

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ
Российская Академия Наук Сибирское Отделение

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Горбунов Фёдор Константинович

**Композиционные материалы, полученные модифицированием
каучукоподобных полимеров нанодисперсными механически
активированными керамическими частицами**

05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Полубояров Владимир Александрович

Красноярск – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	11
1.1 Классификация высокомолекулярных веществ.....	14
1.2 Свойства высокомолекулярных веществ.....	17
1.3 Каучук.....	27
1.3.1 Натуральный каучук.....	27
1.3.2 Синтетический каучук.....	28
1.3.2.1 Надмолекулярные структуры в каучуках.....	29
1.3.2.2 Бутадиен-стирольные каучуки.....	32
1.3.2.3 Применение бутадиен-стирольных каучуков.....	34
1.4 Полиуретаны.....	34
1.4.1 Литые полиуретаны.....	35
1.4.2 Пенополиуретаны.....	38
1.4.3 Применение полиуретанов.....	41
1.4.4 Достоинства и недостатки полиуретанов.....	43
1.5 Модифицирование полимеров.....	44
1.6 Полимерные нанокомпозиты в технологии получения различных материалов с новыми свойствами.....	51
1.7 Способы получения ультрадисперсных частиц.....	56
1.8 Способ анализа кремнеземного наполнителя для резин.....	59
1.9 Выбор направлений исследования. Постановка задач исследования.....	62
Глава 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, РЕАКТИВЫ И ОБОРУДОВАНИЕ.....	64
2.1 Объекты исследования, реактивы и оборудование.....	64
2.1.1 Объекты исследования.....	64
2.1.2 Реактивы.....	64

2.1.3 Оборудование.....	65
2.2 Методы исследования.....	66
2.2.1 Методы контроля качества порошков.....	67
2.2.1.1 Определение удельной поверхности и среднего размера частиц наполнителей.....	67
2.2.1.2 Определение распределения частиц по размерам.....	68
2.2.2 Методы исследования полимеров и композиционных материалов.....	69
2.2.2.1 Определение плотности.....	69
2.2.2.2 Определение твердости.....	70
2.2.2.3 Определение упруго-прочностных свойств.....	70
2.2.2.4 Определение истираемости (износостойкости).....	72
2.2.2.5 Исследование структуры методом комбинационного рассеяния света	73
Глава 3 Экспериментальные исследования. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ НАНОДИСПЕРСНЫМИ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫМИ КЕРАМИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ.....	75
3.1 Получение ультрадисперсных порошков.....	75
3.1.1 Получение ультрадисперсных порошков корунда и карбида кремния.....	75
3.1.2 Получение диоксида кремния (Росил-175) различного гранулометрического состава.....	80
3.2 Получение и свойства композиционных материалов на основе пенополиуретана.....	82
3.2.1 Получение пенополиуретановых композиционных материалов.....	82
3.2.2 Влияние модифицирования на свойства композиционных материалов	84
3.3 Получение и свойства композиционных материалов на основе литьевого полиуретана.....	96
3.3.1 Получение композиционных материалов.....	96
3.3.2 Влияние модифицирования на свойства композиционных материалов...	99
3.4 Влияние модифицирования бутадиен-стирольного каучука на свойства	

резин.....	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	111
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	113
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	115
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	132
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Комбинационное рассеяние света.....	133
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Акт о внедрении.....	145
ПРИЛОЖЕНИЕ В. Акт о полупроизводственных испытаниях.....	146

ВВЕДЕНИЕ

Многофазные композиты полимеров с наноструктурами органических, неорганических и полимерных добавок сейчас привлекают пристальное внимание фундаментальных ученых и практиков, прежде всего, в связи с тем, что новые материалы по сравнению с обычными композитами полимеров обладают новыми улучшенными физико-механическими, термическими, барьерными, электрическими, оптическими и другими специальными свойствами, могут обладать повышенной химической стойкостью, что делает их новым, коммерчески интересным классом инженерных пластмасс. В последнее десятилетие очень активно развивается именно прикладное направление технологии получения нанокompозитов различных полимеров, содержащих различные добавки с размерами частиц 1-100 нм.

Актуальность темы исследования связана с необходимостью улучшения физико-механических свойств материалов на основе полиуретанов и бутадиен-стирольного каучука в связи с возрастающими требованиями потребителя и расширением области их применения. Изменение физико-механических свойств полимеров в настоящей работе достигается варьированием размеров зерен кристаллизации полимеров введением малых добавок веществ, частицы которых являются зародышами кристаллизации полимера. Меняя количество зародышей, можно менять размеры зерен полимера. Повышение прочности полимера достигается при измельчении зерна и описывается законом Холла-Петча [1, 2]: при уменьшении среднего размера зерна в 3-5 раз происходит увеличение твердости материала, при дальнейшем уменьшении среднего размера зерна более чем в 10 раз – увеличение пластичности. Если в традиционной методике модифицирования полимеров частицы вводят в раствор или расплав материала, то в случае полиуретанов и синтетических каучуков данный подход неприменим, так как большинство полиуретанов относятся к сшитым полимерам, которые не подвергаются растворению и плавлению без разложения. Каучуки же относятся к

термоэластопластам, у которых температура плавления близка к температуре разложения, поэтому введение модификаторов в их структуру осуществляют на стадии размягчения полимера.

В связи с этим поиск новых методик введения наночастиц в полимеры, неподдающиеся плавлению и растворению, а именно в полиуретаны и бутадиен-стирольные каучуки, и изучение механизма влияния модификаторов на их свойства и структуру, является актуальной задачей.

Цель работы – получить ультрадисперсные частицы (корунда, карбида кремния и диоксида кремния) и исследовать их влияние на структуру и физико-механические характеристики полимеров (пенополиуретана, литьевого полиуретана и бутадиен-стирольного каучука), разработать технологию получения композиционных материалов на основе пенополиуретана и литьевого полиуретана.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- получить и исследовать ультрадисперсные порошки корунда, карбида кремния и диоксида кремния;
- разработать методики введения керамических модификаторов (корунда и карбида кремния) в структуру полиуретановой матрицы;
- установить закономерности изменения физико-механических свойств полимерных композитов на основе полиуретанов и бутадиен-стирольного каучука от дисперсности и концентрации керамических частиц;
- исследовать изменения зернистой структуры полиуретанов при их модифицировании керамическими частицами;
- предложить модель изменения структуры бутадиен-стирольного каучука при его модифицировании диоксидом кремния различной дисперсности и одной и той же концентрации.

Научная новизна работы.

- Впервые проведено модифицирование пенополиуретана и литьевого полиуретана в процессе их синтеза путем введения керамических частиц корунда и карбида кремния в исходные компоненты (изоцианат, преполимер), содержащие

изоцианатные группы ($\sim\text{NCO}$). Показано, что введение керамических наночастиц корунда и карбида кремния в оптимальном количестве в структуру композитов приводит к уменьшению среднего размера зерен полимеров более чем в два раза и, как следствие, к упрочнению материалов.

- Методом спектроскопии КРС установлено, что нанодисперсные частицы корунда, введенные в структуру литьевого полиуретана, приводят к уменьшению межмолекулярного взаимодействия в полимере, что способствует уменьшению размеров макромолекулярных ассоциатов. Результатом этого является более полное протекание реакции синтеза с отвердителем и образование более однородной структуры полимера.

- Предложена модель влияния распределения первичных частиц диоксида кремния по размерам на физико-механические показатели резин, основанная на механизме поэтапного заполнения микро- и макропор бутадиен-стирольного каучука первичными малыми и большими частицами наполнителя с размерами $\sim 1-2$ и $\sim 5-6$ нм, соответственно.

Теоретическая и практическая значимость.

- Предложены методы модифицирования пенополиуретана и литьевого полиуретана посредством введения модификатора на стадии синтеза в исходные компоненты (изоцианат, преполимер), содержащие изоцианатные ($\sim\text{NCO}$) группы.

- Получены композиционные материалы на основе пенополиуретана и частиц корунда и карбида кремния, обладающие прочностью на растяжение примерно в 2 раза и износостойкостью в 35-70 раз больше, чем немодифицированные полимеры.

- Получены композиционные материалы на основе литьевого полиуретана и частиц корунда, обладающие относительным удлинением на растяжение более 300%.

Методология и методы исследования.

В работе применяли следующие методы исследования:

- 1) определение удельной поверхности (ВЕТ) по десорбции аргона;

2) микроструктурные исследования с применением оптической и сканирующей электронной микроскопии (SEM);

3) определение плотности методом гидростатического взвешивания;

4) определение твердости по Шор А;

5) определение относительного удлинения;

6) определение предела прочности на растяжение;

7) определение предела текучести;

8) определение прочности на сжатие;

9) определение износостойкости;

10) определение распределения частиц по размерам методами лазерного светорассеяния и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР);

11) определение структуры с использованием спектроскопии КРС.

Положения, выносимые на защиту:

- методы введения керамических модификаторов (корунда и карбида кремния) в структуру полиуретановой матрицы;
- результаты экспериментальных исследований влияния керамических частиц корунда и карбида кремния различной дисперсности и степени наполнения на физико-механические свойства и структуру композиционных материалов на основе пено- и литевых полиуретанов;
- модель модифицирования резины в результате введения диоксида кремния, состоящего из первичных частиц со средними размерами 1-2 и 5-6 нм, объясняющая влияние оптимального распределения первичных частиц по размерам.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, обсуждались на международных и всероссийских научных конференциях.

Испытания изделий из модифицированных пенополиуретанов проводились на предприятии Общество с ограниченной ответственностью Нейроортопедический центр «ОртоС», что подтверждено соответствующими актами.

Достоверность полученных результатов. В ходе выполнения диссертационной работы был выполнен достаточный объем экспериментальных

исследований, обеспечивающий достоверность результатов. Экспериментальные результаты имеют удовлетворительную сходимость с теоретическими данными, не противоречат исследованиям других авторов. В ходе исследования использовалось современное аналитическое оборудование.

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в 27 печатных работах, в том числе, в 4 научных статьях, соответствующих Перечню ВАК, и в 23 работах, опубликованных в других изданиях.

Личный вклад соискателя заключается в общей постановке задач, в проведении экспериментальных работ, анализе и интерпретации полученных данных, оформлении статей. Приведенные в диссертации результаты получены либо самим автором, либо при его активном участии.

Структура и объём диссертации.

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность исследований, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость результатов, приведены положения, вынесенные на защиту.

В **Главе 1 «АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ»** представлен обзор литературных источников, посвященных классификации и свойствам высокомолекулярных веществ (каучуков, полиуретанов), получению полимерных нанокомпозитов и способам получения ультрадисперсных частиц, а также способам ведения модификаторов в полимеры.

Глава 2 «ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, РЕАКТИВЫ И ОБОРУДОВАНИЕ» включает описание объектов и методов исследования, реактивов и оборудования.

В **Главе 3 «Экспериментальные исследования. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ НАНОДИСПЕРСНЫМИ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫМИ КЕРАМИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ»** описано получение и исследование модификаторов, полимеров, полимерных композитов и способов введения модификаторов в полимеры на

основе пенополиуретана и литьевого полиуретана, и описание модели модифицирования резины диоксидом кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ содержит выводы по результатам экспериментальных работ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ (включает 162 наименования).

ПРИЛОЖЕНИЯ (включают 3 наименования).

Работа изложена на 131 странице, включая 53 рисунка и 9 таблиц.

Глава 1 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

С появлением более высокого уровня методов исследования материалов (электронной микроскопии высокого разрешения, зондовой сканирующей электронной микроскопии, высокоселективной масс-спектрометрии в сочетании с более совершенными методами подготовки образцов) стало возможным детектирование единичных молекул, изучение поведения малых ансамблей атомов и молекул [3-6]. Область химии, занимающаяся изучением свойств и поведения наноструктурных систем, получила название нанохимии [6-8].

Размеры наноструктур в различных системах могут изменяться в достаточно широком диапазоне. Можно четко говорить о нижних пределах размера, определяемых величиной димеризованных простых молекул и имеющих значения от десятых долей нанометра до нескольких нанометров. Верхнюю границу размерных параметров структур нельзя определить строгим количеством молекул или атомов в наночастице и, соответственно, точной величиной в нанометрах. Этот параметр может достигать размеров коллоидных частиц. Таким образом, размерный интервал наноструктурных образований различного типа или мир наночастиц существует в пределах от десятых долей до сотен нанометров [3].

Сложились два важнейших ключевых понятия в нанохимии – наночастица и нанореактор [6]. Наночастица характеризуется размером, который находится в указанном выше интервале, в то время как понятие нанореактора определяет функцию наночастиц, т. е. те эффекты, которые может проявлять наночастица по изменению свойств, реакционной способности и т. д. Нанореакторами могут быть и пустоты нанометрового размера в пористых материалах, если вещества, размещенные или находящиеся в этих пустотах, обнаруживают аномалию свойств и реакционной способности.

Опубликовано немало обзорных работ по наноструктурам в металлических системах [9], неорганических материалах [10], углеродных материалах [11-13],

объектах коллоидной химии [14, 15], многокомпонентных твердофазных системах [9]. Появились публикации по изучению наночастиц в полимерных системах [16-19]. Анализируя возможность формирования наноструктур в полимерных системах, в первую очередь следует обратить внимание на особенности строения полимерных молекул.

В соответствии с современными представлениями, полимерные молекулы являются протяженными образованиями, в которых повторяющиеся звенья связаны между собой химическими связями. Макромолекулы могут быть линейными с гибкой или жесткой структурой, разветвленными с ответвлениями разного типа, структурированными с различной густотой сетки и даже дендримерными, как показано на рисунке 1.

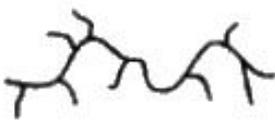
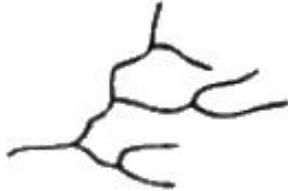
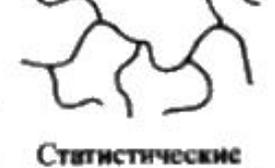
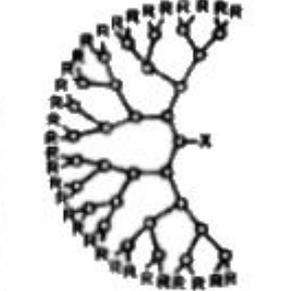
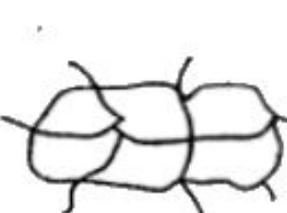
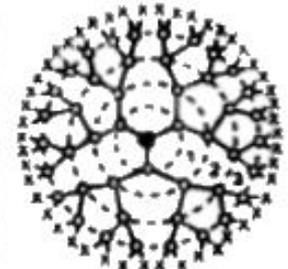
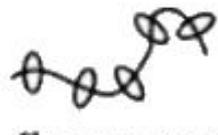
Линейные	Разветвленные	Дендритные	Сшитые
			
			
			
			

Рисунок 1 – Основные типы строения макромолекул [3]

Макромолекулы с учетом их гибкости могут иметь разнообразную форму как в растворе, так и в твердом агрегатном состоянии. Структура полимеров может быть достаточно полно охарактеризована следующими дополнительно вводимыми понятиями [20]: конфигурацией макромолекулы, строго отражающей ее химическую структуру (она может быть изменена только при нарушении или перестройке химических связей); конформацией макромолекулы, под которой понимается геометрическое распределение входящих в макромолекулу атомов в пространстве с учетом возможного вращения фрагментов макромолекулы вокруг химических связей; молекулярной упаковкой макроцепей, которая определяется характером и энергией межмолекулярных связей и характеризует упорядоченность макромолекул в пространстве и между собой.

Полимеры представляют собой особый класс материальных объектов, структура которых отличается необыкновенным многообразием. Если к этому добавить, что структурные элементы полимерных молекул (клубок, пачка, глобула, кристаллит), в пределах которых можно оперировать набором структурных характеристик (конфигурация, конформация, молекулярная упаковка), могут входить в состав еще более сложной упорядоченной системы надмолекулярных образований, то мы приходим к естественному выводу о существовании многоуровневой структурной организации строения полимерных систем. Таким образом, макроскопическое полимерное тело характеризуется сложной надмолекулярной внутренней структурой с различным расположением составляющих элементов в пространстве и разным характером взаимодействия между ними. Надмолекулярная организация полимерных систем была исследована в многочисленных работах школы академика В. А. Каргина [21].

Наиболее важным следствием из работ по изучению надмолекулярных образований является вывод о том, что физико-механические свойства полимерных систем зависят в первую очередь от молекулярного строения, но передаются через надмолекулярные образования. При учете шкалы масштабов и разрешающей способности методов исследования структуры полимеров размер наночастицы может изменяться в пределах от 1 до 100 нм и более. Размер

кристаллитов полимера составляет 10-20 нм. Макромолекула может входить в несколько кристаллитов, так как при молекулярной массе $\sim 6 \cdot 10^4$ ее длина составляет более 400 нм. Эти рассуждения указывают на то, что макромолекулярные образования и полимерные системы, в силу особенностей своего строения, всегда являются наноструктурными системами [3].

Таким образом, вся история структурных исследований в химии полимеров, проводимых уже более 50 лет, – это исследование наноструктур, а полимерные системы в этом смысле по определению – естественные наноструктурные системы. В ряде работ, выполненных и опубликованных в последние два-три десятилетия, имеются сведения и результаты, которые могут сегодня трактоваться с позиций нанохимии и нанотехнологии [3].

1.1 Классификация высокомолекулярных веществ

Все существующие в мире вещества в соответствии с современными представлениями в зависимости от величины молекулярной массы, происхождения, химического состава и строения можно разделить на несколько классов.

- В зависимости от молекулярной массы вещества делят на [22-29]:

1) **низкомолекулярные** – химические соединения (НМС) с молекулярной массой менее 500 а.е.м.;

2) **высокомолекулярные** – химические соединения (ВМС) с высокой молекулярной массой, которая составляет от 5 тысяч до многих миллионов атомных единиц.

- В зависимости от происхождения высокомолекулярные соединения подразделяют на [22-29]:

1) **природные** – класс высокомолекулярных соединений, встречающихся в природе и входящих в состав живых организмов. К природным относятся многие

органические и неорганические полимеры, такие как белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, натуральный каучук и др.;

2) **синтетические** – высокомолекулярные соединения, синтезируемые из органических низкомолекулярных соединений. Примером синтетических ВМС являются насыщенные полиэферы, полиамиды, полиуретаны, синтетические каучуки, полиэтилен, полипропилен, полистирол, фенол-формальдегидные смолы и др.;

3) **искусственные** – высокомолекулярные соединения, полученные путем переработки природных полимеров. К искусственным ВМС относятся производные целлюлозы (сложные и простые эфиры).

- В зависимости от химического состава полимеры делят на [22-29]:

1) **органические** – полимеры, содержащие в главной цепи макромолекул углеродные атомы;

2) **элементоорганические** – полимеры, макромолекулы которых составлены не только атомами углерода и водорода, но и атомами других элементов (азот (N), сера (S), фосфор (P), кислород (O) и др.).

В зависимости от состава макромолекул, элементоорганические полимеры делят на:

- *карбоцепные* (основная макромолекулярная цепь содержит только атомы углерода и водорода, например, полиэтилен, поливиниловый спирт, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен, гуттаперча и др.);

- *гетероцепные* (основная макромолекулярная цепь содержит кроме атома углерода и водорода другие атомы (азот (N), сера (S), фосфор (P), кислород (O) и др.), например, полиэферы, полиамиды, кремнийорганические полимеры, мочевино-формальдегидные смолы, белки, целлюлоза);

3) **неорганические** – полимеры, у которых углеводородный скелет отсутствует, а их основу составляют оксиды различных элементов (кремний (Si), алюминий (Al), магний (Mg), кальций (Ca) и др.). Примером неорганических полимеров являются керамика, слюда, асбест и др.

- В зависимости от строения полимеры классифицируют на [22-29]:

1) **линейные** (Рисунок 2, а) – высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых представляют собой открытую, линейную цепь (например, каучук натуральный) или вытянутую в линию последовательность циклов (например, целлюлоза);

2) **разветвленные** (Рисунок 2, б) – высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых имеют форму линейной цепи с ответвлениями (например, амилопектин, крахмал);

3) **сетчатые** (Рисунок 2, в) – высокомолекулярные соединения – трехмерные сетки, образованные отрезками высокомолекулярных соединений цепного строения (например, отвержденные феноло-альдегидные смолы, вулканизированный каучук, полиуретаны).

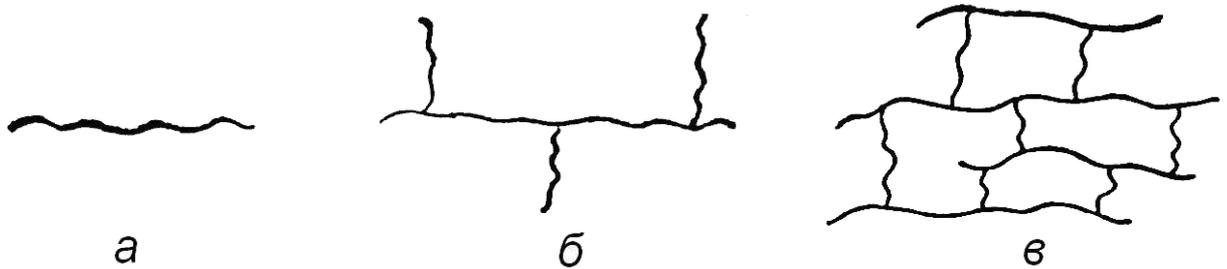


Рисунок 2 – Формы макромолекул [27]: а – линейные;
б – разветвленные; в – сетчатые

- В зависимости от структуры полимеры подразделяют на [22-29]:

1) **кристаллические** – полимеры, в которых звенья макромолекул образуют структуры с трехмерным дальним порядком. Размер этих структур не превышает нескольких мкм;

2) **аморфные** – полимеры, не имеющие кристаллического строения, характеризующиеся отсутствием трехмерного дальнего порядка в расположении макромолекул и ближним порядком в расположении звеньев или сегментов макромолекул, быстро исчезающим по мере их удаления друг от друга. В аморфном состоянии находятся также растворы полимеров и полимерные студни.

- По отношению к нагреванию ВМС делят на [30]:

1) термопластические – полимеры, которые при нагревании постепенно меняют свои свойства, и при достижении определенной температуры они переходят в вязкотекучее состояние. Плавление происходит преимущественно в результате уменьшения сил межмолекулярного взаимодействия и увеличения кинетической энергии молекул. При охлаждении жидких термопластических полимеров наблюдаются обратные явления, и полимер из жидкого состояния постепенно переходит в твердое. Так как при этом химическая природа полимера не изменяется, то процесс плавления и процесс кристаллизации можно многократно повторять. К термопластическим полимерам относятся многие синтетические полимеры: полиэтилен, полипропилен, поликапролактан и др.;

2) терморезактивные – полимеры, которые не восстанавливают свои свойства при нагревании и последующем охлаждении. Это связано с наличием свободных функциональных групп или неопределенных связей в макромолекулярной цепи полимера, в результате взаимодействия с другой макромолекулой возникают новые химические связи между ними, и полимер приобретает сетчатую (пространственную или трехмерную) структуру. К терморезактивным полимерам относят полиуретаны, вулканизируемые каучуки и др.

1.2 Свойства высокомолекулярных веществ

Свойства полимеров в большой мере зависят от формы макромолекул (Рисунок 2). Например, макромолекула линейного полимера (Рисунок 2, а) в зависимости от геометрии элементарных звеньев и порядка их чередования (если они различаются по химическому составу и стереометрии) по своей форме может приближаться к жесткой палочке, свертываться в спираль или клубок [27, 31].

Линейные полимеры обладают специфическим комплексом физико-химических и механических свойств. Важнейшие из этих свойств – способность образовывать высокопрочные анизотропные высокоориентированные волокна и

плёнки; способность к большим, длительно развивающимся обратимым деформациям; способность в высокоэластическом состоянии набухать перед растворением; высокая вязкость растворов. Этот комплекс свойств обусловлен наличием двух типов связей (химических валентных и физических координационных внутри- и межмолекулярных взаимодействий), различающихся по энергетической характеристике, так же высокой молекулярной массой, цепным строением и гибкостью макромолекул. Преобладающая часть линейных полимеров может быть переведена как в раствор, так и в расплав без последующего разложения.

Разветвленные полимеры (Рисунок 2, б) так же, как и линейные, могут быть переведены в раствор, причем при одинаковом химическом составе и молекулярной массе растворимость первых лучше [27].

Сетчатые полимеры (Рисунок 2, в) резко отличаются по свойствам от линейных и разветвленных полимеров, так как их нельзя расплавить или перевести в раствор без последующего разложения структуры, так же они неспособны к высокоэластическим деформациям. Это связано с тем, что в них преобладают прочные «поперечные» химические связи между длинными линейными «продольными» цепочками.

Физико-механические свойства полимеров зависят от числа как координационных внутри- и межмолекулярных связей, так и от «поперечных» химических связей и от их расположения. С увеличением числа «поперечных» химических связей твердость полимера увеличивается, повышается модуль упругости и уменьшается величина относительной деформации, т.е. свойства сетчатого (пространственного) полимера приближаются к свойствам кристалла [27].

Полимеры могут существовать в кристаллическом и аморфном состояниях. Необходимое условие кристаллизации – регулярность достаточно длинных участков макромолекулы. В кристаллических полимерах возможно возникновение разнообразных надмолекулярных структур (фибрилл, сферолитов, монокристаллов и др.), тип которых во многом определяет свойства полимерного

материала. Надмолекулярные структуры в незакристаллизованных (аморфных) полимерах менее выражены, чем в кристаллических.

Незакристаллизованные полимеры могут находиться в трёх физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Полимеры с низкой (ниже комнатной) температурой перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние называются эластомерами, с высокой – пластиками. В зависимости от химического состава, строения и взаимного расположения макромолекул свойства полимера могут меняться в очень широких пределах.

Рассмотрим один из вариантов управления характером морфологии на примере полиэтилена (ПЭ), образующегося в условиях ионно-координационной полимеризации на комплексных катализаторах, что описано в работах [32-36]. В этих публикациях обращено внимание на возможность регулирования морфологических и структурных особенностей ПЭ за счет структуры используемого катализатора полимеризации. В первых работах этого цикла [32-34] удалось показать, что при переводе каталитической системы в гетерогенную форму за счет используемого растворителя можно реализовать синтез фибриллярного ПЭ. Несколько позднее [35, 37] была показана возможность получения фибриллярного ПЭ с использованием нанесенных на соответствующий по структуре носитель каталитических систем с повышенным выходом. В обоих вариантах синтезированный фибриллярный ПЭ характеризуется улучшенными прочностными характеристиками. Приведенные выше данные иллюстрируют возможность регулирования образования нанореакторных структур ПЭ на стадии каталитической полимеризации и передачи особенностей их структурного строения на уровень макрохарактеристик материала [3].

Другим примером возможности получения заданной морфологии ПЭ (и, соответственно, наноструктурных образований) непосредственно на стадии синтеза методом полимеризации является синтез сверхвысокомолекулярного

полиэтилена (СВМП) в суспензионном режиме с использованием специфических катализаторов Циглера-Натта в специальных условиях.

Известно [20], что как единичные монокристаллы ПЭ, толщина которых составляет несколько десятков нанометров, так и образованные из них монокристалльные маты макроскопических размеров способны легко подвергаться пластическому деформированию при температурах ниже температуры их плавления. Подробное исследование структуры и свойств формирующихся при этом высокоориентированных фибриллярных структур показало [38-40], что в таких материалах действительно реализуется условие «сверхвысокой» ориентационной вытяжки с достижением при кратности вытяжки 250-400 значений модуля упругости материала 120-200 ГПа и прочности при растяжении 2,5-5,0 ГПа. Однако технологическая реализация непрерывного процесса производства высокопрочного и высокомодульного ПЭ из монокристаллов или монокристалльных матов вряд ли возможна, поскольку они могут быть получены только при медленной кристаллизации полимера из очень разбавленных растворов [3].

Если провести синтез СВМП в суспензионном режиме с использованием специфических катализаторов Циглера-Натта, то в ряде случаев удастся с высоким выходом получить насцентный реакторный порошок ПЭ, морфология которого близка к морфологии монокристалльных матов полиэтилена [37, 41-44]. Использование насцентных реакторных порошков СВМП такого типа позволяет реализовать непрерывную технологию безрастворного твердофазного формования сверхвысокопрочных (предел прочности на растяжение выше 2,5 ГПа) и сверхвысокомодульных (модуль упругости выше 150 ГПа) ориентированных нитей и волокон. Структура и термодинамические свойства такого ПЭ описаны в [45].

Оказалось [46, 47], что успешное проведение всех основных стадий твердофазного формования реакторного порошка ПЭ (компактизация, монолитизация и последующая ориентационная вытяжка) решающим образом зависит от того, в какой степени структура исходного материала близка к

структуре монокристалльных матов. В данном случае мы снова имеем дело с ярким проявлением специфики формирования особых наноструктур в полимере и реализацией их нанореакторных особенностей [3].

Возможность изменения свойств полимерных материалов посредством введения в них наноразмерных наполнителей в последние годы исследовали в ряде работ. Улучшения комплекса их физико-механических характеристик и изменения структуры достигали при введении в полимер, например, в полипропилен (ПП), добавок высокодисперсных наноразмерных неорганических частиц – аэросила, талька [48-50], причем для реализации требуемого эффекта необходимы лишь небольшие (до 1 масс. %) количества таких добавок.

Сам процесс введения в полимерную матрицу дисперсных частиц диоксида кремния или каолина весьма непростой. Введение таких частиц методом смешивания всегда осложняется флокуляцией или слипанием частиц. Поэтому удобнее использовать прием формирования наночастиц диоксида кремния непосредственно в матрице полипропилена методом гидролиза предварительно введенного в полимерную матрицу тетраалкоксисилана, как это описано в работе [50].

Приведенные на рисунках 3 и 4 кривые изменения ударной прочности и модульных характеристик показывают, что есть возможность регулировать характер наноструктурных и нанореакторных образований и, соответственно, прочностные свойства в ПП введением наноструктурных неорганических модификаторов. Аналогичный подход может быть реализован для ПЭ [51] и, вероятно, для других полиолефинов. Отметим, что механизм модифицирующего действия наноразмерных неорганических добавок в полимере в настоящее время остается все еще невыясненным.

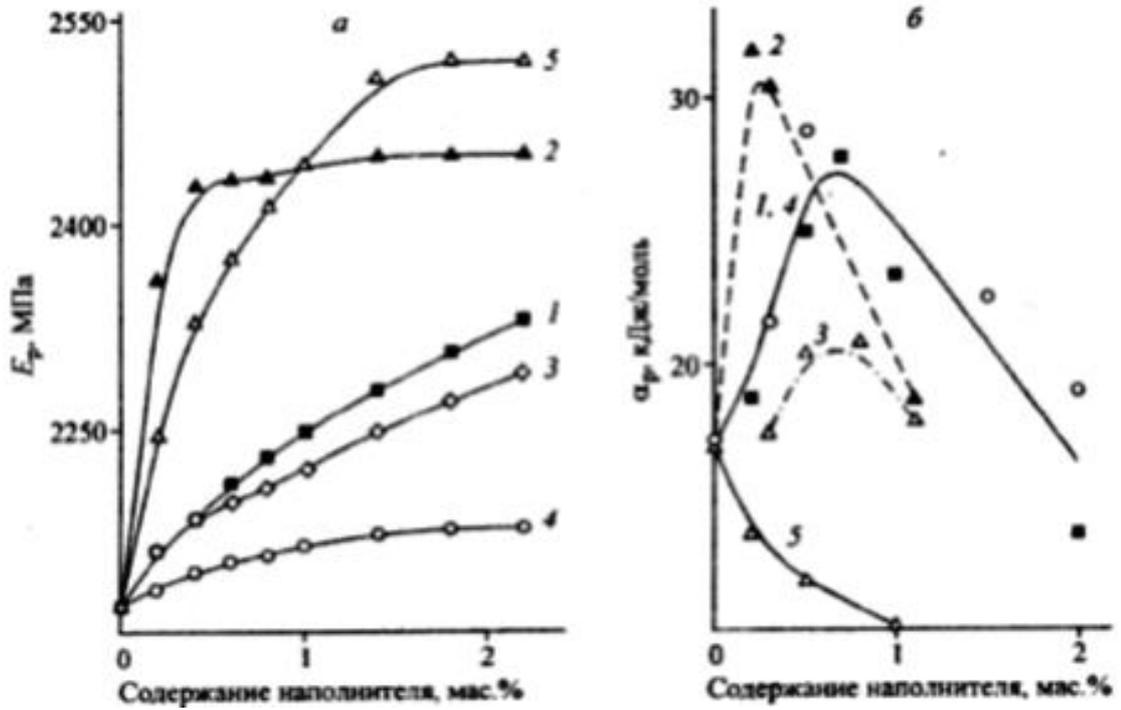


Рисунок 3 – Зависимости модуля упругости при растяжении E_p (а) и ударной вязкости α_p (б) от содержания наполнителя для нанокompозитов ПП с продуктами гидролиза:

1 – тетраметоксисилан, 2 – винилтриметоксисилан,

3 – диэтоксиметилсилилметилметакрилат, 4 – γ -аминопропилтриэтоксисилан,

5 – композиция ПП с тальком (средний размер частиц 3 мкм)

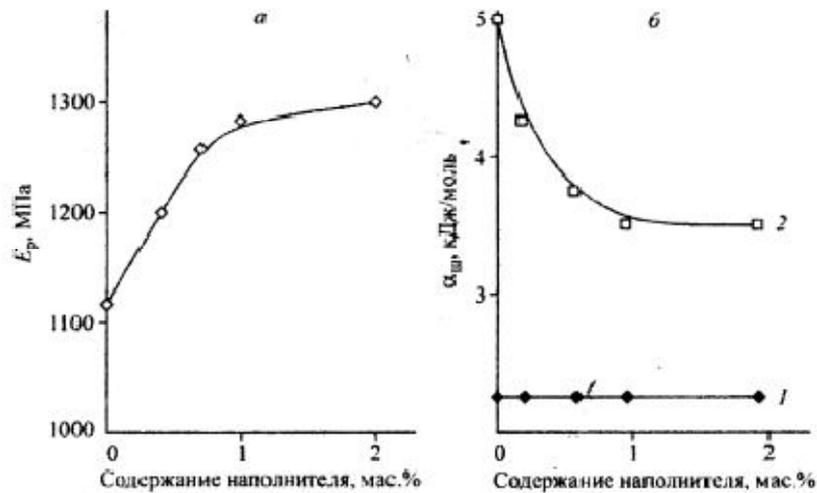


Рисунок 4 – Зависимости модуля упругости при изгибе E_p (а) и ударной вязкости по Шарпи $\alpha_{ш}$ (б) от содержания нанонаполнителя для нанокompозитов ПП с продуктами гидролиза тетраметоксисилана: $T = 20$ (1) и 23°C (2)

Существенный научный интерес вызывают исследования по «инкорпорированию» или введению в однородную по химическому строению

органическую полимерную матрицу кластеров неорганического полимера, что приводит к существенному изменению свойств модифицируемой полимерной матрицы и используется в ряде практических приложений. Такие исследования вылились в целое направление по синтезу органо-неорганических гибридных полимерных систем или гибридных нанокомпозитов [19, 52]. Синтез органо-неорганических композитов может осуществляться и методом сополимеризации (Рисунок 5) (методы смешения компонентов, в том числе, и наноразмерных для получения подобных материалов оказываются непригодны).

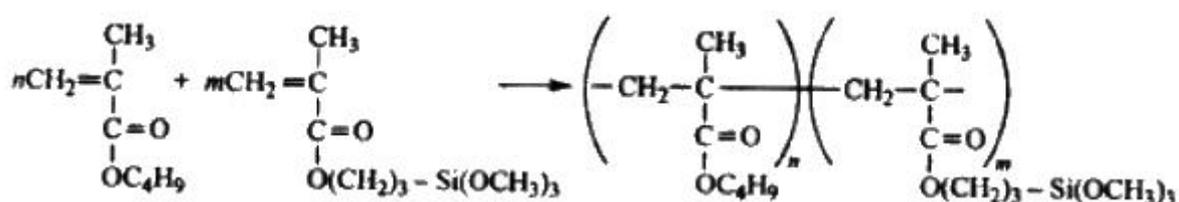


Рисунок 5 – Схема процесса сополимеризации

Далее проводятся гидролиз алкоксисилановых групп (Рисунок 6) и последующая конденсация силанольных групп с образованием наноразмерных структурированных участков полимерной системы. В итоге вся полимерная система превращается в органо-неорганический полимерный композиционный материал, как показано на рисунке 7, где приведена схема иммобилизации наноструктурного поликонденсированного диоксида кремния в полимерную матрицу методом сополимеризации в соответствии с приведенными выше реакциями [3].

