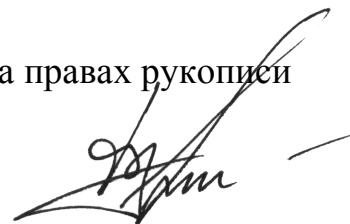


На правах рукописи



Горбунов Фёдор Константинович

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

05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук

и

Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего
профессионального образования
«Новосибирский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Полубояров Владимир Александрович

Официальные оппоненты: **Кряжев Юрий Гаврилович**
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Омский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук,
комплексный научно-исследовательский отдел,
главный научный сотрудник

Ершов Дмитрий Васильевич
Кандидат технических наук, доцент,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования Сибирский
государственный технологический университет,
кафедра химической технологии пластмасс и
эластомеров, заведующий кафедрой

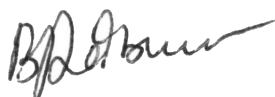
Ведущая организация: Новосибирский технологический институт
(филиал) Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего профессионального образования
«Московский государственный университет
дизайна и технологии»

Защита состоится «27» ноября 2014 г. в 16.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.099.19 при ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный
университет» по адресу: 660074, г. Красноярск, ул. Киренского, 26, ауд. УЛК – 115.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Сибирского
федерального университета по адресу <http://www.sfu-kras.ru>

Автореферат разослан «27» октября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Редькин Виктор Ефимович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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 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: 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, 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 цели были поставлены 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.

Объекты исследования: каучукоподобные полимеры (литьевой полиуретан на основе СКУ ПФЛ-74, пенополиуретан на основе 4,4' – дифенилметандиизоцианата, бутадиен-стирольный каучук СКС-30 АРК) исходные и модифицированные нанодисперсными керамическими частицами корунда, карбида кремния и диоксида кремния. Корунд и карбид кремния различной дисперсности получали методом обработки в высокоэнергетических механохимических активаторах, кремнеземный наполнитель (диоксид кремния) – методом распылительной сушки водного раствора кремниевой кислоты.

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 (~ 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 ~ 1-2 и ~ 5-6 нм, соответственно.

Практическая значимость

- Предложены методы модифицирования пенополиуретана и литьевого полиуретана посредством введения модификатора на стадии синтеза в исходные компоненты (изоцианат, преполимер), содержащие изоцианатные (~ 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%.

Защищаемые положения:

- 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 $\sim 1-2$ и $\sim 5-6$ 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.

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. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы, включающего 162 наименования, и 3 приложений. Работа изложена на 131 странице, включая 53 рисунка и 9 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

В первой главе представлен обзор литературных источников, посвященных классификации и свойствам высокомолекулярных веществ (каучуков, полиуретанов), получению полимерных нанокомпозитов и способам получения ультрадисперсных частиц, а также способам введения модификаторов в полимеры.

Вторая глава включает описание объектов и методов исследования, реактивов и оборудования.

В третьей главе описано получение и исследование модификаторов, полимеров, полимерных композитов, способов введения модификаторов в полимеры на основе пенополиуретана и литьевого полиуретана, и описание модели модифицирования резины диоксидом кремния.

Получение ультрадисперсных порошков

Описаны методики получения ультрадисперсных порошков корунда и карбида кремния различной дисперсности с использованием центробежно-планетарной мельницы АГО-2 и исследование их характеристик: морфологии частиц (рис. 1), среднего размера частиц (рис. 2), распределения частиц по размерам (рис. 3) и др.

Получены керамические порошки корунда и карбида кремния с максимальной дисперсностью при добавлении 1,5% воды в процессе механохимической обработки (МО). Методом седиментации в воде были получены порошки подобной фракции.

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

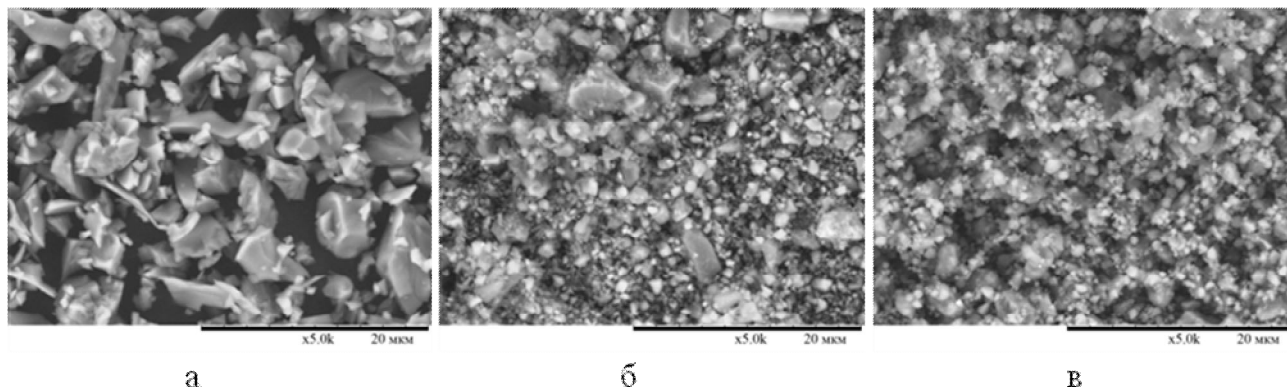


Рисунок 1 – Микрофотографии корунда: а – до МО ($d_{cp} \sim 880$ нм); б – после МО в течение 3 мин ($d_{cp} \sim 400$ нм); в – после МО в течение 3 мин с добавлением воды ($d_{cp} \sim 40$ нм)

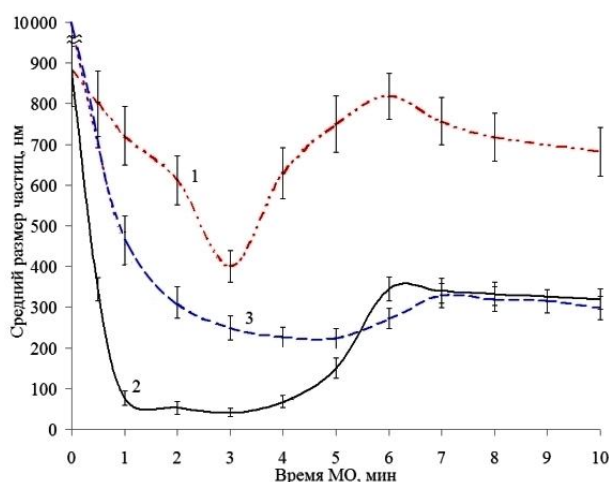


Рисунок 2 – Зависимость среднего размера керамических частиц от времени МО:
1 – корунд; 2 – корунд + 1,5% H₂O; 3 – карбид кремния

