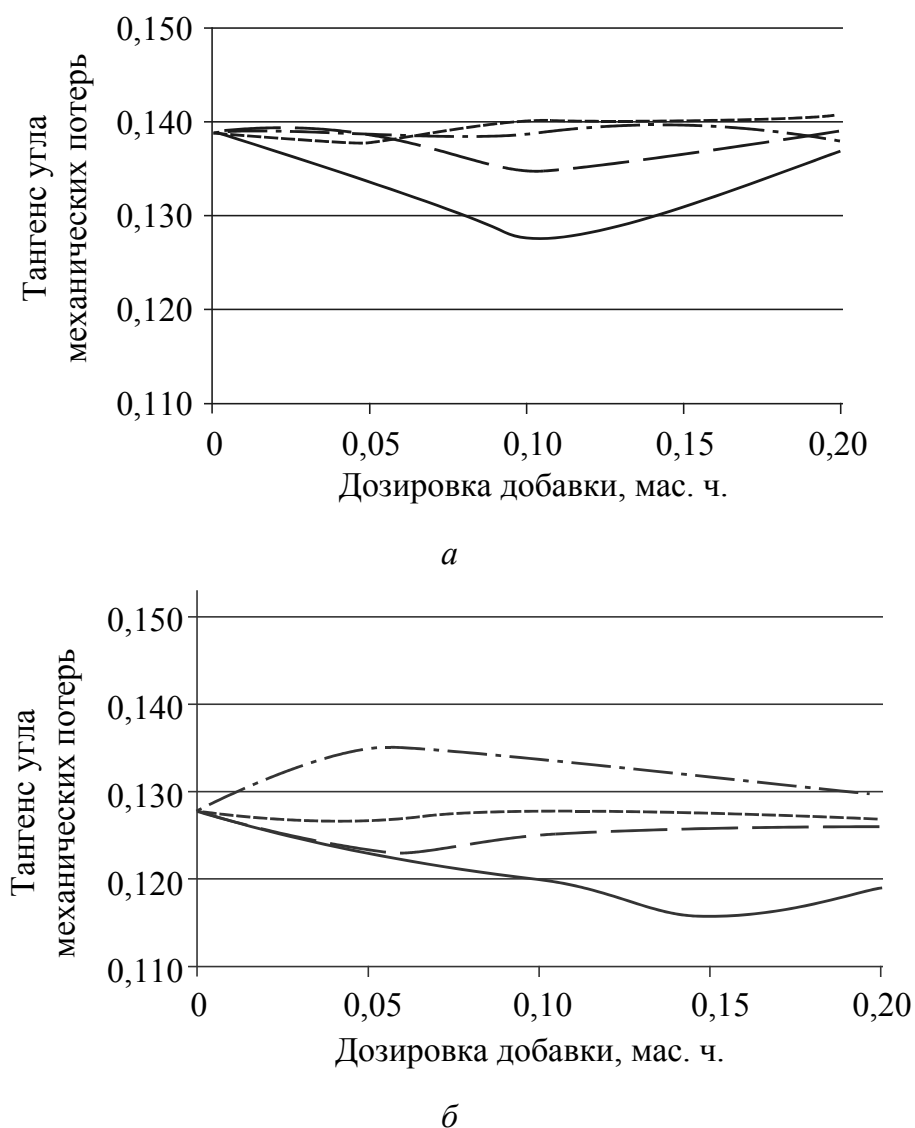
Это предположение подтверждается более низкими значениями тангенса угла механических потерь исследуемых эластомерных композиций, содержащих фракцию «суспензия». Определение данного показателя проводили методом динамического индентирования на приборе ИПМ-1К, результаты испытаний представлены на рис. 2.16 [5].

Значение тангенса угла механических потерь резин с фракцией «суспензия» составляет 0,116 для композиции с полуактивным техническим углеродом и 0,128 для композиции с комбинацией наполнителей (у образцов без добавки значения данного показателя соответственно равны 0,128 и 0,139). Применение алмазосодержащей шихты, фракций «пленка» и «осадок» в исследуемых композициях не оказало влияния на механические потери в объеме резины [5, 69].

Сопrotивление износу является важным свойством резины, особенно для таких изделий, как шины, конвейерные ленты, подошвы обуви и др. Для прогнозирования этих свойств материалов было разработано широкое разнообразие приборов для испытаний на абразивный износ и нахождения корреляции с износостойкостью изделий.

Большое количество свойств резины влияет на качество изделий при износе. Сопrotивление износу зависит от сопrotивления к разрастанию надрезов, раздиру и утомлению, от твердости, эластичности и термостойкости. В испытаниях на абразивный износ пытаются ускорить этот процесс путем применения более «острой» истирающей поверхности [30].

При испытаниях на абразивный износ поверхность образца резины приводится в контакт с абразивным материалом. Испытуемые резины обычно сравниваются по «потере объема», которая рассчитывается исходя из потери массы и плотности резины [82].



Вводимая добавка:

- · — — алмазосодержащая шихта; — — — фракция УНМ «пленка»;
 — — — фракция УНМ «суспензия»; · · · · — фракция УНМ «осадок»

Рис. 2.16. Зависимость значения тангенса угла механических потерь резин на основе SKI-3, СКД, СКМС-30 АРКМ-15 с полуактивным наполнителем (*a*) и на основе SKI-3, СКД с комбинацией наполнителей (*б*) от структуры и дозировки высокодисперсной углеродной добавки

На рис. 2.17 представлены результаты исследований сопротивления истиранию резин, содержащих депозит углеродного наноматериала [60]. Из указанных данных видно, что введение углеродного наноматериала в эластомерную композицию на основе комбинации каучуков НК+СКМС-30 АРКМ-15, содержащую активную марку технического углерода (N220), приводит к некоторому

снижению показателя сопротивления истиранию. В то время как введение нанодобавки в резиновую смесь с полуактивной маркой технического углерода позволяет повысить стойкость резин к абразивному износу (N650).

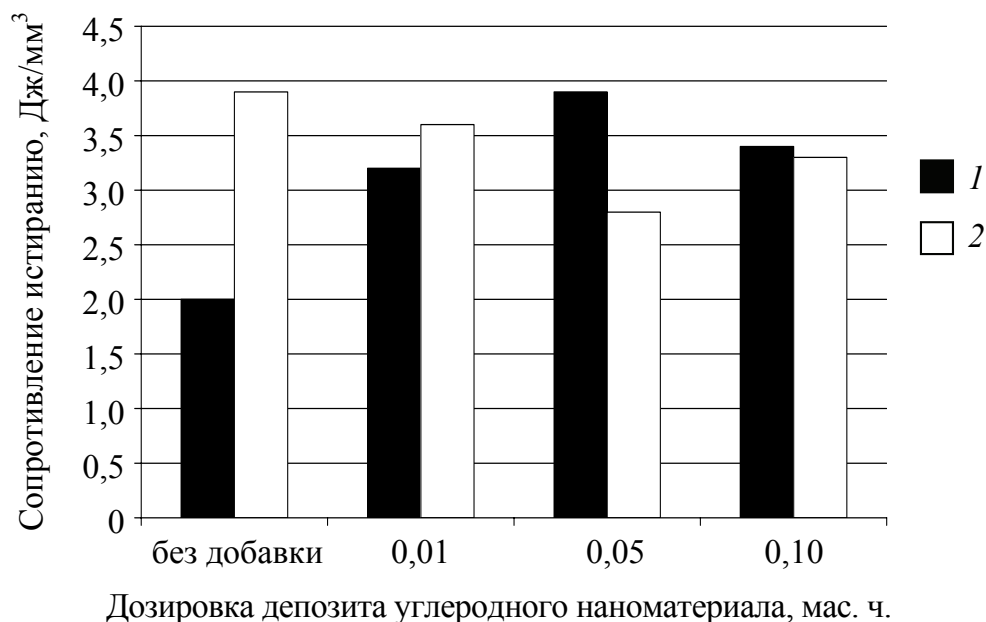


Рис. 2.17. Зависимость сопротивления истиранию резин на основе НК (техуглерод N650) (1) и НК+СКМС-30 АРКМ-15 (техуглерод N220) (2) в зависимости от дозировки депозита углеродного наноматериала

Таким образом, установлено, что введение высокодисперсных углеродных добавок в эластомерные композиции на основе каучуков общего назначения необходимо проводить с учетом не только состава, структуры добавок, но и применяемого наполнителя, поскольку использование активного технического углерода приводит к снижению влияния добавок на свойства композиций. Это, возможно, связано с адсорбционным взаимодействием между добавками и наполнителем.

Такие изменения свойств связаны, по-видимому, с тем, что в соответствии с современными представлениями о причинах, вызывающих изменение свойств каучука при введении наполнителей, усиление является результатом действия сил двух типов: сил притяжения между каучуком и частицами наполнителя и сил притяжения между частицами наполнителя [83], в данном же случае введение депозита углеродного наноматериала в резины с активным наполнителем техуглеродом марки N220 приводит, возможно,

к ослаблению сил притяжения и тем самым к ухудшению прочностных свойств, и наоборот, в случае для резин с техуглеродом N650 введение углеродного наноматериала способствует повышению сил притяжения.

Для композиции на основе СКИ-3 и СКД с комбинацией органических и минеральных наполнителей, предназначенной для производства РТИ, также важной эксплуатационной характеристикой является сопротивление истиранию при скольжении (рис. 2.18) [5].

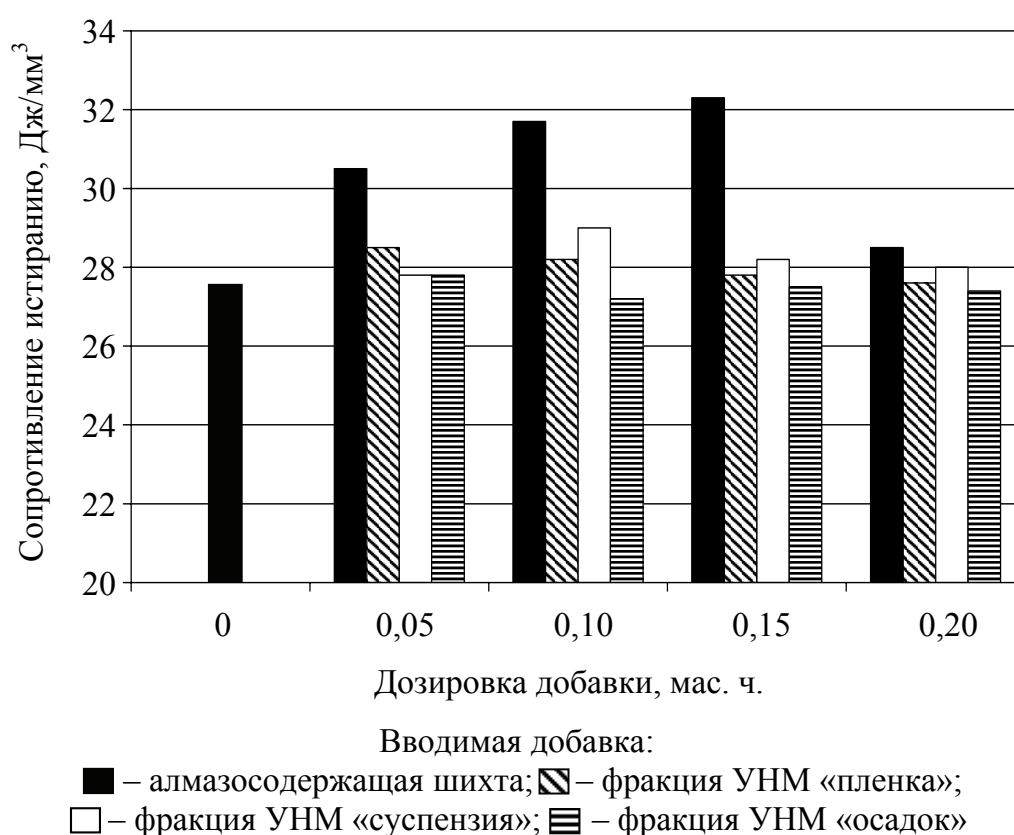


Рис. 2.18. Зависимость сопротивления истиранию при скольжении резины на основе СКИ-3, СКД с комбинацией органических и минеральных наполнителей от структуры и дозировки высокодисперсной углеродной добавки

Установлено, что введение алмазосодержащей шихты приводит к увеличению до 17% сопротивления резин истиранию. Применение в данной эластомерной композиции фракций углеродного наноматериала практически не влияет на износостойкость резин. Полученные результаты, вероятно, связаны с изменением пространственной структуры вулканизата и коррелируют с данными

по условной прочности при растяжении и плотности поперечной сшивки вулканизатов [5].

Показано, что при введении добавок в резиновые смеси на основе каучуков общего назначения наблюдается повышение только определенных свойств вулканизатов. Введение фракций УНМ «пленка» и «суспензия» на 7–14% улучшает усталостную выносливость как резин с полуактивным наполнителем (на основе СКМС-30 АРКМ-15, СКИ-3 и СКД), так и резин с комбинацией органических и минеральных наполнителей (на основе СКИ-3 и СКД), что, по-видимому, связано с облегчением ориентации макромолекул эластомера под действием нанотрубок и нановолокон и увеличением скорости релаксационных процессов, что согласуется с данными, полученными при определении тангенса угла механических потерь. Применение фракции «осадок», характеризующейся неоднородностью состава, в наполненных эластомерных композициях на основе каучуков общего назначения практически не оказывает влияния на их свойства [5, 36, 60, 69, 80, 81].

2.4.5. Свойства резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков с углеродными наноматериалами

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) – самые распространенные каучуки специального назначения. Их применяют в производстве различных масло-, бензостойких изделий (рукавов, сальников, манжет, прокладок), для обкладки металлических валов и валков в автомобильной, машиностроительной, полиграфической и других отраслях [84]. Резинотехнические изделия на основе БНК в машиностроении наиболее интенсивно используются в качестве уплотнений в подвижных узлах (манжеты, сальники, уплотнительные кольца и др.), поэтому важными характеристиками для них являются стойкость к действию жидких углеводородных сред, а также износостойкость при проскальзывании. Воздействие среды может повлиять на резины тремя способами: в набухании, путем абсорбции жидкости вулканизатом; в экстракции, в результате которой некоторые компоненты эластомерной композиции растворяются, при этом уменьшается объем резины; в химическом взаимодействии среды с резиной, это может привести к ухудшению физико-механических свойств. В реальных условиях могут происходить все три способа одновременно, однако наиболее часто имеет место набухание [32].

Набухание резины, прежде всего, зависит от природы полимера, растворителя и степени вулканизации. В связи с этим для повышения сопротивления набуханию необходимо увеличить степень вулканизации, но не допускать реверсии вулканизатов. Стойкость резин к действию агрессивных сред можно определить по изменению степени набухания резин [85]. В табл. 2.35 приведены результаты испытаний образцов резин на основе БНКС, содержащие депозит углеродного наноматериала, введенного в порошкообразном виде и совместно с пластификатором дибутилфталатом. Образцы резин находились в среде отработанного машинного масла при температуре 70°C [12].

Таблица 2.35

Изменение степени набухания исследуемых резин

Содержание добавки	Степень набухания, %		
	после 24 часов	после 120 часов	после 168 часов
Резиновая смесь на основе БНКС-18А			
Без добавки	-1,81	-1,53	-1,93
0,01	-1,87	-2,01	-1,97
0,05	-1,57	-2,07	-1,62
0,1	-2,25	-1,98	-2,04
0,01 с ДБФ	-1,77	-2,41	-2,15
0,05 с ДБФ	-1,99	-2,12	-2,24
0,1 с ДБФ	-1,66	-1,73	-1,69
Резиновая смесь на основе БНКС-28АМ			
Без добавки	0,98	2,36	4,61
0,01	1,12	2,38	3,85
0,05	1,68	2,33	3,78
0,1	2,14	2,86	3,04
0,01 с ДБФ	0,94	0,83	0,85
0,05 с ДБФ	0,69	1,07	1,23
0,1 с ДБФ	1,08	0,68	1,07
Резиновая смесь на основе БНКС-40АМ			
Без добавки	0,87	1,12	0,91
0,01	0,47	0,84	0,61
0,05	0,58	2,38	2,01
0,1	0,35	3,43	0,70
0,01 с ДБФ	0,35	1,47	0,52
0,05 с ДБФ	0,78	1,58	2,29
0,1 с ДБФ	0,31	1,29	1,57

Из табл. 2.33 видно, что для резин на основе каучука БНКС-18А наблюдается экстракция ингредиентов (масса уменьшается), которая может быть связана с извлечением из резины растворимых в данном растворителе ингредиентов, к которым относятся мягчители, органические ускорители вулканизации, противостарители и некоторые низкомолекулярные фракции, содержащиеся в полимере и не вошедшие в структуру вулканизационной сетки. В случае резин на основе каучуков БНКС-28АМ и БНКС-40АМ при воздействии углеводородной среды наблюдается набухание образцов. Такой характер изменения свойств вулканизатов связан, прежде всего, с составом эластомерной композиции. Набухание резины в агрессивных растворителях может приводить к разрушению серных связей, структурированию и перегруппировке полисульфидных связей. При этом возможно образование внутримолекулярных циклов, повышение жесткости и ухудшение механических свойств.

Введение наноматериала в определенной дозировке позволяет уменьшить степень воздействия углеводородной среды на эластомерную матрицу. Однако ввиду особенностей структуры депозита углеродного наноматериала не установлено каких-либо четких зависимостей изменения степени набухания образцов от дозировки вводимой нанодобавки [12, 86].

Результаты испытаний по определению стойкости резин к действию углеводородной среды (ASTM № 3) представлены в табл. 2.36 [5, 52].

В ходе исследований установлено, что применение в рецептуре эластомерных композиций продукта ША-А не приводит к изменению степени набухания исследуемых резин при воздействии жидкой агрессивной среды. Использование же фракций углеродного наноматериала приводит к снижению до 23% степени набухания образцов исследуемых резин. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае бутадиен-нитрильных каучуков с более высоким содержанием связанного нитрила акриловой кислоты. Однако степень влияния добавок на стойкость к действию агрессивных сред снижается при применении в качестве наполнителя активных марок технического углерода. Увеличение стойкости к действию ASTM № 3 резин, содержащих «суспензию» в дозировке 0,1 мас. ч., по сравнению с образцами без добавок, составляет 20% в случае БНКС-28 с комбинацией технического углерода полуактивной и неактивной марок и 17% при использовании комбинации неактивной и активной марок.

Таблица 2.36

Стойкость резин к действию жидкой агрессивной среды ASTM № 3

Тип добавки	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Резины на основе / Изменение массы образца, %			
		БНКС-18 (П-803)	БНКС-28 (П-514, П-803)	БНКС-28 (П-234, П-803)	БНКС-40 (П-803)
Без добавок	–	17,0	14,2	12,9	8,3
Алмазосодержащая шихта	0,05	17,2	14,1	12,8	8,1
	0,10	17,1	13,9	12,6	8,0
	0,15	16,9	14,0	12,6	7,9
	0,20	16,8	13,8	12,5	7,9
Фракция УНМ «пленка»	0,05	16,8	13,4	12,3	8,0
	0,10	16,4	13,2	12,1	7,7
	0,15	15,5	13,1	12,0	7,8
	0,20	16,0	13,4	12,2	7,9
Фракция УНМ «суспензия»	0,05	15,1	13,0	11,9	7,4
	0,10	13,0	11,3	10,7	7,1
	0,15	13,6	11,8	10,9	7,3
	0,20	14,1	12,0	11,0	7,5

Примечание. В скобках указаны применяемые марки технического углерода.

Результаты исследований влияния фракции «пленка» на маслостойкость резин показало, что наилучшей стойкостью к действию жидкой углеводородной среды характеризуются образцы резин, содержащие 0,10 и 0,15 мас. ч. добавки.

На основании полученных данных были проведены дополнительные исследования стойкости к воздействию среды резин на основе БНКС-18, содержащие наиболее оптимальные дозировки и типы высокодисперсных углеродных добавок. Изменение массы образцов резин к действию жидкой агрессивной среды (ASTM № 3) представлены на рис. 2.19 [53, 54].

В ходе исследований установлено, что введение фракций углеродного наноматериала приводит к снижению степени набухания образцов исследуемых резин на 15–35%. Так, изменение массы вулканизатов на основе БНКС-18, содержащих добавки в дозировке 0,1 мас. ч., составляет 14,9% при введении «пленки» и 13,1% в случае «суспензии» (образец сравнения характеризуется значением 17,0%).

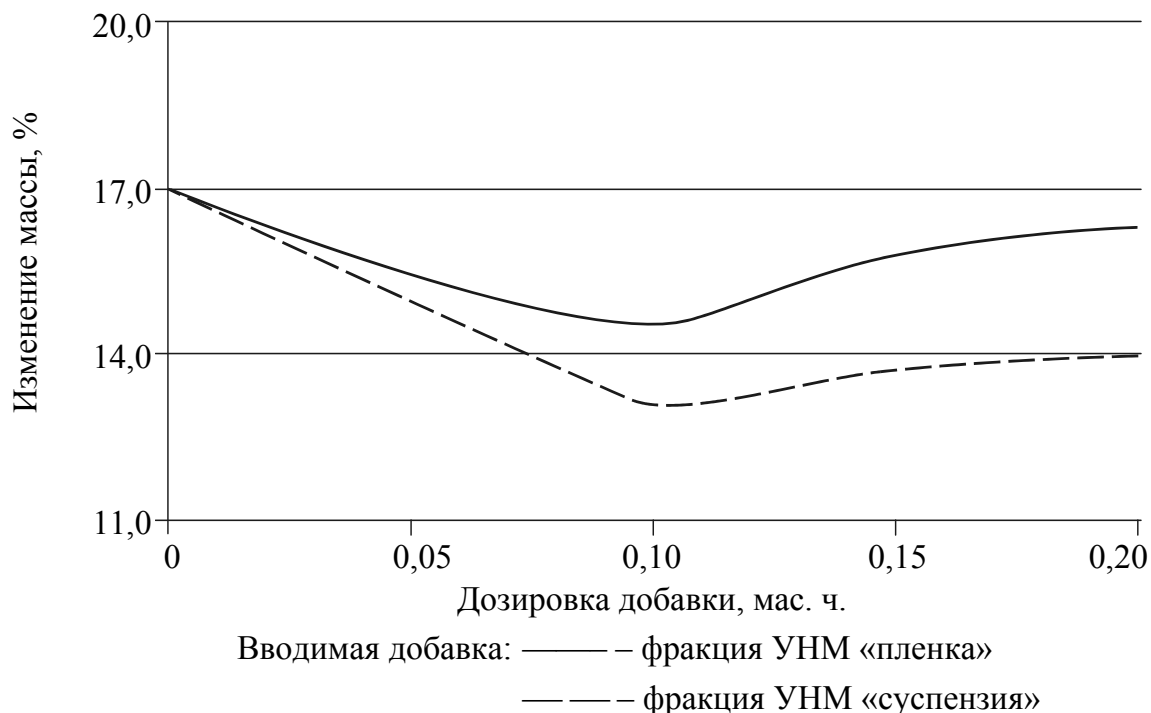


Рис. 2.19. Изменение массы резин на основе БНКС-18 с фракциями УНМ под действием жидкой агрессивной среды (ASTM № 3)

Увеличение стойкости резин, содержащих фракции углеродного наноматериала, к действию углеводородной среды и повышение их термостабильности связано с образованием у вулканизатов пространственной сетки с более плотной структурой, что снижает подвижность макромолекулярных цепей и препятствует проникновению молекул среды в объем эластомерных композиций.

Таким образом, анализ полученных результатов показал, что применение фракций УНМ приводит к увеличению стойкости резин на основе БНКС к воздействию жидкой агрессивной среды. При этом следует отметить, что повышение полярности применяемого каучука приводит к более сильному межмолекулярному взаимодействию цепей полимера, что, вероятно, и снижает степень влияния добавок на стойкость резин к набуханию [5, 12, 53, 54].

Износостойкость характеризует способность резин сопротивляться потере материала в результате разрушения поверхности под действием фрикционных сил. Износостойкость зависит от механических и физико-механических свойств резин, условий эксплуатации или испытаний, конструкции изделия [14]. Сопротивление вулканизованных резиновых смесей изнашиванию сложно измерить [87]. Наиболее часто на практике для оценки износостойкости

резин используют методы определения абразивного износа. При испытаниях на абразивный износ поверхность образца приводится в контакте с абразивным материалом, в результате чего происходит истирание резины. Наряду с механическими факторами разрушения истиранию резины способствует развивающаяся на поверхности контакта ее с контртелом высокая температура. Поэтому износостойкость резины связана с ее температуростойкостью и устойчивостью к тепловому старению. Испытуемые резины сравниваются по изменению объема. Результаты исследования по определению сопротивления истиранию резин представлены в табл. 2.37 [12].

