КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ

УДК 620.3; 661.225 (043)

На правах рукописи

МЫШЫРОВА ЖАНАТ КУДАЙБЕРГЕНОВНА

Разработка высокопрочных герметизирующих материалов, модифицированных нанонаполнителями

8D07113 – «Наноматериалы и нанотехнологии в химии»

Диссертация на соискание ученой степени доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
к.х.н., доцент
Тулепов М.И.

Профессор Школы наук о жизни,
фармации и химии
Кингстонского университета
Великобритания Р. Бускетс

Республика Казахстан
Алматы, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
	ВВЕДЕНИЕ	6
1	**ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**	11
1.1	Области применения герметиков, и их эксплуатационные характеристики	11
1.2	Углеродные наполнителя в силиконовых матрицах герметиков	12
1.3	Поликонденсаты в виде полисульфидных полимеров и их практическое применение	13
1.4	Промышленное производство полисульфидных олигомеров в виде эластомеров, жидких каучуков и водных дисперсий	16
1.5	Электропроводящие композиционные материалы	21
1.6	Достижения в области применения полиуретановых герметиков	22
1.7	Традиционные технологии получения пористых углеродных наполнителей	23
1.8	Постановка задачи	25
2	**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**	27
2.1	Характеристика сырья и процесс карбонизации при атмосферном давлении	27
2.2	Пиролиз пропан-бутановой смеси в плазматроне для получения углеродного наноматериала	27
2.3	Определение меркаптановых групп	29
2.4	Определение молекулярного веса тиокола	30
2.5	Испытание в агрессивных средах синтезированных тиоколов	31
2.6	Определение механико-прочностных характеристик композиций	31
2.7	ИК спектры анализа жидких и твердых продуктов	32
2.8	Экспериментальное определение температуры застывания	32
2.9	Оптическая и сканирующая электронная спектроскопия	33
2.10	Рентгенофазовый анализ	34
2.11	Раман спектроскопия	34
2.12	Дериватографический анализ и термогравиметрия	35
2.13	Оценка погрешности измерений	36
3	**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ**	37
3.1	Синтез основных компонентов олигомеров с исключением из цикла отмывку тиоколовой дисперсии от тетрасульфида	37
3.2	Получение УНМ в стационарном режиме карбонизации	42
3.3	Синтез углеродных наноматериалов плазменном реакторе	46
4	**ТИОКОЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ (Na_2S: $NaHSO_4$: Na_2SO_3) НАПОЛНЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ**	49

4.1 Физико-химические свойства герметизирующих композиций на основе полисульфидных олигомеров, полученных модифицированным способом 49
5 ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКОНОВЫХ ГЕРМЕТИКОВ 56
5.1 Электропроводящие герметизирующие силиконовые композиции, наполненные углеродными материалами 56
6 НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА (МУНТ, КРШ, УНПП) ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ КАК НАПОЛНИТЕЛИ К ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИМ КОМПОЗИЦИЯМ 69
6.1 Экспериментальное определение физико-химических параметров адгезивных связующих ПМС-10 и РМХ-200 69
6.2 Герметизирующие композиции на основе полисульфидных олигомеров, полученные модифицированным способом 77
6.3 Физико- механические свойства МУНТ и ТУ с полимерами 79
6.4 Тестирование герметиков с МУНТ к агрессивным средам и легковоспламеняющимся жидкостям 85
6.5 Сравнительные характеристики полученных герметиков с промышленными аналогами 88
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 91
ВЫВОДЫ 93
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 94

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В диссертационной работе были использованы нижеперечисленные стандарты:
ГОСТ 3885-73. Реактивы. Отбор проб, фасовка, маркировка и упаковка
ГОСТ 24104-88, Лабораторные весы
ГОСТ 127.1-93 Сера техническая. Технические условия.
ГОСТ 1625-89. Формалин технический. Технические условия.
ГОСТ 2263-79. Натр едкий технический.
ГОСТ 6053-77. Натрий сернокислый кислый
ГОСТ 5644-75. Сульфит натрия безводный.
ГОСТ 32802-2014. Сода пищевая двууглекислая.
ГОСТ 1942-86. 1,2-Дихлорэтан технический. Технические условия.
ГОСТ 8.417-81. Государственная система единства измерений. Единицы физических величин.
ГОСТ 7.32-2001. Структура и правила оформления диссертации. Отчет о научно исследовательской работе.
ГОСТ 9.030-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред.
ГОСТ 21751-76. Герметики. Метод определения условной прочности относительного удлинения при разрыве и относительной остаточной деформации после разрыва.
ОСТ Р 50499-93. Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения удельного объемного и поверхностного сопротивления
ГОСТ 263—75. Резина. Метод определения твердости по Шору А
ГОСТ 7.1-2003. Запись библиографическая. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления.
ГОСТ 12812—80.Тиоколы жидкие технические условия.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ПСО-полисульфидные олигомеры
УНТ-углеродные нанотрубки
МУНТ-многостенные углеродные нанотрубки
УНПП-углеродный наноматериал плазмохимического пиролиза
УНМ- углеродные наноматериалы
ТУ-технический углерод
ПСК- полисульфидные каучуки
ПСО-ГО/ПСК -полисульфидные олигомеры /оксид графена/полисульфидные каучуки
РШ-рисовая шелуха
КРШ- карбонизованная рисовая шелуха
СЭМ-сканирующая электронная микроскопия
ТГА-термогравиметрия
ИК- инфракрасная спектроскопия
РФА – рентген флуоресцентный анализ
ДТА – дифференциально термический анализ
УНК -углеродные нанотрубки карбонизата
СКТН - синтетический низкомолекулярный диметилсилоксановый каучук
ММТ- монтмориллонит
ОЛ - олигомер
ПМС-10 - полиметилсилоксановая жидкость
РМХ-200 - полидиметилсилоксановая жидкость

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы

Ежегодно расширяются сферы применения герметизирующих материалов, адгезивов, соответственно растет спрос на данные продукты. В успешно развивающемся казахстанском автомобилестроении, наибольшее распространение получили анаэробные силиконовые герметизирующие материалы, полностью импортируемых из других стран. Используемые в производстве электротехники, в приборостроении электропроводящие или наоборот диэлектрические покрытия, являются композиционными материалами, содержащими полимерную матрицу и различные наполнители. Данная работа направлена на синтез полисульфидных олигомеров допированных углеродными наполнителями для получения герметизирующих материалов с улучшенными физико-механическими, реологическими, термоустойчивыми, прочностными, водонепроницаемыми свойствами, что являет научно-технический интерес и имеет несомненно практическое значение, так как области использования адгезивов, герметиков с каждым годом увеличиваются.

Актуальность темы исследования

Требования к герметизирующим материалам, предъявляемые современным уровнем развития технологии и техники, строительной отрасли довольно высоки: необходимо соответствовать требованиям конкуренции, гарантировать прочное соединение, при этом обладать высокими эксплуатационные характеристики. Высокие физико-механические характеристики герметизирующих материалов зависят от совершенствования технологии получения, и от степени использования новейших технологий, и материалов. Включение частиц нанометровой размерности в качестве добавок, в различные полимерные матрицы открыло новый класс материалов - нанокомпозиты, который позволяет создать новый вид адгезивов с повышенными физико-механическими свойствами. Обладая большой площадью поверхности и нанометровым размером, наночастицы представляют собой совершенно иной вид наполнителей, которые обеспечивают повышенные физико-механические свойства, и комплекс других физических свойств, не наблюдаемых в композитах с обычными наполнителями.

Цель работы

Целью настоящей диссертации является разработка составов и технологии получения новых герметизирующих материалов на основе полисульфидных олигомеров с повышенными эксплуатационными характеристиками, с использованием наноматериалов в качестве наполнителей и добавок.

Задачи работы

- Разработка технологии получения новых герметизирующих композиций, модифицированных наночастицами углерода синтезированными методами плазмохимического пиролиза, химического осаждения из газовой фазы и карбонизации.

•Исследование влияние концентрации и химической природы углеродных наноматериалов на структурообразование, образование агломератов в олигомерах, влияние процессов отверждения на размер агломератов наночастиц при переходе от жидкого олигомера к твердому полимеру;

•Исследование влияние составов, концентрации, размеров агломератов наполнителей-наноструктур на улучшение или ухудшение физико-механических свойств герметизирующих материалов;

•Разработка новых составов герметизирующих композиций, с минимальными остаточными напряжениями и усадками при отверждении и улучшенными механико-прочностными свойствами. Исследование влияния размеров агломератов наночастиц и концентрации наполнителей на реологические характеристики композитов.

Методы исследования

Методология исследования включала осуществление комплекса физико-механических испытаний, синтезированных адгезивных полисульфидных материалов согласно государственным стандартам на адгезивные материалы, действующими на территории РК, с определением прочности на разрыв, твердости по Шору, удлинения при разрыве и т.д. Полученные результаты были сравнены с коммерческими аналогами.

Совместно применялись физико-химические методы исследования (ИК-спектроскопия, Раман-спектроскопия, ТГА, СЭМ) в изучении воздействия углеродных наноструктур герметизирующих композиций, на процессы структурообразования и агломерации.

Научная новизна исследования

1. Модифицирована технология получения полисульфидных олигомеров, с использованием на стадии расщепления вместо NaSH, Na_2SO_3 соединений Na_2S, $NaHSO_4$, Na_2SO_3. и исключением из цикла отмывку тиоколовой дисперсии от тетрасульфида натрия.

2. Впервые установлено, что меняя соотношение компонентов Na_2S: $NaHSO_4$: Na_2SO_3 в комбинации с углеродными наполнителями (МУНТ, КРШ, УНПП) можно менять физико-механические характеристики герметиков, в частности у герметиков, синтезированных на основе тиоколов, увеличивается прочность при растяжении на 16% и снижается относительное удлинение на разрыв до 15%.

3. Впервые установлено, что при определении стойкости к агрессивным средам синтезированные ПСО модифицированные нанонаполнителями (ТУ+МУНТ), увеличивают стойкость герметизирующих композиций к бензину до 18%.

4. Выявлено что при концентрации 30 мас.ч. ТУ у герметиков на основе силиконов значение электропроводности имеет $1{,}11\times10^{2}$ (Ом×м) $^{-1}$, у герметизирующих композиций на основе ПСО удельное электрическое сопротивление составило 2,34×10 Ом×м.

Новизна работы заключается в использовании наноматериалов различной морфологии, полученных методами плазмохимического напыления, химического осаждения и карбонизации.

Использование в качестве наполнителей углеродных компонентов герметизирующих материалов, позволяют обеспечивать необходимую вязкость, улучшают тиксотропные характеристики, обеспечивают минимальные усадки в процессе отверждения композитов, от этих свойств зависит возможность их применения в авиа- и машиностроение, строительстве, электронике, медицине. Применение углеродных наноматериалов позволяет получить герметизирующие материалы с улучшенными термостойкостью, водонепроницаемостью.

В заключение предложена технология синтеза герметизирующих составов с использованием нетрадиционных промышленных наполнителей, с достаточной механической прочностью и улучшенными эксплуатационными свойствами.

Основные положения, выносимые на защиту

1.Усовершенствованна технология получения полисульфидных олигомеров через синтез 2,2-дихлордиэтилформаля и тетрасульфида при соотношении компонентов $NaHSO_4$:Na_2SO_3 1:3, с использованием на стадии расщепления Na_2S, $NaHSO_4$, Na_2SO_3 и исключением из цикла **отмывку** тиоколовой дисперсии от тетрасульфида натрия**.**

2. Варьированием соотношением компонентов $NaHSO_4$:Na_2SO_3, 1:3 получены жидкие тиоколы и герметизирующие материалы на их основе, у которых при добавлении углеродных наполнителей (МУНТ, КРШ, УНПП) были изменены физико-механические характеристики, с увеличением прочности при растяжении до 16% и снижением относительного удлинения на разрыв до 15%, при содержании меркаптановых групп RSH в составе до 2.1%.

3. Полупроводниковые материалы на основе силиконовых герметиков с содержанием ТУ 30 мас.частей со значением удельной электропроводности $\sigma = 1{,}11\times10^{2}$ (Ом×м) $^{-1}$, и герметизирующие композиций на основе ПСО с удельным электрическим сопротивлением $\rho = 2{,}34\times10$ Ом×м.

4.Адгезивы ПМС-10, РМХ-200 используемые как добавки к герметизирующим композициям на основе ПСО позволяют снизить рабочую температуру эксплуатации герметиков до Т = - 60 ^{0} С и улучшить адгезионные характеристики до 0,8 Н/мм^2.

Теоретическая значимость

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в упрощении технологии получения полисульфидных олигомеров, разработке составов и технологии получения герметизирующих материалов, имеющих в своем составе углеродные наполнители, включая МУНТ, низкомолекулярные силоксановые соединения, с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Использование наноматериалов в качестве наполнителей позволяет улучшить реологические свойства герметизирующих материалов, поможет в устранении имеющихся дефектов, присущих традиционным герметизирующим

материалам (недостаточная адгезия к пластмассам, влажным поверхностям, недостаточная прочность швов при неравномерном отрыве) и откроют новые области возможного применения герметизирующих материалов.

Практическая значимость

Основными поставщиками герметиков на казахстанском рынке остаются иностранные компании, главным образом европейские. В целом хоть и медленно наблюдаются тенденции роста товаров химического производства Казахстана, вытеснение доли импортных материалов и замена их отечественной продукцией, может свидетельствовать о потенциале рынка герметиков. Производство силиконовых герметиков, является наиболее привлекательным, по причине того, что Казахстан обладает большими ресурсами серосодержащего сырья, и использование отечественных компонентов, развитие химической инфраструктуры и разработки в данном направлении могут иметь экономическую значимость и представлять коммерческую ценность.

Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами

Работа является инициативной, материалы и реактивы приобретались за счет личных средств автора.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих международных симпозиумах и конференциях:

Сборник статей по материалам с Студенческой международной научно-практической конференции. Новосибирск, 2021, Россия, 18.04.2021-25.04.2021

Симпозиум"XIII Международный Симпозиум «Химическая физика, материаловедение, наноматериалы»", уровень Международный, Казахстан, Казну им. аль-Фараби, хим. факультет, 20.12.2022-21.12.2022гг.

Симпозиум "XIV Международный Симпозиум "Горение и плазмохимия. физика и химия углеродных и наноэнергетических материалов", уровень Международный, Казахстан, Казну им. аль-Фараби, хим. факультет, 07.11.2023-08.11.2023гг.

Республиканская конференция "Science and Business", г. Алматы. – 19 апреля 2024 г.

Сборник трудов международной конференции студентов и молодых ученых "Фараби әлемі", г. Алматы. – 10 апреля 2023.

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментов, определении методов анализа и путей решения, поставленных теоретических и практических задач, интерпретации и обобщении полученных результатов, написании статьей и отчетов.

Публикации

В результате исследований по теме диссертационной работы была опубликовано 8 научных работ, в том числе: 2 статьи, входящие в базу данных Scopus (Electrically Conductive Sealing Silicone Compositions Filled with Carbon Materials», Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2023 г., 12, #42, 4167-4175. DOI: 10.30492; Myshyrova, Z., Tulepov, M., Sassykova, L., & Busquets,

R. (2024). Sealing Compositions Based on Polysulfide Oligomers Obtained by a Modified Method. Eurasian Chemico-Technological Journal, 26(4), 253–263. https://doi.org/10.18321/ectj1649), 2 статьи – в изданиях, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки РК, 4 статьи – в сборниках международных симпозиумов и зарубежных конференции.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена в 101 страницах и включает 56 рисунков и 12 таблиц. Работа состоит из введения, основная часть, заключения и списка использованных источников из 104 библиографических ссылок на отечественных и зарубежных авторов.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Области применения герметиков, и их эксплуатационные характеристики

Из года в год растет спрос на герметики, клея, адгезивы и возрастает их области применения. К примеру, теплопроводящие и диэлектрические покрытия, используемые в производстве электронике, машиностроении, представляют собой композитные материалы на основе силиконов типа СКТН (синтетический низкомолекулярный диметилсилоксановый каучук) с использованием различных наполнителей [1]. Согласно используемым наполнителям, герметизирующие покрытия могут иметь диэлектрические или электропроводящие способности.

В автомобильной промышленности, на данный момент успешно развивающемся в Казахстане, анаэробные герметики на основе силиконов стали наиболее распространёнными в качестве герметиков для фланцевых неподвижных соединений для сепарации и отделения сред, имеющих различные физические параметры. Герметики на силиконовой основе устойчивы по отношению к воде, тосолу, синтетическим и минеральным маслам, антифризу. Использование герметиков собственного производства в машиностроении позволило бы сократить производственные издержки, поскольку стоимость отечественных адгезивов была бы значительно ниже, чем за иностранных.

Наибольший спрос на герметизирующие материалы и адгезивы имеется в строительстве и ремонте зданий, где они используются в виде: герметизирующих материалов, мастики, использующихся для герметизации стыков различных конструкций, швов, соединения трещин, при монтаже оконных и дверных конструкций и т.д.

Технология изготовления герметизирующих материалов не может обойтись без наполнителей – это основной компонент герметиков, который определяет физико-механические свойства и практическое применение герметиков: обеспечивает тиксотропность, вязкую консистенцию, снижает показатели термического расширения герметика, в общем, улучшает технологические свойства и эксплуатационные характеристики.

Наполнители также снижают внутреннее напряжение герметиков, которые проявляются вокруг отдельных зон наполнителя за счет внутреннего совмещения с основными компонентами герметика, в результате за счет различного направления напряжения достигается всеобщее снижение внутреннего напряжения.

Кроме того, введение наполнителя можно изменить такие параметры герметика как электропроводность, теплопроводность, вязкость. Также при введении герметика увеличивается их ударная прочность, поскольку наполнитель повышает эластичность, следствием может быть и поглощение внешних нагрузок.

В последние годы очень много работ посвящено исследованию физико-химических свойств герметиков допированными наноматериалами. Последние значительно меняют свойства герметиков.

Наполнитель по агрегатному состоянию и даже по дисперсности также влияет на физико-механические свойства герметизирующих материалов.

Наполнитель, имеющий меньший размер частиц и более обтекаемую форму, имеет более повышенную адгезию полимерной матрицы и частиц. Твердость самих частиц имеет большое влияние на композит: более высокая твердость частиц повышает жесткость и прочность композита. Введение наночастиц в полимерную матрицу позволяет получить нанокомпозиты, с новыми свойствами, превосходящими свойства исходных составов.

В работе [2] были изучены механические свойства композитов-относительное удлинение при разрыве, %, и условная прочность на разрыв, МПа. В качестве наполнителей использовались кварц, нитрид бора и оксид алюминия. Кварц, являясь наиболее распространенным коммерческим наполнителем, продемонстрировал и наибольшую прочность, и эластичность в составе композита 1,8-2,3 МПа.

В работе были [3] исследованы механические свойства композитов на основе силиконового каучука, армированного наночастицами диоксида кремния. Использовались наночастицы диоксида кремния, модифицированные силановым связующим агентом, и обычные наночастицы. Предел прочности на удлинение чистого силикона составил 0.253 МПа, наполненного наночастицами диоксида кремния в количестве 30 масс. % - 1.027 МПа, наполненного модифицированными наночастицами диоксида кремния 60 масс. % - 8.334 МПа. Композиты наполненные наночастицами с модифицированной поверхностью имели гораздо лучшую дисперсию армирующих материалов и более прочные границы раздела фаз между наполнителями и матрицей, и благодаря этому обладали наибольшей прочностью.

1.2 Углеродные наполнителя в силиконовых матрицах герметиков

Много работ посвящено наполнению силиконовых матриц УНТ, при этом были получены различные покрытия. В работе [4] были получены супергидрофобные, электропроводящие силиконовые покрытия с краевым углом смачивания до величины 158.4° для образца с 50 масс. % нанотрубок и поверхностным сопротивлением 11–23 Ом ▪ $кв^{-1}$. В качестве силиконовой матрицы использовался коммерческий герметик холодного отверждения фирмы Henkel краевой угол смачивания, которого составил 113.5° [5, стр 94].

Интересной была работа [6] где было исследовано изменение модуля упругости в автогерметиках на силиконовой основе Loctite-598, Loctite-5920, Анатерм-501, Loctite-518 при добавлении наноструктурированного оксида алюминия (бемита), наночастиц серебра, углеродных нанотрубок. Во всех случаях было отмечено повышения модуля упругости при введении наноматериалов, особенно при введении УНТ увеличение составило 18-35%.

Склонность углеродных нанотрубок в полимерных матрицах агрегироваться затрудняет их распределению в матрице [7,8]. Поэтому значительное влияние на распределение углеродных нанотрубок в полимерах оказывает методика смешения [9,10]. В исследовании [9] было использовано

механическое перемешивание. Также часто используется ультразвуковое диспергирование [10].

Интересной была работа [11] где в качестве наполнителя использовались обработанные солью хитозана УНТ. Присутствие соли хитозана как утверждают авторы, усиливало межфазную адгезию между силиконовой матрицей и УНТ, тем самым увеличивая прочность и эластичность прочность при растяжении нанокомпозита до 1,67 МПа по сравнению с чистым эластомером 0, 28 МПа, при содержании УНТ 11%масс.

Считается, что введение наночастиц, нанопорошков оксидов металлов, улучшает физико-механические свойства, и адгезию получаемых герметиков.

Анализ патентной информации подтверждает высокий интерес к производству силиконовых герметиков, особенно актуален поиск новых наполнителей [12,13,14,15].

В работе [13] приведен состав герметизирующих материалов на основе силоксанового каучука, который был допирован кварцем, оксидом цинка, доломитом и мелом, с добавлением этилсиликата. Недостатком данного герметика является пониженный предел прочности при растяжении.

Относительно силиконовых каучуков авторы работ [14] также используют молотый пылевидный кварц с добавлением поликупрумфосфорсилоксана, оксида железа, полидиметилсилоксановой жидкости, аэросила, метилтриацетосилоксана и дибутил дилаурита олова. Эти компоненты позволяют повысить стойкость к моторным маслам, охлаждающим жидкостям и топливу, но недостатком является пониженная термостойкость из-за ацетатных комплексов, которые имеют низкие температуры воспламенения.

В работе [15] также приводятся составы на основе низкомолекулярного силоксанового каучука с добавлением этилсиликата, диэтиламинометилтриэтоксосилана, пылевидного молотого кварца, оксид цинка, микрокальцита, технического углерода. Основным недостаткам приведенного герметика является низкая стойкость к маслам, охлаждающим жидкостям и пониженная термостойкость[5].

На сегодняшний день на казахстанском рынке представлен огромный ассортимент герметизирующих материалов. В основной массе это импортные герметики зарубежного производства. В связи с ростом строительной отрасли, автомобильной промышленности проблема получения герметиков заданного качества, с высокими физико-механическими свойствами приобретает особую актуальность.

1.3 Поликонденсаты в виде полисульфидных полимеров и их практическое применение

На долю нефтеперерабатывающих предприятий в мире ежегодно приходится приблизительно 70 миллионов тонн элементарной серы [16]. Эта проблема также актуальна для Казахстана, где на нефтяных месторождениях накопились миллионы тонн элементарной серы. Например, на месторождении

Тенгиз, при годовой добыче 3 млн. тонн нефти, каждый день добывается около 1000 тонн серы [17,18].

Наиболее интересными на сегодняшний день являются полисульфиды - это класс полимеров с высоким содержанием серы, в структурном отношении аналогичны полимерной сере, но имеют повышенную стабильность и способность к переработке. Полисульфиды широко применяются в различных сферах применения, таких как уплотнительные и герметизирующие материалы, солнечные батареи, шланги, рукава, покрытия, грунтовки и фотохромные соединения. Главными характеристиками полисульфидных полимеров являются высокая стойкость к действию растворителей, устойчивость к ультрафиолетовому излучению, низкая газопроницаемость, поэтому востребованы в различных отраслях промышленности [19–24].

Различные алифатические и ароматические дигалогенпроизводные углеводородов были испытаны в качестве мономеров. В таблице 1, представлены примеры ранее полученных поликонденсатов [25-29].

Таблица 1 – Способность поликонденсатов образовать олигомеры и полимеры [25-29].

№	Галогенпроизводные углеводороды	Формула	Состояние поликонденсата
1	Йодистый метил	CH_3J	Не образуется полимера
2	Хлористый этил	C_2H_4Cl	Не образуется полимера
3	Хлористый метилен	CH_2Cl_2	Не образуется полимера
3	Хлороформ	$CHCl_3$	Не образуется полимера
4	Трихлорэтилен	$Cl_2C=CHCl$	Не образуется полимера
5	Тетрахлорэтилен	$Cl_2C=CCl_2$	Не образуется полимера
6	1,3-Хлорбромпропан	$ClCH_2CH_2CH_2Br$	Полимероподобный хрупкий материал
7	1,2-Дихлорпропан	$ClCH_2CHClCH_3$	Не образуется полимера
8	2,3-Дихлорбутан	$CH_3CHClCHClCH_3$	Не образуется полимера
9	1,4-Дибромбутен	$BrCH_2CH=CHCH_2Br$	Жидкий олигомер
10	1,2,3,4-Тетрахлорбутан	$ClCH_2CHClCHClCH_2Cl$	Не образуется полимера
11	п-Дихлорбензол	$C_6H_4Cl_2$	Не образуется полимера

12	Дихлорэтан	ClC_2H_4Cl	Тиокол, высокомолекулярный полимер
13	ди-β-хлорэтилформаль	$ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$	Жидкий олигомер
14	Стирол	$C_6H_5CH=CH_2$	Низкомолекулярные полимеры

Установлено, что свойства получаемых соединений зависят от структуры мономеров; полимеры и олигомеры формируются из дигалогепроизводных углеводородов, не осложненных в пространстве; тетрасульфидные структуры полимероподобны, дисульфидные формы которые в звеньях имеют меньше чем 4 атомов углерода являются порошкообразными соединениями; порошки также получены конденсацией с моносернистыми металлами [17].

Полисульфидные полимеры стали наиболее распространены в авиации, как герметизирующие материалы для топливных баков, из-за их высокой устойчивости к агрессивным средам, они также применяются при изготовлении трубопроводов, шлангов, рукавов и других продуктов, контактирующих с бензином, ракетным топливом [30-32]. Тем не менее, полисульфиды проигрывают другим типам полимеров по физико-механическим свойствам при возвратно-поступательном движении, в теплопроводимости и из-за высокой стоимости, ограниченно используются и по-прежнему являются специальными полимерными материалами[17].

В работе [33] был получен нанокомпозиционный материал из оксида графена (ГО)/ полиуретана (ПУ) и полисульфидного каучука (ПСК). Трехмерный каркас из полиуретана и оксида графена ГО-ПУ пропитывали полисульфидными олигомерами (ПСО), затем проводили термообработку в вакууме. Нанокомпозит ГО-ПУ/ПСК продемонстрировал более повышенную электропроводимость, ПСК без наполнителей. У нанокомпозита содержащего 0,5 %- ГО-ПУ/ПСК объемное удельное сопротивление составило $2,6 \times 10^6$ Ом·см и понизился в пять раз по сравнению с ПСК без добавок. Теплопроводимость композиционного материала ГО-ПУ/ПСК возросла до 0,598 Вт/(м·К) или на 153 % в сравнении с значением для ПСК без добавок[17].

Углеродные нанотрубки (УНТ) и графен, как добавки имеют отличные физические и механические свойства, но широкое использование этих материалов затруднено в первую очередь: высокой цены; их внедрение в полимер требует дополнительной обработки, из-за средней совместимости с полисульфидной матрицей модифицирование проистекает не самым лучшим образом. В связи с этим применение технического углерода (ТУ) как электропроводящей добавки наиболее привлекательно для полисульфидных полимеров, из-за невысокой стоимости и отсутствия дополнительных этапов введения ТУ в матрицу[17].

1.4 Промышленное производство полисульфидных олигомеров в виде эластомеров, жидких каучуков и водных дисперсий.

В 1929 г. в США фирмой «Thiokol» началось промышленное производство жидких тиоколов. В настоящий момент жидкие тиоколы производятся также в России, Японии, Германии, и в ряде других стран. После окончания Второй мировой войны тиоколы использовались в качестве связующих для ракетного топлива в США, однако имели ряд недостатков таких как: невысокая энтальпия образования, склонность к кристаллизации (которая приводила к ухудшению физико-механических характеристик) - которые привели к тому что полисульфидные олигомеры с течением времени заменили другими горючими связующими ракетных топлив [34].

Практическое применение герметиков на сегодняшний день, это эксплуатация их в качестве уплотнительных материалов, и покрытии.

Наиболее высокая степень потребления герметизирующих материалов наблюдается в строительстве около 50% от общего объема производства герметиков. Герметизирующие материалы на основе полисульфидных олигомеров, имеют ряд преимуществ в отличии от других каучуков, они проявляют высокую стойкость к действию агрессивных сред (разбавленные растворы кислот и щелочей) и органических жидкостей, малая газопроницаемость и влагопроницаемость, хорошая стойкость к озону, ультрафиолетовому излучению и проявляют высокие диэлектрические свойства [35].

Производство полисульфидов осуществляется в виде твёрдых (высокомолекулярных) полимеров и жидких (низкомолекулярных) олигомеров. В настоящее время наибольший интерес представляют низкомолекулярные жидкие полисульфидные олигомеры, имеющие реакционноспособные концевые меркаптановые (SH) группы, общей формулы:

HS[—R—Sm—]nSH где R — органический радикал.

Отверждение жидких тиоколов осуществляется взаимодействием вулканизующих агентов, как правило, это оксиды металлов, органические и неорганические окислители, взаимодействующие с меркаптанными SH-группами. Широко применяется диоксид свинца, отверждение проходит как указывается ниже:

$$2\ \sim R\text{-}SH + PbO_2 \rightarrow \sim R\text{-}S\text{-}S\text{-}R\sim + PbO + H_2O$$

Оксид свинца присутствует как примесь, которая также реагирует с ПСО, с формированием димеркаптида свинца:

$$2\ \sim R\text{-}SH + PbO \rightarrow \sim R\text{-}S\text{-}Pb\text{-}S\text{-}R\sim + H_2O$$

Димеркаптидные связи большей частью окисляются до дисульфидных:

$$\sim R\text{-}S\text{-}Pb\text{-}\ S\text{-}R\sim + PbO_2 \rightarrow \sim R\text{-}S\text{-}S\text{-}R\sim + 2\ PbO$$

Для полного окисления связи -Pb-S- до -S-S- добавляют немного серы, или применяют нагревание:

$$\sim R\text{-}S\text{-}Pb\text{-}\ S\text{-}R\sim + S \rightarrow \sim R\text{-}S\text{-}S\text{-}R\sim + PbS$$

$$\sim R\text{-}S\text{-}Pb\text{-}\ S\text{-}R\sim \xrightarrow{t\ ºC} \text{-}R\text{-}S\text{-}R\text{-} + PbS$$

Сера используется как активатор процесса отверждения. Содержание серы в вулканизатах, в небольшом количестве помогает улучшить некоторые физико-механические показатели: твердость, модуль упругости итд.

Наибольшее распространение получили низкомолекулярные (жидкие) полисульфидные олигомеры (ПСО), полученные на основе ди-β-хлорэтилформаля.

Полисульфидные олигомеры в настоящий момент, представляют большой интерес для получения герметиков. Начиная с середины XXI были проведено не малое количество исследований физико-химических свойств тиоколов, были осуществленны поиски методов синтеза тиоколов и дисульфидов [36]. В настоящее время единственным промышленным методом синтеза полисульфидных олигомеров является расщепление полисульфидов гидросульфидом натрия в присутствии сульфита натрия.

Схема синтеза полисульфидных олигомеров представлена ниже, она включает в себя несколько этапов:

1) Синтез полисульфида натрия;

$$6NaOH + (2n+1)\ S \rightarrow 2Na_2\ S_n + 3H_2\ O + Na_2\ SO_3,\ n=4$$

2) Поликонденсация полисульфидов натрия с алифатическими галогенпроизводными:

$$Cl\text{-}R\text{-}Cl + Na_2\ S_4 \rightarrow (\text{-}R\text{-}\ S_4\ \text{-})_m + 2NaCl.$$

3) Десульфирование тетраполисульфида:

$$(\text{-}S_4\ \text{-}R\text{-}\ S_4\ \text{-})_n \xrightarrow{Na\text{OH}} \sim (\text{-}S_2\ \text{-}R\text{-}\ S_2\ \text{-})_n.$$

4) Расщепление высокомолекулярного полимера и получение жидкого тиокола:

$$\sim R\text{-}S\text{-}S\text{-}R\text{-}S\text{-}S\sim + NaSH + Na_2SO_3 \rightarrow \sim R\text{-}S\text{-}Na + HS\text{-}R\text{-}S\text{-}S\text{-} + Na_2S_2O_3.$$

Получение жидких тиоколов характеризуется многостадийностью метода, он состоит из около 20 технологических процессов, основные из них (получение формалевой шихты, расщепление, коагуляция, сульфирование). Получение

жидких тиоколов характеризуется также большими затратами воды на отмывку олигомера, образуется большое количество сточных вод.