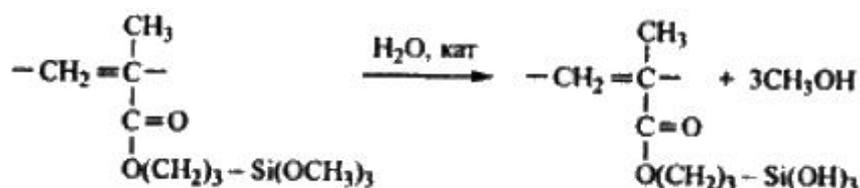


Рисунок 6 – Схема гидролиза алкоксисилановых групп

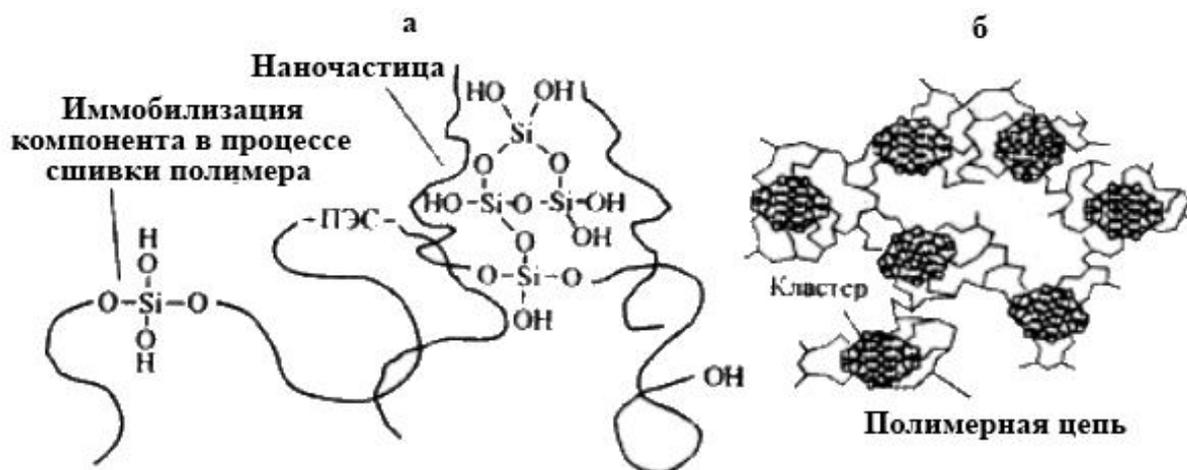


Рисунок 7 – Схема иммобилизации неорганического компонента в полимерной матрице (а) и схема структуры гибридного полимер-неорганического материала (б)

Интересный подход к получению органо-неорганических полимерных композитов, в том числе наполненных, описан в серии работ, обобщенных в обзоре [53] и получивших название «полимеризационное наполнение». Суть метода заключалась в поверхностной модификации дисперсных неорганических систем (аэросил, стекловолокно, углеродные материалы и др.) путем создания на поверхности химически связанных через «анкерные» группы реакционноспособных иницирующих (перекисных) групп или мономерных групп. Такие системы позволили привить на поверхность неорганических систем, например, стекловолокна или углеволокна тонкие слои полимера методом полимеризации из газовой или жидкой фазы (в зависимости от характера прививаемого мономера). Толщина этих полимерных слоев соответствует наноразмерам.

Полимер, армированный стекловолокном (модифицированным нанослоями политетрафторэтилена (ПТФЭ)), позволяет получать наполненную композицию, характеризующуюся повышенными прочностными и эксплуатационными свойствами за счет улучшения совместимости стекловолоконного наполнителя с нанослоем привитого ПТФЭ. Этот способ модифицирования дает возможность увеличить количество введенного наполнителя с улучшением эксплуатационных свойств композиции и удешевить полученный материал. Следует подчеркнуть, что кинетика сополимеризации на поверхности неорганических материалов имеет

ряд особенностей [55-57]. Как показано в [56], полимеризационная способность виниловых мономеров в радикальных реакциях в зоне поверхности дисперсных неорганических наполнителей, как правило, снижается. При этом существенную роль играют природа мономера и характер неорганической поверхности [3].

Интересная особенность реакций привитой полимеризации связана с локальным распределением связанного инициатора или сомономера на твердой поверхности, к которой осуществляется прививка, что определяет поверхностную, а не объемную концентрацию указанных компонентов в системе. Это также сказывается на кинетических особенностях системы [54, 55, 57]. Рассмотренный выше вариант формирования на твердой неорганической поверхности привитых молекулярных полимерных слоев (или темплатных слоев) можно распространить и на полимерные системы. Показана возможность создания различных по природе привитых молекулярных полимерных слоев на твердой полимерной поверхности различной природы по тому же механизму химической прививки иницирующих или мономерных групп. В [58] продемонстрирована возможность и выявлены особенности привитой полимеризации акриловой кислоты, иницированной с поверхности радиационно-окисленной фторопластовой матрицы. В дальнейшем изучались особенности формирования микрогетерогенной полимер-полимерной системы в зоне поверхности в процессе привитой полимеризации акриловой кислоты на полиэтиленовой и фторопластовой матрицах [59, 60].

Особый интерес представляет возможность формирования или получения гибридных органо-неорганических полимерных систем путем «инкорпорирования» в органическую полимерную фазу другого полимера, имеющего неорганическую природу, по типу взаимопроникающих сеток или полимерных систем типа «сетка в сетке». Это новый вариант формирования структурированной полимер-полимерной гибридной системы наногетерогенного типа на основе не совместимых по характеру полимерных составляющих [3].

Предложен и запатентован способ получения такой наноструктурированной гибридной полимерной системы типа «силоксановая сетка в сетке гидрофильного

полимера» (или наоборот) [61]. Силоксановая сетка формируется при взаимодействии олигосилоксана с различными функциональными группами, а сетка гидрофильного полимера – радикальной сополимеризацией гидрофильных мономеров и сшивающегося сополимера.

Такие гибридные системы представляют собой особые гидрогелевые полимерные композиции с интересными и практически важными свойствами, определяющимися их наномикрогетерогенным характером. Например, они могут быть использованы для получения контактных офтальмологических линз длительного ношения [61, 62]. Ряд методов получения особых гибридных наноконпозиций кратко рассмотрены в обзорах [17, 19]. Рассмотренные примеры убедительно доказывают, что в полимерных системах понятия и принципы нанохимии и нанотехнологии могут существенно повысить эффективность использования полимерных систем, улучшить их свойства и эксплуатационные характеристики.

Полимерные системы являются естественными наноструктурированными объектами. Наноструктуры различной степени сложности характерны как для аморфных, так и для полукристаллических и кристаллических систем. Тип и характер наноструктур можно формировать и регулировать как на стадии синтеза полимера, так и на стадиях формования, модифицирования и переработки полимерных композиций. Применение новых подходов и принципов нанохимии и нанотехнологии может существенно повысить эффективность практического использования полимерных систем, улучшить их свойства и эксплуатационные характеристики [3].

1.3 Каучук

1.3.1 Натуральный каучук

Основными производителями натурального каучука (НК) являются страны с тропическим климатом. Это связано с условиями произрастания каучуконосного дерева – бразильской гевеи, из млечного сока (латекса) которой получают натуральный каучук [63].

Макромолекулы натурального каучука состоят из звеньев изопрена и характеризуются высокой степенью стереорегулярности: 98-99% мономерных звеньев соединены в положении цис-1,4 (Рисунок 8). Молекулярная масса непластицированного НК находится в пределах $70 \cdot 10^3 - 2,5 \cdot 10^6$. Степень непредельности (ненасыщенности) составляет 95-98,5%. В макромолекулах имеется небольшое количество функциональных кислородсодержащих групп.

При нормальных условиях НК – аморфный продукт с плотностью $910-920 \text{ кг/м}^3$ и температурой стеклования от минус 69 до минус 74°C . Он стоек к действию воды, кристаллизуется при температуре ниже 10°C или при растяжении более чем на 70% при комнатной температуре. Хорошо растворим в толуоле, бензине, ксилоле, сероуглероде, циклогексане.

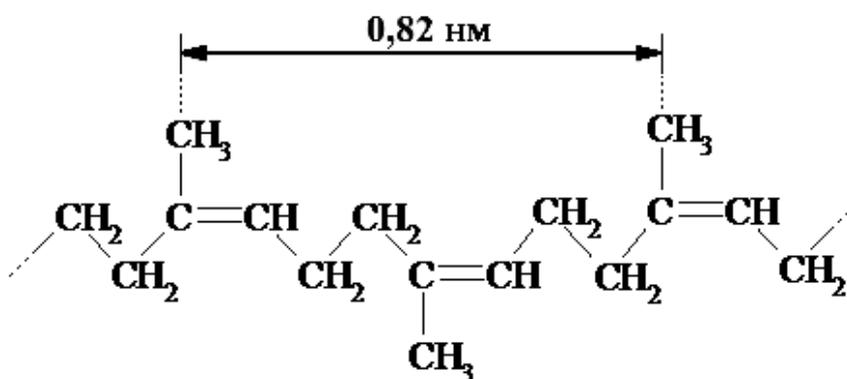


Рисунок 8 – Цис-изомер в структуре каучука [30]

Товарный НК недостаточно пластичен и требует предварительной пластикации. С понижением сортности пластичность товарного каучука увеличивается [63, 64].

Нагревание НК до температуры 200°C и выше приводит к его разложению до низкомолекулярных продуктов. НК хорошо смешивается с другими ингредиентами резиновых смесей (мягчителями, вулканизирующими агентами, наполнителями и т. д.) и сравнительно легко (после пластикации) перерабатывается на типовом оборудовании: в резиносмесителях, на вальцах, каландрах и шприц-машинах.

Вследствие высокой неопределенности макромолекул НК является весьма реакционноспособным продуктом и активно взаимодействует с кислородом, галогенами, различными кислотами, серой и серосодержащими соединениями. Наибольшее практическое значение имеет реакция с серой и серосодержащими продуктами, в результате которой удается получить резины с ценными техническими свойствами. При введении в резиновую смесь активных наполнителей незначительно увеличивается условная прочность композитов при растяжении, но при этом существенно увеличиваются их модуль и прочность при раздире.

Недостатками НК являются сложность стандартизации, относительно низкие масло- и бензостойкость резин на его основе, а также необходимость его импорта. Доля натурального каучука в мировом производстве резины составляет более 30% (медицина, авиастроение, транспорт, электроэнергетика и пр.) [63, 64].

1.3.2 Синтетический каучук

К синтетическим каучукам (СК) относятся полимеры, способные перерабатываться в резину путем вулканизации, они составляют основную массу эластомеров.

1.3.2.1 Надмолекулярные структуры в каучуках

Ранее считалось, что макромолекулы каучукоподобных полимеров в высокоэластическом состоянии находятся в полном беспорядке, перепутаны друг с другом, и структура представляет собой просто молекулярный войлок. А кристаллический полимер рассматривается как цепи, в которых сосуществуют кристаллические и аморфные области. При этом в аморфных областях участки цепей могут взаимно перепутываться [21-23, 30].

Академик В. А. Каргин и др. выдвинули критический подход к современным представлениям об упорядоченном строении полимерных тел, заключающем в следующем [21-23, 30]:

- хаотически перепутанные гибкие цепные молекулы не могут упаковываться достаточно плотно, тогда как в реальности полимеры имеют высокую плотность упаковки;

- легкость фазовых превращений, которые происходят при нагревании или охлаждении полимеров, совершенно несовместима с представлениями о перепутанных цепях;

- невозможно построить модель полимера, в которой цепи выходили бы из упорядоченной области, перепутывались и затем снова образовывали упорядоченную область.

Каучуки относятся к изотактическим полимерам, они характеризуются тем, что все соседние асимметрические атомы углерода на протяжении макромолекулярной цепи, имеют одинаковые пространственные конфигурации (Рисунок 9), а именно, все D- или все L-формы.

Однако молекулярное строение однозначно не определяет поведение полимерного материала, построенного из макромолекул. Свойства полимеров зависят от их надмолекулярной структуры, т.е. способа упаковки макромолекул в пространственно выделенных элементах, размера и формы таких элементов и их взаимного расположения в пространстве. Другими словами, под надмолекулярной

структурой понимают сложные агрегаты из большого числа макромолекул, образующихся в результате действия межмолекулярных сил.

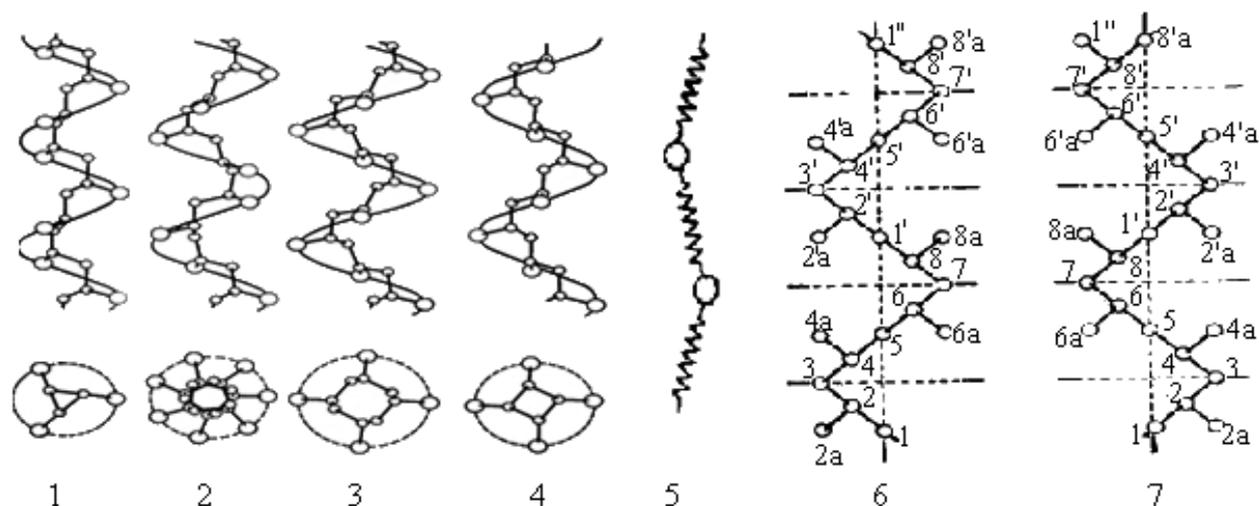


Рисунок 9 – Модели молекулярных цепей для различных изотактических полимеров [65]

Для полимеров, имеющих особенность молекулярного строения типа изображенного на рисунке 10, характерна надмолекулярная структура, так называемая «пачка». Пачки могут образовываться путем контактирования первичных линейных макромолекул благодаря их гибкости и возникновению межмолекулярного взаимодействия. Пачки макромолекул состоят из многих рядов цепей, в которых молекулы расположены одна за другой, но концы их расположены в разных местах пачки, как видно на рисунке 10 [30, 66].

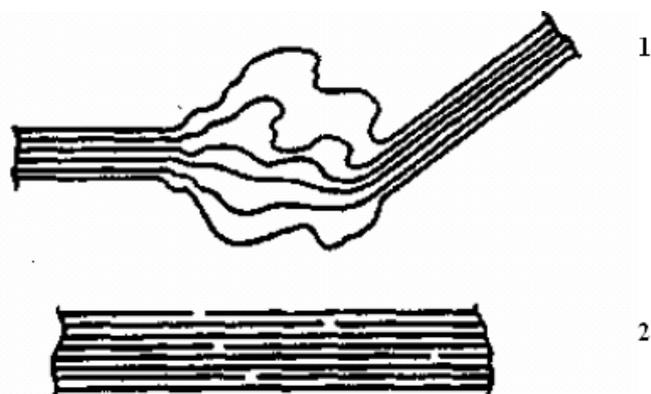


Рисунок 10 – Схемы пачек макромолекулы: 1 – менее упорядоченные пачки с аморфными участками; 2 – более упорядоченные цепи в пачках [21-23, 30]

Длина пачки во много раз превышает длину одной макромолекулы и может колебаться в достаточно широких пределах, достигая 200-600 нм, толщина пачки – 1,5-2 нм в зависимости от условий получения полимера. Внутри таких крупных образований возникает напряжение, под действием которого пачки изгибаются и параллельно накладываются друг на друга. Параллельное расположение пачек и их взаимный контакт уменьшает свободную поверхностную энергию в системе, но огромные размеры пачек и высокая вязкость полимера в действительности не позволяет произойти такой идеальной укладке пачек. Поэтому пачка, закристаллизовавшись вдоль определенного участка, поворачивается самопроизвольно на 180 градусов (далее кристаллизуется следующий участок пачки и так продолжается многократно), складываясь в ленты (Рисунок 11).

Поворот пачки и укладка ее в «ленту» также приводят к снижению свободной поверхностной энергии, что уменьшает запас внутренней энергии тела. «Ленты» обладают все еще достаточно большой избыточной энергией. Стремление к уменьшению поверхностного натяжения приводит к складыванию «лент» в плоские образования. «Ленты» с плоскими сторонами примыкают друг к другу, образуя пластины. Толщина пластины и промежутки между поворотами «лент» имеют величины одного порядка и составляют около 10-12 нм [21-23, 30].

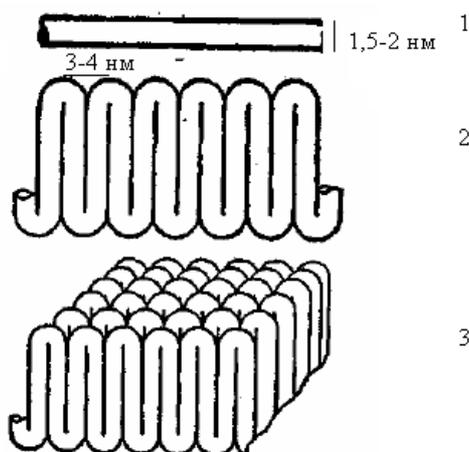


Рисунок 11 – Схемы пачек полимера: 1 – выпрямленная пачка; 2 – пачки, сложенные в «ленту»; 3 – пластины, составленные из лент [21-23, 30]

Синтетические каучуки по назначению можно разделить на [63]:

а) каучуки общего назначения – на основе этих каучуков получают резины, по своим свойствам сравнимые с резинами из натурального каучука (например, бутадиеновые, бутадиен-стирольные и изопреновые соединения);

б) каучуки специального назначения – это высокомолекулярные соединения, на основе которых получают вулканизаты. Они отличаются от предыдущих стойкостью к специфическим воздействиям (например, к действию высоких температур, агрессивных сред, истиранию и т. д.). К этим соединениям можно отнести следующие СК: хлоропреновые (полихлоропрены), этиленпропиленовые, нитрильные, уретановые, силиконовые, акриловые, эпихлоргидриновые, бутадиен-пиридиновые, тиоколы, этиленвинилацетатные, фтор-нитрильные, пропилен-оксидные, стирол-хлоропреновые, хлорсульфированные, фторкаучуки и др.

Одними из самых распространенных в технологии полимерных материалов являются такие эластомеры, как синтетические каучуки бутадиеновые (СКБ), бутадиен-стирольные (СКС), бутадиен-метилстирольные (СКМС) и изопреновые (СКИ) [63].

1.3.2.2 Бутадиен-стирольные каучуки

В результате эмульсионной сополимеризации бутадиена и стирола при определенных условиях получают бутадиен-стирольный синтетический каучук (Рисунок 12).

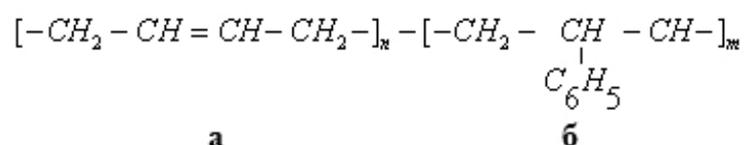


Рисунок 12 – Синтетический бутадиен-стирольный каучук:

а – бутадиеновая; б – стирольная группа

СКС является наиболее распространенным синтетическим каучуком общего назначения. Их доля в объеме производства СК составляет свыше 50%. Ассортимент этих каучуков исключительно широк и насчитывает более 100 наименований.

Каучук с низким (10-30%) содержанием стирола характеризуется эластичностью и морозостойкостью. Сополимеры с высоким (85-90%) содержанием стирола представляют собой смолы, не обладающие эластичностью. Они применяются в качестве усилителей резиновых смесей. Около 80% общего объема производства бутадиен-стирольных каучуков составляют сополимеры, полученные низкотемпературной (около 5°C) полимеризацией; они обладают наилучшим комплексом технологических свойств. Высокотемпературная (50°C) полимеризация позволяет получать каучуки с низким (до 10%) и высоким (до 90%) содержанием стирола. Последний метод экономичнее, так как не требует затрат на содержание и эксплуатацию холодильных установок [63].

СКС хорошо растворяются в тех же растворителях, что и НК, а именно, в толуоле, бензине, тетрахлориде углерода, ксилоле, сероуглероде, циклогексане.

Все СКС эмульсионной полимеризации сравнительно хорошо перерабатываются на обычном оборудовании резинотехнического производства. Однако СКС, полученные без добавления регуляторов полимеризации, отличаются повышенной жесткостью и требуют предварительной пластикации при температуре 130-140°C в течение 35-40 мин [63].

СКС хорошо вулканизируются серой в присутствии органических ускорителей.

СКС не кристаллизуются при деформации, поэтому для получения вулканизатов с высокими показателями физико-механических свойств в них необходимо добавлять активные наполнители.

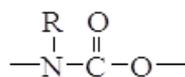
1.3.2.3 Применение бутадиен-стирольных каучуков

Бутадиен-стирольный каучук, эмульсионный и растворный, остается основным в индустрии синтетических каучуков и занимает около 50% всего мирового потребления синтетических каучуков. Бутадиен-стирольный каучук обладает отличным балансом функциональных качеств во многих областях применения. Он находит широкое применение в шинах, автомобильных запчастях, уплотнителях, прокладках, уплотнительных кольцах благодаря отличным свойствам, высокой стойкости к истиранию и высокому проценту наполняемости.

СКС используют для изготовления шин легковых автомобилей, различных резинотехнических изделий, резиновой обуви, монолитной и пористой подошвы, прорезиненных тканей, а также изделий для электротехнической промышленности [63]. Порядка 75% объема потребления бутадиен-стирольного каучука приходится на сектор шин с максимальной долей потребления в легковых шинах. Значительное количество также используется для производства компонентов автомобилей и резино-технических изделий. Бутадиен-стирольный каучук с высоким содержанием стирола используются в изготовлении подошвы в обувной промышленности.

1.4 Полиуретаны

Полиуретаны (ПУ) – это гетероцепные полимеры, макромолекула которых содержит незамещённую и (или) замещённую уретановую группу



В макромолекулах полиуретанов также могут содержаться простые и сложноэфирные функциональные группы, мочевиная, амидная и некоторые другие функциональные группы, определяющие комплекс свойств этих полимеров. Они являются универсальным материалом, так как на основе полиэфиров возможно изготовление эластичных, полужестких и жестких материалов. ПУ перерабатывают практически всеми существующими технологическими методами: каландрованием, отливкой, прямым прессованием, литьем под давлением, экструзией, пневмоформованием, холодным формованием, термоформованием, вспениванием, армированием, формованием из расплава, сухим и мокрым формованием. На их основе получают все известные типы материалов и изделий. Наконец, изделия и конструкции на основе ПУ используют во всех без исключения отраслях промышленности [67].

1.4.1 Литьевые полиуретаны

Литьевой полиуретан (ЛПУ) – это универсальный современный конструкционный синтетический материал, который, благодаря своим особым эксплуатационным свойствам, используется в качестве замены различных марок резины, каучуков, металла, пластика во многих отраслях промышленности [67].

ЛПУ можно получать реакциями полиприсоединения и поликонденсации, из которых практическое применение получила только реакция полиприсоединения, основанная на взаимодействии диизоцианатов с соединениями, содержащими не менее двух гидроксильных групп в молекуле. К таким соединениям относятся карбоцепные или простые гликоли, а также сложные олигоэфиры с концевыми гидроксильными группами. Все линейные полиуретаны синтезируются по схемам, представленным на рисунках 13 и 14 [67].

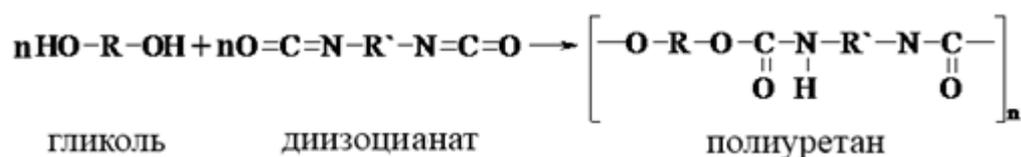


Рисунок 13 – Схема реакции гликоля с диизоцианатом

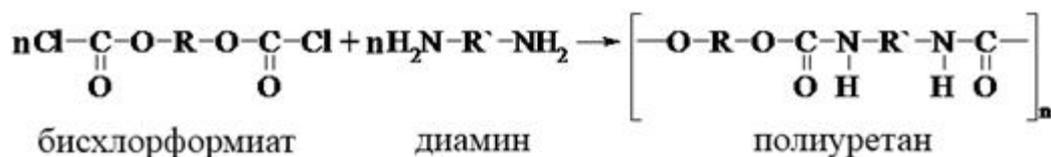


Рисунок 14 – Схема реакции бисхлорформата с диамином

Получение полиуретанов, не содержащих поперечных связей, невозможно из-за высокой реакционной способности изоцианатной группы по отношению к любым соединениям и группам, содержащим активный атом водорода (например, вода в компонентах и окружающей среде, и образованные в ходе синтеза уретановые группы). Поэтому, так называемые линейные полиуретаны, следует рассматривать как слаборазветвленные полимеры.

В ходе синтеза полиуретанов удлинение цепи с образованием уретановых и мочевинных групп происходит при взаимодействии изоцианатных концевых групп с диаминами (Рисунок 14) и водой (Рисунок 15).

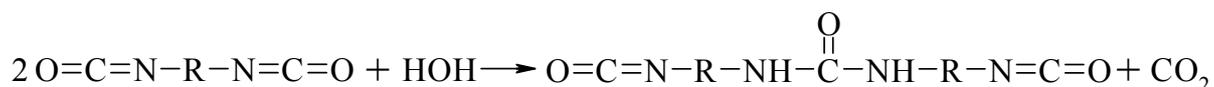


Рисунок 15 – Схема реакции диизоцианатов с водой

Таковыми способами получают высокомолекулярные полиуретаны, в основной цепи которых чередуются уретановые и мочевинные группы. Поэтому низкомолекулярные соединения (диамины, гликоли), которые приводят к удлинению макромолекул, получили название удлинителей цепи [66-68].

Как уже было сказано ранее, полиуретаны всегда получают слаборазветвленными, но для получения сетчатых полиуретанов необходимо соблюдение следующих условий:

1) по крайней мере, один из компонентов синтеза должен иметь более двух функциональных групп;

2) наряду с двумя основными компонентами синтеза используются агенты удлинения и структурирования;

3) в макромолекулы полиуретанов в ходе синтеза должны вводиться функциональные группы, содержащие активный атом водорода (например, мочевиные), и использоваться изоцианатные компоненты в избытке по отношению к гидроксилсодержащим;

4) циклотримеризация изоцианатных групп в присутствии специфических катализаторов с образованием узла сшивания – изоциануратный цикл (Рисунок 16) [66].

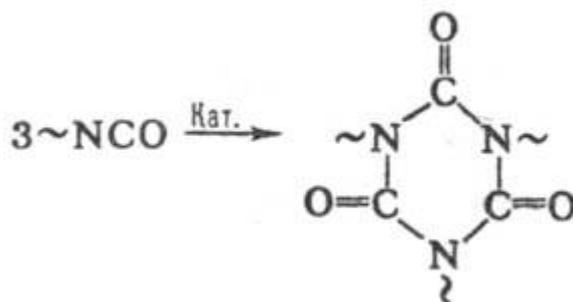


Рисунок 16 – Схема образования изоциануратного цикла

В основе синтеза так называемых безизоцианатных полиуретанов лежат нетрадиционные реакции уретанообразования. Например, полиоксипропиленгидроксиуретаны получают из олигомеров пропиленоксида, содержащих концевые циклокарбонатные группы (молекулярная масса 800-2000), и алифатических диаминов (Рисунок 17) [66, 68].

для вспенивания. Данная реакция, в зависимости от мольного соотношения исходных компонентов, приводит к образованию полимерных цепей с различными концевыми группами и идет по схеме, представленной на рисунке 15.

Добавление воды в систему в основном характерно для производства жестких пенополиуретанов. Для производства мягких же пенополиуретанов используют вспенивающие агенты с большой молекулярной массой [71]. Наличие последних приводит к реакциям удлинения цепи [67-70].

Синтезируют пенополиуретан чаще всего из 1,6-гексаметилендиизоцианата, 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата, три-(изоцианатфенил)метана, простых и сложных алифатических или ароматических полиэфиров, гликолей, глицерина [72]. Синтез полиуретанов проходит в массе как по одно-, так и двухстадийной технологической схеме, образуя жидкую реакционную массу путем интенсивного смешения компонентов в литьевых машинах различного типа, снабженных дозирующими устройствами. Смесительные камеры машин представляют собой высокоэффективные перемешивающие устройства с числом оборотов до 3000 мин^{-1} ; время пребывания реакционной массы в камере не превышает 5-10 с. Полученную однородную массу сливают в формы необходимой конфигурации, в которых происходит непосредственное вспенивание (Рисунок 18) и завершается «реакционное формование», то есть получение пенополиуретанов [73].

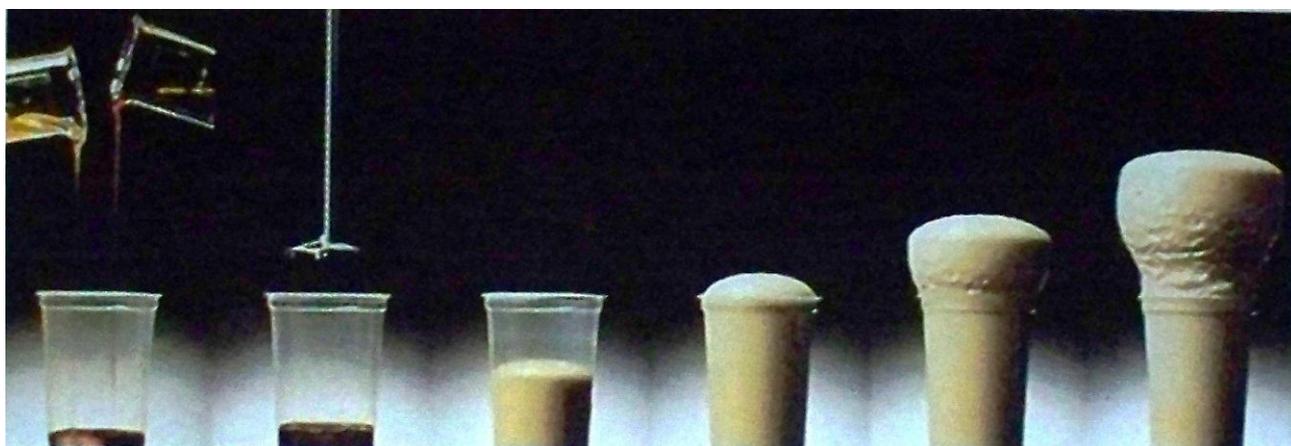


Рисунок 18 – Свободное вспенивание ППУ [67]

Пенополиуретаны можно условно разделить на следующие группы [72]:

1) по твердости или значению модуля упругости на:

а) жесткие – вспененные полимеры, имеющие напряжение сжатия более 150 КПа при деформации 50%;

б) полужесткие – соединения, имеющие напряжение сжатия от 10 до 150 КПа при деформации 50%;

в) эластичные – пенополиуретаны, имеющие напряжение сжатия менее 10 КПа при деформации 50%;

2) по степени замкнутости ячеек на:

а) открытоячеистые – полиуретаны с негерметичными порами, способные пропускать через себя различные газы и влагу;

б) закрытоячеистые – материал, состоящий из замкнутых пор и не пропускающий через себя газ и влагу. Поры могут быть наполнены различными газами или иметь разряжение внутри;

3) по способу получения на:

а) напыляемые – ингредиенты полиуретановой смеси (изоцианат и полиол) смешиваются воздухом до образования мелкодисперсной аэрозоли, которая наносится на необходимую поверхность [74];

б) отливаемые – ингредиенты смешиваются в шнеках без доступа воздуха до образования однородной, ровной струи, которая переносится (впрыскивается) в ограниченную полость [74].

Важными свойствами пенополиуретанов являются невысокая кажущаяся плотность (до 16-18 кг/м³), отличные теплоизоляционные свойства, высокая прочность на растяжение и раздир, стойкость к окислительному старению [72].

1.4.3 Применение полиуретанов

Полиуретановые эластомеры характеризуются высокими значениями прочности и сопротивления раздиру, износостойкостью, устойчивостью к набуханию в различных маслах и растворителях, а также озоно- и радиационностойкостью. Сочетание высокой эластичности с широким диапазоном твердости определяет превосходные эксплуатационные свойства изделий на их основе. Наиболее широкое применение в промышленности получили литьевые полиуретановые эластомеры, из которых изготавливают как крупногабаритные изделия, так и изделия средних размеров, а именно, массивные шины для внутризаводского транспорта, надежность которых в 6-7 раз больше, чем шин из углеводородных каучуков; детали устройств для транспортирования абразивного шлама, флотационных установок, гидроциклов и трубопроводов, применяемых в горнодобывающей промышленности. Тонкими листами полиуретановых эластомеров покрывают лопасти вертолетов, что надежно защищает детали от абразивного износа и повышает срок их эксплуатации более чем в два раза [72].

Литьевые полиуретановые эластомеры используют также для получения приводных ремней в стиральных машинах, ковровых изделий. Из них изготавливают конвейерные ленты, рукава, разнообразные уплотнительные детали, которые применяют в угледобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, детали машин, валики для текстильной и бумажной промышленности, уплотнения гидравлических устройств шахтных крепей и масляно-пневматических амортизаторов железнодорожного транспорта.

Полиуретановые термоэластопласты наиболее широко применяются в автомобилестроении. Из них изготавливают подшипники скольжения рулевого механизма, элементы для передней подвески, вкладыши рулевых тяг, самосмазывающиеся уплотнения, топливостойкие клапаны, маслостойкие детали, рычаги переключения передач. В обувной промышленности из полиуретановых

эластомеров изготавливают сравнительно дешевые и износостойкие подошвы, а также их используют в качестве искусственной кожи [75].

Основными потребителями «эластичных» пенополиуретанов являются мебельная промышленность, транспорт (прежде всего автомобилестроение) и обувная промышленность. «Жесткие» пенополиуретаны являются одними из наиболее распространенных строительных материалов. Эти легкие, но достаточно прочные пенопласты обладают очень низкой теплопроводностью, малой паропроницаемостью, высокой адгезией к металлу, штукатурке и древесине. Их также используют для изоляции холодильных камер, утепления жилых зданий, теплоизоляции трубопроводов, промышленных и административных зданий [72], в автомобилестроении, самолетостроении, мебельной и легкой промышленности, радио и электротехнике [76].

Наиболее важные и перспективные направления применения полиуретанов являются прекрасным примером реализации богатства их возможностей. Полиуретаны используют в качестве связующих для изготовления древесно-стружечных плит взамен мочевино-формальдегидных смол. Однокомпонентные пенопласты (или пеногерметики) из полиуретана применяют для заполнения полостей, щелей. Полиуретаны используют для получения эффективных клеевых составов и покрытий в строительстве и машиностроении, а также клеев и протезов медицинского назначения, которые благодаря прекрасным физико-механическим свойствам и сходству их строения с белковыми структурами, лучше совмещаются с тканями организма [68, 72].

Разнообразие исходного сырья, а также химических реакций, сопровождающих синтез полиуретанов, возможности формирования широкого набора химических и физических связей позволяют создавать на основе полиуретанов различные материалы. В связи с этим непрерывно разрабатываются все новые и новые возможности использования полиуретанов [72].

1.4.4 Достоинства и недостатки полиуретанов

Достоинства полиуретанов, определившие быстрое развитие их производства (особенно во вспененной форме) [68]:

1) полимеры этого класса обладают уникальным комплексом свойств: высокой прочностью и твердостью в ненаполненном состоянии в сочетании с эластичностью, масло- и бензостойкостью, хорошей адгезией к широкому кругу материалов, радиационной стойкостью и, наконец, исключительно высоким сопротивлением к истиранию, по величине которого полиуретаны превосходят большинство известных полимеров;

2) варьирование природы исходных компонентов и простое изменение их соотношения позволяет относительно легко получать широкий ассортимент материалов – пластиков, эластомеров, волокон, пенопластов. Теми же путями можно варьировать и способы переработки полиуретанов: так называемое реакционное формование, или реакционно-инжекционное формование (производят литьевые изделия, пенопласты и эластомеры); литье под давлением (термоэластопласты, волокна); на стандартном оборудовании резинотехнической промышленности (так называемые вальцуемые уретановые эластомеры);

3) технически ценные вспененные полиуретаны получают, как правило, не путем введения порофоров или применения газов, а в результате взаимодействия изоцианатных компонентов с водой, карбоксилсодержащими полиэфирами или др.; при этом создаются благоприятные условия для формирования макроструктуры пеноматериала одновременно с химическими реакциями его образования.

Недостатки полиуретанов: невысокая стойкость при повышенных температурах, накопление остаточных деформаций под действием длительных нагрузок, резкая зависимость физико-механических свойств от перепадов температуры [68], также невозможность перевести в раствор или расплав без разрушения структуры.