Таблица 2.37

Результаты определения истирания резин

Содержание добавки	Истираемость, $\text{см}^3/\text{Дж} \cdot 10^5$	Сопротивление истиранию, $\text{Дж}/\text{мм}^3$
Резина на основе БНКС-18А		
Без добавки	8,14	12,30
0,01	6,25	15,95
0,05	6,34	15,78
0,1	7,03	14,25
0,01 с ДБФ	5,32	18,95
0,05 с ДБФ	5,22	19,19
0,1 с ДБФ	4,45	22,50
Резина на основе БНКС-28АМ		
Без добавки	4,62	22,10
0,01	2,10	48,01
0,05	3,68	27,35
0,1	2,61	38,96
0,01 с ДБФ	6,67	15,07
0,05 с ДБФ	5,07	19,73
0,1 с ДБФ	3,53	28,60
Резина на основе БНКС-40АМ		
Без добавки	8,62	11,70
0,01	6,80	14,71
0,05	6,79	14,73
0,1	6,78	14,75
0,01 с ДБФ	8,62	11,62
0,05 с ДБФ	7,01	14,28
0,1 с ДБФ	6,91	14,50

Анализ полученных результатов показал, что при введении в резиновые смеси на основе БНКС-18А наноматериала в порошкообразном виде и в виде дисперсии с ДБФ наблюдается увеличение сопротивления истиранию и снижение истираемости.

В резинах на основе БНКС-28АМ, содержащих порошкообразный углеродный наноматериал, наблюдается повышение сопротивления истиранию. Введение же углеродного наноматериала в виде дисперсии с ДБФ приводит к снижению показателей сопротивления истиранию. Только в случае введения дозировки 0,1 мас. ч. наноматериала наблюдается незначительное увеличение сопротивления истиранию и снижение истираемости по сравнению с резиной, не содержащей исследуемую добавку.

Для резин на основе БНКС-40АМ, содержащих порошкообразный углеродный наноматериал и его смесь с ДБФ, наблюдается увеличение сопротивления истиранию и соответственно снижение истираемости по сравнению с резиной без добавок. Исключение составляет резина, содержащая порошкообразный углеродный наноматериал с ДБФ в дозировке 0,01 мас. ч. Полученные результаты свидетельствуют о неоднозначном характере изменения свойств резин в зависимости от вида введения и дозировки депозита углеродного наноматериала, характеризующегося полидисперсностью и сложностью структуры [12].

В табл. 2.38 представлены результаты определения сопротивления истиранию резин, содержащих фракции углеродного наноматериала [5, 45].

Исследования сопротивления истиранию резин на основе БНКС различных марок показали, что с увеличением дозировки алмазосодержащей шихты наблюдается незначительное повышение (до 10%) стойкости всех исследуемых резин к истиранию. Введение фракции «пленка» также приводит к некоторому (на 5–10%) улучшению износостойкости эластомерных композиций на основе каучуков специального назначения.

Применение фракции «суспензия» также увеличивает износостойкость резин на основе каучуков специального назначения марок БНКС. Так, применение 0,1–0,2 мас. ч. добавки повышает в 1,3 раза сопротивление истиранию при скольжении образцов резин на основе БНКС-18 и БНКС-28 независимо от содержащихся наполнителей. Улучшение износостойкости образцов резин при введении фракции «суспензия» свидетельствует о структурных

изменениях, происходящих в вулканизационной сетке при участии углеродных нанотрубок, которые содержатся в данной фракции углеродного наноматериала.

Таблица 2.38

Сопротивление истиранию при скольжении резин, содержащих высокодисперсные углеродные добавки

Наименование добавки	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Резины на основе / Сопротивление истиранию при скольжении, Дж/мм ³			
		БНКС-18 (П-803)	БНКС-28 (П-514, П-803)	БНКС-28 (П-234, П-803)	БНКС-40 (П-803)
Без добавок	–	12,3	15,1	22,1	11,7
Алмазосодержащая шихта	0,05	12,5	15,4	22,4	11,9
	0,10	12,8	15,7	22,7	11,9
	0,15	13,3	15,8	23,0	12,0
	0,20	13,6	16,2	23,5	12,2
Фракция УНМ «пленка»	0,05	12,6	15,3	22,3	11,8
	0,10	12,9	15,8	22,9	12,0
	0,15	13,4	16,4	23,4	12,3
	0,20	13,2	15,9	23,1	12,2
Фракция УНМ «суспензия»	0,05	15,9	17,3	26,8	13,1
	0,10	16,0	18,5	27,4	15,0
	0,15	15,3	19,7	27,6	14,3
	0,20	14,3	19,3	28,9	14,7

Примечание. В скобках указаны применяемые марки технического углерода.

Износостойкость резин на основе одного и того же типа каучука зависит от степени диспергирования технического углерода в резиновой смеси, что особенно важно при использовании низкоструктурного технического углерода, и возрастает пропорционально показателям прочностных свойств, измеренных при комнатной и повышенной температуре, которые зависят от типа поперечных связей вулканизационной сетки [14]. На рис. 2.20 приведены результаты исследования по сопротивлению истиранию резин на основе БНКС-18 с серной вулканизирующей системой [5, 77].

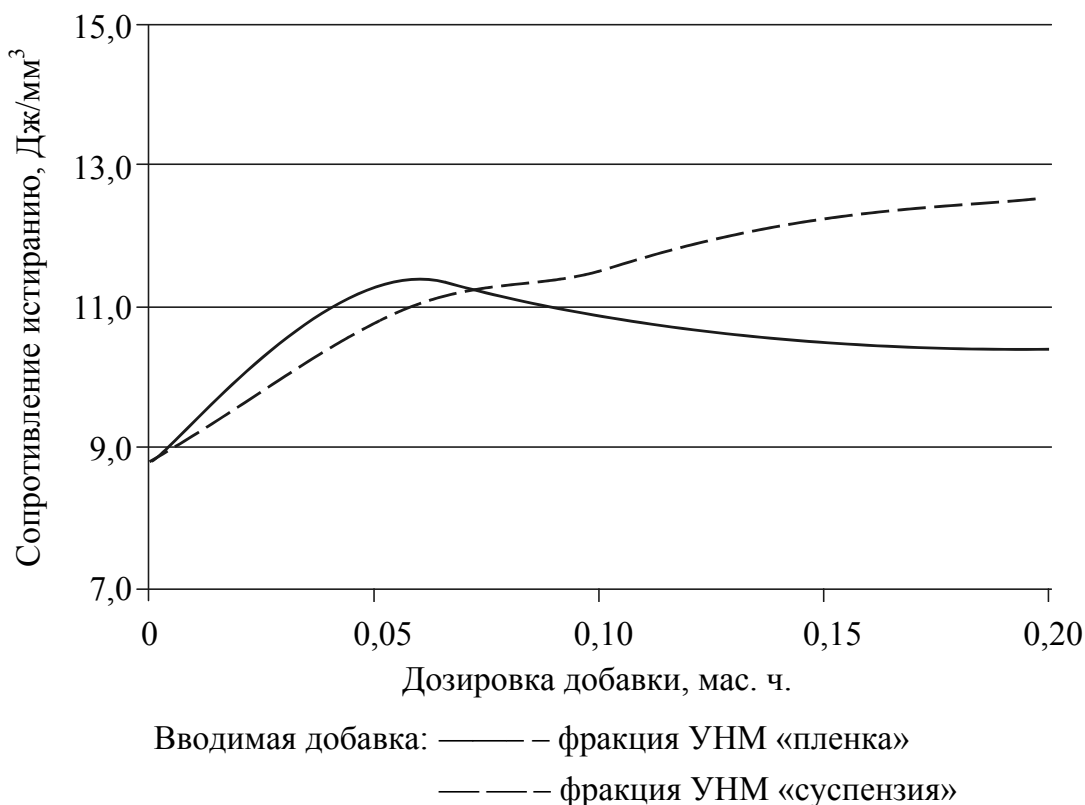


Рис. 2.20. Зависимость сопротивления истиранию исследуемых резин от структуры и дозировки вводимой добавки

В ходе проведения исследований определено, что введение фракций углеродного наноматериала во всех исследуемых дозировках приводит к увеличению показателя сопротивления истиранию в 1,3–1,4 раза исследуемых эластомерных композиций на основе БНКС-18. Выявлено, что наилучшей износостойкостью характеризуются вулканизаты, содержащие фракцию «суспензия» в дозировке 0,2 мас. ч., для которых значение показателя сопротивления истиранию составляет 12,5 Дж/мм³, а в случае фракции «пленка» в дозировке 0,15 мас. ч. – 10,9 Дж/мм³, значение данного показателя у образца сравнения – 8,8 Дж/мм³.

Увеличение износостойкости образцов резин при введении фракции «суспензия», вероятно, связано с участием нанотрубок в процессах релаксации и распределения нагрузок и температуры в объеме образца, при этом снижаются локальные перенапряжения и перегревы приводящих к разрыву связей [5].

Данное предположение подтверждается результатами, полученными при исследовании резиновых смесей на динамическом реометре RPA 2000 и методом динамического инденти-

рования (табл. 2.39), с помощью которых был определен тангенс угла механических потерь (соответственно $\text{tg}\delta$ и $\text{tg}_d\delta$), а также его составляющие сдвиговые модули потерь (G') и накопления (G'').

Таблица 2.37

Результаты испытания исследуемых эластомерных композиций на динамическом реометре RPA 2000 и методом динамического индентирования

Наименование фракции УНМ	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Наименование показателя			
		$\text{tg}\delta$	G' , кПа	G'' кПа	$\text{tg}_d\delta$
Без добавок	–	0,157	2502	394,1	0,173
«Пленка»	0,05	0,154	2450	377,3	0,177
	0,10	0,156	2445	380,9	0,183
	0,15	0,159	2430	386,1	0,197
	0,20	0,162	2435	396,2	0,190
«Суспензия»	0,05	0,159	2434	394,2	0,168
	0,10	0,151	2252	339,5	0,161
	0,15	0,140	2221	315,2	0,163
	0,20	0,142	2230	314,1	0,167

Примечание. $\text{tg}\delta$ – тангенс угла механических потерь, определенный с помощью RPA 2000; $\text{tg}_d\delta$ – тангенс угла механических потерь, определенный методом динамического индентирования.

Анализ данных, полученных с помощью RPA 2000, показал, что введение фракции «суспензия» углеродного наноматериала способствует снижению сдвигового модуля потерь в большей степени, нежели модуля накопления. Поэтому зависимость $\text{tg}\delta$ от дозировки фракций УНМ носит экстремальный характер с минимальным значением у резин, содержащих 0,15 и 0,20 мас. ч., $\text{tg}\delta$ равен 0,140–0,142. Введение фракции «пленка» приводит к незначительному (на 3%) увеличению значения тангенса угла механических потерь [5, 88].

Аналогичная зависимость тангенса угла механических потерь от структуры и дозировки вводимых добавок была выявлена и при испытаниях на приборе ИПМ-1Р методом динамического индентирования [5, 89]. Так, введение фракции «пленка» приводит к увеличению данного показателя от 0,173 до 0,197 при дозировке

0,15 мас. ч., а применение «суспензии» – к снижению значения тангенса угла механических потерь до 0,161. Отличия в значениях исследуемого показателя, полученных указанными методами, связаны с различными условиями нагружения образцов резин [90, 91].

Таким образом, введение фракций УНМ позволяет оказывать влияние на технические свойства высоконаполненной эластомерной композиции на основе БНКС-18, что, вероятно, связано со снижением теплообразования вследствие уменьшения механических потерь (уменьшается тангенс угла механических потерь) в объеме резины. Применение фракции «суспензия» в дозировках от 0,15 до 0,20 мас. ч. способствует увеличению до 40% сопротивления истиранию.

Из вышеизложенного следует, что введение высокодисперсных углеродных добавок наиболее целесообразно в эластомерные композиции на основе БНКС-18 и БНКС-28, поскольку с увеличением полярности эластомерной матрицы усиливается межмолекулярное взаимодействие макромолекул каучука, что снижает степень влияния добавок на свойства композиций. Введение фракций УНМ приводит к повышению на 20–23% стойкости к действию жидкой углеводородной среды эластомерных композиций на основе БНКС-18 и БНКС-28 с неактивной маркой технического углерода (П-803) и до 40% сопротивления истиранию. Выявленные зависимости, вероятно, обусловлены изменениями пространственной сетки вулканизатов, происходящими в процессе вулканизации при введении фракций УНМ. Введение алмазосодержащей шихты во всех исследуемых дозировках в эластомерные композиции на основе БНКС не приводит к значительному изменению свойств эластомерных композиций [5, 45, 47].

2.5. Долговечность эластомерных композиций с углеродными наноматериалами

Перспективы дальнейшего развития производства эластомеров и расширения областей их применения зависят не только от повышения качества и увеличения долговечности этих материалов,

но и от точности определения сроков надежной эксплуатации. Этот аспект актуален, поскольку неполное использование ресурса изделия экономически нецелесообразно, а опоздание с заменой может привести к нежелательным последствиям, а в некоторых случаях даже к аварийным ситуациям [92].

В настоящее время к широко применяемым на практике методам определения долговечности резин относится метод прогнозирования изменения свойств при термическом старении по ГОСТ 9.713–86 [93]. Этот метод заключается в том, что старение образцов резин осуществляется в воздушной среде в свободном состоянии в течение различных сроков (от нескольких часов до нескольких месяцев) при различных повышенных температурах в интервале от 70 до 150°C для ускорения деструктивных процессов в резинах. Затем проводят испытания на растяжение при комнатной температуре через определенные сроки старения. По данным проведенных испытаний рассчитывают коэффициент старения, характеризующий зависимость скорости изменения показателя от температуры старения. Согласно этому методу долговечность определяется временем, в течение которого коэффициент старения резины по прочности K_{σ} или относительному удлинению K_{ϵ} достигает величины 0,5.

При применении данного стандартного метода определения долговечности резин по ГОСТ 9.713–86 предполагается, что энергия активации термоокислительной деструкции U_0 резин является величиной постоянной в широком интервале температур и определяется как среднеарифметическое значение величин $E_{ст}$ (энергия активации процесса старения), найденных при разных температурах. Рассчитанные значения энергии активации деструкции по данным высокотемпературных испытаний закладываются затем в расчет долговечности резин при температуре, равной 298 К (τ_{25}). В результате получают, как правило, нереальные (значительно завышенные) значения τ_{25} , которые могут использоваться, на наш взгляд, лишь для сопоставительного анализа при разработке новых рецептур.

Данный метод широко применяется на практике, но является трудоемким и длительным, требует значительного расхода материала.

В работе [94] был предложен способ определения долговечности эластомеров, включающий проведение термоокислительной

деструкции образцов резин при тех же, что и в гостированном методе, повышенных температурах, интервал которых составляет от 70 до 150°C.

Отличительной особенностью предложенного метода является оценка энергии активации термоокислительной деструкции U_0 по температурной зависимости разрушающего напряжения $\sigma_p(T)$. При этом термоокислительная деструкция испытуемого материала проводится не в температурном, а в температурно-силовом поле, т. е. при дополнительном наложении поля растягивающего механического напряжения. Это позволяет ускорять деструктивные процессы, протекающие в испытуемом материале, значительно сокращать время оценки энергии активации процесса U_0 , а следовательно, и время определения долговечности эластомерной композиции.

Существует [95] взаимосвязь энергии активации термоокислительной деструкции, химического строения, состава и структуры эластомерной композиции. Значение параметра U_0 определяется энергией разрушения химических связей в поле межмолекулярных взаимодействий. В связи с тем что высокодисперсные углеродные добавки оказывают влияние на структуру образующейся в процессе вулканизации пространственной сетки, особый научный и практический интерес представляли исследования по определению изменения показателей долговечности резин при введении нанодобавок.

Для определения влияния углеродных наноматериалов на долговечность эластомеров на основе БНКС-18 были проведены испытания в соответствии с методом, изложенном в патенте [94]. Он основан на температурной зависимости разрушающего напряжения σ_p . Особенностью метода [96] является проведение термомеханоокислительной деструкции эластомерных композиций в низкотемпературном интервале: от комнатной температуры до температур релаксационного λ -перехода в эластомерах и при дополнительном наложении поля одноосного растягивающего механического напряжения, ускоряющего деструктивные процессы. Релаксационные λ -процессы наблюдаются выше температуры стеклования (обычно их три – $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) резин и резиновых смесей. Эти процессы связаны с подвижностью упорядоченных элементов, характерных для надсегментальных и надмолекулярных структур. После λ -перехода (перестройки структурных элементов) повышается температурно-

стойкость резин, скорость снижения разрушающего напряжения с повышением температуры замедляется, процесс термоокислительной деструкции протекает с большей энергией активации U_0 . Авторами работ [95, 96] установлено, что излом линейной зависимости $\sigma_p(T)$ соответствует области температур 50–60°C для каучуков общего назначения и несколько смещается в область более высоких температур – 70–80°C – в случае полярных каучуков. В связи с этим разрушение резин проводили в низкотемпературном интервале. Испытания резин проводили в воздушной среде при температурах от 20 до 60°C с шагом 10°C.

По значениям условной прочности при растяжении исследуемых резин, полученных при различных температурах, были построены зависимости разрушающего напряжения от температуры $f_p(T)$. Зависимость $f_p(T)$ в исследуемом температурном интервале линейная. Это указывает на то, что в выбранном интервале структура резин в процессе испытаний оставалась неизменной. Линейной экстраполяцией температурной зависимости разрушающего напряжения на ось абсцисс были получены значения температуры нулевой прочности. Далее методом [96] были проведены расчеты долговечности резин при температурах 25 и 60°C (табл. 2.40) [53, 54].

Таблица 2.40

Энергия активации термоокислительной деструкции и долговечность исследуемых эластомерных композиций

Наименование фракции УНМ	Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Энергия активации термоокислительной деструкции, кДж/моль	Долговечность	
			при 25°C, годы (τ_{25})	при 60°C, годы (τ_{60})
Без добавок	–	97	316	5,2
«Пленка»	0,05	100	492	7,1
	0,10	100	507	7,2
	0,15	99	437	6,5
	0,20	99	425	6,4
«Суспензия»	0,05	101	570	7,9
	0,10	102	660	8,7
	0,15	101	560	7,8
	0,20	101	554	7,7

Полученные в ходе исследований данные свидетельствуют об увеличении долговечности образцов резин, содержащих наноматериалы. Следует отметить, что образцы резин, содержащие фракции УНМ, характеризуются большими значениями U_0 и, соответственно, долговечностью (в 1,4–1,7 раза при температуре 60°C). На первый взгляд долговечность резин при 25°C кажется завышенной, однако стоит учесть, что τ_{25} соответствует времени, за которое при складском хранении резин их разрушающее напряжение снизится в 2 раза. Так, если провести расчеты энергии активации термоокислительной деструкции для 60°C, то долговечность не превышает даже десятка лет, что согласуется с практическими наблюдениями. При данных условиях τ_{60} для образцов сравнения составляет 5,2 года. Наилучшие же результаты достигнуты у образцов, содержащих фракции в дозировке 0,1 мас. ч., для «суспензии» наибольшее значение долговечности составляет 8,7 года при температуре 60°C, а при введении «пленки» – 7,2 года в тех же условиях.

Применение экспресс-метода прогнозирования долговечности эластомерных композиций позволило количественно оценить значения энергии активации термоокислительной деструкции и долговечности резин и впервые получить реальные значения сроков эксплуатации изделий из резин на основе бутадиен-нитрильного каучука, содержащих углеродные наноматериалы. Установлено, что введение фракций «пленка» и «суспензия» в дозировке 0,1 мас. ч. в композиции на основе БНКС-18 приводит к увеличению их долговечности при температуре 25°C соответственно в 1,6 и 2,0 раза, а при температуре 60°C – в 1,3 и 1,6 раза. Данные по долговечности согласуются с экспериментальными данными по стойкости резин, содержащих углеродные наноматериалы, к тепловому старению на воздухе и действию жидких углеводородных сред. Улучшение комплекса эксплуатационных свойств резин на основе полярного каучука БНКС-18А при введении в него углеродных наноматериалов можно объяснить образованием более совершенной пространственной сетки за счет взаимодействия активных центров УНМ как с полярными группами ингредиентов (в частности с компонентами вулканизирующей системы), так и с нитрильными группами макромолекул каучука [52–54].

2.6. Использование углеродных наноматериалов для повышения прочности связи в резинокордных системах

Значительная часть изделий, выпускаемых резиновой промышленностью, имеет в своем составе армирующие материалы, обладающие (по сравнению с резиной) значительно большими модулями упругости и прочностными характеристиками. В большинстве случаев армирующие материалы используют для создания прочного каркаса заданных размеров (покрышки пневматических шин, рукава, приводные ремни, обувь и т. д.). Основным видом армирующих материалов, применяемых в шинной промышленности, являются различные типы корда. Требования, предъявляемые к корду, определяются его назначением. Корд как конструкционный материал при работе шины воспринимает нагрузки и многократные деформации растяжения, сжатия, ударные воздействия. Поэтому от физико-механических показателей, структуры корда, прочности связи между ним и резиной в значительной мере зависит долговечность изделий [98].

Современные шины должны обеспечивать высокую безопасность движения при большой скорости, иметь стабильные габариты, повышенную износостойкость протектора и ремонтпригодность. Этим требованиям отвечают шины радиальной конструкции с металлокордом в брекере и текстильным или металлическим кордом в каркасе.

С целью снижения массы, материало- и трудоемкости изготовления таких шин разрабатываются и изготавливаются автопокрышки с уменьшенным числом слоев на основе высокопрочных текстильных кордов в каркасе. К ним относятся капроновый и анидный корд для каркаса грузовых шин, анидный и полиэфирный корд для каркаса легковых радиальных шин. Легковые радиальные шины с одним слоем анидного или полиэфирного корда в каркасе наряду с меньшей массой и материалоемкостью имеют также преимущество перед аналогичными шинами с двумя слоями вискозного корда в каркасе и диагональными по работоспособности.

Снижение количества слоев каркаса уменьшает общую поверхность контакта нитей текстильного корда с резиной и, следовательно, увеличивает сдвиговые напряжения на границе раздела.

Полиэфирный корд отличается превосходными механическими свойствами. К ним относятся прочность при растяжении, стабильность размеров, термостабильность, более низкая плотность по сравнению с вискозным и полиамидным кордами [99].

Большинство волокнообразующих полимеров являются полярными, к ним относится и полиэфирный корд. Из-за сильной полярности их связь с полимерами обкладочных резин весьма незначительна вследствие большого различия в плотности энергии когезии [100].

Одним из эффективных путей повышения прочности связи в системе корд – адгезив – резина является усиление взаимодействия компонентов адгезива и каркасной резины в граничном слое, сопровождающееся образованием прочной сетки [101].

Основными факторами, которые могут оказать влияние на прочность связи в многослойных резинотканевых системах, являются: природа и физико-механические свойства адгезива и склеиваемых поверхностей (главным образом резины). При введении в резины химически активных добавок усиливается межмолекулярное взаимодействие, что приводит к образованию химической сшивки на границе адгезив – резина [99].

В последнее время во всем мире наблюдается тенденция увеличения производства и потребления полиэфирного волокна. По сравнению с анидным полиэфирный корд имеет существенные преимущества по жесткостным и усадочным характеристикам, что делает его незаменимым армирующим материалом для каркаса высокоскоростных шин [99, 102].

Существенным недостатком полиэфирного волокна является значительное ухудшение его механических и адгезионных свойств в процессе эксплуатации резинотканевых изделий при повышенной температуре, что объясняют гидролизом и аминолизом полиэтилентерефталата под действием влаги, ускорителей вулканизации и антиоксидантов аминного типа, применяемых в резиновых смесях. Однако в настоящее время полиэфирный корд используют для армирования каркаса легковых и легкогрузовых радиальных шин, содержащего только один-два слоя обрезаемого корда. При эксплуатации таких шин теплообразование в каркасе невелико, вследствие чего гидролиз и аминолиз полиэфирного корда не протекает [99].

Элементный состав импортного и отечественного полиэфирного корда приведен в табл. 2.41 [79, 103].

Таблица 2.41

Элементный состав полиэфирного корда

Элемент	Образец, мас. %		
	18ПДУ (Швеция)	18ПДУ (ОАО «Гродно- химволокно»)	18ПДУ (ОАО «Могилев- химволокно»)
Углерод	76,56	74,80	69,72
Кислород	17,49	14,11	16,98
Магний	0,41	0,56	0,86
Алюминий	4,50	10,27	12,30
Калий	0,20	0,16	0,09
Хлор	0,83	0,10	0,05

Результаты испытаний по определению прочности связи в системе резина – полиэфирный корд [104] при нормальных условиях представлены в табл. 2.42.

Таблица 2.42

**Прочность связи в системе полиэфирный корд – резина
(при нормальных условиях)**

Содержание добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Прочность связи резины с кордом, Н		
	18ПДУ (Швеция)	18ПДУ (ОАО «Гродно- химволокно»)	18ПДУ (ОАО «Могилев- химволокно»)
Без добавки	132	128	136
С депозитом углеродного наноматериала			
0,05	121	116	143
0,1	88	130	137
0,2	93	131	139
С алмазосодержащей шихтой			
0,05	105	128	139
0,1	113	132	142
0,2	118	137	145

В данном случае углеродные нанодобавки вводились в каркасную резиновую смесь на основе НК+СКИ-3 в дозировках 0,05; 0,1 и 0,2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Из таблицы видно, что прочность связи в системе резина – полиэфирный корд различается для образцов, изготовленных на разных предприятиях, причем введение всех типов высокодисперсных добавок приводит к некоторому снижению прочности связи резины с импортным полиэфирным кордом.