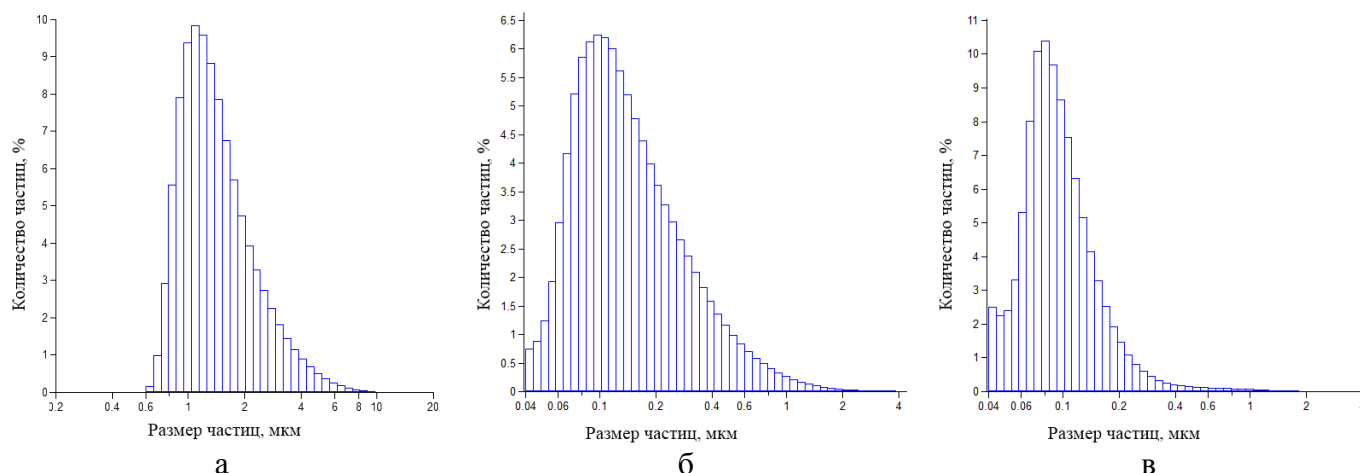


Рисунок 3 – Распределения по размерам частиц корунда (а – до МО; б – после МО в течение 3 мин с добавлением воды) и карбида кремния (в – после МО в течение 5 мин)

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

На рисунке 4 представлено распределение по размерам частиц кремнеземных наполнителей, полученное методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР): «Перкасил KS-408» (Рисунок 4, а, кривая 1), «Зеосил-1165 МР» (Рисунок 4, а, кривая 2) и «Росил-175» (стандартный и полученный при различных режимах сушки) (Рисунок 4, б, кривые 1-4). Из рисунка видно, что меняя параметры сушки можно менять гранулометрический состав порошков кремнеземного наполнителя «Росил-175».

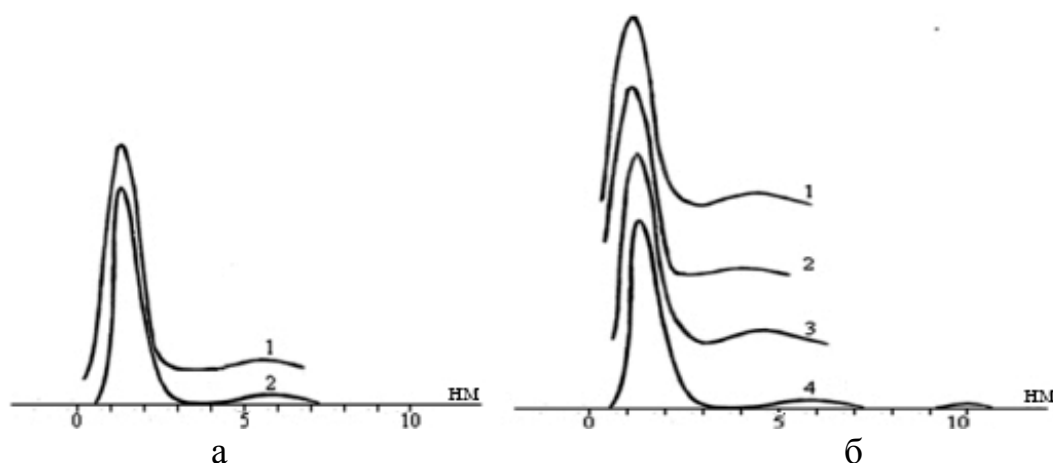


Рисунок 4 – Распределение частиц кремнеземных наполнителей по размерам:
(а) «Зеосил-1165 МР» (1) и «Перкасил KS-408» (2); (б) «Росил-175»: 1 – стандартный;
2 – режим I; 3 – режим III; 4 – режим IV

В таблице 1 приведены отношения интенсивностей $I_{\max \text{ масс}}^{\text{бол. частиц}}$ больших частиц к $I_{\max \text{ масс}}^{\text{мал. частиц}}$ 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 $I_{\max \text{ масс}}^{\text{бол. частиц}} / I_{\max \text{ масс}}^{\text{мал. частиц}} = 0,025-0,035$ (по данным МУРР). Такое отношение интенсивностей имеют образцы «Росил-175», полученные I, III и IV режимами сушки.

Таблица 1 – Характеристики кремнеземных наполнителей

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

Исследования физико-механических свойств (плотность, прочность, удлинение, остаточное удлинение, твердость, износостойкость и т. д.), структурных изменений и других характеристик композиционных материалов на основе полиуретанов и бутадиен-стирольного каучука проводили по стандартным методикам.

Получение и свойства композиционных материалов на основе пенополиуретана

Пенополиуретаны (ППУ) относятся к сшитым полимерам, поэтому модифицирование их в расплаве или растворе невозможно. Вследствие этого модифицирование ППУ проводили в процессе синтеза, когда исходные компоненты находились в жидком состоянии. Наполнитель 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.

На рисунке 5 представлены изменения физико-механических свойств модифицированных ППУ, в зависимости от концентрации и дисперсности наполнителя. Физико-механические показатели исходного (немодифицированного) ППУ следующие: 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 – $0,71 \text{ мм}^3/\text{м}$. Из рисунка 5 видно, что введение в ППУ корунда ($d_{cp} \sim 40 \text{ нм}$) в количестве 1 масс. % приводит к увеличению прочности на растяжение более чем на 70% (рис. 5, б, кривая 3), относительному удлинению на 14% (рис. 5, в, кривая 3), износостойкости примерно в 70 раз (рис. 5, г, кривая 3), к снижению остаточного удлинения на растяжение на 13% (рис. 5, д, кривая 3) и твердости по Шор А на 15% (рис. 5, е, кривая 3) относительно немодифицированного ППУ.