Таким образом, существует проблема улучшения ряда физико-механических свойств полимеров, например, таких как литьевые полиуретаны, пенополиуретаны, синтетические каучуки. Наиболее доступный способ направленного изменения свойств – это модифицирование.

1.5 Модифицирование полимеров

Модифицированием полимеров называется направленное изменение физико-механических и (или) механических свойств полимеров без изменения их химического состава и молекулярной массы, т.е. изменение надмолекулярной структуры полимера. Различают структурное и химическое модифицирование [77].

Химическое модифицирование полимеров включает [78]:

- 1) реакции, не сопровождающиеся изменением степени полимеризации макромолекул, полимераналогичные превращения и внутримолекулярные реакции;
- 2) реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации;
- 3) реакции, в процессе которых степень полимеризации уменьшается.

Структурное модифицирование полимеров осуществляют в процессе переработки полимеров регулированием параметров формирования изделия, например, температуры и времени процесса, режимов нагревания и охлаждения при переработке из расплава, природы растворителя и условий его удаления при переработке из раствора, а также введением в полимер небольшого количества веществ, воздействующих на кинетику образования полимерного тела и (или) морфологию полимера. Весьма эффективным способом регулирования структуры кристаллических полимеров, а, следовательно, их физико-механических свойств, является введение в расплав или раствор искусственных зародышеобразователей – высокодисперсных, нерастворимых в полимере веществ, инициирующих

появление собственных зародышей.

Механизмы упрочнения материалов можно разделить на две группы:

1) дислокационные – это механизмы упрочнения, в основе которых лежат процессы зарождения и размножения дислокаций, их плотность и скорость торможения. Эти механизмы реализуются в кристаллических материалах;

2) недислокационные – это механизмы упрочнения, которые возможны в поликристаллических и аморфных материалах, имеющие гетерогенную структуру с высокой работой распространения трещин.

Дислокационное упрочнение материалов рассматривается в основном однородном бесконечном теле, в результате дефектов структуры которого возникают дислокации. Под действием приложенного напряжения источники дислокаций образуют дислокационные петли, окружающие дефекты, вследствие большого количества дефектов дальнейшее движение дислокаций становится затруднительным [79].

В материалах обладающих гетерогенной структурой, препятствием для движения дислокаций служат границы зерен. Если в зерне с благоприятной ориентировкой достигается напряжение, необходимое для работы источника дислокаций раньше, чем в соседнем кристалле, тогда в благоприятно ориентированном зерне происходит вначале движение, а затем и скопление дислокаций, пришедших к границе зерна. Возникающие поля напряжений накладываются на внешние: это может привести к тому, что в соседних зернах будет достигнуто напряжение текучести.

Число петель дислокаций n зависит от расстояния между частицами [79]:

$$n = \frac{l_p \cdot \sigma}{G_m \cdot |b \rightarrow|^2} \quad (1)$$

где l_p – расстояние между частицами;

σ – приложенное напряжение;

G_m – модуль сдвига материала матрицы;

\mathbf{b}^{\rightarrow} – вектор Бюргерса дислокации.

Напряжение сдвига, действующего на частицу равно:

$$n = \frac{l_p \cdot \sigma^2}{G_m \cdot |\mathbf{b}^{\rightarrow}|} \quad (2)$$

а предел текучести материала, упрочненного частицами, равен:

$$\sigma_T = \sqrt{\frac{G_p \cdot G_m \cdot |\mathbf{b}^{\rightarrow}|}{l_p \cdot C}}, \quad (3)$$

где G_p – модуль сдвига материала частицы;

C – постоянная, характеризующая тип материала.

Таким образом, при модифицировании дисперсными частицами может быть достигнуто упрочнение композита – повышение предела текучести. Причем модуль сдвига материала частицы G_p должен превосходить модуль сдвига материала матрицы G_m , иначе упрочнения не произойдет. Для того, чтобы частицы модификатора могли изменять свойства материала, они должны смачиваться этим материалом. Если частица не смочена материалом, то тогда между материалом и частицей будет пузырь с модулем сдвига, равным нулю, поэтому из формулы (3) видно, что предел текучести равен нулю, и, следовательно, эти частицы выступают в качестве дефектов структуры, ухудшающих свойства материала [79].

Существуют две модели, обуславливающие эффективность смачивания нанодисперсных наполнителей.

Первая модель смачивания связана с понижением поверхностного натяжения на границе зародыш-расплав под действием кривизны (размера наночастиц) [80].

Вторая модель смачивания связана с понижением поверхностного натяжения на границе зародыш-расплав под действием электрического поля (модель У. Тиллера) [81].

Рассмотрим модель У. Тиллера. Причинами возникновения поля может являться, так называемое, электроконтактное взаимодействие и различные дефекты структуры механохимически обработанных порошков: заряды на поверхности частиц, сквозные нанопоры, которые являются каналами повышенной проводимости, ион-радикалы и т. д. За основу была взята модель У. Тиллера, в которой анализируются особенности электрического поля, связанные со свойствами частиц. Им были получены оценки электростатического вклада для параметра смачивания подложки расплавом. При тесном контакте двух сред возникает разность потенциалов, равная разности уровней Ферми. При этом формируются два слоя электрических зарядов противоположного знака, расположенных по разным сторонам фазовой границы. Таким образом, граница раздела оказывается помещенной в некоторый эффективный конденсатор. Удельная энергия данного конденсатора рассматривалась У. Тиллером, как отрицательный вклад в поверхностное натяжение [81].

Таким образом, чтобы нанодисперсные наполнители могли модифицировать материалы, в которые они вводятся, они должны быть или очень малыми, или должны быть заряженными, или их поверхность должна хорошо смачиваться.

Каков должен быть размер нанодисперсных наполнителей, чтобы они легко смачивались любым материалом? Минимальный размер частиц, когда поверхностная энергия частицы равна ее теплоте плавления, равен 1 нм (оценка С. Бацанова) [82]. Но частицы таких размеров, когда поверхностная энергия частицы равна ее теплоте плавления, в изолированном состоянии не могут быть твердыми. Поэтому частицы такого размера, попадая на любой материал, смачиваются им, и энергия этого взаимодействия превышает энергию химических связей. Таким образом, этот механизм работает, когда размер нанодисперсных наполнителей находится в пределах 1-3 нм.

Однако, в работе [83] авторы экспериментально доказывают, что модифицирование полиэтилена карбидом кремния, средний размер частиц которого после механической обработки составляет порядка 50 нм, также приводит к уменьшению зерновой структуры полимера и, как следствие, к

улучшению его физико-механических показателей. То есть средний размер частиц больше, а результат модифицирования не хуже.

Для материалов с малым размером частиц расчет по формуле (3) становится неверным. В этом случае напряжение сдвига, действующее на дисперсные частицы сферической формы размером d , определяется соотношением [79]:

$$\tau = \frac{2 \cdot n \cdot G_m \cdot |b^{\rightarrow}|}{d}, \quad (4)$$

Здесь предел текучести сплава обратно пропорционален размеру частиц:

$$\sigma_T = \frac{2 \cdot G_m \cdot |b^{\rightarrow}|}{d}, \quad (5)$$

а частицы действуют как препятствия, задерживающие движение дислокаций, то есть дислокационная петля велика по сравнению с расстоянием между частицами.

Таким образом, теория показывает, что предел текучести дисперсно-упрочненных материалов, содержащих крупные частицы (размеры частиц более 0,1 мкм), зависит от прочности как матрицы, так и вещества частицы. При малых размерах частиц прочность материала прямо пропорциональна модулю сдвига матрицы и обратно пропорциональна размеру частиц (размеры частиц 0,001-0,03 мкм) и не зависит от материала частиц.

Модуль сдвига полимера всегда меньше модуля сдвига керамики, поэтому повышение предела текучести при модифицировании полимеров частицами керамики всегда обеспечено. Однако как видно из формулы (3), предел текучести можно увеличить, уменьшив расстояние между частицами. Это можно сделать, увеличив количество керамических частиц. Количество частиц можно увеличить двумя способами: увеличить массовое количество керамики или уменьшить размеры частиц при той же массе керамики. Так как количество частиц из одного и того же объема возрастает в 1000 раз, если размер частиц уменьшить в 10 раз, то расстояние между частицами также уменьшится в 1000 раз [83].

Рассмотрим еще один механизм упрочнения материалов – создание дислокационных барьеров в виде границ зерен, субзерен, дисперсных частиц вторичных фаз. Подобные препятствия на пути движения дислокаций требуют дополнительного повышения напряжения для их продвижения и тем самым способствуют упрочнению [84].

Роль эффективного барьера выполняют границы зерен и субзерен. Скользящая дислокация вынуждена останавливаться у этих границ, поскольку в соседних зернах плоскость скольжения имеет другую ориентацию. Повышение прочности при измельчении зерна описывается уравнением Холла-Петча [1, 2]:

$$\sigma_T = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}, \quad (6)$$

где σ_0 – некоторое напряжение трения, которое необходимо для движения свободной дислокации;

k – коэффициент, характеризующий прочность блокирования дислокаций, его часто именуют «коэффициентом Холла-Петча»;

d – диаметр зерна (или субзерна).

Соотношение Холла-Петча дает количественное описание роста предела текучести поликристаллического материала (Рисунок 19) с уменьшением размера зерна.

Важная особенность фактора упрочнения состоит в том, что измельчение зерна сопровождается повышением твердости. Объясняется это уменьшением зародышевых трещин и затруднением их развития. Трещины вынуждены изменять направление движения при переходе от одного зерна к другому; в результате ее траектория и сопротивление движению увеличиваются [84].

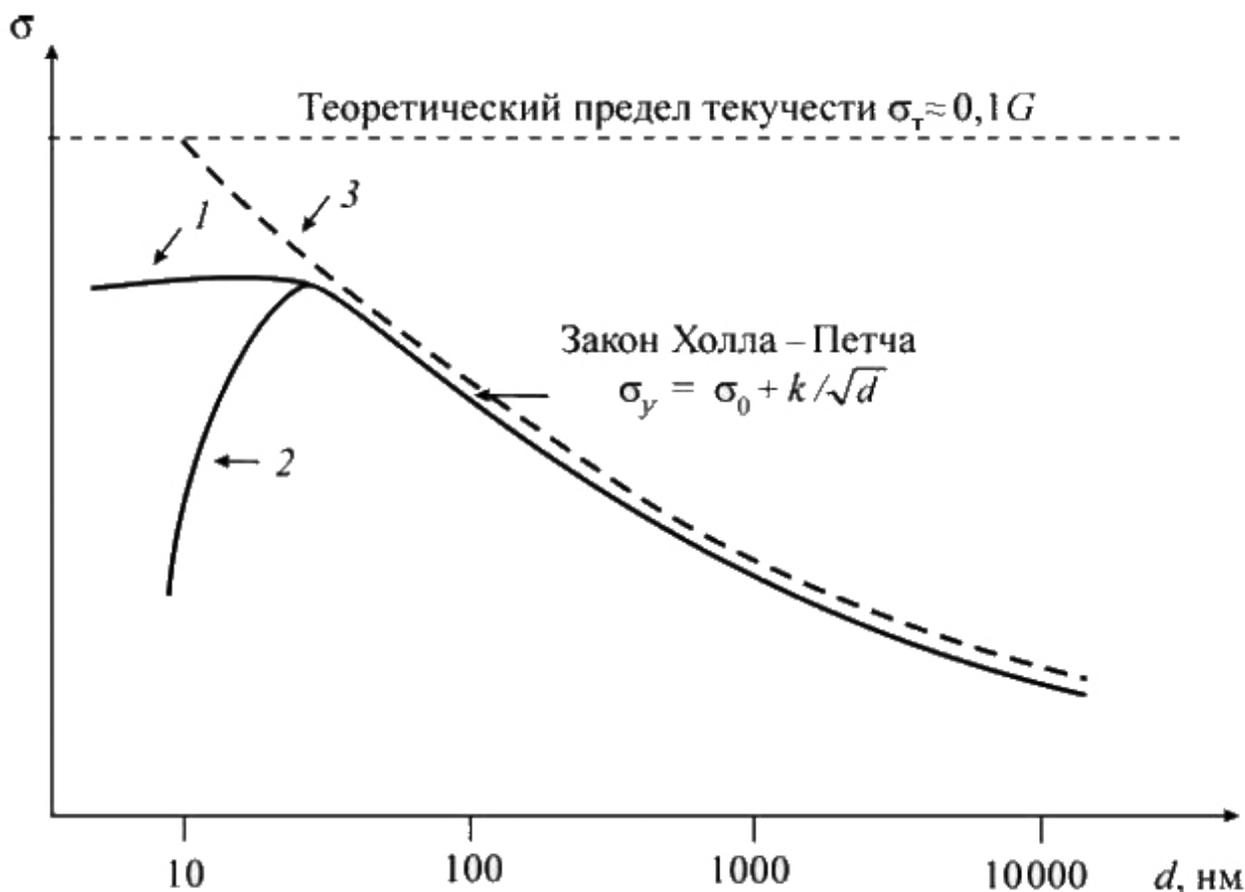


Рисунок 19 – Зависимость предела текучести (σ_y) от размера зерна (d) в материале: 1 и 2 – экспериментальные зависимости для различных материалов в области нарушения закона Холла-Петча, σ и k – константы материала [85].

Этот закон хорошо выполняется для различных материалов, но при уменьшении размера зерен более чем в 10 раз увеличивается пластичность материала [86]. Это обусловлено возрастающим влиянием границ и тройных стыков зерен, а также другими, не всегда понятными причинами [85].

Уменьшения зерна полимера, а соответственно, и упрочнения полимерных материалов можно добиться введением в структуру матрицы дисперсных частиц. Образование более совершенной структуры полимеров можно аргументировать тем, что высокодисперсные, нерастворимые в полимере вещества выступают в роли зародышеобразователей (структурообразующих центров). На поверхности твердых частиц зародышеобразователя в результате адсорбции возникают упорядоченные области полимера, играющие роль центров кристаллизации. При оптимальной концентрации добавок число таких центров возрастает, что приводит к уменьшению

размеров зерен полимера.

Существует ряд способов получения смесей полимера и наполнителя. К традиционному способу можно отнести прямое смешение компонентов в вязкотекучем состоянии (т. е. в растворе либо расплаве полимера) с использованием смесителей, фрикционных вальцов, экструдеров.

При отсутствии возможности перевода полимеров в вязкотекучее состояние, наполнитель вводят непосредственно в процессе синтеза полимера либо механическим путем, например прокаткой размягченного полимера с порошком модификатора.

1.6 Полимерные нанокомпозиты в технологии получения различных материалов с новыми свойствами

Нанотехнологии – это ключевой революционный скачок 21 века в технологии и материаловедении. Многофазные композиты полимеров с наноструктурами органических, неорганических и полимерных добавок сейчас привлекают пристальное внимание фундаментальных ученых и практиков, прежде всего, в связи с тем, что новые материалы по сравнению с обычными композитами полимеров обладают новыми улучшенными физико-механическими, термическими, барьерными, электрическими, оптическими и другими специальными свойствами, могут обладать повышенной химической стойкостью, что делает их новым коммерчески интересным классом инженерных пластмасс. В последнее десятилетие очень активно развивается именно прикладное направление технологии получения нанокомпозитов из, прежде всего, слоистых силикатов с размерами частиц 1-100 нм и различных полимеров.

Вообще, свойства композитов полимеров и органических/неорганических наночастиц определяются природой смешиваемых компонентов и структурой получаемых композитов. Выделяется три основных морфологических структуры

наноккомпозитов (Рисунок 20) и три способа/техники смешения полимеров с наночастицами:

- 1) отдельно фазы полимера и наночастиц;
- 2) с интеркаляцией – внедрением фазы полимеров в фазу наночастиц;
- 3) с расслоением фазы наночастиц фазой полимеров.

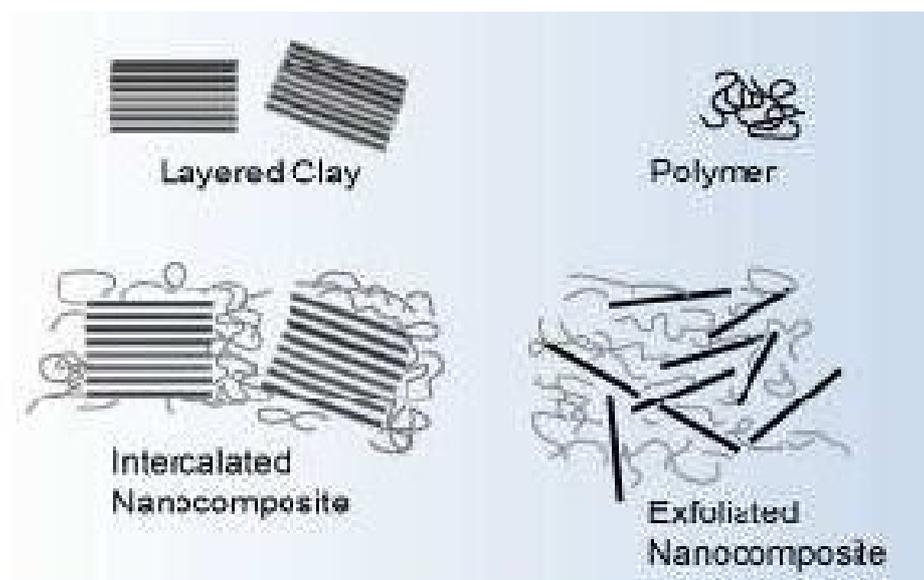


Рисунок 20 – Структуры наноккомпозитов

Эти типы смешения возможно достичь тремя способами, которые активно используются в полимерной промышленности в последнее десятилетие:

- 1) диспергированием в растворах;
- 2) совместной полимеризацией *in-situ*;
- 3) смешением в расплаве.

Полярные полимеры легко смешиваются с наночастицами всеми тремя способами, а для неполярных или слабополярных, таких как полиолефины, более предпочтителен второй способ, хотя есть успехи получения этих композитов и другими способами. Показано, что полимеры, которые хорошо смешиваются с наночастицами по первому способу – это поливиниловый спирт (ПВС), полиэтиленоксид (ПЭО), полиуретан, полиэтилен высокой плотности (HDPE).

Методом *in-situ* полимеризации получены нанокомпозиты полиамида-6 и нано-слоистых силикатов с улучшенными термическими и физико-механическими свойствами, а также полиэтилена и полистирола (ПС).

Третий способ смешения в расплаве – очень распространен из-за своей видимой простоты и легкости промышленного внедрения. Этот метод уже используется, например, для смешения ПЭО с нано- силикатами при 80°C в течение всего 6 часов, ПС, полипропилена, биоразлагаемых полилактидов (PLA), малеиновых ангидридов (МА), HDPE и сополимера этилена с винил-ацетатом (9% EVA) с нано-монтмориллонитом.

При этом степень внедрения или расслоения наночастиц в матрице полимера зависит от типа наночастиц, экструдера и конфигурации шнека. Наилучшие результаты получены при двухстадийном смешении двухшнековым экструдером с высокой скоростью с использованием поверхностно-активных добавок. Основная прикладная и теоретическая проблематика этого способа смешения заключается в том, что нет однозначного трактования того, как два основных параметра экструзионного процесса – время нахождения расплава полимера и нано добавки в экструдере, и напряжение сдвига расплава – должны сочетаться друг с другом для достижения наилучшего структурного смешения без деградации исходных компонентов смеси. А смешение гидрофобных матриц полимеров, таких как полиолефины, с гидрофильными наночастицами этим способом, с одной стороны, осложнено плохим диспергированием и адгезией гидрофильных наночастиц в гидрофобных матрицах полимера, а с другой – склонностью наночастиц с высокой поверхностной энергией к агломерации. Тем не менее, именно это направление сейчас активно развивается силами фундаментальных и прикладных ученых.

Так в лаборатории Пластиков и Эластомеров Тамперского технологического университета Финляндии, достигнуты положительные результаты получения композитов мастербатчей полипропилена с 3-9 масс. % наночастиц карбоната кальция и органических глин двухступенчатым экструдированием через двухшнековый экструдер Brabender путем модификации поверхности наночастиц

стеариновой кислотой и добавкой адгезионных промоторов на основе полипропилен модифицированного малеинового ангидрида. Финские ученые показали, что при двухступенчатом смешении в двухшнековом коротационном экструдере достигается большее воздействие сдвиговых сил и большее время взаимодействия, и, соответственно, лучшее качество смешения между наночастицами, адгезионными промоторами и полимерной матрицей. Российские ученые из Института нефтехимического синтеза также значительно продвинулись в вопросе получения композитов модифицированного поверхностно-активными веществами нано Na^+ -монтмориллонита и неполярных полиолефиновых полимеров методом смешения в расплаве. Эти данные дают надежду на быстрое практическое внедрение дешевых полиолефиновых нанокompозитов.

Наиболее распространенные и изученные нанодобавки к полимерам – это, прежде всего, природная керамика – монтмориллонит или вермикулит, которые встречаются, например, в глинистых минералах и слюдах, другие алюмосиликаты, оксиды алюминия, кремния, железа, цинка, магния, тальк, карбонат и поликарбонаты кальция, уголь, алюминий, серебро, а также нитриды, карбиды и сульфаты некоторых металлов. Слоистые силикаты – это недорогие, доступные, широко распространенные в природе глинистые минералы и слюды. Эти материалы сравнительно легко измельчаются до нано размеров. В итоге многие из них имеют сравнительно невысокую цену и после измельчения до наноразмеров стоят в среднем от 4 до 10 евро/кг, что, впрочем, все еще в десятки раз превосходит стоимость этих материалов с размером частиц 1-100 мкм. Обычно полимеры армируют наночастицами в количестве 2-6 масс. %, хотя разработаны нанокompозиты и с большим процентным содержанием наночастиц. Так, фирма «Formosa» предлагает промышленный продукт мастербатчей полиолефинов с содержанием наночастиц карбоната кальция, оксидов титана и кремния до 70 масс. %.

Свойства полученных двухфазных нанокompозитов определяются двумя основными факторами:

- 1) диспергированием и распределением наночастиц в матрице полимера;
- 2) взаимодействием между полимерными цепями и наночастицами.

Первое, например, является ключевым для обеспечения барьерных свойств упаковочным материалам, а второе – для увеличения физико-механических свойств упаковки. Именно особая структура, распределение наночастиц в матрице полимера и межфазные границы делают нанокompозиты отличными от обычных полимерных композитов, добавляя уникальные свойства даже при таком небольшом содержании наночастиц как 2-6 масс. % в композите. Однако до настоящего времени нанокompозиции с неполярными или слабополярными полимерами не обладают такими высокими эксплуатационными характеристиками, как материалы на основе полярных полимеров. Прежде всего, это обусловлено тем, что поверхность природных слоистых силикатов является гидрофильной, вследствие чего сложно обеспечить высокий уровень совмещения полимера и наполнителя. Способность полимеров интеркалироваться в глины, имеющие различную структуру слоев, изучена недостаточно [87]. Многочисленные способы получения нанокompозитов [88-98], предполагают использование одной или нескольких расслаивающих добавок, сложные способы введения неорганических частиц в расплав или раствор, обязательное получение предварительного композита «неорганическая нанодобавка/органический модификатор», сложные многокомпонентные составы, длительное время перемешивания – от 80 мин до 3-х часов. Поиск и исследование более эффективных методов получения композитов являются актуальной задачей. Способ введения механохимически активированных керамических порошков в сверхвысокомолекулярный полиэтилен с молекулярной массой до $8 \cdot 10^6$ был предложен в [99]. Было показано, что оптимальная концентрация наполнителя находится в пределах 5-10 масс. %, при этом стойкость к истиранию возрастает многократно (иногда в 1000 раз).

Способ получения полимерных композиций на основе микро- и нанодисперсных керамических порошков для модифицирования полимеров (полиолефинов и полиамидов), включающий обработку смеси полимера и

керамических частиц в планетарных или центробежных (виброцентробежных) активаторах предложен в [100]. Полученные высококонцентрированные композиции (до 70 масс. % неорганических добавок в полимере) можно применять в качестве мастербатчей для модифицирования полимеров, а композиции с низкими концентрациями неорганических добавок (до 10 масс. %) можно применять для непосредственного получения пленок и пластин. Изделия обладают улучшенными барьерными и физико-механическими свойствами и более низкой себестоимостью. Для пленок на основе полиэтилена LLDPE 6101 RQ, содержащих неорганические добавки оксида титана (II) (TiO_2), карбоната кальция (CaCO_3), диоксида кремния (SiO_2) или натрий-монтмориллонита/бентонита от 0,01 до 5 масс. %, газопроницаемость снижается до 30-56%; модуль упругости увеличивается до 24-60%; прочностные характеристики улучшаются до 15%. Для пленок на основе полиамида MXD6/Nylon, содержащих неорганические добавки оксида титана (II) в количестве 0,1-1 масс. %, газопроницаемость снижается в несколько десятков раз по сравнению с исходным не модифицированным полиамидом.

1.7 Способы получения ультрадисперсных частиц

Высокая поверхностная энергия наноразмерных частиц обеспечивает качественно и количественно иной уровень взаимодействия между элементами структуры материала (ориентационные эффекты, плотность упаковки и т.п.), а также их высокую реакционную способность. Это соответствует современным представлениям о возможностях значительного изменения свойств материалов, когда размеры элементов его структуры становятся соизмеримыми с характерным корреляционным масштабом того или иного физического явления, отражающего свойства. В этой связи необходимо получить частицы различной контролируемой дисперсности, природы и активности. В данном исследовании частицы с

размерами 10-100 нм могут быть получены плазмохимическими или механохимическими методами.

Технологии синтеза порошков в плазме низкого вакуума открывает принципиально новые возможности управления структурой получаемых материалов путем выбора оптимальной энергии конденсирующихся заряженных частиц [101-105]. При этом выбор рабочих веществ для получения плазмы практически неограничен – это могут быть любые газы, металлы, твердые и жидкие диэлектрики.

Для процессов получения ультрадисперсных порошков (УДП) с помощью плазменных ускорителей и источников ионов может быть выбран оптимальный режим формирования материала (которому соответствуют оптимальные значения плотности потока частиц и их энергии), обеспечивающий решение конкретных задач.

Принципиальное значение в процессах формирования УДП конденсацией из плазменной фазы имеет энергия и степень ионизации конденсирующихся частиц, которые определяют структуру конденсатов. Изменение энергии частиц в процессе конденсации позволяет получать различные типы структуры конкретного материала – от аморфной до кристаллической; причем размеры, форма кристаллов меняются в зависимости от энергии.

Альтернативным способом получения ультрадисперсных частиц является метод *механохимического синтеза*. Основой его является механохимическая обработка твердых смесей, в результате которой происходят измельчение и пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос и осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне, активируется химическое взаимодействие твердых реагентов [106, 107]. По мере увеличения мощности механического импульса и времени воздействия происходит постепенный переход от релаксации путем выделения тепла к релаксации, связанной с разрушением, диспергированием и пластической деформацией материала и появлением аморфных структур различной природы.

Механическое воздействие (МВ) при измельчении материалов является

импульсным, поэтому возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходят не в течение всего времени пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения частиц и короткое время после него [108]. По этой причине при механохимическом синтезе нужно учитывать характер формирования поля напряжений во времени и кинетику последующих релаксационных процессов.

Механическое воздействие является в то же время и локальным, так как происходит не во всей массе твердого вещества, а лишь там, где возникает, а затем релаксирует поле напряжений. Механическое истирание является наиболее производительным способом получения больших количеств нанокристаллических порошков различных материалов. При достижении определенного уровня напряжений дислокации аннигилируют и рекомбинируют с малоугловыми границами, разделяющими отдельные зерна; на этом этапе истирания образуются зерна диаметром 20-30 нм.

Поверхностная активность частиц может задаваться напряжениями в приповерхностных слоях. Наиболее просто это можно реализовать механохимической активацией ультрадисперсных частиц. Однако в большинстве известных исследований вводимая шарами мощность используемых в этих технологиях мельниц не превышает 10 Вт/г (ускорение шаров не превышает 12 g), что приводит к ограничению возможностей получения высокоактивных частиц. Использование механохимических реакторов, разработанных в Институте химии твердого тела и механохимии Российской академии наук Сибирского отделения (ИХТТМ СО РАН), позволяет достигать ускорений шаров до 100 g, что позволяет вводить шарами энергию с мощностью до 100 Вт/г. Поэтому использование этих аппаратов позволяет создать химически активные нанодисперсные порошки.

В работах сотрудников ИХТТМ СО РАН Полубоярова В. А., Карагедова Г. Р. и Ляхова Н. З. [109-111], опубликованных в 1990-2000-х годах показано, что применение специальных методик помола с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) приводит к возможности получения керамических нанопорошков со средним размером частиц порядка 20 нм с выходом порядка

100%. Химическим принципом, заложенным в этих методиках является предотвращение ПАВами агрегации наночастиц.

Таким образом, одним из методов как *создания*, так и *активации* УДП является метод механохимической обработки (МО). С помощью механохимической обработки в высокоэнергонапряженных мельницах, разработанных в ИХТТМ СО РАН, можно получать ультрадисперсные порошки тугоплавких керамических материалов с размером меньше 0,1 мкм и химически активной поверхностью [112-118].

Механическая обработка керамических порошков, кроме ультрадисперсности и изменения механических свойств материалов частиц, дает возможность покрывать мелкие частицы веществами-протекторами, не подвергая УДП дополнительному спеканию [119, 120].

Анализ литературных данных и результатов собственных исследований свидетельствует о том, что метод обработки, основанный на использовании новых механохимических реакторов, является перспективным для реализации высокоэффективных и экологически чистых технологий создания модификаторов для различных материалов. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), особенно комбинированный с методом МО, также перспективен для получения нанодисперсных частиц и модификаторов на их основе [121].

1.8 Способ анализа кремнеземного наполнителя для резин

В последние годы наблюдается тенденция замены углеродных наполнителей на, так называемую, белую сажу (кремнеземный наполнитель или ультрадисперсный диоксид кремния). Отечественными и иностранными заводами выпускаются различные марки кремнеземных наполнителей: «БС-120», «Росил-175» (Россия), «Zeosyl» (Франция), «Percasyl», и другие. Но, несмотря на полное

соответствие всех показателей стандартам, резины, полученные с применением этих наполнителей, отличаются по своим свойствам. Для того, чтобы сделать заключение о пригодности того или другого кремнеземного наполнителя для резин, их анализируют на массовую долю диоксида кремния, на влагу, железо, щелочность, водорастворимые соли, потери при прокаливании, удельную поверхность, насыпную плотность (ISO 3262-17, ГОСТ 18307, ISO 787/9, ISO 787/8, ISO 5794-1). На практике же этого оказывается недостаточно. Несмотря на полное соответствие кремнеземных наполнителей стандартам, качество резин с разными партиями наполнителей даже одного производителя может сильно отличаться. Прежде чем сделать окончательное заключение о пригодности той или иной партии кремнеземного наполнителя, его закатывают в резину и определяют разные показатели резин, такие как вязкость по Муни при 100°C, условное напряжение при удлинении, условную прочность при растяжении, относительное удлинение, сопротивление раздиру (ISO 5794/2), вулканизационные характеристики. Эти анализы требуют большого количества расходных материалов и очень трудоемки – весь процесс может занимать несколько недель. Кроме того, в последнее время в целях безопасности труда требуются непылящие формы кремнеземных наполнителей, поэтому их предварительно гранулируют, что требует дополнительных затрат, а партия кремнеземного наполнителя в результате, например, забраковывается.

В работе [120] была решена задача нового быстрого и дешевого способа предварительной оценки качества кремнеземного наполнителя, предназначенного для модифицирования резин без закатывания его в резину.

Явление рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами характерно для таких материалов, как аморфные и кристаллические полимеры, золи, гели, керамики, угли, сажи и т. д. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) позволяет определять характеристики дисперсно-кристаллитной (пористой) структуры: средний размер частиц (пор) или распределение частиц (пор) по размерам [121].

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния определяют распределение по размерам частиц исследуемого кремнеземного наполнителя в области 0-200 Å, вычисляют отношение интенсивностей рассеяния излучения от больших частиц ($I_б$) к интенсивности рассеяния излучения от малых частиц ($I_м$) и выбирают кремнеземные наполнители, в которых это отношение равно $n=I_б / I_м = 0,025-0,035$.

Метод не требует какой-либо предварительной подготовки образцов. Записывают малоугловую рентгенограмму данных образцов и проводят ее математическую обработку.

При анализе было установлено, что все исследуемые образцы кремнеземных наполнителей для резин имеют бимодальное распределение первичных частиц по размерам (Рисунок 21).

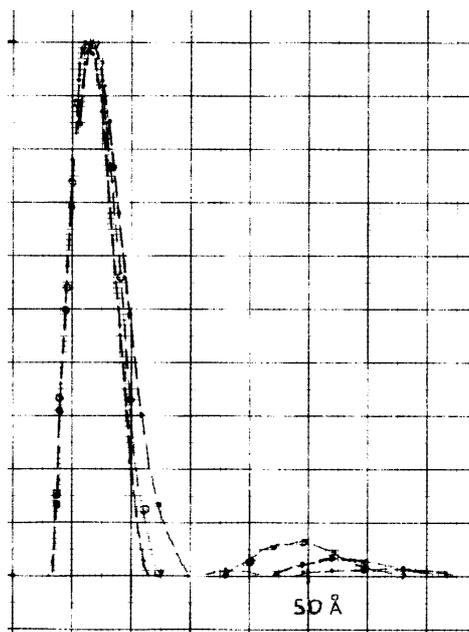


Рисунок 21 – Распределение первичных частиц кремнеземных наполнителей по размерам (по данным МУРР)

Наибольшее число первичных частиц имеют размер 10-20 Å. Число частиц размером 30-70 Å примерно в 30 раз меньше. Но так как объем больших частиц примерно в 100 раз больше, чем мелких, то массовая доля больших частиц в три раза превышает массовую долю мелких частиц.

Выявленное соотношение интенсивностей $n = 0,025-0,035$ характерно для широко применяемых в шинной промышленности кремнеземных наполнителей, таких как «Перкасил», «Зеосил».

Таким образом, способ позволяет быстро и эффективно провести предварительное определение качества кремнеземных наполнителей для резин без закатывания их в резину, что позволяет сократить время и затраты на проведение сложных экспериментов с заведомо непригодными образцами. Этот экспресс-метод определения качества кремнеземных наполнителей успешно применяется на ОАО «Сода», г. Стерлитамак.

1.9 Выбор направлений исследования. Постановка задач исследования

Анализ состояния проблемы модифицирования высокомолекулярных веществ показал, что эффективным способом направленного изменения физико-механических характеристик полимеров с целью получения материалов с необходимыми эксплуатационными и технологическими свойствами является наполнение полимеров неорганическими добавками в количестве до 40-50% или модифицирование небольшими количествами добавок.

Опубликовано достаточное количество экспериментальных исследований, показывающих влияния ультрадисперсных керамических модификаторов на морфологию, структуру и эксплуатационные свойства металлов и полимеров. Однако в литературных источниках практически не рассматриваются вопросы улучшения физико-механических свойств материалов на основе полиуретанов и бутадиен-стирольного каучука, имеющих огромное промышленное значение.

В связи с этим поиск новых методик введения наночастиц в полимеры, неподдающиеся плавлению и растворению, а именно в полиуретаны и бутадиен-стирольные каучуки, и изучение механизма влияния модификаторов на их свойства и структуру, является актуальной задачей.

Выбор направлений исследования:

- получение и исследование ультрадисперсных порошков корунда, карбида кремния и диоксида кремния;
- разработка методики введения керамических модификаторов (корунда и карбида кремния) в структуру полиуретановой матрицы;
- установление закономерностей изменения физико-механических свойств полимерных композитов на основе полиуретанов и бутадиен-стирольного каучука от дисперсности и концентрации керамических частиц;
- исследование изменения зернистой структуры полиуретанов при их модифицировании керамическими частицами;
- предложение модели изменения структуры бутадиен-стирольного каучука при его модифицировании диоксидом кремния различной дисперсности и одной и той же концентрации.

Глава 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, РЕАКТИВЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

2.1 Объекты исследования, реактивы и оборудование

2.1.1 Объекты исследования

Объектами исследования являются:

1) каучукоподобные полимеры (литьевой полиуретан (ЛПУ) на основе СКУ ПФЛ-74, пенополиуретан (ППУ) на основе 4,4' – дифенилметандиизоцианата, бутадиен-стирольный каучук СКС-30 АРК) исходные и модифицированные нанодисперсными керамическими частицами;

2) керамические частицы: корунд, карбид кремния и диоксид кремния различной дисперсности.

Методы получения дисперсных порошков:

- корунда и карбида кремния – обработка в высокоэнергетических механохимических активаторах;

- кремнеземного наполнителя (диоксида кремния) – распылительная сушка водного раствора кремниевой кислоты.