Анализ результатов адгезионных свойств шинной резины с полиэфирным кордом (при нормальных условиях) не позволил обнаружить общей зависимости влияния дозировки углеродных наноматериалов на монолитность резинокордной системы [79, 103].

Так как при эксплуатации покрышек в слоях каркаса развиваются высокие температуры, то практический интерес представляет исследование влияния температуры на прочность шинной резины с армирующим материалом. Результаты испытаний прочности связи резинокордных систем при повышенной температуре (120°C) представлены в табл. 2.43.

Таблица 2.43

Прочность связи в системе полиэфирный корд – резина (при 120°C)

Содержание добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Прочность связи резины с кордом, Н		
	18ПДУ (Швеция)	18ПДУ (ОАО «Гродно-химволокно»)	18ПДУ (ОАО «Могилев-химволокно»)
Без добавки	90	121	124
С депозитом углеродным наноматериалом			
0,05	134	131	139
0,1	93	133	121
0,2	126	130	127
С алмазосодержащей шихтой			
0,05	81	127	130
0,1	83	128	140
0,2	97	127	134

Из полученных данных видно, что под воздействием температуры произошло ухудшение прочностных свойств связи резины с кордом. При этом следует отметить, что введение углеродных наноматериалов способствует повышению монолитности системы резина – полиэфирный корд по сравнению с образцами, не содержащими нанодобавки [105]. По-видимому, наличие функциональных групп на поверхности высокодисперсной углеродной

добавки позволяет повысить адгезионное взаимодействие шинной резины с кордом.

Для резины на основе СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 с комбинацией органических и минеральных наполнителей, которая применяется для обрешивания текстильных материалов, определяли влияние фракций углеродного наноматериала и алмазосодержащей шихты на монолитность резинокордной системы [79]. Установлено, что введение фракций «пленка» и «осадок» не оказывает значительного влияния на прочность связи резины с кордом (рис. 2.21).

Применение фракции «суспензия» в дозировке 0,1 мас. ч. позволяет повысить прочность связи резины с кордом на 15%, а алмазосодержащей шихты в дозировке 0,2 мас. ч. – на 7%. Это может быть связано со взаимодействиями функциональных групп высокодисперсной углеродной добавки и пропиточного состава на границе резина – корд [79, 105–107].

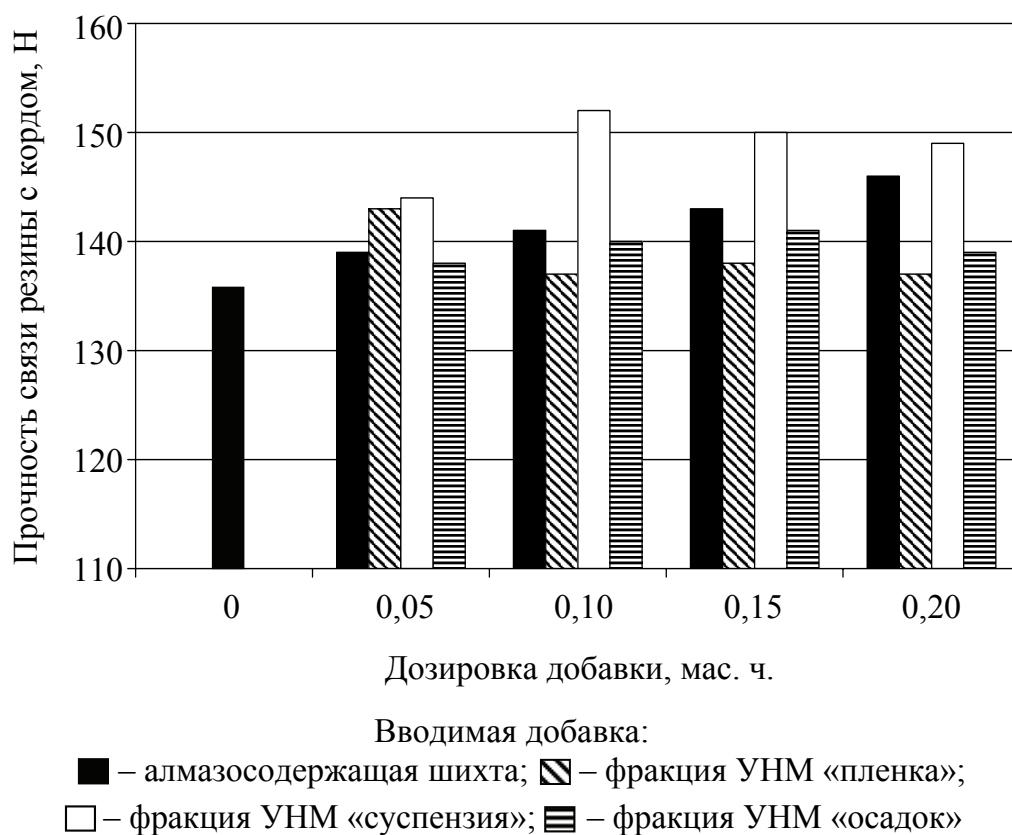


Рис. 2.21. Зависимость прочности связи резины на основе СКИ-3, СКМС-30 АРКМ-15 с активной маркой технического углерода с кордом от структуры и дозировки высокодисперсных углеродных добавок

Адгезив оказывает значительное влияние на прочность резины с кордом, а также заполняет промежутки между нитями и пряжками, проникает внутрь элементарных нитей на глубину нескольких волокон и в шероховатости на их поверхности.

При подборе рецептуры пропиточного состава стараются обеспечить образование межфазных химических связей, что в сочетании с интенсивными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями делает область контакта корд – адгезив достаточно прочной и долговечной. На прочность связи в системе корд – адгезив – резина влияют: химическое строение и структура поверхности волокна, состав и свойства примененного адгезива и рецептура резиновой смеси [100].

Главными компонентами адгезивов для резинокордных систем являются латексы и смолы (в последнее время стали использовать безводные адгезивы на основе олигомерных систем).

Для повышения прочности связи корда с резиной применяют водные пропиточные составы, которые изготавливают на основе синтетических латексов. Синтетические латексы представляют собой водные дисперсии синтетических каучуков, содержащие от 20 до 30% каучука. Устойчивость латексу придают аммиак и слабая щелочь. В синтетическом латексе в отличие от натурального содержатся частицы каучука меньшего размера и более однородные по величине. Это обеспечивает лучшее проникновение пропиточного состава в ткань [99].

Одним из способов активирования поверхности корда является введение специальных модифицирующих добавок в латексно-резорциноформальдегидный адгезив, которым пропитывают корд (двух- или одностадийный процесс) [108].

С целью установления влияния высокодисперсных углеродных добавок на прочность крепления резины к текстильному корду были проведены исследования монолитности резинокордных образцов, полученных при пропитке корда пропиточным составом, в который вводились углеродные наноматериалы.

Результаты испытаний по определению прочности связи промышленной резины с текстильными кордами, обработанными пропиточным составом на основе ВП-107 с углеродными нанодобавками, при нормальных условиях и при предварительном прогревании в течение 25 мин при температуре 120°C представлены в табл. 2.44.

Таблица 2.44

Прочность связи в системе «резина – полиэфирный корд»

Фракция УНМ	Содержание добавки, % на 1000 г пропиточного состава	Прочность связи полиэфирного корда с резиной, Н		Прочность связи анидного корда с резиной, Н	
		при н. у.	при 120°C	при н. у.	при 120°C
Резиновая смесь на основе СКИ-3 согласно ГОСТ 23785.7–89					
Без добавок		104	70	202	195
«Пленка»	0,05	108	77	205	198
	0,1	119	90	209	202
	0,15	116	87	212	204
	0,2	114	83	213	204
«Суспензия»	0,05	110	81	210	201
	0,1	113	88	213	205
	0,15	116	97	216	208
	0,2	118	108	217	209
Промышленная резиновая смесь на основе СКИ-3					
«Пленка»	0,05	107	75	197	190
	0,1	110	85	199	193
	0,15	108	82	204	196
	0,2	109	80	206	199
«Суспензия»	0,05	104	78	207	200
	0,1	105	83	204	196
	0,15	108	91	207	199
	0,2	109	98	210	203

Анализ полученных данных показал, что введение фракции УНМ «суспензия» в пропиточный состав на основе латекса ВП-107 приводит к повышению прочности связи резины с кордом по сравнению с образцом без нанодобавок при повышенной температуре (120°C) в 1,45–1,55 раза. Введение фракции «пленка» также приводит к повышению значения разрывной нагрузки при повышенной температуре в 1,26–1,28 раза по сравнению с контрольным образцом. Максимальной разрывной нагрузкой 90 Н характеризовались образцы, корд которых был пропитан адгезивом ВП-107, содержащим 0,1 мас. % нанодобавки.

Увеличение прочности связи в системе «резина – полиэфирный корд» при введении фракций углеродного наноматериала в пропиточный состав, по-видимому, связано с наличием на их поверхности активных функциональных групп, способствующих повышению адгезионных свойств на границах корд – адгезив

и адгезив – резина. При увеличении температуры влияние нанодобавок значительно возрастает, возможно, это связано с тем, что нанодобавки способствуют образованию более стойких к действию температур физических связей, препятствуют аминолизу полиэфирного корда и сохраняют прочность связи на границе адгезив – корд.

На основании полученных результатов исследований был разработан и запатентован пропиточный состав для текстильного корда на основе винилпиридинового латекса, содержащий в своем составе фракцию «суспензия» [109].

В табл. 2.45 представлены результаты испытаний резинокордных образцов, полученных в ЦЗЛ ОАО «Белшина» [5].

Из таблицы видно, что введение фракций углеродного наноматериала в пропиточный состав на основе винилпиридинового латекса при нормальных условиях (20°C) не оказало значительного влияния на прочность связи корда с резиной по сравнению с контрольными образцами.

Таблица 2.45

Результаты испытаний резинокордных образцов

Наименование фракции УНМ	Количество нанодобавки в пропиточном составе, мас. %	Прочность связи корда с резиной, Н	
		при 20°C (н. у.)	при 120°C
Контрольный*	–	84	52
«Пленка»	0,1	89	68
«Пленка»	0,2	88	61
«Суспензия»	0,1	85	65
«Суспензия»	0,2	91	79

* Корд подвергался обработке пропиточным составом, не содержащим фракций УНМ

В то же время при повышенной температуре (120°C) выявлено, что введение фракции «пленка» в количестве 0,1 мас. % в пропиточный состав повысило прочность связи полиэфирного корда с резиной в 1,3 раза, дальнейшее увеличение содержания данной фракции приводит к снижению прочности связи корда с резиной в сравнении с образцом, обработанным составом с минимальной дозировкой фракции «пленка». Введение в адгезив 0,1 мас. % фракции «суспензия» увеличило в 1,25 раза прочность связи корда

с резиной при повышенной температуре. Содержание в пропиточном составе 0,2 мас. % фракции привело к увеличению прочности связи корда с резиной в 1,52 раза.

Применение фракций углеродного наноматериала в качестве добавок в пропиточных составах на основе винилпиридинового латекса, предназначенных для обработки полиэфирного корда, целесообразно в связи с возможностью повышения прочности связи корда с резиной при повышенной температуре (120°C) в 1,3–1,5 раза. Наиболее предпочтительно применение в адгезивах для полиэфирного корда фракции углеродного наноматериала «суспензия» в количестве 0,2 мас. % от общей массы пропиточного состава.

Увеличение прочности связи в системе резина – полиэфирный корд при введении фракций углеродного наноматериала в пропиточный состав, по-видимому, обусловлено более интенсивным взаимодействием функциональных групп пропиточного состава и резины, приводящим к образованию термостойких физических связей, которые также препятствуют аминолизу полиэфирного корда [79, 105–107].



ЛИТЕРАТУРА

1. Витязь, П. А. Состояние и перспективы использования наноалмазов детонационного синтеза в Белоруссии / П. А. Витязь // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 591–595.

2. Получение углеродных наноматериалов в электрическом разряде и их применение в полимерных композитах / С. А. Жданок [и др.] // Тезисы докладов II Международного симпозиума «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах», Минск, 4–8 июля 2002 г. / ГНУ «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси». – Минск, 2002. – С. 151–152.

3. Нанокompозиты на основе полисилоксановых блок-сополимеров. Нанодисперсные кремнеземы / А. Ю. Неверовская [и др.] // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы IX Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 13–17 мая 2002 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2002. – С. 143–145.

4. Долматов, В. Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение / В. Ю. Долматов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 4. – С. 375–397.

5. Вишневский, К. В. Эластомерные композиции с высокодисперсными углеродными добавками: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / К. В. Вишневский. – Минск, 2012. – 164 с.

6. Способ получения углеродных наноструктур: пат. 11283 Респ. Беларусь, МПК (2006) В 82 В 3/00, С 01 В 31/00, В 01 J 19/08, Н 05 Н 1/24/ А. А. Галиновский, А. В. Горбунов, А. Ф. Бублиевский, С. А. Жданок, В. А. Коваль, Д. С. Скоморохов; заявитель Государственное научное учреждение «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси». – № 20070247; заявл. 06.03.07; опубл. 30.10.08 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 5. – С. 80.

7. Karasek, L. Review: characterization of dispersion state of filler and polymer-filler interactions in rubber carbon-black composites / L. Karasek, M. Sumita // Journal of materials science. – 1996. – Vol. 31. – P. 281–289.

8. Буянов, Р. А. Закоксование катализаторов / Р. А. Буянов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 208 с.

9. Спектральный анализ структуры ультрадисперсных алмазов / В. В. Углов [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 4. – С. 524–526.

10. Долматов, В. Ю. Композиционные материалы на основе эластомерных и полимерных матриц, наполненных наноалмазами детонационного синтеза / В. Ю. Долматов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 7–8. – С. 19–37.

11. Изучение влияния способа введения углеродных наноматериалов на свойства резин / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб – 2007): тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 16–19 июля 2007 г. / ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 2007. – С. 182.

12. Влияние углеродных наноматериалов на технические свойства резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2007. – Вып. XV. – С. 46–48.

13. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.

14. Федюкин, Д. Л. Технические и технологические свойства резин / Д. Л. Федюкин, Ф. А. Махлис. – М.: Химия, 1985. – 240 с.

15. Каучуки и резиновые смеси. Метод определения вязкости и способности к преждевременной вулканизации: ГОСТ 10722–76. – Взамен ГОСТ 10722–64. – Введ. 01.07.76. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 9 с.

16. Лабораторный практикум по технологии резины: учеб. пособие для вузов / Н. Д. Захаров [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 256 с.

17. Изменение свойств эластомерных композиций при введении высокодисперсного вещества / Ж. С. Шашок [и др.] // Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия – Украина (Нано – 2008): тез. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 22–25 апр. 2008 г. / Ин-т физики твердого тела и полупроводников. – Минск, 2008. – С. 419.

18. Влияние алмазосодержащей шихты на свойства ненаполненных эластомерных композиций / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 64–66.

19. Адрианова, О. А. Применение ультрадисперсного алмазографита в качестве модификатора морозостойких уплотнительных эластомеров / О. А. Адрианова, М. Д. Соколова, С. Н. Попов // Каучук и резина. – 1999. – № 6. – С. 25–28.

20. Шашок, Ж. С. Некоторые особенности свойств эластомерных композиций с углеродным наноматериалом / Ж. С. Шашок [и др.] // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XV Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 23–29 мая 2009 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2009. – С. 112–113.

21. Шашок, Ж. С. Влияние углеродных наноматериалов на свойства эластомерных композиций / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, Н. П. Побединская // Резиновая промышленность: продукция, материалы, технология, инвестиции: материалы XI Всероссийской науч.-практ. конф. (с международным участием), Москва, 23–25 мая 2005 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2005. – С. 94.

22. Углеродные наноматериалы в эластомерных композициях / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб – 2005): тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 18–21 июля 2005 г. / ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 2005. – С. 259–260.

23. Шашок, Ж. С. Влияние наноматериалов на технологические и эксплуатационные свойства эластомерных композиций / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2005. – Вып. XIII. – С. 31–33.

24. Вишневецкий, К. В. Эластомерные композиции с углеродными наноматериалами / К. В. Вишневецкий, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокочук // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 18–22.

25. Исследование влияния модифицированного углеродного наноматериала на свойства эластомерных композиций / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 140–142.

26. Особенности свойств резиновых смесей, содержащих высокодисперсную добавку / Ж. С. Шашок [и др.] // Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия: тез. докл. 8-й Украинской с междунар. участием науч.-техн. конф. резинщиков, Днепропетровск, 27 сент. – 1 окт. 2010 г. / Украин. гос. хим.-технол. ун-т; редкол.: Ю. Р. Эбич (отв. ред.) [и др.]. – Днепропетровск, 2010. – С. 64–65.

27. Цыпкина, И. М. Влияние детонационного наноуглерода на свойства смесей на основе каучуков СКИ-5 и СКИ-3 / И. М. Цыпкина, А. П. Возняковский // Каучук и резина. – 2003. – № 1. – С. 10–12.

28. Гончаров, В. М. О возможности применения нанодисперсных наполнителей различной природы в эластомерных композициях / В. М. Гончаров, Д. В. Ершов // Каучук и резина. – 2007. – № 1. – С. 16–19.

29. Свойства эластомерных композиций с углеродным наноматериалом / Ж. С. Шашок [и др.] // Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия – Украина (Нано – 2008): тез. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 22–25 апр. 2008 г. / Ин-т физики твердого тела и полупроводников. – Минск, 2008. – С. 417.

30. Технология резины: рецептуростроение и испытания / под ред. Дж. С. Дика; пер. с англ. под ред. В. А. Шершенева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.

31. Standard Test Methods for Rubber – Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer) D1646–07(2007). – Взамен ASTM D1646–06. – Введ. 05.03.2007 // ASTM International – Standards Worldwide. – Режим доступа: <http://www.astm.org>. – Дата доступа: 28.06.2011.

32. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: НППА «Истек», 2009. – 500 с.

33. Присс, З. В. Влияние технического углерода на кинетику вулканизации каучуков в присутствии различных ускорителей / З. В. Присс, М. С. Фельдшман // Каучук и резина. – 1977. – № 12. – С. 21–23.

34. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. – Взамен ГОСТ 271–67. – Введ. 01.07.75. – М.: Изд-во стандартов, 1974. – 12 с.

35. Резина. Метод определения упруго-прочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. – Взамен ГОСТ 270–64. – Введ. 01.01.76. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 29 с.

36. Вишневский, К. В. Прочностные показатели резин, модифицированных высокодисперсной технологической добавкой / К. В. Вишневский, Ж. С. Шашок // Каучук и резина – 2010: тез. докл. второй всероссийской с междунар. участием науч.-техн. конф., Москва, 19–22 апр. 2010 г. / Мин. образования и науки РФ; Российская акад. наук. – Москва, 2010. – С. 335–337.

37. Исследование взаимодействия каучуков с техническим алмазным углеродом взрывного синтеза / А. П. Возняковский [и др.] // Каучук и резина. – 1998. – № 1. – С. 6–10.

38. Лямкин, А. И. Получение, свойства и применение детонационного нанougлерода в эластомерных композициях // А. И. Лямкин [и др.] // Каучук и резина. – 2005. – № 5. – С. 16–19.

39. Влияние малых добавок углеродных нанотрубок на свойства эластомерных материалов на основе каучуков общего назначения (каучук СКС-30 АРК) / О. В. Бойко [и др.] // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XVII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 23–27 мая 2011 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2011. – С. 123–126.

40. Изменение прочностных показателей резин при введении высокодисперсных добавок / Ж. С. Шашок [и др.] // Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь – Россия – Украина (Нано – 2010): тез. докл. Междунар. науч. конф., Киев, 19–22 окт. 2010 г. / Ин-т металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины; редкол.: А. П. Шпак [и др.]. – Киев, 2010. – С. 468.

41. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров: монография / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж гос. технол. акад., 2003. – 871 с.

42. Влияние углеродных наноматериалов на свойства шинных резиновых смесей / Ж. С. Шашок [и др.] // Проблемы шин и резинорезиновых композитов: материалы 16-го Междунар. симпозиума, Москва, 17–21 окт. 2005 г.: в 2 т. / НТЦ «НИИШП». – М., 2005. – Т. 2. – С. 218–221.

43. Применение углеродных наноматериалов в рецептурах резин / Ж. С. Шашок [и др.] // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологические безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 16–18 нояб. 2005 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2005. – Ч. 2. – С. 38–40.

44. Цыпкина, И. М. Влияние детонационного наноуглерода на свойства смесей на основе каучуков СКИ-3 и СКИ-5 / И. М. Цыпкина, А. П. Возняковский // Сырье и материалы для резиновой промышленности: тез. докл. 9-й Российской науч.-техн. конф. резинщиков, Москва, 13–17 мая 2002 г. / НТЦ «НИИШП» – М., 2002. – С. 173–174.

45. Вишневский, К.В. Использование высокодисперсных углеродных добавок в эластомерных композициях на основе каучуков различного назначения / К. В. Вишневский, Ж. С. Шашок // Труды БГТУ. – 2012. – № 4 (151): Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 56–60.

46. Некоторые свойства эластомерных композиций, содержащих высокодисперсные технологические добавки / Ж. С. Шашок [и др.] // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XVI Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 24–28 мая 2010 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2010. – С. 135–137.

47. Вишневский, К. В. Эластомерные композиции с улучшенными характеристиками / К. В. Вишневский, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокочук // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2012. – Т. 17, № 2. – С. 55–58.

48. Углеродные наноматериалы в эластомерных композициях на основе каучуков специального назначения / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2006. – Вып. XIV. – С. 50–52.

49. Применение углеродных наноматериалов в эластомерных композициях / Ж. С. Шашок [и др.] // Переработка и восстанов-

ление изношенных шин: экологическая безопасность и ресурсосбережение: тез. докл. междунар. науч.-практ. конф., Москва, 14–15 марта 2006 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2006. – С. 85.

50. Применение углеродных наноматериалов в эластомерных композициях на основе каучука БНКС / Ж. С. Шашок [и др.] // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 22–26 мая 2006 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2006. – С. 68–69.

51. Шашок, Ж. С. Применение углеродных наноматериалов в рецептурах формовых РТИ / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, Н. П. Побединская // Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия: тез. докл. 6-й Украинской междунар. науч.-техн. конф., Днепропетровск, 25–29 сент. 2006 г. / УГХТУ. – Днепропетровск, 2006. – С. 68–69.

52. Долговечность эластомерных композиций, содержащих углеродные наноматериалы / К. В. Вишневский [и др.] // Доклады НАН Беларуси. – 2012. – № 4. – С. 111–114.

53. Улучшение эксплуатационных свойств эластомерных композиций введением углеродных наноматериалов / К. В. Вишневский [и др.] // Инженерно-физический журнал. – 2012. – Т. 85, № 5. – С. 1000–1005.

54. Improvement of the service properties of elastomer compositions by introduction of carbon nanomaterials / K. V. Vishnevskii [et al.] // Journal of engineering physic and thermophysics. – 2012. – Vol. 85, No. 5. – P. 1086–1091.

55. Вишневский, К. В. Определение релаксации напряжений резиновых смесей, содержащих углеродные наноматериалы / К. В. Вишневский, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XVIII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 21–25 мая 2012 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2012. – С. 247–249.

56. Влияние УНМ различной структуры на технологические свойства эластомерных композиций / К. В. Вишневский [и др.] // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XVII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 23–27 мая 2011 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2011. – С. 119–120.

57. Печковская, К. А. Сажа как усилитель каучука / К. А. Печковская. – М.: Химия, 1968. – 216 с.

58. Кинетика вулканизации эластомерных композиций с углеродным наноматериалом / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 67–70.

59. Влияние углеродных наноматериалов на кинетику вулканизации резиновых смесей / Ж. С. Шашок [и др.] // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XIII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 21–25 мая 2007 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2007. – С. 108–109.

60. Свойства эластомерных композиций, содержащих углеродный наноматериал / Ж. С. Шашок [и др.] // Полимерные композиционные материалы и покрытия: материалы III Междунар. науч.-техн. конф., Ярославль, 20–22 мая 2008 г. / Ярославский гос. техн. ун-т. – Ярославль, 2008. – С. 178–179.

61. Изменение свойств эластомерных композиций при введении углеродного наноматериала / Ж. С. Шашок [и др.] // Шины, РТИ, каучуки – состояние и прогноз развития: Рынок и производство. Сырье и материалы. Инновационные технологии и оборудование. Новая продукция: тез. докл. науч.-практ. конф., Москва, 4–7 марта 2008 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2008. – С. 22.

62. Чеканова, А. А. Методическое пособие для выполнения лабораторного практикума по физике и химии высокомолекулярных соединений / А. А. Чеканова, Г. И. Кострыкина; под общ. ред. Н. Д. Захарова. – Ярославль: ЯПИ, 1974. – 144 с.

63. Особенности свойств резин с углеродным наноматериалом / Ж. С. Шашок [и др.] // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: материалы XIII Междунар. науч.-практ. конф., Москва, 19–23 мая 2008 г. / НТЦ «НИИШП». – М., 2008. – С. 138–139.

64. Вишневский, К. В. Влияние алмазосодержащего наноматериала на кинетику вулканизации резиновых смесей различного назначения / К. В. Вишневский (науч. рук. Шашок Ж. С.) // 60-я научно-техническая конференция студентов и магистрантов: материалы 60-й науч.-техн. конф. студентов и магистрантов. – Минск, 20–25 апр. 2009 г.: в 2 ч. – Минск, 2009. – Ч. 2. – С. 303–306.