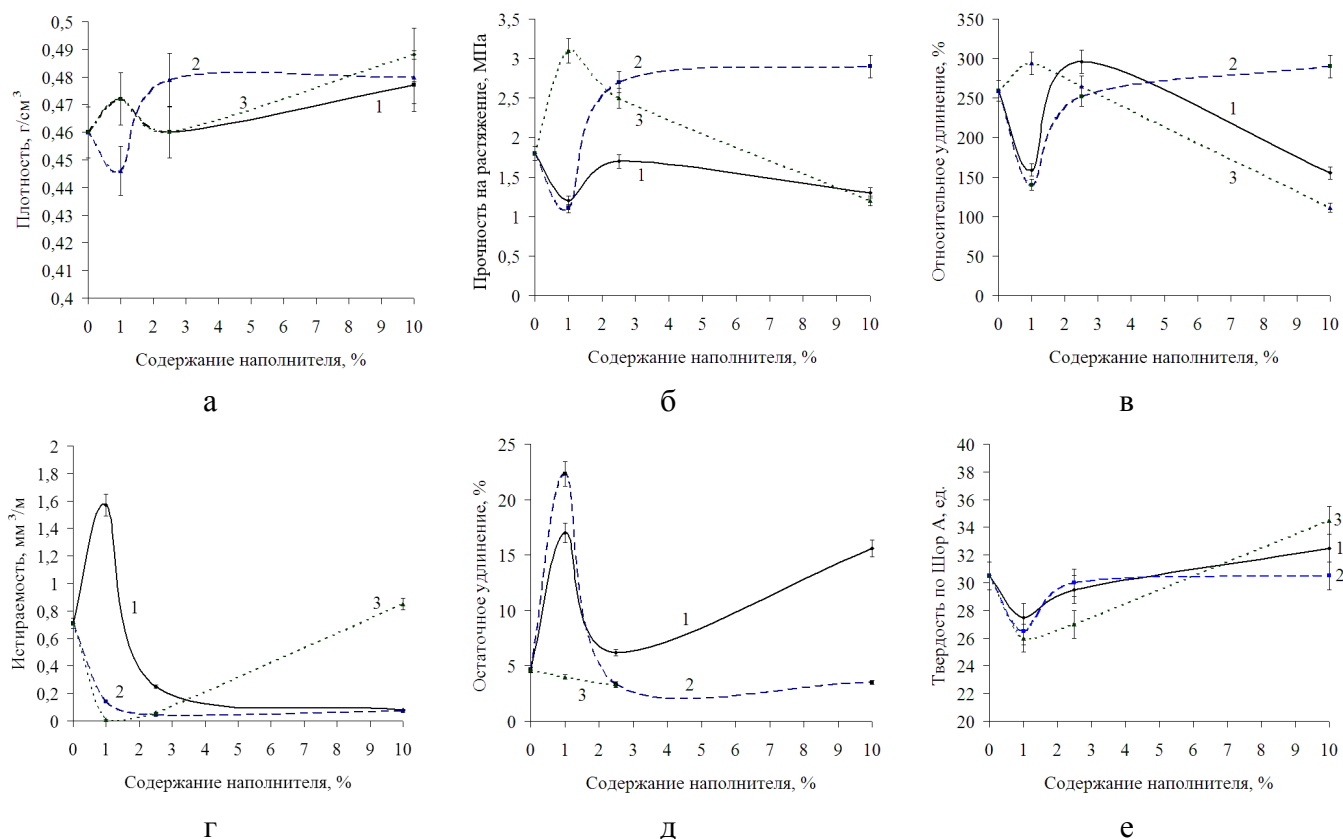


Рисунок 5 – Зависимости физико-механических характеристик (а – плотность, б – прочность, в – относительное удлинение, г – остаточное удлинение, д – твердость, е – истираемость) КМ на основе ППУ от степени наполнения корундом ($d_{cp} \sim 880, 75, 40 \text{ нм}$)

КМ на основе ППУ и корунда с $d_{cp} \sim 75$ и 880 нм достигают похожих физико-механических показателей (рис. 5, кривые 1, 2, соответственно) при содержании модификатора в количестве 2,5 масс. %.

Изменения таких немаловажных эксплуатационных характеристик КМ, как остаточное удлинение (рис. 5, д, кривая 3), истираемость (рис. 5, г, кривая 3) в результате модифицирования ППУ корундом со средним размером частиц ~ 40 нм в количестве 1 масс. % коррелируют с другими физико-механическими показателями: плотностью, прочностью на растяжение и относительным удлинением (рис. 5, а, б, в, кривая 3), а именно, при увеличении плотности и прочности – снижается истираемость и остаточное удлинение.

Зависимости изменения физико-механических характеристик ППУ, модифицированных ультрадисперсным карбидом кремния ($d_{cp} \sim 250$ нм) (рис. 6) схожи с зависимостью изменения физико-механических свойств КМ на основе ППУ, модифицированных корундом (рис. 5). При содержании керамических частиц карбида кремния ($d_{cp} \sim 250$ нм) в количестве 2,5 масс. % в структуре КМ на основе ППУ наблюдается увеличение таких показателей, как плотности на 4% (рис. 6, а), прочности на растяжение на 67% (рис. 6, б), относительного удлинения на 5% (рис. 6, в) и стойкости к абразивному износу в 36 раз (рис. 6, г) по отношению к немодифицированному ППУ. При этом происходит снижение твердости по Шор А на 28% (рис. 6, д) и остаточного удлинения на 28% (рис. 6, е).

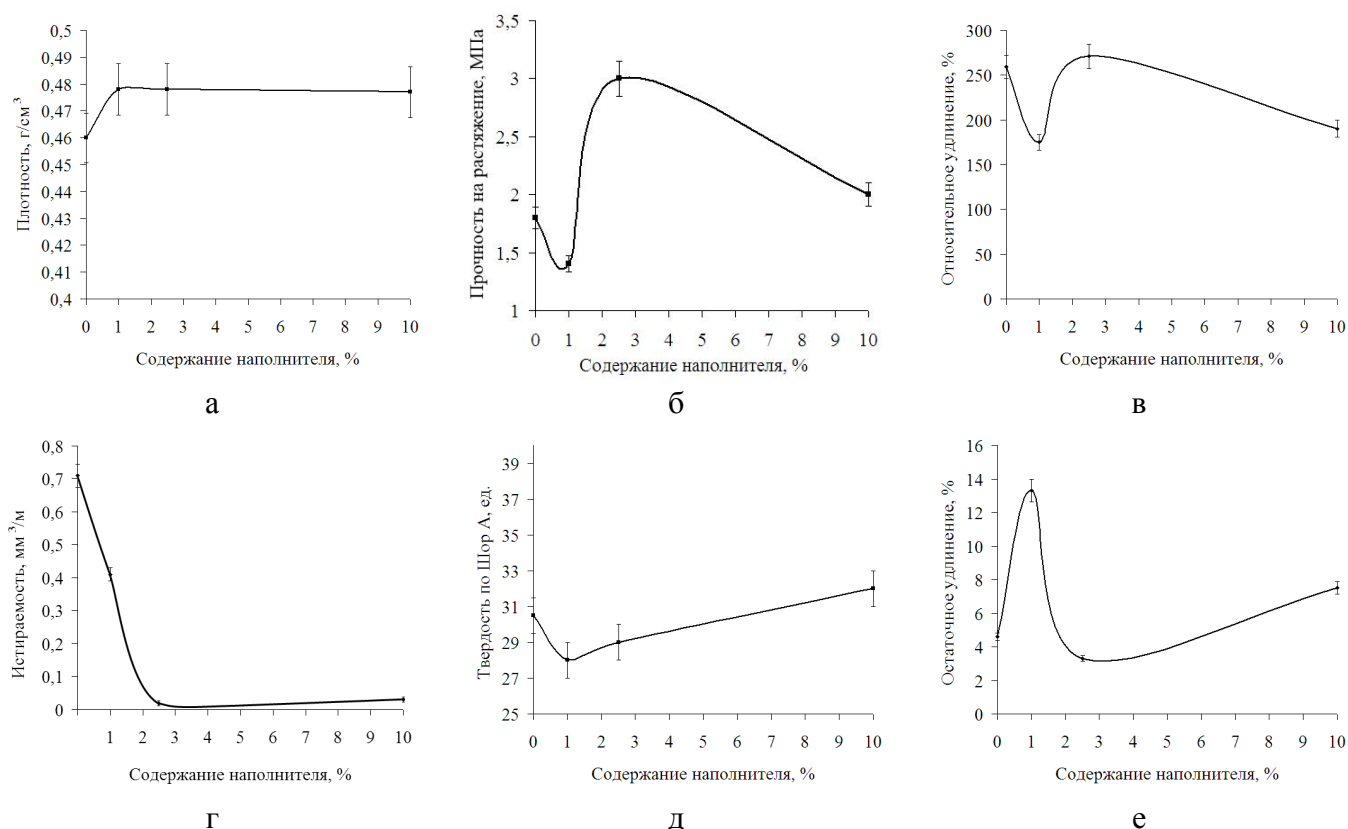


Рисунок 6 – Зависимости физико-механических характеристик (а – плотность, б – прочность, в – относительное удлинение, г – остаточное удлинение, д – твердость, е – истираемость) КМ на основе ППУ от степени наполнения карбидом кремния ($d_{cp} \sim 250$ нм)

При наполнении ППУ карбидом кремния различной дисперсности ($d_{cp} \sim 10$ мкм, 250 и 220 нм) при одной концентрации (1 масс. %) наблюдается закономерность:

чем больше дисперсность наполнителя, тем выше прочностные характеристики композита относительно немодифицированного ППУ.