Поэтому для упрощения процесса, были осуществлены поиски по решению проблем традиционного метода получения ПСО. Особенно это коснулось стадии расщепления, где образуются меркаптановые (SH) группы и уменьшается молекулярный вес полимера.

Наиболее недооцененным методом расщепления высокомолекулярного полимера является метод расщепления тиоколов при помощи дитионита натрия:

$$R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + Na_2S_2O_4 + 2NaOH \rightarrow 2{\sim}RSH + 2Na_2SO_3$$

При одновременном воздействии на высокомолекулярный полимер NaOH и $Na_2S_2O_4$ осуществляется десульфирование и деполимеризация:

$$R\text{-}\ S\text{-}\ S\text{-}\ S\text{-}\ S\text{-}\ R + 3Na_2S_2O_4 + NaOH \rightarrow 2{\sim}R\text{-}\ SNa + 6Na_2SO_3 + 2H_2S + 2H_2O$$

Также как расщепляющий агент для полисульфидных полимеров был протестирован гидразин и гидроселенид натрия [37]. Уменьшение степени сульфидности высокомолекулярного полисульфидного полимера осуществляется путем расщепления с использованием гидразина, и зависит от продолжительности процесса, концентрации щелочи, концентрации гидразина.

Расщепление полидисульфидов может происходить при помощи различных органических дисульфидов. Сущность данного процесса может описываться следующим образом: органический дисульфид формируется в виде аниона RS^-, после анион взаимодействует с дисульфидной связью S-S в полисульфиде [38]. Для того чтобы получить анионы RS^- необходимо обеспечить условия, участие Na_2S, Na_2S_2, Na_2OH, которые действуют как активаторы гетеролитического распада.

$$RS^- + R'SSR' \leftrightarrow R'S^- + RSSR'$$

В результате расщепления в кислой среде образуется сульфеневый ион который активно взаимодействует с дисульфидом:

$$RS^+ + R'SSR' \leftrightarrow R'S^+ + RSSR'$$

При взаимодействии сульфида натрия с цистином взаимодействует с возникает анион: $-S\text{-}S\text{-}CH_2CH(NH_2)\ COO^-$, данный анион при последующей интеракции с Na_2S формирует дианион и ди- или полисульфиды цистеина натрия. Данные реакции чувствительны к среде, зависят от кислотного характера тиолов, и стерического фактора. Цистеин после взаимодействует с дисульфидами и тиолами:

$$R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + R^{35}S \rightarrow R\text{-}S\text{-}^{35}S\text{-}R + RS^-$$

Множество исследований было направлена на изучение процесса расщепления полисульфидов тиолами. Было обнаружено что, реакция

осуществляется атакой дисульфида недиссоциированным тиолом, вследствие образуется промежуточный комплекс. Данная реакция тиол-дисульфидного обмена может протекать при комнатной температуре, скорость ее невысока, но может возрастать при добавлении катализаторов: кислот Льюиса, и меркаптидов щелочных металлов. Также скорость реакции может увеличиваться при нагревании [39].

Также данные реакции могут протекать по радикальному механизму, но для этого необходимы условия, которые могут способствовать инициированию радикалов, такие как повышенные температуры, облучение, проведение реакций в неполярной среде:

$$R\text{-}\ S\text{-}\ S\text{-}\ R \rightarrow R_2S\bullet$$
$$RS\bullet + HS\text{-}\ R' \rightarrow R\text{-}\ SH + R'S\bullet$$
$$R'S\bullet + RS\bullet \rightarrow R\text{-}\ S\text{-}\ S\text{-}\ R'$$

Наиболее легко происходит расщепление дисульфидов связей водородом, in situ, который выделяется при реакции металлов с кислотами. Механизм данной реакции заключается взаимодействии атомов серы в полимере с ионами гидрида или алюминийгидрида. При действии на высокомолекулярный дисульфид литийалюминийгидрида, можно получить полисульфидный комплекс содержащий группу LiAl, затем данный комплекс под действием кислой среды гидролизуется, и образуются меркаптанные группы SH. [40].

$$2{\sim}R\text{-}\ S\text{-}\ S\text{-}\ R{\sim} + LiAlH_4 \rightarrow {\sim}\ (RS)_4\text{-}\ LiAl + 2H_2\uparrow$$

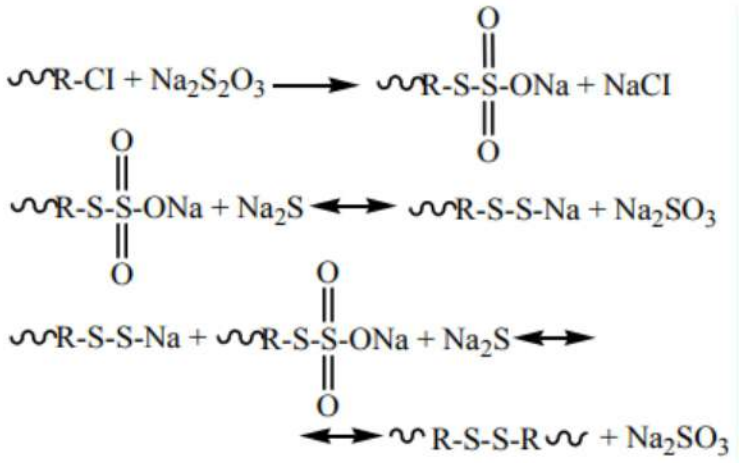
Также полисульфиды могут быть расщеплены при действии на них боргидридов, которые могут применятся в смеси с нитропруссидом натрия:

$$\sim R\text{-}\ S\text{-}\ Sn\text{-}\ S\text{-}\ R'\sim \xrightarrow{NaBH_4} \sim RSH + nH_2S + \sim R'SH$$

Дисульфиды, содержащие в цепи атом кислорода склонны к гидролизу. У таких дисульфидов расщеплению дисульфидной связи предшествует гидролитическая деструкция[41]:

$$R\text{-}\ S\text{-}\ S\text{-}\ CO\ R'\sim \xrightarrow{HO^-} R'CO^-_2 + \sim R\text{-}\ S\text{-}\ SH$$
$$\sim R\text{-}\ S\text{-}\ SH \xrightarrow{BH_4O^-} \sim RSH + H_2S$$

Очень интересным и простым является способом получения ПСО через поликонденсацию солей Бунте с NaSH. Поликонденсацией осуществляется в водной среде [42].



Преимуществами метода является возможность получения ПСО поликонденсацией в одном реакторе.

Метод получения достаточно схож в начале с классическим методом получения ПСО: синтез осуществляется в водной среде, путем поликонденсации тетрасульфида натрия с дигалогенпроизводными углеводородов. Однако отличается в стадии расщепления, а именно: при получении высокомолекулярного полимера, затем его расщепляют в среде толуола с использованием сульфита натрия[43]. Однако использованием данного метода в производстве ПСО, не целесообразно, получаемый продукт хоть и обладает высоким качеством, но и стоимость тоже возрастает значительно, так как толуол, очень дорогой растворитель. По этой причине традиционный метод остается на данный момент единственным недорогим (по сравнению с другими) методом получения ПСО.

Исследование, описанное в работе [44] где рассмотрен механизм реакции между цистином и сульфидом натрия, легло в основу данной работы. Исследование проводилось в изучении реакции сульфида натрия с цистином, где раствор пропускали через пары аммиака, с добавлением затем соляной кислоты, прямое введение аммиака в этом случае могло привести к образованию посторонних продуктов реакции аммиака и сульфида натрия. Таким образом был получен цистеин, было исследовано влияние сульфида натрия на степень превращения цистина в цистеин, аммиак играл роль восстановителя:

$$RSS^{-} + H^{+} \rightarrow [RSSH] \rightarrow RSH + S\downarrow$$

Исходя из проведенного обзора литературы можно заключить что предпринималось множество попыток улучшить или получить другие способы синтеза полисульфидных олигомеров. Расщепление ПСО (получение меркаптанных групп) одна из важнейших стадий синтеза, но в настоящее время кроме традиционного способа расщепления ПСО, в промышленности другие методы не используются. В данной работе в качестве расщепляющего агента используется сульфид натрия, в сочетании с гидросульфатом натрия и сульфитом натрия. Ионы водорода H^{+} в гидросульфате натрия, активно участвуют в образовании меркаптанных групп. Таким образом в данной работе

рассматривается новый метод расщепления ПСО, который также является еще одним способом получения меркаптанов[45].

1.5 Электропроводящие композиционные материалы

Существуют многочисленные исследования в сфере электропроводящих композитных материалов, в качестве матрицы, у которых применяются различные полимеры и смолы [46-49], в качестве наполнителей используются различные углеродные наноматериалы, такие как графен, наноразмерный технический углерод, углеродные нанотрубки [50-51].

Сопряженные полимеры могут быть важной альтернативой неорганическим полупроводникам в области оптоэлектронных материалов, однако обычное легирование полимеров приводит к снижению их световых свойств за счет введения безызлучательных состояний захвата, таких как поляроны и биполяроны. Ключевой характеристикой сопряженных полимеров является расширенная р- электронная система в их каркасе, которая из-за искажения Пайерлса приводит к образованию псевдополосного зазора. В этих полимерах проводимость обеспечивается за счет скачкообразного перемещения поляронов по диапазону.

Ряд исследований были посвящены созданию нанокопмозитов наполненных УНТ и техническим углеродом [52]. В работе [53] был получен новый гибридный наполнитель сажа-углеродные нанотрубки. Гибридный наполнитель улучшил механические свойства силиконовых каучуковых композитов, и значительно повысил их электропроводность. Наиболее высокие физико-механические свойства (прочность на разрыв - 4,5 МПа и относительное удлинение при разрыве - 211%) продемонстрировал композит с содержанием 5,76% масс. гибридного наполнителя. Минимальный порог кондуктивной перколяции и максимальная электропроводимость композита соответственно составили 0,24% и 248,8 См/м. Кроме того, было отмечено, что композит обладает высокой чувствительностью к деформациям [5, стр 94].

Также ряд работ посвящены наполнению композитов графитом [54], смеси графита с УНТ [55]. К примеру, в работе [56] была предложена возможность использования кремнийорганического полимера, наполненного графитом и УНТ, в качестве электронагревателя, где максимальная температура нагрева составила 102°С [5, стр 94].

Но наиболее часто используемый наполнитель остается технический углерод [57-58] в виду недорогой стоимости, и хороших показателей электропроводимости [5, стр 94].

В настоящее время полисульфидные полимеры могут найти свое применение как электропроводящие полимеры в борьбе с электростатическими зарядами, которые возникают из-за движения топлива и накапливаются во время полета. Как известно накопление зарядов может привести к возникновению пожара или взрыва. Для устранения статического электричества обычно используются электропроводящие полимерные материалы. Исследования демонстрируют, что общепринятой стратегией получения электропроводящих и

механически прочных материалов является непосредственное добавление соответствующих наполнителей в изолирующую полимерную матрицу, например, графена [59], углеродных нанотрубок, наноразмерного оксида алюминия, наноглины [60].

1.6 Достижения в области применения полиуретановых герметиков

Полиуретан - это материал, который в зависимости от соотношения и структуры может изменять свои механические свойства, что делает его уникальным материалом и позволяет производителю выбирать широкий ассортимент и индивидуализировать его. Свойства полиуретана зависят от соотношения полиола к диизоцианатам и предопределяют его практическое применение. В частности, по механических свойствам они могут быть как эластичными, таки и иметь повышенную твердость.

Такие механические, химические и биологические свойства, а также возможность варьировать их допированием различных наполнителей вызывают интерес не только как научный объект, но и также имеют огромный интерес в области промышленности полимеров, поскольку значительно расширяются области практического применения материалов.

Эксплуатационные характеристики могут быть улучшены путем модифицирования сырья и добавлением материалов на наноуровне.

Нами проводились исследования для определения оптимального состава герметических матери полиуретанов, применяемых в автомобилестроении, покрытия, клеи, герметики, краски, текстильная промышленность, древесные композиты и тд.

На сегодняшний день полиуретановые герметики нашли применение во всех областях конструкционных материалов, благодаря компоненту поли полиэфирполилол он незаменим в производстве эластичных пенопластов и других материалов для автомобильной промышленности и обивки мебели. Тщательные исследования и постоянное совершенствование рецептур, добавок и технологий обработки привели к появлению широкого спектра применений полиуретана [61-63].

Основная востребованность полиуретана характеризуется его повышенной вязкостью и химической стойкостью, материал может быть прочным как металл, и эластичным как резина, что и предопределяет широкий спектр его практического применения [64].

Преимущество полиуретана перед другими полимерами заключается в том , что основные полимеры в технологии ограничиваются их применением в виде гранул и порошка, материал производимый из них подвергается термообработке, но при этом не меняется состав и возможны малые видоизменения физико-механических свойств материла, в случае же полиуретановых герметиков, химические компоненты, смешанные модифицирующими добавками, в частности наноуглеродными материалами и уретановой группой образуются в результате химической реакции между диолом и изоцианатом. Следовательно,

основным сырьем для производства полиуретана являются диол и изоцианат, которые вступают в реакцию с образованием уретановой связи [65-67]. В зависимости от состава и модификации полиуретан может характеризоваться плотностью от 6 до 1220 кг/м^3, следовательно, может и варьироваться жесткость - от гибких эластомеров, клеев, красок до жестких и очень твердых пластиков для высокопроизводительных применений [68].

Полиуретановый синтез состоит из различных компонентов, которые улучшают его свойства, такие компоненты и причины их включения приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Различные компоненты рецептуры полиуретана

Компоненты	Влияние компонентов на состав	Источ.
Изоцианат	Влияет на свойства отверждения	[68]
Полиолы	Придает эластичность длинным сегментам, образуя эластичные полимеры	[69]
Катализаторы наноразмерного уровня	ускоряют реакцию при более низких температурах	[70]
Пластификаторы	снижают твердость материала	[71]
Пигменты	придают материалу эстетический вид и меняют цвет	[72]
Связующие	Механическая прочность при растяжении	[73]
Пенообразователи и ПАВ	контроль ячеистой структуры пены	[74]
Наполнители на основе нанокомпозитов	для повышения жесткости и прочности при растяжении и снижения стоимости	[75]
Антипирены на основе углерода	для снижения воспламеняемости материалов	[76]

Полиуретан в зависимости от модификации позволяет переработчику или производителю адаптировать полимер в соответствии со своими потребностями или с учетом уникальных свойств конечного продукта.

Своства полиуретеновых герметиков зависят от модификации в частности, полиэфирполиолы придают изделию большую гибкость, эластомеры могут применяться как связующие, покрытия и краски. Он является одним из самых эффективных материалов для автомобилестроения, производства мебели, строительства, теплоизоляции, производства обуви и т.д.

1.7 Традиционные технологии синтеза углеродных наполнителей

Если систематизировать литературные данные по синтезу углеродных нанонаполнителей, то можно определить две основные стадии их получения -это

пиролиз с получением карбонизатов и активация для структуризации углеродной матрицы [77, 78].

Существует следующие методы активирования [79] - это парогазовая активация карбонизатов, в этой технологии используются промывка или активация окислением, следующий метод активации включает в себя такие процессы как пиролиз, в этом случае в объект исследования добавляются неорганические вещества, которые являются химическими активаторами. Также существует третий метод, который называется активация окислением. Он представляет собой процесс активации с помощью химических реагентов.

Данная особенность является отличительной для активации окисления. В момент проведения процесса карбонизации, низкомолекулярные летучие вещества промываются или удаляются из углеродсодержащего материала, в результате чего происходит процесс реорганизации структуры. При данном процессе, в связи с изменением плотности, происходит изменение топохимии углеродсодержащего сырья, что приводит к получению ультрамикропор [80].

С помощью водяного пара и диоксида углерода (CO_2, H_2O), которые диффундируют в поры карбонизата при его активации, осуществляется взаимодействие с углеродной структурой, которое создает структуры адсорбирующих пор, которые оказываются доступными для молекул диаметром более 0,4 нм[81-82].

В присутствии диоксида углерода и водяного пара (CO_2, H_2O) диффундирующих в поры карбонизата, в процессе активации, происходит их взаимодействие с углеродным материалом, которое способствует развитию структуры адсорбирующих пор, которые становятся доступными молекулам диаметром более 0,4 нм [81].

Синтез углеродных материалов из углеродных материалов имеет свои особенности, в частности, карбонизацию проводят при температурах 650-700 ^{0} С, это делается для выжигания ароматики из макромолекул, по времени в пределах этих температур данные процессы осуществляются достаточно долго, что в итоге сказывается на конечной себестоимости углеродных материалов, кроме того после проведения деароматизации необходимо произвести также окислительную активацию при температурах 800-1000 ^{0} С, это также повышает себестоимость полученной углеродного наполнителя .

Для снижения себестоимости углеродных наполнителей необходима оптимизация технологического процесса либо поиск альтернативного сырья в качестве которого могут выступить древесный уголь, отходы сельскохозяйственной продукции в виде абрикосовых косточек или рисовой шелухи.

Основным преимуществом использования сырья является доля газообразующих компонентов и меньшее количество органических и ароматических составляющих в исходном сырье, примером сложного осуществления получения углеродных наполнителей является их синтез из графита, где практически нет летучих компонентов.

Немаловажным фактором практического использования конечного углеродного продукта является количество микро и макро пор в структуре углерода, например, в спекающихся каменных углях появляется повышенная реакционная способность при температурах 700^0 С вследствие появляются макропоры, которые могут сыграть существенную роль при взаимодействии с жидкими олигомерами.

Можно использовать неорганические активаторы, такие как соляная кислота, фосфорная кислота, уксусная кислота, сульфид калий и хлорид цинка.

Необходимо отметить что неорганические вещества такие как металлический натрий, калий, гидроксид калия и другие могут быть использованы как катализаторы, так и активаторы. Исследования процесса активации углеродсодержащего материала неорганическими веществами хорошо изложены в работах [82-84], где описаны частные случаи применения и макроусловия получения углеродных наполнителей.

1.8 Постановка задачи

Таким образом из обзора литературы следует, увеличение производственных мощностей, получение новых материалов и их внедрение будут постепенно замещать импортные продукты на внутреннем рынке, что позволит сектору уплотнительных материалов, как и другим отраслям отечественной промышленности, выйти на новый экономический уровень.

Герметики (уплотнительные материалы) используются в различных отраслях машиностроения для обеспечения работоспособности конструктивных элементов и узлов, таких как самолеты, вертолеты, космические аппараты, топливные элементы, кессонные резервуары, водонепроницаемые перегородки, трубопроводы и химическое оборудование. Они обеспечивают герметичность в условиях перепада давления, изменения температуры и нагрузок. Современные нужды и развитие технологий предъявляют все больше и больше требований к герметизирующим материалам. Поэтому разработки в данной области являются актуальными.

Действие основных промышленных наполнителей зависит во многом от формы и размеров частиц наполнителя: зернистой, гексагональной, сферической. Чем меньше размер частиц и более обтекаемая форма, тем выше адгезия полимерного связующего и частиц. Твердость частиц также имеет немаловажное значение: чем выше твердость частиц, тем выше прочность и жесткость изделия. Следовательно, наполнение герметизирующей композиции наноматериалами и их смесями, должно придать композиции свойства характерные наночастицам и положительно повлиять на адгезию, физико-механические свойства с повышением этих параметров.

Силиконы являются неорганическими полимерами, в основных цепях молекул они не содержат атомов углерода. Одновременное присутствие органических групп и неорганических в основных компонентах герметиков из силикона делает их уникальным материалом и позволяет использовать их в композициях герметиков и адгезивов в таких областях как аэрокосмическая

область (из за их термоустойчивости при высоких температурах и эксплуатации при минусовых), электротехнической (из-за их электрического сопротивления), медицинской (из-за их отличной биосовместимости) и строительной промышленности (из-за их способности герметизировать материалы различной природы и их хорошей устойчивости к атмосферным воздействиям)

Главная задача герметиков - герметизация, т.е. создание стыка между разнообразными элементами или материалами. Понятие герметизации включает в себя создание защитной преграды, препятствующей воздействию окружающей среды. Герметичность обеспечивается за счет прочного сцепления герметика с основанием и его способности воспринимать механические нагрузки на шов, не разрушившись и не оторвавшись от основания [5].

Исходя из литературы были определены задачи исследовательской работы:

- Модификация традиционной технологии полисульфидных олигомеров, разработка полного технологического цикла по получению полисульфидных олигомеров;
- Изучение процессов отверждения при переходе от жидкого связующего к твердому полимеру, разработка составов герметизирующих композиций, с минимальными усадками и остаточными напряжениями, имеющих повышенные прочностные характеристики;
- Исследование влияние состава наноразмерных добавок, на изменение комплекса физико-механических характеристик герметизирующих материалов, параметров структуры;
- Исследование эксплуатационных характеристик, полученных герметизирующих композиций.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика сырья и процесс карбонизации при атмосферном давлении

Углеродные карбонизаты используемые в качестве наполнителя в герметизирующих материалах были получены из рисовой шелухи методом карбонизации в среде пропан бутанового газа при температуре 300-800°С. Температура в реакторе программировалась линейным подъемом от комнатной до 800 °С, продолжительность карбонизации длилась до 120 минут при заданной температуре. В работе также исследовался образец карбонизата углерода, полученного плазмохимическим пиролизом пропан бутанового газа.

Для модифицирования полисульфидных олигомеров полученные карбонизаты углерода промывались дистиллированной водой, подвергались сушке и смешивались с полисульфидами, синтезированных с использованием в качестве расщепляющих агентов сульфида натрия и гидросульфата натрия.



Рисунок 1 – Установка для карбонизации

2.2 Пиролиз пропан-бутановой смеси в плазматроне для получения углеродного наноматериала

Пиролиз пропан бутановой смеси выполнялся в лаборатории Мессерле В.Е и Устименко В.Е. На рисунке 2 представлена общая схема плазмохимического реактора, в которой возгорался пропан бутановая смесь с синтезированием углеродных нанотрубок. Как видно из схемы плазмотрон включает в себя следующие узлы и агрегаты:

1. узел катода, включающий в себя обойму из меди -1, со вставленными соленоидом -3 и графитовой вставкой -2

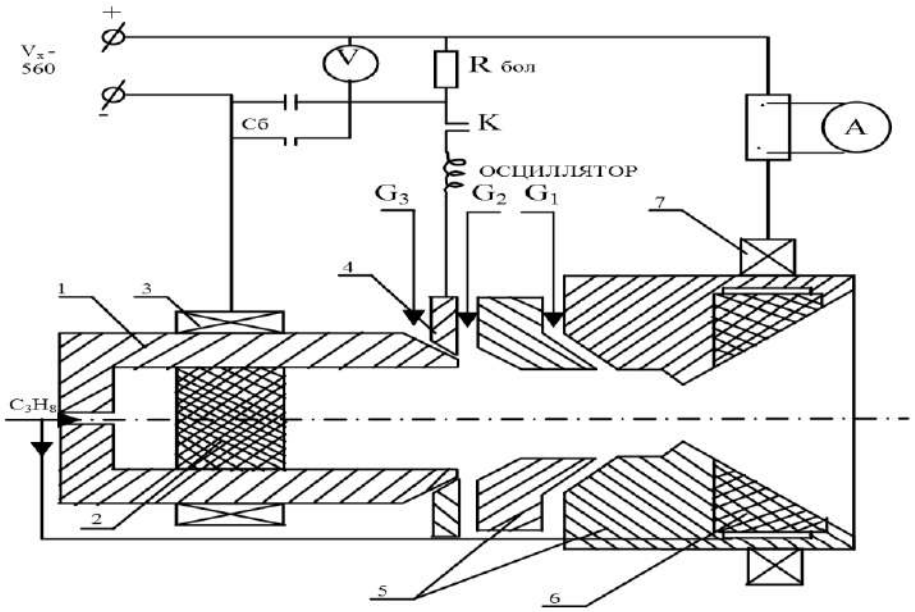
2. узел анода, состоящий из электрода с водоохлаждением -5, с соленоидом и графитовой вставкой -6

3. системы распределения подачу газов G_1 G_2G_3

4. электрод поджига.

Система распределения газов контролирует подачу газов по 3-м главным линиям, расход газов у которых в процентном содержании от общего расхода: G_1 -70% G_2 – 20%, G_3- 10%

При мощности 90 кВт ресурс работы электродов был приблизительно 1000 часов при расходе воздуха от 36 до 40 м^3/ч и пропан бутановой смеси от 0,024 до 0,042 м^3/ч.



1- медный катод, 2- катодная графитовая вставка, 3- катодный соленоид, 4 – поджигающий электрод, 5-медный анод, 6- анодная графитовая вставка, 7- анодный соленоид

Рисунок 2 - Схема плазмотрона для получения углеродных наполнителей

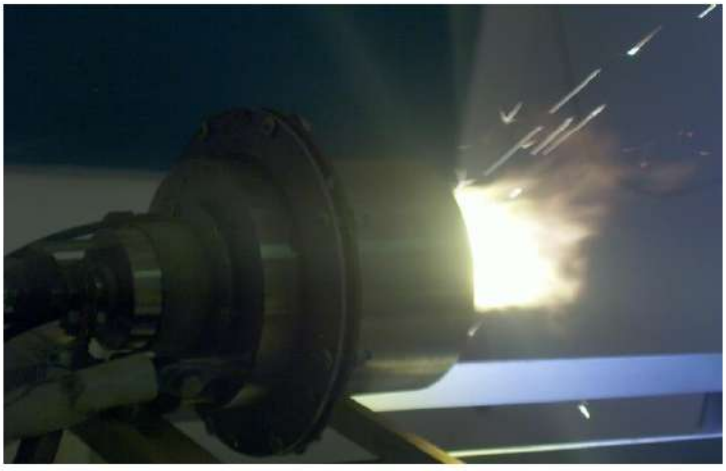


Рисунок 3 – Плазмохимический реактор в режиме устойчивого горения

Вольт амперные и ваттметрные электротехнические характеристики измерялись приборами, расположенными на пульте управления.

Контроль расхода и температуры охлаждающей воды контролировались ротаметрами и термопарами. Объемные потоки газов пропан бутана, воздуха измерялись ротаметрами.

В результате проведенных испытаний были установлены режимы оптимального горения в плазменном реакторе электрической дуги (рисунок 3) при котором осуществляется пиролиз с образованием углеродных наноматериалов.

2.3 Определение меркаптановых групп

Определение массовой доли SH-групп проводили по ГОСТ «Тиоколы жидкие технические условия» 12812—80. Брали образец полисульфидного олигомера массой 0,2 – 0,3 г., помещали в 75-80 см^3 толуола, растворяли перемешиванием, прибавляли 40 см^3 раствора йода также при перемешивании, после колбу закрывали пробкой, выдерживали образец в темном месте 10 минут, затем титровался избыток йода раствором тиосульфата натрия перемешивая при этом постоянно. Параллельно проводился холостой опыт, титровали раствор без ПСО (рисунок 4).



Рисунок 4 – Определение меркаптановых групп

Массовая доля SH-групп (X) вычислялась в процентах по формуле:

$$X = \frac{(V - V1) * C * 33 * 100}{m * 1000}, \%$$

V — объем раствора натрия серноватистокислого, ушедшего на титрование холостого раствора, см^3;

V1 — объем раствора натрия серноватистокислого, ушедшего на титрование раствора, содержащего полисульфидный олигомер, см^3;

33— эквивалентная масса молярная SH -групп, г/моль;

С — эквивалентная концентрация натрия серноватистокислого, моль/дм^3; m — масса ПСО, г.

Расчеты производились с погрешностью до 0.01 %. За результат испытания принималось среднее арифметическое значение двух параллельных определений, между которыми расхождение не должно было превышать 0,20%.

2.4 Определение молекулярного веса тиокола

Данный метод пригоден, когда на молекула полимера имеются функциональные группы, Методика определения имеет индивидуальные особенности в каждом конкретном случае зависит от свойств исследуемых функциональных групп.

В основе метода лежит реакция взаимодействия конечных меркаптановых групп с раствором иода, избыток которого затем определяют при помощи титрования.

Ход анализа:

В коническую колбу помещают 0,2-0,3 г тиокола и взвешивают с точностью до 0,0002 г, растворяют в бензола 70-75 мл, добавляя затем 30-35 мл раствора йода, после колбу с содержимым сильно встряхивали. Йод оттитровывали раствором тиосульфата натрия 0,01 Н в присутствии крахмала. Одновременно проводили контрольное титрование холостого образца, содержащего такое же количество йода при добавлении 75 мл бензола (рисунок 5).



Рисунок 5 – Этапы определения молекулярного веса тиоколов

Молекулярный вес М тиокола вычисляли по формуле:

$$M = \frac{q * 254}{(a - b) * F * 0.00127}$$

Где q навеска тиокола, г; 254 - молекулярный вес йода;

а количество 0,01 н. раствора серноватистокислого натрия, израсходованное на контрольное титрование, мл;

в - количество 0,01 н. раствора серноватистокислого натрия, израсходованное на титрование навески тиокола, мл;

F - фактор 0,01 н. раствора серноватистокислого натрия;

0,00127 количество йода, соответствующее 1 мл точно 0,01 н. раствора серноватистокислого натрия, г. Продолжительность анализа 25-30 мин.

2.5 Испытание в агрессивных средах синтезированных тиоколов

По ГОСТ 9.030-74 была определена стойкость к агрессивным средам. Суть метода заключается в следующем, образец в ненапряженном состоянии помещали в раствор агрессивныой среды на определённый промежуток времени, при определенной температуре, и определяли стойкость к воздействию по массе веществ, которые экстрагировались раствором из образца.

После воздействия агрессивной среды высушивали набухший образец измеряли массу вещества, и сопоставляли с исходной массой ранее высушенного образца.

Определение массы образца осуществлялось взвешиванием (M_1) с при температуре (23±2) °С и погрешностью ±0,001 г.

При температуре 40 °С образцы высушивали в сушильном шкафу до постоянного веса (M_2), проводя периодически взвешивание, допускаемая погрешность составляет ±0,001 г. Постоянным считался вес, при котором масса образца отличалась от массы образца предыдущего взвешивания через 30 мин не более чем на ±0,001 г.

Среднее арифметическое значение показателя, рассчитанного по результатам анализа не менее трех образцов, является результатом анализа, а отклонение от среднего арифметического значения допускается ±5 %.

Экстрагированных средой массу веществ из образца ($M_{1Э}$) в процентах вычисляли по формуле (по перемене массы образца):

$$M = \frac{M1 - M2}{M1} * 100, \%$$

где M_1— масса образца, г;

M_2 — масса образца, после действия агрессивной среды, г.

2.6 Определение механико-прочностных характеристик композиций

Физико-механическое свойства герметизирующих материалов исследовали следующим образом: готовили составы смеси для вулканизации из жидких тиоколов; полученные вулканизаты формовали при помощи шаблона по ГОСТ 21751-76; отверждали при комнатной температуре в течение 2 суток, затем отверждали при температуре (60±3) °С в течение еще одних суток. Образцы для испытаний закрепляли в зажимном устройстве машины для испытаний на растяжение HT 400 Pneumatic Grip Controller (Tinius Olsen) и растягивали (рисунок 6). В момент разрыва образца фиксировали силу и длину рабочей зоны.

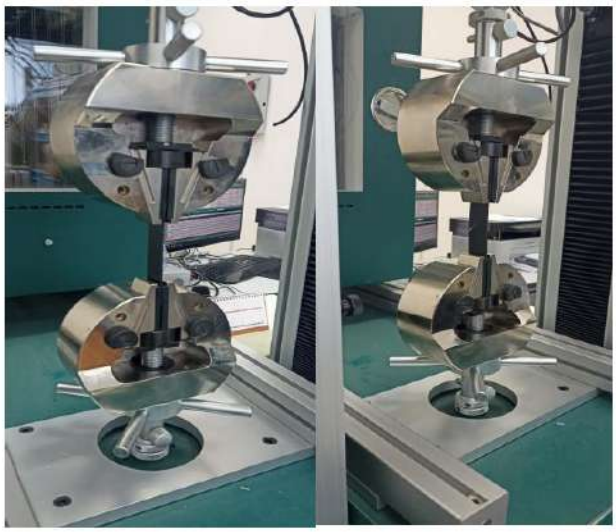


Рисунок 6 – Процесс определения деформационно-прочностных характеристик

2.7 ИК анализы жидких и твердых продуктов

Для идентификации исходных твердых компонентов углерода использовался метод таблеточного прессования, для этого порошок углеродного наполнителя перемешивали и растирали в ступке с осушенным бромистым калием в массовом соотношении 1:50.