2.1.2 Реактивы

В работе использовали следующие реактивы:

1) азот, жидкий повышенной чистоты, 1 сорт, ГОСТ 9293-74 [124];

2) аргон, ГОСТ 10157-79 [125], баллон;

- 3) вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72 [126];
- 4) гелий, газообразный, сжатый, марка А, ТУ 0271-135-31323949-2005 [127], баллон;
- 5) изоцианат, 4,4'-дифенилметандиизоцианат, марка Voralast GT 999;
- 6) карбид кремния, SiC, зеленый 63С, ГОСТ 3647-80 [128];
- 7) каучук синтетический батадиен-стирольный СКС-30 АРК, ГОСТ 15627-79 [129];
- 8) корунд, α -оксид алюминия, α -Al₂O₃, электрокорунд белый 25, ТУ 3988-003-49082222-98 [130];
- 9) наполнитель кремнеземный «Зеосил-1165 МР»;
- 10) наполнитель кремнеземный «Перкасил KS-408»;
- 11) наполнитель кремнеземный Росил-175 для производства шин ТУ 2168-038-00204872-2001, (ОАО «Сода», Башкортостан, г. Стерлитамак) [131];
- 12) отвердитель уретановый «Куамин», 4,4'-метилена-бис-(о-хлоранилин), CAS № 101-14-4;
- 13) полиол, марка Voralast GF 422;
- 14) преполимер СКУ ПФЛ – 74, ТУ 2294-005-46898377-2001 [132];
- 15) сшиватель, марка VORALASTGB 258.

2.1.3 Оборудование

В работе использовали следующее оборудование:

- 1) автоматический дифрактометр малоуглового рассеяния «АМУР» (Черноголовский завод научного приборостроения РАН, Россия) для определения распределения частиц по размерам методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) [123];

2) АГО-2 – активатор планетарно-центробежного типа, 2 барабана объемом по 150 см³. Мелющие тела – стальные шары диаметром 6 мм, количество шаров – 200 г. Загрузка: до 10 г. Время помола до 10 минут при 60 г [133, 134];

3) анализаторы размеров частиц LS13320 (Beckman Coulter) и «PRO-7000». (He-Ne-лазер, 632,8 нм);

4) аналитические весы Vibra серии НТ (класс точности – специальный (I)) [61] с приспособлением для гидростатического взвешивания;

5) закрытые и открытые формы различного диаметра;

6) машина для испытаний материалов РТ-250М-2 [135] для определения упруго-прочностных свойств композиционных материалов;

7) машина для испытания материалов на истираемость [136];

8) оптический микроскоп ZM50, Польша;

9) прибор переносной для измерения твердости резины по Шору А 2033 ТИР [137];

10) сита и оборудование для отделения мелющих тел от порошка и разделения порошков на фракции;

11) смеситель (лопастная мешалка) для однородного перемешивания всех компонентов;

12) спектрометр BRUKER RFS 100/S (Германия) для записи спектров КРС. Мощность накачки лазера 300 мВт, длина волны 1064 нм [138];

13) сушильные шкафы разных марок, $t = 50-350$ °С;

14) установка ИК-73 для определения удельной поверхности порошков [139];

15) химическая посуда;

16) электронный микроскоп ТМ 1000 (Hitachi), Япония.

2.2 Методы исследования

В работе применяли следующие методы исследования:

1) определение удельной поверхности (ВЕТ) по десорбции аргона;

- 2) микроструктурные исследования с применением оптической и сканирующей электронной микроскопии (SEM);
- 3) определение плотности методом гидростатического взвешивания;
- 4) определение твердости по Шор А;
- 5) определение относительного удлинения;
- 6) определение предела прочности на растяжение;
- 7) определение предела текучести;
- 8) определение прочности на сжатие;
- 9) определение истираемости;
- 10) определение распределения частиц по размерам методами лазерного светорассеяния и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР);
- 11) определение структуры полимеров с использованием спектроскопии КРС.

2.2.1 Методы контроля качества порошков

Аттестация полученных порошков включала следующие виды физико-химического анализа.

2.2.1.1 Определение удельной поверхности и среднего размера частиц наполнителей

Удельную поверхность керамических наполнителей определяли методом БЭТ по тепловой десорбции аргона с внутренним эталоном и рассчитывали по формуле [140]:

$$S_{уд} = \frac{k \cdot \int_o}{\int_{СТ} m_o}, \quad (7)$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/г;

\int_o – площадь пика десорбции исследуемого образца;

m_o – масса исследуемого образца, г;

$\int_{СТ}$ – площадь пика десорбции стандартного образца;

k – коэффициент, включающий значение удельной поверхности стандартного образца и его массу.

Приблизительную оценку среднего размера частиц на основании данных по удельной поверхности рассчитывали из формулы (8):

$$d = \frac{2 \cdot 3}{S_{уд} \cdot \rho} \cdot 10^3, \quad (8)$$

где d – средний размер частиц, нм;

ρ – плотность наполнителей, г/см³;

10^3 – переводной коэффициент.

При расчете среднего размера использовали допущение о сферичности частиц.

2.2.1.2 Определение распределения частиц по размерам

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния определяли распределение по размерам частиц исследуемых наполнителей в области 0-20 нм [123].

Гранулометрический анализ порошков проводили методом лазерной дифракции на анализаторах размеров частиц LS13320 (Beckman Coulter) и «PRO-7000» по методу измерения светорассеяния гексановой суспензии в

динамическом режиме (постоянное перемешивание, циркуляция по замкнутому циклу). Для дезагрегирования порошков применяли обработку ультразвуком в течение трех минут. Анализатор позволяет определить размер частиц в интервале от 0,03 до 192 мкм. В предположении, что все частицы имеют сферическую форму, автоматически подсчитывалась внешняя поверхность материала.

2.2.2 Методы исследования полимеров и композиционных материалов

2.2.2.1 Определение плотности

Плотность композитов на основе ППУ определяли по отношению массы образца к занимаемому объему по следующей формуле [141]:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (9)$$

где ρ – плотность исследуемого материала, г/см³;

m – масса материала, г;

V – объем материала, см³.

Плотность композиционных материалов (КМ) на основе ЛПУ и синтетического бутадиен-стирольного каучука определяли методом гидростатического взвешивания [141]. Испытуемый образец взвешивали сначала в воздухе, а затем в жидкости, плотность (ρ) рассчитывали по формуле (10):

$$\rho = \frac{m_1 \cdot \rho_{ж}}{m_1 - m_2}, \quad (10)$$

где $\rho_{ж}$ – плотность жидкости, применяемой для гидростатического взвешивания, при температуре испытания, г/см³;

m_1 – масса испытуемого образца при взвешивании в воздухе, г;

m_2 – масса образца при взвешивании в жидкости, г.

2.2.2.2 Определение твердости

Определение твердости по Шору А литьевых и пенополиуретановых композитов проводили по ГОСТ 263 [141, 143].

Сущность метода заключается в измерении сопротивления полимера погружению в него индентора.

2.2.2.3 Определение упруго-прочностных свойств

Для определения предела прочности на растяжение [144] композиционных материалов (КМ) на основе ЛПУ и ППУ отбор образцов проводили по ГОСТ 269 [142]. Изготавливали не менее 10 образцов КМ в виде лопаток (Рисунок 22) с шириной и длиной рабочего участка 1 и 5 см, соответственно.

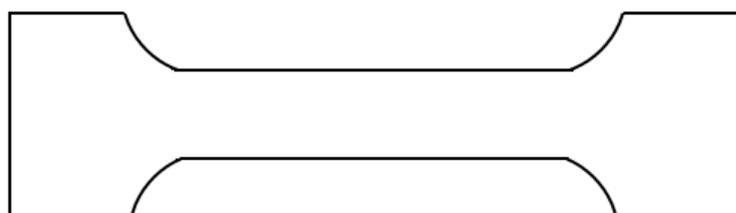


Рисунок 22 – Эскиз образца для разрывных испытаний

Сущность метода заключается в том, что измеряются нагрузка, действующая на образец с постоянной скоростью, и удлинение рабочего участка образца по линейке прибора.

Предел прочности на растяжение (разрывное напряжение) КМ рассчитывали по формуле [145]:

$$\sigma = \frac{P}{S}, \quad (11)$$

где σ – предел прочности на растяжение, МПа;

P – сила действующая на образец, Н;

S – площадь поперечного сечения, мм².

Относительное удлинение в момент разрыва образца КМ рассчитывали по формуле [145]:

$$\varepsilon = \frac{l_{\text{кон}} - l_{\text{нач}}}{l_{\text{нач}}} \cdot 100\% \quad (12)$$

где ε – относительное удлинение на растяжение, %;

$l_{\text{кон}}$ – длина рабочего участка в момент разрыва, см;

$l_{\text{нач}}$ – длина рабочего участка до проведения испытаний, см.

Определение остаточной деформации при удлинении проводили на аналогичных образцах, что и определение предела прочности на растяжение. Сущность метода заключается в растяжении образцов при определенной нагрузке (10 МПа) и выдерживании под нагрузкой в течение стандартного времени (10 мин). Расчет значений остаточной деформации материалов при удлинении проводили по формуле (12).

2.2.2.4 Определение истираемости (износостойкости)

Для испытания вырезали 10 образцов КМ диаметром 4,5 см и высотой 4-5 мм [146].

Истираемость образцов КМ рассчитывали по формуле:

$$Vi = \frac{m_{нач} - m_{кон}}{\rho \cdot L} \cdot 10^3, \quad (13)$$

где Vi – показатель истирания, мм³/м;

$m_{нач}$ – масса испытуемого образца до истирания, г;

$m_{кон}$ – масса испытуемого образца после истирания, г;

ρ – плотность образца, г/см³;

L – длина пути истирания, м.

Длину пройденного пути вычисляли по формуле (14):

$$L = l \cdot n = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot 3000, \quad (14)$$

где l – длина пути истирания за один оборот, м;

n – число оборотов ($n = 3000$), ед.;

r – радиус истираемой поверхности, м;

π – число «пи».

2.2.2.5 Исследование структуры методом комбинационного рассеяния света

В спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) образец облучается монохроматическим светом, которым обычно является лазер. Большая часть рассеянного образцом излучения будет иметь ту же частоту, что и падающая – процесс известен как Рэлеевское рассеяние. Тем не менее, некоторое количество излучения, рассеянного образцом, примерно один фотон из десяти миллионов (0,000001%) – будет иметь частоту, смещенную по отношению к частоте исходного излучения лазера. Излучение, имеющее более высокую длину волны называется стоксовой компонентой рассеяния и имеет более низкую энергию, чем излучение лазера. Колебательные состояния, исследуемые в спектроскопии КР, являются такими же, что и в ИК спектроскопии. КР и ИК спектроскопии являются по сути комплементарными, взаимно дополняющими методами. Колебания, которые сильно проявляются в ИК спектре (сильные диполи) обычно слабо проявляются в спектре КР. В тоже время, неполярные функциональные группы, дающие очень интенсивные полосы КР, как правило, дают слабые ИК сигналы.

Основой аналитических применений комбинационного рассеяния света является то, что каждое химическое соединение имеет свой специфический спектр КРС. Поэтому эти спектры могут служить для идентификации данного соединения и обнаружения его в смесях. Параметры некоторых линий в спектрах КРС сохраняются при переходе от одного соединения к другому, содержащему тот же структурный элемент, например, связи С-Н, С=C, N-H и др. Такая характеристичность параметров линий КРС лежит в основе структурного анализа молекул с неизвестным строением [138]. Ряд заключений о строении молекулы можно сделать, сопоставляя её спектр КРС и ИК спектр. Такое сопоставление позволяет судить о симметрии нормальных колебаний и, следовательно, о симметрии молекулы. Применение указанных методов особенно успешно при их сочетании с расчётом частот нормальных колебаний молекул [147].

Так же метод КРС стал основным при изучении динамики кристаллической решётки [148], изучении различных квазичастиц (фононов, поляритонов, магнонов и др.) и исследовании мягкой моды. Вместе с тем разработаны эффективные методы анализа по спектрам КРС кристаллов микроскопических размеров и кристаллических порошков [138, 149].

Теоритические основы метода КРС изложены в приложении А.

Полосы поглощения в ИК спектрах полиуретанов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Полосы поглощения в ИК спектрах полиуретанов [150]

Область ИК-спектра, см ⁻¹	
3500-2200	3470-3049 – валентные колебания N–H, 3279-2703 – валентные колебания C–H, 3000-2500 – валентные колебания O–H, 2275-2260 – валентные асимметричные колебания связи N=C=O.
1650-1500	1640-1560 – деформационные колебания N–H (амины, амиды – полоса амид II) 1600 – валентные колебания групп C=C в ароматических соединениях с полярными заместителями и групп C=O в хинонах с водородными мостиками
1400-600	1390-1360 – валентные симметричные колебания связи N=C=O, 1350-1250 – деформационные колебания связи O–H, 1345 – валентные колебания связи C-N (полоса амид III), 1200-1045 – деформационные, а также валентные колебания связи C–O, 1230-1030 – валентные колебания C–N (амины), 900-650 – деформационные колебания N–H (амины, амиды – полоса амид II).

Спектры комбинационного рассеяния снимали на спектрометре *BRUKERRFS 100/S* (Германия).

Глава 3 Экспериментальные исследования. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ КАУЧУКОПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ НАНОДИСПЕРСНЫМИ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫМИ КЕРАМИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ

3.1 Получение ультрадисперсных порошков

3.1.1 Получение ультрадисперсных порошков корунда и карбида кремния

Композиционные материалы обладают уникальной структурой, морфологией и механическими свойствами в большинстве случаев только тогда, когда в их структуре содержится одна из фаз, так называемые «наноуполнители», со средним размером частиц менее 100 нм [151, 152]. Так как большинство имеющихся в-продаже порошков имеют размер частиц более 100 нм, то возникает необходимость их измельчения.

Ультрадисперсные частицы корунда и карбида кремния получали механохимической обработкой (МО) исходных порошков [128, 130, 131] с использованием центробежно-планетарной мельницы АГО-2 [133, 134]. Время МО варьировали от 1 до 10 мин. Механохимическую обработку исходных порошков проводили как в сухом виде, так и с добавлением воды в количестве 1,5 масс. %.

На рисунке 23 представлено изменение среднего размера частиц корунда и карбида кремния от времени механохимической обработки.

При механохимической обработке порошков происходят два процесса: измельчение частиц и их агрегация [153]. При МО корунда без поверхностно-активных веществ (ПАВ) процесс измельчения преобладает над процессом их

агрегации в течение первых трех минут МО (Рисунок 23, кривая 1). Средний размер частиц при этом равен ~ 400 нм. Затем равновесие смещается в сторону агрегации и при четырех минутах МО средний размер частиц составил порядка ~ 600 нм. Агрегация продолжается до шести минут МО, затем опять наблюдается уменьшение среднего размера частиц.

Добавление воды способствует изолированию частиц друг от друга и смещению равновесия диспергация-агрегация в сторону диспергирования в процессе механохимической обработки. При том же времени МО происходит более тонкое измельчение частиц порошка (Рисунок 23, кривая 2).

Для карбида кремния время МО, соответствующее минимальному размеру частиц ($d_{cp} \sim 220$ нм), составило 5 мин (Рисунок 23, кривая 3).

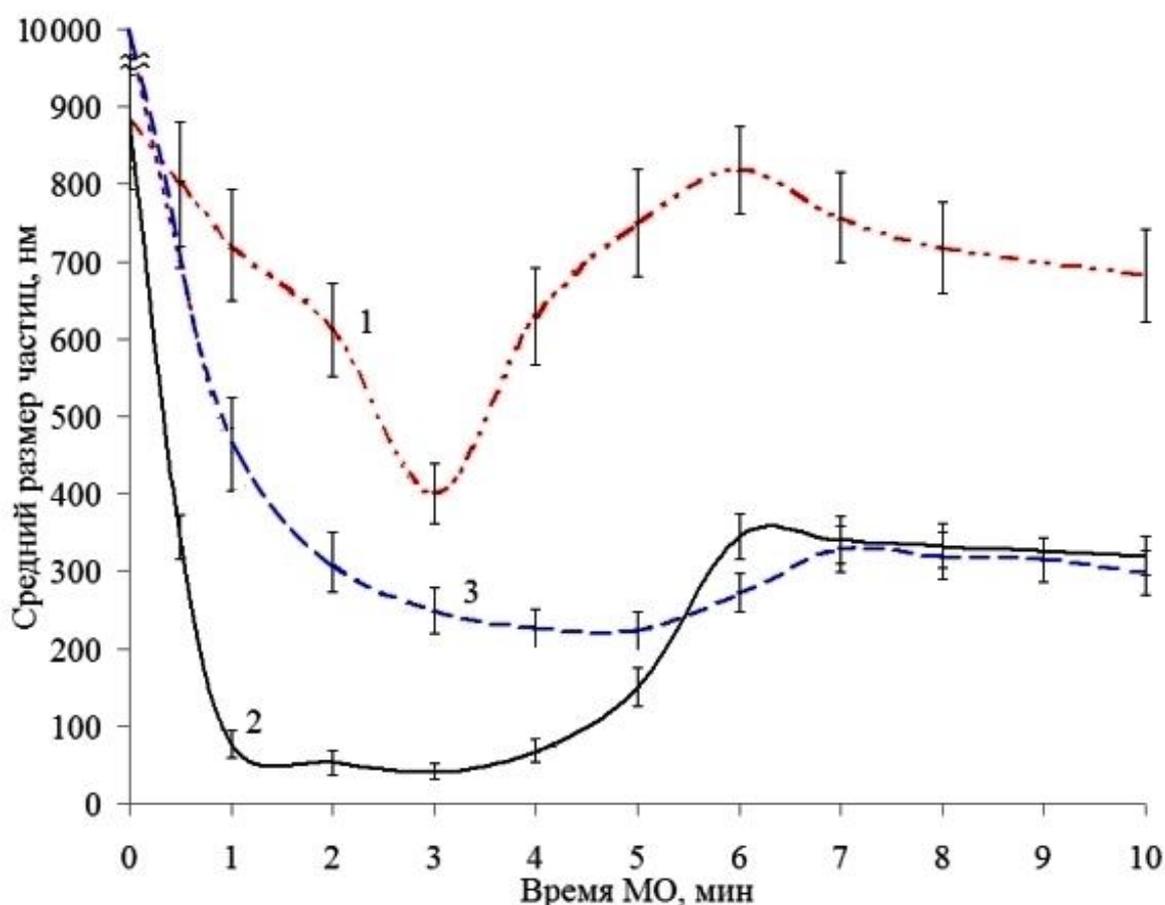


Рисунок 23 – Зависимость среднего размера керамических частиц от времени МО:

1 – корунд; 2 – корунд + 1,5% H₂O; 3 – карбид кремния

Морфология порошков корунда представлена на рисунке 24. Средний размер частиц исходного корунда составляет ~ 880 нм, после МО в течение 3 мин ~ 400 нм; после МО в течение 3 мин с добавлением воды ~ 40 нм.

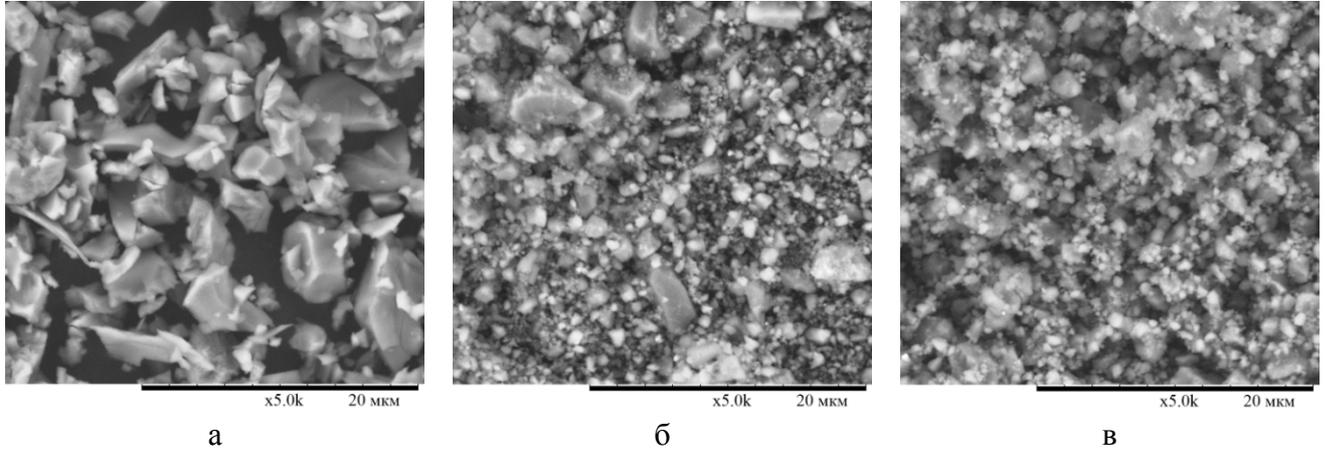


Рисунок 24 – Микрофотографии корунда: а – до МО ($d_{cp} \sim 880$ нм); б – после МО в течение 3 мин ($d_{cp} \sim 400$ нм); в – после МО в течение 3 мин с добавлением воды ($d_{cp} \sim 40$ нм)

Распределение частиц корунда по размерам, полученное методом лазерного светорассеяния представлено на рисунке 25. МО порошка корунда в течение 3 мин приводит к измельчению частиц до размера менее 1 мкм (Рисунок 25, б), а в присутствии воды в процессе МО происходит увеличение доли частиц со средним размером 100 нм и менее (Рисунок 25, в) (распределение частиц по размерам исходного порошка корунда дано на рисунке 25, а).

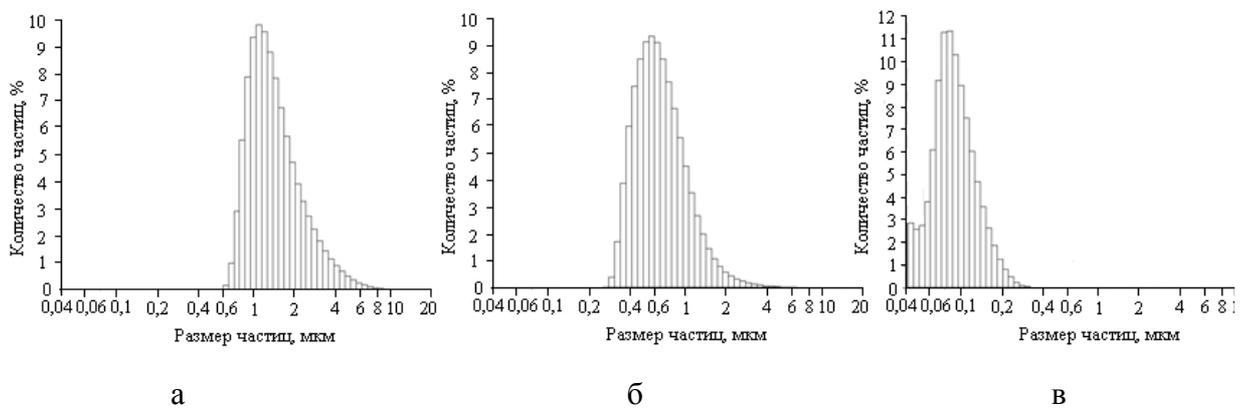


Рисунок 25 – Распределение по размерам частиц корунда: а – до МО; б – после МО в течение 3 мин; в – после МО в течение 3 мин с добавлением воды

Распределение по размерам первичных частиц карбида кремния после пяти минут МО представлено на рисунке 26.

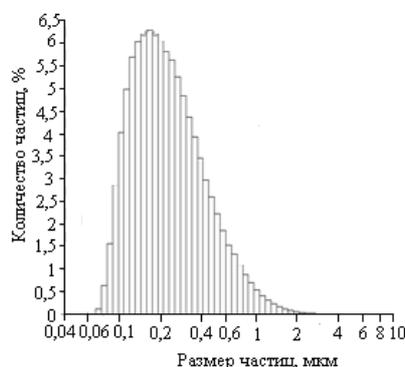


Рисунок 26 – Распределение частиц карбида кремния по размерам после МО в течение 5 минут

Модификаторы корунд и карбид кремния со средним размером частиц 100 нм и менее получали методом отмучивания из порошков, прошедших МО.

Отмучивание проводили в дистиллированной воде при комнатной температуре.

Если частицы в суспензиях очень малы и их размер ($d_{cp} < 0,1$ мкм) приближается к размерам зелей, то седиментация под действием гравитационных сил протекает очень медленно (таблица 2) [154].

По формуле (15) был проведен расчет скорости седиментации частиц корунда и карбида кремния в воде (таблицы 3 и 4, соответственно):

$$u = \frac{2 \cdot g \cdot (\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9 \cdot \eta}, \quad (15)$$

где u – скорость седиментации, м/с;

g – ускорение свободного падения, м/с²;

ρ – плотность частицы, кг/м³;

ρ_0 – плотность дисперсионной среды, кг/м³;

r – радиус частицы, м;

η – вязкость дисперсионной среды, Па·с.

Таблица 2 – Скорость седиментации сферических частиц оксида кремния в воде [154]

Радиус частиц, мкм	Скорость седиментации, см/с	Время оседания частицы на 1 см
10	$3,6 \cdot 10^{-2}$	28 с
1	$3,6 \cdot 10^{-4}$	46,5 мин
0,1	$3,6 \cdot 10^{-6}$	77,5 ч
0,01	$3,6 \cdot 10^{-8}$	323 дня
0,001	$3,6 \cdot 10^{-10}$	89 лет

Таблица 3 – Скорость седиментации сферических частиц корунда в воде

Радиус частиц, мкм	Скорость седиментации, см/с	Время оседания частицы на 1 см
10	$6,4 \cdot 10^{-2}$	15 с
1	$6,4 \cdot 10^{-4}$	25,9 мин
0,1	$6,4 \cdot 10^{-6}$	43,2 ч
0,01	$6,4 \cdot 10^{-8}$	179 дней
0,001	$6,4 \cdot 10^{-10}$	43 года

Таблица 4 – Скорость седиментации сферических частиц карбида кремния в воде

Радиус частиц, мкм	Скорость седиментации, см/с	Время оседания частицы на 1 см
10	$4,8 \cdot 10^{-2}$	20,8 с
1	$4,8 \cdot 10^{-4}$	34,7 мин
0,1	$4,8 \cdot 10^{-6}$	57,9 ч
0,01	$4,8 \cdot 10^{-8}$	241 дней
0,001	$4,8 \cdot 10^{-10}$	66 лет

На основании табличных данных было определено время отмучивания порошков, необходимое для полной седиментации крупных частиц (1 мкм и более) и получения фракции со средним размером частиц 100 нм и менее. У полученных порошков далее исследовали распределение частиц по размерам и определяли удельную поверхность.

Полученные данные представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Свойства седиментированных в воде керамических порошков

Образец модификатора (наполнителя)	Время МО, мин	Неотмученные		Отмученные	
		$S_{уд}$, м ² /г	$d_{ср}$, нм	$S_{уд}$, м ² /г	$d_{ср}$, нм
корунд+1,5% Н ₂ О	1	19,8±2,0	75±8	24,5±2,5	60±6
корунд+1,5% Н ₂ О	3	36,8±3,7	40±4	39,2±3,9	40±4
карбид кремния	3	7,5±0,8	250±25	10,7±1,1	175±17
карбид кремния	5	8,4±0,8	220±22	30,8±3,1	60±6

Вывод: достижение максимальной дисперсности керамических порошков корунда и карбида кремния происходит при добавлении 1,5% воды в процессе МО. Методом седиментации в воде были получены порошки подобной фракции.

В работе для получения композиционных материалов использовали керамические частицы со следующим средним размером: корунд ~ 880, 75 и 40 нм; карбид кремния ~ 10 мкм, 250, 220 и 60 нм.

3.1.2 Получение диоксида кремния (Росил-175) различного гранулометрического состава

В шинной промышленности в качестве модификаторов каучуков широко применяют кремнеземные наполнители (белые сажи), такие как «Зеосил-1165 МР» и «Перкасил KS-408». Оба этих наполнителя производятся за рубежом, что существенно увеличивает себестоимость изделий из каучуков, поэтому было предложено заменить выше упомянутые наполнители на российский аналог («Росил-175») [122].

Кремнеземный наполнитель «Росил-175» (модификатор) был получен в заводских условиях (ОАО «Сода», г. Стерлитамак) методом распылительной сушки водного раствора кремниевой кислоты.

На рисунке 27 представлено распределение по размерам первичных частиц кремнеземных наполнителей, полученное методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР): «Перкасил KS-408» (Рисунок 27, а, кривая 1), «Зеосил-1165 МР» (Рисунок 27, а, кривая 2) и «Росил-175» (стандартный и полученный при различных режимах сушки) (Рисунок 27, б, кривые 1-4). Из рисунка видно, что меняя параметры сушки можно менять гранулометрический состав порошков кремнеземного наполнителя «Росил-175». При этом наибольшее число первичных частиц имеют размер ~ 1-2 нм, а частиц размером ~ 5-6 нм примерно в тридцать раз меньше. Частицы таких размеров на самом деле представляют своего рода

агрегаты первичных частиц размером порядка 1 нм и менее, однако эти частицы не могут существовать обособленно, так как их поверхностная энергия равна теплоте плавления [82]. Эти частицы стабилизируются в результате агрегации.

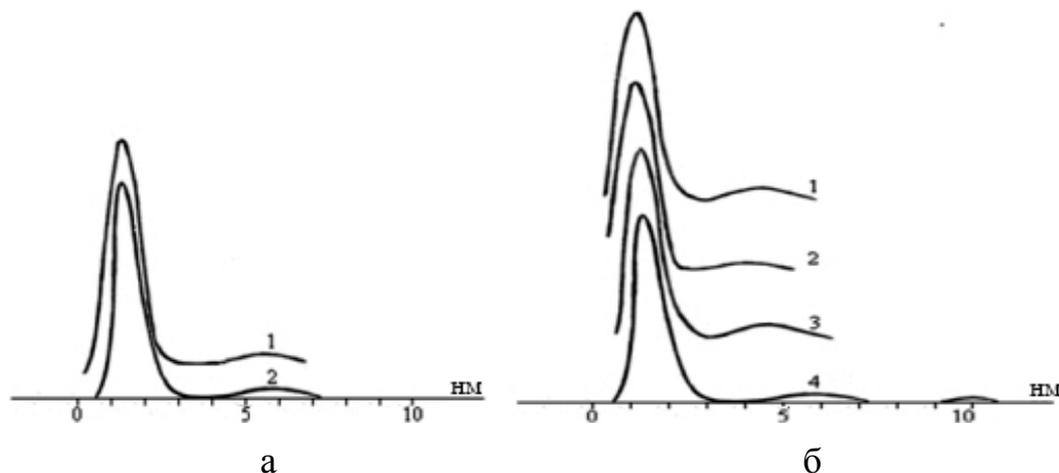


Рисунок 27 – Распределение частиц кремнеземных наполнителей по размерам:
 (а) «Зеосил-1165 МР» (1) и «Перкасил KS-408» (2); (б) «Росил-175»: 1 – стандартный;
 2 – режим I, 3 – режим III, 4 – режим IV

В таблице 6 приведены отношения интенсивностей $I_{\max \text{ масс}}$ больших частиц к $I_{\max \text{ масс}}$ малых частиц кремнеземных наполнителей («Зеосил», «Перкасил») и образцов «Росил-175», полученных при различных режимах сушки. Из работ, выполненных ранее известно, что качественные наполнители для полимеров (резин) должны иметь отношение интенсивностей $I_{\max \text{ масс, бол. частиц}} / I_{\max \text{ масс, мал. частиц}} = 0,025-0,035$ (по данным МУРР). Такое отношение интенсивностей имеют образцы «Росил-175», полученные I, III и IV режимами сушки.

Таблица 6 – Характеристики кремнеземных наполнителей

Свойство \ Образец	Зеосил-1165 МР	Перкасил KS-408	Росил-175				
			Стандартный	Режим I	Режим II	Режим III	Режим IV
$I_{\max \text{ масс, бол. частиц}} / I_{\max \text{ масс, мал. частиц}}$	0,033	0,030	0,029	0,025	0,021	0,035	0,033

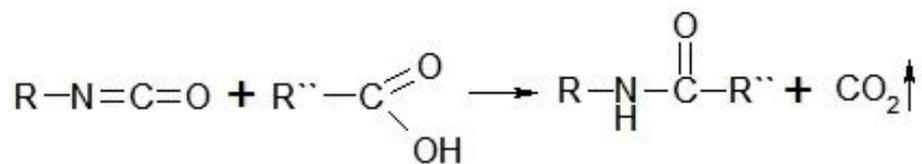


Рисунок 29 – Схема сшивания цепи в процессе синтеза ППУ [69]

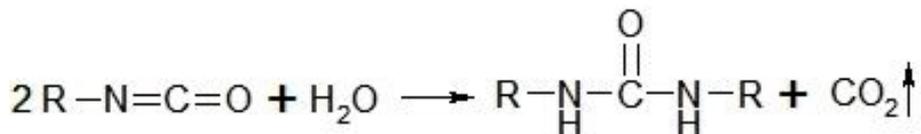


Рисунок 30 – Схема вспенивания в процессе синтеза ППУ [69]

Для получения ППУ исходные компоненты реакции нагревали и термостатировали при 60°C в течение 12 часов для перехода из закристаллизованного (твердого) в жидкое состояние. Далее компонент А (полиол, смешанный с 6% сшивателя от общей массы) и компонент В (изоцианат) в соотношении 1:1,05 (Рисунок 31) сливали в смесительную камеру с последующим гомогенизированием механической мешалкой. Синтез и вспенивание полиуретанов проводили непосредственно в герметичной форме определенного объема (2,8 л) [155].

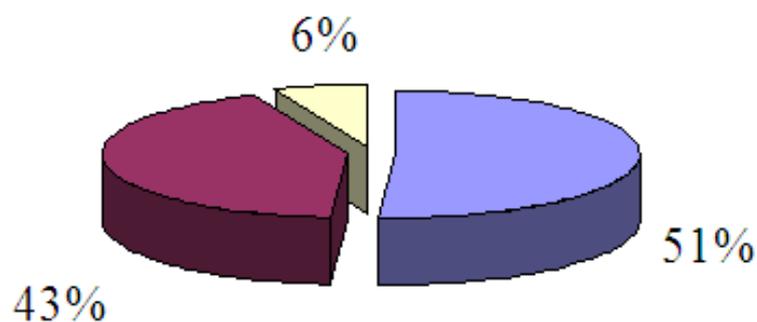


Рисунок 31 – Соотношение исходных компонентов ППУ:

43% – полиол, 6% – сшиватель, 51% – изоцианат

ППУ относятся к термореактопластам или сшитым полимерам, поэтому модифицирование их в расплаве или растворе невозможно. Модифицирование ППУ проводили в процессе синтеза, когда исходные компоненты находились в жидком состоянии (Рисунок 32). Наполнители вводили в изоцианат, так как он в

своей структуре содержит реакционно-способную изоцианатную ($\sim\text{NCO}$) группу, по которой идет основная реакция синтеза, что способствует равномерному распределению частиц наполнителя в полимерной матрице.

Для исследования влияния керамических частиц корунда и карбида кремния различной дисперсности на свойства ППУ были получены образцы композиционных материалов с различным содержанием модификаторов.

Содержание наполнителей в составе композитов на основе ППУ варьировали в пределах 0,0001-10 масс. %.

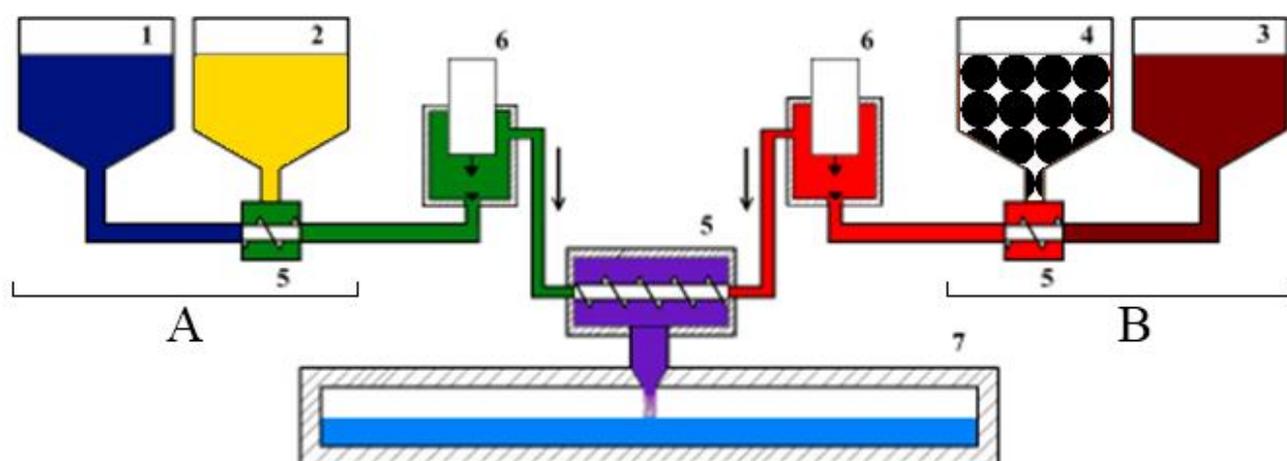


Рисунок 32 – Технологическая схема синтеза КМ на основе ППУ:

- 1 – полиол; 2 – сшиватель; 3 – изоцианат; 4 – наполнитель; 5 – смесительная камера;
6 – дозатор; 7 – герметичная форма

3.2.2 Влияние модифицирования на свойства композиционных материалов

Композиционные материалы на основе пенополиуретанов и механохимически активированных керамических частиц корунда и карбида кремния различной дисперсности получали в виде цилиндров. Степень наполнения варьировали от 0,0001 до 10 масс. % (0,0001; 0,001; 0,01; 0,1; 1; 2,5; 10 масс. %).