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% (рис. 7, а), прочности на растяжение на 30% (рис. 7, б) и износостойкости почти в 25 раз (рис. 7, в).

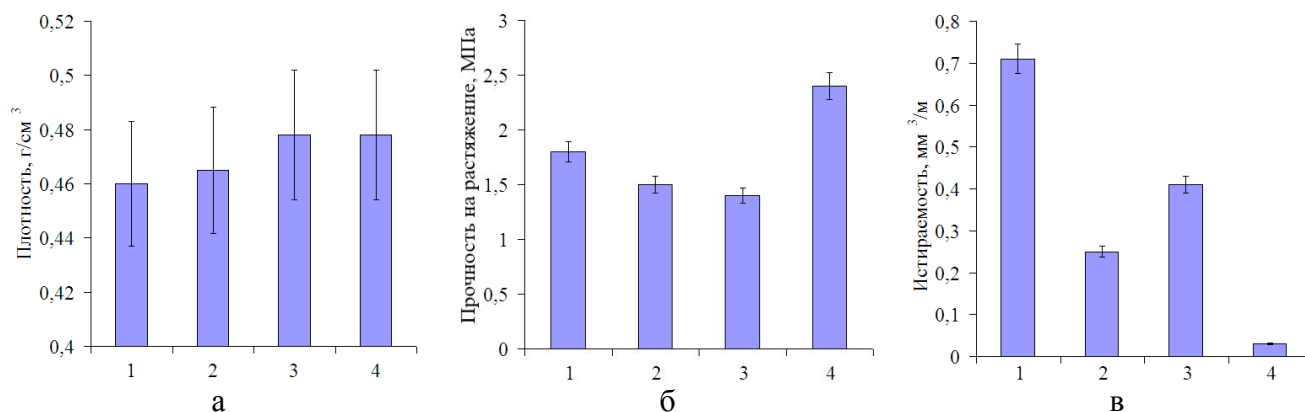


Рисунок 7 – Зависимости физико-механических показателей (а – плотность, б – прочность, в – истираемость) ППУ композитов от среднего размера частиц карбида кремния (содержание наполнителя 1 масс. %): 1 – немодифицированный ППУ; 2 – 10 мкм; 3 – 250 нм; 4 – 220 нм

Изменение физико-механических свойств КМ на основе ППУ обусловлено структурными изменениями полимера, происходящими в присутствии керамических наночастиц. Средний размер зерен полимера (ЗП) немодифицированного ППУ составляет ~ 3 мкм (рис. 8, а). 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 (рис. 8, б), что обеспечивает образование более однородной структуры и приводит к улучшению служебных характеристик.

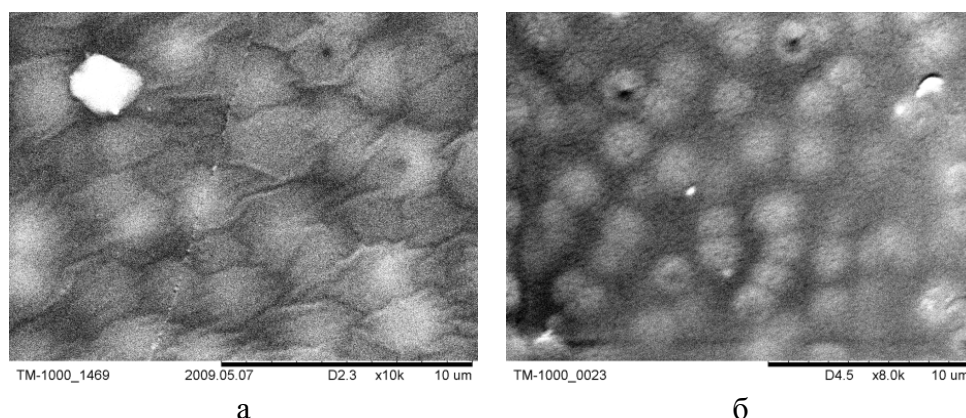


Рисунок 8 – Микрофотографии ППУ: а – немодифицированный образец; б – модифицированный корундом ($d_{cp} \sim 40$ нм, 1 масс. %)

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 (рис. 8, б) вследствие того, что большое количество зерен ограничивает рост друг друга (рис. 9).

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 происходит их слипание с образованием агрегатов (Рисунок 9, д). Агрегаты, также как и первичные частицы, стремятся изолированно распределяться в структуре полимера, но их размер существенно больше, а, следовательно, количество – меньше.

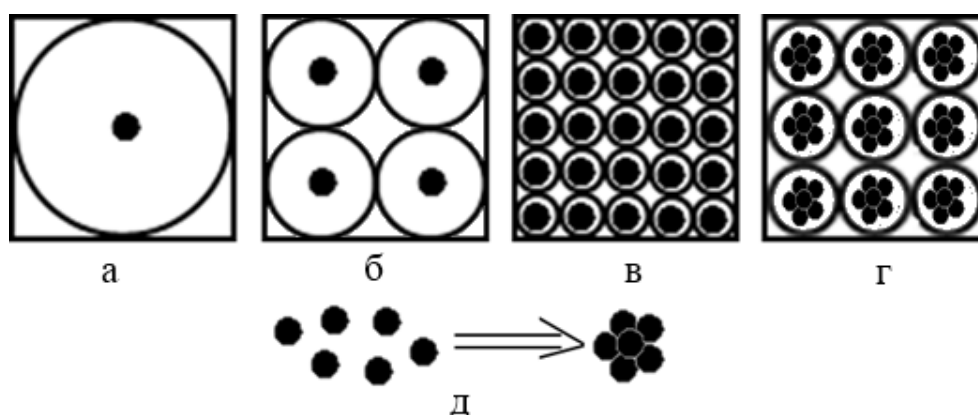


Рисунок 9 – Зависимость изменения размера ЗП от количества структурообразующих центров: а – один; б – два; в – равномерно распределены; г – агрегированные частицы; д – процесс агрегации частиц

Изменение свойств КМ на основе ППУ, модифицированных карбидом кремния, также происходит за счет изменения размера зерен полимера. Из рисунка 10 видно, что идет уменьшение среднего размера ЗП до $\sim 1,5$ мкм.

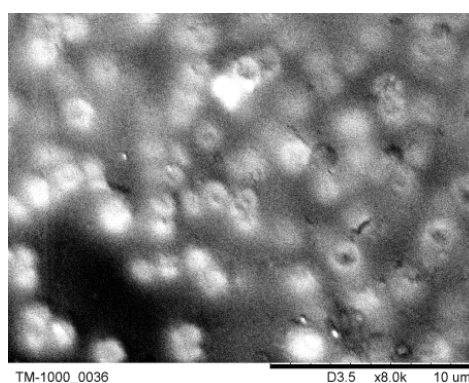


Рисунок 10 – Микрофотография КМ на основе ППУ и карбида кремния ($d_{cp} \sim 250$ нм, 2,5 масс. %)

Для исследования влияния малых концентраций модификаторов на свойства КМ в структуру ППУ вводили нанодисперсные порошки корунда и карбида кремния в количестве менее 1 масс. % (табл. 2).