После измельченную смесь помещали в пресс форму и формовали до таблеток, которую в дальнейшем отправляли на анализ на ИК спектрометр марки Spektrum 65 Perkin & Elmer (рисунок 7). Жидкие же полимеры помещали в бюретки и также помещали в кюветочный отдел.

Для идентификации образцов, измерения проводили в радиусе от 1200 до 300 $см^{-1}$ в области призм от хлорида натрия до фторида лития



Рисунок 7 – ИК спектрометр Perkin Elmer Spectrum 65

2.8 Экспериментальное определение температуры застывания

Для определения рабочей температуры эксплуатации герметиков, нужно было замерить температурный градиент возможности использования герметиков и их составляющих. В частности, для определения температуры замерзания

пластификаторов полиметилсилоксановых жидкостей ПМС - 10 и РХМ - 200 их помещали в термостойкие пробирки и отмечали на определенной метке их содержание, пробирки находились в вертикальном положении и в них помещали термометры ТЛС-2.

Далее заготовки были помещены в низкотемпературную камеру Vestfrost Solution VT75 (рисунок 8), где образцы выдерживались до -65^0 С для контроля определения степени влияния температуры, каждые 10 минут образцы вынимались наружу и проверялись на текучесть, путем наклоном пробирок.



Рисунок 8 – Низкотемпературная камера Vestfrost Solution VT75

2.9 Оптическая и сканирующая электронная спектроскопия

Для изучения морфологии поверхностей образцов и получения изображении СЭМ изготавливались образцы композитов прямоугольной формы толщиной около 2 мм. Поскольку образцы были электропроводящими, особых условий получения изображения не требовалось. Морфология поверхности электропроводящих композиций анализировалась с использованием оптического тринокулярного микроскопа S/N XJP-146JBT и сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D 200i Dual system(рис.9).



Рисунок 9 – Тринокулярный оптический микроскоп S/N XJP-146JBT

2.10 Рентгенофазовый анализ

На дифрактометре «Дрон -4 М» (в интервале 2θ = 10° - 70°) при помощи кобальтового CoK_{α}-излучения, был проведен рентгенофазовый и структурный анализ.



Рисунок 10 – Дифрактометр «ДРОН-4М»

Дифрактометр продемонстрирован на рисунке 10, сущность рентгенофазового анализа заключается в использовании дифракционных данных, по которым определяется фазовое состояние материалов. Посредством анализа интенсивностей дифракционных пиков и межплоскостных расстояний для каждой отдельной фазы в отдельности осуществляется идентификация кристаллических фаз.

При помощи дифрактометра можно исследовать фазовые переходы и регистрировать количественно новые соединения.

2.11 Раман спектроскопия

Рамановская спектроскопия - это спектроскопия комбинационного рассеяния, позволяющая получить понятие о структуре, и описать характеристики образцов. На приборе NtegraSpectra, при помощи метода комбинационного рассеяния света проводили идентификацию соединений, определяли состав и строение углеродных материалов (рисунок 11)



Рисунок 11 – Рамановский спектрометр NtegraSpectra

2.12 Дериватографический анализ и термогравиметрия

Термогравиметрическое исследование включало в себя следующие операции: взвешивание навески образца от 0,5-0,05 г.; дальнейшее измельчение взвешенного образца; помещение предварительно измельченного и взвешенного образца в керамический тигель. Помещали в камеру прибора, где происходил анализ при заданной температуре, затем осуществлялась обработка дериватограмм.

Термограммы обрабатывали, согласно кривой термогравиметрии, определялась потеря массы образца.

В соответствии с кривой дифференциальной термогравиметрии, температур максимумов экзо и эндо эффектов, определялась скорость потери массы в процессе термодеструкции образцов.

Кривые изменения массы образца и скорости изменения массы регистрировались прибором, затем пересчитывались на 1 г исходного образца и изображали их как зависимости от температур, характер которых показывает изменения значения температур.

Следует учесть, что скорость потери массы эквивалентна скорости выделения летучих продуктов.



Рисунок 12 – Дериватограф NetzschLeading для выполнения термогравиметрических исследовании

2.13 Оценка погрешности измерений

Погрешностью измерений является отклонение величины между ее истинным и измеренным значением. Погрешность $\Delta x^{изм}$ оценивалась согласно [85]. Определяется она как разность между измеряемым и истинным значением, в виде частного отклонения измерений Δx_i:

$$\Delta x_i = x_i - \langle x \rangle$$

Погрешность, которую выражают в единицах измеряемой величины называют абсолютной. Абсолютная погрешность измерений $\Delta x^{изм}$ можно описать следующей формулой:

$$\Delta x^{\text{изм}} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\Delta x_i\right|.$$

Из формулы, указанной выше, можно заметить, что усреднение следует по модулям частных отклонений.

Следующим отношением определяется относительная погрешность измерений $\varepsilon_x^{изм}$:

$$\varepsilon_x^{\text{изм}} = \frac{\Delta x^{\text{изм}}}{\langle x \rangle} .$$

Численные значения относительной погрешности $\varepsilon_x^{изм}$ могут указываться в процентах, она является безразмерной величиной.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Синтез основных компонентов олигомеров с исключением из цикла отмывку тиоколовой дисперсии от тетрасульфида

Получение 2,2-дихлордиэтилформаля. Был синтезирован 2,2-дихлордиэтилформаль, с использованием параформа и хлорэтанола. Реакция идет по следующей схеме:

$$2CH_2OH\text{-}CH_2Cl+CH_2O\leftrightarrow ClCH_2\text{-}CH\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl+H_2O$$

Осуществление синтеза 2,2-дихлордиэтилформаля происходило при Т=65-70ºС. В качестве водоотнимающего агента добавлялась серная кислота.

Получение тетрасульфида натрия. Синтезировался полисульфид натрия с применением натрия гидроксида и серы в соотношении 2:3. Едкий натр растворили в дистиллированной воде, после нагревали до температуры 85-90°С при постоянном перемешивании, постепенно добавляя серу в избытке. Сера по мере растворения, образовывала бурый раствор тетрасульфида натрия (рисунок 13):

$$6NaOH + (2n+1)\ S \rightarrow 2Na_2\ S_n + 3H_2\ O + Na_2\ SO_3 \text{ где } n= 4.$$

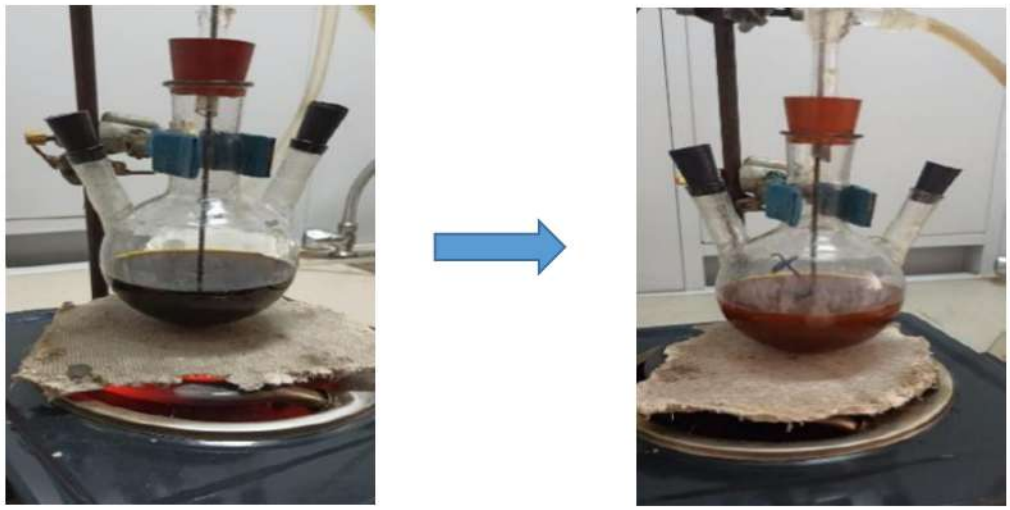


Рисунок 13– Получение тетрасульфида натрия

Получение тиоколовой эмульсии. В качестве диспергатора использовался свежеприготовленный гидроксид магния: полученный путем взаимодействия хлорида магния и гидроксида натрия. Раствор диспергатора добавляли в реактор.

При постоянном перемешивании, затем нагревали образовавшуюся суспензию до 60°С и по каплям при постоянном помешивании добавляли ди-β-хлорэтилформаля, постепенно повышая температура до 85-90°С, реакцию проводили 1,5-2 часа. По мере образования дисперсии жидкого тиокола, цвет

раствора менялся, из темно бурого переходил в более светлый бурый, образовывался полимер рисунок 14.

$$n\ ClCH_2\text{-}CH\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2Cl + Na_2S_4 \rightarrow$$
$$(\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}S_4\text{-})_n + 2nNaCl$$

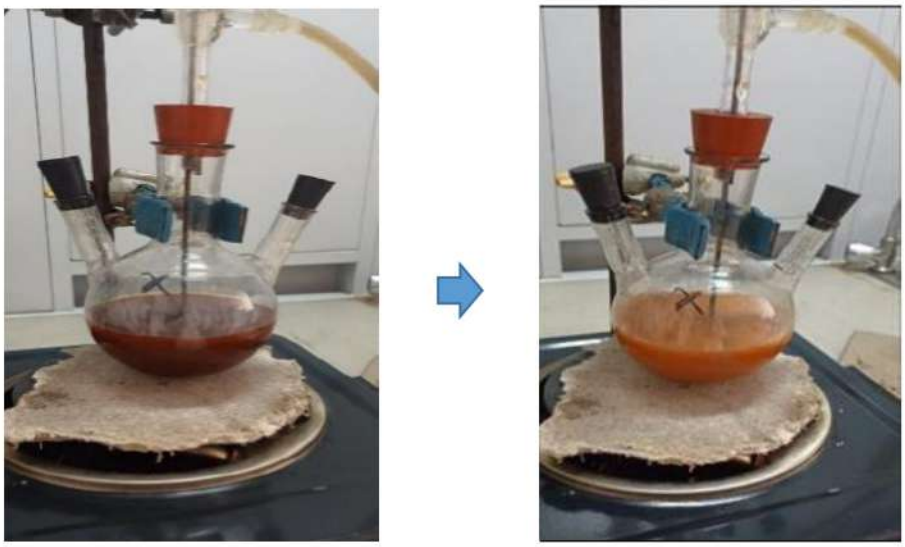


Рисунок 14 – Получение тиокола

Десульфирование полисульфида. Проводили десульфирование, уменьшение молекулярного веса дисперсии: к полученной дисперсии жидкого тиокола добавляли гидроксида натрия, реакция длилась 1,5-2 часа при температуре 85-90°С:

$$(\text{-}S_4\text{-R-}S_4\text{-})_n \xrightarrow{NaOH} \sim (\text{-}S_2\text{-R-}S_2\text{-})_n.$$

При добавлении щелочи цвет раствора резко менялся, становился ярко оранжевым, что свидетельствовало о десульфировании. Полученная дисперсия оседала внизу, верхний слой содержащий непрореагировавший полисульфид сливался (рисунок 15). Промывке эмульсия не подвергалась.



Рисунок 15 – Декантация тиоколовой дисперсии;

Расщепление тиокола. Для расщепления дисперсии тиокола был приготовлен сульфид натрия Na_2S согласно уравнению реакции:

$$6NaOH + (2n+1)\ S \rightarrow 2Na_2\ S_n + 3H_2\ O + Na_2SO_3$$

где n=2 для дисульфида натрия, n=1 для сульфида натрия.



Рисунок 16 – Получение сульфида натрия

Расщепление проводили с сульфидом натрия при температуре 70-80°С, при постоянном помешивании в течение 20-30 минут. После добавлялось рассчитанное количество гидросульфата натрия и сульфита натрия, чрезмерное добавление гидросульфата может увеличить кислотности среды и разбить эмульсию.



Рисунок 17 – Разрушение эмульсии

Разрушение эмульсии. Последней стадией получения ПСО являлось добавление 30% раствора хлороводородной кислоты, для разрушения эмульсии (рисунок 17).

После разрушения эмульсии получали вязкие растворы смолы, которые промывались дистиллированной водой, которой затем отделялась на центрифуге. Затем готовились тиоколовые композиции. Ниже приведены основные физико-химические свойства наполнителей тиоколовой матрицы согласно их паспортным данным:

Таким образом на рисунке 18 представлена классическая промышленная технология получения тиоколов, в которой представлены стадии предварительного получения смолы, промывки водой, с использованием хлористого натрия и тетрасульфида натрия. Технология получения жидких тиоколов является довольно многостадийной и затратной, требующей большое количество повторяющихся процессов, таких как промывки тиоколовой дисперсии. Исключение хотя бы одной стадии, например, промывки от тетрасульфида натрия, экономит время, ведь каждая декантация требует определенное время выдержки обычно 1,5-2 часа, и требуется не менее нескольких промывок как для удаления тетрасульфида. В результате экспериментов было выявлено, что сульфид натрия участвует в расщеплении по связям -S-S-, и другие сульфиды могут также участвовать в расщеплении, но не так эффективно, как сульфид натрия, в целом отказ от промывки тиоколовой дисперсии от тетрасульфида натрия не оказал заметного влияния на свойства получаемых тиоколов.

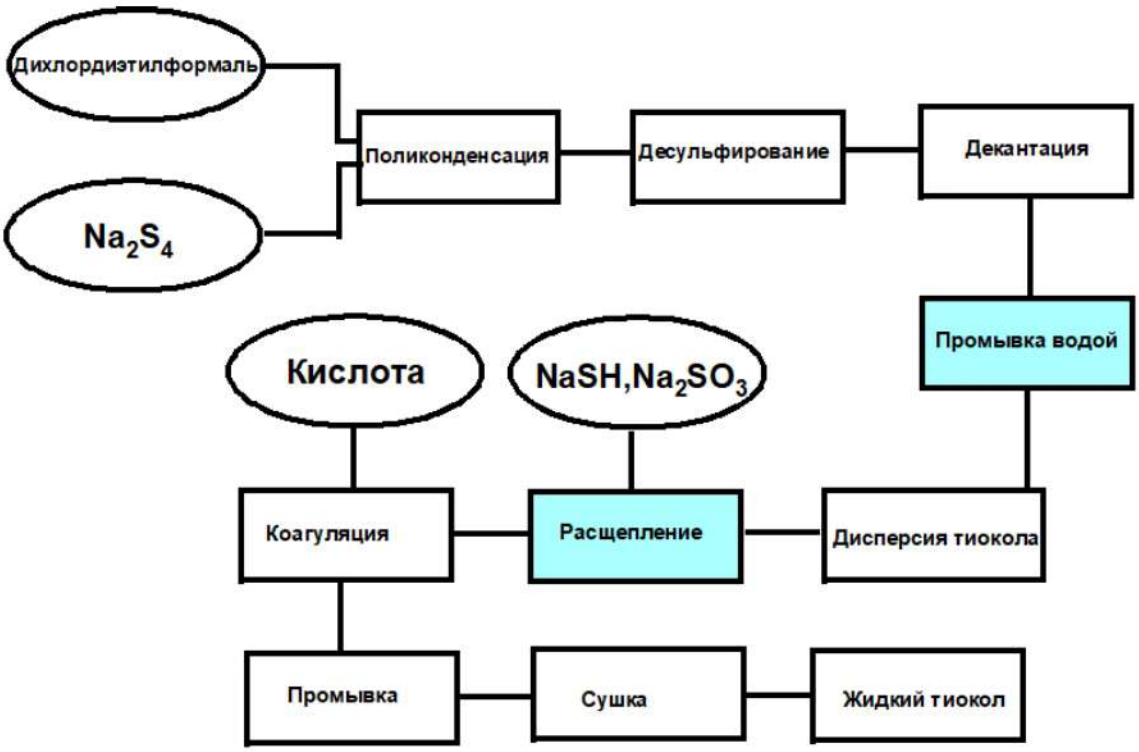


Рисунок 18 – Промышленная технология получения тиоколов

Нами предложена улучшенная технология получения тиоколов (рисунок 19) отличающаяся от традиционной тем что предобработки сокращены и тиоколы получены через модифицированную стадию расщепления.



Рисунок 19 – Усовершенствованная технология получения тиоколов

3.2 Получение УНМ в стационарном режиме карбонизации

Рамановская спектроскопия является очень информативным метод исследования углеродных наноматериалов. Обычно для рамановского спектра углеродсодержащих наноматериалов характерны три основные полосы: D-полоса, G-полоса, 2D-полоса (G'-полоса).

Нами в данной работе был получен углеродный наполнитель из рисовой шелухи. Полученный углеродный наполнитель из рисовой шелухи был исследован методом Раман спектроскопии (рисунки 20 и 21).

Как показывают полученные данные исходная рисовая шелуха в отличии от карбонизата рисовой шелухой (рисунок 20) имеет практически неизменяемую прямолинейную кривую поглощения.

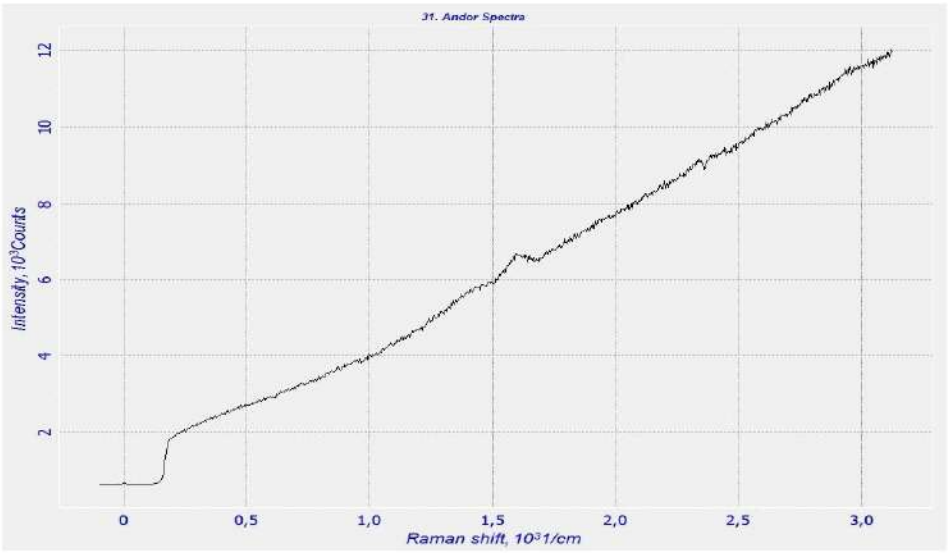


Рисунок 20 – Раман спектр рисовой шелухи

На рисунке 21 представлен раман спектр карбонизата рисовой шелухи, можно отметить отсутствие некоторых полос, характерных для графена (D-полоса, 2D-полоса). В многослойных системах G-полоса становится асимметричной и, чаще наблюдается расщепление ее на две полосы – G^+ и G^-. Отмечено присутствие сильной G^+-полосы в области 1620 $см^{-1}$, что является свидетельством наличия дефектов в графеноподобной структуре. Можно увидеть также небольшое смещение G-полосы. Информация о спектре говорит о том, что карбонизат обладает достаточно высокой степенью структурной неупорядоченности и свойства графена для него характерны в наименьшей степени. У карбонизатов синтетического и природного происхождения углеродные микрокристаллиты располагаются неупорядоченно и образуя турбостратные структуры [86].

В турбостратных структурах атомы углерода не находятся в идеальном расположении, для них характерно смещение относительно плоскости решетки в рамках 0,14-0,17 Å [87].

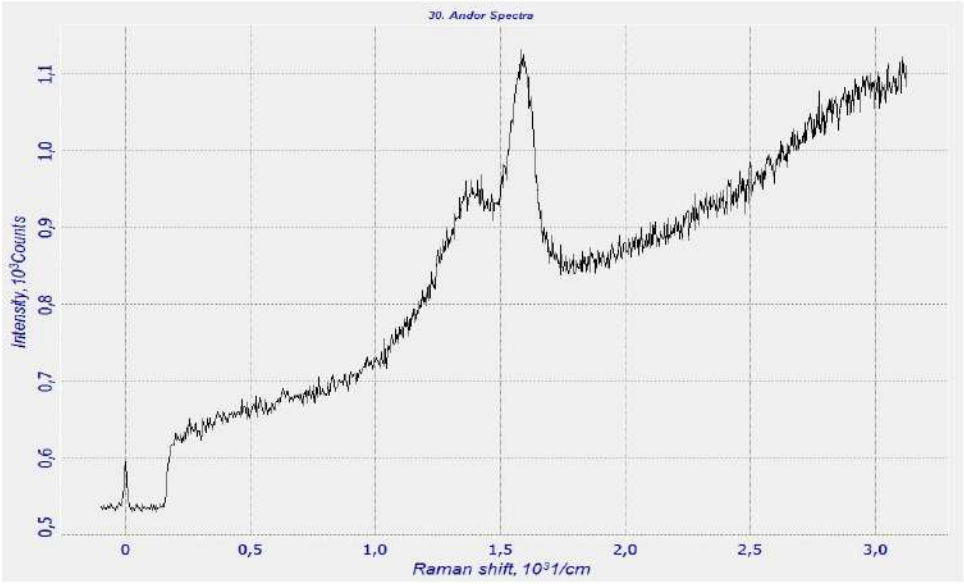


Рисунок 21- Раман спектр карбонизата рисовой шелухи, после карбонизации

Подобное смещение можно объяснить тем, что в турбостратных структурах углеродные атомы имеют другое валентное состояние, отличное от характерной sp^2-гибридизации графита. А часть отдаленных атомов углерода, может находится в состоянии sp-гибридизации.

Таким образом, можно сделать вывод, что углеродные материалы– это сложные объекты, различающиеся комплексом механических, физико-химических и иных свойств, зависящих от структуры исходного сырья и способов его получения.

Рисовая шелуха служит идеальной матрицей углеродного каркаса, способствует этому ряд органических соединении, основными из которых является целлюлоза и лигнина, а минеральную часть составляют кремнезем. По химическому составу рисовая шелуха состоит из 35 % углерода и 20 % диоксида кремния, из чего следует что она может стать дешевым источником поставки углеродных наполнителей и диоксида кремния [88-89].

Данные ИК-спектроскопии исходного состава рисовой шелухи представлены на рисунке 22, из которого видно присутствие ОН групп целлюлозы и гемицеллюлозы, кроме того в структуре карбоксилированной биомассы видны совмещенные карбоксильные производные в области длин волн 3400 $см^{-1}$

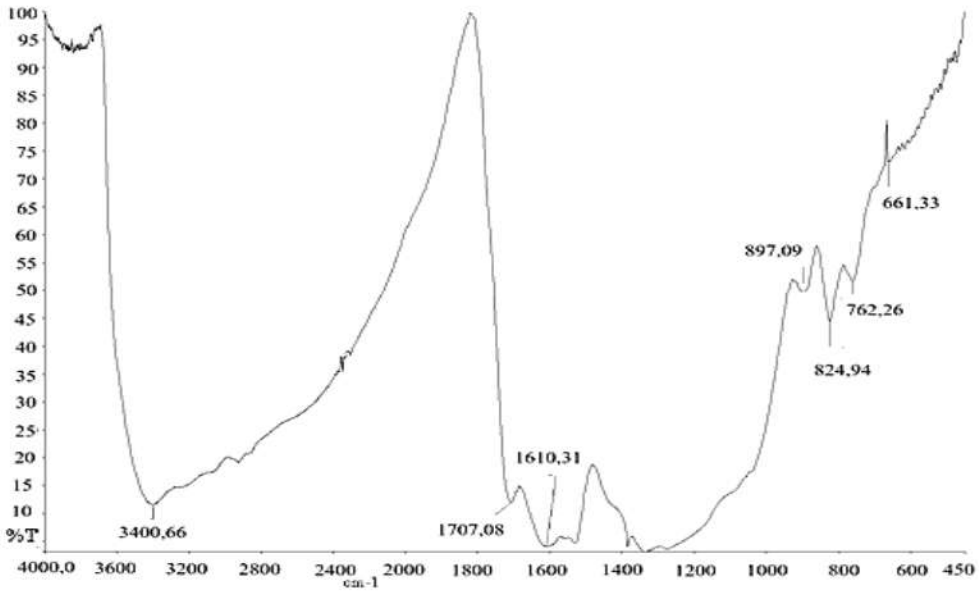


Рисунок 22- ИК спектр карбонизата рисовой шелухи

Как видно из рисунка 22, состав карбонизата рисовой шелухи представляет собой набор функциональных групп в области 1450-170 $см^{-1}$ соответствующих ароматическим соединениям, кроме того мы видим поглощения в области 700-820 $см^{-1}$ соответствующих функциональным группам С - С, С=С, С-О карбоксильных и карбонильных групп.

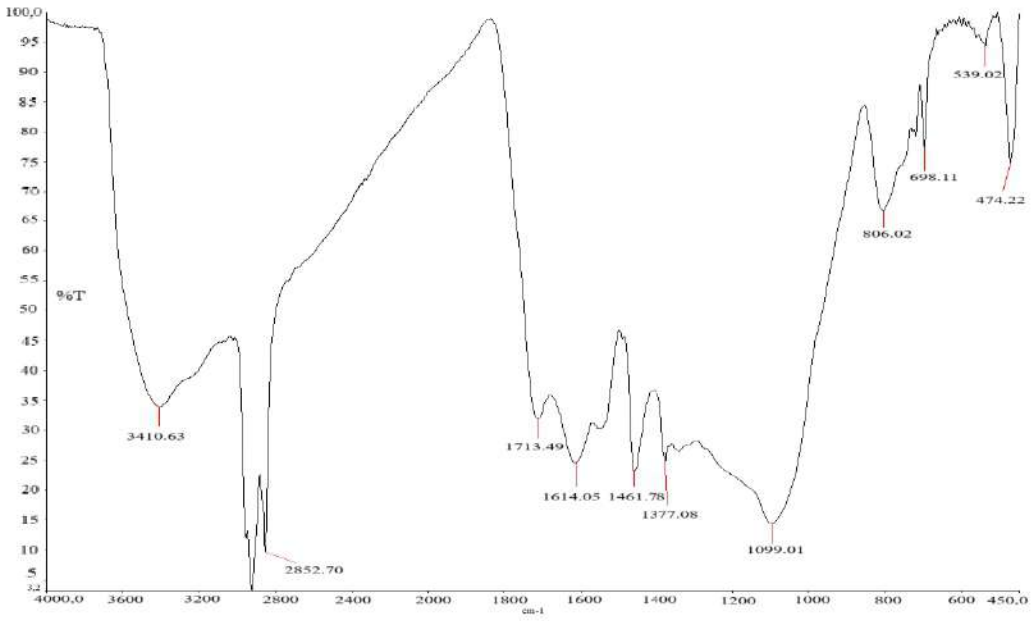


Рисунок 23– ИК спектр карбонизованной рисовой шелухи в полимерной матрице

Как видно из рисунка 23 в комплексе с полимером появляются новые функциональные группы соответствующего полимерам, в целом в формировании этой структуры способствуют и процессы термодеструкции биомассы рисовой шелухи.

В целом термолиз карбонизата и полимера происходит через образование гликозидных групп, включающих функциональные группы С - С, С-Н и С - О соответствующих дегидрированию, декарбосилированию, декарбонилированию с образованием карбонильных и карбоксильных групп.

Таким образом, основными структурными фрагментами рисовой шелухи являются молекулярные соединения линейной целлюлозы, разветвленной гемицеллюлозы.

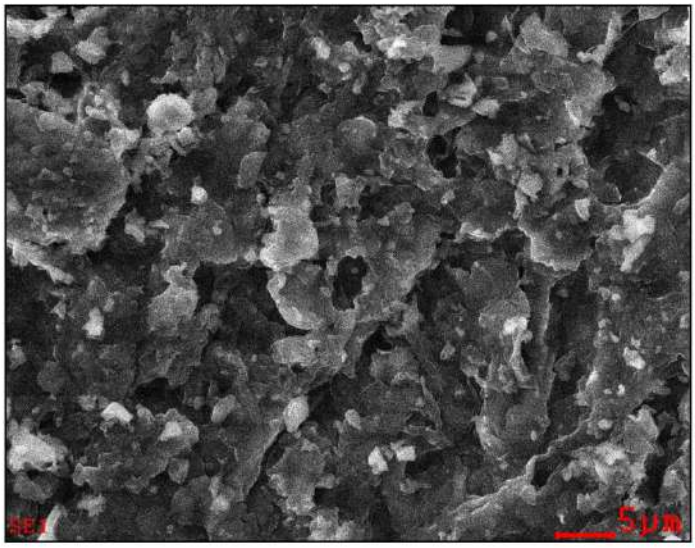


Рисунок 24 – СЭМ снимок рисовой шелухи

Следует отметить, температура плавления фрагментов высокомолекулярной биомассы РШ выше температуры плавления матрицы, и они пребывают в структуре полимера в твердом агрегатном состоянии. Карбоксилирование высокомолекулярных фрагментов структур биомассы в полимерной структуре благоприятно для термопластичных свойств из-за более низкой температуры плавления, по сравнению с температурой разложения фрагментов биомассы рисовой шелухи. В диапазоне температур 300-900 °С, при равновесии между биомассой и полимером содержание углерода увеличивается с 50 до 83 %. Это говорит о том, что углерод из структуры полимера также участвует в деструкции.

Следовательно, рисовая шелуха при температурах карбонизации 300-500^{0}С проходит структурные изменения, и это можно заметить визуальными изменениями цвета карбонизата превращающегося из серой массы в более темный цвет.

Резюмируя вышеизложенные факты следует подчеркнуть, что при температуре до 500°С твердые соединения фрагментов биомассы полностью не карбонизуются. Следует ожидать, что при температуре 500^{0}С и при дальнейшем повышении можно наблюдать новые видоизменения, такие как образование новых структур, поскольку в составе рисовой шелухи присутствуют минеральная часть и полисахариды, способствующие созданию новых фаз и структурных изменений в процессе повышения температуры.

При температурах выше 500°С в процессе карбонизации диоксид кремния превращается в кристаболлит и в смеси с полимером, и далее следуют более сложные превращения и фазовые переходы.

Для установления механизма превращения минеральной части рисовой шелухи с полимерами и органической части были проведены термогравиметрические исследования (рисунок 25).

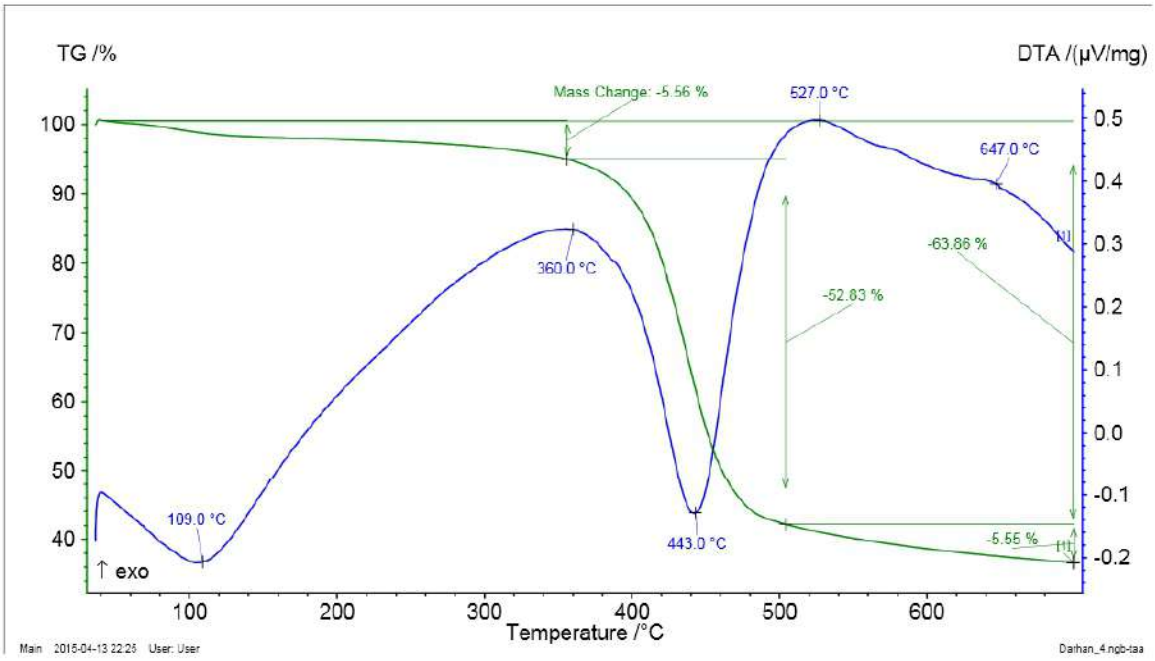


Рисунок 25 – Термогравиметрические исследования карбонизата рисовой шелухи с ПСО

Как видно из рисунка, термогравиметрической кривая после 300 ^{0}С проходит через снижение, характеризующая потерю масс. Кривая же ДТА проходит через три стадии эндо эффектов, первый минимум мы можем связать с потерей влаги вследствие формирования воды из водородных и гидроксильных групп, следующий минимум в промежутке 360-443 ^{0}С происходит в следствии внутримолекулярного распада, сопровождающегося деструкцией исходного полимера на отдельные звенья в виде фрагментов C_4 (- CH= CH- CH= CH-), дальнейшее повышение кривой связано с процессом деполимеризации, которое ведет к увеличению летучих веществ, одновременно снижая выход получаемого углерода.