Немодифицированные ППУ имеют следующие свойства (Рисунок 33): плотность – $0,46 \text{ г/см}^3$, прочность на растяжение – $1,8 \text{ МПа}$, относительное удлинение – 250% , остаточное удлинение – $4,6\%$, твердость по Шор А – $30,5 \text{ ед.}$, истираемость – $0,71 \text{ мм}^3/\text{м}$.

При модифицировании ППУ различным количеством корунда со средним размером частиц $\sim 880, 75, 40 \text{ нм}$ происходит увеличение плотности (Рисунок 33, а), прочности на растяжение (Рисунок 33, б) образцов пенополиуретановых композитов в зависимости от увеличения содержания вводимого наполнителя. При введении корунда со средним размером частиц 880 и 75 нм увеличение прочностных свойств наблюдается в основном при содержании наполнителя в количестве $2,5 \text{ масс. \%}$, а при введении корунда со средним размером 40 нм для достижения максимальной прочности необходим 1 масс. \% наполнителя. Это, возможно, связано с тем, что частицы корунда выступают в качестве структурообразующих центров, и оптимальная концентрация их составляет 1 масс. \% при среднем размере частиц 40 нм , в то время как оптимальная концентрация структурообразующих центров в виде более крупных частиц (880 и 75 нм) достигается только при содержании наполнителя $2,5\%$.

Введение корунда ($d_{cp} \sim 40 \text{ нм}$) в количестве 1 масс. \% приводит к увеличению относительного (Рисунок 33, в, кривая 3) и снижению остаточного удлинения (Рисунок 33, г, кривая 3). Изменение остаточного удлинения играет важную роль, так как от него зависит стойкость пенополиуретановых композитов к циклическим нагрузкам, чем оно меньше, тем более стойким он является.

При модифицировании ППУ корундом ($d_{cp} \sim 40 \text{ нм}$) наблюдается снижение твердости (Рисунок 33, д, кривая 3) на 15% и истираемости (Рисунок 33, е, кривая 3) в 70 раз относительно немодифицированного ППУ.

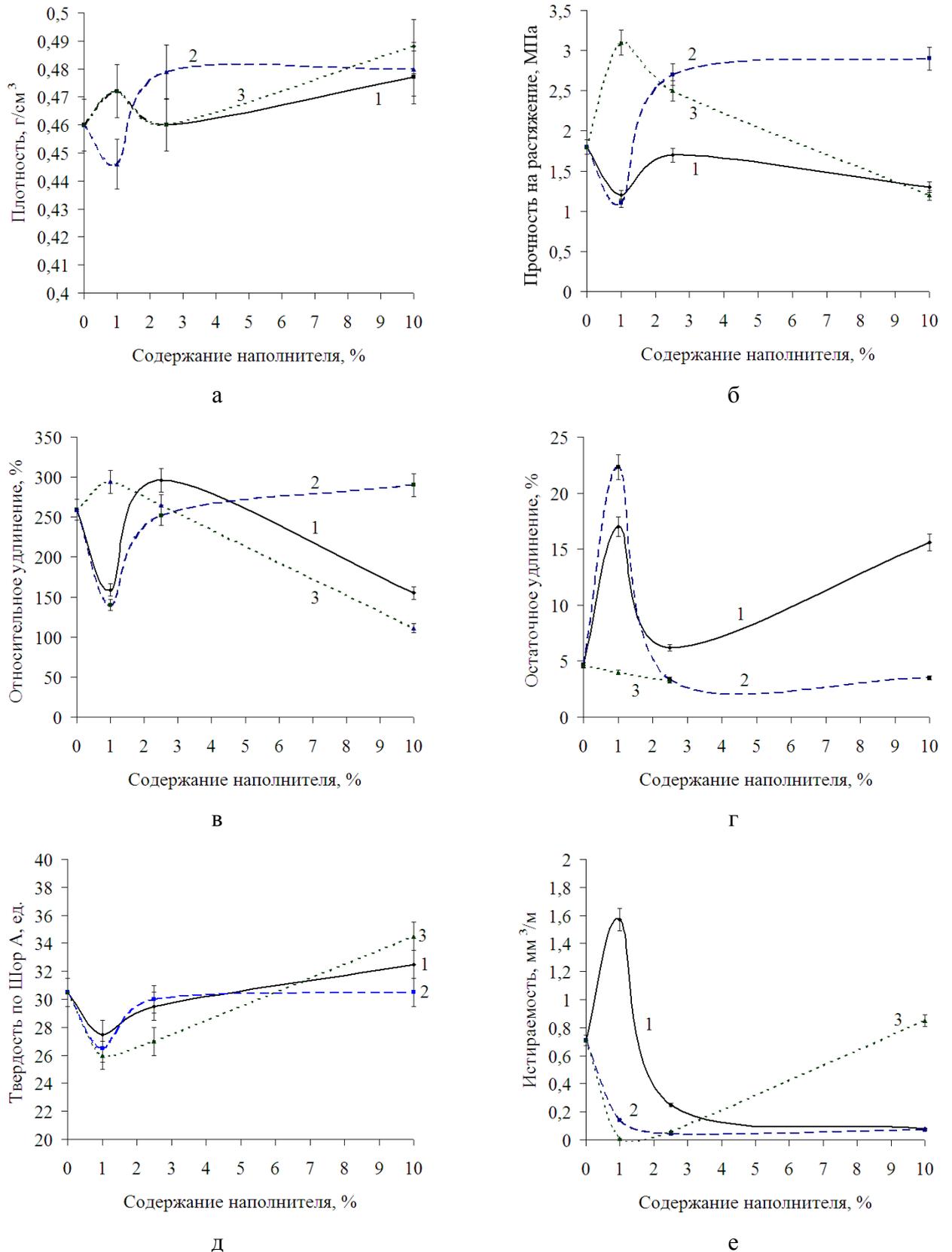
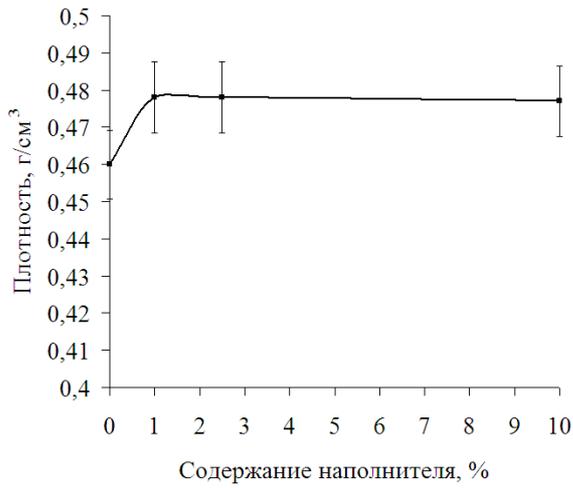


Рисунок 33 – Зависимости физико-механических характеристик (а – плотность, б – прочность, в – относительное удлинение, г – остаточное удлинение, д – твердость, е – истираемость) КМ на основе ППУ от степени наполнения корундом ($d_{cp} \sim 880, 75, 40$ нм)

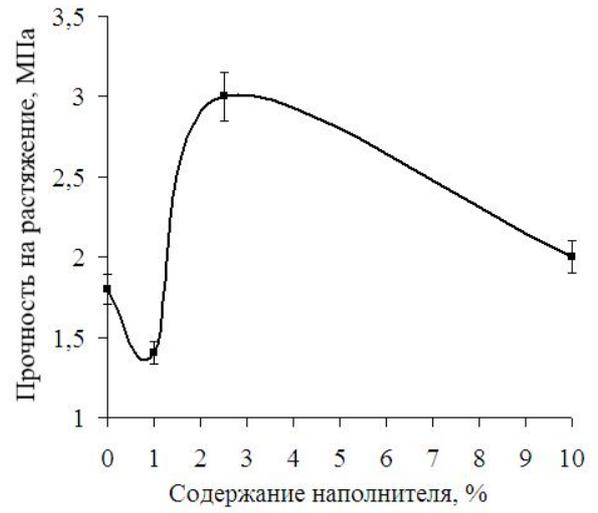
КМ на основе ППУ и корунда с $d_{cp} \sim 75$ и 880 нм достигают похожих физико-механических показателей при содержании модификатора в количестве 2,5 масс. %. Так как при введении этого количества модификатора, вероятно, возникает концентрационный оптимум первичных частиц и агрегатов наполнителя, равномерно распределенных в полимерной матрице. Если частицы равномерно распределены и не взаимодействуют друг с другом, то чем меньше их размер, тем больше частиц может содержаться в объеме полимера, соответственно, больше структурообразующих центров, в качестве которых эти частицы выступают. Только в случае частиц с размером ~ 880 нм – они настолько крупны, что не образуют в структуре ППУ агрегатов и находятся в виде отдельных (первичных) частиц. А частицы размером ~ 100 нм и менее склонны к образованию агрегатов. Вследствие этого оптимальная концентрация вводимого модификатора с размером ~ 880 нм близка к концентрации модификатора с размером ~ 75 нм. При этом физико-механические характеристики КМ на основе ППУ и корунда ($d_{cp} \sim 880$ нм) ниже, чем у КМ на основе ППУ и корунда ($d_{cp} \sim 75$ нм), это может быть связано с тем, что эти частицы выступают в качестве дефектов структуры КМ.

Из рисунка 33 видно, что физико-механические свойства КМ на основе ППУ, модифицированных корундом ($d_{cp} \sim 40$ нм) в количестве 1 масс. % коррелируют между собой, а именно, при увеличении плотности и прочности на растяжение снижается истираемость и остаточное удлинение.

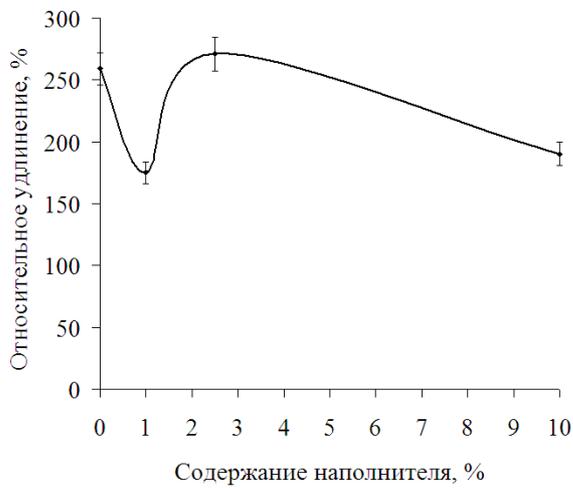
Зависимости изменения физико-механических характеристик ППУ, модифицированных ультрадисперсным карбидом кремния ($d_{cp} \sim 250$ нм) (Рисунок 34) схожи с зависимостью изменения физико-механических свойств КМ на основе ППУ, модифицированных корундом (Рисунок 33). При содержании керамических частиц карбида кремния ($d_{cp} \sim 250$ нм) в количестве 2,5 масс. % в структуре КМ на основе ППУ наблюдается максимальная прочность на растяжение (3,0 МПа) у образцов с плотностью $0,48$ г/см³, что почти на 70% превышает прочность немодифицированного ППУ с плотностью $0,46$ г/см³.



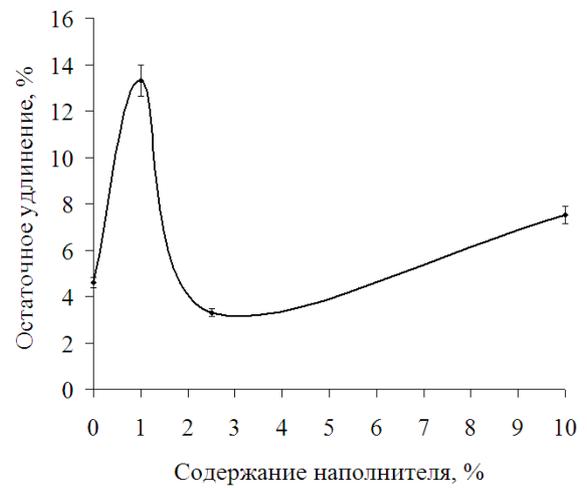
а



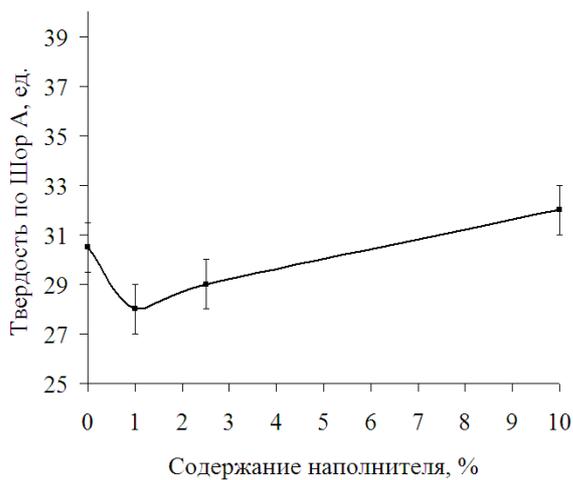
б



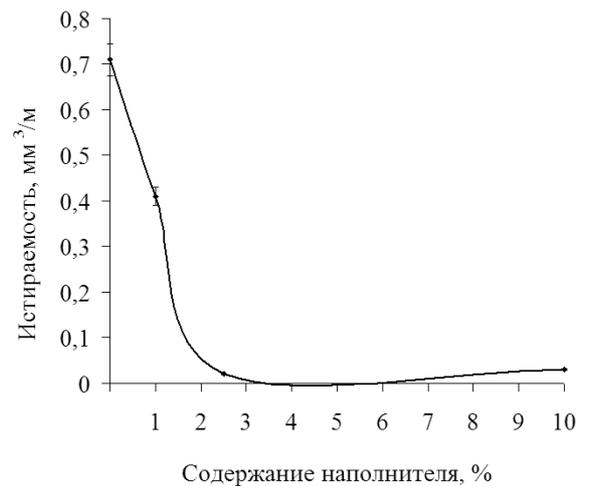
в



г



д



е

Рисунок 34 – Зависимости физико-механических характеристик (а – плотность, б – прочность, в – относительное удлинение, г – остаточное удлинение, д – твердость, е – истираемость) КМ на основе ППУ от степени наполнения карбидом кремния ($d_{cp} \sim 250$ нм)

Так же у КМ, наполненных карбидом кремния ($d_{cp} \sim 250$ нм) в количестве 2,5 масс. %, наблюдается снижение остаточного удлинения (Рисунок 34, г) и твердости по Шор А на 28% (Рисунок 34, д), истираемости в 35 раз (Рисунок 34, е) относительно немодифицированного ППУ.

Изменения свойств КМ на основе ППУ (Рисунок 35), наполненных карбидом кремния различной дисперсности ($d_{cp} \sim 10$ мкм, 250 и 220 нм) в количестве 1 масс. %, представлены на рисунке 35.

Из рисунка видно, что максимальная плотность ($0,48$ г/см³) (Рисунок 35, а) и прочность на растяжение ($2,4$ МПа) (Рисунок 35, б) наблюдаются при среднем размере частиц введенного наполнителя ~ 220 нм. При этом же среднем размере частиц карбида кремния наблюдается минимальное значение истираемости ($0,03$ мм/м³) (Рисунок 35, в).

Введение в структуру КМ карбида кремния ($d_{cp} \sim 220$ нм) способствует изменению физико-механических характеристик относительно немодифицированного ППУ, а именно, увеличению плотности на 4%, прочности на растяжение на 30% и износостойкости почти в 25 раз.

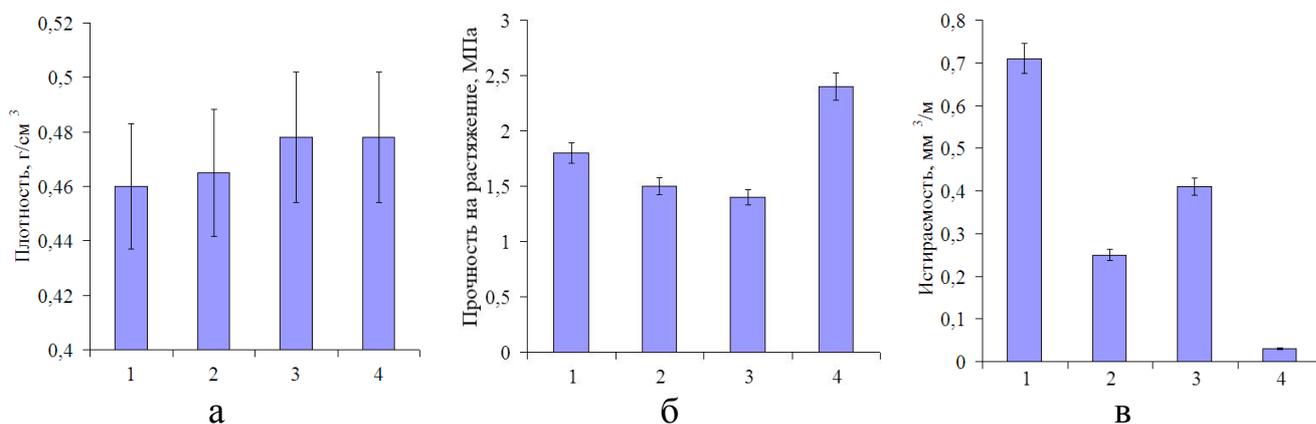


Рисунок 35 – Зависимости физико-механических показателей (а – плотность, б – прочность, в – истираемость) ППУ композитов от среднего размера частиц карбида кремния (содержание наполнителя 1 масс. %): 1 – немодифицированный ППУ, 2 – 10 мкм, 3 – 250 нм, 4 – 220 нм

Изменение физико-механических свойств КМ на основе ППУ обусловлено структурными изменениями полимера, происходящими в присутствии

керамических наночастиц. О характере изменения можно судить по микроскопическим снимкам образцов ППУ (Рисунки 36-39).

Из рисунка 36 видно, что немодифицированный ППУ (Рисунок 36, а) имеет зерна полимера (ЗП) размером порядка ~ 3 мкм. Введение корунда со средним размером ~ 40 нм в количестве 1 масс. % приводит к формированию ЗП правильной сферической формы и уменьшению их размера до ~ 2 мкм и менее (Рисунок 38, б), что обеспечивает образование более однородной структуры, и приводит к улучшению служебных характеристик.

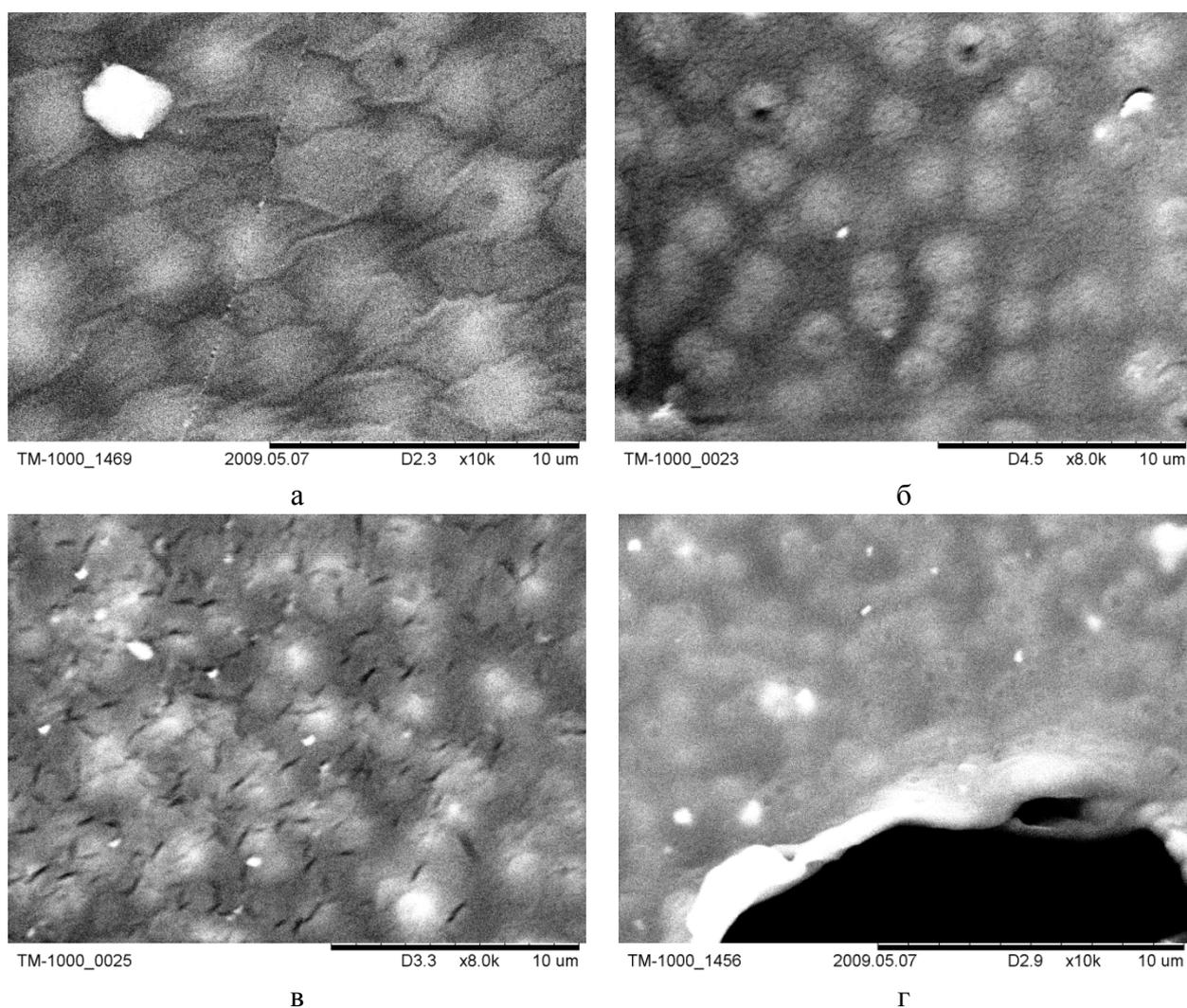


Рисунок 36 – Микрофотографии ППУ: а – немодифицированный образец, модифицированный корундом ($d_{cp} \sim 40$ нм) масс. %: б – 1; в – 2,5; г – 10

Образование более однородной структуры полимеров можно объяснить тем, что высокодисперсные, нерастворимые в полимере вещества выступают в качестве

искусственных зародышеобразователей (структурообразующих центров), при оптимальной концентрации которых происходит уменьшение размеров зерен полимера (Рисунок 36, б) вследствие того, что большое количество зерен ограничивает рост друг друга (Рисунок 37).

Если вводимые модификаторы равномерно распределены в массе полимера и их частицы изолированы друг от друга, то одна частица будет являться одним структурообразующим центром. Но если модификатора в массе полимера содержится столько, что его частицы не могут быть равномерно распределены и изолированы друг от друга, то в результате высокой поверхностной энергии [154] происходит их слипание с образованием агрегатов (Рисунок 37, д). Агрегаты, также как и первичные частицы, стремятся изолированно распределяться в структуре полимера, но их размер существенно больше, а, следовательно, количество – меньше.

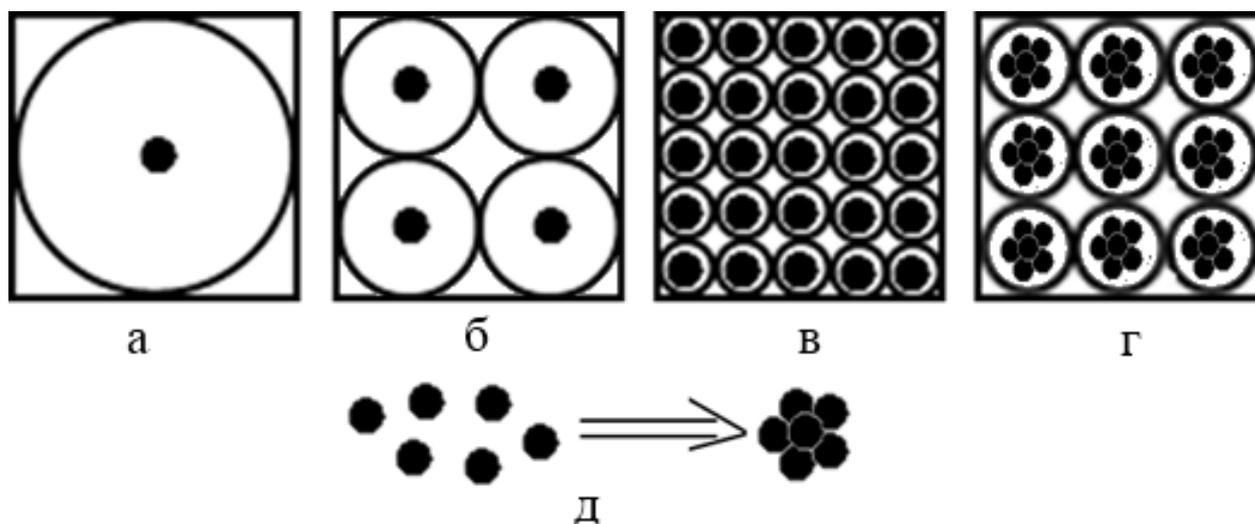


Рисунок 37 – Зависимость изменения размера ЗП от количества структурообразующих центров: а – один; б – два; в – равномерно распределены; г – агрегированные частицы; д – процесс агрегации частиц

При большей степени наполнения (2,5 и 10 масс. %) происходит дальнейшее измельчение зерна полимера до ~ 1 мкм (Рисунок 36, в, г), но при этом так же наблюдаются более крупные зерна вследствие образования агрегатов частиц за счет увеличения их количества и уменьшения расстояния между ними. В

результате этого размеры структурообразующих центров увеличиваются при одновременном уменьшении их количества.

Изменение свойств КМ на основе ППУ, модифицированных карбидом кремния, так же происходит за счет изменения размера зерен полимера. Из рисунка 38 видно, что идет уменьшение среднего размера ЗП до $\sim 1,5$ мкм.

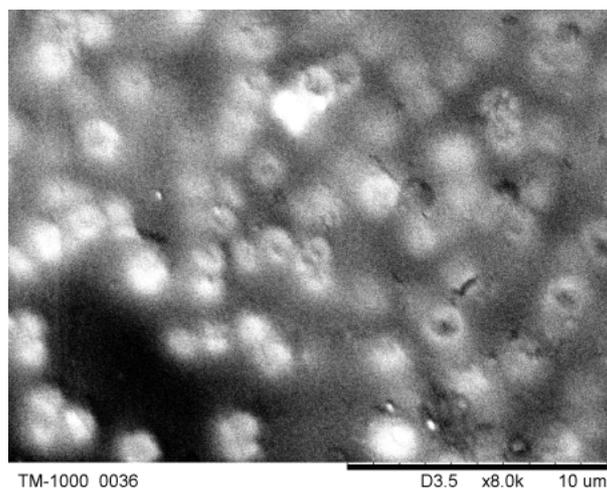


Рисунок 38 – Микрофотография КМ на основе ППУ и карбида кремния ($d_{cp} \sim 250$ нм, 2,5 масс. %)

Основная проблема, возникающая при введении высокодисперсных наполнителей, связана с образованием агрегатов в процессе совмещения модификатора и связующего. Для обеспечения равномерного распределения частиц в полимерной матрице было уменьшено содержание наполнителя в КМ менее 1 масс. %. Физико-механические характеристики КМ на основе ППУ, модифицированного нанодисперсным корундом и карбидом кремния в количестве 1 масс. % и менее, представлены в таблице 7.

Как видно из таблицы 7, введение нанодисперсного наполнителя (корунд, $d_{cp} \sim 40$ нм) в количестве 0,0001 масс. % приводит к значительному изменению прочностных свойств: увеличению плотности на 8% и твердости на 40%. При введении в КМ карбида кремния ($d_{cp} \sim 60$ нм) также наблюдается увеличение плотности на 8% и твердости на 4%. В обоих случаях происходит значительное уменьшение показателя истирания (в 14 раз).

Изменение физико-механических показателей КМ при введении в ППУ керамических наполнителей корунда ($d_{cp} \sim 40$ нм) и карбида кремния ($d_{cp} \sim 60$ нм) в количестве 0,001-0,1 масс. % согласуется с изменением физико-механических показателей КМ (таблица 7), на основе ППУ, наполненных модификатором в количестве 1-10 масс. %.

Таблица 7 – Физико-механические свойства КМ на основе ППУ (количество модификатора ≤ 1 масс. %)

Название наполнителя	Содержание наполнителя, %	Плотность, г/см ³	Твердость по Шор А	Истирание, мм ³ /м
Корунд ($d_{cp} \sim 40$ нм)	1	0,47±0,01	26,0±1,0	0,01±0,001
	0,1	0,49±0,01	39,3±1,0	0,05±0,003
	0,01	0,50±0,01	39,0±1,0	0,06±0,003
	0,001	0,49±0,01	35,3±1,0	0,05±0,003
	0,0001	0,50±0,01	43,0±1,0	0,05±0,003
	0	0,46±0,01	30,5±1,0	0,71±0,036
Карбид кремния ($d_{cp} \sim 60$ нм)	1	0,49±0,01	29,0±1,0	0,03±0,002
	0,1	0,50±0,01	35,0±1,0	0,07±0,004
	0,01	0,49±0,01	35,0±1,0	0,07±0,004
	0,001	0,49±0,01	31,7±1,0	0,04±0,002
	0,0001	0,50±0,01	31,7±1,0	0,05±0,003
	0	0,46±0,01	30,5±1,0	0,71±0,036

Изменение физико-механических свойств (плотность, твердость, истирание) пенополиуретановых композиционных материалов, наполненных корундом ($d_{cp} \sim 40$ нм) и карбидом кремния ($d_{cp} \sim 60$ нм) в количестве 0,0001-1 масс. %, также обусловлено уменьшением размера ЗП с 3 до 1 мкм (Рисунок 39).

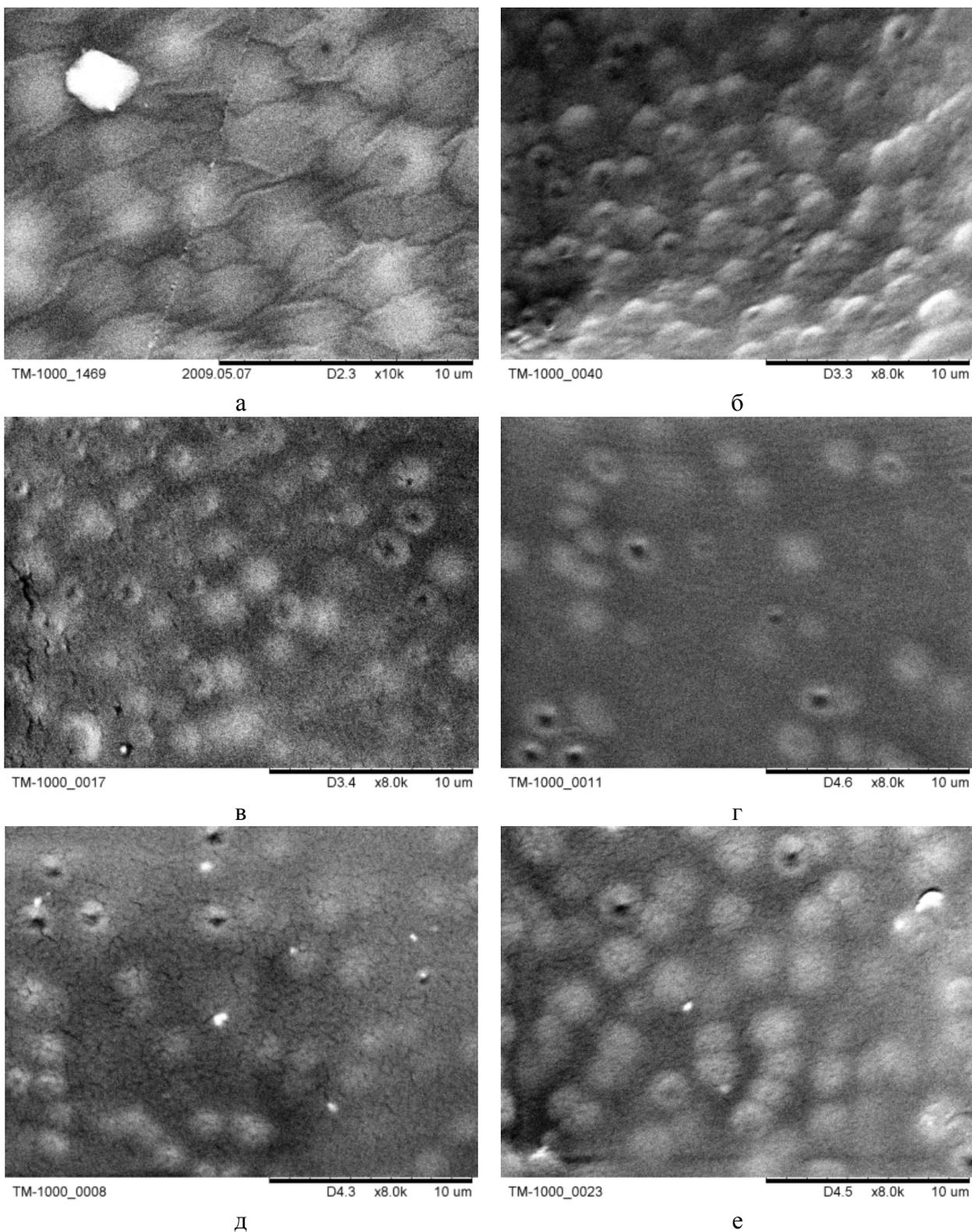


Рисунок 39 – Микрофотографии КМ на основе ППУ: а – немодифицированный образец, модифицированный корундом ($d_{cp} \sim 40$ нм) масс. %: б – 0,0001, в – 0,001, г – 0,01, д – 0,1, е – 1

Изменение средних размеров зерен полимера при модифицировании ППУ во всем диапазоне концентрации наполнителей представлено на рисунке 40.

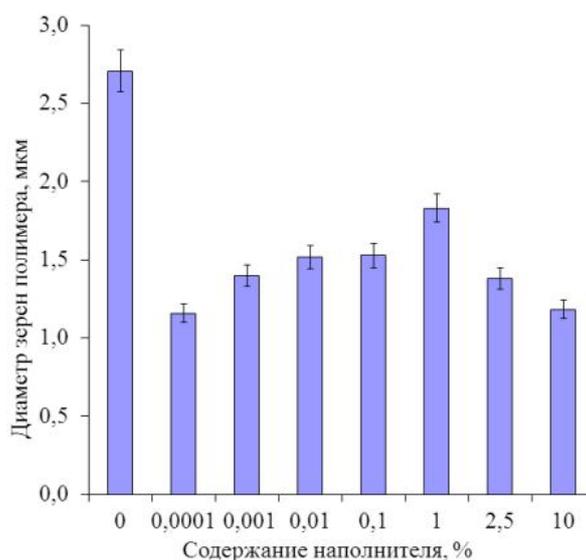


Рисунок 40 – Изменение среднего размера зерен ППУ, модифицированного корундом ($d_{cp} \sim 40$ нм)

Как видно из рисунков 33, 40 и данных таблицы 7, наименьший размер ЗП соответствует наибольшей плотности и прочности на растяжение, т. е. физико-механические свойства КМ находятся в прямой зависимости от размера зерна полимера: чем меньше средний размер ЗП, тем больше твердость (Рисунок 41), плотность, прочность и т.д. Т.е. прочностные свойства КМ описываются законом Холла-Петча [1, 2].

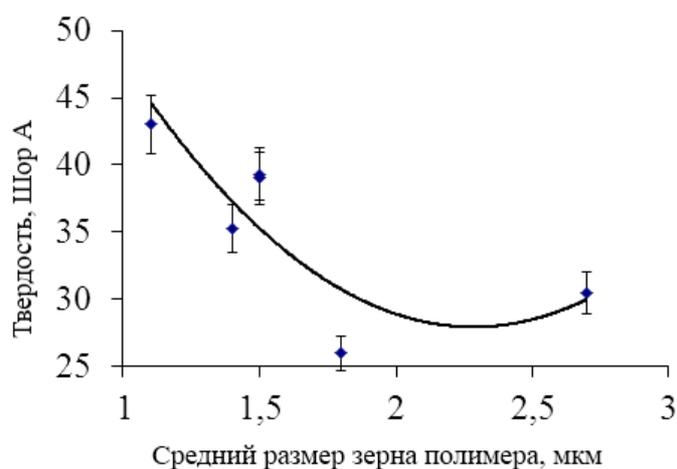


Рисунок 41 –Изменение твердости в зависимости от среднего размера ЗП

Выводы:

Впервые было проведено модифицирование пенополиуретана в процессе синтеза путем введения керамических частиц корунда и карбида кремния в исходные компоненты, содержащие изоцианатные группы ($\sim\text{NCO}$). При этом было обнаружено, что керамические наночастицы корунда и карбида кремния, введенные в оптимальном количестве в структуру пенополиуретановых композитов способствуют уменьшению среднего размера зерна полимера. Это приводит к упрочнению материалов, а именно, увеличению плотности, прочности на растяжение почти в 2 раза и снижению истираемости в 35-70 раз по сравнению с немодифицированным пенополиуретаном, что согласуется с законом Холла-Петча.

На основании экспериментальных результатов, представленных в данной главе, были опубликованы статьи [156, 157] и получены акты о внедрении (Приложение Б) и проведении полупроизводственных испытаний (Приложение В).