Как видно из таблицы 2, 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 (табл. 2), на основе ППУ, наполненных модификатором в количестве 1-10 масс. %.

Таблица 2 – Физико-механические свойства КМ на основе ППУ, модифицированных в количестве ≤ 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 (рис. 11).

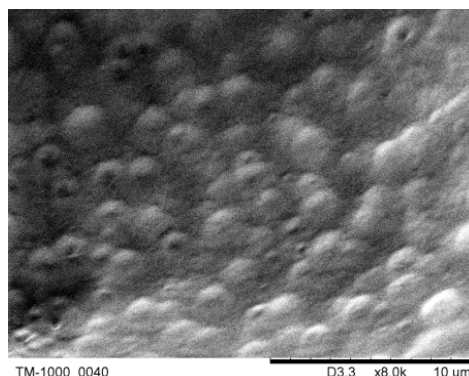


Рисунок 11 – Микрофотография КМ на основе ППУ и корунда ($d_{cp} \sim 40$ нм, 0,0001 масс. %)

Изменение средних размеров зерен полимера при модифицировании ППУ во всем диапазоне концентрации наполнителей представлено на рисунке 12.

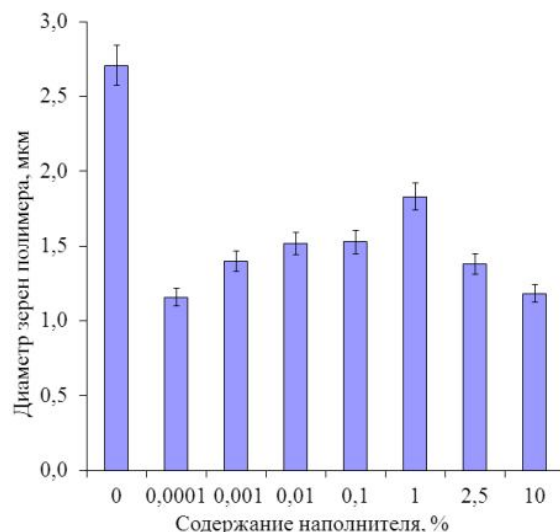


Рисунок 12 – Изменение среднего размера зерен ППУ, модифицированного корундом ($d_{cp} \sim 40$ нм)

Как видно из рисунков 5, 12 и данных таблицы 2, 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 (рис. 13), плотность, прочность и т.д., т.е. прочностные свойства КМ описываются законом Холла-Петча.

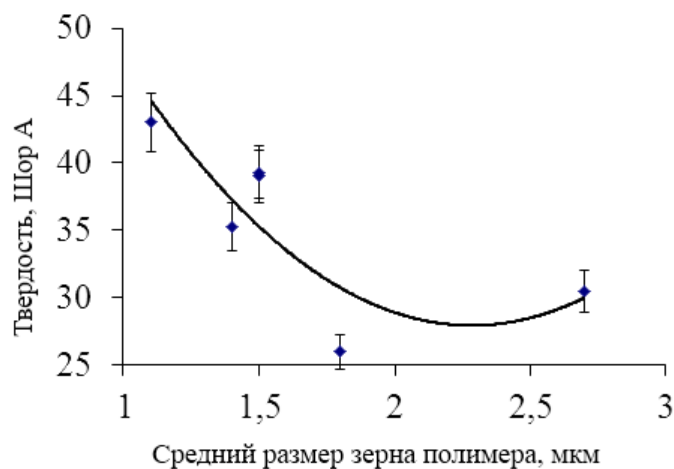


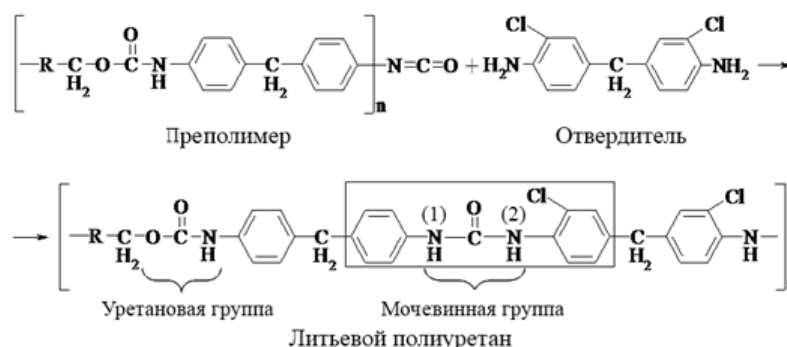
Рисунок 13 – Изменение твердости в зависимости от среднего размера ЗП

Получение и свойства композиционных материалов на основе литьевого полиуретана

Литьевые полиуретаны (ЛПУ) горячего отверждения синтезировали из преполимера уретанового СКУ ПФЛ-74 на основе простого полиэфира и отвердителя уретановых преполимеров МОСА путем отверждения смеси в литьевой форме (рис. 14).

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 преполимер на стадии смешения исходных компонентов синтеза ЛПУ, так как в его структуре

содержится реакционно-способная изоцианатная ($\sim \text{NCO}$) группа, по которой идет основная реакция синтеза.



Изменение физико-механических характеристик КМ на основе ЛПУ от степени наполнения представлены в таблице 3.

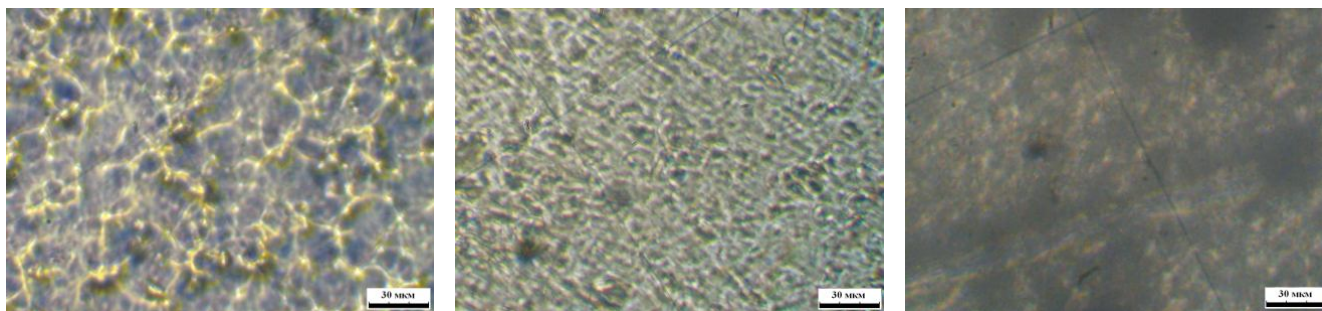
Как видно из таблицы 3, при введении в структуру ЛПУ корунда со средним размером частиц ~ 40 нм в количестве 0,001 и 2,5 масс. % наблюдается увеличение относительного удлинения более чем на 300% и снижение значения модуля Юнга в 2 раза. Следовательно, в результате модифицирования ЛПУ нанодисперсным корундом ($d_{cp} \sim 40$ 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 3 – 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 ЛПУ, наблюдаются структурные изменения, которые показаны на рисунке 15. В структуре немодифицированного ЛПУ содержатся как крупные (~ 15 мкм), так и мелкие (~ 7 мкм) зерна полимера (рис. 15, а, рис. 16). 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. %) (рис. 15, б, рис. 16) и образование более однородной структуры полимера.