Следующая стадия карбонизации наступает к моменту достижении температуры 527 ^{0} С, в данной стадии участвует полимерный углерод, при дальнейшем снижении кривой водородсодержащие компоненты высвобождаются, образуя так называемые углеродные полимеры.

3.3 Синтез углеродных наноматериалов в плазменном реакторе

Последние исследования в области применения углеродных нанотрубок требуют от них наличие свойств или способностей улучшать исходные

характеристики материалов, к которым они допируются, общеизвестно, что углеродные нанотрубки располагают уникальным набором физико-химических параметров, в частности, у них хорошая электропроводность, улучшенная теплопроводность по сравнению с металлами, а также чрезвычайная механическая прочность и химическая стойкость.

В последних исследованиях [90-91] плазмохимического синтеза углеродных нанотрубок изучались проблемы улучшения структуры или качества морфологии и чистоты углеродных нанотрубок, рассматривались контроль диаметра или хиральности путем изменения условия плазмы и использованием катализаторов.

Испытания на плазменном реакторе с внутренним медным катодом, для получения углеродных наноматериалов показал широкий спектр получаемых продуктов [90-91] по структуре и размерности.

На рисунке 26 представлены СЭМ снимки с сажи с водохлаждаемой медной поверхности электрода.

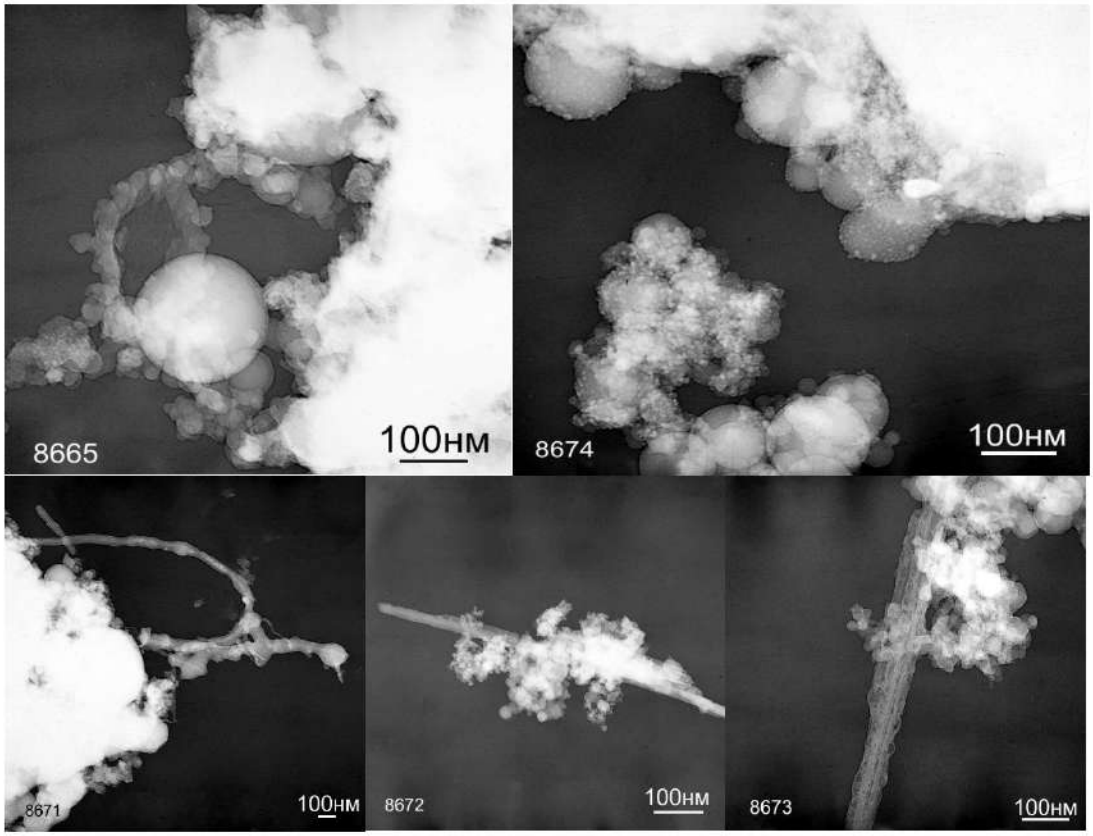


Рисунок 26 – Фотографии сажи с водоохлаждаемой медной поверхности электрода.

Как видно из рисунка 26 мы видим агломераты округлых частиц различных размеров и форм в оболочке, негатив 8665 и 8674. Также мы наблюдаем образование плотных сфероидальных частиц, в некоторых образцах наблюдаются пленки, волокна и трубчатые частицы углерода (негатив 8672),

которые граничат с мелкими сажистыми частицами. Можно также заметить трубчатые и волокнистые образования (негатив 8671).

На негативе 8673 присутствуют трубчатые частицы с лепестковыми образованиями, некоторые частицы коагулируют в сферы различной плотности. Поэтому материал полученный с медной поверхности катода представляет собой смесь различных форм углеродных наноматериалов.

Полученные углеродные материалы были исследованы на Раман спектрометре, где были подтверждены образования углеродных нанотрубок (рисунки 27). Как видно из рисунка 27 раман спектр имеет характерные полосы многостенных углеродных нано трубок (D-полоса, 2D-полоса, G-полоса).

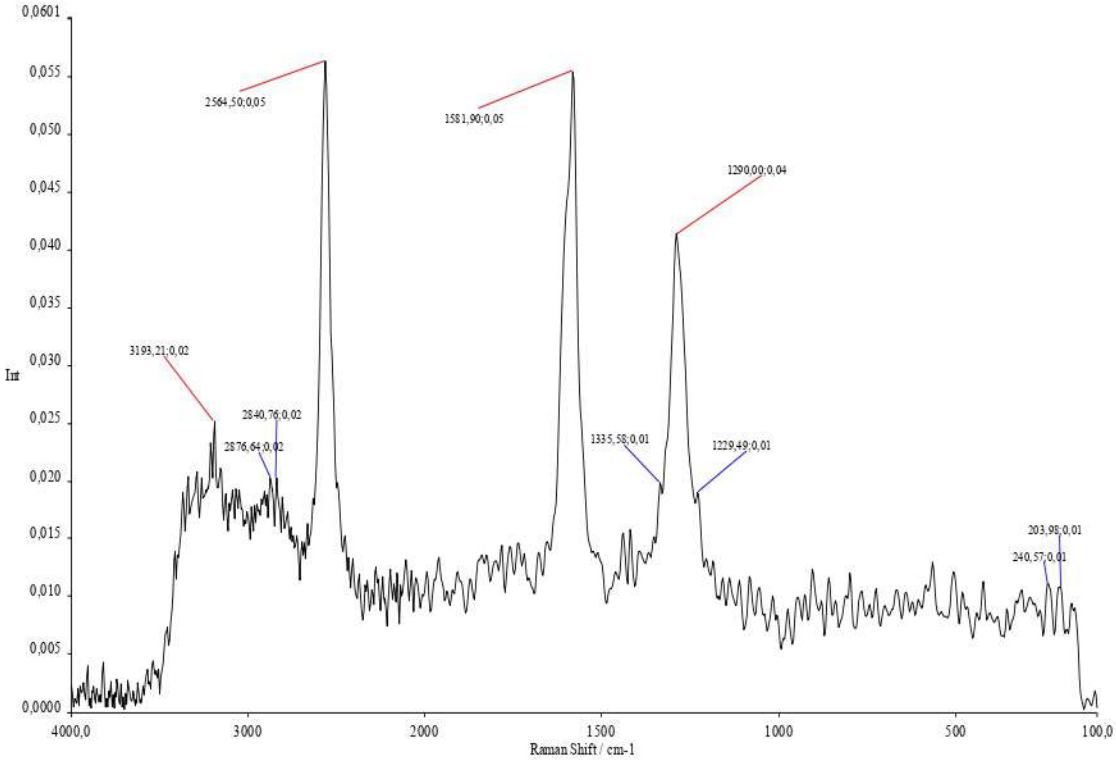


Рисунок 27- Раман спектр углеродного наноматериала плазмохимического пиролиза(УНПП)

В приведенных Раман спектрах присутствуют три сильные полосы в области длин волн 1200 см $^{-1}$ 1581 и 2564 см$^{-1}$. Рамановский спектр УНПП, имеет, сильную D-полосу=1200 см$^{-1}$ которая свидетельствует скорее всего о содержании сажи, характеризуя степень структурной неупорядоченности, и характерную для графеноподобных структур в sp^2 гибридизации сильную G-полосу= 1581 см$^{-1}$. Вблизи 2564 см$^{-1}$ находится 2D-полоса и отображает число слоев графена в УНПП, являет собой сильную полосу, следовательно структура УНПП многослойная.

Сопоставительный анализ полученных Раман спектров [92-93], демонстрируют совпадения полученных спектров с многостеночными углеродными материалами можно предположить, что медь используемая на подложке также катализирует получение углеродных нанотрубок [94-95].

Таким образом данные Раман спектроскопии подтвердили возможность получения нанотрубок углерода пиролизом пропан бутанового газа. Полученные нанотрубки в виду своей уникальности могут быть использованы в качестве наполнителей к герметизирующим материалам.

4 ТИОКОЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ (Na_2S: $NaHSO_4$: Na_2SO_3) НАПОЛНЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

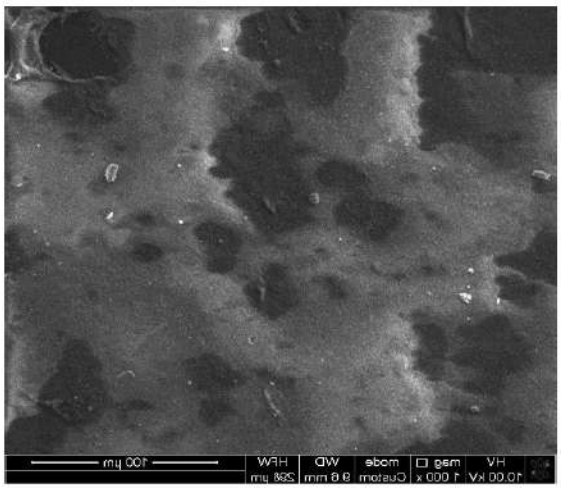
4.1 Физико-химические свойства герметизирующих композиций на основе полисульфидных олигомеров, полученных модифицированным способом

В данном исследовании были изучены композиты на основе жидких тиоколов. Были использованы наполнители из монтмориллонита (ММТ) и углеродного наноматериала плазмохимического пиролиза (УНПП) для модифицирования композитов на основе полисульфидных олигомеров, синтезируемых с использованием в качестве расщепляющего агента сульфида натрия и гидросульфата натрия, а также исследованы их реологические и физико-механические свойства.

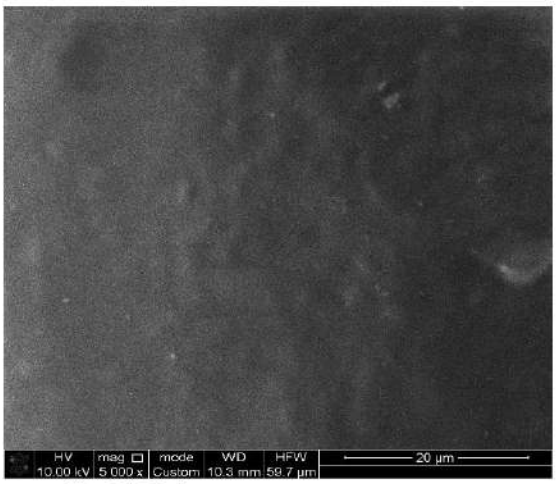
В связи с растущим количеством элементарной серы на месторождениях по добыче нефти, использование серы как сырья для получения различных материалов, например, строительных герметиков на основе жидких тиоколов помогло бы в решении экологических проблем близлежащих регионов, а также способствовало бы рациональному использованию ресурсов.

В настоящее время жидкие тиоколы наиболее востребованы в строительстве в качестве герметизирующих материалов, покрытий различного назначения благодаря своим свойствам: малой газо- и влагопроницаемостью, диэлектрическим свойствам, высокой стойкостью к действию озона, ультрафиолетового света.

Была исследована морфология поверхностей исходных полисульфидных олигомеров и олигомеров/ наполнители, содержащих различные модифицирующие добавки в виде монтмориллонита, при помощи СЭМ-микроскопии высокого разрешения.



а) СЭМ исходного олигомера



б) СЭМ поверхности олигомера модифицированного 1 мас.ч. ММТ

Рисунок 28 – Поверхность олигомера, модифицированного монтмориллонитом

Как видно из рисунка 28 а, наиболее заметной особенностью поверхности исходного олигомера указана неравномерная шероховатая структура. Более однородную морфологию поверхности имеют образцы содержащие 1 мас.ч. ММТ (рисунок 28 б), из рисунка можно визуально оценить уровень распределения глинистых частиц на поверхности образцов, что объясняет сфероидную зернистую структуру поверхности олигомера, где частицы распределены равномерно. СЭМ-изображения нанокомпозитов олигомер/ММТ демонстрируют, что частицы монтмориллонита были диспергированы до размеров отдельных частиц, которые можно обнаружить в матрице. Степень разделения фаз между мягким и твердым сегментами в олигомере равномерно. Поверхность композитов, содержащих уже более высокое содержание ММТ, выглядят более шероховатыми, но также наблюдается хорошее сцепление частиц со связующим.

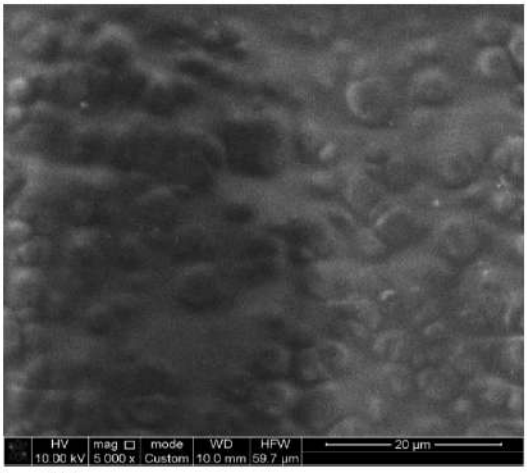


Рисунок 29 – Поверхность олигомера, модифицированного монтмориллонитом 7 мас.ч

Данные рисунка 29 продемонстрировали, что частицы монтмориллонита были равномерно распределены и в основном рассеяны в виде отдельных частиц. При содержании 1 мас. ч. монтмориллонита образуемые сферолиты увеличивались вместе и образовали взаимосвязанную сферолитную структуру. Для нанокомпозита, содержащего 7 мас. ч. монтмориллонита, наблюдалась самоорганизующаяся текстура в виде микрокластеров. Наличие этих микрокластеров подтвердило, что повышении до 7 мас. ч. монтмориллонита появляются некоторые агломерированные частицы.

Далее в данной работе были получены герметизирующие композиции на основе жидких тиоколов при помощи модифицированного способа с использованием сульфида и гидросульфата натрия (при соотношении 1:3).

Далее для испытаний были приготовлены композиции на основе полисульфидных олигомеров, полученных модифицированным способом, с использованием монтмориллонита в качестве добавок, состав приведен в таблице 3.

Таблица 3- Состав композиций на основе ПСО.

№	Ингредиент	Количество, мас.ч	Количество, мас.ч
1.	Тиокол	100	100
2.	ММТ	1-7	1-7
3.	Дифенилгуанидин	0,2	0,2
4.	Перекись свинца	10	10

Механические свойства исходных полисульфидных олигомеров (ОЛ) и олигомеров модифицированных нанокомпозитами монтморилонита (ММТ) от 1 до 7 мас.ч. были оценены с помощью испытаний на растяжение.



Рисунок 30 - Образцы полисульфидных олигомеров (ОЛ) и олигомеров модифицированных нанокомпозитами монтморилонита (ММТ)

Типичные диаграммы напряженно-деформированного состояния исходного и модифицированного нанокомпозитами показаны на рисунке 31, а значения

модуля Юнга, предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве представлены в таблице 4.

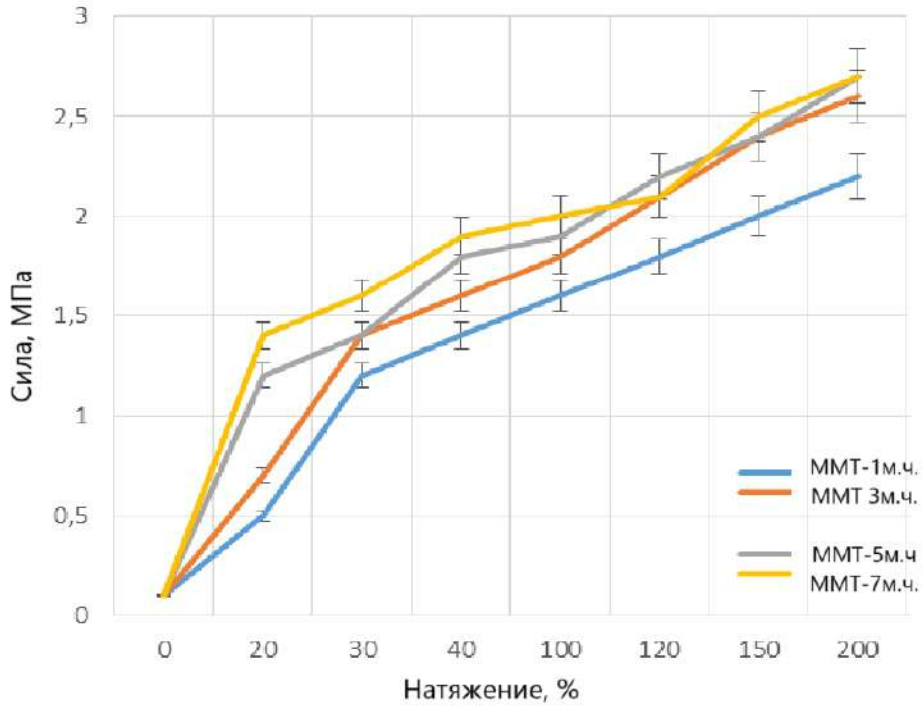


Рисунок 31 – Натяжение олигомера при добавлении монтморилонита

На рисунке 31 можно увидеть, что доверительные интервалы экспериментальных точек кривых проходят таким образом, что экспериментальные точки располагаются относительной кривой с разных сторон и находятся близко и равномерно.

Для определения погрешностей измерении и достоверности полученных результатов, было произведено до n = 5 измерений натяжения олигомеров и некоторой случайной величины x натяжения до разрыва в МПа: где x1, x2, ... xn – экспериментальные данные измеренные одним методом и содинаковой воспроизводимостью результатов.

Количество полученных результатов dn, в промежутке от x до x + dx, пропорционально [87]:

– величине интервала dx;

– общему числу измерении n.

Таким образом расчеты функции распределения относительных погрешностей производилась следующей функцией распределения:

$$dn = f(x) \cdot n \cdot dx$$

где f (x) – функция, характеризующая распределение значений случайной величины разрыва олигомера по разным интервалам измерении придаваемой нагрузки.

Таким образом, число случайных отклонений dn силы натяжения было определено в рамках от dn 1,8 0.52 до dn 2,8 0.80 (МПа)

Модуль Юнга рассчитывали следующим образом:

$$E = \frac{F/S}{\Delta l/l} = \frac{Fl}{S\Delta l},$$

где:

- F — нормальная составляющая силы;
- S — площадь поверхности, по которой распределено действие силы;
- l — длина деформируемого образца;

Таблица 4 - Свойства при растяжении исходного олигомера и его нанокомпозитов с ММТ

Образец	Значения модуля Юнга *E* (МПа)	Сила натяжения (МПа)	Натяжение до разрыва (%)
Исходный ОЛ	1,6 ± 0.43	2,8 ± 1.47	41 ± 18
ОЛ+1 м.ч. ММТ	2,4 ± 1.04	2,2 ± 1.3	27 ± 16
ОЛ+3 м.ч. ММТ	5,1± 1.77	2,1 ± 1.1	17 ± 11
ОЛ+5 м.ч. ММТ	6,2± 2.22	1,8 ± 0.52	9 ± 5

Из таблицы 4 следует, что прилагаема сила натяжения для разрыва меняется в пределах от 1,8 до 2,8 МПа на разрыв. В зависимости от количества заданной ММТ в частном случае на состав ОЛ + 3 м.ч. ММТ абсолютная погрешность: $\Delta x = |2{,}18 - 2{,}1| = 0{,}08$ МПа, относительная погрешность: $\delta x = (0{,}8 / 2{,}1) * 100\% = 3{,}8\%$. Ошибка составляет 3,8% придаваемого натяжения в МПа для разрыва олигомера.

Все образцы демонстрировали линейную упругость в области низких деформаций (по модулю Юнга E <10%) и пластическую деформацию в областях натяжения до разрыва 40 %. Как видно из таблицы 4 исходный олигомер имеет больший параметр натяжении на разрыв и увеличение количества нанокомпозитов снижает натяжение на разрыв с 41 до 9%.

Полученные образцы по своей микроструктуре, с участием монтмориллонита, обладают повышенной механической прочностью по сравнению с обычными олигомерами. В целом, более высокий модуль упругости при растяжении был достигнут для нанокомпозитов с более высоким содержанием ММТ. Добавление всего 1 мас. ч. ММТ привело к увеличению модуля упругости Юнга на 48%. При добавлении 3 и 5 мас. ч. глины достигается значительное улучшение примерно на Модуль Юнга составил 40 % и 50% соответственно по сравнению с исходным олигомерами.

Указанные характеристики на натяжения показывают, что такое увеличение модулю упругости при растяжении связано с лучшим межфазным сцеплением между реакционноспособной монтмориллонита и полимерными цепями. Таким

образом, наночастицы монтмориллонита выступали в качестве армирующих веществ в олигомерах. За счет увеличения концентрации ММТ, в дополнение к увеличению межфазного взаимодействия полимера, армирующие свойства самой органоглины могут способствовать повышению модуля упругости при растяжении олигомера. С другой стороны, значения прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве снижались с увеличением содержания монтмориллонита. Как хорошо видно из диаграмм напряженно-деформированного состояния на рисунке 5, нанокомпозит с увеличением содержания глины образцы становились более термопластичными, т.е. образцы демонстрировали меньшую гибкость при значительном увеличении угла наклона упругой области. Это произошло благодаря однородной дисперсии глинистых частиц в сегментах мягких цепей с высокой концентрацией, которые отвечают за общую гибкость олигомерных систем. Следовательно, нанокомпозиты ММТ обладают более высоким модулем упругости при растяжении и более низкой деформируемостью с увеличением содержания глины.

Также были исследованы физико-механические характеристики нанокомпозитов с различным содержанием монтмориллонита (рисунок 32:).

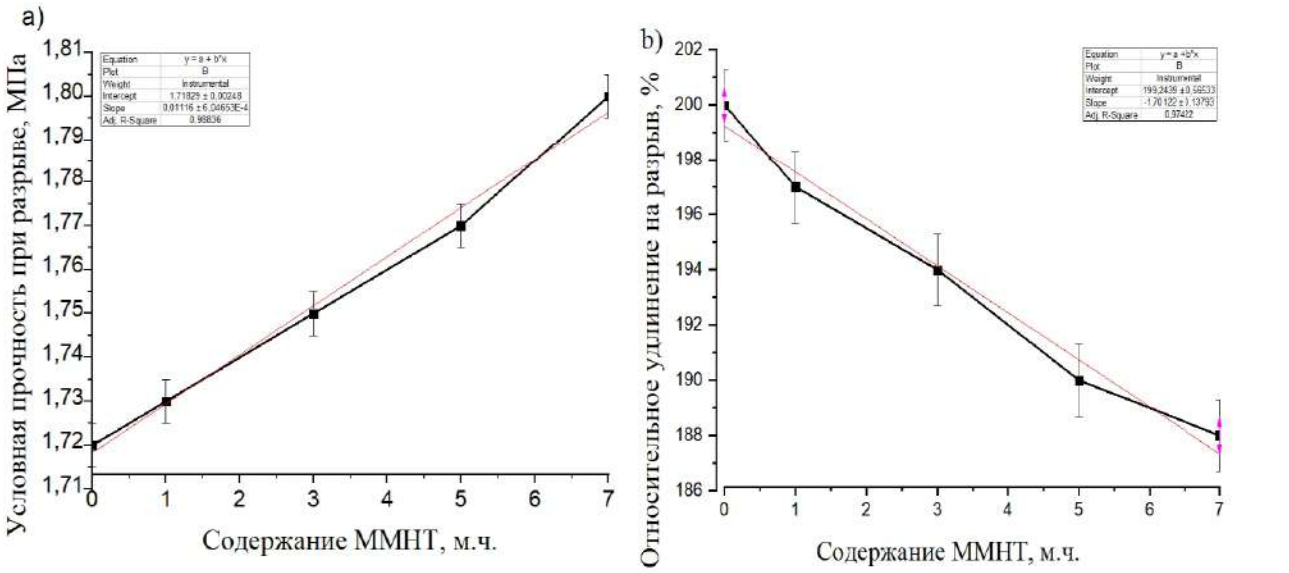


Рисунок 32 – Физико-механические свойства композитов: а) условная прочность при разрыве, МПа; б) Относительное удлинение при разрыве, %.

Количество вводимого ММТ в целом благоприятно сказалось на улучшении физико-механических свойств. С добавление ММТ в количестве 7 мас.ч. в образце условная прочность при разрыве заметно повысилась на 4,7% по сравнению с исходным ПСО и составила 1,80 МПа (рисунок 31, а). Относительное удлинение при разрыве немного снизилось с добавлением ММТ, с 200% при содержании ММТ в количестве 7 мас.ч. до 188%, уменьшилось на 6%.

Для определения погрешностей измерении и достоверности полученных результатов, было произведено до n = 5 измерений условной прочности при

разрыве олигомеров с повышением концентрации (ММТ) и некоторой случайной величины x относительного удлинения при разрыве в МПа:, где x1, x2, ... xn – измерения одним и тем же методом и с одинаковой тщательностью до повторяемости результатов.

Рассчитывая функции распределения относительных погрешностей

$$dn = f(x) \cdot n \cdot dx$$

где f (x) – функция, характеризующая распределение значений случайной величины относительного удлинения при разрыве в МПа по разным интервалам измерений.

Таким образом, число случайных отклонений dn условной прочности при разрыве было определено в рамках от dn 1,5 ± 0.5 до dn 2,2 ± 0.5 (МПа)

Таким образом, исследование физико-механических свойств композитов на основе ПСО, синтезированных модифицированным способом, с различным содержанием ММТ от 1 до 7 мас.ч., привело к небольшому улучшению прочности на разрыв на 4,6%, и незначительному уменьшению показателя относительного удлинения на разрыв на 6%.

5 ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКОНОВЫХ ГЕРМЕТИКОВ

5.1 Электропроводящие герметизирующие силиконовые композиции, наполненные углеродными материалами

Электропроводящие герметики и покрытия представляют большой интерес в последние годы, в связи с развитием электроники и технологий. В данной области ведется множество исследований, по изучению электропроводящих свойств композитов, наполненных различными углеродными материалами. Однако существует не так много исследований, где используются силоксаны в качестве матриц. Целью данной работы явилось получение недорогого электропроводящего композита, с использованием силиконовой матрицы и углеродных наполнителей: технического углерода, графита, угля. Наилучшим наполнителем для электропроводящего герметика послужил технический углерод, при содержании 30%масс. продемонстрировавший электропроводимость 1.11×10^{2} (Ом×м) $^{-1}$. Однако увеличение содержания технического углерода в матрице отрицательно сказалось на физико-механических свойствах, условная прочность при разрыве уменьшилась на 42%, относительное удлинение при разрыве на 37 %. Полученный композит можно использовать в качестве электропроводящего герметизирующего материала, но существует необходимость в улучшении физико-механических характеристик [5, стр 94].

Основным предназначением приборных электропроводящих герметиков, является герметизация швов и стыков между различными элементами или материалами, а также придание экранирующих свойств оборудованию. Герметизация достигается тогда, когда герметизирующий материал создает прочное соединение с основанием, а также способен поглощать механические нагрузки шва, не разрушаясь и не отрываясь от основания. Чтобы обеспечить длительный срок службы герметика, необходимо хорошо знать химические и физические свойства выбранного материала. Среди огромного количества разнообразных герметиков, которые можно найти на рынке силиконовые герметики особенно ценятся за их эластичность, также они имеют самый широкий диапазон рабочих температур среди всех герметиков. Рассматривая требования к герметизации при производстве электронной техники, приборостроения силиконовые герметики обладают наиболее высокими эксплуатационными характеристиками. Их можно использовать при температурах от -100 °С до 300 °С. Считается, что срок службы силиконов превышает 20 лет [5, стр 94].

Электропроводящие силиконовые покрытия, герметики, клея представляют собой композиционные материалы, состоящие из полимерной матрицы и электропроводящего наполнителя. Коммерческие электропроводящие герметики в большинстве – имеют в своем составе в качестве наполнителей нано- и микрочастицы металлов (медь, никель, серебро). Рынок электропроводящих герметиков представлен зарубежными фирмами, как Laird

Technologies, Parker Chomerics (Cho-Bond), Kemtron, Holland Shielding Systems BV, Dow Corning, Expan и т.д. [5]. Благодаря физико-механическим свойствам проводящие полимерные композиты на основе силиконового каучука привлекают большое внимание, применением их в производстве гибких электронных устройств, в приборостроении в аэрокосмической области. Особенно высокий интерес наблюдается в производстве аэрокосмических электропроводящих герметиков, у Dow Corning представлена целая линия продуктов для применения в солнечной энергетике, включая герметики. К примеру, разработанный герметик на основе силикона Dow Corning® PV-5802, демонстрирует высокие электрические (низкие потери между ячейками) и эксплуатационные характеристики (долговечность, способность мини-модулей выдерживать более 600 термоциклов и 2000 часов работы, во влажных и теплых условиях) [5, стр94].

Композиции, наполненные техническим углеродом, имеют ряд своих особенностей. Удельное сопротивление композита, наполненного техническим углеродом может меняться при изменение типа полимера, это можно заметить в области критических концентраций. Множество данных демонстрируют, что меньшее сопротивление проявляют связующие, которые обладают низким родством к наполнителю: меньшей вязкостью и непредельностью. Данные условия способствуют образованию большего числа связей наполнитель-наполнитель и меньшему связующее-наполнитель, сохраняя структуру углерода. Например, для резин в ряду каучук бутадиен-нитрильный СКН-26, синтетический каучук изопреновый СКИ-3, бутилкаучук, натуральный каучук НК, полихлорпреновый каучук ПХП, комбинация СКН-26 с полиизобутиленом содержащих 50 масс.ч. ацетиленового технического углерода, удельное сопротивление возрастает. Но данная тенденция не сохраняется при более низких концентрациях технического углерода или при использования других видов технического углерода. Также можно отметить что кристаллизующиеся полимеры обладают более низким удельным сопротивлением [5, стр94].