65. Вишневский, К. В. Влияние детонационного алмазосодержащего наноматериала на свойства эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения / К. В. Вишневский (науч. рук. Шашок Ж. С.) // Новые материалы и технологии их

обработки: материалы X Республиканской студенческой науч.-техн. конф., Минск, 28–30 апр. 2009 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2009. – С. 238–240.

66. Usage of high-dispersion carbon additives into elastomer compositions based on rubbers of various applications / K. V. Vishnevskij, Zh. S. Shashok // Proceedings of BSTU. Issue 4, Chemistry, organic substances technology and biotechnology. – 2012. – P. 46–49.

67. Нанотехнологии. Азбука для всех / под общ. ред. Ю. Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 368 с.

68. Дятлова, Е. М. Химическая технология керамики и огнеупоров. Лабораторный практикум / Е. М. Дятлова, В. А. Бирюк. – Минск: БГТУ, 2006. – 284 с.

69. Вишневецкий, К. В. Долговечность и особенности структуры резин с высокодисперсными углеродными добавками / К. В. Вишневецкий, Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов: тез. докл. IV Международ. конф. Российского химического общества им. Д. И. Менделеева, посв. 80-летию П. Д. Саркисова, Москва, 24–25 окт. 2012 г. / Ин-т физ. химии и электротехники, Рос. хим.-технол. ун-т. – М., 2012. – С. 38–39.

70. Жовнер, Н. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров: учеб. пособие / Н. А. Жовнер [и др.]. – Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. – 276 с.

71. Надежность резиновых изделий в эксплуатации / В. В. Борисова [и др.]. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. – 86 с.

72. Кузьминский, А. С. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров / А. С. Кузьминский, С. М. Кавун, В. П. Кирпичев. – М.: Химия, 1976. – 368 с.

73. Овчаров, В. И. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В. И. Овчаров [и др.]. – М.: САНТ-ТМ, 2001. – 400 с.

74. Влияние структуры углеродного наноматериала на технические свойства резин / Ж. С. Шашок [и др.]. // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 177–181.

75. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров: пер. с англ. / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М: Мир, 1988. – 246 с.

76. Резиновая смесь для изготовления формовых резино-технических изделий: пат. 10739 Респ. Беларусь, МПК7 С 08 L 9/00 /

С. А. Жданок, Н. Р. Прокопчук, А. П. Солнцев, А. В. Крауклис, П. П. Самцов, Ж. С. Шашок, Н. П. Побединская; заявитель ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова» НАН Беларуси. – № а20060253; заявл. 23.03.06; опубл. 30.06.08 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 3. – С. 112.

77. Резиновая смесь для изготовления формовых резино-технических изделий: заявка № а20111304 Респ. Беларусь / Ж. С. Шашок, К. В. Вишневский, Н. Р. Прокопчук. – Дата подачи: 06.10.2011 г. (положительное решение на выдачу патента от 20.11.2012 г.).

78. Токарева, М. Ю. Пути повышения эффективности стабилизирующих систем для шинных резин / М. Ю. Токарева, С. М. Кавун, А. С. Лыкин. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. – 67 с.

79. Влияние технологических добавок на технические и адгезионные свойства системы «шинная резина – полиэфирный корд» / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в. и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 137–139.

80. Вишневский, К. В. Высокодисперсные углеродные добавки в рецептурах эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения / К. В. Вишневский, Ж. С. Шашок // Технология органических веществ: тез. 76-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, науч. сотрудников и аспирантов, Минск, 13–20 февраля 2012 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2012. – С. 32.

81. Применение углеродного наноматериала в рецептурах эластомерных композиций / Ж. С. Шашок [и др.] // Проблемы и инновационные решения в химической технологии (ПИРХТ-2010): материалы Междунар. науч.-практ. конф., Воронеж, 30 июня – 2 июля 2010 г. / Воронеж. гос. технол. акад. – Воронеж, 2010. – С. 104–106.

82. Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении: ГОСТ 426–77. – Взамен ГОСТ 426–66. – Введ. 18.02.77. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 6 с.

83. Щербина, Е. И. Структура и свойства резин / Е. И. Щербина, Р. М. Долинская. – Минск: БГТУ, 2004. – 135 с.

84. Осошник, И. А. Производство резиновых технических изделий / И. А. Осошник, Ю. Ф. Шутилин, О. В. Карманова. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. – 972 с.

85. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред:

ГОСТ 9.030–74. – Взамен ГОСТ 421–59, ГОСТ 424–63. – Введ. 01.07.75. – М.: Стандартиформ, 2006. – 10 с.

86. Изучение влияния способа введения углеродных наноматериалов на свойства эластомерных композициях / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб – 2007): тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 16–19 июня 2007 г. / ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 2007. – С. 182.

87. Мартин, Дж. М. Производство и применение резинотехнических изделий / Дж. М. Мартин, У. К. Смит / под ред. С. Ч. Бхати, В. Н. Красовского. – СПб.: Профессия, 2006. – 480 с.

88. Влияние высокодисперсных добавок на технические свойства вулканизатов / К. В. Вишневецкий [и др.] // Материалы XLX отчетной науч. конф. за 2011 год, Воронеж, 27–29 марта 2012 г. / Воронеж. гос. технол. акад. – Воронеж, 2010. – С. 109.

89. Исследование свойств резин, содержащих фракции углеродного наноматериала с помощью метода динамического инден-тирования / К. В. Вишневецкий [и др.] // Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия: тез. докл. 9-й Украинской с междунар. участием науч.-техн. конф. резинщиков, Днепропетровск, 24–28 сент. 2012 г. / Украин. гос. хим.-технол. ун-т; редкол.: Ю. Р. Эбич (отв. ред.) [и др.]. – Днепропетровск, 2010. – С. 51–52.

90. Мозгалев, В. В. Оценка качества резинотехнических изделий по их реакции на температурно-механическое воздействие: дис. ... канд. техн. наук: 05.11.13 / В. В. Мозгалев. – Минск, 2008. – 127 с.

91. Крень, А. П. Определение параметров динамического инден-тирования для испытания тонких резинотехнических изделий / А. П. Крень, В. В. Мозгалев // Каучук и резина. – 2007. – № 4. – С. 14–17.

92. Базе, Ю. П. Проблемы шин и резинорезиновых композитов. Математические методы в механике конструирования и технологии / Ю. П. Базе, Ю. А. Гамлицкий // Каучук и резина. – 1996. – № 1. – С. 2–15.

93. Резины. Метод прогнозирования изменения свойств при термическом старении: ГОСТ 9.713–86. – Взамен ГОСТ 9.033–74, ГОСТ 9.034–74, ГОСТ 9.035–74. – Введ. 01.01.88. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 8 с.

94. Способ определения долговечности эластомеров: пат. 1791753 СССР, МКИ5 G 01 N 3/18 // G 01 N 17/00 / А. Г. Алексеев, Н. Р. Прокопчук, Т. В. Старостина, Л. О. Кисель (СССР). – № 4843144/08;

заявл. 26.09.90; опубл. 30.01.93. // Бюллетень № 4 / Госпатент СССР. – 1993. – 8 с.

95. Прокопчук, Н. Р. Исследование термической и термоокислительной деструкции полиимида ПМ методом деривотографии / Н. Р. Прокопчук // Вес. акад. навук БССР. Сер. хім. навук. – 1980. – № 5. – С. 62–68.

96. Способ определения долговечности эластомерных композиций: пат. 2468 РБ, МКИ6 G 10 N 33/44/ Н. Р. Прокопчук, Г. Д. Кудинова, О. А. Асловская, С. А. Гугович, И. Г. Паплевко. – заявл. 31.12.96; опубл. 12.06.98 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 1998. – № 6. – С. 112.

97. Асловская, О. А. Термокинетический метод прогнозирования долговечности эластомерных композиций: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / О. А. Асловская. – Минск, 1998. – 169 с.

98. Аверко-Антонович, Ю. О. Технология резиновых изделий / Ю. О. Аверко-Антонович. – Л.: Химия, 1991. – 352 с.

99. Шмурак, И. Л. Шинный корд и технология его обработки / И. Л. Шмурак. – М.: НТИЦ «НИИШП», 2007. – 220 с.

100. Узина, Р. В. Технология обработки корда из химических волокон в резиновой промышленности / Р. В. Узина. – М.: Химия, 1973. – 208 с.

101. Адгезионные закономерности в системе адгезив – резина / А. Г. Шварц [и др.] // Каучук и резина. – 1989. – № 8. – С. 23–26.

102. Власов, Г. Я. Основы технологии шинного производства: учеб. пособие / Г. Я. Власов, Ю. Ф. Шутилин, И. С. Шарафутдинов; Воронеж. гос. технол. академия. – Воронеж: ВГТА, 2002. – 460.

103. Исследование адгезионных свойств полиэфирного корда с резиной / Ж. С. Шашок [и др.] // Вопросы практической технологии изготовления шин. – 2009. – № 3. – С. 35–42.

104. Резина. Метод определения прочности связи резина – корд: ГОСТ 14863–69 – Введ. 01.01.70. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 7 с.

105. Влияние высокодисперсных технологических добавок на технические и адгезионные свойства эластомерных композиций / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия: тез. докл. 7-й Украинской с междунар. участием науч.-техн. конф. резинщиков, Днепропетровск, 30 сент. – 3 окт. 2008 г. / Украин. гос. хим.-технол. ун-т; редкол.: Ю. Р. Эбич (отв. ред.) [и др.]. – Днепропетровск, 2008. – С. 60–62.

106. Изменение адгезионных свойств в системе «шинная резина – полиэфирный корд» / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Шинная, резинотехническая промышленность и промышленность СК: перспективы и приоритеты развития: тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. Москва, 11 марта 2009 г. / НТЦ «НИИШП»; редкол.: С. М. Кавун [и др.]. – М., 2009. – С. 47–49.

107. Технологические аспекты улучшения адгезионных свойств резины с полиэфирным кордом / Ж. С. Шашок [и др.] // Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия: тез. докл. 8-й Украинской с междунар. участием науч.-техн. конф. резинщиков, Днепропетровск, 27 сент. – 1 окт. 2010 г. / Украин. гос. хим.-технол. ун-т; редкол.: Ю. Р. Эбич (отв. ред.) [и др.]. – Днепропетровск, 2010. – С. 64–65.

108. Шмурак, И. Л. Технология крепления шинного корда к резине / И. Л. Шмурак, С. А. Матюхин, Л. И. Дашевский. – М.: Химия, 1993. – 129 с.

109. Пропиточный состав для текстильного корда: пат. 15618 Респ. Беларусь, МПК7 С 08 L 19/00 D 06M 15/693 / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мозгалев, А. В. Крауклис, А. В. Касперович, К. В. Вишневский; заявитель УО «БГТУ». – № а20101694; заявл. 25.11.2010; опубл. 06.12.2011 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2011. – № 6. – С. 103.

СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОДОБАВКАМИ

Лакокрасочные покрытия широко используются в различных отраслях промышленности для защиты изделий и сооружений от коррозии и с целью придания им декоративного вида. Стремительное развитие авиационной техники, судо- и машиностроения, а также ряда других отраслей промышленности выдвигает проблему создания новых типов полимерных покрытий с комплексом свойств, которыми не обладают известные на сегодняшний день защитные покрытия. Эту проблему экономически нецелесообразно разрешать только синтезом новых пленкообразующих веществ. Широкие перспективы открывают методы модификации уже существующих полимеров, позволяющие максимально полно раскрыть потенциальные возможности новых пленкообразующих систем и ускорить процесс внедрения их в промышленное производство.

Химическое строение эпоксидных и меламиналкидных смол дает широкие возможности для регулирования их свойств путем введения модифицирующих добавок, что позволяет добиваться максимального соответствия свойств получаемого материала предъявляемым требованиям. Покрытия на основе вышеуказанных пленкообразующих веществ обладают ценными эксплуатационными свойствами, поэтому работы в области их модификации и отверждения по-прежнему продолжают привлекать внимание многих исследователей [1–4]. Вместе с тем имеется ряд нерешенных вопросов по улучшению механических, адгезионных и защитных свойств лакокрасочных материалов на основе эпоксидных смол, которые ограничивают их более широкое использование в авиационной технике, машино- и судостроении, а также в качестве покрытий для химической аппаратуры. С целью устранения указанных недостатков прибегают к методам модификации

пленкообразующих, которые позволяют придать материалу новый комплекс ценных технических свойств за счет введения различных веществ, способных регулировать структуру и свойства получаемых покрытий.

В настоящее время весьма актуальны исследования, направленные на модификацию пленкообразующих систем и лакокрасочных материалов наноразмерными модификаторами [5–6]. Это направление является перспективным благодаря высокой эффективности, экономичности и, что особенно важно, возможности реализации на имеющейся в Беларуси технологической базе.

Наряду с проблемами модификации в условиях развития судостроительной техники исключительное значение приобретают вопросы повышения водостойких свойств пленкообразующих для создания новых высококачественных защитных покрытий. Использование наномодификаторов позволяет увеличивать антикоррозионные характеристики и тем самым продлевать долговечность лакокрасочных покрытий, а это, в свою очередь, равноценно увеличению срока службы покрываемых изделий [7–8].

3.1. Влияние углеродных наноматериалов на свойства эпоксидных и меламиналкидных лакокрасочных материалов

С целью модификации поликонденсационных пленкообразующих систем нанодисперсными материалами в качестве нанодобавок использовались ультрадисперсный алмаз (УДА) и углеродные нанотрубки (УНТ).

Пленкообразующие композиции получали путем введения в смолу Э-41р расчетного количества модификатора с последующим перемешиванием до однородной массы на бисерной мельнице. Установлено, что наноуглеродные материалы хорошо совмещаются с эпоксидной матрицей, при продолжительном хранении не расслаиваются и сохраняют свои вязкостные характеристики

Из растворов отливали пленки на различные подложки. Отверждали композиции в термошкафу при 100°C. Время отверждения до степени 3 для каждой пленкообразующей системы приведено на рис. 3.1 [9].

Результаты определения продолжительности высыхания указывают на целесообразность использования исследованных углеродных наноматериалов в качестве модификаторов – ускорителей отверждения эпоксидных пленкообразующих систем: введение малых количеств добавок УДА и УНТ приводит к значительному сокращению времени высыхания эпоксидных лакокрасочных материалов (в 2,5 раза). Повышение скорости отверждения лакокрасочных материалов несомненно представляет большой практический интерес по причине важности решения проблемы снижения энергозатрат на производство окрашенных изделий.

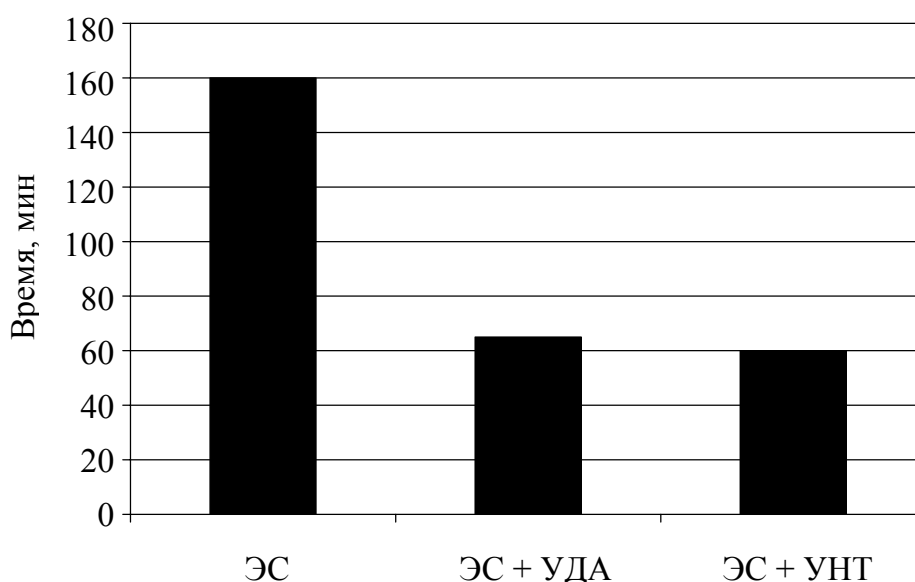


Рис. 3.1. Продолжительность отверждения эпоксидных покрытий

Проблема защиты от коррозии металлоконструкций и изделий из металлов остается актуальной как в промышленности, так и в быту. Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных олигомеров обладают, в основном, свойствами, обеспечивающими надежность и долговечность противокоррозионной защиты. Однако для изготовления защитного покрытия редко используются эпоксидные смолы (ЭС) в чистом виде вследствие склонности его к растрескиванию при эксплуатации, недостаточной химической стойкости, повышенной хрупкости, что связано со структурными особенностями ЭС и ограничивает их более широкое использование в производстве технических деталей, постоянно или периодически контактирующих с агрессивными средами.

Установлено, что модифицированные ультрадисперсным алмазом эпоксидные системы обеспечивают более эффективную, в сравнении с немодифицированным образцом, противокоррозионную защиту металлоконструкций, что видно из табл. 3.1 [9].

Таблица 3.1

**Устойчивость к действию воды лакокрасочных покрытий
на основе эпоксидных смол**

Содержание модификатора, %	Водостойкость при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$		
	Количественная оценка, отн. ед.	Качественная оценка	Категория качества покрытия
0	0,76	Удовлетворительное	II
5	1,0	Хорошее	I
10	1,0	Хорошее	I
15	1,0	Хорошее	I

На практике для защитных лакокрасочных покрытий важны не только предельные значения характеристик водостойкости, но и степень сохранения защитных свойств при воздействии водной среды. В табл. 3.2 представлены коэффициенты сохранения основных физико-химических свойств покрытий из ЭС, модифицированных УДА, после выдержки в водной среде в течение 10 суток [9].

Таблица 3.2

**Коэффициенты сохранения основных физико-химических свойств
покрытий из ЭС, модифицированных УДА, после выдержки
в водной среде в течение 10 суток**

Содержание модификатора, %	Коэффициент сохранения адгезии, %	Коэффициент сохранения прочности при ударе, %
5	7,5	12,5
10	7,5	6,25
15	20	2,5

Повышение водостойкости с введением наполнителя можно объяснить тем, что частицы наполнителя удлиняют путь воды, движущейся в пленке через связующее, что, в свою очередь, эквивалентно увеличению толщины ненаполненной пленки [11–12]. Однако учитывая, что содержание УДА в несколько раз ниже, чем

обычных наполнителей, а также наличие принципиальных отличий в размерах и форме частиц, более корректным может быть иное объяснение повышения водостойкости покрытий, содержащих УДА. В результате взаимодействия активных центров на поверхности УДА с полярными группами, в частности гидроксильными, ЭС образуется дополнительная физическая сетка, препятствующая проникновению воды в покрытие.

Известно [12–13], что введение различных наполнителей в состав лаков на основе химически стойких пленкообразователей уменьшает скорость проникновения агрессивных сред в покрытие на 10–30%.

Не менее важным фактором, определяющим защитное действие покрытий, является адгезия пленки, не только обуславливающая сцепление пленки с металлом, но и препятствующая возникновению новой фазы на границе металл – пленка [12–13].

Результаты определения адгезии и прочностных характеристик приведены соответственно на рис. 3.2 и в табл. 3.3 [9].

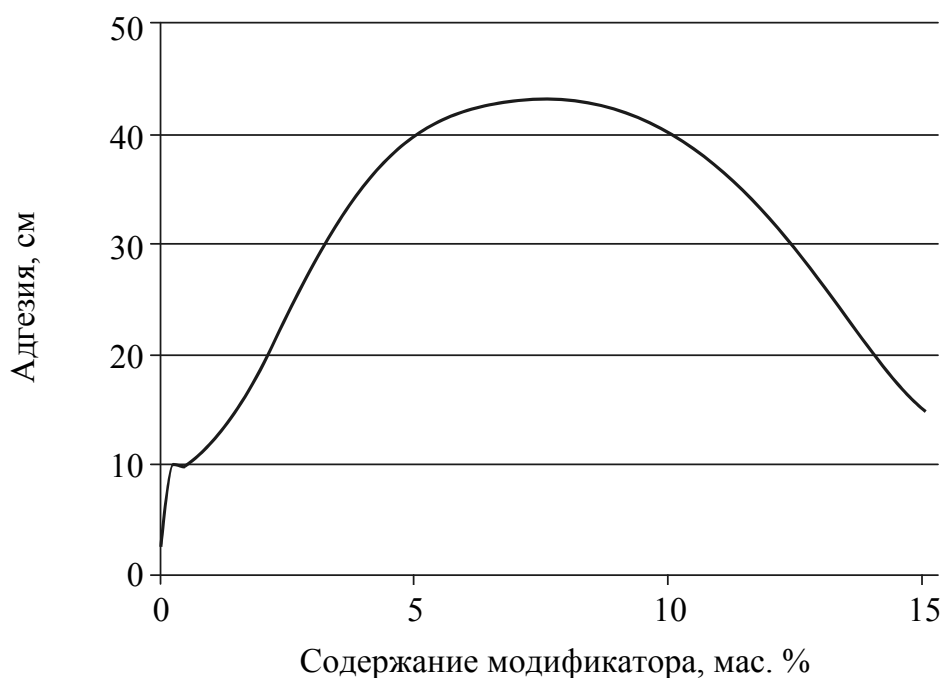


Рис. 3.2. Влияние количественного содержания ультрадисперсного алмаза на адгезию эпоксидного материала

Из рисунка видно, что адгезия закономерно повышается с увеличением содержания наномодификатора до 7–8 мас. %.

Таблица 3.3

**Механические свойства лакокрасочных покрытий на основе Э-41р,
модифицированной УДА**

Содержание модификатора, %	Твердость по маятниковому прибору типа ТМЛ, усл. ед.	Эластичность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см
0	0,66	74	2,5
0,25	0,23	20	50
0,5	0,55	16	50
1	0,50	20	50
1,5	0,60	25	30
5	0,62	30	20
10	0,64	1	100
15	0,67	20	40

Примечание. Чем ниже значение прочности при изгибе, тем она выше.

Снижение адгезионных свойств покрытия при повышении содержания модификатора до 15%, вероятно, можно объяснить излишней густотой физической сетки, снижающей сегментальные движения в макромолекулах пленкообразователей и приводящей к росту внутренних напряжений во фрагментах структуры эпоксидного покрытия. Анализ прочности при ударе показывает наличие двух оптимумов концентраций добавки УДА в системе Э-41р – Э № 4: в области микродобавок – 0,25 мас. % и в области более высоких концентраций – 10 мас. %. Мировые тенденции снижения себестоимости лакокрасочной продукции диктуют необходимость использования модификаторов в малых количествах, в связи с чем наиболее целесообразно вводить в эпоксидный пленкообразователь УДА в количестве 0,25–0,50 мас. %.

Покрытия на основе эпоксидных лакокрасочных материалов обладают ценными эксплуатационными свойствами, поэтому работы в области их модификации и отверждения по-прежнему продолжают привлекать внимание многих исследователей. Вместе с тем имеется ряд нерешенных вопросов по улучшению механических, адгезионных и защитных свойств этих покрытий, которые ограничивают их более широкое использование в авиационной технике, машино- и судостроении.

Известна [14] эпоксидная композиция для создания защитного покрытия, включающая эпоксидную смолу с молекулярной массой 370 600, модифицированный терпеномалеиновый аддукт

и дибутилфталат. Композиция образует покрытия с повышенными значениями твердости, адгезии, удельным электрическим сопротивлением и стойкостью к действию минерального масла. Однако температуры отверждения указанной лакокрасочной композиции достаточно высоки (170–180°C), поэтому формирование покрытия сопровождается значительными энерго-, а следовательно, и материальными затратами, увеличивающими себестоимость окрашенного изделия.

Эпоксидная композиция для создания покрытий с повышенными стойкостью к действию воды, агрессивных сред, морозостойкостью, физико-механическими свойствами [15] содержит эпоксидную смолу ЭД-20 и битумный лак, наполнитель – алюминиевую пудру или окись железа, отвердитель – полиэтиленполиамин, модификатор – каучук ПДИ-3А. Данная композиция может быть использован для защиты от коррозии металлических и бетонных поверхностей, используемых в условиях повышенной коррозионной активности. Минусы композиции заключаются в сложности и многостадийности процесса получения, недостаточно низком водопоглощении покрытия.

Водостойкая эпоксидная композиция [16], состоящая из пленкообразующей системы, включающей эпоксидную смолу, полиамидный отвердитель, органический растворитель, модификатор, обладает высокой устойчивостью к воздействию воды, низким водопоглощением и хорошей адгезионной прочностью к стальным и медным подложкам. Она предназначена для использования в судостроении и машиностроении при производстве технических деталей, постоянно или периодически контактирующих с водой. Недостатками данной композиции являются не слишком высокая адгезия и недостаточно низкое водопоглощение покрытий на ее основе.

Для устранения вышеперечисленных недостатков и повышения физико-механических свойств, адгезии и водостойкости эпоксидного лакокрасочного покрытия разработана эпоксидная композиция для защитного покрытия, которая состоит из эпоксидной смолы, отвердителя и модифицирующей добавки – ультрадисперсного алмаза в количестве 0,219–4,202 мас. % [17].