3.3 Получение и свойства композиционных материалов на основе литьевого полиуретана

3.3.1 Получение композиционных материалов

Литьевые полиуретаны горячего отверждения синтезировали из преполимера уретанового СКУ ПФЛ-74 на основе простого полиэфира и отвердителя уретановых преполимеров МОСА путем отверждения смеси в литьевой форме (Рисунок 42).

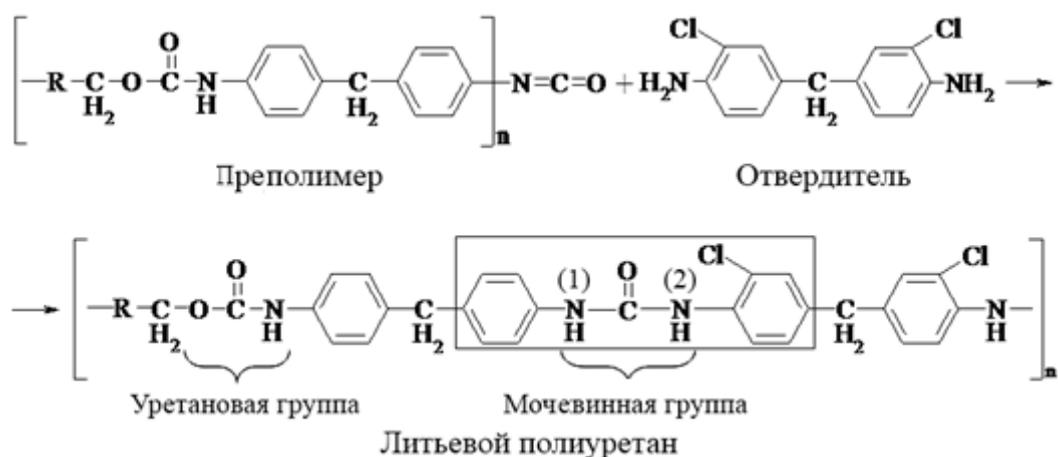


Рисунок 42 – Схема синтеза ЛПУ

Синтез проводили по следующей методике: в преполлимер, предварительно нагретый и термостатированный при 60°C, добавляли отвердитель, также предварительно разогретый до 110°C (температура плавления), и гомогенизировали механической мешалкой с последующей дегазацией (Р = - 98,1 КПа) для удаления пузырьков воздуха. Непосредственный синтез ЛПУ проводили в течение часа при температуре 100°C в открытой форме (Рисунок 43).

ЛПУ относится к слаборазветвлённым полимерам, которые при нагревании не переходят в расплав, а подвергаются деструкции. ЛПУ, также как и ППУ модифицировали в процессе синтеза. Наполнители вводили в жидкий преполлимер на стадии смешения исходных компонентов синтеза ЛПУ, так как в его структуре содержится реакционно-способная изоцианатная (~ NCO) группа, по которой идет основная реакция синтеза.

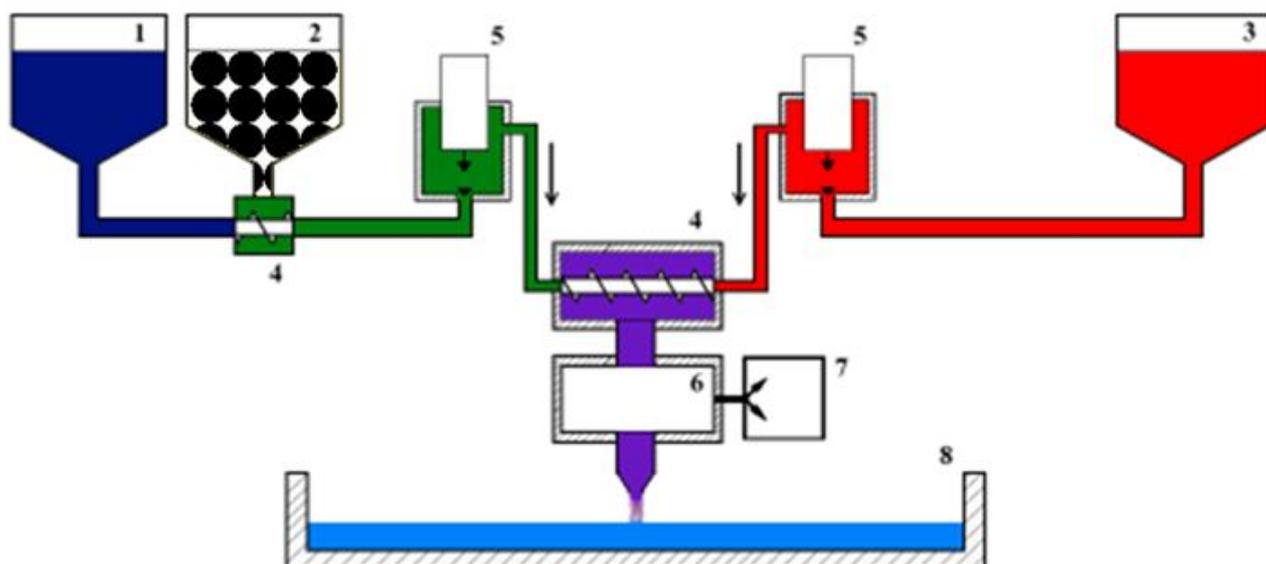


Рисунок 43 – Технологическая схема синтеза КМ на основе ЛПУ: 1 – преполимер, 2 – наполнитель, 3 – отвердитель 4 – смешительная камера, 5 – дозатор, 6 – вакуум камера, 7 – вакуумный насос, 8 – литейная форма

Для синтеза ЛПУ использовали следующее соотношение исходных компонентов (Рисунок 44): 89% преполимера СКУ ПФЛ-74 и 11% отвердителя. Количество модификатора в композитах на основе ЛПУ варьировали в пределах 0,0001-2,5 масс. %.

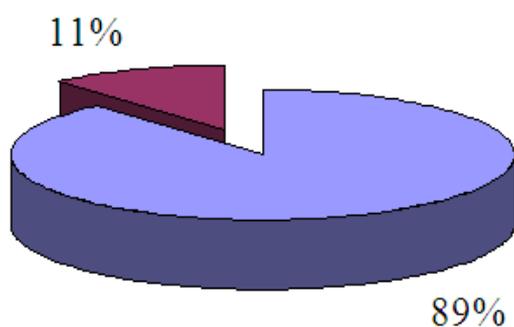


Рисунок 44 – Соотношение исходных компонентов ЛПУ:
1 – преполимер (89%), 2 – отвердитель (11%)

3.3.2 Влияние модифицирования на свойства композиционных материалов

Композиционные материалы на основе литевых полиуретанов и механохимически активированных керамических частиц корунда ($d_{cp} \sim 40$ нм) получали в виде пластин толщиной несколько миллиметров, степень наполнения варьировали от 0,0001 до 2,5 масс. % (0,0001; 0,001; 0,01; 0,1; 1; 2,5 масс. %).

Изменение физико-механических характеристик КМ на основе ЛПУ от степени наполнения представлены в таблице 8.

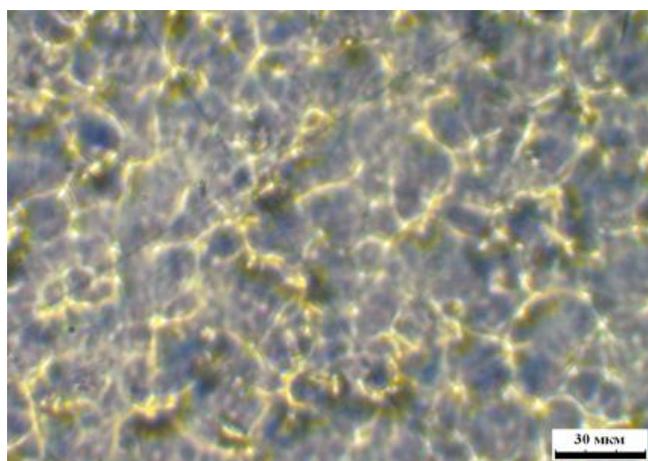
Как видно из таблицы 8, при введении в структуру ЛПУ корунда со средним размером частиц ~ 40 нм в количестве 0,001 и 2,5 масс. % наблюдается увеличение относительного удлинения более чем на 300% и снижение значения модуля Юнга в 2 раза. Следовательно, в результате модифицирования ЛПУ нанодисперсным корундом ($d_{cp} \sim 40$ нм), композиционные материалы при концентрационных оптимумах наполнителей проявляют высокопластические свойства. У композиционных материалов с другим содержанием (0,0001; 0,01; 0,1; 1 масс. %) данного наполнителя эти свойства не проявляются.

Таблица 8 – Изменение физико-механических характеристик КМ на основе ЛПУ от степени наполнения корундом ($d_{cp} \sim 40$ нм)

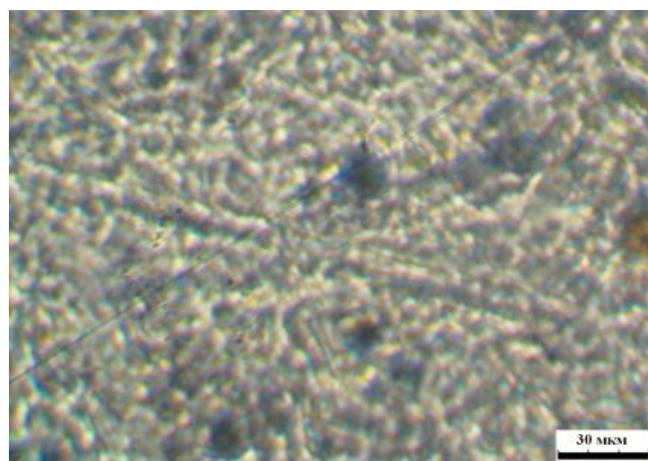
Содержание наполнителя, %	Предел прочности на растяжение, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль Юнга, МПа
0	11,0±0,2	285±4	3,9±0,4
0,0001	10,9±0,2	189±3	5,3±0,5
0,001 *	7,5±0,2	> 300±5	< 2,0±0,2
0,01	10,9±0,2	270±4	4,0±0,4
0,1	11,0±0,2	241±4	4,3±0,4
1	10,6±0,2	255±4	4,2±0,4
2,5 *	9,9±0,2	> 300±5	< 2,0±0,2

* – разорвать образец на машине РТ-250М-2 не удалось, так как произошло удлинение образца до максимального рабочего хода разрывной машины

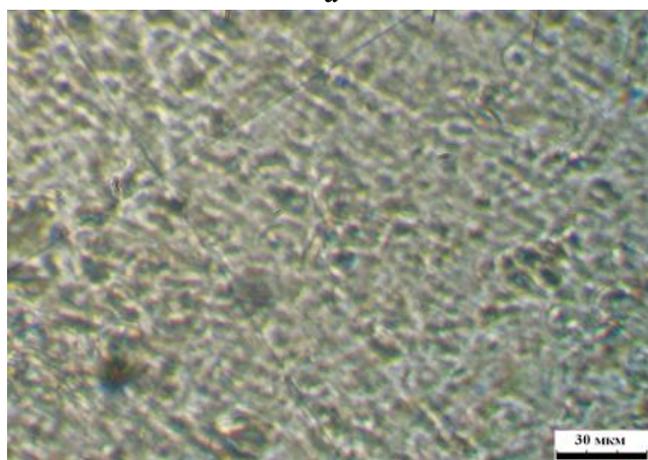
В результате модифицирования ЛПУ так же, как и в случае с КМ на основе ППУ, наблюдаются структурные изменения, которые показаны на рисунке 45. В структуре немодифицированного ЛПУ содержатся как крупные (~ 15 мкм), так и мелкие (~ 7 мкм) зерна полимера (Рисунок 45, а, Рисунок 46). При введении нанодисперсных керамических частиц корунда ($d_{cp} \sim 40$ нм) в количестве 0,0001-2,5 масс. % происходит уменьшение размера ЗП до $\sim 2,5$ мкм (при содержании наполнителя 0,01 масс. %) (Рисунок 45, б, Рисунок 46) и образование более однородной структуры полимера.



а



б



в



г

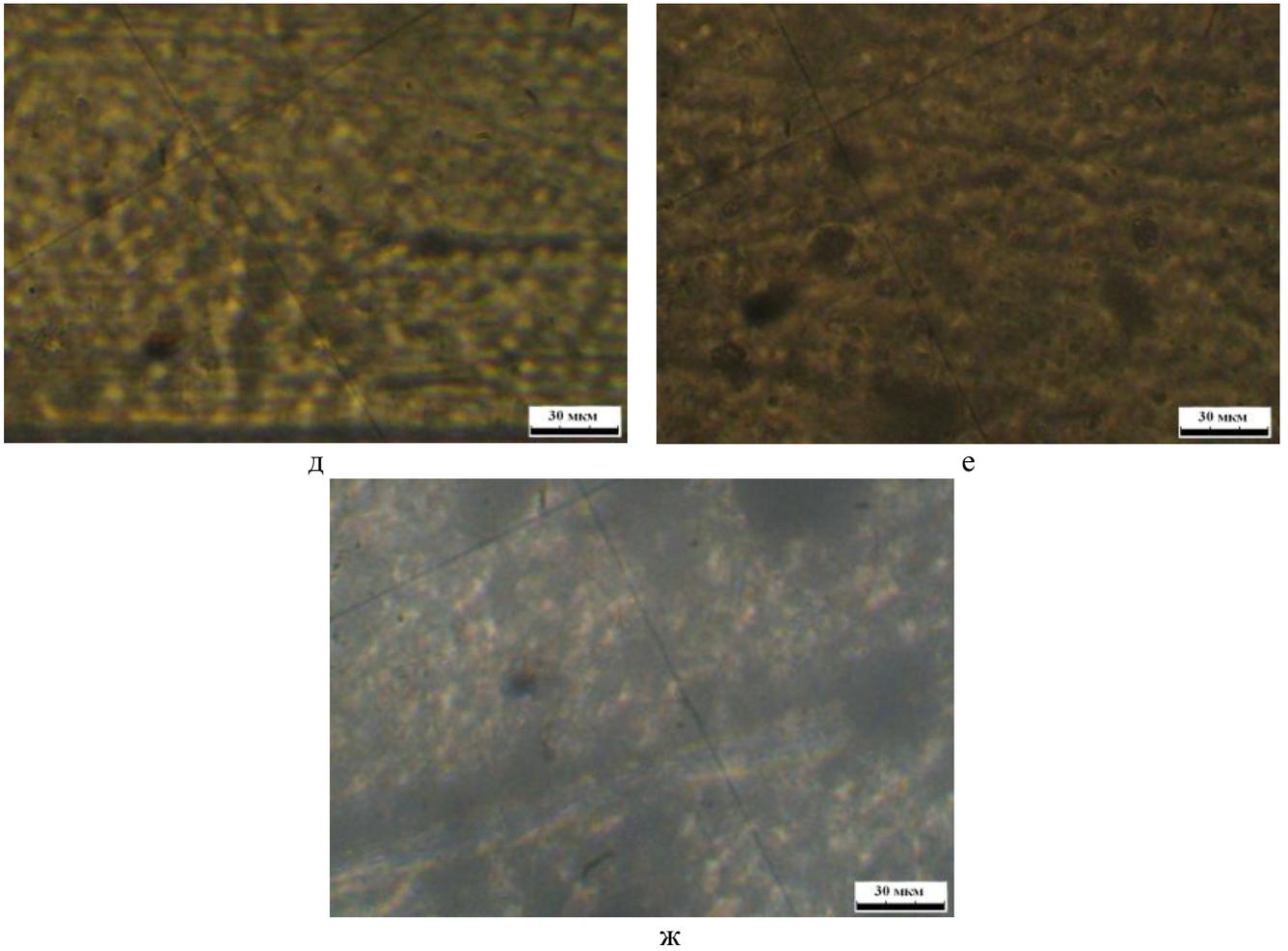


Рисунок 45 – Микрофотографии КМ на основе ЛПУ: а – немодифицированный образец, модифицированный корундом ($d_{cp} \sim 40$ нм) масс. %:
 б – 0,0001; в – 0,001; г – 0,01; д – 0,1; е – 1; ж – 2,5

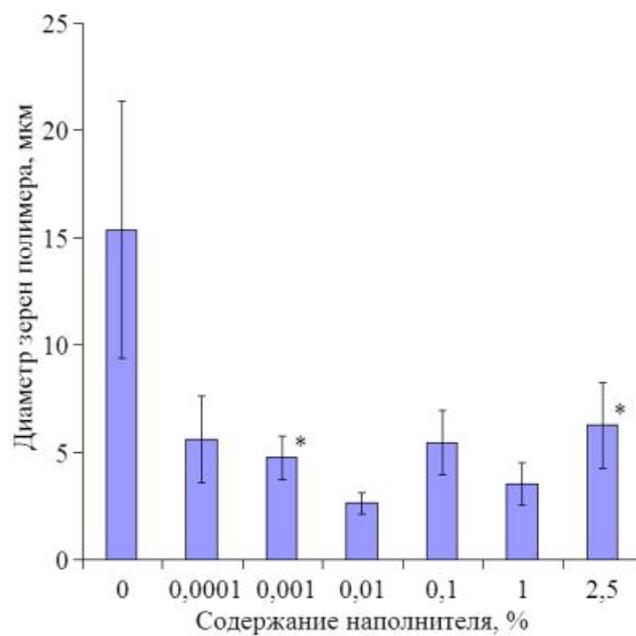


Рисунок 46 – Зависимость изменения размера зрен ЛПУ от содержания модификатора

В ходе синтеза полиуретанов в преполимер добавляют расплав отвердителя, что приводит к образованию коллоидной системы преполимер-отвердитель. В результате этого образуются ассоциаты как компонентов преполимера, так и сшивателя, препятствующие полному протеканию реакции по схеме, представленной на рисунке 42. Наличие непрореагировавших исходных компонентов в немодифицированном ЛПУ демонстрируют данные микроскопии (Рисунок 47, а) и дифференциально термический анализ (ДТА) (Рисунок 48).

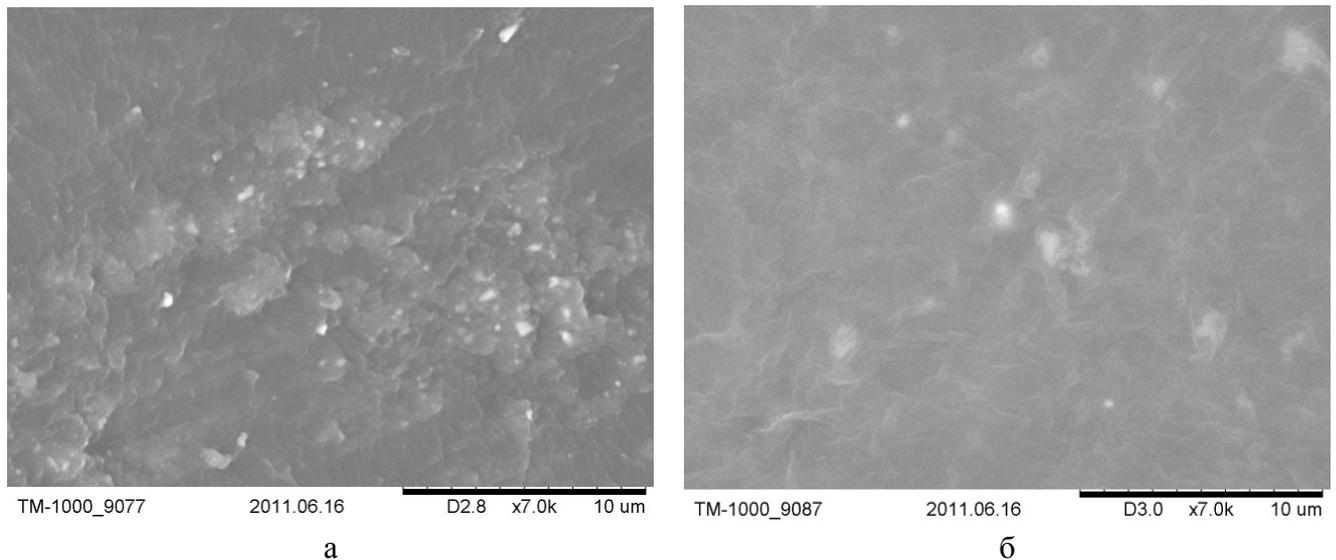


Рисунок 47 – Микрофотографии КМ на основе ЛПУ: а – немодифицированный образец, б – модифицированный корундом ($d_{cp} \sim 40$ нм, 1 масс. %)

По данным ДТА немодифицированного ЛПУ (Рисунок 48, кривая 2) наблюдаются эндотермические эффекты до температуры 380°C , связанные с инконгруэнтным плавлением непрореагировавших реагентов, что доказывает их наличие в образце и отсутствие однородности структуры. При терморазложении КМ на основе ЛПУ и корунда ($d_{cp} \sim 40$ нм, 0,001 масс. %) (Рисунок 48, кривая 3) виден экзотермический эффект. Этот экзоэффект может быть связан с разрушением лишь однородного по составу и структуре полимера (Рисунок 47, б). Таким образом, введение наноразмерных частиц корунда в количестве 0,001 масс. % на стадии синтеза ЛПУ, способствует протеканию реакции с полным взаимодействием исходных реагентов друг с другом.

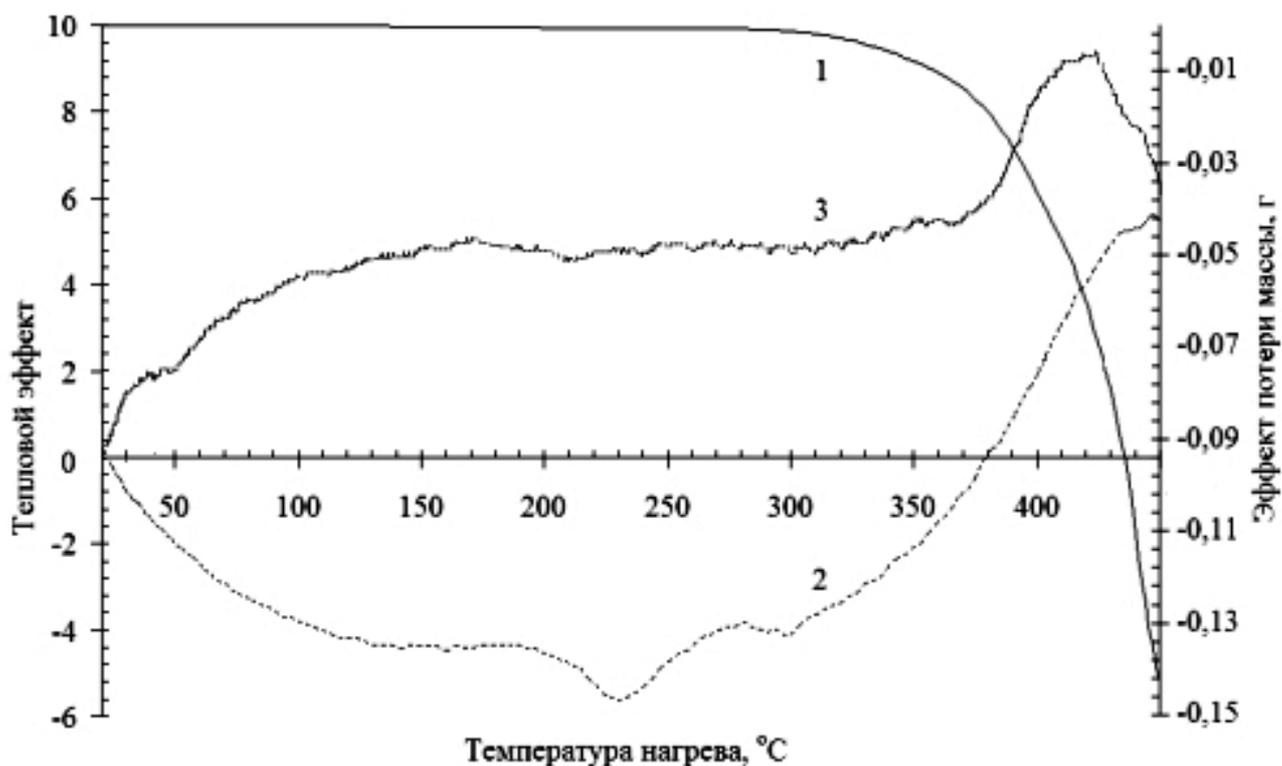


Рисунок 48 – Кривые ТГА (1) и ДТА разложения КМ на основе ЛПУ:

2 – немодифицированный образец; 3 – модифицированный
корундом ($d_{cp} \sim 40$ нм, 0,001 масс. %)

Изменения, происходящие в структуре полимера, исследовали методом спектроскопии КРС. Анализ спектров КРС образцов КМ на основе ЛПУ (Рисунок 49) показал, что при введении в полимер корунда ($d_{cp} \sim 40$ нм) в количестве 0,001 масс. % происходит увеличение интенсивности спектра КРС почти в 2 раза. При введении в ЛПУ корунда ($d_{cp} \sim 40$ нм) в количестве 0,0001; 0,01; 0,1 масс. % происходит аналогичное увеличение интенсивности линий спектра КРС.

Изменение интенсивности спектра КРС оценивали по величине отношения интенсивности пиков, отвечающих валентным колебаниям связей (N-H, C-H бензольного кольца, O-H, C=O), модифицированного полимера (I) к интенсивности этих же пиков до модифицирования (I_0).

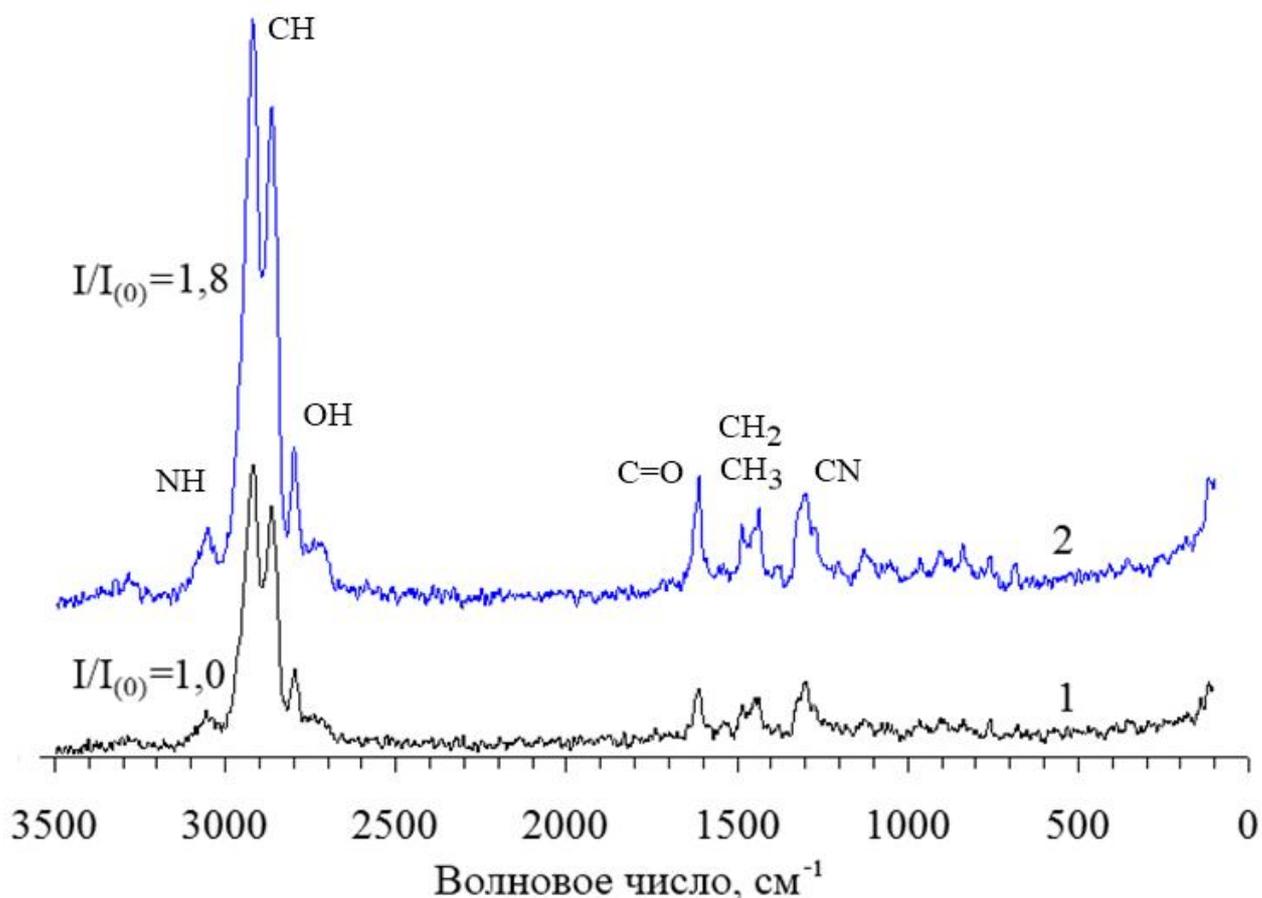


Рисунок 49 – Спектры КРС ЛПУ: 1 – немодифицированный образец, 2 – модифицированный корундом ($d_{cp} \sim 40$ нм, 0,001 масс. %)

Увеличение интенсивности спектров КРС свидетельствует об увеличении поляризуемости, а увеличение поляризуемости может произойти за счет увеличения размеров π -сопряженной системы.

При более подробном рассмотрении электронной конфигурации (Рисунок 50) фрагмента полиуретана до модифицирования, состоящего из бензольного кольца и мочевиной группы (Рисунок 42) видно, что в бензольном кольце шесть p -орбиталей взаимно перекрываются, в результате формируется единая замкнутая π -электронная оболочка, стабильная система [159]. А в мочевиной группе π -связь присутствует между атомами углерода и кислорода. В рассматриваемой системе существует еще одна возможность образования π -связи, через неподелённую пару на p -орбитали атома азота, но она не образуется из-за сильного межмолекулярного взаимодействия в полимере.

В процессе модифицирования происходит ослабление межмолекулярного взаимодействия, что приводит к конформации макромолекул и возможности образования достаточно протяженной системы π -связи между $C=O$ группой и группами бензольного кольца через неподелённую пару атома азота.

Поскольку атомы азота за счет своей неподеленной пары формируют достаточно протяженную систему π -связей, следовательно, происходит значительное увеличение поляризуемости данной системы и, соответственно, увеличение интенсивности спектра КРС [26, 65, 66].

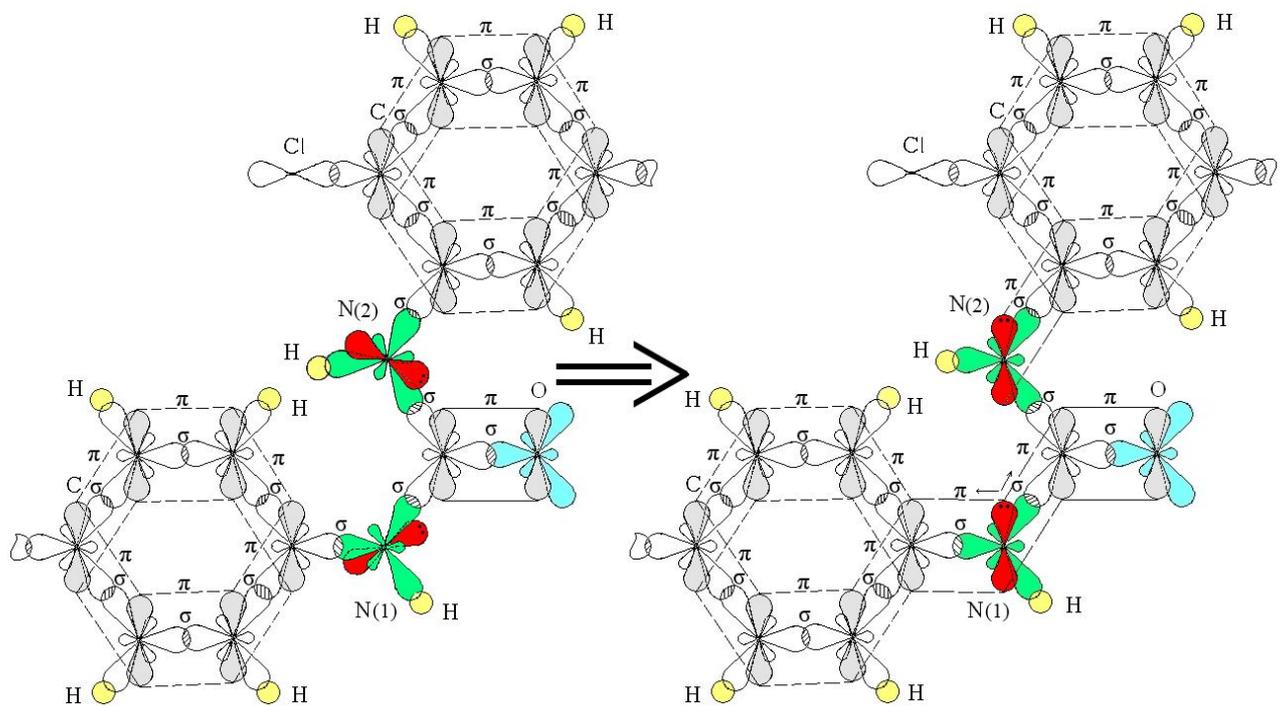


Рисунок 50 – Электронная схема образования системы π -связей в ЛПУ при его модифицировании

Выводы:

Впервые проведено модифицирование литьевого полиуретана в процессе синтеза путем введения керамических частиц корунда в исходные компоненты (преполимер), содержащие изоцианатные группы ($\sim NCO$).

Обнаружено, что керамические наночастицы корунда, введенные в оптимальном количестве (0,001 масс. %) в структуру литевых полиуретановых

композитов способствуют уменьшению среднего размера зерен полимеров в 3 раза, что приводит к увеличению пластической деформации материала.

Методом спектроскопии КРС установлено, что нанодисперсные частицы корунда, введенные в структуру литьевого полиуретана, приводят к уменьшению межмолекулярного взаимодействия в преполимере, что способствует изменению конформации макромолекул полимера. Результатом этого является более полное протекание реакции синтеза с отвердителем и образование более однородной структуры полимера.

Получены композиционные материалы на основе литьевого полиуретана и частиц корунда, обладающие относительным удлинением на растяжение более 300%.

На основании экспериментальных результатов, представленных в этой главе, опубликована статья [159].

3.4 Влияние модифицирования бутадиен-стирольного каучука на свойства резин

Синтетический каучук (бутадиен-стирольный СКС-30 АРК (Рисунок 12)), полученный из бутадиена (76,5%) (Рисунок 12, I) и стирола (23,5%) (Рисунок 12, II), относится к термоэластопластам [28], но плавление его невозможно, так как температура размягчения близка к температуре деструкции. Следовательно модифицирование этого каучука возможно механическим введением наполнителей в структуру размягченного полимера при температуре 140°C.

Модифицирование бутадиен-стирольного каучука проводили на стадии вальцевания (Рисунок 51) в заводских условиях на предприятии Общество с ограниченной ответственностью «Нижекамский завод шин ЦМК» кремнеземными наполнителями (диоксид кремния «Росил-175») в количестве 5% от массы каучука. В качестве образцов сравнения были взяты КМ на основе

бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК, модифицированные зарубежными наполнителями «Перкасил KS-408» и «Зеосил-1165 МР» в количестве 5 масс. %. Однородность перемешивания достигалась многократным складыванием пластин каучука и прокаткой через горячие ($T = 140^{\circ}\text{C}$) вальцы. Изменения прочностных и эксплуатационных характеристик модифицированных резин представлены в таблице 9 и на рисунке 52.