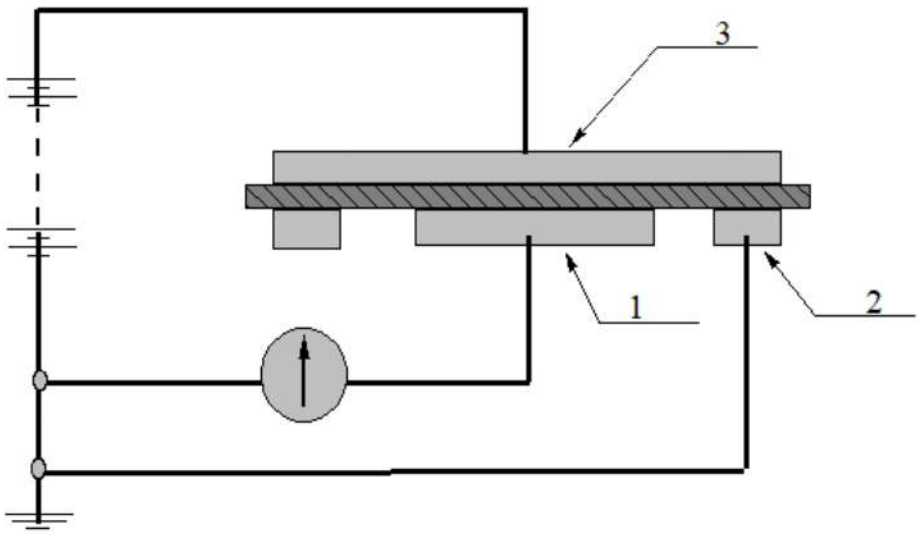
Также имеет влияние технология переработки, параметры изготовления и переработки смешивания, получения электропроводящих композитов Процесс смешения и диспергирования, происходящий в жидких смолах или растворах полимеров не приводит к значительным изменениям или разрушениям структуры технического углерода, так как отсутствуют напряжения сдвига, какие можно наблюдать при других видах приготовления композиций.

И здесь связующие на основе силоксанов имеют некоторое преимущество, так как обладают низкой чувствительностью к технологии переработки за счет низкой вязкости, которая обеспечивает низкие значения сдвиговых напряжений при различных технологических операциях, и низким родством к наполнителю [5, стр94].

В качестве матрицы использовался силиконовый герметик прокладок нейтрального типа Master Klein в качестве полимерной матрицы, обладающий следующими характеристиками: коррозионностойкостью; стойкостью к воздействиям к маслу, антифризу, воде; термостойкостью до +300°С. В качестве

растворителя использовался н.-гексан. В качестве наполнителей – технический углерод марки К 354 канальный, имеющий высокие показатели дисперсности и низкую структурность, графит марки ГЛ-1 серебристый и активированный уголь марки БАУ-А. [5]. Основные физико-химические свойства силиконовой матрицы и углеродных наполнителей даны в таблице 5.

Принципиальная схема соединения защищенных электродов для измерения удельного объемного сопротивления с использованием представлена на рисунке 36[5, стр94].



1- защищенный(измерительный) электрод, 2- защитный (охранный) электрод, 3- незащищенный электрод (электрод напряжения) [5, стр94]

Рисунок 33 – Принципиальная схема соединения защищенных электродов для измерения удельного объемного сопротивления:

Для получения необходимых образцов графит, технический углерод, активированный уголь диспергировали в ультразвуковой ванне в н.-гексане, далее в полученную суспензию добавлялась силиконовая матрица. Полученные композиции заливались в прямоугольную форму. Затем полученные образцы сушили в термошкафу при 60°С. Определяли удельное объемное сопротивление по ГОСТ Р 50499—93, с использованием тераомметра Е6-13А. Объемное удельное сопротивление образца ρ_v в Ом×м вычисляли по формуле:

$$\rho_v = \frac{R_x \times A}{h}$$

где R_x – объемное сопротивление, Ом;

А – эффективная площадь защищенного электрода, м^2;

h – средняя толщина образца, м.

Удельную объемную электропроводность σ рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{\rho_v},$$

(Ом×м$^{-1}$)

Физико-химические свойства углеродных наполнителей и силиконовой матрицы согласно их паспортным данным представлены в таблице 5 [5, стр94].

Таблица 5 – Свойства углеродных наполнителей и силиконовой матрицы

	Удельная геометрическая поверхность	pH	Зольность, %
Технический углерод	92 м²/г	3,7 — 4,5	Не более 0,05
Графит марки ГЛ-1 серебристый	Содержание углерода	-	Не более 13
	Не менее 90%		
Активированный уголь марки БАУ-А	Суммарный объем пор по воде, см^3/г	-	Не более 0,6
	Не менее 1,6		
Силиконовый герметик	Условная прочность при разрыве	Относительное удлинение при разрыве	Термоустойчивость
	Не менее 0.8 МПа	Не менее 100%	От -40 °С до +300 °С

Структура электропроводящих композитов была проанализирована с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 3D 200i Dual system, FEI и оптического микроскопа Leica DM 6000 M. Физико-механические свойства определялись по ГОСТ 21751— 76[5, стр94].

При помощи ИК спектроскопии были изучены спектры исследуемых углеродных наполнителей. Данные наполнители очень схожи по структуре, которая представляет собой сопряженную систему углеродных связей, из-за малой интенсивности поглощения подобных малополярных структур спектры характеризуются широкими и малоинтенсивными полосами поглощения. На рисунок 34 представлены ИК спектры активированного угля, графита и технического углерода, на рисунке 34 интенсивные полосы поглощения при 1560-1600 см$^{-1}$ обусловливают колебания –С=С– связей в полиароматических слоях технического углерода, активированного угля, графита и разделяющие эти связи полосы, группы С-С широкие и малоинтенсивные, можно наблюдать при 1000-800см$^{-1}$ [102-103]. Можно наблюдать широкие малоинтенсивные полосы в области 3200-3600 см$^{-1}$, которые указывают на присутствие групп ОН [5, стр94].

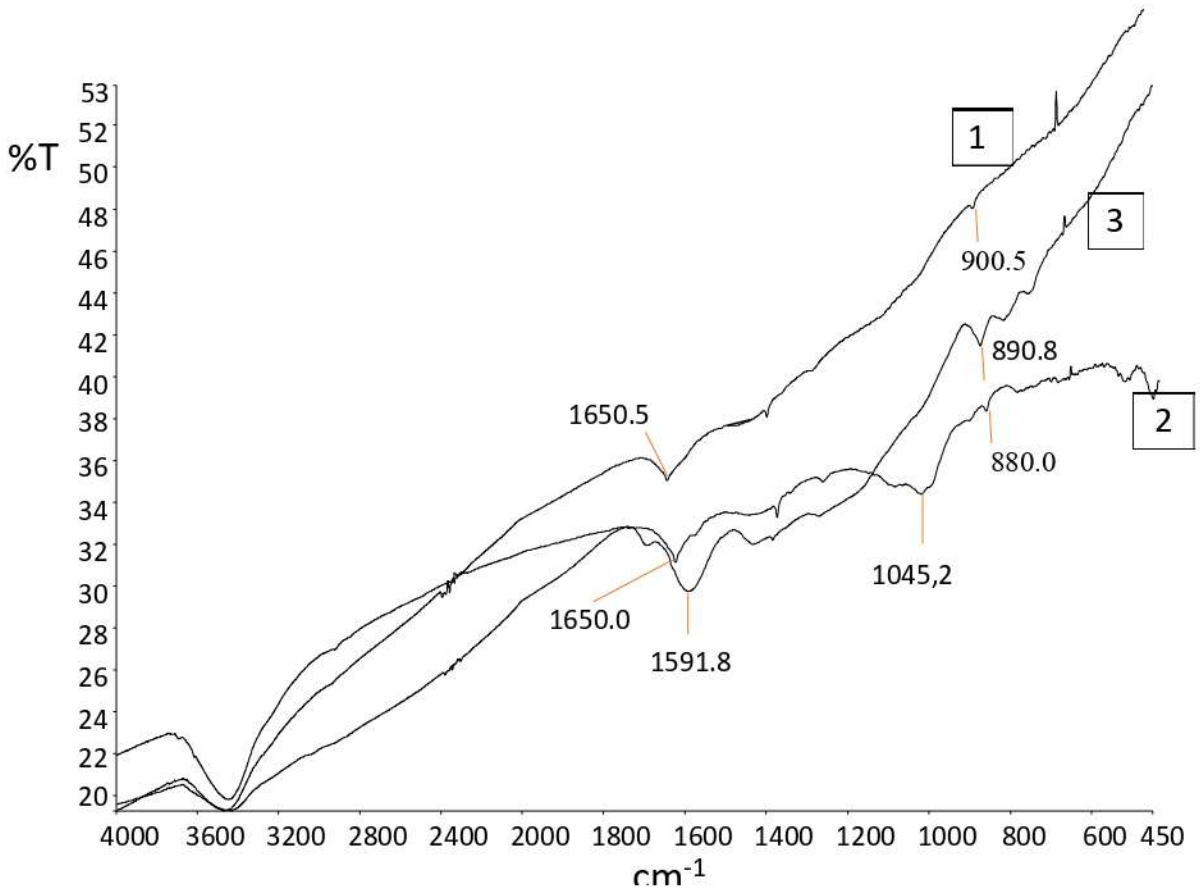


Рисунок 34 – ИК-спектры углеродных наполнителей: 1) активированный уголь; 2) графит; 3) технический углерод [5, стр94]

Были получены композиционные материалы на основе силиконовой матрицы, включающие в своем составе углеродные наполнители. Содержание наполнителей в составе композитов изменялось от 5 до 30 масс. %. Композиты с электропроводностью выше 10^{-2} $(Ом \times м)^{-1}$ относят токопроводящим материалам [96], поэтому данное значение было ориентировочным для получаемых композитов[5, стр94].

Были исследованы электрические свойства полученных композитов в зависимости от природы и содержания углеродного наполнителя. Введение углеродного наполнителя привело к значительному изменению электропроводимости силиконового композита. Исходный герметик представлял собой типичный диэлектрик, с удельным объемное электрическим сопротивлением 10^{12} Ом×м, наполненный техническим углеродом композит продемонстрировал относительно высокую электропроводимость 1.11×10^{2} $(Ом \times м)^{-1}$, проявив себя проводником [5, стр94].

На рисунке 35, представлены результаты электропроводности изученных композитов в зависимости от содержания углеродного наполнителя. Было установлено, что в электропроводность значительно зависит от содержания наполнителя [5, стр94]

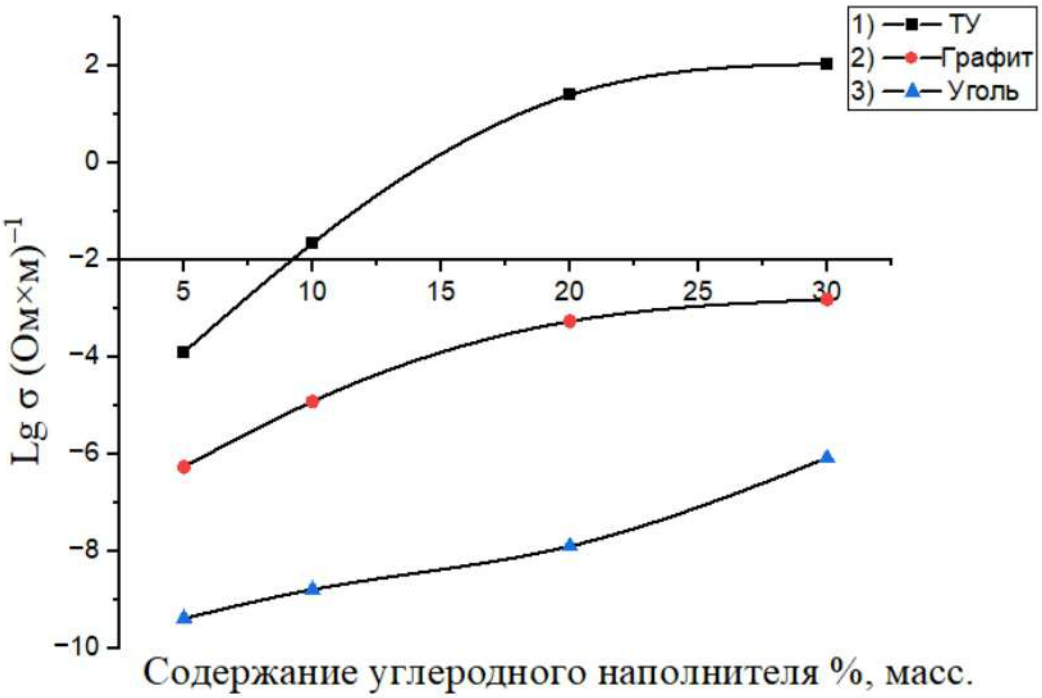


Рисунок 35 – Зависимость логарифма электропроводности σ композитов на основе силиконовой матрицы от содержания углеродного наполнителя: 1– технический углерод; 2 – графит; 4 – активированный уголь [5, стр94]

Для определения погрешностей измерении и достоверности полученных результатов, было произведено до n = 5 измерений электропроводности и некоторой случайной величины x погрешности прибора в $(Ом×м)^{-1}$, где x1, x2, ... xn – измерения с одинаковой повторяемости результатов.

Расчеты функции распределения относительных погрешностей производилось следующей функцией распределения

$$dn = f(x) \cdot n \cdot dx \quad (14)$$

где f (x) – функция, характеризующая содержание углеродного наполнителя по разным интервалам измерений.

Таким образом, число случайных отклонений dn электропроводности композитов было определено в рамках от dn 1,2 ± 0,5 до dn 1,2 ± 0,5 $(Ом×м)^{-1}$

С увеличением углеродного наполнителя в композиционном материале от 5 до 30 масс. % наблюдалось закономерное повышение его электропроводности от 10^{-9} –10^{-4} до $8.3×10^{-6}$ – $1.11×10^{2}$ $(Ом×м)^{-1}$. Данная тенденция наблюдается для всех видов углеродного наполнителя. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя (до 30 масс. %) заметного изменения электропроводности уже не наблюдалось [5, стр94].

Как показано на рисунке 38, введение технического углерода в полимер для формирования композита может увеличить электропроводность на несколько порядков. Следует подчеркнуть, что электропроводность большинства

полимеров может существенно варьироваться в зависимости от распределения молекулярной массы, чистоты, конформации и концентрации дефектов.

Такое поведение указывает на перколяционный характер составных систем. Теория перколяции рассматривает эффект случайного изменения количества имеющихся в системе взаимосвязей. В данном случае взаимосвязями являются нанотрубки с высокой проводимостью.

Углеродные нанотрубки- это еще одна форма сопряженной углеродной системы, которые состоят из одного из одного или нескольких листов графена, обернутых друг вокруг друга в виде цилиндров.

По отдельности нанотрубки могут быть металлическими или полупроводниковыми, но в массе они образуют псевдометалл с проводимостью, равной приблизительно 105 мкСм. По данным электронной и Раман спектроскопии определено, что сажа, образующаяся в результате плазмохимии содержит аморфный углерод, графитовые наночастицы и нанотрубки.

Среди полученных композитов наиболее высокую электропроводность до 1.11×10^{2} $(Ом\times м)^{-1}$ продемонстрировал образец наполненный техническим углеродом, с содержанием 30 мас.ч., в то время как материалы наполненные графитом и углем обладали более низкими значениями параметра σ, не более 1.5×10^{-3} $(Ом\times м)^{-1}$ и не более 8.3×10^{-6} $(Ом\times м)^{-1}$ (рис. 3). Низкая проводимость графита и активированного угля обусловлена поликристаллической структурой и содержанием аморфного углерода [5, стр94].

Были также изучены электропроводящие свойства композитов на основе полисульфидных олигомеров, с содержанием ТУ от 20 до 40 мас.ч., исходя из содержания наполнителя в составе. При содержании ТУ 40 мас.ч. композит на основе ПСО продемонстрировал удельное объемное сопротивление 2.34×10 (Ом×м).

Таблица 6 – Удельное электрическое сопротивление композитов на основе полисульфидных олигомеров

№	Содержание ТУ, мас.ч.	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом×м
1	20	$1{,}28\times10^{4}$
2	30	$5{,}35\times10^{3}$
3	40	$2{,}34\times10$

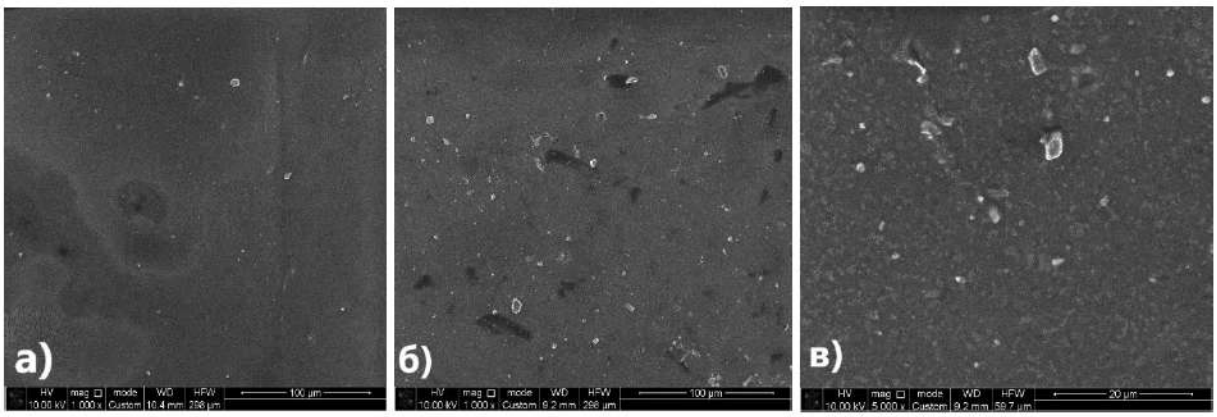


Рисунок 35 – СЭМ-изображения образцов композитов на основе ПСО: а) композита с содержанием ТУ 20 м.ч.; б) композита с содержанием ТУ м.ч.; в)композита с содержанием ТУ 40 м.ч.

Основные свойства герметиков с различными наполнителями и их свойства и возможность их применения в электротехнике представлены в таблице 7.

Как указано в таблице удлинение при разрыве L,% указывающее на процентное удлинение образца герметика до разрыва колеблется от 70 до 210%. Самый низкий показатель 70 % указывает на эластичность герметика и его способность выдерживать деформации.

Таблица 7 – Свойства герметиков для электроники и электротехники

Герметики с наполнителями	L, %	$T_{отжига}$ ^0C	σt, МПа	p_v, Ω·м	E, кВ/мм
Полиэтилен	130	150-160	2,0±0,1	1,5±0,2 × 10^8	28
Полистирол	90	120-140	2,5±0,2	1,5 ±0,1 × 10^8	30
Полиэтилентерефталат (ПЭТФ)	110	160-170	3-4,0±0,3	1,5±0,3 × 10^8	29
МУНТ +Олигомер	148	80-150	2,43±0,2	1,5±0,2 × 10^6	25
Карбонизат рисовой шелухи + Олигомер	137	80-150	1,95±0,1	1,5±0,3 × 10^6	26

$T_{отжига}$ ^0C отжиг герметиков - это предел термообработки, при котором изменяется микроструктура, обеспечивающая более прочное соединения герметика с поверхностью материала, при этом происходит снятие внутренних напряжений в случае с МУНТ+ТУ и карбонизата РШ с олигомерами, это происходит в более широких диапазонах температур 80-150^0 С в силу

разности фаз. Подвергшихся отжигу герметик способен деформироваться без потери своих свойств.

Предел прочности при растяжении σt, МПа характеристика герметиков, которая показывает максимальное напряжение, при котором образец материала разрывается, колеблется в пределах от 0,9 до 4 МПа. Это объясняется структурой материала, такая как наличие дефектов или неоднородностей, которые появляются при наполнении углеродом снижает прочность на растяжение. Однако при повышении температуры изменяет предел прочности и это значение падает у полимеров, что коррелирует с температурой отжига.

Удельное электрическое сопротивление p_v, Ω·м, характеризующая способность герметиков препятствовать прохождению электрического тока колеблется в пределам от $1{,}5 \times 10^{8}$ без добавление углерода до $1{,}2 \times 10^{6}$ **Ω·м** с углеродом, это означает, что чем больше удельное сопротивление , тем меньше тем меньше электрический ток будет протекать через проводник при заданном напряжении, следуя из этого можно предположить , что герметики с различными наполнителями в виде углерода имеют более высокие значения электропроводности, чем герметики на основе разветвленных цепей полимероа полистирола и полиэтилена

Значения напряженности электрического поля в герметиках Е меняется от 25 до 29 кВ/мм, которая показывает значения электрических полей в диэлектриках, конденсаторах или при электрическом пробое. Сравнительный анализ показывает меньшее значение Е кВ/мм, в материалах герметиков с углеродом, означающий более слабое электрическое поле и тем самым более низкий заряд, этот параметр можно варьировать в виду практических применений герметиков в электротехнике или электронике.

Из таблицы 10 следует, прочности при растяжении σt и удельное электрическое сопротивление p_v, $1{,}5 \times 10^{8}$ без добавление углерода до $1{,}2 \times 10^{6}$ Ω·м при измерении на приборах имеют погрешности в пределах значении от ± 0,1 до ±0,5 соответственно. В зависимости от количества заданной для разрыва L,% абсолютная погрешность меняется в пределах : $\Delta x = |1{,}505 - 1{,}5| = 0{,}05$ Ω·м, относительная погрешность: $\delta x = (0{,}05 / 1{,}5) * 100\% = 0{,}3$ %. Ошибка составляет 0,3 % измеряемой величины.

Таким образом, исходя из экспериментальных данных, можно утверждать, что природа наполнителя значительно влияет на электропроводимость композита. Также, по-видимому, имеет значение дисперсность наполнителя, наиболее эффективным электропроводящим материалом проявил себя технический углерод с нанометровым размером частиц (около 18.2 нм), характеризующийся также более высокой дисперсностью по сравнению с другими углеродными наполнителями.

В качестве электропроводящего герметизирующего материала со значениями $\sigma > 10^{-2}$ (Ом×м) $^{-1}$ с достаточно небольшим содержанием наполнителя применим образец с содержанием технического углерода более 30 масс.ч (рис. 35) .

На рисунке 36 представлены микроснимки матрицы и композита наполненного техническим углеродом [5, стр94].

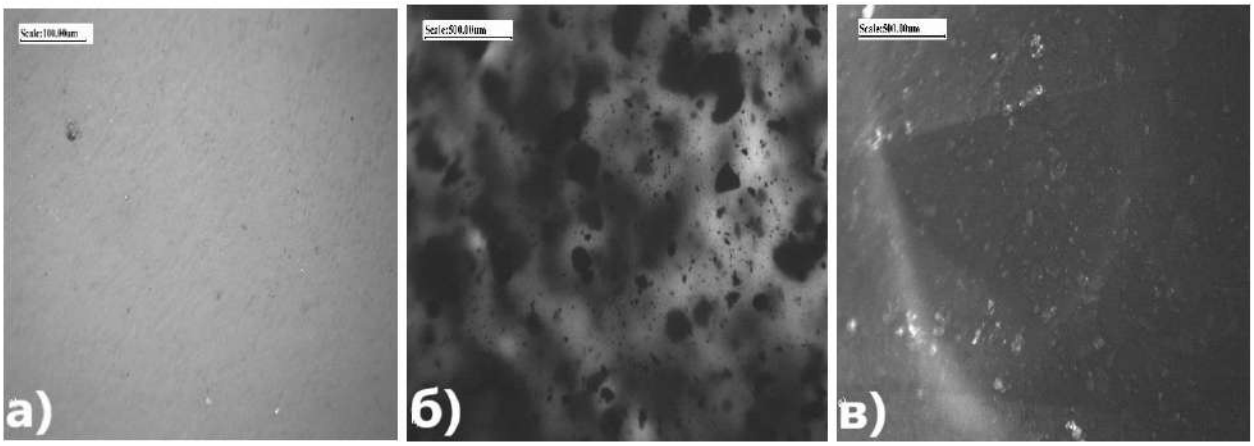


Рисунок 36 – Микроснимки образцов на основе силиконовой матрицы: а) отвержденный герметик без наполнителя; б)) композит с содержанием технического углерода 5 мас. ч.; в) композит с содержанием технического углерода 30 мас. ч. [5, стр94].

На рисунке 36, а, б, в представлены микрофотографии снимки силиконовой матрицы без наполнителя, композита с содержанием технического углерода 5 мас. ч. и 30 мас. ч. соответственно. Исходя из полученных снимков, можно сказать, что распределение частиц в матрице композита с увеличением содержания наполнителя, способствует более плотной укладке агрегатов, и более тесному контакту между ними благодаря которому создаются условия для образования электропроводящих цепей. Необходимо определенное наполнение композита наполнителем, как можно заметить на рис.3 порог перколяции достигается при содержании техническим углеродом в количестве 10 мас. ч. А при концентрации 30 мас. ч. достигает наибольшего значения электропроводности [5, стр94].

На рисунке 37 представлены СЭМ снимки композитов с содержанием 30 мас. ч. графита и активированного угля. Морфология первого имеет шероховатую структуру, с выходом пластин на поверхность, у второго композита можно наблюдать более крупные частицы, фактически не покрытые связующим, которые выходят на поверхность полимера. Композит, наполненный техническим углеродом с содержанием 30 мас. ч. на рис.5 с, имеет более гладкую поверхность, при одинаковом содержании наполнителя, предположительно за счет более мелких частиц, которые расположены внутри матрицы, вытесняющие полимерное связующее [5, стр94].

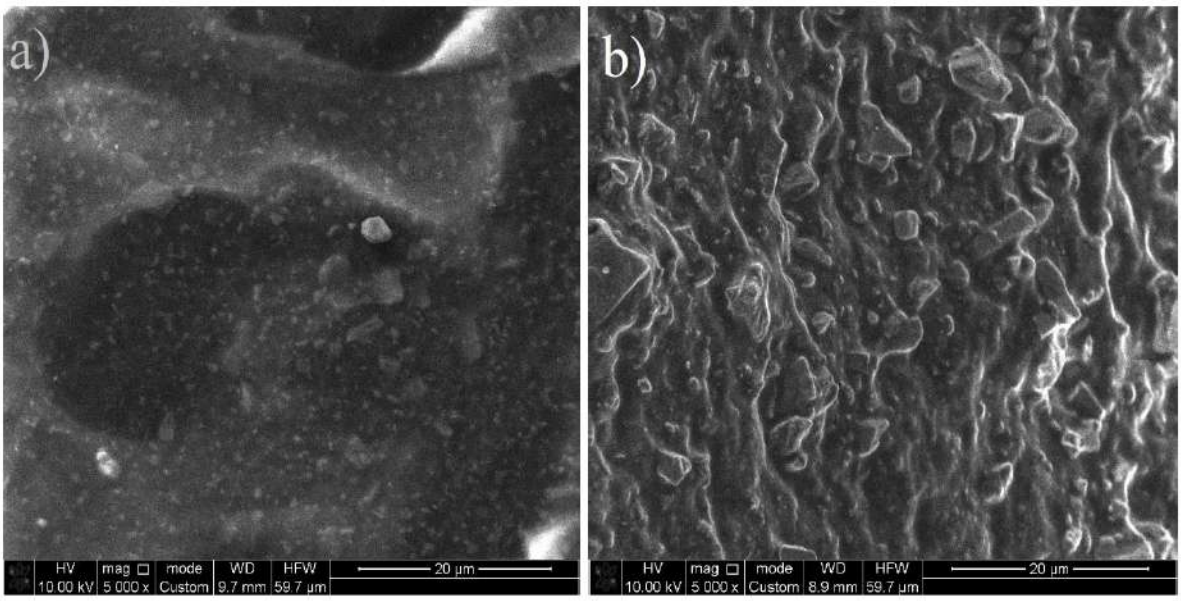


Рисунок 37 – Микроснимки образцов на основе силиконовой матрицы: а) композит с содержанием графита 30 мас. ч..; б) композит с содержанием активированного угля 30 мас. ч. [5, стр94].

На рисунке 38 представлены механические свойства композитов наполненных техническим углеродом. Условная прочность при разрыве составила 0,78 МПа при добавлении 5 мас. ч. ТУ и снижалась при дальнейшем добавлении ТУ вплоть до 0,47 МПа при добавлении 30 мас. ч. Чем большее количество ТУ использовалось, тем хуже становились физико-механические свойства. Удлинение при разрыве чистой матрицы составило 102%, для проводящих композитов при добавлении ТУ также наблюдалось уменьшение до 63% при содержании ТУ 30 мас. ч. [5, стр94].

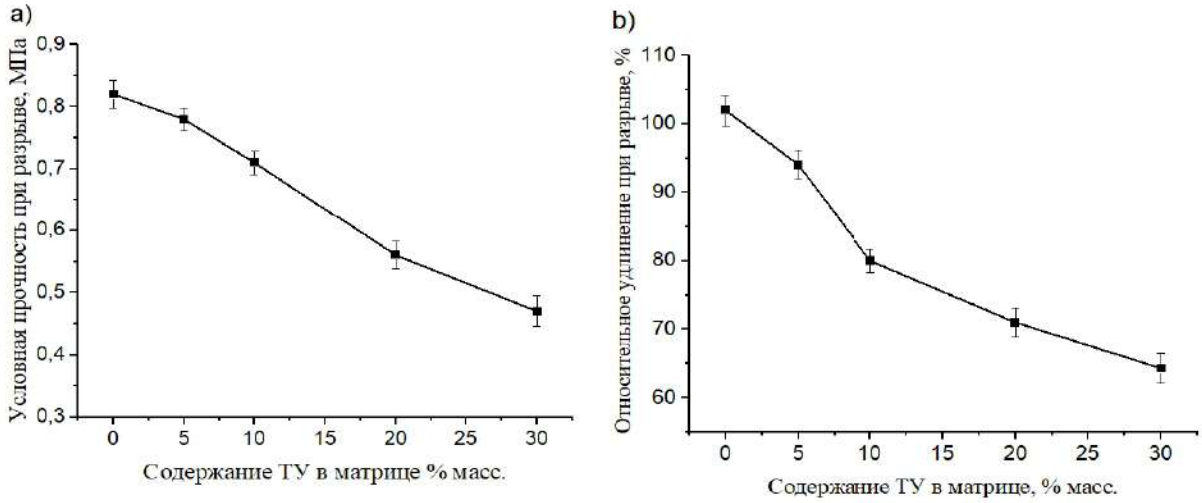


Рисунок 38 – Механические свойства композитов на основе силиконовой матрицы: 1) относительное удлинение при разрыве, % ; 2)условная прочность при разрыве, МПа

.

Для определения погрешностей измерении и достоверности полученных результатов, было произведено до n = 5 измерений относительных удлинений (%) и условной прочности МПа при разрыве композитов и некоторой случайной величины x содержания ТУ, где x1, x2, ... xn – измерения с одинаковой повторяемости результатов.

Расчеты функции распределения относительных погрешностей производилось следующей функцией распределения

$$dn = f(x) \cdot n \cdot dx$$

где f (x) – функция, характеризующая содержание углеродного наполнителя ТУ по разным интервалам измерений.

Таким образом, число случайных отклонений dn относительных удлинении (%) и условной прочности МПа было определено в рамках от dn 1,5 ± 0,5 до dn 1,4 ± 0,5

Таким образом, полученные данные демонстрируют, что меньшее сопротивление проявляют связующие, которые обладают низким родством к наполнителю: меньшей вязкостью и непредельностью. Данные условия способствуют образованию большего числа связей наполнитель-наполнитель и меньшему связующее-наполнитель, сохраняя структуру углерода. Таким образом, из анализа экспериментальных данных следует, что на электропроводность композиционных электропроводящих полимеров имеет влияние природа и содержание наполнителя. Также на электропроводность композитов влияет распределение и размеры частиц в матрице, более равномерное распределение позволяет избежать локальных перегревов, способствуют образованию контактов[5, стр94].

В зависимости от количества или концентрации нанотрубок, технического углерода мы можем регулировать электропроводность герметиков, достигается это традиционными добавками или легированием проводящих материалов. Следует учесть, что нанотрубки в виду своей реакционноспособности взаимодействуют посредством ван-дер-ваальсовых взаимодействии, вследствие этого стабильность композитов не понижается. Введение нанотрубок в полимер ведет также к увеличению прочности. Теплопроводности и стабильности за счет чего на практике может быть использован в качестве электромагнитной защиты герметизируемых материалов.

Таким образом, из анализа экспериментальных данных следует, что на электропроводность композиционных электропроводящих полимеров имеет влияние природа и содержание наполнителя. Также на электропроводность композитов влияет распределение и размеры частиц в матрице, более равномерное распределение позволяет избежать локальных перегревов, способствуют образованию контактов[5, стр94].

Проведенные эксперименты продемонстрировали, что самое высокое значение электропроводности имеет герметизирующий композит на основе

силиконовой матрицы содержащий 30 мас.ч технического углерода 1.11×10^{2} $(Ом\times м)^{-1}$. При содержании технического углерода 40 мас.ч. композит на основе ПСО продемонстрировал удельное объемное сопротивление 2.34×10 (Ом×м), проявив себя проводником [6, стр94]. Технический углерод имеет наиболее низкие значения удельного сопротивления, за счет высокой адсорбционной поверхности, и малых размеров частиц. Однако увеличение содержания технического углерода в матрице отрицательно сказалось на физико-механических свойствах силиконовой матрицы, условная прочность при разрыве уменьшилась на 42%, относительное удлинение при разрыве на 37 %. Таким образом, в составе силиконовой и полисульфидной матрицы технический углерод может использоваться в качестве электропроводящего наполнителя, но есть необходимость в улучшении физико-механических характеристик [5, стр94].