Экспериментально установлено, что использование любого из компонентов предлагаемой композиции в отдельности либо попарно не обеспечивает улучшения физико-механических и противокоррозионных свойств покрытия, формируемого из раствора вышеуказанной композиции. Эффект придания эпоксидной

композиции улучшенных защитных свойств достигается лишь при использовании всех трех предлагаемых компонентов в совокупности и в заявляемых соотношениях.

Указанное сочетание качественного и количественного состава эпоксидной композиции позволяет реализовать свойства разработанного защитного материала, обладающего повышенной адгезионной прочностью и водопоглощающей способностью.

Не достигается эффект улучшения вышеупомянутых свойств формируемого лакокрасочного покрытия и при нарушении состава композиции. Так, содержание в композиции эпоксидной смолы менее 84,034 мас. % не обеспечивает ей пленкообразующей способности, а более 87,527 мас. % приводит к снижению физико-механических показателей.

Содержание в композиции ультрадисперсного алмаза менее 0,219 мас. % не обеспечивает достаточных физико-механических свойств и адгезии. Содержание УДА более 4,202 мас. % не приводит к значительному увеличению эксплуатационных свойств, компенсирующих увеличение себестоимости композиции.

Содержание в эпоксидной композиции менее 11,765 мас. % раствора полиамидной смолы в ксилоле (отвердителя) не обеспечивает полного отверждения материала, что сопровождается снижением физико-механических и адгезионных показателей. Содержание же данного соединения в количестве более 12,254 мас. % не влияет на изменение адгезионных и защитных свойств, но при этом наблюдается увеличение хрупкости покрытия.

Прочностные, адгезионные и водозащитные свойства эпоксидной композиции для защитного покрытия приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Свойства эпоксидной композиции для защитного покрытия

Наименование показателя	Значение показателя		
	0,25	1	5
Содержание УДА, % от массы эпоксидной смолы	0,25	1	5
Прочность при ударе, см, не менее	50	50	20
Эластичность при изгибе*, мм, не более	20	20	30
Адгезия к стали**, см, не менее	10	10	40
Водопоглощение при достижении равновесия, %	0,28	0,3	0,3

* Адгезия определялась методом решетчатых надрезов с обратным ударом в соответствии с ГОСТ 15140-780.

** Чем ниже значение прочности при изгибе, тем этот показатель лучше.

Как видно из данных таблицы, оптимальные результаты по прочности, адгезии, водозащитным свойствам и стоимости композиции получены для композиций с количественным содержанием УДА 1% от массы эпоксидного олигомера. Важным фактором, определяющим защитное действие покрытий, является адгезия пленки, не только обуславливающая сцепление пленки с металлом, но и препятствующая возникновению новой фазы на границе металл – пленка.

Использование разработанной композиции на предприятиях судо- и машиностроительной промышленности позволит повысить долговечность окрашиваемых технических деталей и тем самым конкурентоспособность выпускаемой продукции.

Опираясь на положительные результаты, полученные при введении ультрадисперсного алмаза в эпоксидную пленкообразующую систему, были проведены исследования по модификации ее другой нанодисперсной добавкой – углеродными нанотрубками. Результаты исследования приведены в табл. 3.5 [9].

Таблица 3.5

Механические и адгезионные характеристики эпоксидных покрытий, модифицированных УНТ

Содержание модификатора, %	Адгезия, см	Твердость по маятниковому прибору типа ТМЛ, усл. ед.	Эластичность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см
0	3	0,66	74	2,5
0,1	10	0,96	20	20
0,25	10	0,89	20	10
0,5	10	0,83	20	10

Примечание. Чем ниже значение прочности при изгибе, тем выше эластичность покрытия.

Проведенные исследования показали, что нанодобавка УНТ также весьма эффективна в качестве модификатора эпоксидных диановых смол, хотя и в несколько меньшей степени, нежели УДА. Введение оптимальной концентрации данной добавки (0,1 мас. %) позволяет существенно повысить адгезию и прочность при изгибе – примерно в 3 раза, прочность при ударе повышается при этом в 8 раз за счет снижения хрупкости модельного покрытия.

Таким образом, модифицированные наноматериалами эпоксидные смолы могут быть использованы как в различных отраслях

промышленности и в строительстве, так и для создания верхнего покрытия в системах антикоррозионной защиты инженерных и гидротехнических установок, нефтепромысловых сооружений, морской техники, эксплуатируемых на открытом воздухе и подвергающихся колебанию температуры, постоянному или периодическому воздействию воды или влаги.

Благодаря практически неограниченной сырьевой базе, дешевизне, доступности, простой технологии изготовления и переработки интерес к меламиналкидным олигомерам постоянно возрастает, одновременно непрерывно расширяются и области их применения. В связи с этим в последние годы улучшению прочностных показателей, водостойкости, адгезии и других характеристик меламиналкидных полимерных материалов уделяется особое внимание.

Объектом настоящего исследования являлся меламиналкидный лак марки МЛ-92 и системы на основе данного пленкообразователя, модифицированные нанодисперсными добавками: ультрадисперсным алмазом и углеродными нанотрубками. Введение наномодификаторов в меламиналкидный лак осуществляли таким же образом, как и в эпоксидную систему. Полученные композиции отверждали при температурах 105–110°C. При этом необходимо отметить снижение продолжительности высыхания меламиналкидных материалов в результате их модификации (рис. 3.3) [9].

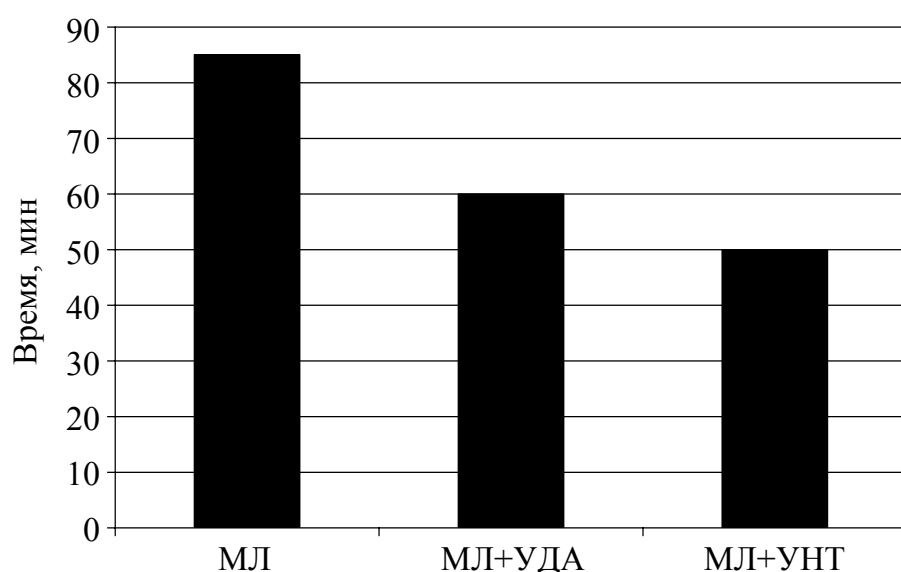


Рис. 3.3. Продолжительность высыхания модифицированных меламиналкидных материалов и немодифицированного образца

Сокращение времени высыхания всех лакокрасочных материалов позволяет значительно повысить технико-экономическую эффективность производства окрасочных работ. Использование систем покрытий на основе быстросохнущих ЛКМ существенно снижает время сушки, энерго- и трудозатраты, способствуя тем самым повышению производительности предприятия. При этом повышение производительности не требует ни приобретения или аренды дополнительных производственных площадей, ни увеличения штата сотрудников, ни дополнительных энергетических затрат [8, 18].

Основные физико-химические характеристики полученных материалов приведены в табл. 3.6–3.7 [9].

Таблица 3.6

Адгезионные и механические свойства меламиналкидных покрытий, модифицированных УДА

Тип и содержание модификатора, %	Твердость по маятниковому прибору типа ТМЛ, усл. ед.	Твердость по Бухгольцу	Эластичность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см	Адгезия, см	Адгезия, балл
0	0,08	59	1	более 100	100	0
0,25	0,14	100	1	более 100	100	0
0,5	0,09	63	1	более 100	100	0
1,0	0,07	59	1	более 100	70	0
1,5	0,06	59	1	более 100	70	1

Таблица 3.7

Адгезионные и механические свойства меламиналкидных покрытий, модифицированных УНТ

Тип и содержание модификатора, %	Твердость по маятниковому прибору типа ТМЛ, усл. ед.	Твердость по Бухгольцу	Эластичность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см	Адгезия, см	Адгезия, балл
0	0,08	59	1	более 100	100	0
0,1	0,08	59	1	более 100	80	0
0,25	0,10	81	1	более 100	60	0
0,5	0,11	100	1	более 100	60	0

Из анализа физико-химических характеристик модифицированных меламиналкидных покрытий и немодифицированного материала следует, что нанодобавки УДА и УНТ эффективны в качестве модификаторов, повышающих твердость покрытия. Остальные исследованные и приведенные в таблицах характеристики покрытий при введении модификаторов не изменяются.

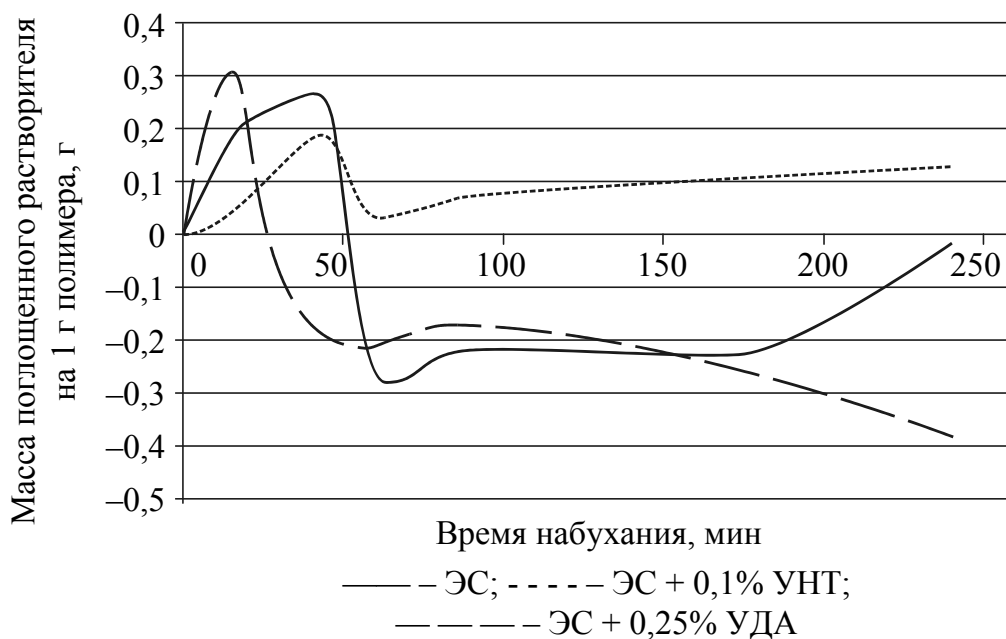
Поскольку меламиналкидные покрытия обладают сравнительно невысокой твердостью, модификация их ультрадисперсным алмазом и углеродными нанотрубками представляется целесообразной. Однако наибольшую эффективность данные модификаторы приобретают при введении их небольших количеств (0,25 мас. %) в эпоксидные пленкообразующие системы, поскольку при этом не только улучшаются адгезионные, механические, защитные свойства этих покрытий, но и существенно снижается время их высыхания, что в настоящее время является весьма важным фактором при выборе лакокрасочных материалов.

Разработанные композиции имеют важное практическое значение, так как возрастание их стоимости незначительно и многократно компенсируется увеличением важнейших эксплуатационных показателей покрытий.

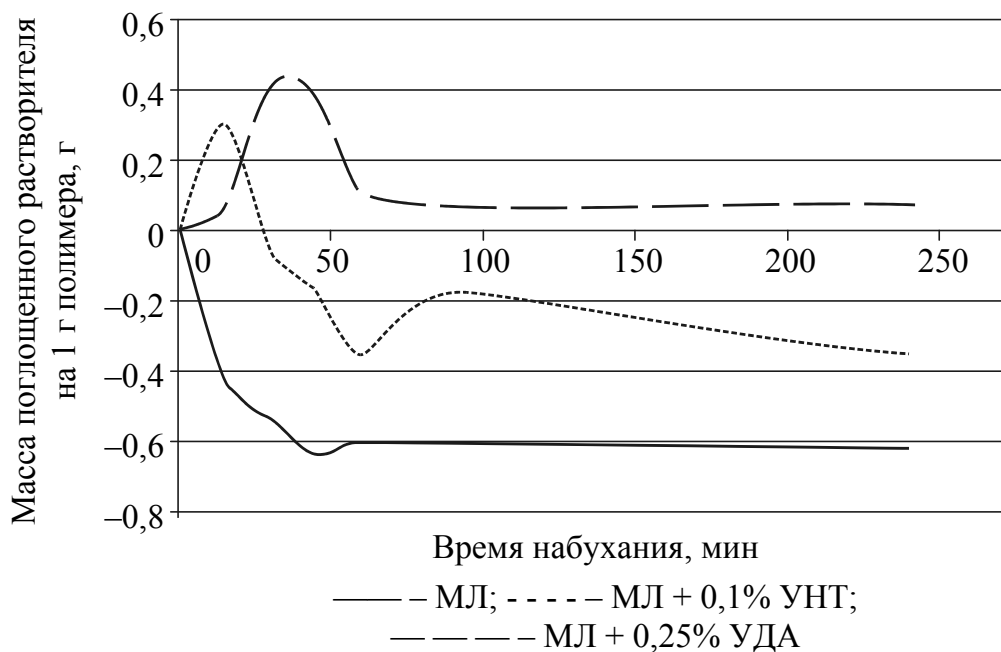
Механизм воздействия наноразмерных модификаторов на свойства эпоксидных и меламиналкидных пленкообразующих систем состоит из двух составляющих. С одной стороны, взаимодействие полимера с поверхностью наполнителя приводит, по всей видимости, к ограничению подвижности полимерных цепей, которое эквивалентно образованию дополнительных физических узлов полимерной сетки. Повышение плотности трехмерной сетки эпоксидного и меламиналкидного материала при его модификации наночастицами доказано результатами исследования способности модифицированных покрытий и немодифицированных образцов к набуханию (рис. 3.4) [9].

С другой стороны, нанодобавки могут оказывать влияние на фазовую структуру полимера, являясь зародышеобразователями кристаллизации [19].

Механизм их действия заключается, скорее всего, в образовании упорядоченных областей полимера на поверхности твердых частиц, играющих роль центров кристаллизации. Выполненные электронные микрофотографии покрытий (рис. 3.5–3.6) подтверждают данное предположение и объясняют существенное изменение комплекса свойств эпоксидного и меламиналкидного покрытий при модификации их наноразмерными частицами.



a

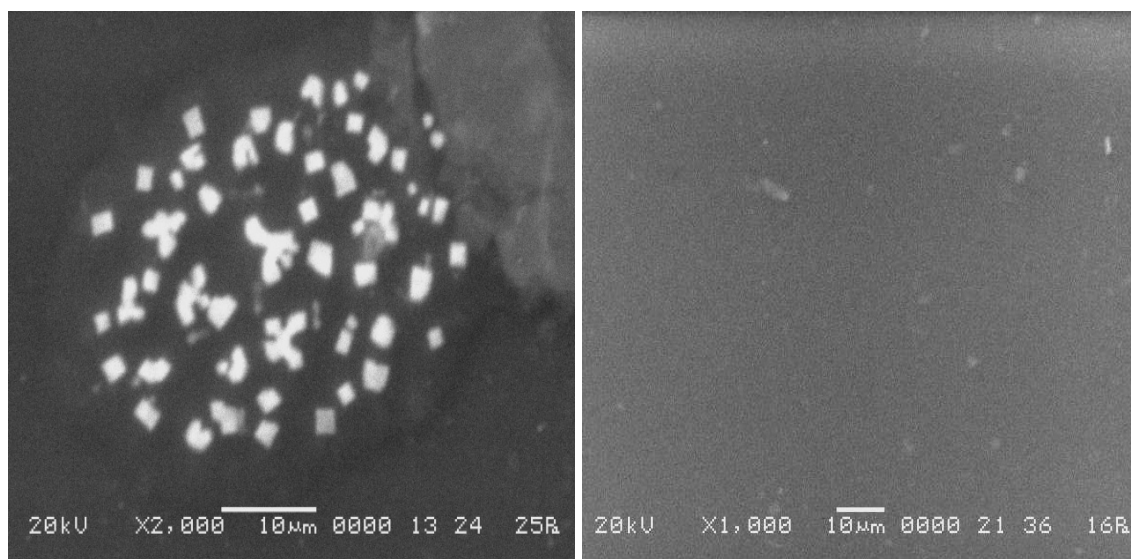


б

Рис. 3.4. Зависимость степени набухания от времени нахождения в ацетоне пленок: *a* – эпоксидных; *б* – меламиналкидных

С помощью электронной микроскопии установлено, что введение в эпоксидный и меламиналкидный пленкообразователь углеродных нанодобавок приводит к изменению надмолекулярной структуры полимера: росту степени кристалличности и формированию

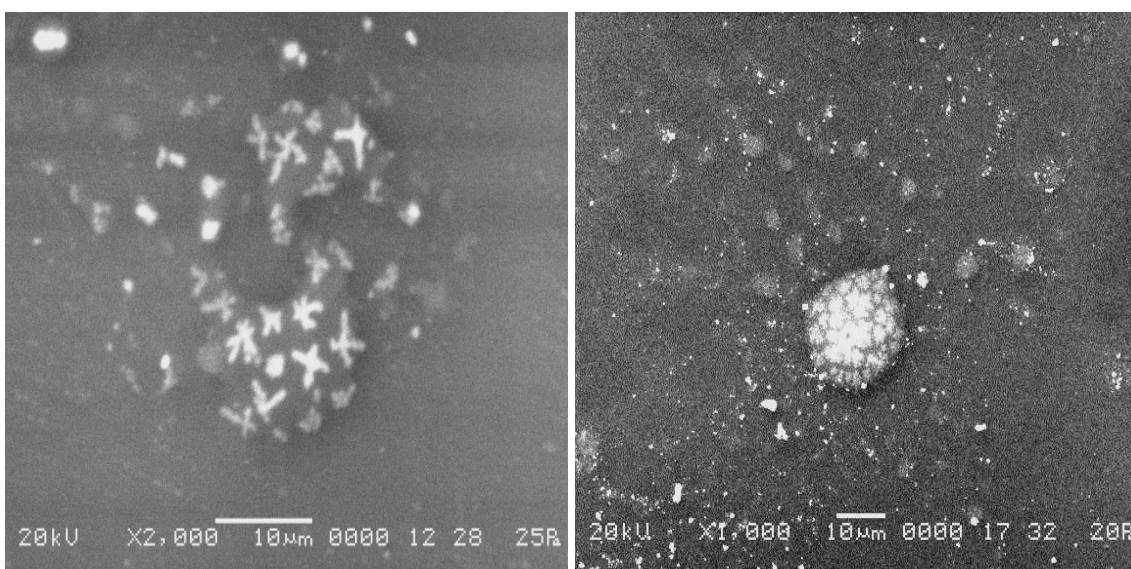
мелкодендритной структуры, обнаруженной в эпоксидном и модифицированном меламиналкидном материале, что повышает прочность полимерного покрытия и его стабильность при химических и силовых воздействиях.



a

б

Рис. 3.5. Электронные микрофотографии меламиналкидных покрытий: *a* – немодифицированного; *б* – модифицированного 0,25 мас. % УДА



a

б

Рис. 3.6. Электронные микрофотографии эпоксидных покрытий: *a* – немодифицированного; *б* – модифицированного 0,1 мас. % УНТ

Были подобраны оптимальные концентрации углеродных нанотрубок в рецептурах пленкообразующих композиций на основе поликонденсационных олигомеров с целью одновременного повышения технических свойств лакокрасочных материалов и покрытий и минимизации затрат на их производство. Установлено, что наибольшую эффективность наномодификаторы приобретают при введении их в небольших количествах (0,10–0,25 мас. %). Проявляется эффект «малых добавок», при котором улучшение физико-механических показателей покрытия достигается при малых концентрациях модификатора. Неизменяемость, а в некоторых случаях и ухудшение свойств полимера при увеличении содержания добавок делает нецелесообразным повышенную дозировку модификатора с экономической точки зрения [9, 19, 21].

3.2. Модификация воднодисперсионных лакокрасочных материалов углеродными наноматериалами

За последние полвека воднодисперсионные (ВД) лакокрасочные материалы получили большое применение в строительстве и в быту. В настоящее время в результате многочисленных проведенных за рубежом и в Республике Беларусь работ они по многим показателям успешно конкурируют с органорастворимым ЛКМ при применении в промышленности [22].

При разработке лакокрасочных композиций на водной основе следует учитывать ряд особенностей водных дисперсий как пленкообразователей. В частности, значительное содержание гидрофильных компонентов осложняет задачу достижения необходимого уровня защитных свойств покрытий на основе водных лакокрасочных материалов.

С целью устранения указанных недостатков исследовалась возможность модификации акриловых дисперсных систем нанодисперсными материалами, что позволило бы придать покрытиям на их основе новый комплекс технических свойств.

Основным объектом исследования являлись воднодисперсионные акриловые грунтовки германского (фирма Remers) и отечественного (фирма МАВ) производства.

Лакокрасочные композиции получали путем введения в воднодисперсионные материалы расчетного количества модификатора с последующим перемешиванием до однородной массы на бисерной мельнице. Установлено, что наноуглеродные материалы хорошо совмещаются с акриловой дисперсией, при продолжительном хранении не расслаиваются и сохраняют свои вязкостные характеристики. Из полученных композиций отливали пленки на различные подложки. Отверждали композиции на воздухе при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Сформированные покрытия были подвергнуты серии испытаний, результаты которых приведены в табл. 3.8 [23].

Таблица 3.8

Эксплуатационные характеристики ВД грунтов фирмы Remers, модифицированной УНТ

Состав ЛКП	Показатели, отн. ед.				
	Твердость по маятниковому прибору типа ТЛМ	Твердость по Бухгольцу	Прочность при ударе	Эластичность при изгибе	Адгезия
Грунт Remers	1	1	1	1	1
Грунт Remes + 0,05 мас. % УНМ	1,081	1,081	1,1	1	1
Грунт Remers + 0,1 мас. % УНМ	1,162	1,938	1,2	1	1
Грунт Remers + 0,25 мас. % УНМ	1,162	2,040	1,3	1	2

Примечание. Чем ниже значения прочности при изгибе и адгезии, тем выше эти показатели.

Результаты модификации акриловой ВД грунтовки германского производства углеродными нанотрубками позволяют считать эту нанодобавку целесообразной к использованию в данной лакокрасочной системе. Введение модификатора повышает твердость, прочность при ударе и адгезию по методу решетчатых надрезов. Твердость покрытия повышается незначительно (на 16%), прочность при ударе – в несколько большей степени – на 30%, тогда как адгезию покрытия удастся увеличить с 1 до 0 баллов (наивысшая адгезия по методу решетчатых надрезов).

Для более точной оценки адгезионной прочности такого покрытия было проведено испытание немодифицированного и

модифицированного покрытий методом решетчатых надрезов с обратным ударом. Результаты этого эксперимента представлены на рис. 3.7 [23].

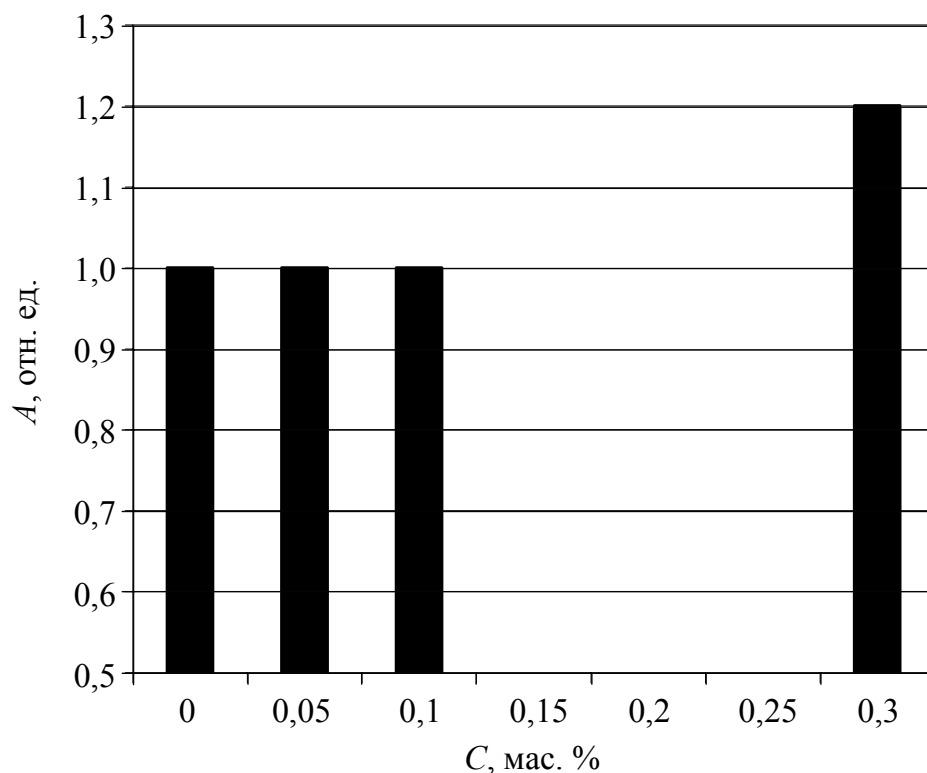


Рис. 3.7. Влияние количественного содержания УНМ добавки на адгезию воднодисперсионного грунтовочного покрытия «Remers»

Как показывают полученные экспериментальные данные, наноконпозиционные лакокрасочные покрытия на основе ВД грунтовки Remers обладают необходимым комплексом ценных технических характеристик, и тем не менее адгезия грунта Remers закономерно повышается с увеличением содержания наномодификатора [23, 24].