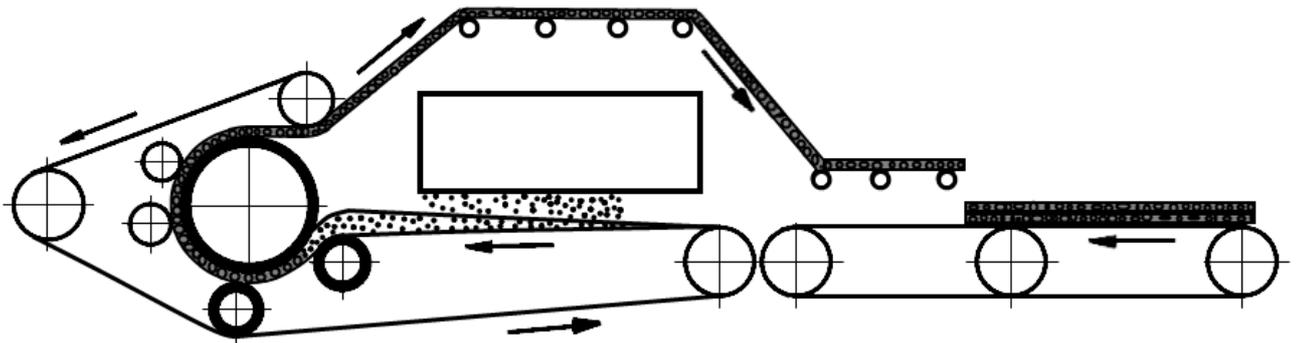


Рисунок 51 – Технологическая схема вальцевания КМ на основе бутадиен-стирольного каучука и диоксида кремния (Росил-175)

Таблица 9 – Физико-механические характеристики резин, модифицированных различными кремнеземными наполнителями

Свойство \ I_6/I_M	0,014	0,025	0,029	0,033	0,035	0,048	0,051	0,066
Вязкость по Муни	105	100	132	115	110	82	140	68
Относительное удлинение, %	618	620	717	634	717	548	597	652

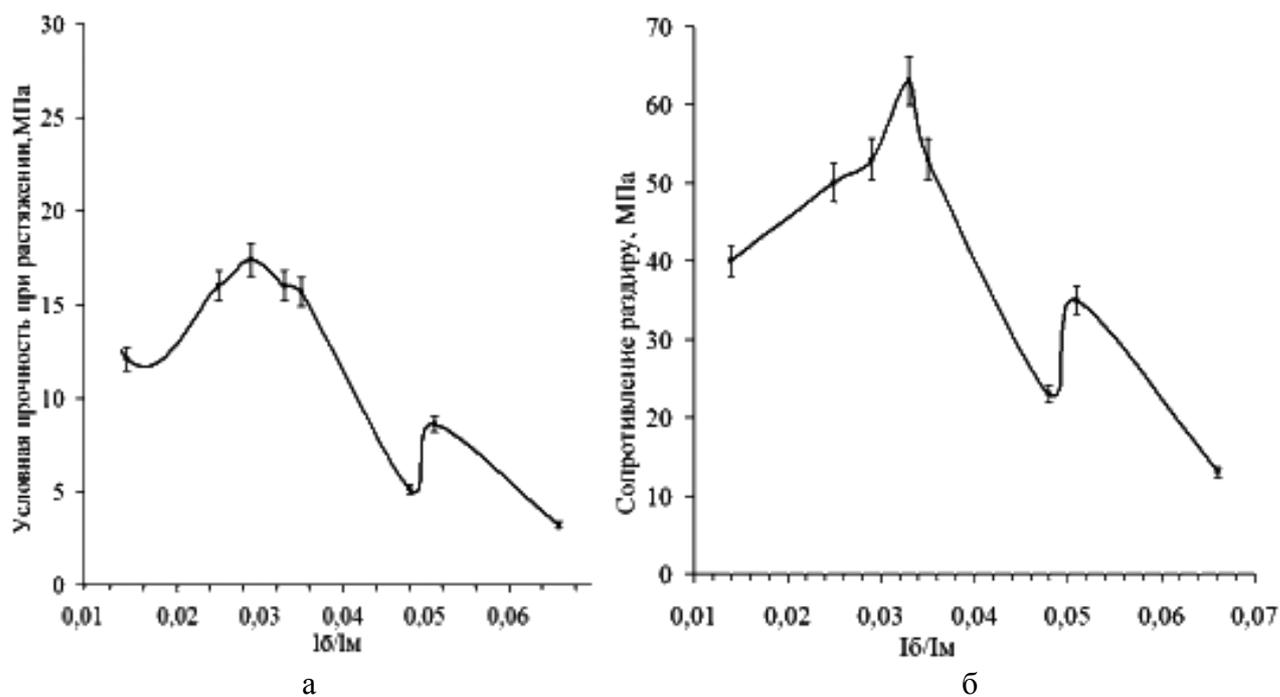


Рисунок 52 – Зависимость физико-механических характеристик каучука (а – условная прочность при растяжении, б – сопротивление раздиру) от гранулометрического состава вводимых наполнителей

Как видно из экспериментальных данных (таблица 9, Рисунок 52), введение в резиновую смесь кремнеземного модификатора с оптимальным отношением больших и малых первичных частиц равным 0,025-0,035 способствует получению наиболее прочных свойств композиционных материалов. При отклонении гранулометрического состава модификатора от оптимального прочностные свойства каучуков снижаются.

Рассмотрим механизм модифицирования каучуков. Из литературных данных известно [160], что большинство каучукоподобных полимеров имеют ленточную упаковку надмолекулярной структуры (Рисунок 53, а). Полимеры, имеющие данную упаковку не обладают резино-упругими свойствами. В результате введения наполнителей в структуру каучуков вначале происходит заполнение ромбических микропор (Рисунок 53, б). Заполнение начинается, прежде всего, маленькими частицами (~ 1-2 нм), так как размер промежутков между поворотами «ленты» (размер микропор), расположенными по одну сторону, составляет порядка 4 нм. В результате (Рисунок 53, б) пластины из пачек макромолекул

каучука раздвигаются и приобретают своеобразную форму «пружинки». Полученный таким образом материал обладает высокими резино-упругими характеристиками, но минимальными прочностными показателями на растяжение.

Когда в макропоры молекул каучука попадают большие частицы (~ 5-6 нм), то они становятся «тормозом» (Рисунок 53, в), и пластины каучука уже не проскальзывают друг относительно друга. В результате этого полученный материал обладает высокими упруго-эластическими свойствами.

Увеличение количества вводимых крупных частиц в структуру каучука приводит к дополнительному встраиванию частиц между лентами и проскальзыванию пластин каучука друг относительно друга (Рисунок 53, г), что способствует безвозвратному изменению длины образца под воздействием внешней силы.

Таким образом, имеется некий оптимум по гранулометрическому составу вводимого диоксида кремния в бутадиен-стирольный каучук, который способствует формированию структуры композиционного материала, обладающего высокими физико-механическими характеристиками.

Предложенная модель объясняет изменения физико-механических характеристик каучуков, происходящих при изменении гранулометрического состава (I_B/I_M) вводимого в них диоксида кремния, который можно варьировать, изменяя температуру распылительной сушки водного раствора кремниевой кислоты.

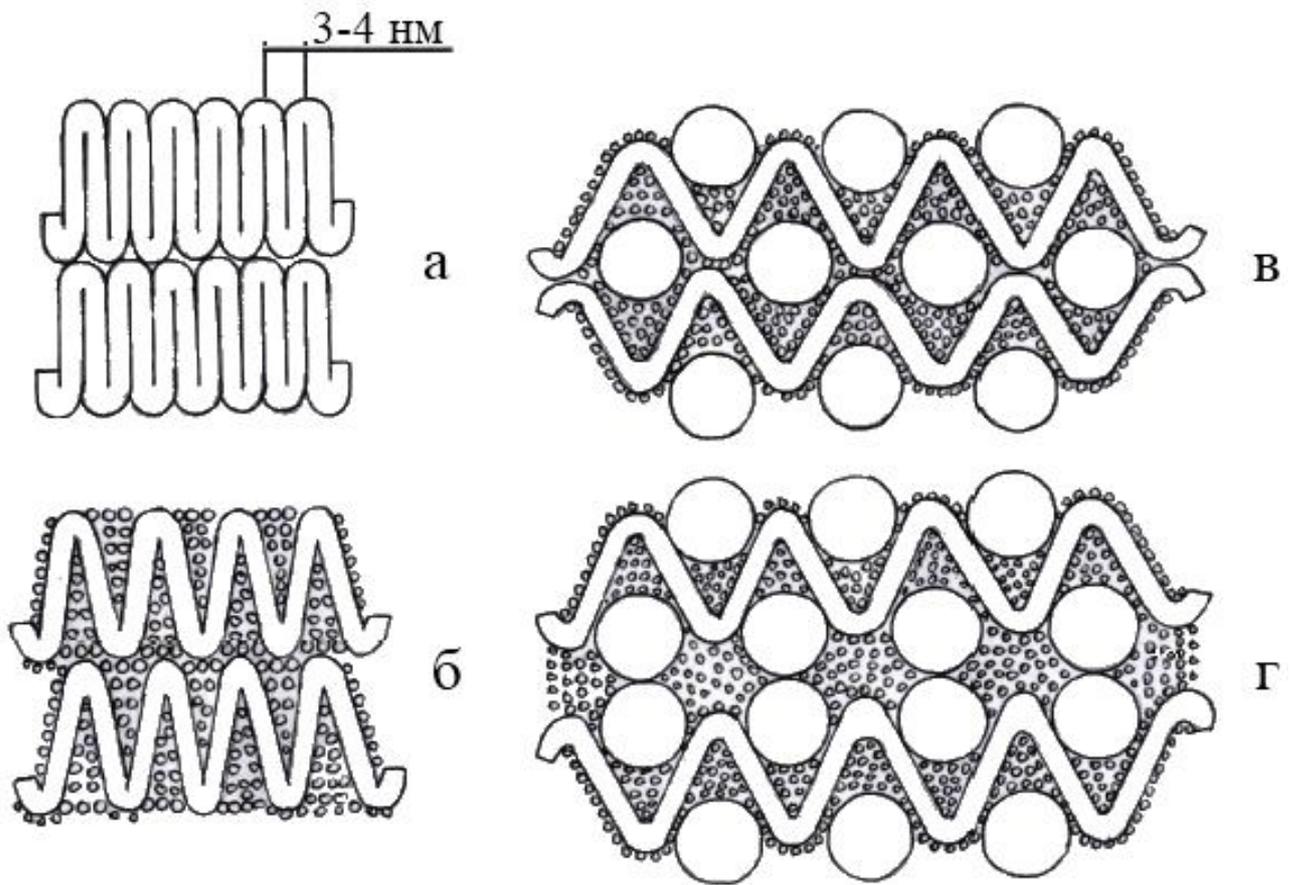


Рисунок 53 – Схема внедрения первичных частиц кремнеземного наполнителя разного размера в структуру каучука

Выводы:

Предложена модель влияния распределения по размерам первичных частиц диоксида кремния на физико-механические показатели резин, основанная на механизме поэтапного заполнения микро- и макропор бутадиен-стирольного каучука первичными частицами наполнителя.

На основании экспериментальных результатов, представленных в этой главе, опубликована статья [161].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые проведено модифицирование пенополиуретана и литьевого полиуретана в процессе их синтеза путем введения керамических частиц корунда и карбида кремния в исходные компоненты (изоцианат, преполимер), содержащие изоцианатные группы ($\sim\text{NCO}$). Показано, что введение керамических наночастиц корунда и карбида кремния в оптимальном количестве в структуру композитов приводит к уменьшению среднего размера зерен полимеров более чем в два раза и, как следствие, к упрочнению материалов.

2. Методом спектроскопии КРС установлено, что нанодисперсные частицы корунда, введенные в структуру литьевого полиуретана, приводят к уменьшению межмолекулярного взаимодействия в полимере, что способствует уменьшению размеров макромолекулярных ассоциатов. Результатом этого является более полное протекание реакции синтеза с отвердителем и образование более однородной структуры полимера.

3. Предложена модель влияния распределения первичных частиц диоксида кремния по размерам на физико-механические показатели резин, основанная на механизме поэтапного заполнения микро- и макропор бутадиен-стирольного каучука первичными малыми и большими частицами наполнителя с размерами $\sim 1-2$ и $\sim 5-6$ нм, соответственно.

4. Предложены методы модифицирования пенополиуретана и литьевого полиуретана посредством введения модификатора на стадии синтеза в исходные компоненты (изоцианат, преполимер), содержащие изоцианатные ($\sim\text{NCO}$) группы.

5. Получены композиционные материалы на основе пенополиуретана и частиц корунда и карбида кремния, обладающие прочностью на растяжение примерно в 2 раза больше и истираемостью в 35-70 раз меньше, чем немодифицированные полимеры.

6. Получены композиционные материалы на основе литьевого полиуретана

и частиц корунда, обладающие относительным удлинением на растяжение более 300%.

Текст диссертации оформлен в соответствии с ГОСТ Р 7.0.11-2011 [162].

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АГО-2 – марки планетарно-центробежных мельниц;
- а.е.м. – атомные единицы масс;
- БЭТ (ВЕТ) – метод определения удельной поверхности;
- ВАК – высшая аттестационная комиссия;
- ВМС – высокомолекулярные вещества;
- ЗП – зерно полимера;
- ИХТТМ СО РАН – Институт химии твердого тела и механохимии Российской академии наук Сибирского отделения;
- КМ – композиционные материалы;
- КРС – комбинационное рассеяние света;
- ЛПУ – литьевой полиуретан;
- МА – малеиновый ангидрид;
- масс. % – массовые проценты;
- МВ – механическое воздействие;
- мкм – микрометр, единица измерения;
- МО – механическая (механохимическая) обработка;
- МУРР – малое угловое рентгеновское рассеивание;
- НК – натуральный каучук;
- нм – нанометр, единица измерения;
- НМС – низкомолекулярные вещества;
- ОАО – Открытое акционерное общество;
- Па, МПа, ГПа, КПа – Паскаль, гига-, кило-, мегаПаскаль, единицы измерения прочности;
- ПАВ – поверхностно-активные вещества;
- ППУ – пенополиуретан;
- ПУ (PU) – полиуретан;
- ПЭО – полиэтиленоксид;

- ПВС – поливиниловый спирт;
- ПТФЭ – политетрафторэтилен;
- ПП – полипропилен;
- СВМП – сверхвысокомолекулярный полиэтилен;
- ПЭ – полиэтилен;
- РТ-250М-2 – машина для проведения разрывных испытаний;
- СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;
- СК – синтетический каучук;
- СКБ – синтетический каучук бутадиеновый;
- СКИ – синтетический каучук изопреновый;
- СКМС – синтетический каучук бутадиен-метилстирольный;
- СКС – синтетический каучук бутадиен-стирольный;
- СКУ – синтетический каучук уретановый;
- СКУ ПФЛ – литевой полифуритовый синтетический каучук уретановый (торговая марка преполимера);
- УДП – ультрадисперсные порошки;
- α -Al₂O₃ – альфа-фаза оксида алюминия (корунд);
- d – диаметр частиц, нм;
- d_{cp} – средний размер частиц, нм;
- EVA – сополимер этилена с винил-ацетатом;
- HDPE – полиэтилен высокой плотности;
- ~NCO – изоцианатные группы;
- ρ – плотность, г/см³;
- PLA – биоразлагаемый полилактид;
- S_{уд.} – удельная поверхность, м²/г;
- SEM (РЭМ) – сканирующая (растровая) электронная микроскопия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hall, E. O. Deformation and ageing of mild steel / E. O. Hall // Proceedings of the Physical Society of London. – 1951. – ser. B. – V. 64. – № 1. – P. 747-753.
2. Petch, N. J. The cleavage strength of polycrystals / N. J. Petch // Journal Iron and Steel Institute. – 1953. – V. 174. – P. 25-28.
3. Иванчев, С. С. Наноструктуры в полимерных системах / С. С. Иванчев, А. Н. Озерин // Высокомолекулярные соединений. – 2006. – Т. 48. – № 8. – С. 1531-1544.
4. Бучаченко, А. Л. Парамагнитный резонанс и детектирование единичного электронного спина [Текст] / А. Л. Бучаченко, Ф. И. Далидчик, С. А. Ковалевский, Б. Р. Шуб // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 7. – С. 611.
5. Далидчик, Ф. И. Сканирующая туннельная колебательная спектроскопия единичных поверхностных комплексов и детектирование одиночных электронных спинов / Ф. И. Далидчик, С. А. Ковалевский, Б. Р. Шуб // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 8. – С. 715.
6. Бучаченко, А. Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века / А. Л. Бучаченко // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – № 5. – С. 419.
7. Роко, М. К. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований [Текст] / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильяма и П. Аливисатоса – перевод с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с., ил.
8. Сергеев, Г. Б. Нанохимия [Текст] / Г. Б. Сергеев – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
9. Уваров, Н. Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем [Текст] / Н. Ф. Уваров, В. В. Болдырев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 4. – С. 307-329.
10. Третьяков, Ю. Д. Процессы самоорганизации в химии материалов [Текст] / Ю. Д. Третьяков // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – С. 731-763.
11. Бланк, В. Д. // Труды VII Сессия международной школы повышения квалификации «Инженерно-химическая наука для передовых технологий». – М.:

НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 2002. – Т. 1. – С. 5.

12. Раков, Э. Г. Методы получения углеродных нанотрубок [Текст] / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 1. – С. 41-59.

13. Дикий, В. В. Термодинамические свойства фуллеренов C_{60} и C_{70} [Текст] / В. В. Дикий, Г. Я. Кабо // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 2. – С. 107-117.

14. Сумм, Б. Д. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии [Текст] / Б. Д. Сумм, Н. И. Иванова // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 11. – С. 995-1008.

15. Ролдугин, В. И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы [Текст] / В. И. Ролдугин // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 10. – С. 899-923.

16. Помогайло, А.Д. Гибридные полимер-неорганические наноконпозиты [Текст] / А. Д. Помогайло// Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 1. – С. 60-89.

17. Бронштейн, Л. М. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц [Текст] / Л. М. Бронштейн, С. К. Сидоров, П. М. Валецкий // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 5. – С. 542-558.

18. Озерин, А. Н. // Труды VII Сессии международной школы повышения квалификации «Инженерно-химическая наука для передовых технологий». – М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова. – 2002. – Т. 1. – С. 185.

19. Чвалун, С. Н. // Труды VII Сессии международной школы повышения квалификации «Инженерно-химическая наука для передовых технологий». – М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова. – 2002. – Т. 2. – С. 158.

20. Джейл, Ф. Х. Полимерные монокристаллы [Текст] / Ф. Х. Джейл. – Л.: Химия, 1968. – С. 26.

21. Каргин, В. А. Структура и механические свойства полимеров. Избранные труды [Текст] / В. А. Каргин. – М.: Изд-во Наука, 1979. – 452 с.

22. Энциклопедия полимеров [Текст] / Под. ред. В. А. Каргина. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – Т. 1. – 1224 с.

23. Энциклопедия полимеров [Текст] / Под. ред. В. А. Кабанова. – М.: Советская энциклопедия, 1974. – Т. 2. – 1032 с.

24. Энциклопедия полимеров [Текст] / Под. ред. В. А. Кабанова. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – Т. 3. – 1152 с.

25. Стрепихеев, А. А. Основы химии высокомолекулярных соединений [Текст] / А. А. Стрепихеев, В.А. Деревицкая. – 3 изд. – М.: Химия, 1976. – 440 с.
26. Ван Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров [Текст] / Д. В. Ван Кревелен; перевод с англ; под ред. А. Я. Малкина. – М.: Химия, 1976. – 416 с.
27. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения [Текст]: учебник для университетов / А. М. Шур. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1981. – 656 с., ил.
28. Encyclopedia of polymer science and technology, v. 1-16, 1964-72, Suppl. v. 1-2, 1976-77.
29. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров [Текст] / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
30. Максанова, Л. А. Полимерные соединения и их применение [Текст]: учебное пособие / Л. А. Максанова, О. Ж. Аюрова. – Улан-Удэ: ВСГТУ, 2005. – 356 с.
31. Нестеренко, Л. Л. Основы химии и физики горючих ископаемых [Текст] / Л. Л. Нестеренко, Ю. В. Бирюков, В. А. Лебедев. – Киев: Высшая школа, 1987. – 359 с.
32. Ужинова, Л. Д. О структурообразовании полиэтилена в ходе полимеризации на гетерогенных металлоорганических катализаторах [Текст] / Л. Д. Ужинова, О. А. Палеев, Н. А. Платэ, Б. Г. Ричмонд. // Высокомолекулярные соединения. – 1975. – Серия А. – Т. 17. – № 7. – С. 15.
33. Пат. 487089 Российская Федерация, МПК⁷ С 08 F 3/06. Способ получения полиэтилена [Текст] / Платэ Н. А., Ужинова Л. Д., Палеев О. А., Поляков З. Н., Пилиповский В. И., Иванчев С. С., Веселовская Е. В. – № 1995296/23-5; заявл. 13.02.74; опубл. 05.10.75, Бюл. М 37.
34. Пат. 614115 Российская Федерация, МПК² С 08 F 110/02, С 08 F 2/32. Способ получения полиэтилена [Текст] / Баулин А. А., Иванчев С. С., Ужинова Л. Д., Платэ Н. А., Андреева И. Н., Машкова Л. В. – № 2336681/23-05; заявл. 23.03.76; опубл. 05.07.78, Бюл. № 25. – 4 с.

35. Ужинова Л. Д., Баулин А. А., Платэ Н. А., Иванчев С. С., Андреева И. Н. // Высокомолекулярные соединения. – 1978. – Серия Б. – Т. 20. – № 1. – С. 73.

36. Баулин А. А., Гольдман А. Я., Фрейдин А. Б., Селихова В. И., Зубов Ю. А., Иванчев С. С. // Высокомолекулярные соединения. – 1982. – Серия Б. – Т. 24. – № 5. – С. 323.

37. Пат. 1776658 А1 Российская Федерация, МПК⁷ С 08 F 110/02. Способ получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена [Текст] / Северова Н. Н., Иванчева Н. И., Спевак Л. Л., Рафайлович Г. М., Дьячков А. Н., Митченко Ю. И., Селихова В. И., Печенкин А. Д., Смольянова О. В., Злотников Л. М., Григорьев В. А., Иванчев С. С., Бакеев Н. Ф., Мищук В. В., Яшина Т. В. – № 4829281/05; заявл. 24.05.90; опубл. 23.11.92, Бюл. № 43. – 4 с.

38. Константинопольская, М. Б., Чвалун С. Н., Селихова В. И., Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолекулярные соединения. – 1985. – Серия Б. – Т. 27. – № 7. – С. 538.

39. Чвалун, С. Н., Щирец В. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолекулярные соединения. – 1992. – Серия А. – Т. 34. – № 2. – С. 100.

40. Чвалун, С. Н., Пошастенкова А. Б., Бакеев Н. Ф. // Высокомолекулярные соединения. – 1992. – Серия А. – Т. 34. – № 2. – С. 109.

41. Пат. 2205845 Российская Федерация, МПК⁷ С 08 J 9/00, С 08 J 5/00. Способ получения пористого пленочного материала из насцентного реакторного порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена [Текст] / Бакеев Н. Ф., Дьячков А. Н., Грибанов С. А., Митченко Ю. И., Озерин А. Н., Валендо А. Я.; заявитель и патентообладатель: Бакеев Николай Филиппович (RU), Дьячков Александр Николаевич (RU), Грибанов Станислав Александрович (RU), Митченко Юрий Иванович (RU), Озерин Александр Никифорович (RU), Валендо Александр Яковлевич (BY). – заявл. 25.07.2001; опубл. 10.06.2003.

42. Uehara, H. Structural characterization of ultrahigh-molecular-weight polyethylene reactor powders based on fuming nitric acid etching / H. Uehara, M. Nakaе, T. Kanamoto, O. Ohtsu, A. Sano, K. Matsuura // Polymer. – 1998. – V. 39. – № 24. – P. 6127-6135.

43. Joo, Y. L. Characterization of ultra high molecular weight polyethylene nascent reactor powders by x-ray diffraction and solid state nmr / Y. L. Joo, O. H. Han, H. K. Lee, J. K. Song // *Polymer*. – 2000. – Т. 41. – № 4. – С. 1355-1368.

44. Sano, A. Ultradrawing of ultrahigh molecular weight polyethylene reactor powders prepared by highly active catalyst system / A. Sano, Y. Iwanami, K. Matsuura, S. Yokoyama, T. Kanamoto // *Polymer*. – 2001. – Т. 42. – № 13. – С. 5859-5864.

45. Selikhova, V. I. Structure and thermodynamic characteristics of high – modulus polyethylene obtained by stretching of monolithized reactor powders / Selikhova V. I., Zubov Y. A., Sinevich E. A., Chvalun S. N., Ivancheva N. I., Smol'yanova O. V., Ivanchev S. S., Bakeev N. F. // *Russian Physics Journal*. – 1992. – Т. 34. – № 2. – С. 92-99.

46. Aulov, V.A. Compaction of superhigh-molecular-weight poly(ethylene) reactor powders / Aulov V. A., Kuchkina I. O., Ozerin A. N., Bakeev N. F., Makarov S. V. // *Macromolecular compounds*. – 2000. – V. 42. – № 11. – P. 1849-1850.

47. Aulov, V. A. Monolithization of ultrahigh-molecular-weight polyethylene reactor powders / V. A. Aulov, S. V. Makarov, I. O. Kuchkina, A. A. Pantyukhin, E. L. Akopyan, A. N. Ozerin, N. F. Bakeev // *Macromolecular compounds*. – 2001. – V. 43. – № 10. – P. 1766-1772.

48. Mark, J. E. // *Journal of Applied: Polymer Science and Polymer Simple* – 1992. – V. 50. – P. 273.

49. Feng Yang, Tuchun Ou, Zhongzhen Yu. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1998. – V. 69. – P. 355.

50. Иванчев С. С., Меш А. М., Речелт Н. и др. // *Высокомолекулярные соединения*. – 2002. – Серия А. – Т. 44. – С. 1996.

51. Волков, В. П. Механохимическая модификация полиэтилена винилтриалкоксисиланами [Текст] / В. П. Волков, А. Н. Зеленецкий, М. С. Федосеев, М. Д. Сизова, Л. В. Владимиров, В. Д. Сурков, С. Н. Зеленецкий, Н. А. Егорова // *Высокомолекулярные соединения*. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 815.

52. Wen, J. Y. Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach / J. Y. Wen and G. L. Wilkes // *Chemistry of Materials*. – 1996. – V. 8. – P. 1667-1681.

53. Иванчев, С. С. Полимеризационное наполнение методом радикальной полимеризации как способ получения композиционных материалов [Текст] / С. С. Иванчев, А. В. Дмитренко // Успехи химии. – 1982. – Т. 51. – № 7. – С. 1178-1200.

54. Иванчев, С. С. Полифункциональные компоненты при радикальной полимеризации и получении полимерных композиций [Текст] / С. С. Иванчев // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – № 7. – С. 1368-1389.

55. Иванчев, С. С. Кинетическая неоднородность процессов радикальной полимеризации [Текст] / С. С. Иванчев, В. Н. Павлюченко // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 8. – С. 700-718.

56. Дмитренко А. В., Демидова В. А., Сасс В. П., Иванчев С. С. // Высокомолекулярные соединения. – 1988. – Серия Б. – Т. 30. – № 3. – С. 172.

57. Иванчев, С. С. Особенности полимеризации стирола, инициированной привитыми на поверхность наполнителя аэросила перекисными инициаторами [Текст] / С. С. Иванчев, Н. С. Ениколопян, Б. В. Полозов и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1981. – Серия А. – Т. 23. – № 9. – С. 2064.

58. Дмитренко А. В., Серушкин М. И., Меш А. М. и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1992. – Серия А. – Т. 34. – № 4. – С. 60.

59. Дмитренко А. В., Меш А. М., Замыслов Р. А. // Высокомолекулярные соединения. – 1990. – Серия А. – Т. 32. № 3. – С. 542.

60. Дмитренко А. В., Меш А. М., Серушкин М. И. и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1993. – Серия А – Т. 35. – № 6. – С. 646.

61. Пат. 2269552 Российская Федерация, МПК⁷ С 08 L 83/07, С 08 L 39/06, G 02 С 7/04. Полимерная композиция для мягких контактных линз продленного ношения и способ ее получения [Текст] / Власова Н. Л., Григорян Г. В., Даниличев В. Ф., Иванчев С. С., Каганова Е. В., Новиков С. А., Павлюченко В. Н., Софронов Г. А., Ушаков Н. А., Чекина Н. А. – заявитель и патентообладатель: Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. – заявл. 23.12.2004; опубли. 10.02.2006.

62. Бойко, Э. В. Новый бифазный силиконгидрогелевый полимерный материал для мягких контактных линз длительного непрерывного ношения [Текст] / Э. В.

Бойко, Н. Л. Власова, В. Ф. Даниличев и др. // Глаз. – 2004. – № 5. – С. 2-5.

63. Андрианова, Г. П. Технология переработки пластических масс и эластомеров в производстве полимерных пленочных материалов и искусственной кожи [Текст]. В 2 ч. Ч 1. Физико-химические основы создания и производства полимерных пленочных материалов и искусственной кожи / Г.П. Андрианова, К.А. Полякова, Ю.С. Матвеев. – 3-е изд., перераб. и доп. – Под ред. Г. П. Андриановой. – М.: КолоС, 2008. – 367 с.

64. Каучук [Электронный ресурс]. – <http://www.krugosvet.ru/node/37952?page=0,3>.

65. Natta G. // Macromolecular Chemistry. – 1960. – № 35. – P. 93.

66. Гуль, В.Е. Структура и механические свойства полимеров [Текст] / В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев. – М.: Лабиринт, 1994. – 367 с.

67. Антипов, В. С. Полиуретановые технологии [Текст] / В. С. Антипов. – М.: Полипринт, 2005. – № 2. – 28 с.

68. Липатов, Ю. С. Структура и свойства полиуретанов [Текст] / Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеев. – К.: Наукова думка, 1970. – 280 с.

69. Антипов, В. С. Полиуретановые технологии [Текст] / В. С. Антипов. – М.: Полипринт, 2007. – № 2 (9). – 60 с.

70. Пенополиуретаны [Электронный ресурс]. – http://www.laboptics.ru/LabOptics_Catalog_Polyurethane.html.

71. Саундерс, Дж. Х. Химия полиуретанов [Текст] / Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш. – Перевод с англ. – М.: Химия, 1968. – 470 с.

72. Пенополиуретаны [Электронный ресурс]. – <http://www.propri.ru/ppu.php>.

73. Керча, Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов [Текст] / Ю. Ю. Керча, – Киев: Наук, думка, 1979. – 224 с.

74. Любартович, С. А. Реакционное формование полиуретанов [Текст] / С. А. Любартович, Ю. Л. Морозов, О. Б. Третьяков. – М.: Химия, 1990. – 288 с.

75. Антипов, В.С. Полиуретановые технологии [Текст] / В. С. Антипов. – М.: Полипринт, 2008. – № 1 (14). – 64 с.

76. Полиуретаны [Электронный ресурс]. – <http://www.e-plastic.ru/main/sprav/s1/sm13>.
77. Кузнецов, Е. В. Практикум по химии и физике полимеров [Текст] / Е. В. Кузнецов, С. В. Дивгун, Л. А. Бударина и др. – М: Химия, 1977. – 256 с.
78. Модифицирование полимеров [Электронный ресурс]. – <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2649.html>.
79. Миркин, Л. И. Физические основы прочности и пластичности. Введение в теорию дислокаций [Текст] / Л. И. Миркин. – М.: МГУ, 1968. – 538 с.
80. Калинина, А. П. Математическая модель нуклеации в жидких металлах на ультрадисперсных керамических частицах [Текст] / А. П. Калинина, А. Н. Черепанов, В. А. Полубояров, З. А. Коротаева // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75. – № 2. – С. 275-281.
81. Tiller, W. A. The electrostatic contribution in heterogeneous nucleation theory: pure liquids / W. A. Tiller, T. R. Takanashi // Acta metallurgica. – 1969. – V. 17. – № 4. – P. 114- 121.
82. Бацанов, С. С. О пределе дробления кристаллов неорганических веществ [Текст] / С. С. Бацанов, В. П. Бокарев // Изв. АН СССР. – Неорганические материалы. – 1980. – Т. 16. – № 9. – С. 1650-1652.
83. Полубояров, В. А. Влияние модифицирования полимеров нанодисперсными керамическими частицами на свойства нанокompозитов [Текст] / В. А. Полубояров, З. А. Коротаева, А. А. Жданок, Т. Б. Белкова, А. И. Гончаров, А. С. Трофимова, Г. Е. Селютин // Ядерная физика и инжиниринг. – 2011. – Т. 2. – № 3. – С. 205-210.
84. Арзамасов, Б. Н. Материаловедение [Текст] / Б. Н. Арзамасов, В. И. Макаров, Г. Г. Мухин и др. – 8-е изд., стереотип. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. – 648 с.: ил.
85. Головин, Ю. И. Введение в нанотехнику [Текст] / Ю. И. Головин – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.: ил.

86. Солнцев, Ю. П. Нанотехнические и специальные материалы [Текст]: учебное пособие для вузов / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин, С. А. Вологжанина, А. П. Петкова. – СПб: Химиздат, 2009. – 336 с.: ил. – ISBN 978-5-93808-177-2.

87. Герасин, В. А. Влияние структуры слоя модификатора на совместимость полимеров с модифицированным монтмориллонитом [Текст] / В. А. Герасин, Ф. Н. Бахов, Н. Д. Мерекалова, Ю. М. Королев, Т. Л. Зубова, Е. М. Антипов // Инженерно-физический журнал. – 2005. – Т. 78. – № 5. – С. 35.

88. Patent Application 20090029167, United States. Polymer nanocomposites including dispersed nanoparticles and inorganic nanoplatelets.

89. Пат. 2000129138/04 WO 99/54393. Полимерный композит и способ его получения [Текст] / Полански Кристин А., Уайт Джерри Е., Гарсес Хуан М., Куперман Алекс, Ридли Дэвид.

90. Пат. 2003137563/04, WO 02/100936. Нанокompозиты с низкой проницаемостью [Текст] / Дайас Антони Дж., Тсоу Энди Х., Чун Дейвид И., ВЭН Вэйцин.

91. Пат. 2007121931/04. Нанокompозиты с низкой проницаемостью [Текст] / Диас Антони Дж., Гон Цайго, Вэн Вэйцин, Чун Дейвид И., Тсоу Энди Х.

92. Пат. 2003137590/04 WO 02/100923. Нанокompозиты с низкой проницаемостью [Текст] / Тсоу Энди Х., Диас Антони Дж.

93. Пат. 2003137562/04 WO 02/100935. Нанокompозиты с низкой проницаемостью [Текст] / Диас Антони Дж., Гон Цайго, Вэн Вэйцин, Чун Дейвид И., Тсоу Энди Х.

94. Patent Application 20070299185, United States. Method for forming nanocomposites.

95. Пат. 2325411С2 Российская Федерация. Способ получения полиолефиновых нанокompозитов [Текст].

96. Пат. 2004109776/04, WO 03/106549. Способ получения полиолефиновых нанокompозитов [Текст] / Роузентал Д. С., Волкович М. Д.

97. Пат. 2007104236/04, WO 2006/085957. Полимерные нанокompозиты и способы их получения [Текст] / Вэн Вэйцин, Диас Антони Дж., Гон Цайго, Пул

Беверли Дж., Неагу Кармен, Карп Крисс Р., Джонстон Молли У., Айерс Джеймс Р.

98. DE 19958197 (A1) Polymercompound, dessen Herstellung und verwendung, sowiedaraushergestellterSinterkörper. – 15. 06.2000.

99. Селютин, Г. Е. Изменение износостойкости пластин сверхвысокомолекулярного полиэтилена при его модификации механически активированными керамическими нанопорошками [Текст] / Г. Е. Селютин, В. А. Ворошилов, Ю. Ю. Гаврилов, В. А. Полубояров, З. А. Коротаева, В. А. Захаров, В. Е. Никитин // Химическая технология. – 2009 – № 7. – С. 422-425.

100. Пат. 2433082 Российская Федерация, МПК⁷ В 82 В 3/00, С 08 J 3/00, С 08 L 23/00, С 08 L 77/00, С 08 К 9/00, С 08 К 3/00. Способ получения полимерных композиций на основе микро- и нанодисперсных керамических порошков [Текст] / Полубояров В. А., Белкова Т. Б., Коротаева З. А., Гончаров А. И.; заявитель и патентообладатель: Закрытое акционерное общество «Уралпластик-Н»; заявл. 28.09.2009; опубл. 10.11.2011.

101. Ушаков, А. В. Получение ультрадисперсных порошков металлов и их соединений вакуумным дуговым распылением [Текст] / А. В. Ушаков, В. Е. Редькин, Г. Ф. Безруких // Ультрадисперсные порошки (УДП), наноструктуры, материалы: Труды Второй межрегиональной конференции с международным участием. – 1999. – С. 46.

102. Ушаков, А. В. Оптимизация режимов распыления при получении ультрадисперсных порошков в дуговом разряде при низком давлении [Текст] / А. В. Ушаков // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: Труды Второй межрегиональной конференции с международным участием. – 1999. – С. 47-49.

103. Ушаков, А. В. Эффективность дуговых источников для получения ультрадисперсных порошков [Текст] / А. В. Ушаков, В. Е. Редькин, Г. Ф. Безруких и др. // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: Труды Второй межрегиональной конференции с международным участием. – 1999. – С. 43-45.

104. Ушаков, А. В. Установка для получения высокодисперсных порошков [Текст] / А. В. Ушаков, В. Е. Редькин, Г. Ф. Безруких // Физикохимия ультрадисперсных систем: Тезисы докладов Пятой Всероссийской конференции – М.: МИФИ, 2000. – С. 86-87.

105. Ушаков, А. В. Способы регулирования каплеобразования при получении высокодисперсных порошков в плазме вакуумной дуги [Текст] / А. В. Ушаков, В. Е. Редькин, Г. Ф. Безруких // Физикохимия ультрадисперсных систем: Тезисы докладов Пятой Всероссийской конференции – М.: МИФИ, 2000. – С. 88-89.

106. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации химических процессов [Текст] / Е. Г. Аввакумов – Новосибирск: Наука, 1988. – 368 с.

107. Механический синтез в неорганической химии [Текст] / Под ред. Е. Г. Аввакумова – Новосибирск: Наука, 1991. – 320 с.

108. Yavari, A. R. Mechanically driven alloying of immiscible elements / A. R. Yavari, P. J. Desre, T. Benameur // Physical Review Letters. – 1992. – V. 68. – № 14. – P. 2235-2238.

109. Полубояров, В. А. Возможности метода механохимических воздействий для приготовления нанодисперсий и модифицирования ими полимеров, металлов, а также для создания керамических материалов [Текст] / В. А. Полубояров, З. А. Кортаева., Г. Е. Селютин, Ю. Ю. Гаврилов // Перспективные материалы. Специальный выпуск (6), часть 2, декабрь – 2008. – № 6. – С. 86-90.

