АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 8D07113 – «Наноматериалы и нанотехнологии в химии»
Мышыровой Жанат Кудайбергеновны
на тему «Разработка высокопрочных герметизирующих материалов, модифицированных нанонаполнителями»

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, действующим 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, с 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 композиции к бензину до 18%.

4. Выявлено что при концентрации 30 мас.ч. ТУ у герметиков на основе силиконов значение электропроводности имеет $1{,}11\times10^{2}$ $(Ом\times м)^{-1}$, 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, химической газификации 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.Усовершенствованная 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 с 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 $T = -60\ ^0$ 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, затруднение ремонта соединений,) 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.