Результаты модификации грунтовки горячей сушки ГФ-021 (ОАО «Лакокраска», г. Лида), предназначенной для грунтования металлических и деревянных поверхностей под покрытия различными эмалями, представлены в табл. 3.9 [23].

Приведенные данные свидетельствуют об улучшении наиболее ценных параметров лакокрасочного покрытия – адгезии и прочности при изгибе, а также незначительном увеличении его твердости.

Таблица 3.9

**Технические свойства покрытий на основе глифталевой грунтовки
ГФ-021, модифицированной УНМ**

Состав ЛКП	Показатели, отн. ед.				
	Адгезия	Твердость по Бухгольцу	Твердость по маятниковому прибору типа ТЛМ	Эластичность при изгибе	Яркость
ГФ-021 красно-коричневая	1	1	1	1	1
ГФ-021 красно-коричневая + + 0,25 мас. % УНМ	1,33	1	1,09	1,33	0,53
ГФ-021 серая	4	0,83	0,71	1	0,12
ГФ-021 серая + 0,25 мас. % УНМ	4	1	0,73	1,33	0,06

Вместе с тем введение УНМ в алкидную грунтовку приводит к некоторому снижению эластичности материала. Кроме того, снижается яркость ЛКП, что обусловлено интенсивной черной окраской вводимого углеродного наноматериала [23].

3.3. Модификация органорастворимых лакокрасочных материалов естественной сушки углеродными наноматериалами

Несмотря на увеличение темпов использования новых перспективных видов лакокрасочных материалов, по-прежнему большую долю рынка лакокрасочных материалов занимают традиционные (на органических растворителях) эмали и грунтовки. В связи с этим было исследовано воздействие УНМ на органорастворимую фасадную акриловую краску АК-124 (ОАО «Лакокраска», г. Лида) естественной сушки, предназначенную для защитно-декоративной окраски стен гражданских, промышленных и общественно-бытовых зданий и сооружений во всех климатических зонах. Полученные данные представлены в табл. 3.10 [23].

Введение УНМ в пигментированный лакокрасочный материал на основе акрилового сополимера также способствует увеличению твердости соответствующего покрытия, однако его яркость существенно снижается, что объясняется потемнением лакокрасочного материала вследствие введения углеродного наноматериала черного цвета.

Таблица 3.10

Технические свойства покрытий на основе глифталевой грунтовки ГФ-021, модифицированной УНМ

Состав ЛКП	Показатели, отн. ед.				
	Адгезия	Твердость по Бухгольцу	Твердость по маятниковому прибору типа ТЛМ	Эластичность при изгибе	Яркость
АК-124 синяя	1	1	1	1	1
АК-124 синяя + 0,25 мас. % УНМ	1	1,05	1,33	1,33	0,53
АК-124 зеленая	1	1	1	1	0,12
АК-124 зеленая + 0,25 мас. % УНМ	1	1,04	1,07	1,33	0,06

В ходе выполненных исследований установлено, что введение углеродных наноматериалов в лакокрасочные покрытия естественной сушки также положительно влияет на их адгезию, прочность при ударе, прочность при изгибе, твердость и защитные характеристики, что позволяет продлить долговечность защищаемых покрытием поверхностей. Лакокрасочные грунтовочные покрытия, модифицированные УНМ, могут с успехом применяться в машиностроении, гражданском и промышленном строительстве [23, 24].

3.4. Пигментированные лакокрасочные системы с углеродными наноматериалами отечественного производства

В пигментированных лакокрасочных материалах, как и во всех гетерогенных дисперсных системах, имеет место межмолекулярное взаимодействие как внутри фаз (образование коагуляционных

структур – агрегатов и агломератов пигментных частиц, первичных и вторичных надмолекулярных структур олигомеров и полимеров, мицелл низкомолекулярных ПАВ), так и между фазами. Пленкообразователи и вспомогательные вещества, адсорбируясь на поверхности пигментов и наполнителей, образуют граничные межфазные слои, отличающиеся по структуре и свойствам от пленкообразователя как ненаполненного, так и оставшегося в дисперсной фазе после адсорбции. Эти межфазные прослойки влияют на многие свойства лакокрасочных материалов и получаемых из них покрытий. Большое значение имеет количественное соотношение между твердыми частицами и пленкообразователями, т. е. объемное наполнение органической пленки покрытий пигментами [25, 26].

Исследовалась возможность и целесообразность модификации наиболее перспективных промышленно производимых в Республике Беларусь пигментированных лакокрасочных материалов поликонденсационного типа – алкидных и меламиноалкидных эмалей – углеродными наноматериалами, которые являются побочными продуктами отечественного производства, а также влияние количественного и качественного содержания наномодификаторов на структуру и свойства модифицируемых материалов и покрытий.

Объектами являлись меламиноалкидные и алкидные эмали производства ОАО «Лакокраска» (г. Лида), используемые на предприятиях по окраске автомобильных деталей, а также в гражданском и промышленном строительстве.

В качестве углеродных наноматериалов применялись углеродные нанотрубки (УНТ), алмазосодержащая шихта (АШ-А) и ультрадисперсный алмаз (УДА), основные характеристики которых приведены в табл. 3.11 [27].

При проведении данных исследований учитывалась сложность введения тонкодисперсных частиц в полимерную матрицу и для обеспечения их дисперсности, агрегативной устойчивости и равномерного распределения в лакокрасочные материалы использовали обработку поверхности частиц в сочетании с применением современной диспергирующей техники.

Лакокрасочные композиции, содержащие наночастицы, получали путем введения в лакокрасочный материал расчетного количества наномодификатора с последующим перемешиванием до однородной массы на бисерной мельнице. Установлено, что наноуглеродные

материалы хорошо совмещаются с исследованными пигментированными материалами, при продолжительном хранении не расслаиваются и хорошо формуруются в пленки. Из растворов отливали пленки на стальные (сталь листовая холоднокатаная марки 08кп), жестяные (черная полированная жость) и стеклянные подложки, предварительно очищенные от загрязнений и обезжиренные. Отверждали композиции или в естественных условиях (алкидные эмали), или при повышенной температуре в термошкафу (меламиноалкидные эмали).

Таблица 3.11

Основные характеристики углеродных наноматериалов

Наименование углеродного наноматериала	Технология изготовления	Размер частиц, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Изготовитель
Углеродные нанотрубки (УНТ)	Реакция смеси Н ₂ , СО и N ₂ в плазме высоковольтного разряда при атмосферном давлении	40–200 (диаметр), 1500–5000 (длина)	100–150	Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, г. Минск
Алмазосодержащая шихта (АШ-А)	Детонационный синтез энергией взрыва смесевых зарядов тротилгексогена в вакуумных камерах	4–6	350–450	НП ЗАО «Синта», г. Минск
Ультрадисперсный алмаз синтетический (УДА)	То же	3–10	350–500	ЗАО «Астим», г. Гродно

Общеизвестно, что наноматериалы широко используются в качестве функциональных добавок, существенно повышающих механические свойства полимерных материалов и покрытий, особенно необходимых для авиационных и автомобильных ЛКМ [1]. Именно поэтому представляло интерес исследование влияния УНМ на свойства меламиноалкидных пигментированных материалов, в частности эмаль МЛ-12. Меламиноалкидная эмаль МЛ-12 белого цвета – эмаль горячей сушки, предназначенная для окраски предварительно загрунтованных металлических поверхностей сельхозтехники и автотранспорта. Результаты испытания основных эксплуатационных свойств меламиноалкидных покрытий приведены в табл. 3.12 [28].

Таблица 3.12

**Технические свойства покрытий на основе меламиноалкидной эмали
МЛ-12, модифицированной УНМ**

Наименование системы	Твердость по маятниковому прибору типа ТЛМ, отн. ед.	Твердость по Бухгольцу, В	Прочность при ударе, см, не менее	Эластичность при изгибе, мм, не более	Адгезия, балл, не более
МЛ-12	0,17	50	Более 100	1	1
МЛ-12 + АШ-А					
МЛ-12 + 0,05 мас. %	0,12	42	Более 100	1	1
МЛ-12 + 0,1 мас. %	0,15	48	Более 100	1	1
МЛ-12 + 0,25 мас. %	0,16	50	Более 100	1	0
МЛ-12 + 0,5 мас. %	0,18	52	Более 100	1	0
МЛ-12 + УДА					
МЛ-12 + 0,05 мас. %	0,19	54	45	1	1
МЛ-12 + 0,1 мас. %	0,20	55	45	1	1
МЛ-12 + 0,25 мас. %	0,22	56	50	1	1
МЛ-12 + 0,5 мас. %	0,23	60	85	1	0
МЛ-12 + УНТ					
МЛ-12 + 0,05 мас. %	0,16	48	45	1	1
МЛ-12 + 0,1 мас. %	0,15	48	50	1	1
МЛ-12 + 0,25 мас. %	0,14	45	55	1	1
МЛ-12 + 0,5 мас. %	0,13	42	80	2	1

Примечание. Чем ниже значения прочности при изгибе и адгезии, тем выше эластичность покрытия и его адгезия.

Результаты испытания основных эксплуатационных свойств модифицированных меламиноалкидных покрытий и немодифицированного образца позволяют выделить наиболее эффективную нанодобавку – алмазосодержащую шихту, введение которой увеличивает наиболее ценное свойство лакокрасочного материала – адгезию с 1 до 0 баллов (наивысшая адгезия по методу решетчатых надрезов). Ультрадисперсный алмаз также можно считать эффективной добавкой к эмали МЛ-12, поскольку с ее введением в меламиноалкидную лакокрасочную систему увеличиваются твердость покрытия и адгезия, хотя и в менее значительной степени по сравнению с добавкой АШ-А.

Однако следует отметить некоторое снижение эластичности покрытия, которая для лакокрасочных покрытий оценивается

прочностью при ударе и изгибе. Введение в меламиноалкидную систему углеродных нанотрубок не представляется целесообразным, поскольку это приводит к неизменяемости, а в большинстве случаев и к ухудшению свойств получаемых покрытий. Для систем МЛ – УДА и МЛ – АШ-А оптимальной концентрацией нанодобавки является 0,5 мас. %.

Особый интерес представляло исследование действия наночастиц на свойства универсальных лакокрасочных материалов, используемых не только в автомобиле- и станкостроении, но и в строительстве, в связи с чем была проведена модификация алкидной пентафталевой эмали ПФ-266, предназначенной для покрытия полов, углеродными нанотрубками и алмазосодержащей шихтой. Результаты проведенной модификации приведены в табл. 3.13 [27, 28].

Таблица 3.13

Технические свойства покрытий на основе меламиноалкидной эмали ПФ-266, модифицированной УНМ

Наименование системы	Твердость по маятниковому прибору типа ТЛМ, отн. ед.	Твердость по Бухгольцу, В	Прочность при ударе, см, не менее	Эластичность при изгибе, мм, не более	Адгезия, балл, не более
ПФ-266	0,21	189	25	1	1
ПФ-266 + УНТ					
ПФ-266 + 0,05 мас. %	0,16	100	60	1	1
ПФ-266 + 0,1 мас. %	0,10	71	35	1	2
ПФ-266 + 0,25 мас. %	0,14	71	35	1	2
ПФ-266 + 0,5 мас. %	0,13	71	30	1	3
ПФ-266 + АШ-А					
ПФ-266 + 0,05 мас. %	0,04	38	35	1	1
ПФ-266 + 0,1 мас. %	0,05	35	40	1	0
ПФ-266 + 0,25 мас. %	0,06	34	50	1	0
ПФ-266 + 0,5 мас. %	0,07	30	60	1	0

Примечание. Чем ниже значения прочности при изгибе и адгезии, тем выше эти показатели.

В сравнении с меламиноалкидными модификация алкидных ЛКМ углеродными наноматериалами позволяет более существенным образом изменять (улучшать) комплекс физико-химических

свойств формируемых покрытий. Это вполне объяснимо, поскольку известно [25], что один и тот же наполнитель или модификатор может по-разному влиять на структуру и свойства различных пленкообразующих веществ. Вероятно, проявление большей эффективности углеродных наноматериалов в случае внедрения их в алкидную матрицу можно объяснить более сильным межмолекулярным взаимодействием в меламиноалкидном полимерном материале. Наиболее эффективно применение нанонаполнителей в полимерах с гибкими макромолекулами, т. е. с низким уровнем межмолекулярного взаимодействия [24]. Так, даже углеродные нанотрубки, которые не улучшали, а иногда и снижали некоторые свойства в меламиноалкиде, при добавлении их в универсальную алкидную эмаль ПФ-266 улучшают прочность при ударе.

Модификация эмали ПФ-266 алмазосодержащей шихтой носит подобный характер. При использовании в качестве модификатора алкидного покрытия углеродных нанотрубок имеет место допинговый эффект, заключающийся в том, что наиболее эффективное модифицирующее влияние наночастиц проявляется при введении малого («допингового») количественного содержания нанодобавки (до 0,05 мас. %). Вероятно, это связано с размерами и формой наночастиц углеродных нанотрубок, которые позволяют макромолекулам проникать внутрь этих трубок и не участвовать в процессах отверждения. И если в небольшом количестве это явление положительно сказывается на формировании оптимальной сетчатой структуры, то при увеличении концентрации углеродного наноматериала блокируется слишком большое количество групп, которые должны участвовать в процессах отверждения, что приводит к образованию дефектных участков в отвержденном материале и, следовательно, к некоторому падению эксплуатационных свойств модифицированного покрытия.

Установлено, что увеличению адгезионных свойств как алкидных, так и меламиноалкидных лакокрасочных материалов способствуют алмазные дисперсные материалы АШ-А и УДА, тогда как введение УНТ приводит к некоторому снижению адгезии в обоих случаях.

Повышение адгезионной прочности в случае использования УДА и АШ-А прогнозируемо и, скорее всего, определяется высокоразвитой поверхностью вводимых наноматериалов и одновременно их адсорбцией на активных центрах твердой поверхности,

что в конечном итоге приводит к усилению полимера в адгезионном слое. Исключение составляют углеродные нанотрубки, которые имеют противоположный характер влияния на это свойство. Объяснение заключается, вероятно, в определенной форме данного наноматериала, обуславливающей блокирование реакционных групп макромолекул, и в сравнительно невысокой удельной поверхности данного наномодификатора. Как правило, чем более высоко развитой поверхностью обладают твердые добавки, тем сильнее межмолекулярное взаимодействие на поверхности контакта и эффективнее воздействие модификатора на свойства полимерного материала. Именно этим можно объяснить более высокий уровень свойств покрытий при модификации их алмазными нанодобавками с высокой удельной поверхностью около 350–500 м²/г, нежели УНТ (100–150 м²/г) [27].

Малая величина адгезии, обусловленная применением в качестве модификатора углеродных нанотрубок с определенной формой и размерами наночастиц и недостаточно высокой удельной поверхностью, приводит к некоторому ухудшению защитных свойств пентафталевых покрытий (табл. 3.14) [27].

Таблица 3.14

Водозащитные свойства пентафталевых и меламиналкидных покрытий, модифицированных УНМ

Содержание модификатора, мас. %	Водопоглощение покрытия за 1 сут, %	
	ПФ-266 + УНТ	МЛ-12 + АШ-А
0	8,0	8,8
0,05	8,9	6,7
0,1	11,6	4,5
0,25	14,3	2,6
0,5	15,7	2,5

Из представленных данных видно, что при введении в состав ПФ-266 0,5 мас. % УНТ водопоглощение увеличивается с 8 до 15,7% в сутки (почти в 2 раза), т. е. водостойкость снижается, что соответствует снижению адгезии с 17 до 8 см, также примерно вдвое.

Аналогичная корреляция наблюдается и для МЛ-12: чем выше адгезия, тем выше водозащитные свойства и ниже водопоглощение. Модификация меламиналкидного покрытия алмазосодержащей шихтой приводит к усилению адгезионной прочности и,

как следствие, снижению водопоглощающей способности материала. Повышение водозащитных свойств в этом случае объясняется тем, что вода движется в лакокрасочной системе через пленкообразующее, частицы твердого модификатора удлиняют ее путь, что в свою очередь эквивалентно увеличению толщины немодифицированной пленки. Кроме того, дополнительная физическая сетка снижает диффузию воды в массу защитной пленки.

Известно [29, 30], что нанодобавки могут значительно увеличивать стойкость к истиранию лакокрасочных покрытий. На рис. 3.8 приведены результаты исследования абразивостойкости разработанных материалов [27].

Как видно из рисунка, абразивостойкость меламиноалкидного покрытия при его модификации наночастицами не изменяется, тогда как введение 0,5 мас. % УНТ в алкидную эмаль повышает стойкость к истиранию покрытия на 22%, что представляет большой практически интерес по причине использования эмали ПФ-266 для покрытия полов.

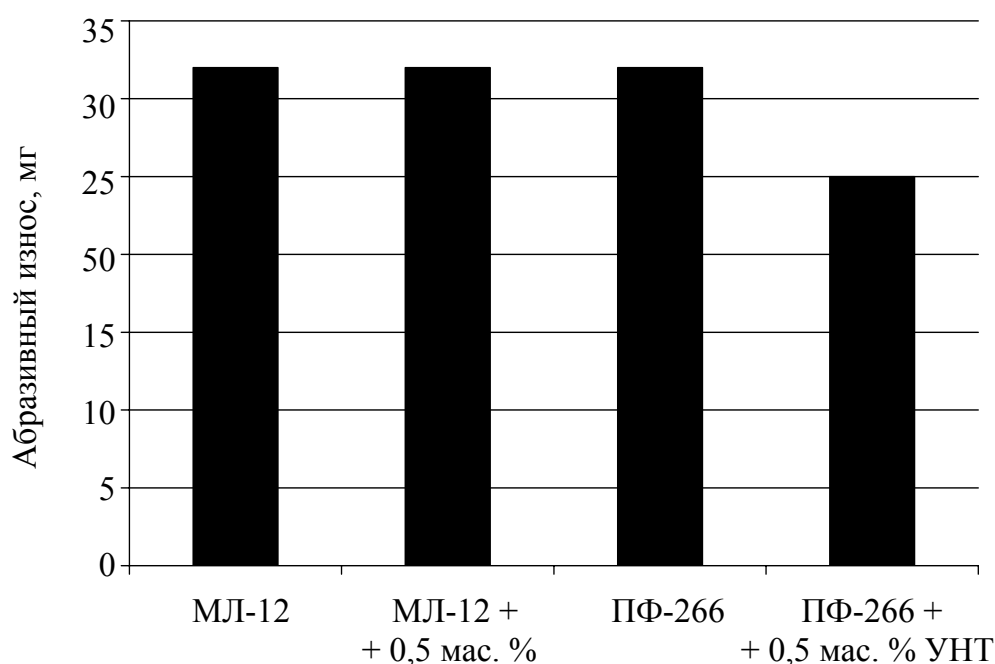


Рис. 3.8. Абразивный износ алкидных и меламиноалкидных покрытий

Механизм воздействия наноразмерных наномодификаторов на свойства алкидных и меламиноалкидных покрытий можно рассматривать, по-видимому, в двух аспектах. С одной стороны, введение

нанодобавок в рецептуры лакокрасочных материалов приводит к изменению характера структурообразования покрытий за счет взаимодействия пленкообразующего с нанодобавками. Вероятно, алкидные и меламиноалкидные олигомеры имеют способность адсорбироваться на поверхности углеродного наноматериала, где имеется большое количество активных центров: ребра и углы микрокристаллитов, а также повышенная электронная плотность. Такое взаимодействие блокирует часть групп, которые в отсутствие нанодобавок должны участвовать в процессах химической сшивки макромолекул олигомеров. Это приводит к снижению густоты химической сетки и формированию сетчатой структуры, фрагменты которой обладают некоторой гибкостью. Для таких покрытий характерно оптимальное соотношение между плотностью химической сетки и содержанием нереализованных функциональных групп, способных к взаимодействиям с наноматериалами с образованием сетки физических связей. В такой системе образовавшиеся связи полимер – наноматериал при деформации разрушаются и вновь восстанавливаются в новом положении, в результате чего наблюдается повышение прочности при ударе покрытий, косвенно характеризующей эластичность.

Сильное химическое взаимодействие в меламиноалкидном материале препятствует более полному физическому взаимодействию с нанодобавками, приводит к образованию более рыхлой упаковки макромолекул в полимерной матрице и, соответственно, не позволяет увеличивать физико-механические свойства покрытий в такой значительной степени, как в случае модификации алкидных пентафталевых покрытий.

Некоторое снижение густоты химической сетки алкидного и меламиноалкидного материала при их модификации наночастицами доказано результатами исследования способности модифицированных покрытий и немодифицированных образцов к набуханию в ксилоле. Выявлено, что модифицированные алкидные и меламиноалкидные системы обладают более высокой равновесной степенью набухания, что обусловлено, по всей видимости, образованием несколько более редкой трехмерной сетки в рассмотренных покрытиях при их модификации, причем с увеличением концентрации наномодификатора степень набухания закономерно повышается [27].

С другой стороны, введение в полимерный материал малых добавок веществ, химически с ним не взаимодействующих, может оказывать влияние на морфологию надмолекулярной структуры,

которая для редкосшитых полимеров мало отличается от таковой для линейных полимеров. В редкосшитых сетчатых полимерах могут быть реализованы все морфологические структуры (глобулы, сферолиты, кристаллиты, фибриллы), характерные для линейных полимеров [1]. Полученные электронные микрофотографии покрытий показывают, что, являясь зародышеобразователями кристаллизации, наночастицы способствуют формированию мелкодендритной структуры, обнаруженной в модифицированном меламиноалкидном материале, и, тем самым, повышают деформационно-прочностные показатели покрытия.

В результате проведенных исследований была определена принципиальная возможность и целесообразность модификации поликонденсационных промышленно производимых в Республике Беларусь пигментированных лакокрасочных материалов углеродными наноматериалами.

Разработанные лабораторно алкидные и меламиноалкидные пигментированные лакокрасочные материалы перспективны для создания высококачественных покрытий с улучшенными деформационно-прочностными, физико-механическими, адгезионными и защитными свойствами. Результаты данного исследования показывают, что модификация ЛКМ нанодобавками позволяет продлить долговечность защитных лакокрасочных покрытий, которые могут с успехом применяться в гражданском и промышленном строительстве [27, 28].

Однако, к сожалению, до настоящего времени в Республике Беларусь не организовано производство нанодобавок с оптимальной и стабильной структурой и размерами, воспроизводимыми от партии к партии. Кроме того, объем этих партий всего лишь несколько килограммов. Это не позволяет пока использовать научные исследования на практике.

3.5. Влияние способов введения углеродных нанодобавок на свойства лакокрасочных материалов

В настоящее время существенный научный интерес вызывают исследования по инкорпорированию в органическую полимерную матрицу неорганических наночастиц, что, в основном,

приводит к существенному изменению свойств модифицируемой полимерной матрицы и используется в ряде практических приложений, в частности в области создания новых лакокрасочных материалов [18, 29, 30].

Однако, поскольку введение тонкодисперсных частиц углеродных нанодобавок неорганической природы в ЛКМ представляет сложность, возникает необходимость проведения исследований по разработке и подбору наиболее оптимального способа внедрения углеродных наноматериалов в полимерную матрицу.

Основываясь на полученных ранее результатах экспериментов для выделения наилучшего сочетания свойств и стоимости покрытий, были проведены исследования универсальных, перспективных и широко используемых в настоящее время меламиноалкидных и алкидных эмалей (табл. 3.14) с углеродными и наноматериалами, введение которых осуществлялось различными способами [31, 32]:

- МЛ-12 + 0,5 мас. % АШ-А;
- МЛ-12 + 0,5 мас. % УДА;
- ПФ-115 + 0,05 мас. % УНТ;
- ПФ-115 + 0,05 мас. % АШ-А.

Для обеспечения дисперсности, агрегативной устойчивости и равномерного распределения наночастиц в лакокрасочных материалах использовалась обработка поверхности частиц углеродных наноматериалов в сочетании с применением современной диспергирующей техники (микродиспергатор фирмы ИКА марки Ultra Turrax Tube Drive; диссольвер Dispermat).

Подбор химических агентов для обработки поверхности наночастиц с целью их лучшего совмещения с органической матрицей, с одной стороны, был основан на совместимости этих веществ с лакокрасочной системой, а с другой стороны – учитывался мировой опыт введения нанодобавок в пластические массы, более обширный, чем опыт применения нанотехнологий в лакокрасочной промышленности.