а

б

в

Рисунок 15 – Микрофотографии КМ на основе ЛПУ: а – немодифицированный образец, модифицированный корундом ($d_{cp} \sim 40$ нм) масс. %: б – 0,001; в – 2,5

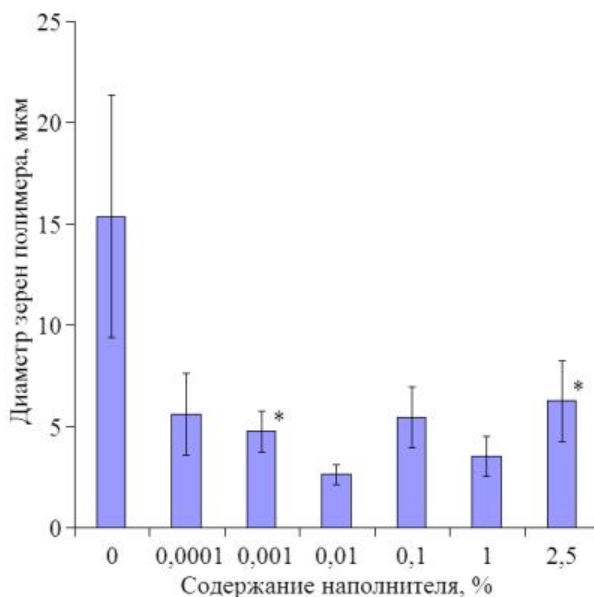


Рисунок 16 – Зависимость изменения размера зерен ЛПУ от содержания модификатора

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 14. Наличие непрореагировавших исходных компонентов в немодифицированном ЛПУ демонстрируют данные микроскопии и дифференциально термический анализ (ДТА) (рис. 17).

По данным ДТА немодифицированного ЛПУ (рис. 17, 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. %) (рис. 17, кривая 3) виден экзотермический эффект. Этот экзоэффект может быть связан с разрушением лишь однородного по составу и структуре полимера. 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.

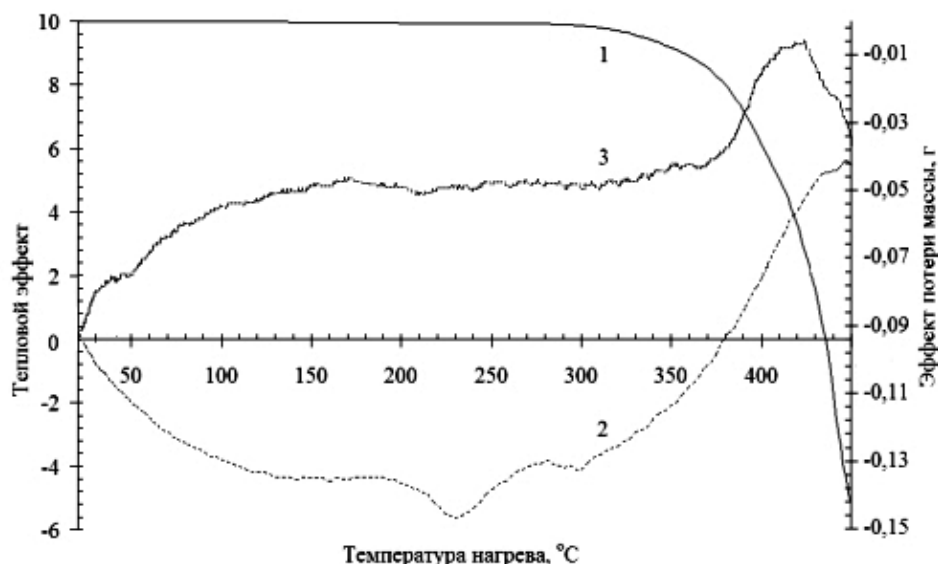


Рисунок 17 – Кривые ТГА (1) и ДТА разложения ЛПУ: 2 – немодифицированный образец; 3 – модифицированный корундом ($d_{cp} \sim 40$ нм, 0,001 масс. %)

Изменения, происходящие в структуре полимера, исследовали методом спектроскопии КРС. Анализ спектров КРС образцов КМ на основе ЛПУ (рис. 18) 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).

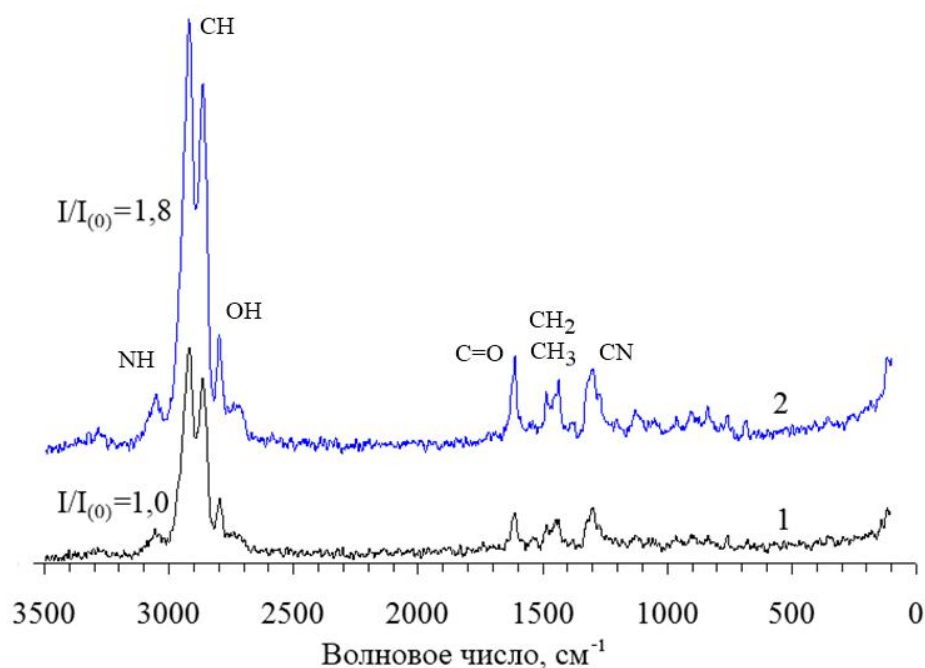


Рисунок 18 – Спектры КРС ЛПУ: 1 – немодифицированный образец, 2 – модифицированный корундом ($d_{cp} \sim 40$ нм, 0,001 масс. %)

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 (рис. 19) фрагмента полиуретана, состоящего из бензольного кольца и мочевиновой группы (на рис. 14 выделен рамкой) видно, что в бензольном кольце шесть p -орбиталей взаимно перекрываются, в результате формируется единая замкнутая π -электронная оболочка, стабильная система. А в мочевиновой группе π -связь присутствует между атомами углерода и кислорода. В рассматриваемой системе существует еще одна возможность образования π -связи через неподеленную 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 неподеленную 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.