110. Полубояров, В. А. Применение механически активированных ультрадисперсных керамических порошков для улучшения свойств металлов и сплавов [Текст] / В. А. Полубояров, З. А. Кортаева, А. Н. Черепанов, А. П. Калинина, М. А. Корчагин, Н. З. Ляхов // Наука производству. – 2002. – № 2. – С. 2-8.

111. Karagedov, G. R. Mechanochemical grinding of inorganic oxides / Karagedov G. R., Lyakhov N. Z. // Kona Powder and Particle. – 2003. – № 21. – P. 76-87.

112. Полубояров, В. А. Исследование влияния механической обработки на физико-химические свойства MoO_3 [Текст] / В. А. Полубояров, И. А. Паули, З. А. Кортаева, С. Н. Киселевич, О. А. Кириченко, С. П. Дектярев, А. И. Анчаров //

Неорганические материалы. – 1998. – Т. 38. – № 9. – С. 1-100.

113. Полубояров, В. А. Механохимические методы получения ультрадисперсных керамических порошков [Текст] / В. А. Полубояров, З. А. Кортаева, Е. П. Ушакова // Материалы IV Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем». – 1998. – С. 67-68.

114. Полубояров, В. А. О возможности образования дырочных центров в дисперсных оксидных структурах [Текст] / В. А. Полубояров, В. Ф. Ануфриенко, Н. Г. Калинина и др. // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 26. – № 3. – С. 751-753.

115. Poluboyarov, V. A. Dissociative processes in mechanical activation of calcium oxide / V. A. Poluboyarov, E. G. Avvakumov, O. V. Andryushkova and at al. // Siberian chemical journal. – 1991. – № 5. – С. 115-122.

116. Восель, С. В. Изучение методом ЭПР процесса внедрения ионов меди (2) в решетку TiO_2 при механической активации [Текст] / С. В. Восель, Э. Е. Помошников, В. А. Полубояров, В. Ф. Ануфриенко // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 25. – № 6. – С. 1501-1504.

117. Полубояров, В. А. Изучение природы оптического поглощения механически активированных оксидов в спектрах диффузного отражения [Текст] / В. А. Полубояров, О. В. Андрюшкова, Е. Г. Аввакумов, И. А. Паули, О. Б. Винокурова, А. Н. Подкатилин, В. В. Болдырев // Сибирский химический журнал. – 1993. – № 1. – С. 119-125.

118. Полубояров, В. А. Экспериментальное наблюдение последовательности процессов, происходящих при механической обработке оксидов [Текст] / В. А. Полубояров // ФТПРПИ. – 1993. – №1. – С. 93-107.

119. Колесников, А. В. Применение ультрадисперсных порошков для повышения качества деталей машин и механизмов [Текст] / А. В. Колесников, Г. Г. Крушенко, М. Н. Фильков – Алма-Ата: КазНИИТИ, 1991. – 71 с.

120. Пат. 2121510 Российская Федерация, МПК⁷ С 21 С 1/00, С 21 С 7/00, С 22 С 35/00. Способ модифицирования чугунов и сталей [Текст] / Черепанов А. И., Жуков М. Ф., Полубояров В. А., Ушакова Е. П., Дробяз А. И., Мирошник Н. П.; заявитель и патентообладатель Институт теоретической и прикладной механики

СО РАН, Институт химии твердого тела и переработки минерального сырья СО РАН, АОТ Новосибирский завод Химконцентратов. – заявл. 27.11.1996; опубл. 10.11.1998.

121. Poluboyarov, V. A. Preparation of WC and W₂C by Self Propagating High Temperature Synthesis Using a Mixture of Tungsten, Titanium, and Carbon Black Powders / V. A. Poluboyarov, A. A. Zhdanok, Z. A. Korotaeva, V. A. Kuznetsov // Inorganic Materials. – 2014. – V. 50. – № 5. – P. 469-472.

122. Пат. 2240542 Российская Федерация, МПК⁷ G 01 N 23/201. Способ анализа кремнеземистого наполнителя для резин (экспресс метод) [Текст] / Полубояров В. А., Коротаева З. А., Титов В. М., Воронин, А. В., Гареев А. Т., Шатов А. А., Краснов В. А., Якимцев В. В.; заявитель и патентообладатель: Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, НИУ (ИХТТМ СО РАН, НИУ), Открытое акционерное общество «Сода» (ОАО «СОДА»). – заявл. 14.03.2003; опубл. 20.11.2004.

123. Шуров, А. Ф. Физика твердого тела, Малоугловая рентгенография кристаллических и аморфных материалов [Текст] / А. Ф. Шуров, Т. А. Грачева, Н. Д. Малыгин. – М., Высшая школа, 2001. – 141 с.

124. ГОСТ 9293-74. Азот газообразный и жидкий. Технические условия [Текст]. – Введ. 1976-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1974. – 16 с.

125. ГОСТ 10157-79. Аргон газообразный и жидкий. Технические условия [Текст]. – Введ. 1980-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1979. – 19 с.

126. ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия [Текст]. – Введ. 1974-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1972. – 12 с.

127. ТУ 0271-135-31323949-2005. Гелий газообразный. Технические условия. [Текст].

128. ГОСТ 3647-80. Материалы шлифовальные. Классификация. Зернистость и зерновой состав. Методы контроля [Текст]. – Введ. 1982-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1980. – 19 с.

129. ГОСТ 15627-79 Каучуки синтетические бутадиен-метилстирольный СКМС-30АРК и бутадиен-стирольный СКС-30АРК. Технические условия [Текст].

– Введ. 1980-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1979. – 16 с.

130. ТУ 3988-003-49082222-98. Микророшки абразивные супероднородные с нормальными и повышенными требованиями к изометричности зерен [Текст].

131. ТУ 2168-038-00204872-2001. Наполнитель кремнеземный «Росил-175» [Текст].

132. ТУ 2294-005-46898377-2001. Форполимер уретановый СКУ-ПФЛ-74 [Текст].

133. Серкин Ю. С. Техническое описание планетарной мельницы АГО-2 [Текст] / Ю. С. Серкин. – Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2005. – 4 с.

134. Пат. 975068 Российская Федерация, МК³ В 02 С 17/08. Планетарная мельница [Текст] / Аввакумов Е. Г., Поткин А. Р., Самарин О. И.; заявитель и патентообладатель: Институт химии твердого тела и переработки минерального сырья СО АН СССР. – № 3310409/29-33; заявл. 26.06.1981; опубл. 23.11.1982, Бюл. № 43. – 3 с.

135. Паспорт Г62.773.072 ПС. Машина для испытания текстильных материалов РТ-250М-2 [Текст]. – Иваново: УУЗ Минэнерго СССР, 1986. – 47 с.

136. Паспорт Г62.773.070 ПС. Машина для испытания текстильных материалов [Текст]. – Иваново: УУЗ Минэнерго СССР, 1986. – 37 с.

137. Паспорт Г62.773.080 ПС. Прибор переносной для измерения твердости резины по Шору А 2033 ТИР [Текст]. – Иваново: ОАО «Точприбор», 2008. – 22 с.

138. Сущинский, М. М. Комбинационное рассеяние света и строение вещества [Текст] / М. М. Сущинский. – М.: Наука, 1981. – 184 с.

139. Буянова, Н. Е. Определение удельной поверхности дисперсных и пористых материалов [Текст]: Методическое руководство / Н. Е. Буянова, А. П. Карнаухов, Ю. А. Алабужев. – Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1978. – 74 с.

140. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник [Текст] / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – М.: Химия, 1988. – 316 с.

141. ГОСТ 267-73. Резина. Методы определения плотности [Текст] – Введ. 1975-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1974. – 7 с.

142. ГОСТ 269-66 Резина. Общие требования к проведению физико-механических испытаний [Текст]. – Введ. 1966-07-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 15 с.
143. ГОСТ 263-75. Резина. Метод определения твердости по Шору А [Текст]. – Введ. 1977-01-01. – М.: Изд. Стандартов, 1989. – 7 с.
144. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении [Текст]. – Введ. 1978-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1975. – 11 с.
145. ГОСТ 11721-78. Резина пористая. Методы определения упругопрочностных свойств при растяжении [Текст]. – Введ. 1980-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. – 8 с.
146. ГОСТ 11012-69. Пластмассы. Метод испытания на абразивный износ [Текст]. – Введ. 1969-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1969. – 14 с.
147. Волькенштейн, М. В. Колебания молекул [Текст] / М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. – 2-е изд., перераб. – М.: Наука, 1972. – 700 с.
148. Рассеяние света в твердых телах [Текст] / под ред. М. Кордоны, Г. Гюнтеродта; пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – 392 с.
149. Сущинский, М. М. Резонансное неупругое рассеяние света в кристаллах [Текст] / М. М. Сущинский // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 154. – № 3. – С. 353.
150. Гордон, А. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография (справочник) [Текст] / А. Гордон, Р. Форд; перевод с англ. – М.: Мир, 1976. – 511 с.
151. Кочнев, А. М. Модификация полимеров [Текст] / А. М. Кочнев, С. С. Галибеев. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 2008. – 533 с. – ISBN 5-7882-0198-5.
152. Шабурова, Н. А. Материаловедение. Неметаллические материалы [Текст]: учебное пособие / Н. А. Шабурова. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2011. – 82 с.

153. Полубояров, В. А. Влияние механических воздействий на физико-химические процессы в твердых телах [Текст] / В. А. Полубояров, О. В. Андриюшкова, И. А. Паули, З. А. Коротаева. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2011. – 604 с. – ISBN 978-5-7782-1847-5.

154. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы [Текст]: учебник для вузов / Ю. Г. Фролов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 464 с., ил.

155. Технологическая инструкция по литью стоп из вспененного полиуретана методом ручной заливки [Текст]. – Бердск. – 2008. – 7 с. – Инв. № СТО 35551541.029.01

156. Горбунов, Ф. К. Создание композиционных материалов на основе пенополиуретана и керамических частиц [Текст] / Ф. К. Горбунов, В. А. Полубояров, Е. В. Волоскова, Т. И. Гурьянова // Журнал Известия высших учебных заведений: технология легкой промышленности. – 2012. – № 4. – С. 53-56.

157. Волоскова, Е. В. Модифицирование пенополиуретана нанодисперсными керамическими частицами [Текст] / Е. В. Волоскова, Ф. К. Горбунов, В. А. Полубояров, Т. И. Гурьянова, Г. Е. Селютин, Ю. Ю. Гаврилов, А. И. Гончаров / Перспективные материалы. – 2011. – № 11. – С. 396-401.

158. Глинка Н.Л. Общая химия [Текст]: учебное пособие предназначено для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений / Н. Л. Глинка. – 24-е изд., испр. – Л.: Химия, 1985. – 702 с.

159. Горбунов, Ф. К. Влияние нанодисперсного корунда на прочностные характеристики литьевых полиуретанов горячего отверждения [Текст] / Ф. К. Горбунов, В. А. Полубояров, Л. К. Байкина, Е. В. Волоскова // Журнал Перспективные материалы. – 2013. – № 3. – С. 71-76.

160. Каргин В. А., Береснеева Е. Я., Калашникова В. Г. // Успехи химии. – 1967. – Т. 36. – № 2. – С. 203.

161. Полубояров, В. А. Модификация резины кремнеземистым наполнителем Росил-175 различного гранулометрического состава [Текст] / В. А. Полубояров, З.

А. Коротаяева, А. А. Жданок, Ф. К. Горбунов, Л. К. Байкина, Е. В. Волоскова // Журнал Известия высших учебных заведений: технология легкой промышленности. – 2013. – № 2. – С. 3-8.

162. ГОСТ Р 7.0.11-2011 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления [Текст]. – Введ. 2012-09-01. – М.: Стандартинформ, 2012. – 16 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

Комбинационное рассеяние света

Комбинационное рассеяние света (КРС) – рассеяние света в газах, жидкостях и кристаллах, сопровождающееся заметным изменением его частоты. В отличие от рэлеевского рассеяния света, при КРС в спектре рассеянного излучения наблюдаются спектральные линии, отсутствующие в линейчатом спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появляющихся линий (которые называются комбинационными линиями или спутниками) определяется молекулярным строением вещества. КРС открыто в 1928 г. Г. С. Ландсбергом и Л. И. Мандельштамом при исследовании рассеяния света в кристаллах и одновременно Ч. В. Раманом и К. С. Кришнаном при исследовании рассеяния света в жидкостях [1, 2]. В зарубежной литературе КРС обычно называют эффектом Рамана. Спектроскопия КРС – эффективный метод изучения состава и строения вещества.

Общие закономерности. Спектры КРС получают с помощью специальной оптической установки, в которой интенсивный пучок света концентрируют на изучаемом объекте (Рисунок А1).

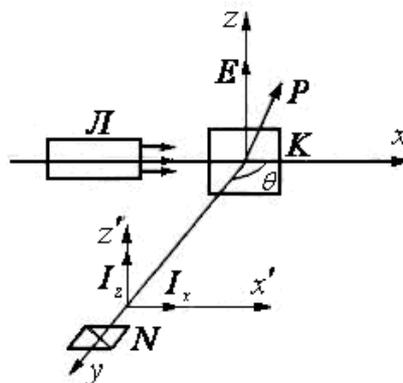


Рисунок А1 – Схема наблюдения комбинационного рассеяния света:

L – источник света (лазер); K – кювета с рассеивающим веществом или кристалл; N – призма Николя; E – электрический вектор возбуждающей световой волны; P – индуцированный дипольный момент

В качестве источника света до 60-х годов чаще всего применялись ртутные лампы, затем их вытеснили лазеры. Рассеянный свет наблюдается под углом рассеяния θ (обычно $\theta=90$ град.) к направлению падающего луча. Спектры КРС регистрируются фотографическим или фотоэлектрическим методом.

При КРС изменение частоты первичного излучения сопровождается переходом рассеивающих молекул на другие колебательные или вращательные уровни: на так называемые колебательные и вращательные КРС (КРС с изменением электронного состояния молекул наблюдалось лишь в небольшом числе случаев). КРС можно рассматривать как процесс, состоящий из двух связанных актов: поглощения кванта $\hbar\omega$ первичного света частоты ω и испускания кванта $\hbar\omega'$ частоты ω' . Однако, в отличие от люминесценции при КРС система под действием кванта с энергией $\hbar\omega$ не переходит в возбуждённое электронное состояние даже на очень короткое время. Поэтому энергия $\hbar\omega$ первичного кванта может быть значительно меньше энергии $\hbar\omega^e$ кванта, способного перевести молекулу из основного электронного состояния $\varepsilon_{\text{э}0}$ в возбуждённое электронное состояние $\varepsilon_{\text{э}1}$ (Рисунок А2, а).

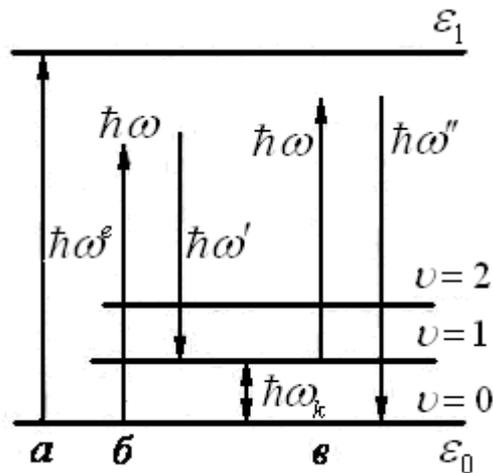


Рисунок А2 – Схема переходов при поглощении и комбинационном рассеянии света

В процессе КРС квант света $\hbar\omega$ воздействует на электронную систему молекулы, передавая ей (или принимая от неё) часть энергии, причём молекула переходит в другое колебательное состояние, а рассеянный ею квант имеет

изменённую энергию $\hbar\omega' \neq \hbar\omega$.

КРС, возникающее при переходе молекулы из невозбуждённого колебательного состояния, характеризуемого колебательным квантовым числом $\nu=0$, в возбуждённое колебательное состояние с $\nu=1$, $\nu=2$ и т. д., называют стоксовым КРС (Рисунок А2, б). Если же до воздействия света молекула находилась в возбуждённом колебательном состоянии, например, характеризуемом $\nu=1$, то при КРС она может перейти в невозбуждённое колебательное состояние с $\nu=0$, причём энергия рассеянного светового кванта $\hbar\omega' > \hbar\omega$ – антистоксового КРС (Рисунок А2, в). Всё сказанное относится и к КРС с изменением вращательного состояния молекулы, характеризуемого вращательными квантовыми числами. Соотношение между энергиями падающих и рассеянных фотонов в случае стоксового КРС имеет вид:

$$\hbar\omega' = \hbar\omega - \hbar\omega_k, \quad (1)$$

и в случае антистоксова КРС:

$$\hbar\omega'' = \hbar\omega + \hbar\omega_k \quad (2)$$

Величина $\hbar\omega_k$ представляет собой энергию возбуждённого колебательного (или вращательного) состояния молекулы.

Соотношения (1), (2) объясняют основные закономерности в колебательных спектрах КРС. Комбинационные линии располагаются симметрично относительно несмещённой (рэлеевской) линии, частота которой совпадает с частотой возбуждающего света ω . Частота каждого из спутников представляет собой комбинацию частоты возбуждающего света и частоты колебательного или вращательного переходов ω_k рассеивающих молекул (отсюда название КРС). Каждому спутнику с частотой $\omega - \omega_k$ (красный, или стоксов спутник) соответствует спутник с частотой $\omega + \omega_k$ (фиолетовый, или антистоксов спутник). В случае колебательного КРС, измерив частоты спутников, можно определить собственные

частоты колебаний молекулы. Некоторые из колебаний молекулы в спектре КРС не проявляются, т. к. они запрещены правилами отбора. Колебательные спектры молекул, возникающие при непосредственных переходах между колебательными уровнями энергии $\hbar\omega_k$, лежат в ИК-области спектра. Они определяются другими правилами отбора, поэтому спектры отбора и инфракрасные спектры не дублируют, а дополняют друг друга. Например, в случае молекул, обладающих центром симметрии, все линии, разрешённые в спектрах отбора, запрещены в ИК-спектре, и наоборот.

Вращение молекул может проявляться в спектрах отбора как независимый вид движения, обуславливая возникновение чисто вращательных комбинационных линий. Кроме того, вращательное движение может накладываться на колебательное, что приводит к усложнению структуры колебательных линий. Поскольку энергия вращательного движения значительно меньше энергии колебаний, чисто вращательный спектр лежит в области от нескольких см^{-1} до нескольких десятков см^{-1} . Такой спектр представляет собой последовательность почти равноотстоящих линий, расположенных симметрично по обе стороны от возбуждающей линии.

Интенсивности спектральных линий, возникающих при КРС, очень малы и при обычных методах наблюдения составляют 10^{-10} - 10^{-13} Вт, причём интенсивность антистоксовых линий значительно меньше, чем стоксовых.

В спектрах КРС (как и в ИК-спектрах) присутствуют обертоны, определяемые условием $\Delta\nu > 1$, в пренебрежении ангармонизмом, они являются комбинациями возбуждающей частоты и частот, кратных ω_k , $2 \cdot \omega_k$, $3 \cdot \omega_k$ и т. д., а также составные частоты, получающиеся при одновременном изменении двух или более колебательных квантовых чисел. Интенсивность обертонов и составных частот в спектрах КРС жидкостей и газов в типичных случаях составляет 10^{-3} и менее от интенсивности основных линий, определяемых условием $\Delta\nu = 1$, и в обычных условиях регистрации обертоны не наблюдаются. Поэтому спектры КРС более просты для интерпретации, чем инфракрасные, где, как правило, проявляются обертоны и составные частоты.

Линии КРС могут иметь различную поляризацию, причём в большинстве случаев они деполяризованы. Степень поляризации:

$$\rho = I_x / I_z, \quad (3)$$

где I_x и I_z – интенсивности рассеянного света с колебаниями вектора напряжённости электрического поля световой волны по осям x' и z' (Рисунок А1). Величина ρ зависит от анизотропии электрооптических свойств рассеивающей системы и типа симметрии рассматриваемого нормального колебания. При колебательном КРС на свободно ориентирующихся системах (молекулах газа или жидкости) в случае естественного падающего света установлены следующие правила поляризации линий КРС [3, 4]:

- для неполносимметричных колебаний молекул – $\rho = 6/7$
- для полносимметричных колебаний молекул с изотропной поляризуемостью (группы симметрии T_d, O_h) – $\rho=0$;
- для полносимметричных колебаний молекул, обладающих другой симметрией – $0 < \rho < 6/7$. Поляризация стоксовых и антистоксовых линий данной колебательной частоты всегда одинакова. При использовании линейно поляризованного первичного излучения степень деполяризации неполносимметричных линий составляет – 3/4. Для кристаллов поляризационные соотношения усложняются.

Вследствие разложения деполяризации линии КРС при установке на пути рассеянного света поляризационной призмы N соотношение интенсивностей линии в спектре зависит от угла поворота этой призмы относительно осей координат. В качестве примера на рисунке А3 приведены спектры CCl_4 , снятые с поляризационной призмой, пропускающей колебания электрического вектора E , соответственно перпендикулярные оси возбуждающего светового луча (а) и параллельные ей (б). Сильно поляризованная линия 459 см^{-1} во втором случае почти полностью погашена.

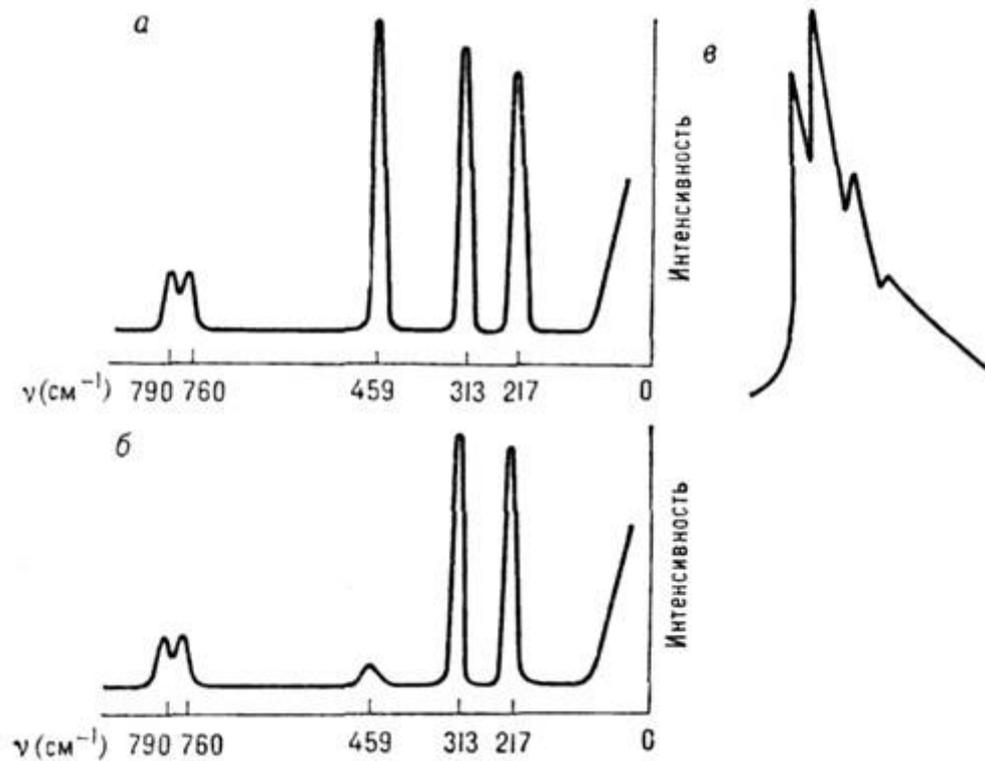


Рисунок А3 – Спектры комбинационного рассеяния света CCl_4 , снятые с поляризационной призмой, пропускающей колебания электрического вектора E , перпендикулярные (а) и параллельные (б) оси возбуждающего светового пучка;
 в – изотопическая структура линии 459 см^{-1}

Линии КРС имеют заметную ширину. В случае колебательного КРС жидкостей полуширина линий обычно имеет значение в пределах $1\text{-}20\text{ см}^{-1}$. Форма контура и полуширина линий зависят от наличия вращения и качания молекул, характера межмолекулярного взаимодействия, ангармоничности колебаний. Структура линий усложняется из-за наложения линий с близкими частотами, в т. ч. линий разных поворотных изомеров и изотопных молекул. В качестве примера на рисунке А3, (в) показана структура линии 459 см^{-1} CCl_4 , обусловленная тем, что в молекулы CCl_4 входят разные изотопы Cl . Сопоставление полуширины со степенью деполяризации линии КРС показывает, что узкие линии обладают наибольшей поляризацией, а широкие – предельной степенью деполяризации.

Теория комбинационного рассеяния света. Теория КРС – часть общей

теории взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Классическая теория КРС на отдельных молекулах основана на трёх положениях: молекулы рассеивают свет вследствие колебаний дипольного момента молекулы, индуцируемого полем падающей световой волны; свет видимой и ближней УФ-областей спектра рассеивается в основном электронной оболочкой молекулы (т. к. ядра атомов, образующие «скелет» системы, смещаются в поле световой волны незначительно); КРС возникает в результате электронно-колебательного взаимодействия в молекуле (взаимное расположение ядер определяет то внутреннее поле, в котором находится электронное облако). Способность электронного облака молекулы деформироваться под действием электрического поля световой волны (её поляризуемость) зависит от конфигурации ядер в данный момент и, следовательно, при внутримолекулярных колебаниях изменяется с частотой этих колебаний, и наоборот – при деформации электронного облака могут возникнуть колебания скелета молекулы. Таким образом, КРС можно рассматривать как результат модуляции индуцированного дипольного момента колебаниями ядер.

Характер связи электронного и колебательного движения в классической теории может быть рассмотрен лишь феноменологически (строгое рассмотрение даёт квантовая теория, см. ниже). Поляризуемость молекулы α зависит от межъядерного расстояния в данный момент времени, т. е. является функцией колебательной координаты (q_i) i -го колебания:

$$\alpha = \alpha(q_i) \quad (4)$$

Разложив функцию (формула (4)) в ряд по степеням q_i в окрестности равновесного значения координаты $q_i=0$, находим:

$$\alpha(q_i) = \alpha(0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \dots \quad (5)$$

Значение колебательной координаты q меняется по гармоническому закону:

$$q_i = q_i \cos(\omega_i t + \delta_i), \quad (6)$$

где δ_i — начальная фаза гармонического колебания.

Поэтому дипольный момент ($p = \alpha E$), индуцированный в молекуле электрическим полем E световой волны ($E = E_0 \cos \omega t$), изменяется со временем (t):

$$\begin{aligned} p(t) &= \left[\alpha(0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 q_{i0} \cos(\omega_i t + \delta_i) \right] E_0 \cos \omega t = \\ &= \alpha(0) E_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 E_0 q_{i0} \cos[(\omega - \omega_i)t + \delta_i] + \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right)_0 E_0 q_{i0} \cos[(\omega + \omega_i)t + \delta_i] \end{aligned} \quad (7)$$

Последнее и предпоследнее слагаемые в (7) появились в результате модуляции колебаний индуцированного дипольного момента колебаниями ядер; в результате в спектре рассеянного света кроме линии частоты ω появляются спутники с комбинационными частотами $(\omega - \omega_i)$ и $(\omega + \omega_i)$. Интенсивность линии КРС пропорциональна $(\partial \alpha / \partial q_i)_0^2$. Если в разложении (5) учесть члены высших порядков, то в выражении для $p(t)$ появятся члены, объясняющие существование обертонов (их интенсивности $\sim (\partial^2 \alpha / \partial q_i^2)_0^2$ и т. д.) и составных тонов (их интенсивности $\sim (\partial^2 \alpha / \partial q \partial q_k)_0^2$ и т. д.). Такой способ рассмотрения возможен при малых амплитудах колебаний ядер, что обеспечивает сходимость ряда (5) во всём интервале изменения q_i . КРС в отличие от рэлеевского рассеяния некогерентно, поскольку начальные фазы (δ_i) колебаний ядер отдельных молекул совершенно независимы.

Квантовая теория комбинационного рассеяния света. В нерелятивистском приближении гамильтониан взаимодействия электронов молекулы с полем

падающей световой волны имеет вид:

$$H = -(e/m)(pA) \quad (8)$$

где e и m – заряд и масса электрона; p – оператор импульса; A – оператор вектор-потенциала поля световой волны. Оператор H описывает переходы с участием двух фотонов лишь при учёте виртуальных состояний, отличающихся от конечного и начального состояний системы (молекула + поле излучения) одним испущенным или поглощённым фотоном.

Вероятность КРС, вычисленная с помощью метода теории возмущений в пренебрежении ширинами начального l и конечного k уровней, определяется формулой [3, 4]:

$$W = \frac{(2\pi)^2 \omega \omega' n}{\hbar^2} |S_{kl}|^2 \left[n' + \frac{\omega'^2}{(2\pi c)^3} \right] \quad (9)$$

где ω , n – частота и число фотонов возбуждающего (падающего) света;

ω' , n' – частота и число фотонов рассеянного света;

S_{kl} – матричный элемент перехода l - k , причём:

$$S_{kl} = \sum_l \left[\frac{(eP_{l1})(e'P_{kl})}{\omega_l^e - \omega - iq_l} + \frac{(e'P_{l1})(eP_{kl})}{\omega_l^e + \omega' - iq_l} \right] \quad (10)$$

где P – полный электрический момент системы;

e , e' – векторы, указывающие направление поляризации соответственно падающего и рассеянного света (световой волны);

$\hbar\omega_l^e$, q_l – энергия и ширина l -го виртуального электронного состояния, соответственно. Умножая вероятность перехода на энергию виртуального электронного состояния ($\hbar\omega'$) и на число рассеивающих молекул:

$$N=N_0 \cdot dx, \quad (11)$$

где N_0 – число молекул в единице объёма;

dx – толщина рассеивающего слоя, получим соответствующее рассматриваемому процессу приращение интенсивности (dI') в слое вещества (dx).

Принимая во внимание, кроме того, что произведение ($\hbar\omega n$) представляет собой интенсивность возбуждающей линии I , находим:

$$dI' = \frac{(2\pi)^2 I \omega'^2 N_0}{\hbar^2} |S_{k1}|^2 \left[\frac{I'}{\hbar\omega'} + \frac{\omega'^2}{(2\pi c)^3} \right] dx \quad (12)$$

Соотношения (10) и (12) связывают интенсивность линии КРС с параметрами электронно-колебательной структуры уровней молекулы. При значительном удалении частоты возбуждающего света от частот электронного поглощения молекулы, т. е. при частоте падающего света намного меньше частоты l -го виртуального электронного состояния ($\omega \ll \omega_i^e$) и пренебрежение первым членом в скобках в формуле (12), имеем:

$$I' = aI\omega'^4 N \quad (13)$$

По мере приближения ω к полосе электронного поглощения молекулы (на расстояниях 20000-30000 см^{-1} от максимума поглощения и ближе) согласно (10) происходит быстрый рост вероятности КРС с частотой, причём этот рост тем более значителен, чем ближе частота возбуждающего света подходит к полосе поглощения и чем интенсивнее эта полоса. Соответственно интенсивность КРС возрастает быстрее, чем это следует из (13). В некоторых случаях удаётся наблюдать КРС и при возбуждении светом, частота которого попадает в область полосы поглощения вещества (резонансное КРС). Возникающий при этом спектр,

сохраняя типичные особенности КРС, отличается необычайно высокими значениями молярной интенсивности линий. КРС в некоторых случаях наблюдается также несколько обертонов [5].

Квантовая теория объясняет различие интенсивностей стоксовых и антистоксовых линий КРС. Поскольку вероятность рассеяния пропорциональна числу рассеивающих молекул, интенсивности $I_{ст}$ и $I_{аст}$ определяются населённостями нулевого и 1-го колебательного уровней энергии молекул. При не очень высоких температурах, населённость 1-го колебательного уровня невелика (например, при комнатной температуре при колебательной частоте 1000 см^{-1} на 1-м уровне находится 0,7% всех молекул), поэтому $I_{аст}$ мала. С повышением температуры населённость возбуждённого колебательного уровня возрастает и $I_{аст}$ увеличивается. Населённость уровней определяется Больцмановским распределением молекул по колебательной энергии, в соответствии с которым:

$$I_{СТ} / I_{АСТ} = [(\omega - \omega_k) / (\omega + \omega_k)]^4 \exp(\hbar\omega_k / kT) \quad (14)$$

Согласно (12) приращение интенсивности I КРС зависит от уже достигнутого уровня этой величины, однако поправочный член в правой части формулы (12), который пропорционален I' , при нормальных условиях опыта столь мал, что им можно пренебречь. В импульсных лазерных установках легко достигаются мощности 10^6 - 10^8 Вт, при которых рассматриваемый член становится преобладающим. Наблюдаемое в этих условиях КРС называют вынужденным КРС (сокращённо – ВКР). Интенсивность линий ВКР экспоненциально зависит от интенсивности возбуждающей линии и числа молекул в рассеивающем объёме вещества.

ВКР обладает рядом особенностей. В спектре ВКР проявляется обычно лишь одна колебательная частота (ω_k)

В спектре с большой интенсивностью проявляются обертоны с колебательными частотами $2 \cdot (\omega - \omega_k)$, $3 \cdot (\omega - \omega_k)$ и д. р., а также антистоксовы

частоты. Излучение первой стоксовой компоненты по ширине линии и угловому распределению «повторяет» возбуждающее излучение, т. е. распространяется по оси возбуждающего луча. Излучение антистоксовых и высших стоксовых компонент частично распространяется по оси, частично в узких конусах под определенным углом к оси, зависящим от свойств рассеивающего вещества и кратности компоненты. Особенности ВКР в основном объясняются тем, что это когерентный процесс, удовлетворяющий определенным фазовым соотношениям [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фабелинский, И. Л. Открытие комбинационного рассеяния света [Текст] / И. Л. Фабелинский // Успехи физических наук. – 1978. – Т. 126. – С. 124.
2. Сущинский, М. М. Комбинационное рассеяние света и строение вещества [Текст] / М. М. Сущинский – М.: Наука, 1981. – 184 с.
3. Плачек, Г. Рэлеевское рассеяние и Раман-эффект [Текст] / Г. Плачек – пер. с нем. – Харьков – Киев: ОНТИ, 1935. – 173 с.
4. Сущинский, М. М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов [Текст] / М. М. Сущинский – М.: Наука, 1969. – 300 с.
5. Шорыгин, П. П. Резонансное комбинационное рассеяние света молекулами и кристаллами, в кн.: Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света [Текст] / П. П. Шорыгин, Л. Н. Овандер – М., 1978.
6. Сущинский, М. М. Вынужденное рассеяние света [Текст] / М. М. Сущинский – М.: Наука, 1985. – 173 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(основное)

Акт о внедрении

ООО «Нейроортопедический центр «ОртоС»

633011 Новосибирская обл., г. Бердск, ул. Морская, д.3 тел.(383-41) 2-42-15 тел/факс (383-41) 2-42-13
ОГРН 1025404726038 ИНН 5445010757

от «09» июня 2010 г. № 64

Директору
НТИ МГУДТ (филиал)
П.С. Карабанову

Акт о внедрении

Настоящий акт составлен о том, что студентом 5 курса НТИ МГУДТ (филиал) Горбуновым Фёдором Константиновичем под руководством доц., к.т.н. Т.И. Гурьяновой кафедры «Химической технологии» НТИ МГУДТ (филиал) на базе ООО «Нейроортопедический центр "ОртоС" был разработан химический состав на основе изоцианатов и полиолов, а также технологическая схема получения пенополиуретанов для изготовления искусственных стоп для протезно-ортопедических изделий. Данная технология внедрена в производство в 2009г.

Управляющий

Руководитель темы



Two handwritten signatures in blue ink. The top signature is larger and more stylized, while the bottom one is smaller and more compact.

И.В. Сахнюк

А.Г. Медведев

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(основное)

Акт о полупроизводственных испытаниях**ООО «Нейроортопедический центр «ОртоС»**633011 Новосибирская обл., г. Бердск, ул. Морская, д.3 тел.(383-41) 2-42-15 тел/факс (383-41) 2-42-13
ОГРН 1025404726038 ИНН 5445010757от «09» июня 2010 г. № 04/1Директору
НТИ МГУДТ (филиал)
П.С. Карабанову**Акт о полупроизводственных
испытаниях**

Настоящий акт составлен о том, что студентом 5 курса НТИ МГУДТ (филиал) Горбуновым Фёдором Константиновичем под руководством доц., к.т.н. Т.И. Гурьяновой кафедры «Химической технологии» НТИ МГУДТ (филиал) на базе ООО «Нейроортопедический центр "ОртоС" была разработана технология модифицирования структуры пенополиуретана нанодисперсными керамическими частицами. Лабораторные испытания показали повышение физико-механических свойств:

- упругопластические свойства;
- устойчивость к истиранию;
- твердость по Шору А.

Установлено, что оптимальным вариантом является модифицированный пенополиуретан, содержащий в качестве наполнителя 1% корунда, обработанный в течение 3-х минут на мельнице АГО-2.

Модифицирование пенополиуретана позволяет улучшить свойства получаемых искусственных стоп, для протезно-ортопедических изделий. Разработанная технология рекомендована к внедрению в производство.

Управляющий

Руководитель темы



И.В. Сахнюк

А.Г. Медведев