Разработанные способы введения УНМ в меламиноалкидные и алкидные эмали отечественного производства были основаны на внедрении в полимерные системы не углеродных добавок, а композиций на основе углеродных наноматериалов, растворителей и смачивающих веществ, обладающих улучшенной совместимостью с традиционными лакокрасочными материалами (табл. 3.15) [31].

Таблица 3.15

Способы введения углеродных наноматериалов в эмали

Наименование способа	Технология способа введения углеродных наноматериалов в лакокрасочные материалы
Обычное смешение («Смешение»)	Лакокрасочные композиции, содержащие наночастицы, получали путем введения в промышленно производимые эмали расчетного количества модификатора с последующим перемешиванием в течение 15 мин в диссольвере
Введение углеродных наноматериалов в виде пасты в эмали («Паста»)	Углеродные нанодобавки вводили в эмали в виде пасты углеродных наноматериалов в том же лакокрасочном материале. Пасту готовили введением расчетного количества модификатора в лакокрасочные материалы в соотношении 1 : 3 по массе, после чего проводили смешение указанных компонентов при комнатной температуре на микродиспергаторе в течение 10 мин. К полученной таким образом пасте углеродных наноматериалов добавляли оставшееся количество лакокрасочных материалов и перемешивали на диссольвере в течение 15 мин
Введение углеродных наноматериалов в виде суспензии в растворителе («Растворитель»)	Смешением готовили суспензию углеродной нанодобавки в растворителе, являющемся основным растворителем модифицируемой эмали согласно ее рецептуре (для ПФ-115 – уайт-спирит, для МЛ-12 – сольвент), в массовом соотношении 1 : 3. После этого вводили суспензию углеродного наноматериала в растворителе в эмаль и перемешивали на диссольвере в течение 15 мин
Введение углеродных наноматериалов в виде композиции, содержащей ПАВ («ПАВ»)	Неионогенное ПАВ (был выбран неонол) растворяли в ацетоне в небольшом химическом стакане. Затем углеродный наноматериал добавляли к приготовленному раствору ПАВ. Эту смесь перемешивали в течение 10 мин на микродиспергаторе при комнатной температуре. После этого добавляли лакокрасочный материал и перемешивали суспензию 15 мин на диссольвере до гомогенизации системы

Из эмалей, содержащих наночастицы, отливали пленки на стальные (сталь листовая холоднокатаная марки 08кп) и жестяные (черная полированная жесьть) подложки, предварительно очищенные от загрязнений и обезжиренные. Нанесение материала

на окрашиваемую поверхность подложки осуществляли методом облива. Покрытия формировали или в естественных условиях (алкидные эмали на основе промышленной эмали ПФ-115 белой (ГОСТ 6465–76)), или при температуре $(135 \pm 2)^\circ\text{C}$ в термошкафу (меламиноалкидные эмали на основе промышленной эмали МЛ-12 белой (ГОСТ 9754–76)).

Разработанные лакокрасочные материалы и сформированные из них покрытия были подвергнуты комплексу испытаний, основные результаты которых приведены в табл. 3.16 и 3.17 [31, 32].

Таблица 3.17

Влияние способа введения углеродных наноматериалов на технические свойства меламиноалкидных покрытий

Наименование способа введения нанодобавок	Твердость по маятниковому прибору типа ТЛМ, отн. ед.	Твердость по Бухгольцу, В	Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл	Прочность при ударе, см, не менее	Эластичность при изгибе, мм, не более	Яркость, усл. ед.
Без добавки	0,17	50	1	100	1	85,2
МЛ-12 + 0,5 мас. % АШ-А						
Смешение	0,11	33	0	100	1	45,7
Паста	0,13	50	0	100	1	44,2
Растворитель	0,13	58	0	100	1	48,1
ПАВ	0,13	67	0	100	1	45,8
МЛ-12 + 0,5 мас. % УДА						
Смешение	0,18	91	0	100	1	44,4
Паста	0,17	83	0	100	1	54,5
Растворитель	0,17	83	0	100	1	50,5
ПАВ	0,16	77	0	100	1	60,7

При модифицировании эмали МЛ-12 наноалмазами (УДА) обычным смешением наблюдается некоторое повышение твердости покрытия, что представляет практический интерес, поскольку меламиноалкидные покрытия обладают твердостью, которую необходимо повышать. Твердость немодифицированных пентафталевых покрытий примерно в два раза меньше, чем у меламиноалкидных покрывных материалов, поэтому модифицирование их углеродными нанотрубками и наноалмазами целесообразно и позволяет увеличить показатель твердости вдвое.

Таблица 3.17

Влияние способа введения углеродных наноматериалов на технические свойства пентафталевых покрытий

Наименование способа введения нанодобавок	Твердость по маятниковому прибору типа ТЛМ, отн. ед.	Твердость по Бухгольцу, В	Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл	Прочность при ударе, см, не менее	Эластичность при изгибе, мм, не более	Яркость, усл. ед.
Без добавки	0,03	63	0	100	1	85,2
ПФ-115 + 0,05 мас. % УНТ						
Смешение	0,05	50	0	100	1	63,9
Паста	0,05	53	1	100	1	65,7
Растворитель	0,05	63	0	100	1	61,4
ПАВ	0,05	67	0	100	1	75,0
ПФ-115 + 0,05 мас. % АШ-А						
Смешение	0,06	71	1	100	1	50,9
Паста	0,06	67	2	100	1	54,3
Растворитель	0,06	100	3	100	1	69,0
ПАВ	0,06	83	0	100	1	51,1

Эластичность модифицированных всеми способами и немодифицированных пигментированных материалов, как меламиноалкидных, так и алкидных, сравнить не представляется возможным, поскольку все покрытия имеют максимальные значения прочности при ударе и изгибе, соответственно 100 см и 1 мм.

Введение углеродных наноматериалов в пигментированные лакокрасочные материалы приводит к закономерному снижению яркости покрытия, которое объясняется некоторым потемнением ЛКМ вследствие введения нанодобавки, имеющей интенсивную черную окраску.

Установлено, что введение алмазных наночастиц оказывает влияние на адгезию меламиноалкидных и алкидных покрытий, и если в первом случае это влияние положительно (адгезия увеличивается с 1 до наивысшего 0 балла при всех способах введения наночастиц), то в случае с пентафталевой эмалью имеет место обратное влияние введения наноалмазов на это свойство. Так, наименьшей адгезией в 3 балла обладают покрытия, сформированные из эмали ПФ-115, модифицированной способом «Растворитель». Более предпочтительными, хотя и в недостаточной степени, являются способы «Паста» и «Обычное смешение». И только один

способ введения АШ в ПФ-115, а именно предварительная обработка поверхности наноалмазов неоломом, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к данной эмали по адгезии – наивысший 0 баллов.

Модификация эмали ПФ-115 углеродными нанотрубками не приводит к снижению значения адгезии по методу решетчатых надрезов. Исключение составляет способ «Паста», реализация которого в рассматриваемой системе приводит к некоторому ухудшению этого показателя: адгезия уменьшается с 0 до 1 балла.

Для более точной оценки адгезионной прочности было проведено испытание модифицированных покрытий и немодифицированных образцов другим методом определения адгезии лакокрасочных покрытий – методом решетчатых надрезов с обратным ударом. Результаты этого эксперимента, приведенные на рис. 3.9 и 3.10 [31, 32], показывают, что для достижения максимального значения этого показателя целесообразно вводить АШ-А в пигментированные лакокрасочные материалы с предварительной обработкой их поверхности неоломом. Наихудшие результаты имеют покрытия, модифицированные суспензией углеродных наноматериалов в растворителе, избыточное содержание которого в лакокрасочной системе приводит, по всей видимости, к формированию более дефектного и менее качественного покрытия.

К одной из важных проблем при использовании наночастиц в качестве одного из компонентов лакокрасочных материалов относится изменение реологических характеристик лакокрасочных нанокомпозиций, так как можно было ожидать существенного повышения вязкости при модифицировании традиционного ЛКМ нанодобавками. Поэтому представляло интерес оценить реологические свойства пигментированных систем до и после модификации их наноматериалами в зависимости от способа введения наночастиц (табл. 3.18) [31].

Из таблицы видно, что модификация ПФ-115 углеродными наночастицами приводит к снижению условной вязкости эмали.

Установлено, что способ введения органических наночастиц в органическую полимерную систему также имеет заметное влияние на данный показатель. Наибольшее изменение реологических свойств характерно для эмали, модифицированной углеродными нанотрубками, обработанными диспергирующим веществом (ПАВ). Так, введение всего лишь 0,15 мас. % модификатора этим способом снижает условную вязкость пентафталевой эмали почти в 3 раза.

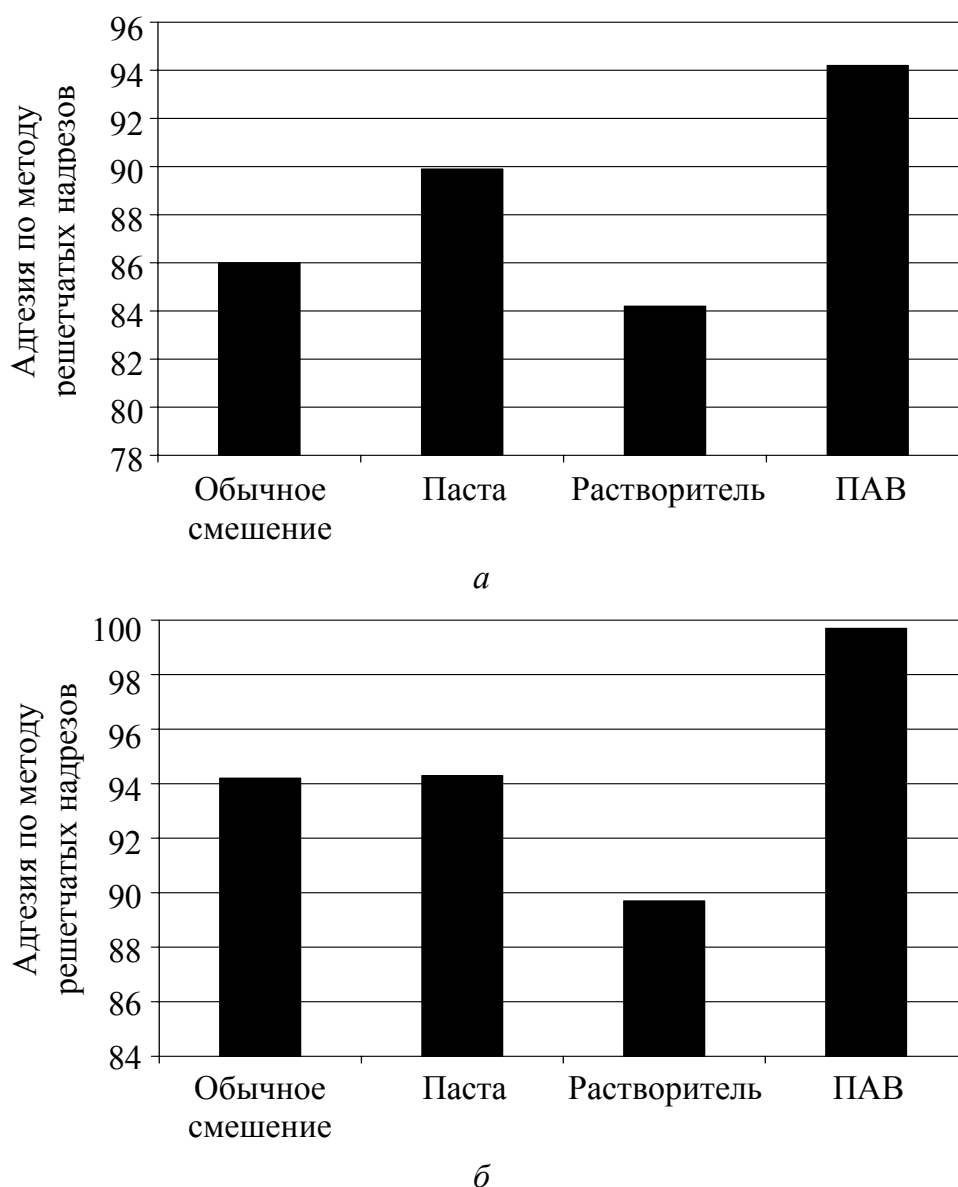


Рис. 3.9. Зависимость адгезии по методу решетчатых надрезов с обратным ударом от способов введения углеродных наноматериалов в МЛ-12:
а – 0,5 мас. % АШ-А; *б* – 0,5 мас. % УДА

Таблица 3.18

Влияние способа введения углеродных нанотрубок на вязкость пентафталевой эмали ПФ-115

Наименование эмали	Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4, с
ПФ-115 немодифицированная	162
ПФ-115 + 0,15 мас. % (смешение)	119
ПФ-115 + 0,15 мас. % (паста)	108
ПФ-115 + 0,15 мас. % (растворитель)	125
ПФ-115 + 0,15 мас. % (ПАВ)	58

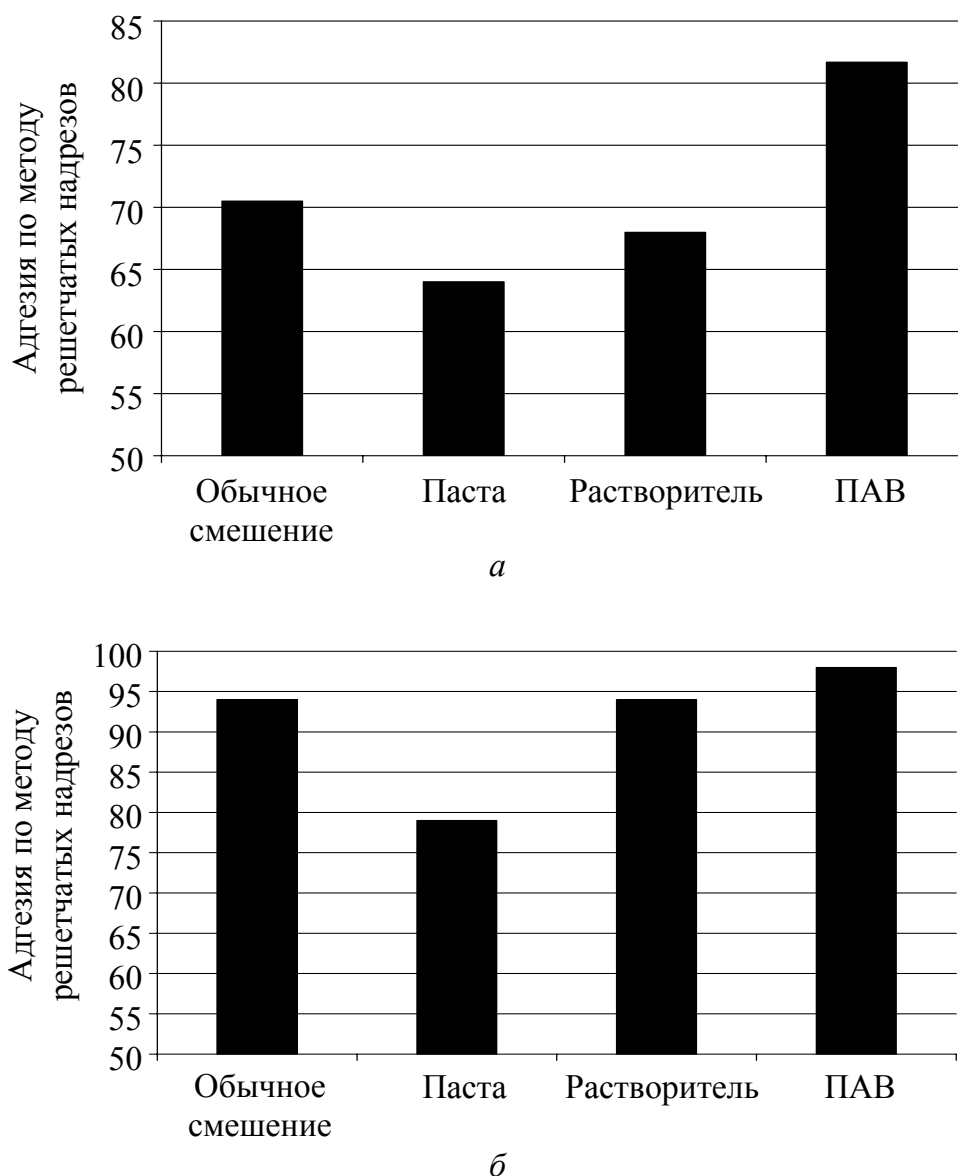


Рис. 3.10. Зависимость адгезии по методу решетчатых надрезов с обратным ударом от способов введения углеродных наноматериалов в ПФ-115: *a* – 0,5 мас. % АШ-А; *б* – 0,5 мас. % УДА

Подобный эффект был замечен при модифицировании ряда других полимерных материалов нанотрубками и наноалмазами при производстве пластических масс. Авторы этих исследований объясняли данное явление образованием абсорбированных слоев отдельными макромолекулами и проявлением ориентационных эффектов на уровне частиц и абсорбированных слоев, а также специфическим механизмом слоевого течения, при котором слои образуются вращающимися наночастицами [33].

Вероятно, данные явления имеют место и в рассматриваемых лакокрасочных системах, поскольку иным способом полученные результаты обосновать не представляется возможным. Например, если снижение вязкости в случае внедрения наночастиц в лакокрасочную систему способом «ПАВ» можно было бы объяснить введением небольшого количества ацетона, используемого в качестве растворителя для неонола, то применение способов «Смешение» и «Паста» не требует введения вспомогательных компонентов, которые могли бы привести к снижению условной вязкости эмали. Интересно заметить, что при способе «Растворитель», несмотря на введение некоторого дополнительного количества уайт-спирита в исследуемую алкидную систему, ее вязкость максимальна [31, 32, 34, 35].

Таким образом, прослеживается определенная связь между компонентами системы параметров «способ введения углеродных нанотрубок – вязкость лакокрасочных материалов – технические свойства формируемого покрытия». Выявлено, что наноконструкции, изготовленные с обработкой поверхности наночастиц ПАВ, обладают наиболее низкой вязкостью и, одновременно, способностью к усилению адгезионных и прочностных свойств лакокрасочного покрытия.

Данный эффект позволяет считать углеродные нанотрубки модификатором реологии, что является положительным моментом при формировании покрытия: использование нанодобавки улучшает розлив и условия нанесения эмали на покрываемую поверхность, а также способствует получению покрытий с высоким комплексом декоративных и защитных свойств.

Модифицирование алкидных и меламиноалкидных эмалей различными способами показало, что наилучшие свойства материалов и покрытий реализуются для систем, в которых наночастицы распределены наиболее равномерно. В связи с этим установлено, что дезагрегации, и как следствие, достижению наилучших показателей лакокрасочных покрытий способствует предварительная обработка УНМ диспергирующим агентом – неионогенным ПАВ, содержащим одновременно оксиэтиленовые гидрофильные сегменты и углеводородные гидрофобные сегменты радикалов. Вероятно, ПАВ взаимодействует с углеродом посредством гидрофобных сегментов, в то же время гидрофильные сегменты могут взаимодействовать с пленкообразующим через водородную связь.

Конкурирующим поверхностной обработке наночастиц способом введения мелкодисперсных частиц углеродных наноматериалов в полимерные системы лакокрасочных материалов является обычное смешение. В несколько меньшей степени рекомендуется вводить углеродные наноматериалы в эмали в виде паст наночастиц в ЛКМ. Наихудшим способом введения углеродных нанодобавок в органическую полимерную матрицу является способ введения наночастиц, «распускаемых» в растворителе, выбор которого основывается на рецептурах промышленно производимых эмалей.

Результаты исследования позволяют выбрать наиболее подходящий способ и условия введения углеродных наночастиц для конкретной лакокрасочной системы, ориентируясь на род пленкообразующего вещества и других компонентов, входящих в рецептуру лакокрасочных материалов [31, 32, 34, 35].

В силу влияния дисперсности наночастиц на проявление уникальных свойств у полимерного материала и, в частности, лакокрасочной пленки проведены исследования возможности и целесообразности использования современной ультразвуковой (УЗ) техники для разрушения агрегатов частиц углеродных нанотрубок в среде растворителя.

Немаловажным фактором в этом исследовании являлся выбор растворителя, который основывался на способности совмещаться со связующим лакокрасочного материала и другими растворителями, входящими в состав каждой из рассматриваемых промышленно производимых лакокрасочных систем.

С одной стороны, было интересно проверить влияние диспергирования нанотрубок в ацетоне – одном из наиболее легколетучих растворителей и вместе с тем обладающим высокой растворяющей способностью по отношению к алкидным полимерам. С другой стороны, представляла интерес реализация введения углеродных наноматериалов, предварительно диспергированных ультразвуковыми волнами в базовом растворителе, количественно преобладающем в промышленной рецептуре лакокрасочного материала. Так, для алкидного лака марки ПФ-060 и уралкидного лака «Алкидаль» этим растворителем являлся уайт-спирит, а для меламиноалкидной лаковой системы марки МЛ-0159 – сольвент.

Расчетное количество углеродных нанотрубок, соответствующее 0,05 мас. %, предварительно помещали в ячейку ультразвукового диспергатора, разбавляли подходящим растворителем

в количестве 10% от массы ЛКМ и диспергировали в течение 15 мин при комнатной температуре. По окончании ультразвуковой обработки полученную смесь добавляли к необходимому количеству лака и помещали в диссольвер для составления лакокрасочного материала. Полученные наноконпозиции наносили на металлические поверхности (стальные и жестяные) методом облива и формировали покрытия либо в естественных условиях (для лаков ПФ-060 и «Алкидаль»), либо при температуре 120°C (для лака МЛ-0159).

В ходе испытаний полученных вышеописанным способом лакокрасочных материалов и покрытий была определена принципиальная возможность и целесообразность применения ультразвуковой обработки для получения лакокрасочных материалов, содержащих наночастицы (табл. 3.19).

Таблица 3.19

Физико-химические свойства лакокрасочных пленок, полученных с применением ультразвуковой обработки углеродных нанотрубок в растворителе

Наименование способа введения нанодобавок	Твердость по маятниковому прибору типа ТЛМ, отн. ед.	Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл	Адгезия по методу решетчатых надрезов с обратным ударом, см	Прочность при ударе, см, не менее	Эластичность при изгибе, мм, не более	Толщина, мкм
Лак ПФ-060						
Без ультразвуковой обработки	0,06	0	40	100	1	70–80
В ацетоне	0,04	0	65	100	1	50–75
В уайт-спирите	0,06	0	30	100	1	30–40
Лак «Алкидаль»						
Без ультразвуковой обработки	0,13	0	15	85	1	70–90
В ацетоне	0,06	0	33	100	1	70–85
В уайт-спирите	0,12	0	40	100	1	50–70
Лак МЛ-0159						
Без ультразвуковой обработки	0,21	0	20	100	1	75–95
В ацетоне	0,12	0	23	50	1	60–80
В сольвенте	0,10	0	25	100	1	60–75

Результаты исследования показывают, что так называемое «распускание» наночастиц в «правильном» растворителе путем

обработки смеси ультразвуком способствует формированию покрытий с повышенными адгезионными и прочностными свойствами. Причем тип пленкообразующего оказывает существенное влияние на выбор растворителя. Известно, что растворители играют большую роль в процессе пленкообразования и если они подобраны неправильно, лакокрасочная пленка получается с различными дефектами, и оптимальные свойства системы не достигаются [36].

Например, введение углеродных нанотрубок в ацетоне целесообразно при модификации алкидных и уралкидных лакокрасочных материалов и в то же время противопоказано для меламиноалкидных.

Введение УНТ данным способом повышает адгезию пентафталевого покрытия более чем в 2,5 раза, что примерно в 1,5 раза превышает адгезию покрытия, полученного из ПФ-060 обычным смешением. Подобная модификация алкидно-уретанового материала позволяет добиться увеличения не только адгезионных свойств (в 2 раза), но и прочности при ударе с 50 до 100 см. Снижение ударной прочности в 2 раза при введении УНТ в ацетоне в меламиноалкидный материал обусловлено, скорее всего, тем, что данный растворитель в смеси с базовыми растворителями и разбавителями для МЛ-0159 образует предельно сложную смесь, действие которой вызывает, по всей видимости, появление дефектов в пленке, а именно наблюдается плохой розлив и образование «оспин». В связи с этим для получения нанокompозиций на основе меламиноалкидного лака рекомендуется использовать внедрение углеродных нанотрубок, «распускаемых» в сольвенте. Данный способ модификации МЛ-0159 углеродными наночастицами позволяет увеличивать адгезию меламиноалкидного покрытия на 20% по сравнению с обработкой поверхности частиц нанотрубок неололом.

Однако диспергирование частиц нанотрубок в растворителе при помощи ультразвука является сравнительно длительной и дорогой операцией, поэтому в случае, если основополагающей целью процесса производства нанокompозиций является максимально возможное снижение его продолжительности и себестоимости, рекомендуется вводить нанодобавки без предварительного измельчения их ультразвуком в среде растворителя [34].