6 НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА (МУНТ, КРШ, УНПП) ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ КАК НАПОЛНИТЕЛИ К ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИМ КОМПОЗИЦИЯМ

6.1 Экспериментальное определение физико-химических параметров адгезивных связующих ПМС-10 и РМХ-200

Чтобы понять механизм работы герметика нужно определить его основные компоненты, которые по своим функциональным параметрам будут определять такие свойства герметиков, как эластичность, устойчивость к агрессивным средам, прочность сшивания и т.д.

В основной состав классического тиоколового герметика входит некоторое количество эпоксидной смолы, или других смол, как компонентов которые обеспечивают адгезию к материалам, функция адгезива при линейных расширениях сшивать герметик с герметизируемым материалом

Герметик также должен быть эластичным, традиционно для придания эластичности используются различные пластификаторы.

Роль пластификатора заключается в снижении межмолекулярного взаимодействия в герметиках, которое обеспечивается высокой текучестью молекул полимера, из которого состоит герметик. На практике существует множество пластификаторов, к ним относятся фталаты, обеспечивающие высокую эффективность но с высокой токсичностью для окружающей среды, фосфаты менее вредные но высоки по себестоимости, в наших исследованиях в качестве пластификаторов были использованы силиконовые масла ПМХ-10 и РХМ -200.

В состав герметиков были внедрены пластификаторы полиметисилоксаны, которые относятся к кремнеорганическим полимерным жидкостям и обладают специфичными физико-химическими свойствами. В частности, в ПМС полимеры не имеют упорядоченной структуры и в составе присутствуют, как правило, полимерные звенья линейного и разветвленного строения одновременно:

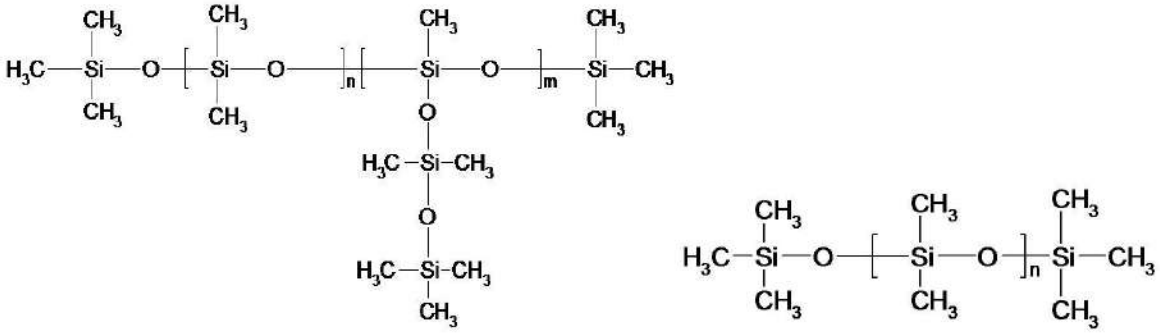


Рисунок 39 – Молекулы полиметилсилоксанов

Молекулы линейных ПМС по структуре симметричны и регулярны. Спиральная структура молекул полиметилсилоксанов обеспечивает гибкость полимера и в конечном итоге изменяют реологические свойства герметика , изменяя его такие параметры как удлинение на разрыв, растяжимость и

прочность. На практике герметики классифицируются по вязкости, она возрастаем по мере увеличения молекулярной массы полиметилсилоксановой жидкости.

На практике эксплуатационные характеристики вязкости ПМС должны быть в пределах 500-1000 мм^2/с.

ПМС характеризуется плотностью в пределах 820 - 980 кг/м^3, это достаточно низкие значения для полимеров, эти показатели объясняются наличием в структуре молекул полимера метильных групп (рисунок 39), которые могут свободно вращаться вокруг связи кремния с углеродом Si-C. Это фактор и объясняет способность ПМС оказывать дополнительное вращение отдельных молекул в составе герметика вокруг связи Si-O. Учитывая вышеперечисленные специфичные свойства молекул полимера ПМС, полиметилсилоксановые жидкости были выбраны в качестве пластификатора герметика

По технологии введения или смешивания ПМС с другими компонентами герметика необходимо учитывать условие равномерного распределения малого количества полимера по всему составу герметика или придания однородности составу.

В этом случае необходимо учитывать важной особенностью ПМС, молекулы которого в монослоях могут свертываться в спирали и развертываться в линейную структуру. Благодаря такой способности полиметилсилоксановые жидкости характеризуются достаточно низкими температурами вязкости полиорганосилоксанов.

Следующей важной характеристикой для практической реализации применения ПМС в качестве пластификаторов. Это высокие пределы термоустойчивости, для этой цели были проведены эксперименты по определению температуры вспышки ПМС. За температуру вспышки принимали появление синего пламени, характеризующего процессы распада основных молекул ПМС (рисунок 40).

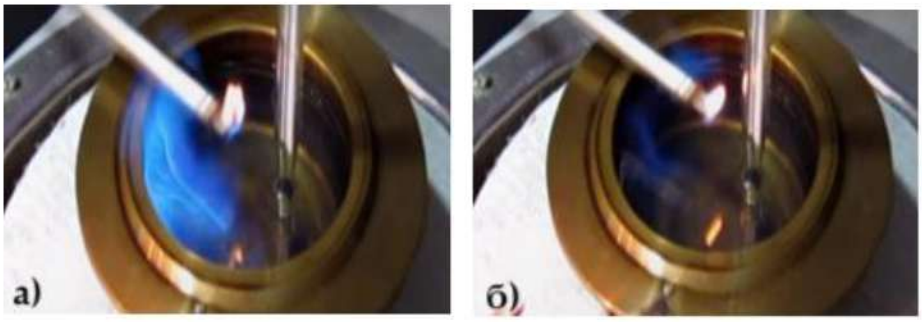


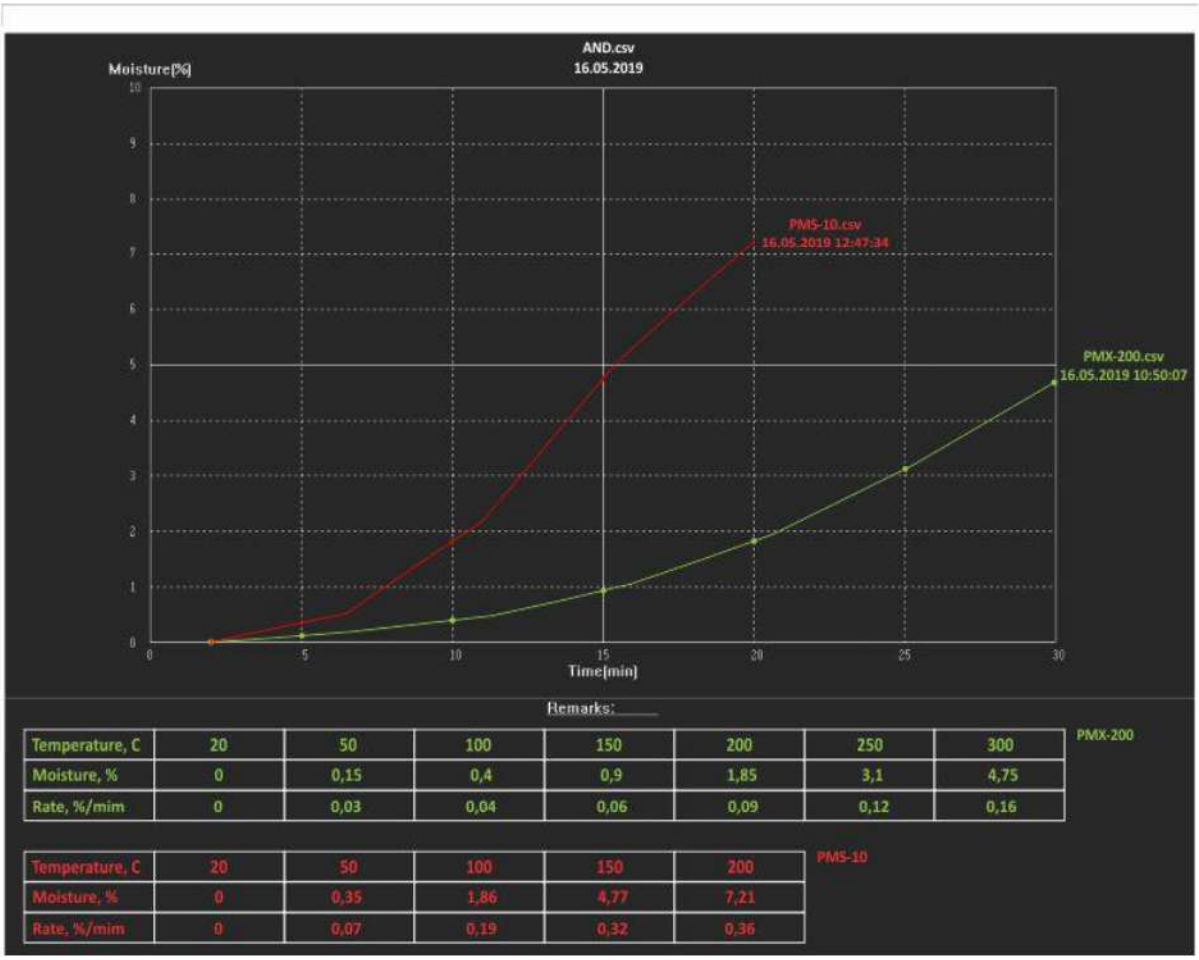
Рисунок 40 – Различие в температурах вспышки полиметилсилоксановых и полидиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 (а) и РМХ-200 (б)

Как видно из рисунка 40 мы наблюдаем процесс начала вспышки полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200, сравнение начала возгорания показывает, что соединение полидиметилсилоксановая жидкость РМХ-200 возгорается при более низких температурах, это связано с более

тяжелой молекулярной массой PMX-200 относительно ПМС -10. Визуальные наблюдения показали, что при температуре 164^0 С появляется вспышка ярко синего цвета, характеризующее возгорание полимерной цепи, PMX -200 же возгорается при более высоких температурах 360^0 С.

Следовательно, температура вспышки полимеров увеличивается по мере роста молекулярной массы, это естественный процесс теплообмена, более тяжелые по молекулярной массе возгораются при более высоких температурах, еще одним фактором увеличения температуры вспышки и за одно увеличение термостойкости, это структура полимера, тем более она сложна по сплетению полимерных звеньев с характерной формой спиралей и закручиваний, тем выше ее термостойкость.

Для понимания механизма термоустойчивой PMX-200 относительно ПМС -10, были проведены термогравиметрические исследования этих образцов на потерю массы и эндо и экзо-эффекты, как показано на рисунке 41, как показано на рисунке 41 кривые ТГА показывают хорошую летучесть полимеров из-за снижение массы.



Temperature, C	20	50	100	150	200	250	300
Moisture, %	0	0,15	0,4	0,9	1,85	3,1	4,75
Rate, %/mim	0	0,03	0,04	0,06	0,09	0,12	0,16

Temperature, C	20	50	100	150	200
Moisture, %	0	0,35	1,86	4,77	7,21
Rate, %/mim	0	0,07	0,19	0,32	0,36

Рисунок 41 – Данные ТГА по потере массы образцов ПМС-10и PMX-2000

Как показано на рисунке 41 ход кривых по ТГА при повышении температуры коррелирует с данными по определению температуры вспышки, мы видим потерю массы ПМС-10 до 4,7% при температуре 150 ^{0}С , ход кривой полидиметилсилоксановой жидкости РМХ-200 при этой же температуре характеризуется меньшей потери массы до 1 %.

Дальнейшее повышение температуры до 200^{0}С способствует закипанию полиметилсилоксановых жидкостей и потери массы уже до 6-7 % для ПМС -10, такая же потеря массы РМХ-200 достигается при повышении температуры уже до 300 ^{0} С от своей первоначальной массы.

Все герметики в той или иной степени зависят от адгезива и пластификатора в составе. В нашем исследовании вместо классической эпоксидной смолы в качестве пластификатора использовалась ПМС -10 т РМХ-200, для которых характерно достаточно низкое поверхностное натяжение при комнатной температуре в пределах от 15 до 21мН/м для ПМС-10, в зависимости от этого параметра мы еще и наблюдаем хорошую растеакаемость и гидрофобность конечного продукта.

С повышением вязкости температура кипения ПМС также возрастает до 300^{0}С, что связано с процессами уже деполимеризации и разрушения структуры полимеров и выделением низкомолекулярной продукции.

Далее были проведены испытания полиметилсилоксановых жидкостей в низкотемпературной области для этого образцы ПМС-10 и РХМ -200 помещались в низкотемпературную камеру Vestfrost Solution VT75 в камере температура понижалась до -65 °С и образцы выдерживались в течение двух часов. В промежутках от 10 до 15 минут проверяли текучесть полимеров ПМС-10 и РМХ-200.

Данные заморозки показали, что образец РМХ-200 при двухчасовой выдержке в области температур минус 55 °С превратился в желеобразное состояние (рисунок 42 а) полиметилсилоксановый полимер ПМС при этой температуре также превратился в желеобразное сотояние, однако время для этого потребовалось больше по сравнению с РХМ -200 (рисунок 42 б)

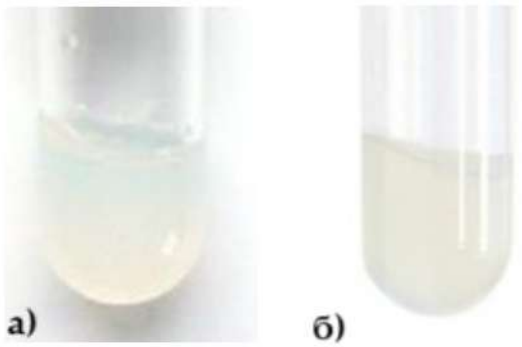


Рисунок 42 – Образцы полидиметилсилоксана РМХ-200 (а) и полиметилсилоксана ПМС-10 (б) после выдержки в низкотемпературной камере

Результаты полученных анализов для определения физико-химических харктеристик полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и полидиметилсилоксановых жидкостей РМХ-200 представлены в таблице 7.

Из таблицы 8 можно заключить что основным параметром имеющим влияние на температурные характеристики температуру вспышки или температуру застывания, летучесть и другие является кинематическая вязкость. По физико- химическим параметрам если при температуре 150 ^{0} С полиметилсилоксан ПМС 10 теряет 10 % своей массы, то РХМ -200 при этой же температуре теряет всего 0,5% из своего веса, из чего следует, что с увеличением кинематической вязкости у полиметилсилоксановых жидкостей понижается также летучесть и повышается термостойкость исследуемых полимеров.

Таблица 8– Экспериментальные результаты измерений физико-химических параметров полиметилсилоксановых и полидиметилсилоксановых жидкостей ПМС-10 и РМХ-200

Наименование определяемых показателей	Полидиметилсилоксановые жидкости		Полиметилсилоксановые жидкости	
	РМХ-200	РМХ 200/60000	ПМС-10	ПМС 10/60000
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм^2/с (сСт)	200±0,5	210-5,0±0,5	10,1±0,5	9,2±0,5
Температура застывания, °С, не выше	-55	-45	-60	-65
Температура вспышки, °С, не ниже:	316±0,5 (в открытом тигле)	315±0,5 (в закрытом тигле)	164±0,5 (в открытом тигле)	160±0,5 (в открытом тигле)
Плотность при 20 °С, кг/м^3, не более	968±0,5	980±0,5	935±0,5	980±0,5
Летучесть, % потери массы через 24 ч при 150°С	0,5±0,5	0,5±0,5	10±0,5	10±0,5

Следует отметить, что обе жидкости ПМС-10 и РХМ-200 показали значительную термоустойчивость и морозостойкость, что объясняется увеличением кинематической вязкости и высокой энергией связи Si-O, эти параметры значительно расширяют практические возможности использования этих полимеров в качестве компонентов, добавляемых в состав герметиков в качестве пластификаторов.

Из таблицы 8 следует, что при измерении погрешности на приборах значения колеблются в пределах от ± 0,1 до ±0,5 соответственно. В зависимости от кинематической вязкости, летучести и потери массы абсолютная погрешность меняется в пределах : $\Delta x = |0{,}05$ мм^2/с, относительная погрешность: $\delta x = (0{,}05 / 1{,}5) * 100\% = 0{,}3$ %. Ошибка составляет 0,3 % измеряемой величины.

Экспериментально установлено, что при дальнейшем повышении температуры до 180^0 С, с полимерами заметных изменений не происходит, при достижении температуры в 200^0 С начинаются деструктивные превращения, которое характеризуется началами процесса окисления с изменением вязкости и появлением продуктов распада в виде формальдегида и муравьиной кислоты.

Закономерности по увеличению вязкости при повышении температур можно объяснить первоначальной деструкцией метильных групп и далее конденсацией силоксановых групп у полимеров, а в случае с взаимодействием с окислителями уменьшается также стойкость к ним при повышенных температурах до 200 ^{0} С и выше.

Как было отмечено ранее, использование полиметилсилоксана в качестве пластификаторов в герметиках имеет свои преимущества, в виду присутствия в макромолекул полимера имеющих одновременно спиралевидные и линейчатые цепи полимеров, в связи с этим вызывает интерес детального рассмотрения структуры полимера с использованием хроматографического анализа.

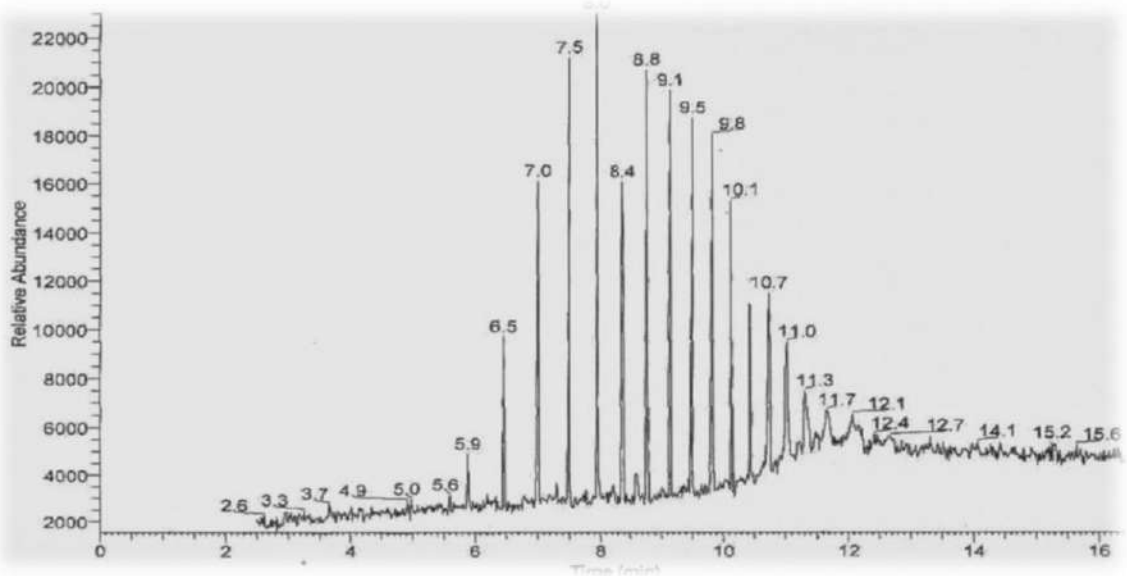


Рисунок 43- Жидкостная хроматограмма полидиметилсилоксановой жидкости РМХ -200

Данные хроматографического анализа РМХ-200 полученные на жидкостном хроматографе показали, что полидиметилдисилоксановые жидкости характеризуются множеством силоксановых групп с молекулярной массой от 2.6 до 15,6 а.е., что характерно для олигомеров, где нет четких показателей молекулярной массы и определяется она усредненным значением.

Характеристики по молекулярной массе, а также вышеприведенные исследования по температурных характеристикам показывают нам, что РМХ-200 относительно ПМС-10 имеют более сложную структуру и характеризуется

высокой энергией связей оксида кремния–Si-O (450 кДж/моль) и поэтому он характеризуется низкой летучестью и высокой химической стабильностью по сравнению с ПМС-10, из-за более высоких градиентов температур застывания и термостойкости будет иметь больший спектр практического применения и исключать потери при взаимодействии с компонентами герметика.

Согласно теории термодинамики, самопроизвольные процессы - это те, которые происходят с выделением энергии из чего следует, что системы с избытком энергии термодинамически неустойчивы, а значит,системы с избытком энергии будут и более энергоэффективными. В условиях повышения температур полимеры на основе РМХ-200 будут обладать повышенной энергетической эффективностью по сравнению с ПМС-10.

Необходимо учесть и условия взаимодействия полимерной жидкости с другими компонентами герметика, эти условия характеризуются явлениями происходящими на поверхности с различным агрегатным состоянием жидкости и твердого тела, в виду разной энергетической эффективности такие системы термодинамически нестабильны, происходит процесс уменьшения поверхностной энергии.

Для ПМС-10 и РМХ-200 при повышении температуры физические процессы, такие как слипание и образование агломератов, приводят к коагуляции полимерных частиц и их укрупнению в твердую фазу. Полимерные коагулянты включают физические, химические и тепловые процессы, такие как адсорбция, адгезия, коагуляция и образование новых фаз, которые нежелательны для эксплуатационных характеристик герметиков.

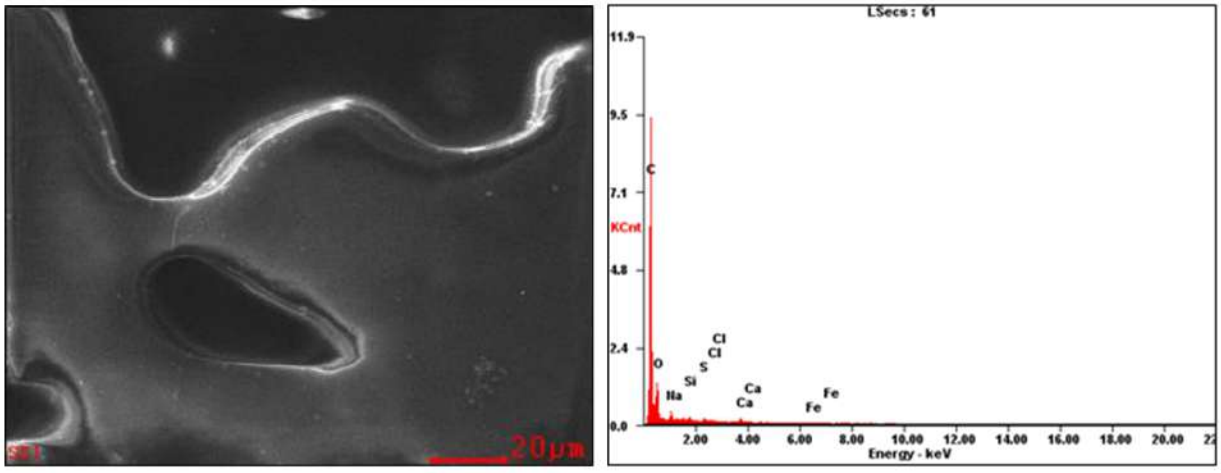


Рисунок 44 – СЭМ снимок и элементный состав полиметилсилоксановой жидкости ПМС-10 с компонентами герметика

Как видно из рисунка 44 при смешивании полиметилсилоксаной жидкости с компонентами герметика при повышении температуры происходит выплавливание полимера на поверхность герметика, что является нежелательным процессом, для устранение этого недостатка было необходимо связать полимерные цепи с углеродом.

Физико-химические изменения полимерной матрицы также были исследованы методами Раман спектроскопии (рисунки 45,46), где представлены спектры комбинационного рассеяния света еще одного наполнителя в виде технического углерода с полидиметилсилоксановой жидкостью РМХ-200.

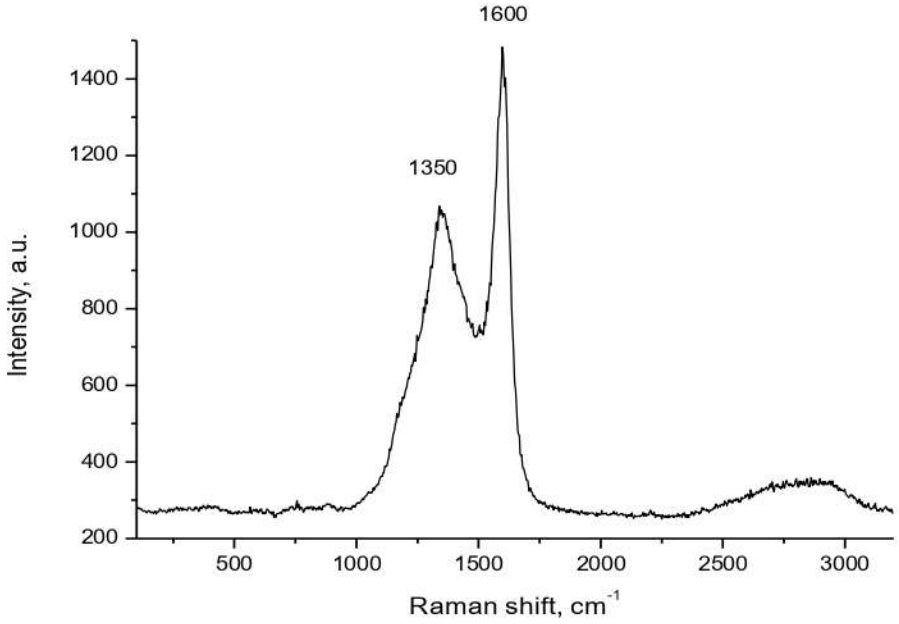


Рисунок 45 – Раман спектр технического углерода

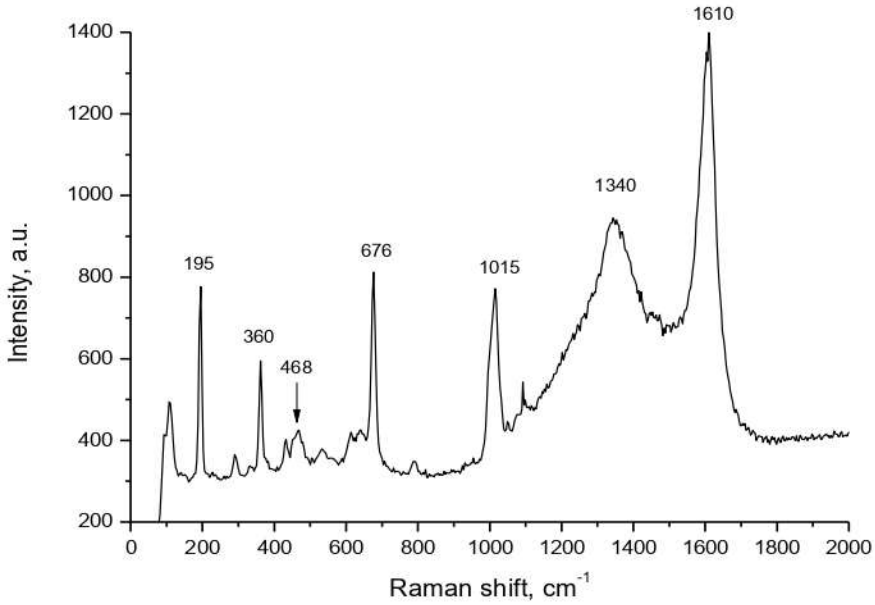


Рисунок 46 – Раман спектр технического углерода с РМХ-200

Как показывают данные Раман спектроскопии, в этом случае формирования частиц герметиков будет проходит через этапы формирования структур углерод и полиметилсилоксановой жидкости с образованием новых фаз на адсорбированного связующего РМХ-200 с молекулами углерода.

Следует характеризовать молекулы связующих адсорбированных на твердой поверхности адсорбтивами, а сам герметик как адсорбатом.

В данном случае мы видим процессы как физической сорбции так и процессы хемосорбции между молекулами полимера и твердой поверхности герметика.

Таким образом, мы видим закономерности взаимодействия на границе фаз жидкость и твердое тело в виду взаимодействия конденсированных тел разной природы , адгезия углерода в полимер обеспечивают повышенную вязкость, между частицами герметика появляются новые фазы характеризующиеся определенной прочностью, термоустойчивостью, эластичностью и твердостью, все эти параметры расширяют границы практической применимости герметиков, а градиенты температуры увеличивают рабочую зону эксплуатации герметиков.

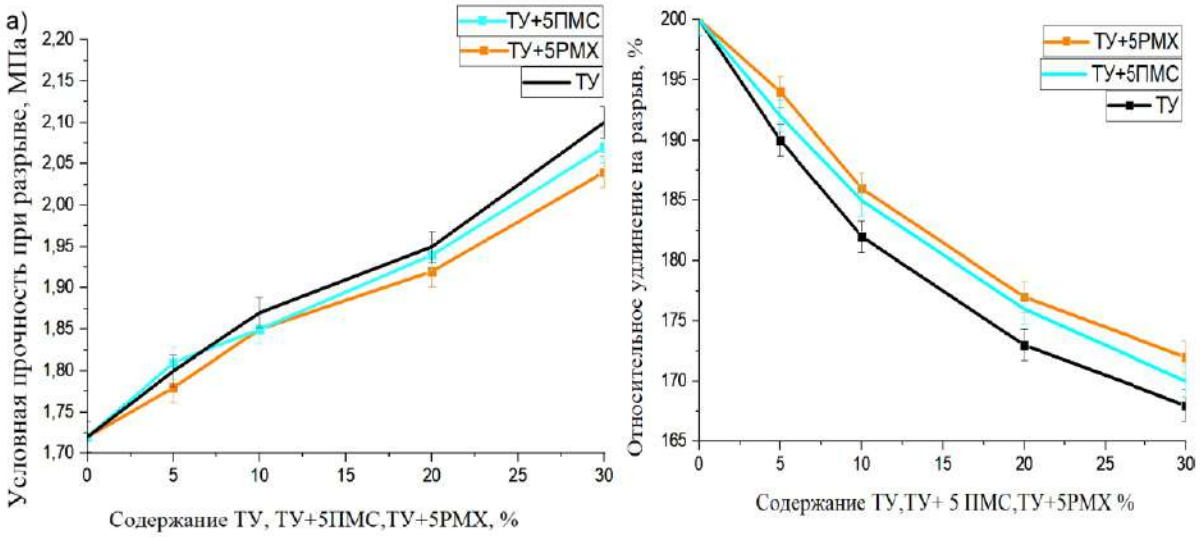


Рисунок 47 – Физико-механические показатели герметизирующих композиций

Готовились композиции с содержанием ТУ от 5 до 30 мас.ч., с введением РМХ-200, и ПМС-10 в количестве 5%. Введение РМХ-200, и ПМС-10 как пластификаторов благоприятно сказалось на улучшении физико-механических свойств. Это можно увидеть из рисунка 47 б, относительное удлинение на разрыв увеличилось по сравнению с композитами содержащих только ТУ. Особенно при введении РМХ-200, со 168% оно увеличилось до 172% (рисунок 47 б). Условная прочность на разрыв напротив немного уменьшилась на с 2,1 Мпа до 2,07.

Таким образом, исследование физико-механических свойств композитов на основе ПСО, синтезированных модифицированным способом, с различным содержанием РМХ-200, и ПМС-10 5 %, привело к незначительно уменьшению прочности на разрыв на 1,4%, и незначительному увеличению показателя относительного удлинения на разрыв на 2,4%.