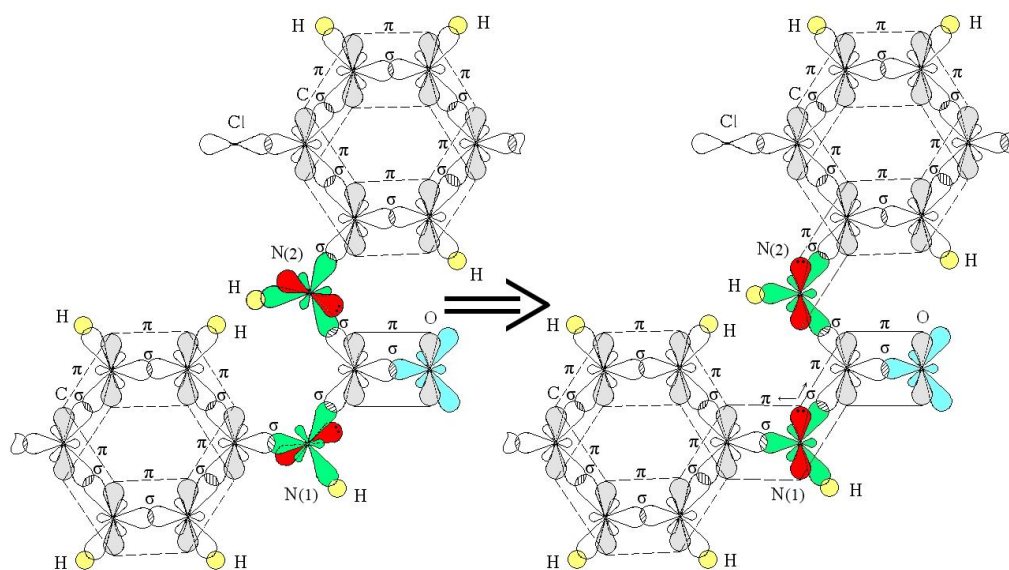


Рисунок 19 – Электронная схема образования системы π -связей в ЛПУ при его модифицировании

Таким образом, увеличение интенсивности пиков КР при введении оптимального количества наполнителя доказывает изолирование макромолекул друг от друга.

Влияние модифицирования бутадиен-стирольного каучука на свойства резин

Синтетический каучук (бутадиен-стирольный СКС-30 АРК), полученный из бутадиена (76,5%) и стирола (23,5%), относится к термоэластопластам, 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.

Изменения прочностных и эксплуатационных характеристик модифицированных резин, представлены в таблице 4 и на рисунке 20.

Как видно из экспериментальных данных, 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.

Таблица 4 – Физико-механические характеристики резин, модифицированных различными кремнеземными наполнителями

Свойство \ I_{δ}/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

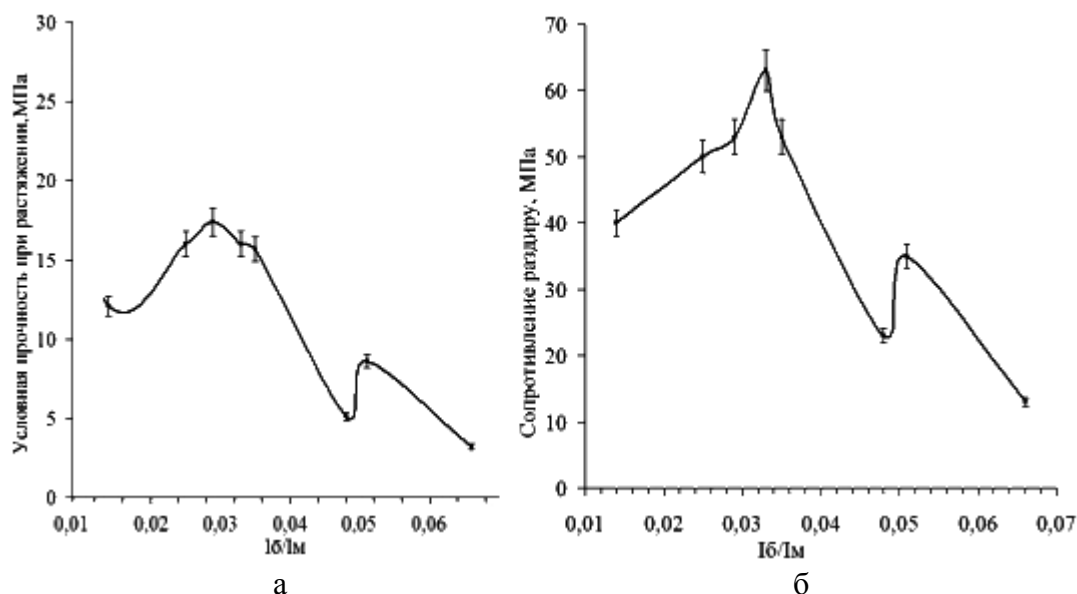


Рисунок 20 – Зависимость физико-механических характеристик (а – условная прочность на растяжение, б – сопротивление раздиру) каучука от гранулометрического состава вводимых наполнителей

Из литературных данных известно, что большинство каучукоподобных полимеров имеют ленточную упаковку надмолекулярной структуры (рис. 21, а). Полимеры, имеющие данную упаковку, не обладают резино-упругими свойствами. В результате введения наполнителей в структуру каучуков вначале происходит заполнение ромбических микропор (рис. 21, 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 (рис. 21, 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.

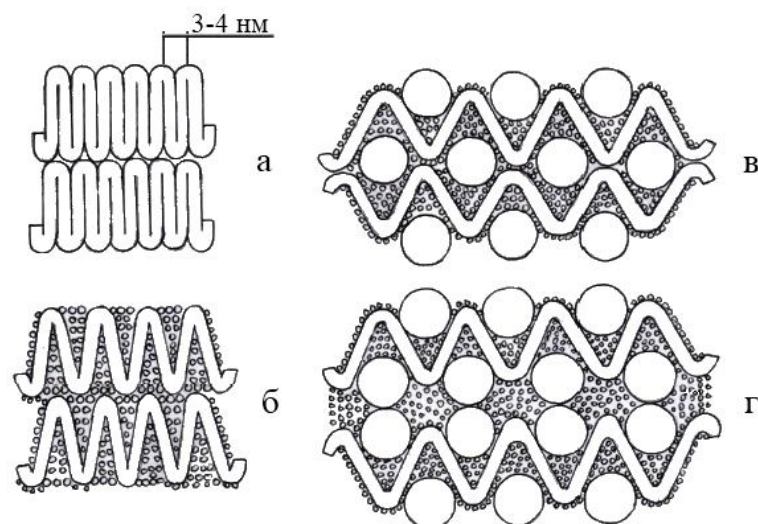


Рисунок 21 – Схема внедрения первичных частиц разного размера кремнеземного наполнителя в резину

Когда в макропоры молекул каучука попадают большие частицы (~ 5-6 нм), то они становятся «тормозом» (рис. 21, 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 относительно друг друга (рис. 21, 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_6/I_M) вводимого в них диоксида кремния, который можно варьировать, изменяя температуру распылительной сушки водного раствора кремниевой кислоты.

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 (~ 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 ~ 1-2 и ~ 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 (~ 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%.

Список опубликованных работ по теме диссертации

Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендуемых ВАК

1. 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.

2. **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 // Известия высших учебных заведений: технология легкой промышленности. – 2012. – № 4. – С. 53-56.

3. **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 // Перспективные материалы. – 2013. – № 3. – С. 71-76.

4. Полубояров, В. А. Модификация резины кремнеземистым наполнителем «Росил-175» различного гранулометрического состава [Текст] / В. А. Полубояров, З. А. Коротаева, А. А. Жданок, **Ф. К. Горбунов**, Л. К. Байкина, Е. В. Волоскова // Известия высших учебных заведений: технология легкой промышленности. – 2013. – № 2. – С. 3-8.

Публикации в других изданиях

1. Волоскова, Е. В. Модифицирование пенополиуретана путем введения нанодисперсных керамических частиц [Текст] / Е. В. Волоскова, В. А. Полубояров, **Ф. К. Горбунов**, Т. И. Гурьянова, Г. Е. Селютин, Ю. Ю. Гаврилов // VI Международная научная школа конференция «Фундаментальное и прикладное материаловедение». – 2009. – С. 161-166.