Двухупаковочные лакокрасочные системы представляют для потребителя ряд сложностей и дополнительных операций, которые,

в свою очередь, полностью исключаются при применении однокомпонентных лакокрасочных составов. Несмотря на это, существует ряд пленкообразующих веществ, обладающих неповторимым набором технических характеристик, многократно компенсирующим все трудности и неудобства, связанные с двухкомпонентностью лакокрасочных материалов, приготовляемых на их основе.

Поскольку названные лакокрасочные материалы имеют широкое применение в промышленности и, вместе с тем, отличаются по способу потребления от традиционных одноупаковочных, была необходимость подобрать способ введения частиц углеродных наноразмерных материалов в такие ЛКМ. В связи с этим было проведено исследование влияния способа внедрения наночастиц в эпоксидные материалы на свойства их покрытий.

Лакокрасочные композиции, содержащие наночастицы, получали путем модификации углеродными нанотрубками эпоксидной диановой системы, состоящей из эпоксидной смолы марки Э-41р и диаминного отвердителя № 1 в количестве 13 мас. % по отношению к смоле, следующими способами (табл. 3.20).

Таблица 3.20

Способы введения УНТ марки «Суспензия» в эпоксидную диановую систему Э-41р – отвердитель № 1

Наименование способа	Технология способа введения углеродного наноматериала в ЛКМ
Ультразвуковая обработка углеродных нанотрубок в отвердителе	Гомогенизация системы достигалась путем распускания частиц УНТ в низковязком отвердителе № 1 с одновременной обработкой ультразвуком в течение 15 мин и последующего смешивания со смолой Э-41р
Ультразвуковая обработка углеродных нанотрубок в лаке	В лак Э-41р добавляли расчетное количество углеродных нанотрубок и проводили диспергирование в течение 15 мин при помощи ультразвука. После этого к полученной суспензии добавляли необходимое количество отвердителя № 1, перемешивали до получения гомогенной системы
Диспергирование углеродных нанотрубок в лаке без ультразвуковой обработки	Смешением на диссольвере составляли суспензию углеродных нанотрубок в лаке Э-41р в течение 15 мин, после чего к лакокрасочной композиции добавляли отвердитель № 1 и перемешивали до полной гомогенизации

Из полученных лакокрасочных композиций, содержащих лак, отвердитель и нанодобавку, формировали адгезированные пленки на стальных и жестяных подложках. Отверждение проводили при комнатной температуре. Высушенные покрытия подвергали комплексу испытаний на основные физико-механические и адгезионные характеристики, которые приведены в табл. 3.21.

Таблица 3.21

Основные эксплуатационные свойства эпоксидных покрытий на основе системы Э-41р – отвердитель № 1 в зависимости от способа введения углеродных нанотрубок

Наименование способа введения нанодобавок	Твердость по маятниковому прибору типа ТЛМ, отн. ед.	Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл	Адгезия по методу решетчатых надрезов с обратным ударом, см	Прочность при ударе, см, не менее	Эластичность при изгибе, мм, не более
Без добавки	0,09	0	13	100	1
Ультразвуковая обработка углеродных нанотрубок в отвердителе	0,04	0	30	100	1
Ультразвуковая обработка углеродных нанотрубок в лаке	0,03	0	20	100	1
Диспергирование углеродных нанотрубок в лаке без ультразвуковой обработки	0,02	0	30	100	1

Анализ результатов исследования показывает, что наилучшие адгезионные свойства эпоксидных покрытий достигаются при ультразвуковой обработке углеродных нанотрубок в отвердителе и при диспергировании УНМ в лаке без использования ультразвуковой обработки. При реализации обоих способов адгезия по методу решетчатых надрезов с обратным ударом возрастает вдвое. Однако подобная модификация приводит к неизбежному снижению твердости покрытий, наиболее существенно проявляемому во втором случае, а именно при приготовлении суспензии без ультразвука.

Третий способ – ультразвуковая обработка суспензии УНМ в лаке – приводит к формированию покрытий с более низким

комплексом физико-химических свойств. Вероятно, в данном случае сказываются процессы деструктивного воздействия ультразвуковых волн на эпоксидный олигомер.

Решение о выборе оптимального способа внедрения наночастиц в двухкомпонентную лакокрасочную систему должно быть основано на приоритетности одного из двух основополагающих факторов: снижения себестоимости процесса изготовления лакокрасочного материала либо максимально возможного увеличения свойств покрытий [34, 35].

3.6. Способ получения лакокрасочного нанокomпозиционного материала

На основании полученных результатов исследований по определению изменения свойств лакокрасочных материалов в зависимости от способа введения углеродных наноматериалов был разработан способ получения ЛКМ, учитывающий не только рецептурные особенности применяемых материалов, но и аппаратурное оформления технологического процесса [37].

Одним из распространенных способов введения углеродных нанодобавок в лакокрасочные материалы является формирование нанокomпозиции смешением базового лакокрасочного материала с суспензией углеродных наноматериалов в подходящем растворителе. Предварительное смешение углеродных наноматериалов с органическим растворителем позволяет обеспечить дисперсность нанодобавок и улучшить совместимость неорганических нанодобавок с полимерной матрицей.

Известно [38], что введение углеродных нанотрубок, предварительно обработанных этанолом, возможно в гибридный эпоксидно-силиконовый пленкообразователь. Суспензия углеродного наноматериала в растворителе (15–45 мас. %) смешивается с эпоксидной и силиконовой смолой (55–85 мас. %). Полученный таким образом лакокрасочный материал обладает огнестойкостью, способностью к радиопоглощению и влагостойкостью. Вместе с тем лакокрасочные покрытия, формируемые на основе композиции, полученной вышеуказанным способом, обладают недостаточно высоким уровнем адгезионных свойств и эластичности.

Одним из способов внедрения углеродных нанодобавок является их предварительное модифицирование химическим агентом. Предварительная подготовка углеродных нанотрубок заключается в химической модификации ее поверхности, а именно в окислении углеродных нанотрубок кислотой. Окисленные наноматериалы подвергают взаимодействию с ацилирующим агентом, чтобы в дальнейшем приготовить активные нанотрубки, содержащие ацилгалоидные группы. Активные нанодобавки вводят в полимер, содержащий концевые гидроксильные или концевые аминогруппы. Таким способом получают разветвленный полимер, который можно использовать в качестве основы для лакокрасочных материалов с целью создания высокопрочных и радиопоглощающих покрытий [39]. Вместе с тем данный способ имеет недостатки, заключающиеся в многостадийности, сложной технологической схеме и дороговизне его использования для получения наноконпозиционных лакокрасочных материалов.

Ранее разработанная эпоксидная композиция [17], содержащая углеродные наночастицы путем введения необработанного химическими агентами углеродного наноматериала с использованием диспергирующей техники, позволила получать защитные покрытия с повышенными прочностными, адгезионными и водозащитными свойствами. Данный способ характеризуется простой технологической схемой и позволяет получать защитные наноконпозиционные покрытия с высоким уровнем водозащитных свойств, но недостаточно высокими адгезией и прочностными свойствами.

Основной технической задачей разработки способа введения углеродного наноматериала в лакокрасочный материал на основе органического пленкообразующего вещества является повышение адгезионных и физико-механических показателей покрытия.

Поставленная задача достигается использованием способа получения лакокрасочного наноконпозиционного материала, при котором готовят суспензию углеродных нанотрубок в 4%-ном растворе неонола в ацетоне при массовом соотношении компонентов 1 : 20 путем перемешивания на микродиспергаторе, полученную суспензию вводят в меламиноалкидный лак в количестве, обеспечивающем содержание в лаке 0,05 мас. % углеродных нанотрубок, и перемешивают на диссольтвере.

Для получения нанокomпозиционного лакокрасочного материала использовались углеродные нанотрубки отечественного производства (Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси) – синтетический материал с повышенной поверхностной активностью и структурообразующими свойствами.

В качестве меламиналкидного лака нанокomпозиция содержала меламиналкидный лак марки МЛ-0159. В качестве диспергирующего агента использовалась добавка Неонол АФ 9-10. Оксигэтилированный нонилфенол на основе тримеров пропилена является высокоэффективным неионогенным поверхностно-активным веществом.

Отличительной особенностью разработанного способа получения лакокрасочной композиции, содержащей углеродные наночастицы, является предварительная обработка поверхности наночастиц раствором поверхностно-активного вещества неионогенного типа Неонол в ацетоне. Использование предварительной обработки поверхности нанотрубок способствует дезагрегации и, как следствие, достижению наилучших показателей лакокрасочных покрытий. Данная добавка является диспергирующим агентом, облегчающим совмещение углеродных нанодобавок с пленкообразующим веществом. Вероятно, Неонол взаимодействует с углеродом посредством углеводородных гидрофобных сегментов, в то же время оксигэтиленовые гидрофильные сегменты могут взаимодействовать с пленкообразующим через водородную связь.

Установлено, что оптимальной концентрацией углеродных нанотрубок для достижения наилучших эксплуатационных свойств нанокomпозиционного меламиналкидного покрытия и себестоимости изготовления нанокomпозиционного материала является 0,05% от массы лака [35]. Внешний вид сформированных нанопокровов характеризуется высоким качеством исполнения: гладкой поверхностью, без оспин, посторонних включений и других дефектов.

Способ получения нанокomпозиционного лакокрасочного материала на основе меламиналкидного пленкообразующего вещества иллюстрируется примерами конкретного исполнения, различающимися частотой вращения фрезерной мешалки диссольвера (1000–3000 об/мин) при составлении композиционного лакокрасочного материала. Полученные вышеуказанным способом по-

крытия были подвергнуты комплексу испытаний, основные результаты которых приведены в табл. 3.22 [37].

Из таблицы видно, что разработанный способ получения нанокомпозиции позволяет получать лакокрасочные материалы, способные к формированию покрытий с повышенными адгезионными и прочностными характеристиками. Так, адгезия по методу решетчатых надрезов имеет наивысшее значение – 0 баллов, в то время как адгезия по методу решетчатых надрезов с обратным ударом увеличивается.

Таблица 3.22

Результаты исследования нанокомпозиционного лакокрасочного материала

Показатель	Частота вращения мешалки, об/мин			
	1000	2000	2500	3000
Адгезия по методу решетчатых надрезов, балл, не менее	0	0	0	0
Адгезия по методу решетчатых надрезов с обратным ударом, см, не менее	15	20	17	13
Прочность при ударе, см, не менее	85	85	75	70
Эластичность при изгибе, мм, не более	2	2	2	2
Твердость по маятниковому прибору, отн. ед.	0,19	0,21	0,19	0,18

Примечание. Чем ниже значение эластичности при изгибе, тем лучше этот показатель, так как пленка не разрушается при загибе на меньшем диаметре стержня.

Таким образом, использование разработанного способа изготовления нанокомпозиционного лакокрасочного материала позволит получать покрытия с более высоким уровнем адгезионных и прочностных характеристик, что, в свою очередь, эквивалентно созданию покрытий, обеспечивающих более эффективную защиту покрываемых поверхностей.

Применение данного изобретения обеспечивает возможность создания высококачественных лакокрасочных материалов и покрытий на основе меламиноалкидного лака МЛ-0159 с улучшенными технологическими, адгезионными, механическими и защитными свойствами, что позволяет продлить долговечность защищаемых металлических поверхностей, которые могут с успехом применяться в машино- и станкостроении [37].



ЛИТЕРАТУРА

1. Верховланцев, В. В. Наноматериалы в технологии лакокрасочных покрытий / В. В. Верховланцев // Лакокрасочные матер. и их прим. – 2004. – № 10. – С. 20–23.

2. Горбунов, Д. Ф. Printex U – универсальный черный сажевый пигмент для лакокрасочных материалов промышленного назначения. / Д. Ф. Горбунов // Лакокрасочные матер. и их прим. – 2006. – № 2–3. – С. 20.

3. Еременко, М. Г. Новые нанотехнологии в грунтовании / М. Г. Еременко // Лакокрасочные матер. и их прим. – 2004. – № 1–2. – С. 35.

4. Модификация поверхности частиц нанодисперсных наполнителей для акриловых лаков радиационного отверждения / F. Bauer [et al.] // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. – 2003. – Vol. 2. – P. 267–270.

5. Агафонов, Г. И. Использование нанотехнологий в лакокрасочных материалах / Г. И. Агафонов, А. С. Дринберг, Э. Ф. Ицко // Лакокрасочные материалы и их применение – 2007. – № 4. – С. 10–14.

6. Наноразмерные объекты в области противокоррозионной защиты полимерными покрытиями / Лакокрасочные материалы и их применение. – 2009. – № 3. – С. 40–42.

7. Зубилевич, М. Антикоррозионные лакокрасочные материалы нового поколения / М. Зубилевич, В. Гнот // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. – № 6. – С. 7–11.

8. Экономические преимущества использования высоко-технологичных материалов для промышленной окраски металла производства Tikkurila Coatings OY / ЗАО «Тиккурила Коутингс» // Промышленная окраска. – 2004. – № 4. – С. 11–13.

9. Николайчик, А. В. Наноуглеродные материалы – эффективные модификаторы поликонденсационных лакокрасочных материалов / А. В. Николайчик, Н. Р. Прокопчук, И. К. Лещинская // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2007. – Вып. XV. – С. 73–76.

10. Завин, Б. Г. Самоорганизующиеся металлополимерные системы и нанокompозиты на их основе / Б. Г. Завин. – М.: Янус-К, 2005. – 58 с.

11. Сухарева, Л. А. Эпоксидные лакокрасочные материалы для антикоррозионных покрытий, применяемых в пищевой промышленности / Л. А. Сухарева, Е. И. Мжачик, В. С. Яковлев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. – № 10. – С. 14–17.

12. Карякина, М. И. Применение наполнителей в составе лакокрасочных материалов / М. И. Карякина, Н. В. Майорова, З. Я. Берестенева // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1967. – № 6. – С. 20–25.

13. Карякина, М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1977. – 254 с.

14. Композиция для антикоррозионного покрытия: пат. 2017771 Россия, МПК⁵ C09D 5/08 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, А. Е. Израилев, Д. И. Белый, А. Я. Валендо, В. С. Солдатов, А. И. Титов, А. А. Эрдман, С. С. Пуят, Р. И. Зеленина, Ю. П. Клюев, А. В. Андрианов, И. В. Антонович. – № 4954424/05; заявл. 29.04.91; опубл. 15.08.94. // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 1994. – № 22. – С. 38.

15. Эпоксидная композиция для защиты от коррозии: пат. 2208027 Россия, МПК⁷ C 09 D 5/10 / В. Н. Аликин, Л. Б. Макаров, Л. В. Сорогина, А. А. Старкова, Н. Н. Федченко. – № 2002101250/04; заявл. 08.01.02; опубл. 10.07.03. // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 2003. – № 18. – С. 19.

16. Водостойкая эпоксидная композиция: пат. 8794 Республика Беларусь, МПК⁷ C 09 D 163/02 / А. В. Николайчик, А. А. Мартинкевич, Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько; заявитель УО «БГТУ». – № 20040019; заявл. 13.01.04; опубл. 30.09.05 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2003. – № 7. – С. 11.

17. Эпоксидная композиция для защитного покрытия: пат. 11214 Респ. Беларусь, МПК C 09D 163/00 / А. В. Николайчик, Н. Р. Прокопчук; заявитель УО «БГТУ». – № а20070398; заявл. 12.04.07; опубл. 22.07.08 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 4. – С. 103.

18. Розенфельд, И. Л. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия / И. Л. Розенфельд, Ф. И. Рубинштейн. – М.: Химия, 1980. – 200 с.

19. Липатов, Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1991. – 96 с.

20. Николайчик, А. В. Модифицированные лакокрасочные покрытия с повышенными эксплуатационными характеристиками / А. В. Николайчик, А. Н. Жукова // НИРС-2005: тез. докл. X Респ. науч. конф. студентов и аспирантов Респ. Беларусь, Минск, 14–16 февр. 2006 г.: в 3 ч. / БНТУ. – Минск, 2006. – Ч. 2. – С. 306.

21. Новые лакокрасочные материалы, содержащие наночастицы / А. В. Николайчик [и др.] // Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия – Украина (Нано – 2008): тез. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 22–25 апр. 2008 г. / Ин-т физики твердого тела и полупроводников. – Минск, 2008. – С. 415.

22. Lianga, T. Synthesis and properties of copper conductive adhesives modified by SiO₂ nanoparticles / T. Lianga, B. Liua // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2007. – Vol. 27, No. 6. – P. 429–433.

23. Влияние углеродных наноматериалов на свойства лакокрасочных покрытий / С. А. Жданок [и др.] // Инженерно-физический журнал. – 2011. – Т. 84, № 6. – С. 1158–1161.

24. Николайчик, А. В. Модификация водно-дисперсионных лакокрасочных материалов углеродными наноматериалами / А. В. Николайчик, П. Г. Становой // III Машеровские чтения: материалы Респ. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Витебск, 24–25 марта 2009 г. / ВГУ им. П. М. Машерова. – Витебск, 2009. – С. 260–262.

25. Ермилов, П. И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П. И. Ермилов, Е. А. Индейкин, И. А. Толмачев. – Л.: Химия, 1987. – 200 с.

26. Шутова, А. Л. Алкидные грунтовки естественной сушки с улучшенными защитными свойствами: дис. ... канд. техн. наук 05.16.09 / А. Л. Шутова. – Минск, 2011. – 175 с.

27. Николайчик, А. В. Модификация пигментированных промышленно производимых лакокрасочных систем углеродными наноматериалами / А. В. Николайчик, Н. Р. Прокопчук, И. К. Лещинская // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ. – 2008. – Вып. XVI – С. 85–89.

28. Николайчик, А. В. Новые пигментированные лакокрасочные материалы, содержащие наночастицы / А. В. Николайчик, Н. Р. Прокопчук // Материалы XVIII Петербургских чтений по проблемам прочности, Санкт-Петербург, 21–24 окт. 2008 г. / СПбГУ. – СПб., 2008. – С. 188–190.

29. Корякина, М. И. Физико-химические основы формирования и старения покрытий / М. И. Корякина. – М.: Химия, 1960. – 216 с.

30. Стокозенко, В. Н. Нанотехнологии сегодня и завтра / В. Н. Стокозенко // Пром. окраска. – 2006. – № 3. – С. 22–24.

31. Николайчик, А. В. Влияние способов введения углеродных нанодобавок в алкидные эмали на свойства лакокрасочных материалов и покрытий / А. В. Николайчик, Н. Р. Прокопчук,

В. А. Банний // *Материалы. Технологии. Инструменты.* – 2009. – Т. 14, № 3. – С. 110–114.

32. Николайчик, А. В. Выбор оптимального способа введения углеродных наноматериалов в органорастворимые лакокрасочные материалы / А. В. Николайчик, Н. Р. Прокопчук // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ.* – 2009. – Вып. XVII. – С. 68–71.

33. Попов, В. А. Нанопорошки в производстве композитов / В. А. Попов, А. Г. Кобелев, В. Н. Чернышев. – М.: Интернет Инжиниринг, 2007. – 336 с.

34. Николайчик, А. В. Modification of Alkyd Film-Forming Substances with Carbon Nanomaterials to Create New Paint Coatings / А. В. Николайчик, Н. Р. Прокопчук // *Book of Abstracts on VI Open Ukrainian Conference of Young Scientists on Polymer Science «VMS-2008», Kyiv, Ukraine, September 30 – October 3, 2008 / ВІТР NANU.* – Kyiv, 2008. – P. 99.

35. Николайчик, А. В. Влияние способов введения углеродных нанодобавок в алкидные эмали на свойства лакокрасочных материалов и покрытий / А. В. Николайчик, Н. Р. Прокопчук, В. А. Банний // *Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб – 2009): тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 22–25 июня 2009 г. / ИММС НАН Беларуси.* – Гомель, 2009. – С. 151.

36. *Лакокрасочные покрытия* / под ред. Х. В. Четфилда. – М.: Химия, 1968. – 640 с.

37. Способ получения лакокрасочного наноконпозиционного материала: пат. 14800 Респ. Беларусь, МПК С 09D 7/14 С 09D 161/28 / Н. Р. Прокопчук, А. В. Николайчик; заявитель УО «БГТУ». – № а20091448; заявл. 14.10.09; опубл. 25.05.11 // *Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці.* – 2011. – № 3. – С. 103.

38. Fire resistant melting and wave penetrating paint and method of producing the same: пат. CN 101368065, МПК С 09D 183/04; С 09D 5/18; С 09D 163/00; С 09D 183/04; С 09D 5/18; С 09D 163/00, 2009 / Zhisheng Zhang, Tian Bai, Xiuyu Wang; заявитель Univ Tianjin. – CN 200810151339; заявл. 17.09.08; опубл. 23.02.11 // *Патенты.* – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/CN101368065B>. – Дата доступа: 20.10.2008.

39. Super-branched polymer grafted carbon nanotube and its preparation process: пат. CN 1486927, МПК С 01В 31/02; С 01В 31/00; С 01В 31/02, 2004 / Kong Hao, Gao Chao, Yan Deyue; заявитель Univ Shanghai Jiaotong. – CN 03141980; заявл. 31.07.03; опубл. 07.04.04 // *Патенты.* – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/CN1489927>. – Дата доступа: 20.10.2008.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние годы наблюдается интенсивный рост научных исследований в области создания наноматериалов и разработки нанотехнологий. Связано это с тем, что, обладая своеобразной структурой, нанодобавки при введении в полимерные материалы позволяют придавать им уникальные свойства. На основе использования наноматериалов и нанотехнологий достигнуты впечатляющие результаты в различных областях науки и техники.

Основной проблемой, возникающей в области освоения нанотехнологий, является то, что научных знаний о наноматериалах еще недостаточно и сейчас происходит в основном накопление и теоретическое осмысление экспериментальных данных.

В данной работе исследованы эластомерные композиции и лакокрасочные материалы, содержащие отечественные углеродные наноматериалы. Анализ полученных данных в области применения нанодобавок в составе полимерных композиций показывает, что работы в этом направлении дают возможность добиваться кардинального улучшения свойств и, по сути, создавать новые востребованные материалы.

В то же время проведенный комплекс работ не позволяет однозначно рекомендовать использование исследованных нанодобавок в составе всех рецептур на основе бутадиен-нитрильных каучуков или в лакокрасочных композициях различного назначения. В каждом конкретном случае необходим тщательный выбор добавки определенной структуры и установление оптимальной дозировки. Только проведение расширенного спектра исследований позволяет гарантировать улучшение свойств и повышение определенных показателей изделия за счет применения в рецептуре композиции небольшого количества наноматериала. Очень важно, чтобы применяемый наноматериал имел стабильные характеристики: структуру, размер и свойства поверхности. Только при выполнении этого требования возможно широкое применение отечественных наноматериалов в промышленном масштабе.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ, СТРУКТУРЫ И ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ	4
1.1. Классификация наноматериалов	5
1.2. Основные типы углеродных наноматериалов	9
1.3. Основные методы получения углеродных наноматериалов	18
1.4. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях	27
1.4.1. Использование углеродных наноматериалов в составе эластомерных композиций	27
1.4.2. Применение наноматериалов в лакокрасочной промышленности	35
Литература	49
Глава 2. ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ	65
2.1. Характеристика углеродных наноматериалов отечественного производства	66
2.2. Особенности изготовления эластомерных композиций с углеродными нанодобавками	73
2.3. Свойства модельных ненаполненных эластомерных композиций, содержащих углеродные нанодобавки	76
2.3.1. Технологические свойства и кинетика вулканизации ненаполненных эластомерных композиций с углеродными наноматериалами	76
2.3.2. Упруго-прочностные показатели вулканизатов на основе ненаполненных резиновых смесей с углеродными нанодобавками	90
2.4. Свойства промышленных эластомерных композиций на основе каучуков общего и специального назначения при введении углеродных наноматериалов	97

2.4.1. Технологические свойства наполненных резиновых смесей	97
2.4.2. Кинетика вулканизации производственных резиновых смесей с углеродными наноматериалами	106
2.4.3. Упруго-прочностные свойства и стойкость к термическому старению резин, содержащих высокодисперсные углеродные добавки	122
2.4.4. Влияние углеродных наноматериалов на технические свойства резин на основе каучуков общего назначения	136
2.4.5. Свойства резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков с углеродными наноматериалами	144
2.5. Долговечность эластомерных композиций с углеродными наноматериалами	154
2.6. Использование углеродных наноматериалов для повышения прочности связи в резинокордных системах	159
Литература	167
Глава 3. СВОЙСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОДОБАВКАМИ	180
3.1. Влияние углеродных наноматериалов на свойства эпоксидных и меламиналкидных лакокрасочных материалов	181
3.2. Модификация воднодисперсионных лакокрасочных материалов углеродными наноматериалами	194
3.3. Модификация органорастворимых лакокрасочных материалов естественной сушки углеродными наноматериалами	197
3.4. Пигментированные лакокрасочные системы с углеродными наноматериалами отечественного производства	198
3.5. Влияние способов введения углеродных нанодобавок на свойства лакокрасочных материалов	207
3.5. Способ получения лакокрасочного нанокпозиционного материала	221
Литература	225
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	229

Научное издание

**Шашок Жанна Станиславовна
Прокопчук Николай Романович**

**ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОМАТЕРИАЛОВ
В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ**

Монография

Редактор *О. П. Приходько*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*
Корректор *О. П. Приходько*

Подписано в печать 28.01.2014. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 13,5. Уч.-изд. л. 13,9.
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.