6.2 Герметизирующие композиции на основе полисульфидных олигомеров, полученные модифицированным способом

Процесс, при котором происходит уменьшение молекулярного веса тиокола, называется расщеплением. Расщепление происходит при помощи расщепляющего агента, способного разделить молекулы тиокола. Данный процесс определяет вязкость тиокола. В промышленности в качестве

расщепляющего агента используют гидросульфид натрия. Одна молекула гидросульфида натрия способна расщепить молекулу тиокола на две молекулы. От количества поданного гидросульфида зависит вязкость получаемого тиокола. Ранее исследовался процесс расщепления тиоколов меченым NaŚH в присутствии Na_2SO_3.Было продемонстрировано что сначала образуются тиосульфеновые производные, которые при нагревании выделяют серу, которую затем связывает сульфит натрия.

$$\sim R\text{-}S\text{-}S\text{-}R\sim + NaŚH \rightarrow \sim R\text{-}SH + \sim R\text{-}S\text{-}Ś\text{-}Na$$
$$\sim R\text{-}S\text{-}Ś\text{-}Na \rightarrow \sim R\text{-}SNa + Ś$$
$$Ś + Na_2SO_3 \rightarrow O_2S(ONa)ŚNa \leftrightarrow O_2Ś(ONa)_2$$

Расщепление связей в полимере сульфидом или дисульфидом натрия описываются следующими уравнениями :

$$\sim R\text{-}S\text{-}S\text{-}R\sim + 2NaSNa \leftrightarrow 2\sim R\text{-}SNa + Na\text{-}S\text{-}S\text{-}Na$$
$$\sim R\text{-}S\text{-}S\text{-}R\sim + NaSSNa \leftrightarrow \sim R\text{-}S\text{-}SNa + NaS\text{-}S\text{-}R\sim$$

В настоящей работе механизм расщепления предполагается следующий: первоначально дисульфид натрия расщепляет полимер; затем происходит взаимодействие гидросульфата с расщепленным полимером:

$$\sim R\text{-}S\text{-}S\text{-}R\sim + Na_2S + NaHSO_4 + 3Na_2SO_3 \rightarrow \sim R\text{-}SNa + \sim R\text{-}SH + Na_2SO_4 + 3Na_2S_2O_3$$

Данный способ расщепления тиоколов является новым, также он является еще одним способом получения меркаптанов, но более широкое распространение может получить именно в производстве тиоколов. В отличие от способов расщепления тиоколов предлагавшимся ранее с алюминийгидридом, гидридами, боргидридами, гидразином, поликонденсацией солей Бунте, данный метод наиболее прост и коммерчески выгоден.

Расщепление полимера зависит от молекулярной массы исходного тиокола, чем выше молекулярный вес, тем больше расщепляющих агентов требуется для данного процесса. Было обнаружено что соотношение, при котором можно получить жидкие смолы, соответствует отношению гидросульфата к сульфиту, варьируя данные компоненты можно получить жидкие смолы. В таблице 9 представлены результаты по определению массовой доли SH-групп.

Таблица 9 – Определение массовой доли SH-групп.

№	Соотношение $NaHSO_4$:Na_2SO_3	Массовая доля SH-групп, %
1	1:1	0,4
2	1:2	1,6
3	1:3	2,1
4	Соотношение $NaHSO_3$:Na_2SO_3	-

5	1:1	0,4
6	1:2	0,8
7	1:3	1,8
8	Соотношение $NaCO_3$:Na_2SO_3	-
9	1:1	0,2
10	1:2	0,6
11	1:3	1,3



Рисунок 48 – Полученные ПСО, в виде смол и коагулюма

Была продемонстрирована возможность использования других кислых солей, в качестве расщепляющих агентов гидросульфита и гидрокарбоната натрия. Но наилучший результат был у выявлен у, гидросульфата натрия. Так как диссоциация гидросульфата натрия идет легче (кислотный остаток сильной кислоты), образуются катионы натрия, катионы водорода и сульфат-ионы, катионы водорода непосредственно участвуют в расщеплении полисульфидов:

$$NaHSO_4 = Na^+ + HSO_4^-$$
$$HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-}$$

Было выявлено на содержание массовой доли SH-групп в получаемой тиоколовой смоле влияет соотношение кислой соли и сульфита натрия, наиболее хороший результаты были получены при добавлении этих компонентов в соотношении 1:3 ($NaHSO_4$:Na_2SO_3). Выход продукта составил 70-75% .

6.3 Физико- механические свойства МУНТ и ТУ с полимерами

Исследования демонстрируют, что общепринятой стратегией получения механически прочных материалов является непосредственное добавление соответствующих наполнителей в изолирующую полимерную матрицу, например графена, углеродных нанотрубок, наноразмерного оксида алюминия, наноглины. Введение усиливающих наполнителей позволяет получать полимеры с удовлетворительными свойствами.

Также большое влияние имеет наполнитель на механические и технологические свойства. В работе [97], был исследован композит

полисульфида наполненный модифицированным оксидом графена. По сравнению с чистым полисульфидным полимером удлинение при разрыве и прочность на разрыв композитов 0,5% ПСО-ГО/ПСК были значительно увеличены на 70% и 43% соответственно. модуль упругости ПСК увеличился на 206% при добавлении 0,5% ПСО-ГО. Кроме того, добавление ПСО-ГО также улучшило теплопроводность композита.

В данной работе в качестве наполнителей были использованы ТУ, и ТУ+МУНТ,КРШ,УНПП. Данные наполнители были исследованы при помощи Раман спектроскопии.

Таблица 10 – Состав смеси для вулканизации.

№	Ингредиент	Количество, мас.ч	Количество, мас.ч	Количество, мас.ч	Количество, мас.ч
1.	Тиокол	100	100	100	100
2.	Технический углерод К 354	5-30	5-30	-	-
3.	МУНТ	-	0,5	-	-
4.	КРШ	-	-	5-30	-
5.	УНПП	-	-	-	5-30
6.	Дифенилгуанидин	0,20	0,20	0,20	0,20
7.	Перекись свинца	10	10	10	10

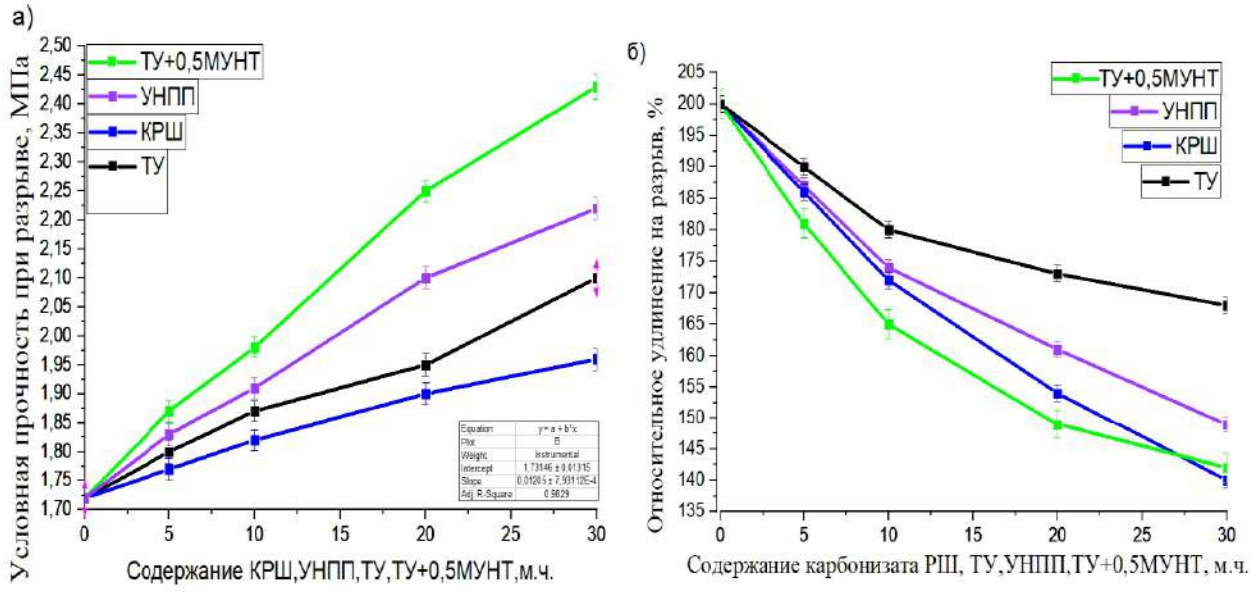


Рисунок 49 – Физико-механические показатели герметизирующих композиций

Условная прочность на разрыв увеличивался с увеличением концентрации ТУ. Предел прочности при растяжении составил 2,10 МПа при использовании 30 весовых частей ТУ .При добавлении МУНТ в количестве 0,5 мас.ч. в образце, содержащем 30 мас.ч. ТУ, предел прочности при растяжении увеличился и

составил 2,43 МПа. Однако относительное удлинение при разрыве значительно уменьшалось с увеличением содержания наполнителя. При содержании ТУ в 30 весовых частях относительное удлинение при разрыве составило 168%. При добавлении МУНТ этот показатель еще больше снизился и составил 148%. Таким образом, как видно из рис. введение нанотрубок в композиции на основе тиокола приводит к увеличению прочности при растяжении на 16%. В то же время относительное удлинение при разрыве композитов, содержащих ТУ 30 массовых частей + МУНТ, уменьшилось на 15% по сравнению с композитами, содержащими СВ 30 массовых частей.

МУНТ выращивался методом CVD, который позволяет при простоте конструкции и условий эксплуатации регулировать многостенность, диаметры получаемых МУНТ. Эти особенности делают CVD наиболее широко используемым методом в углеродной промышленности для синтеза углеродных наноматериалов [98].

В ходе экспериментов были получены образцы многостенных нанотрубок. Были проанализированы спектры комбинационного рассеяния образцов, синтезированных в различных условиях. Синтезированные образцы были проанализированы методом рамановской спектроскопии на рамановском спектрометре Horiba Jobin-Yvon T64000 при длине волны возбуждения 514,5 нм. Спектры комбинационного рассеяния МУНТ, используемых в качестве добавок в композитах, показаны на рисунке 50.

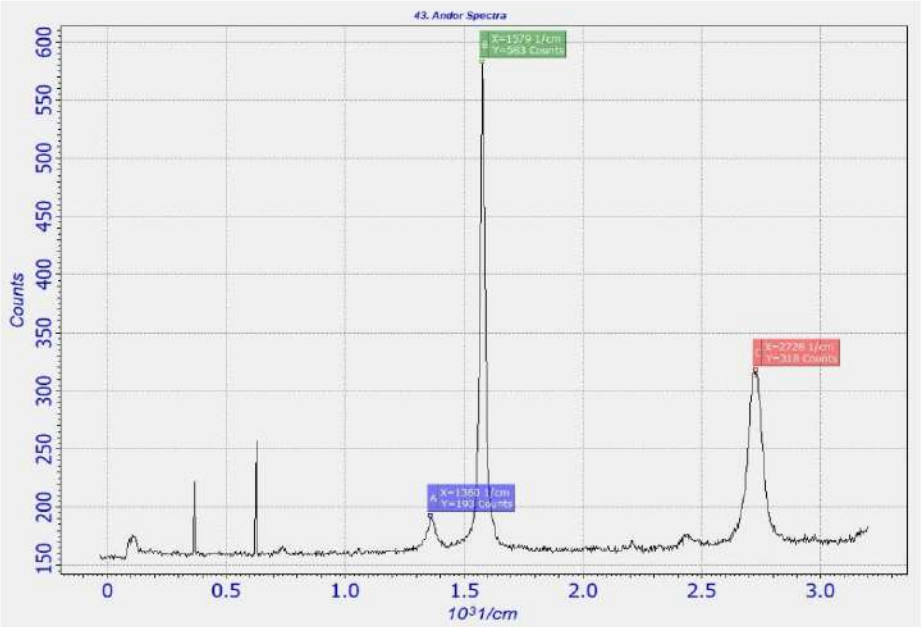


Рисунок 50 – Раман-спектр многостенных углеродных нанотрубок.

G-полоса находится вблизи 1579 $см^{-1}$ и характеризует графен в плоскости колебательной моды sp^2 – данный параметр отображает степень кристаллизации материала. D-полоса обычно находится вблизи 1361 $см^{-1}$ и отображает степень структурного беспорядка (неупорядоченность) вблизи края микрокристаллической структуры, который уменьшает симметричность

структуры. 2D-полоса находится вблизи 2728 $см^{-1}$ слабее чем у УНПП отображает небольшое число слоев графена [99-101].

На рисунках 51 приведены СЭМ-изображения ТУ и КРШ. Частицы ТУ представляют собой скопление мелких и крупных агломератов, с очень широким разбросом по размерам. КРШ также очень похож на сажу ТУ, но имеет немного более пористую структуру.

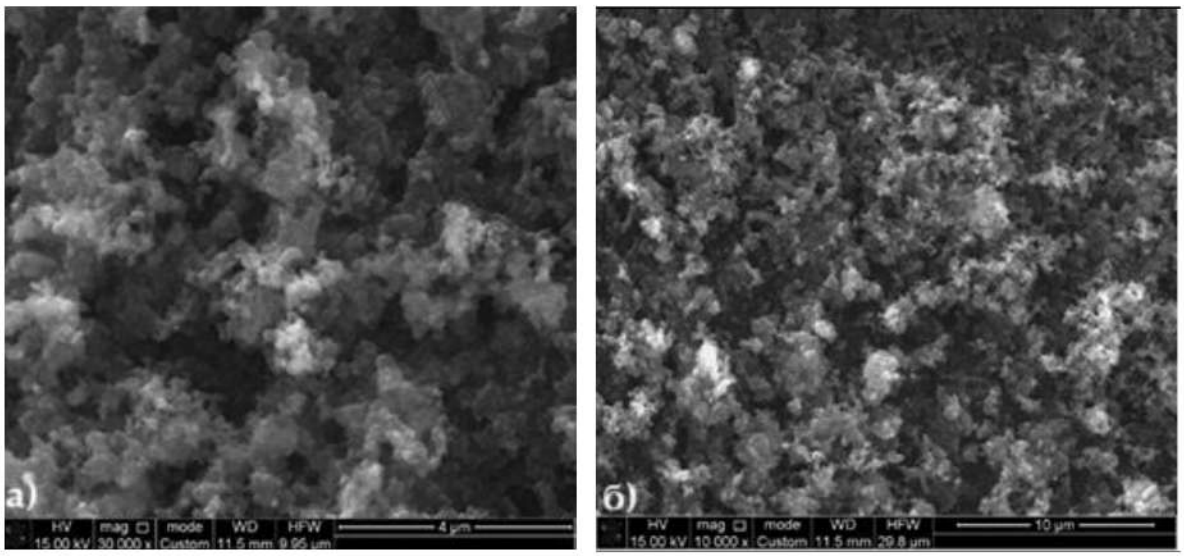


Рисунок 51 – СЭМ изображение: а)технического углерода; б) карбонизата рисовой шелухи.

В качестве наполнителей использовались: углеродный наноматериал плазмохимического пиролиза (УНПП) полученный методом плазмохимического пиролиза и многостенные углеродные нанотрубки размерностью 90-170 нм.

На рисунках 52-53 представлены СЭМ-изображения МУНТ полученных методом CVD и углеродного наноматериала плазмохимического пиролиза (УНПП). Диаметры МУНТ имеют размеры от 90-170, но местами различаются и более крупные по диаметру МУНТ.

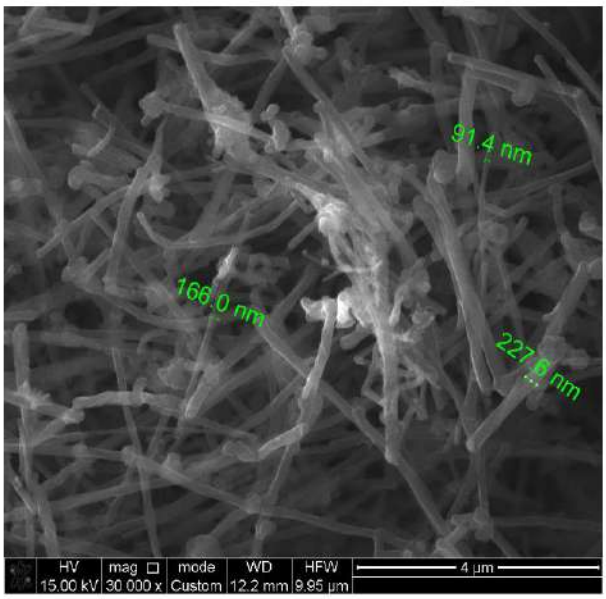


Рисунок 52 – СЭМ изображение МУНТ.

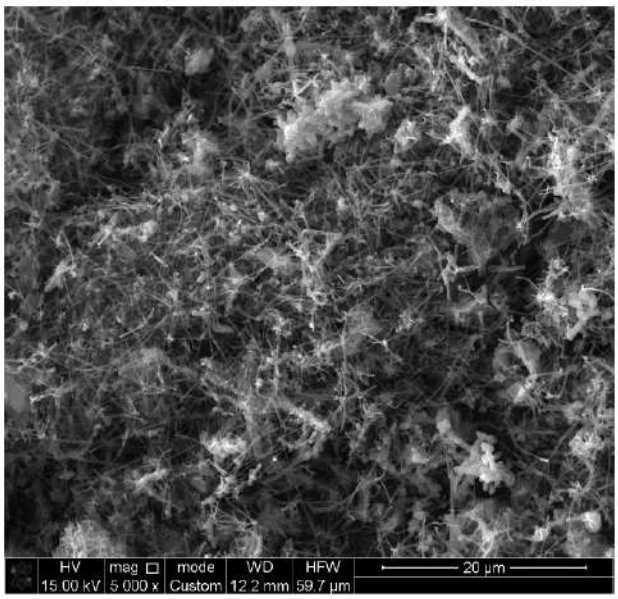


Рисунок 53 – СЭМ углеродные нанотрубки карбонизата (УНПП).

На рисунке 54 представлен снимок нанокомпозита 30ТУ + 0,5МУНТ, в связи с небольшим по количеству содержанием МУНТ, было сложно зафиксировать на поверхности нанотрубки, были засняты отдельные предположительно МУНТ в разрезе.

На рисунке 55 представлен ИК спектр технического углерода, имеющий следующие полосы поглощения: колебания –С=С– связи в области 1560-1600 $см^{-1}$, обуславливающие полиароматические слоя технического углерода; при 1000-800$см^{-1}$ можно наблюдать широкие и малоинтенсивные полосы группы С-С; также можно увидеть широкие малоинтенсивные полосы в области 3200-3600 $см^{-1}$, которые указывают на присутствие групп ОН [102-103].

Инфракрасный спектр тиокола ТУ 30+МУНТ 0,5 представлен на рисунке 56. Узкие и малоинтенсивные полосы в области 490 $см^{-1}$ и 608–657 $см^{-1}$, относят к серосодержащим соединениям, соответствуют колебаниям S–S и C–S соответственно.

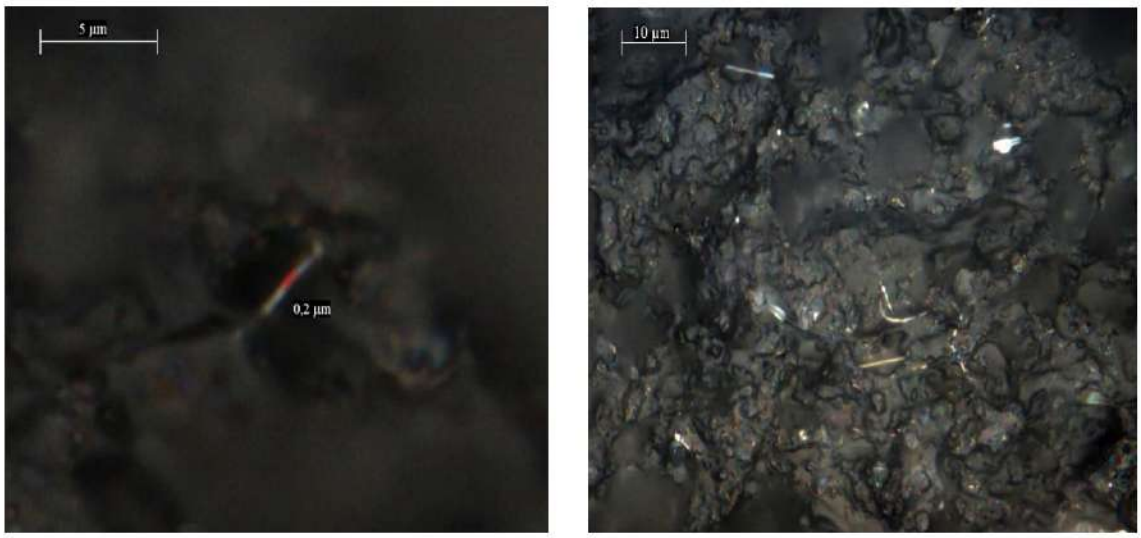


Рисунок 54 – СЭМ изображение нанокомпозита 30ТУ + 0,5МУНТ.

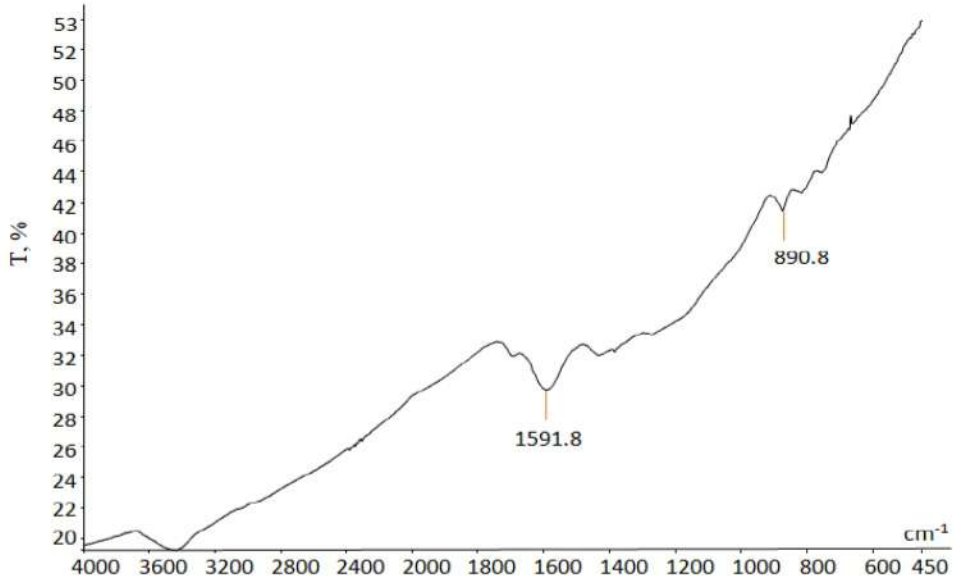


Рисунок 55 – ИК-спектр технического углерода.

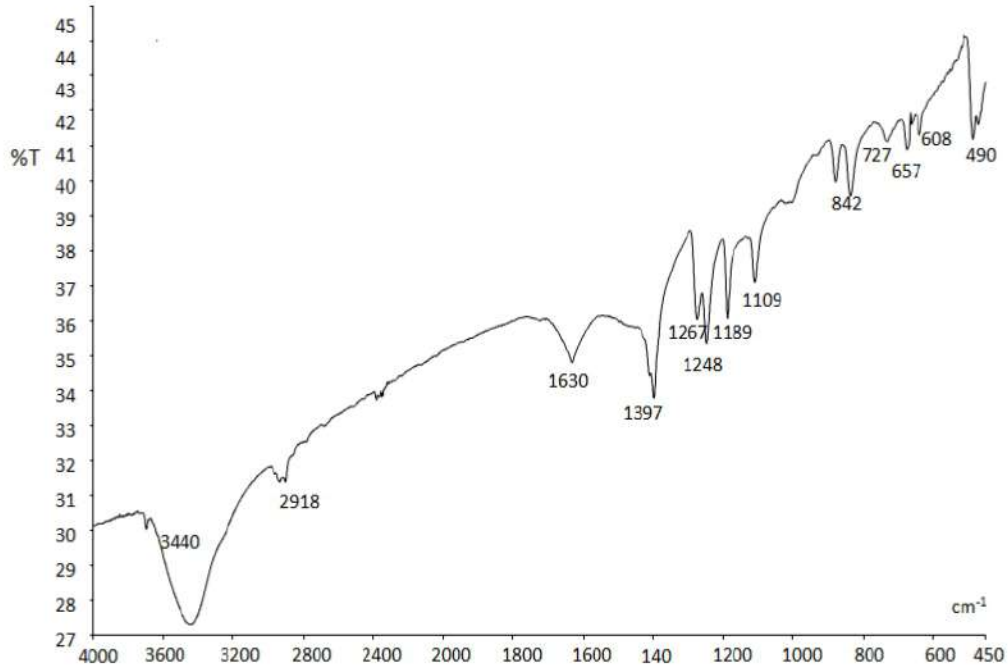


Рисунок 56 – ИК-спектр полисульфидного полимера с содержанием ТУ 30+МУНТ 0,5

Кроме того, пики 727–842, 1109, 1189, 1248–1267, 1397, 2918 и $см^{-1}$ соответствуют плоскостным колебаниям С–Н, валентным колебаниям С–С,–CH_2–, веерное С–Н, деформационным крутильные колебания этиленовых сегментов, плоскостным ножничным колебания С–Н, симметричным валентные колебания С–Н и асимметричные валентные колебания С–Н соответственно [101]. Кроме того, пики около 1630 и 3440 $см^{-1}$ приписываются ножницеобразным колебаниям и симметричным колебаниям единиц –ОН поглощенной влаги с KBr [102].

6.4 Тестирование герметиков с МУНТ к агрессивным средам и легковоспламеняющимся жидкостям

Для исследования физико-механических свойств были взяты смолы, полученные при соотношении гидросульфата к сульфиту 1:3, с использованием технического углерода и УНТ. Как известно технический углерод наиболее часто используется как наполнитель, иногда в смеси с УНТ, с графеном [104]. Для испытания тиколовых смол готовили смеси, состав которой приведен в таблице 9.

Были подготовлены образцы, содержащие ТУ в количестве 0; 5; 10; 20; 30 мас.ч. и образцы, содержащие ТУ в количестве 0; 5; 10; 20; 30 мас.ч. и МУНТ в количестве 0,5 мас.ч. В качестве отвердителя была выбрана перекись свинца PbO_2. Отверждение легко протекает в присутствии щелочных активаторов, поэтому в смесь был добавлен дифенилгуанидин. Отверждение жидких тиоколов осуществляется окислением концевых меркаптанных групп до дисульфидных при низкой температуре практически без усадки.

Таблица 11– Состав смеси для вулканизации.

№	Ингредиент	Количество, мас.ч	Количество, мас.ч
1.	Тиокол	100	100
2.	Технический углерод К 354	5-30	5-30
3.	МУНТ	-	0,5
4.	Дифенилгуанидин	0,20	0,20
5.	Перекись свинца	10	10

Было изучено влияние органических и неорганических растворителей на наполненные тиоколовые композиции содержащих МУНТ у количестве 0,5 мас.ч. при содержании ТУ 0; 5; 10; 20; 30 мас.ч и композиций при содержании ТУ 0; 5; 10; 20; 30 мас.ч не содержащих МУНТ. Стойкость композиций, содержащих ТУ и композиций содержащих ТУ+МУНТ к воздействию легковоспламеняющихся жидкостей и жидких агрессивных кислотных сред представлены в таблице 12

Высокая термодинамическая гибкость и наличие в основной цепи химически связанной серы сообщает композитам на основе полисульфидных олигомеров устойчивость к действию топлив, агрессивных сред.

Было выявлено что тиоколы содержащие МУНТ превосходят по стойкость к растворителям композиты, содержащие только ТУ. Особенно это можно наблюдать на примере ТУ 30 и ТУ 30+МУНТ 0,5 в среде бензина, где масса веществ, экстрагированных бензином из образца составила 1,4%, тем самым стойкость ТУ 30 выросла на 18% с добавлением МУНТ.

Таблица 12 – Стойкость композиций, содержащих ТУ и композиций содержащих ТУ+МУНТ к воздействию легковоспламеняющихся жидкостей и жидких агрессивных кислотных сред.

Растворители, при температуре 20°С.	Содержание наполнителя, мас.ч	Набухание, вес.%	Агрегатное состояние образца после испытаний
Бензин АИ-92	-	2,2	Твердое
	ТУ 5+ МУНТ 0,5	2,1±0,2	Твердое
	ТУ 5+ МУНТ 0,5	2,1±0,2	Твердое
	ТУ 10	2,0±0,2	Твердое
	ТУ 10+ МУНТ 0,5	1,8±0,2	Твердое
	ТУ 20	1,9±0,2	Твердое
	ТУ 20+МУНТ 0,5	1,5±0,2	Твердое
	ТУ 30	1,7±0,2	Твердое
	ТУ 30+МУНТ 0,5	1,4±0,2	Твердое

Бензол	-	195±0,2	Размягчился
	ТУ 5+ МУНТ 0,5	193±0,2	Размягчился
	ТУ 5+ МУНТ 0,5	192±0,2	Размягчился
	ТУ 10	190±0,2	Размягчился
	ТУ 10+ МУНТ 0,5	185±0,2	Размягчился
	ТУ 20	190±0,2	Размягчился
	ТУ 20+МУНТ 0,5	179±0,2	Размягчился
	ТУ 30	188±0,2	Размягчился
	ТУ 30+МУНТ 0,5	177	Размягчился
Азотная к-та 10 %.	-	179±0,2	Размягчился но устойчив
	ТУ 5+ МУНТ 0,5	179±0,2	Размягчился но устойчив
	ТУ 5+ МУНТ 0,5	179±0,2	Размягчился но устойчив
	ТУ 10	179±0,2	Размягчился но устойчив
	ТУ 10+ МУНТ 0,5	179±0,2	Размягчился но устойчив
	ТУ 20	179±0,2	Размягчился но устойчив
	ТУ 20+МУНТ 0,5	179±0,2	Размягчился но устойчив
	ТУ 30	179±0,2	Размягчился но устойчив
	ТУ 30+МУНТ 0,5	179±0,2	Размягчился но устойчив
Соляная к-та 20%	-	растворился	Разрушился за сутки
	ТУ 5+ МУНТ 0,5	-	Разрушился за сутки
	ТУ 5+ МУНТ 0,5	-	Разрушился за сутки
	ТУ 10	-	Разрушился за сутки
	ТУ 10+ МУНТ 0,5	-	Разрушился за сутки
	ТУ 20	-	Разрушился за сутки
	ТУ 20+МУНТ 0,5	150±0,2	Разрушился за сутки
	ТУ 30	159±0,2	Разрушился за сутки
	ТУ 30+МУНТ 0,5	169±0,2	Разрушился за сутки
Серная к-та конц.	-	растворился	Разрушился за 60 сек
	ТУ 5+ МУНТ 0,5	-	Разрушился за 65 сек
	ТУ 5+ МУНТ 0,5	-	Разрушился за 50 сек
	ТУ 10	-	Разрушился за 60 сек
	ТУ 10+ МУНТ 0,5	-	Разрушился за 60 сек
	ТУ 20	-	Разрушился за 60 сек
	ТУ 20+МУНТ 0,5	-	Разрушился за 60 сек
	ТУ 30	-	Разрушился за 60 сек
	ТУ 30+МУНТ 0,5	-	Разрушился за 60 сек

В целом можно заметить, что с увеличением содержания наполнителя стойкость композитов увеличивается, например, между ТУ20 и ТУ30 стойкость к бензину, при увеличении содержания ТУ возросла на 10 %. Испытания в среде

бензола продемонстрировали значительное размягчение композитов, оба типа образцов являются не стойкими по отношению к бензолу.

Таким образом, полисульфидные олигомеры обладают уникальными физико-химическими свойствами, чем все больше и больше привлекают к себе интерес. Существуют многочисленные исследования, посвященные ПСО, однако спектр применения данного вида олигомера еще нераскрыт. Благодаря своим особенностям ПСО берут как основу для герметиков для таких сфер как: авиапромышленность, медицина, машиностроение, электротехническая и строительная индустрия.

Изготовление герметиков на основе полисульфидных олигомеров. с использованием элементарной серы, миллионы тонн которой скапливается на месторождениях нефти, способствует к улучшению экологической обстановки в данных регионах и ведет к более рациональному использованию ресурсов.

6.5 Сравнительные характеристики полученных герметиков с промышленными аналогами

Различные материалы обладают разной поверхностной энергией и химической структурой, что влияет на силу сцепления или адгезию герметиков.

Отличительной особенностью полученного нами материала является то, что герметики содержат в своей структуре силиконовые жидкости, которые увеличивают адгезию полученных герметиков до 0,8 Н/мм^2 (таблица 12), что характеризует их высокие эксплуатационные характеристики.

Твердость связана с такими свойствами, как прочность, эластичность, износостойкость. При определении твердости по Шору измеряли глубину проникновения в герметики подпружиненного кола из закаленной стали. Глубина проникновения кола при одинаковой нагрузке у синтезированных герметиков оказалась ниже на 30 % чем у промышленных образцов, этот фактор можно объяснить дополнительными связующими, которые могут быть добавлены в конечный продукт.

Важной характеристикой герметиков является эластичность или устойчивость к деформациям - это способность материала растягиваться и сжиматься без разрыва при воздействии вибрации или механической деформации. Сопоставимые величины деформации или эластичности герметиков при измерений показали в среднем 25 % во всех образцах.