2. Волоскова, Е. В. Модифицирование пенополиуретана нанодисперсными керамическими частицами [Текст] / Е. В. Волоскова, В. А. Полубояров, **Ф. К. Горбунов**, Т. И. Гурьянова, О. В. Андрюшкова, А. И. Гончаров // Вестник

кемеровского государственного университета. – 2010. – № 1 (41). – С. 8-12.

3. Волоскова, Е. В. Использование ультра- и нанодисперсных порошков, полученных механохимическим методом, для модификации пенополиуретана для металлургических производств [Текст] / Е. В. Волоскова, **Ф. К. Горбунов**, В. А. Полубояров, А. И. Гончаров, З. А. Коротаева, Г. Е. Селютин // II международный конгресс «Цветные материалы-2010». – С. 181-185.

4. Полубояров, В. А. Пенополиуретан, модифицированный нанодисперсными керамическими частицами [Текст] / В. А. Полубояров, Е. В. Волоскова, **Ф. К. Горбунов**, Т. И. Гурьянова, Г. Е. Селютин, Ю. Ю. Гаврилов, А. И. Гончаров // III Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – 2010. – С. 148.

5. Волоскова, Е. В. Использование нанотехнологии для модификации пенополиуретанов [Текст] / Е. В. Волоскова, **Ф. К. Горбунов**, В. А. Полубояров, Т. И. Гурьянова // X международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». – 2010. – С. 94-95.

6. **Горбунов, Ф. К.** Модификация литьевого полиуретана и пенополиуретана нанодисперсными керамическими частицами [Текст] / **Ф. К. Горбунов**, Е. В. Волоскова, В. А. Полубояров, Т. И. Гурьянова // XI международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности». – 2011. – С. 159-160.

7. **Горбунов, Ф. К.** Модифицирование литьевых полиуретанов и пенополиуретанов керамическими наночастицами [Текст] / **Ф. К. Горбунов**, Е. В. Волоскова, В. А. Полубояров, Т. И. Гурьянова // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – 2011. – Т. 3. – С. 56.

8. **Gorbunov, F. K.** Modification of casting polyurethanes and polyurethane foams ceramic nanoparticles / **F. K. Gorbunov**, E. V. Voloskova, V. A. Poluboyarov, T. I. Guryanova // XIX Mendeleev congress on general and applied chemistry. – 2011. – Volume 3. – P. 64.

9. **Горбунов, Ф. К.** Изменение свойств полиуретанов путем введения керамических наночастиц [Текст] / **Ф. К. Горбунов**, Е. В. Волоскова, В. А. Полубояров, Т. И. Гурьянова // IV Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». – 2011. – С. 593-595.

10. **Горбунов, Ф. К.** Влияние нанодисперсных керамических частиц корунда на прочностные характеристики литьевого полиуретана горячего отверждения [Текст] / **Ф. К. Горбунов**, В. А. Полубояров, Л. К. Байкина, Е. В. Волоскова // XIV международная научно-техническая конференция «наукоемкие химические технологии-2012». – 2012. – С. 403.

11. Полубояров, В. А. Композиционные материалы на основе механохимических керамических нанопорошков и полимеров различной природы [Текст] / В. А. Полубояров, Е. В. Волоскова, Л. К. Байкина, **Ф. К. Горбунов**, А. А. Жданок // Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ'12). – 2012. – С. 503-509.

12. **Горбунов, Ф. К.** Получение и свойства композиционных материалов на основе литьевых полиуретанов и керамических нанопорошков [Текст] / **Ф. К.**

Горбунов, В. А. Полубояров // Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (VI Ставеровские чтения), посвященная 30-летию открытия наноалмазов. – 2012. – С. 212-215.

13. **Горбунов, Ф. К.** Изменение внутренней структуры литьевого полиуретана при его модификации [Текст] / **Ф. К. Горбунов**, В. А. Полубояров, Е. В. Волоскова, Л. К. Байкина // VII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения». – 2012. – С. 119-120.

14. Полубояров, В. А. Модификация резины нанодисперсным кремнеземистым наполнителем «Росил-175» [Текст] / В. А. Полубояров, З. А. Коротаева, А. А. Жданок, Л. К. Байкина, Е. В. Волоскова., **Ф. К. Горбунов** // X Всероссийская конференция и российская молодежная научная школа «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем». – 2012. – С. 106-107.

15. Полубояров, В. А. Свойства полимеров, модифицированных механохимически полученными керамическими порошками / В. А. Полубояров, Л. К. Байкина, Е. В. Волоскова, **Ф. К. Горбунов**, А. А. Жданок // IV Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – 2012. – С. 270-271.

16. **Горбунов, Ф. К.** Исследование композиционных материалов на основе пенополиуретана и керамических частиц [Текст] / **Ф. К. Горбунов**, П. А. Наумова, А. П. Травин // XIV международная заочная научно-практическая конференция «Технические науки – от теории к практике». – 2012. – С. 145-154.

17. Полубояров, В. А. Влияние на структурную организацию молекул резины керамического модификатора «Росил-175» [Текст] / В. А. Полубояров, З. А. Коротаева, А. А. Жданок, Л. К. Байкина, Е. В. Волоскова, **Ф. К. Горбунов** // Международная научно-практическая Интернет-конференция «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития 2012». – 2012. – № 3. – Т. 6. – С. 53-63.

18. **Горбунов, Ф. К.** Создание композитов на основе пенополиуретана и керамических частиц [Текст] / **Ф. К. Горбунов**, В. А. Полубояров, Е. В. Волоскова, Т. И. Гурьянова, Л. К. Байкина // Международная научно-практическая Интернет-конференция «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития '2012». – 2012. – № 3. – Т. 6. – С. 63-68.

19. Полубояров, В. А. Изменение технических характеристик резины путем ее модификации кремнеземистым наполнителем «Росил-175» [Текст] / В. А. Полубояров, З. А. Коротаева, А. А. Жданок, Л. К. Байкина, Е. В. Волоскова, **Ф. К. Горбунов** // Перспективы развития технологий переработки вторичных ресурсов в Кузбассе. Экологические, экономические и социальные аспекты. – 2012. – С. 125-141.

20. **Горбунов, Ф. К.** Синтез наноструктурных полиуретановых композитов [Текст] / **Ф. К. Горбунов**, В. А. Полубояров, Е. В. Волоскова, Л. К. Байкина // III Международная научная конференция «Наноструктурные материалы-2012». – 2012. – С. 231.

21. **Горбунов, Ф. К.** Исследование композиционных материалов на основе литьевого полиуретана и керамических частиц [Текст] / **Ф. К. Горбунов**, М. А.

Сорокина, В. Г. Якушева, В. А. Полубояров // Международной заочной научно-практической конференции «Научные достижения биологии, химии, физики». – 2012. – С. 75-86.

22. Poluboyarov, V. A. Properties of the materials, modified by mechanochemical received ceramic nanopowders / V. A. Poluboyarov, E. V. Voloskova, L. K. Baykina, **F. K. Gorbunov**, A. A. Zhdanok // IV International Conference Fundamental «Base of Mechanochemical Tehnologies». – 2013. – P. 76.

23. **Gorbunov, F. K.** Proporties of the composites on the basis of polyurethanes and ceramic particles / **F. K. Gorbunov**, V. A. Poluboyarov / IV International Conference Fundamental «Base of Mechanochemical Tehnologies». – 2013. – P. 130.