Таблица 12 – Сравнительные характеристики синтезированных герметиков с промышленными

Характеристики	Герметик на основе ПСО с ПМС-10	Герметик на основе ПСО с КРШ	Bostic2720MS	Bostik Sanitar-S	Дюракрин MS
Твердость по Шору, мм	28	27	35	38	37

Устойчивость к деформациям, %	25	26	25	25	25
Адгезия к материалам, $Н/мм^2$	0,5-0,8	0,6-0,7	0,3-0,4	0,4-0,5	0,4-05
Жизнеспособность при отвержении, мин	20-30	25-35	5-10	5-10	5-10
Рабочая температура Т,^{0} С	-60 до +130	-60 до +130	-40 до +130	-40 до +80	-50 до +130
Устойчивость к агрессивным средам: азотная к-та 10 %.	Устойчив в течение 24 часов	Устойчив в течение 24 часов	Размягчился со снижением адгезии	Размягчился со снижением твердости	Размягчился

Как показано в таблице 12 адгезия к материалам при отверждении синтезированных нами герметиков лучше, чем у промышленных образцов (силиконовых герметиков), это прежде всего связано с тем, что получаемый полимерный материал лучше сцепляется с поверхностью и в условиях жидкофазного контакта и в процессе всего времени смачивания находится в условиях действия поверхностных сил на границе раздела герметик-поверхность, и зависит от таких параметров как ёмкость и скорость пропитки, поверхностное натяжение, вязкость и соотношение массы компонентов.

Герметики на основе силиконовых полимеров нашли широкое применение в таких сферах деятельности как электротехника, микроэлектроника, в автомобилестроении и строительной промышленности. За последние годы их применение в стоматологии и медицине значительно расширилось. Для разработки новых материалов, герметиков для заливки применяются нанотехнологии.

В то же время рабочие температуры использования герметиков ниже на 20 ^{0} С чем промышленные, и устойчивость к агрессивным средам выше, что показали испытания на выдержку в кислотной среде в присутствии 10% азотной кислоты. Эти показатели позволяет возможность использования синтезированных нами герметиков в условиях критически низких температур, что особенно актуально в северных регионах Республики.

Таким образом практика применения герметиков основана на их реологии, то есть способности герметиков к растекаемости, деформации, отверждению. Реологические свойства герметиков, определяют качество скрепления между материалами, также на процесс скрепления влияют процессы испарения, обтекаемость, и то насколько легко герметик может наноситься, как заполняются зазоры и полости, как быстро он может отвердевать, поскольку скорость отверждения влияет на время эксплуатации и практичность применения

герметика.

Основными характеристиками герметиков по их практическому применению являются совместимость с материалами с которыми они склеиваются. Можно перечислить следующие основные эксплуатационные характеристики герметиков:

1. Вязкость, является параметром от которого зависит степень проникновения и скрепления с поверхностью герметизирующей композиции.

2. Тиксотропия характеризуется способностью менять вязкость под механическим воздействием, после прекращения которого, герметики должны восстанавливать свои первоначальные формы. В нашей работе в качестве тиксотропного элемента были выбраны ПМС-10 и РМХ-200.

3. Пластичность - свойство герметика не изменять форму после механического воздействия и сохранять первоначальную деформацию.

4. Эластичность герметика это способность его возвращаться к первоначальной форме после механического воздействия.

5. Рабочая температура эксплуатации герметиков, на данный параметр имеют влияние наполнители, которые добавляются в состав герметиков и которые могут изменять температурные градиенты его эксплуатации.

В зависимости от сферы применения герметика, в каждом случае необходимо подбирать специализированный состав герметика и условии его применения (температура, влажность, химическая среда), неправильно подобранный состав приведет к отслаиванию, разгерметизации и другим проблемам.

Таким образом, физико-механические свойства герметиков играют основную роль в обеспечении надежной герметизации. Понимание этих свойств позволяет выбрать оптимальный состав для конкретной задачи, во избежание ошибок при проведении работ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе исследовались физико-механические свойства композитов на основе полисульфидных олигомеров, наполненных техническим углеродом марки К-354 (ТУ), многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ), карбонизатом рисовой шелухи (КРШ), углеродным наноматериалом плазмохимического пиролиза(УНПП), монтмориллонитом (ММТ), и композитов на основе силиконовой матрицы, наполненных ТУ.

Были исследованы физико-механические свойства композитов на основе ПСО и различного содержания технического углерода от 5 до 30 мас. ч., с добавлением многостенных углеродных нанотрубок в количестве 0,5 мас.ч. Установлено, что введение в композицию углеродных нанотрубок привело к повышению прочности при разрыве на 16%, однако относительное удлинение на разрыв снизилось на 15%. Удлинение при разрыве L, % указывающее на процентное удлинение образца герметика до разрыва колеблется от 70 до 210%. Самый низкий показатель удлинения при разрыве 63 % был получен у композита на основе силиконовой матрице при содержании ТУ 30 мас.ч. Наличие дефектов или неоднородностей, которые появляются при наполнении углеродом и УНМ снижают данный показатель.

Предел прочности при разрыве, МПа для герметиков колеблется 0,7 до 4 МПа, для синтезированных материалов на основе ПСО пределах от 1,7 до 2,43 МПа. Условная прочность при разрыве без добавления наполнителей составляла 1,7 МПа, и возрастает при добавлении наполнителей, как ТУ, так и УНМ. У композитов на основе силиконов условная прочность при разрыве, при добавлении наполнителя наоборот понизилась и составила с 0,78 МПа до 0,47 МПа при добавлении 5 мас. ч. и 30 мас. ч. ТУ.

Адгезия является показателем прочности сцепления герметика с подложкой, для герметизирующих материалов является важной характеристикой, чем выше показатель, тем прочнее соединение. Адгезия к материалам у полученных композитов на основе ПСО варьировалась от 0,5 до 0,8 Н/мм^2. Межфазное взаимодействие на поверхности герметика приводило к взаимодействию между частицами наполнителя и герметика, обеспечивая адгезию конденсированных тел различной природы, и благодаря физическим молекулярным силам получали соединение определенной прочности.

Полученные полупроводниковые герметизирующие материалы на основе силиконовой матрицы с ТУ 30 мас.ч. со значением $\sigma = 1{,}11\times102$ (Ом×м)$^{-1}$, и герметизирующие композиций на основе ПСО с удельным электрическим сопротивлением с удельным электрическим сопротивлением $\rho = 2{,}34\times10$ Ом×м, могут использоваться в качестве электропроводящих герметизирующих материалов.

Также в работе была оценена стойкость к агрессивным средам композитов на основе полисульфидных олигомеров (бензин, бензол, концентрированные кислоты). Было выявлено что на стойкость к растворителям наполненных тиоколов влияет количество содержания наполнителя, чем более наполнен

полимер, тем сильнее повышается его стойкость к агрессивным средам, особенно это наблюдается у композитов, содержащих ТУ 30 и ТУ 30+МУНТ 0,1, стойкость которых с добавлением МУНТ увеличилась на 18%.

Была предложена новая технология синтеза композитов, полученных модифицированным способом синтеза тиоколов с использованием сульфида натрия и гидросульфата натрия. Таким образом в данной работе была продемонстрирована возможность получения тиоколов новым способом, с удовлетворительными физико-механическими свойствами.

Метод получения ПСО предложенный в данной работе способен заменить существующий классический способ получения жидких тиоколов с использованием гидросульфида натрия, благодаря тому что используются недорогие доступные реактивы; сокращается операция промывки эмульсии тиокола после реакции с тетрасульфидом натрия, при использовании сульфида натрия как расщепляющего агента она может не использоваться; также данный метод может использоваться для получения жидких тиоколов из других дихлорпроизводных.

ВЫВОДЫ:

1. Модифицирована и усовершенствована технология получения полисульфидных олигомеров:

1) В стадии расщепления используются $NaHSO_4$, Na_2SO_3, в присутствии Na_2S, при соотношении компонентов $NaHSO_4$:Na_2SO_3 1:3;

2) Из цикла исключена стадия отмывки тиоколовой дисперсии от тетрасульфида натрия.

2. Получены жидкие тиоколы при варьировании соотношений компонентов $NaHSO_4$:Na_2SO_3, 1:3, полученные на их основе нанокомпозиционные герметизирующие материалы с добавлением углеродных наполнителей (МУНТ, КРШ, УНПП), продемонстрировали улучшение физико-механических характеристик, с увеличением прочности при растяжении до 16% и снижением относительного удлинения на разрыв до 15%.

3. Синтезированы полупроводниковые материалы на основе силиконовых герметиков с ТУ 30 мас.частей со значением $\sigma = 1{,}11\times10^{2}$ $(Ом\times м)^{-1}$, и герметизирующие композиций на основе ПСО с удельным электрическим сопротивлением с удельным электрическим сопротивлением $\rho = 2{,}34\times10$ Ом×м

4. Установлено, что добавление ПМС-10 и РМХ-200 к герметизирующим композициям ПСО позволяют снизить рабочую температуру эксплуатации герметиков до -60 ^{0}С и улучшить адгезионные характеристики до 0,8 Н/мм^2

В конечном итоге предлагается технология синтеза герметизирующих композиции с использованием нетрадиционных промышленных наполнителей, с достаточной механической прочностью и улучшенными эксплуатационными свойствами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Ровкина Н.М., Ляпков А.А. Основы химии и технологии клеящих полимерных материалов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 104 с.

2 Ефремов Н. Ю., Мушенко В. Д., Сулаберидзе В. Ш. Исследование механических характеристик теплопроводящих диэлектрических покрытий на основе силикона // Шаг в будущее: теоретические и прикладные исследования современной науки»: Материалы VI молодёжной международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных 16-17 декабря 2014 года, г. Санкт-Петербург. – North Charleston, SC, USA: CreateSpace, 2014. – 176 с.

3 Chen J., Liu J., Yao Y., Chen S. Effect of microstructural damage on the mechanical properties of silica nanoparticle-reinforced silicone rubber composites // Engineering Fracture Mechanics, – 2020. – Vol. 235. – P. 107195.

4 Шашкеев К. А., Нагорная В. С., Волков И. А., Кондрашов С. В., Дьячкова Т. П., Кондаков А. И., Борисов К. М., Юрков Г. Ю. Супергидрофобные электропроводящие покрытия на основе силиконовой матрицы и углеродных нанотрубок // Журнал прикладной химии. – 2017. –Т. 90, № 7. – С. 896-906.

5 Тулепов М. И., Мышырова Ж.К., Турешова Г. О., Рахимова Б. У., Сасыкова Л Р., Оспанова Г. Б. Электропроводящие герметизирующие силиконовые композиции, наполненные углеродными материалами // Горение и плазмохимия. – 2022. – Т. 20, № 4. – С. 349-357. DOI: https://doi.org/10.18321/cpc20(4)349-3573

6 Кононенко А.С. Теплостойкость анаэробных и силиконовых герметиков // Вестник БГСХ. – 2012. – №1. – С.29-32

7 Putz K.W., Compton O.C., Palmeri M.J., Nguyen S.T., Brinson L.C. High-nanofiller-content graphene oxidepolymer nanocomposites via vacuum-assisted selfassembly // Advanced Functional Materials, – 2010. –Vol. 19, № 19. – P. 3322–3329.

8 Huang Y.Y., Terentjev E.M. Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties // Polymers, – 2012. – Vol. 4, № 1. – P. 275–295.

9 Kugler S., Kowalczyk K., Spychaj T. Transparent epoxy coatings with improved electrical, barrier and thermal features made of mechanically dispersed carbon nanotubes // Progress in Organic Coatings, – 2017. – Vol. 111. – P. 196–201.

10 Ramier J., Gauthier C., Chazeau L., Stelandre L., Guy L. Payne effect in silica- filled styrene–butadiene rubber: Influence of surface treatment // Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, – 2007. – Vol. 45. № 3. – P. 286–298.

11 Shang S., Gan L., Yuen M. Ch., Jiang Sh., Luo Ni. M. Carbon nanotubes based high temperature vulcanized silicone rubber nanocomposite with excellent elasticity and electrical properties // Composites: Part A, – 2014. – Vol. 66. – P. 135–141

12 Al Mufadi F. Measurement of fluid flow rate using nanocomposite silicone rubber sensor // Flow Measurement and Instrumentation, – 2021. – Vol. 78. – P. 101885

13 Пат. № 2 249 027 C1, МПК C 09 K 3/10, C 08 L 83/04, C08 K 3/34 РФ. Герметик на основе низкомолекулярного силоксанового каучука / Подшивалин А. В., Фомин А.С.; опубл. 27.03.2005, Бюл. 9. – 6 с: ил.

14 Пат. № 2 434 038, МПК C09K 3/10, C08L 83/04, C08K 3/36, C08K 3/22 РФ. Герметик на основе низкомолекулярного силоксанового каучука / Бабурина В. А., Закирова Л.З., Казанцева Н.А., Гарипова Л.В.; опубл. 20.11.2011, Бюл. № 32. – 6 с: ил.

15 Пат. №2307858 C1 МПК C 09 K 3/10, C 08L 83/04 РФ. Герметик на основе низкомолекулярного силоксанового каучука / Арсланов Р. Х., Подшивалин А. В., Фомин А. С., Мартынова О. В., Чудинов М. Н., Закиров З. Р.; опубл. 10.10.2007, Бюл. №28. – 6 с: ил.

16 Nayeem A., Faizal Ali M., Haslinda S. J. Synthesis and applications of inverse vulcanized polysulfides from bio-crosslinkers // Materials Today: Proceedings, – 2022. – Vol. 57, № 3. – P. 1095–1100.

17 Мышырова Ж.К., Тулепов М.И., Бускетс Р. Электропроводящие герметизирующие композиции на основе полисульфидных олигомеров // Горение и плазмохимия. – 2023. – Т.21, №2. – С.111 – 118. DOI: https://doi.org/10.18321/cpc21(2)111-1184.

18 Садиева Х. Р., Бишимбаева Г. К., Умбетова Ш. М., Матеева С. З., Джумабекова Г. Б. Производство сульфида и полисульфида щелочных и щелочноземельных металлов на основе переработки нефтяной серы тенгизского месторождения. Инновации для бизнеса России и Казахстана // Материалы Форума инновационных бизнес-лидеров Российской Федерации и Республики Казахстан. – Екатеринбург, 2015, – С.110.

19 Kazerouni S.S., Kalaee M., Sharif F. Synthesis and characterization of poly(ethylene tetrasulfide)/graphene oxide nanocomposites by in situ polymerization method // J Sulfur Chem, – 2016. – Vol.37. – P.328–339.

20 Kalaee M., Famili N., Mortezaei M. Polymerization of ethylene dichloride and sodium tetrasulfide: synthesis and kinetic studies // J Sulfur Chem, – 2010. – Vol.31.–P. 247–253.

21 Murthy K.S., Kishore K., Mohan V.K. Vinyl monomer based polyperoxides as potential initiators for radical polymerization: an exploratory investigation with poly (.alpha.-methylstyrene peroxide) // Macromolecules, – 1994. – Vol.27. – P.7109–7114.

22 Mahon A., Kemp T.J., Coates R.J. Thermal and photodegradation of MnO_2-, $NaBO_3$- and organic hydroperoxide-cured polysulfides: products and pathways // Polym Degrad Stab, – 1998. –Vol.62.– P.187–198.

23 Balakit A.A., Smith K., El-Hiti G.A. Synthesis and characterization of a new photochromic alkylene sulfide derivative // J Sulfur Chem, – 2018. –Vol.39 – P. 182–192.

24 Pirayesh A., Salami-Kalajahi M. Roghani-Mamaqani H. Investigation of thermophysical and adhesion/mechanical properties of amine-cured epoxidized

polysulfide polymer/epoxidized graphene nanocomposites // Prog Org Coat, – 2019. – Vol. 131. – P.211–218.

25 Зелинский Н. Д. Собрание трудов. Т. IV. – М.: Изд. АН СССР, 1960. – 598 с.

26 Tobolsky A. V., Macknight U. J. Polymer sulfur and related polymers. – New York: Polymer Rev., 1965. – 140 p.

27 Kishore K., Ganesh K. Polymers containing disulfide, tetrasulfide, diselenide and ditelluride linkages in the main chain // Adv. in Pol. Sci,– 1995. – Vol. 121. – P.81.

28 Ahmed A., Blanchard L. P. // J. Appl. Polymer Sci,– 1985. – Vol. 29. – P. 1225.

29 Smith K., El-Hiti G.A., Al-Zuhairi A.J. The synthesis of polymeric sulfides by reaction of dihaloalkanes with sodium sulfide // J Sulfur Chem, – 2011. –Vol. 32. – P. 521–531.

30 Song B., Wu F., Moon K.S., Wong C.P. Formulation and Processing of Conductive Polysulfide Sealants for Automotive and Aerospace Applications // Electronic Components and Technology Conference, – 2019. – P. 157–162.

31 Wang X., Jin T., Wang H.W., Liao S.Z., Yang H.Y. Preparation and Characterization of Polysulfide Sealant Microcapsules Based on in situ Polymerization of Urea and Formaldehyde // Chemical Journal of Chinese Universities, – 2018. – Vol. 39. – P. 397– 404.

32 Tupciauskas R., Irbe I., Janberga A., Buksans E. Moisture and decay resistance and reaction to fire properties of self-binding fibreboard made from steam-exploded grey alder wood // Wood Mat Sci Eng, – 2017. – Vol. 12 – P. 63–71.

33 Tao W., Zeng Sh., Xu Y., Nie W., Zhou Yi., Qin P., Wu S., Chen P. 3D Graphene – sponge skeleton reinforced polysulfide rubber nanocomposites with improved electrical and thermal conductivity // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, – 2021. – Vol. 143 – P.106293.

34 Бестужева В. В., Душенок С. А., Ищенко М. А., Крауклиш И. . Сиротинкин Н. В., Васильев А. В. Полимерные связующие энергетических конденсированных систем // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2013. – Т. 47, №21. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/polimernye-svyazuyuschie-energeticheskih-kondensirovannyh-sistem.

35 Минкин В.С., Дебердеев Р.Я., Палютин Ф.М., Хакимуллин Ю.Н. Промышленные полисульфидные олигомеры: синтез, вулканизация, модификация. – М-во образования Рос. Федерации, Казан. гос. технол. ун-т. Казань: Новое знание, 2004. – 175 с.

36 Recalic V. J., Tenc-Popovic M. E., Radosavljevic S. D. Splitting of the disulfide bonds in polysulfide polymers by hydrazine // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., –1980. – Vol. 18, № 7. – P. 2033-2043.

37 Woods T. S., Klayman D. L. Cleavage of Sulfur-Sulfur Bonds with Sodium Hydrogen Selenide // J. Org. Chem., – 1974. – Vol. 39, № 25. – P. 3716-3720.

38 В. С. Минкин, А. В. Нистратов, М. А. Ваниев,Ю. Н. Хакимуллин, Р. Я. Дебердеев, И. А. Новаков. Синтез, структура и свойства полисульфидных олигомеров // Известия ВолгГТУ. – 2006. – Т.1, №18. – С.9-20.

39 Шарафутдинова Д. Р., Гурылева А. А., Шляхтер Р. А, Тейтельбаум Б. Я. Взаимодействие линейных и циклических молекул в полисульфидных олигомерах // Высокомолекулярные соединения. – 1985. – Т.(А)XXVII, № 10. – С. 2079–2083.

40 Сигэру Оаэ. Химия органических соединений серы. – М., «Химия», 1975. – 512 с.

41 Аверко-Антонович Л. А., Кирпичников П. А., Смыслова Р. А. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе. – Л.: Химия, 1983. – 128 с.

42 Eliel E. L., Rao V.S., Smith S., Hutchins R. O. Convenient and stereoselective dithiol synthesis // J. Org. Chem., – 1975. – Vol. 40, № 23, – P. 524-526.

43 Пат. № 2154056 МКИ С 07 С 319/22, 321/14, С 08 G 75/16 РФ. Способ получения полисульфидных олигомеров / Губайдуллин Л.Ю., Иоффе Д.С., Лиакумович А.Г., Шумилина Т.Н., Губайдуллин И.Л.; опубл. 10.08.2008. – 3 с: ил.

44 Rao G.S., Gorin G. Reaction of cystine with sodium sulfide in sodium hydroxide solution //J. Org. Chem. – 1959. – Vol. 24, №6. – P.749–753.

45 Myshyrova, Z., Tulepov, M., Sassykova, L., & Busquets, R. (2024). Sealing Compositions Based on Polysulfide Oligomers Obtained by a Modified Method // Eurasian Chemico-Technological Journal, – 2024. – Vol. 26, №4. – P.253–263. https://doi.org/10.18321/ectj1649

46 Beaucarne G., Broek K., Chisleac B., Yud Y., Weid J., Zambovac A. Study of compatibility of silicone-based electrically conductive adhesives and conductive backsheets for MWT modules // 4th International Conference on Silicon Photovoltaics, SiliconPV 2014, Energy Procedia, – Hertogenbosch, The Netherlands, 2014. – Vol. 55. – P. 444 – 450.

47 Petrenya R., Toth C., Horvath A., Meszaros L. Development of electrically conductive hybrid composites with a poly(lactic acid) matrix, with enhanced toughness for injection molding, and material extrusion-based additive manufacturing // Heliyon, – 2022. – Vol.8. – P. 10287.

48 Wang L., A. Shen, W. Wang, J. Yang, Z. He, T.Zhijie. Graphene/nickel/carbon fiber composite conductive asphalt: Optimization, electrical properties and heating performance // Case Studies in Construction Materials, –2022. – Vol.17. – P.01402.

49 Li Q., Liu M., Zhong B., Zhang W., Jia Zh., Jia D. Tetramethylammonium hydroxide modified MXene as a functional nanofiller for electrical and thermal conductive rubber composites // Composites Communications,– 2022. – Vol.34.– P.101249.

50 Yu Zh., Wang C., Zhang X., Dattatray A., Yongxian P., Shibao Zh. Self-healing performance of lightweight and electrically conductive ethylene-vinyl acetate copolymer/carbon nanotubes composite foam // Composites Communications, – 2022. – Vol. 29. – P. 101051.

51 Zhao J, Dai K, Liu C, Zheng G, Wang B, Liu C. A comparison between strain sensing behaviors of carbon black/polypropylene and carbon nanotubes/

polypropylene electrically conductive composites // Compos Part A, – 2013. – Vol.48. – P.129–136.

52 Burmistrov I., Gorshkov N., Ilinykh I., Muratov D., Kolesnikov E., Anshin S. Improvement of carbon black based polymer composite electrical conductivity with additions of MWCNT // Composites Science and Technology, – 2016. – Vol. 129. – P.79-85.

53 Song P., Song J., Zhang Y. Stretchable conductor based on carbon nanotube/carbon black silicone rubber nanocomposites with highly mechanical, electrical properties and strain sensitivity // Composites Part B: Engineering, – 2020. – Vol.191. – P.107979.

54 Галашина Н. М., Недорезова П. М., Шевченко В. Г., Цветкова В.И., Клямкина А. Н., Чмутин И. А. Особенности свойств полимеризационно наполненных электро- и теплопроводящих композиций полипропилен-графит // Высокомолекулярные соединения. – 1993. – Т. 35, №8. – С. 1315-1319.

55 Щегольков А. В., Ягубов В. С. Тепловыделения наномодифицированного композита на основе силикона с бинарным наполнителем унт-графит // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. – 2020. – Т.18,№1.– С. 40-48.

56 Зюзин А. М., Карпеев А. А., Янцен Н. В, Наумкин В. В. Влияние содержания технического углерода на фазовый состав и электропроводность полимерного композита. Письма в ЖТФ. – 2020. – Т. 46, № 24. – С.27-29.

57 Степашкина А. С., Цобкалло Е. С., Москалюк О. А., Алешин А.Н. Письма в Моделирование электропроводности композитных материалов, полученных на основе полипропилена и технического углерода // ЖТФ. – 2015. – Т. 41, № 2. – С.7-14.

58 Овсянников Н. Я., Корнев А. Е. Создание электропроводных резин с использованием смесевых композиций технического углерода // «Вестник МИТХТ». – 2007. – Т. 2, № 4. – С.52-56.

59 Li X., Nie W., Xu Y., Zhou Y., Chen P., Zhang Ch.Functionalized GO/polysulfide rubber composites with excellent comprehensive properties based interfacial optimum design // Composites Part B: Engineering. – 2020. – Vol. 198. – P. 108234.

60 Слободкина К.Н., Макаров Т.В., Вольфсон С.И. Композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука и тиокола, модифицированные углеродными нанотрубками TUBALL // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – №17 – С.104–106.

61 Chattopadhyay D.K., Raju K.V.S.N, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications // Prog. Polym. Sci, – 2007. – Vol.32 – P. 352-418.

62 Rafiee Z., Keshavarz V. Synthesis and characterization of polyurethane/ microcrystalline cellulose bionanocomposites // Prog. Org. Coating, – 2015. – Vol.86. – P.190-193.

63 Prisacariu C. Polyurethane Elastomers: from Morphology to Mechanical Aspects. – Springer Vienna, 2011. – 255 p.

64 Delebecq E., Pascault J., Boutevin B., Ganachaud F. On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked // Chem. Rev, – 2013. – Vol.113. – P. 80-118.

65 Pezzola S., Vesco S., Tagliaferri V., Trovalusci F. Experimental evaluation of plowing and scratch hardness of aqueous two-component polyurethane (2K-PUR) coatings on glass and polycarbonate // Progress in Organic Coatings, – 2014. – Vol.77. – P.636-645.

66 Wilkes L., Abouzahr S. Structure Property Studies Of Polyester-And Polyether-Based MDIBD Segmented Polyurethanes: Effect Of One. vs. two-stage polymerization conditions // Journal of Applied Polymer Science, – 1984. – Vol.29. – P. 2695-2711.

67 Randall D., Lee S. The Polyurethanes Book. – John Wiley & Sons Ltd., New York, 2002. – 477 p.

68 Fang C., Xing Zh., Yu Q., Liu Sh., Guo D., Yu R., Hu J. Synthesis and characterization of low crystalline waterborne polyurethane for potential application in water-based ink binder // Prog. Org. Coating, – 2014. – Vol.77. – P.61-71.

69 Tiberio G., Cardoso S., Claro N., Vecchia F. Rigid foam polyurethane (PU) derived from castor oil (Ricinus communis) for thermal insulation in roof systems // Front. Archit. Res, – 2012. – Vol.1. – P. 348-356.

70 Noreen A., Zia K.M., Zuber M. Recent trends in environmentally friendly water-borne polyurethane coatings: A review // Korean J. Chem. Eng, – 2016. – Vol.33. –P.388–400.

71 Claeys B., Vervaeck A., Hillewaere X.K.D., Possemiers S., Hansen L., De Beer T., Remon J.P., Vervaet C. Thermoplastic polyurethanes for the manufacturing of highly dosed oral sustained release matrices via hot melt extrusion and injection molding // Eur. J. Pharm. Biopharm, – 2014. – Vol.90 – P.44-52.

72 Blackwell J., Nagarajan M.R., Hoitink T.B. Structure of polyurethane elastomers: effect of chain extender length on the structure of MDI/diol hard segments // Polymer, – 1982. – Vol.23. – P. 950-956.

73 Sheikhy H., Shahidzadeh M., Ramezanzadeh B., Noroozi F. Studying the effects of chain extenders chemical structures on the adhesion and mechanical properties of a polyurethane adhesive // J. Ind. Eng. Chem, – 2013. – Vol.19. –P.1949-1955.

74 Savelyev Y., Veselov V., Markovskaya L., Savelyeva O., Akhranovich E., Galatenko N., Robota L., Travinskaya T. Preparation and characterization of new biologically active polyurethane foams // Mater. Sci. Eng. C, – 2014. – Vol.45. – P.127-135.

75 Taheri N., Sayyahi S. Effect of clay loading on the structural and mechanical properties of organoclay/HDI-based thermoplastic polyurethane nanocomposites // E-Polymers, –2016. – Vol.16. – P.65-73.

76 Patel R.H., Shah M.D., Patel H.B. Synthesis and characterization of structurally modified polyurethanes based on castor oil and phosphorus-containing polyol for flame-retardant coatings // Int. J. Polym. Anal. Char. – 2011. – Vol.16. – P.107-117.

77 А.В. Иванченко. Парогазовая активация лиственничного угля // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1980. – № 7. – С. 14-16.

78 Y. Zhu. Preparation of activated carbons for SO_2 adsorption by CO_2 and steam activation // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, – 2012. – Vol. 43, № 1. – P. 112-119.

79 Мухин В.М. Активные угли России. – М.: Металлургия,2000. – 352 с.

80 Кинле Х. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.

81 Черемской П.Г. Методы исследования пористости твердых тел. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 112 с.

82 Дубинин М.М. Исследование пористой структуры активных углей комплексными методами // Успехи химии. – 1995. – № 24.– С. 3–18.

83 Baklanova O.N. Preparation of microporous sorbents from cedar nutshells and hydrolytic lignin // Carbon. – 2003. - №41.– P.1793–1800.

84 Бутырин, Г.М. Высокопористые углеродные материалы. – М.: Химия, 1976. – 192 с.

85 Ефимова А.И., Зотеев А.В., Склянкин А.А. Общий физический практикум физического факультета МГУ. Погрешности эксперимента. – М.: МГУ, Физический факультет, 2012. – 39 с.

86 Фомин В.Н. Влияние механических воздействий на формирование свойств многокомпонентных систем. – М.: Наука, 2004. – 86 с.

87 Рябчиков В.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытовогоиспользования. – М.: ДеЛипринт, 2004. – 300 с.

88 Сорока П.И. Физико-химические основы процесса получения диоксида кремния из рисовой шелухи // Вестник нац. техн. ун-та“ХПИ”.- 2010. – № 10. – С. 124 – 134.

89 Сорока П. И. Определение технологических параметров процессов получения кремнийсодержащих соединений из отходов рисового производства // Наук ОНАХТ. – 2011. – № 39. – С. 219 – 226.

90 Messerle V.E., Ustimenko A.B. Plasma-chemical waste processing: numerical analysis and experiment. Part 1: Medical-biological waste and fuel biomass // Thermophysics and Aeromechanics, – 2023. – Vol. 30, – P. 183 –192.

91 Messerle V.E., Mossé A.L., Orynbasar M.N., Ustimenko A.B. Plasma Ignition of Solid Fuel: Mathematical Simulation and Experiment // Journal of Engineering Physics and Thermophysics, – 2024. – Vol. 97. – P. 116 – 125.

92 Иванов-Омский В.И., Сморогонская Э.А. Смещение заряда при интеркаляции графитоподобных нанокластеров в аморфном углероде медью // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, № 5. – С. 868–870.

93 Лимонов, Н.В. Физико-химические исследования углеродсодержащих материалов – основа технологии углеродных сорбентов // Российский химический журнал. – 1995. – № 6. – С. 104–110.

94 Lefrant S., Baltog I., Baibarac M., Mevellec J.Y., Chauvet O. SERS studies on single-walled carbon nanotubes submitted to chemical transformation with sulfuric acid // Carbon, – 2002. – Vol. 40. – P. 2201–2211

96 Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции – М.: Химия, 1984. – 240 с.

97 Tao W., Zeng Sh., Xu Y., Nie W., Zhou Yi., Qin P., Wu S., Chen P. 3D Graphene – sponge skeleton reinforced polysulfide rubber nanocomposites with improved electrical and thermal conductivity // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, – 2021. – Vol. 143. – P.106293.

98 Бидилдаева А.А., Мышырова Ж.К., Тасимханова А.Т., Агасиева С.В. Перспективные методы синтеза углеродных нанотрубок // Нанотехнологии: разработка, применение – XXI век. – 2021. – Т. 13, № 1. – С. 29–40. DOI: https://doi.org/10.18127/j22250980-202101-032.

99 Hadavand B. Shirkavand, Pishvaei M., Hosseininiasari M. The role of nanoclay on surface roughness and characteristics of epoxy polysulfide nanocomposite // Progress in Organic Coatings. – 2019. – Vol. 131. – P. 60-66.

100 Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. – Москва: Техносфера, 2013. – 696 с.

101 Хакимуллин Ю. Н., Курбангалеева А. Р., Дресвянников А. Ф., Петрова Е. В. Влияние наноразмерного оксида алюминия на свойства герметиков на основе жидкого тиокола // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №3. –С. 47–49

102 Salame I. Bandosz T. Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations //Journal of colloid and interface science. – 2001. –Vol.240. – P. 252-258.

103 ASTM D 3849-04. Test Method for Carbon Black: Morphological Characterization of Carbon Black Using Electron Microscopy. – Book of Standards. 2007, – 7p.

104 Миракова Т. Ю., Нефедьев Е. С., Идиятуллин З. Ш., Даянова А. И., Низамиев И. Р., Маннанова Г. Ф., Карасева Ю. С. Влияние состава полимерных композиций на основе полисульфидных олигомеров на их электропроводность // Вестник Казанского технологического университета. –2011. – №1. – С.109-113.